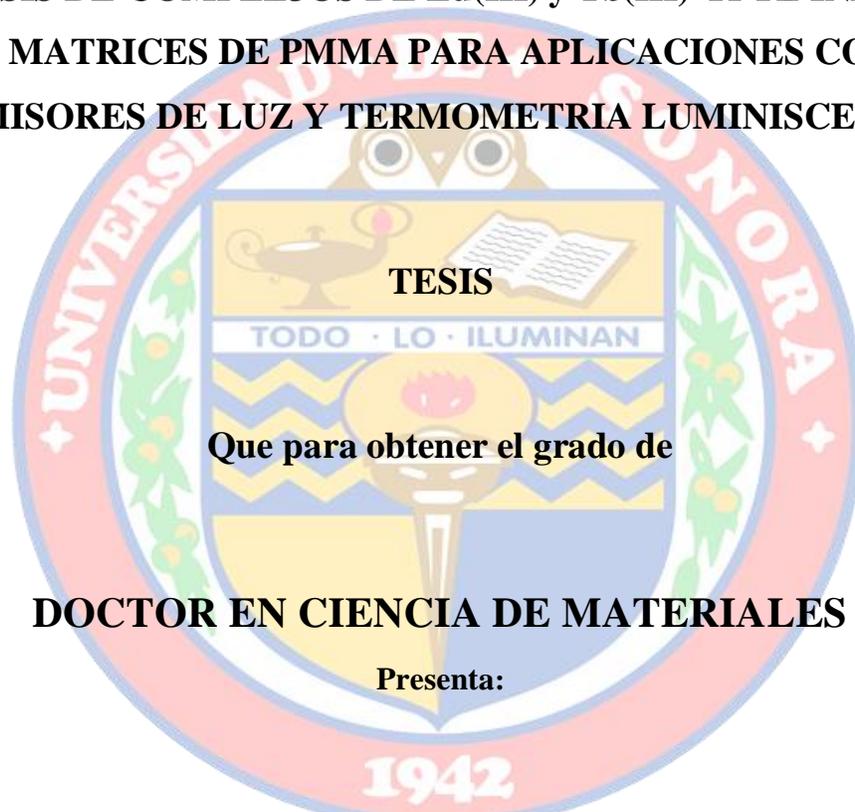


# UNIVERSIDAD DE SONORA

## DIVISIÓN DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

SINTESIS DE COMPLEJOS DE Eu(III) y Tb(III)-TPTZ INMERSOS  
EN MATRICES DE PMMA PARA APLICACIONES COMO  
EMISORES DE LUZ Y TERMOMETRIA LUMINISCENTE



TESIS

TODO · LO · ILUMINAN

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Christian Javier Salas Juárez

Hermosillo, Sonora, México

junio del 2022

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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

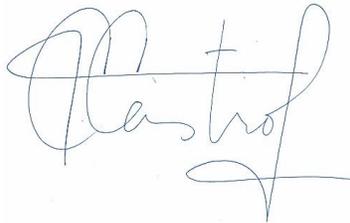


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

# VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de Christian Javier Salas Juárez han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



---

Dr. Raúl Aceves Torres  
Presidente



---

Dra. Rosa Elena Navarro Gautrin  
Secretaria



---

Dra. Hisila Del Carmen Santacruz Ortega  
Sinodal



---

Dra. María Mónica Castillo Ortega  
Sinodal



---

Dr. Rodrigo Melendrez Amavizca  
Sinodal



---

Dr. Ulises Caldiño García  
Sinodal externo

# Dedicatoria

Dedico esta tesis,

A mis padres, **Teófilo Salas Martínez** y **María del Socorro Juárez Vindiola**. Gracias por todo el esfuerzo, sacrificio y apoyo que me han brindado para que este momento ocurriera.

A mis hermanos, **Omar** y **Evert**. Gracias por ser parte de mi vida y motivación para seguir esforzándome.

A **Magdalena**, por ser mi apoyo incondicional en todo momento, por llegar a mi vida cuando menos lo esperaba, y convertirse en mi motivación para ser mejor cada día.

A **Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra**, por su valiosa amistad, y estar conmigo desde mis primeros pasos en la ciencia, y a pesar de las circunstancias, siempre ser mi pilar académico. Mil gracias para toda la vida.

En Memoria a mi tío, **Francisco Reyes Juárez Vindiola**, ante su ausencia, su recuerdo siempre estará presente.

A **Dios**, por mostrarme todo su amor en todo momento incluso cuando no lo merecí.

# Agradecimientos

A mi alma Máter: **Universidad de Sonora**, por otorgarme las mejores herramientas para mi formación académica y científica. ¡Siempre Búho!

Un enorme agradecimiento para mi director de tesis, **Dr. Raúl Aceves Torres**, que durante el desarrollo de mi trabajo de investigación ha estado siempre en total disponibilidad de trabajar y compartirme sus conocimientos. Estaré siempre agradecido por ser un pilar importante en mi formación científica.

Un agradecimiento muy especial para mi codirectora de tesis, **Dra. Rosa Elena Navarro Gautrin**, por aceptarme en su grupo de trabajo, su disposición y paciencia para guiarme durante el desarrollo de esta tesis. ¡Muchas gracias!

A los miembros del Jurado, **Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega**, **Dra. María Mónica Castillo Ortega**, **Dr. Rodrigo Melendrez Amavizca**, y **Dr. Ulises Caldiño** por su valioso tiempo para la revisión de este trabajo y sus acertados comentarios.

Al Grupo de **Química supramolecular** de la Universidad de Sonora, por recibirme de la mejor manera. A mis amigos y compañeros: **Elio Molina**, **Octavio Serna**, **Oswin Urias**, **Dra. Yedith Soberanes**, y **Dr. Alex Salazar**.

A Maestros y compañeros en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, en especial al **Dr. Miguel Martínez Gil**, por su valiosa amistad y apoyo dentro y fuera del trabajo.

Le agradezco al **Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora** por ser el lugar donde se llevó una gran parte de este trabajo de tesis, en especial al **Dr. Alain Pérez Rodríguez**, **Dr. Raúl Pérez Salas**, **Dr. Thomas Pitters** por aquellas pláticas y asesorías que contribuyeron a la mejora de esta tesis.

Al **Dr. Ulises Orozco** por su oportuna colaboración en la determinación de la estructura molecular mediante cálculos teóricos de los complejos lantánidos sintetizados en esta tesis.

Al **Dr. Ulises Caldiño** por recibirme en su laboratorio de investigación en la Universidad Autónoma metropolitana unidad Iztapalapa, ya que contribuyó significativamente al desarrollo de esta tesis, y mi formación doctoral.

A mis amigos que durante este tiempo me han acompañado y apoyado en todo momento.

**Enrique Gómez, Sebastián Ayala Carmen Camacho, Jaudiel Salado, Aidé Bustamante, Jorge Iriqui, Flor Escobar, Alma Ruth Garcia Haro, Eduardo García.** ¡Gracias, amigos!

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo financiero a través de la beca **453623**.

# Abreviaturas

PMMA	Polimetilmetacrilato
TPTZ	2,4,6-tris-(2-piridil) -s-triazina
UV	Luz ultravioleta
$\text{Ln}^{3+}$	Iones lantánidos
FIR	Razón de intensidad fluorescente (por sus siglas en inglés)
LED	Diodo Emisor de Luz ( por sus siglas en inglés)
OLED	Diodo Emisor de Luz orgánico (por sus siglas en inglés)
WLED	Diodo Emisor de Luz Blanca (por sus siglas en inglés)
TGA	Análisis Térmico Gravimétrico (Por sus siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
DRX	Difracción de Rayos X
DMF	Dimetilformamida
AI	Área integrada
CIE	Comisión Internacional de Iluminación (por sus siglas en francés)

# Tabla de contenido

VOTOS APROBATORIOS .....	II
Dedicatoria.....	III
Agradecimientos.....	IV
Abreviaturas.....	VI
Tabla de contenido .....	VII
Lista de Figuras .....	XI
Lista de Tablas.....	XVI
Resumen.....	XVII
Abstract.....	XVIII
Objetivo .....	XIX
Objetivo General .....	XIX
Objetivos Particulares .....	XIX
Introducción.....	1
CAPITULO I: Antecedentes .....	4
CAPÍTULO II: Marco Teórico.....	10
2.1 Luminiscencia .....	10
2.2 Parámetros fotofísicos en fotoluminiscencia.....	13
a) Tiempo de vida media.....	13
b) Rendimiento cuántico.....	14
2.3 Materiales Fotoluminiscentes.....	14
2.4 Luminiscencia de los Iones Lantánidos.....	15
2.5 Notación Espectroscópica.....	16
2.6 Absortividad Iones Lantánidos.....	17

2.7 Teorías de Transferencia de Energía.....	18
2.7.1 Transferencia de energía ligante-metal.....	18
2.8 Termometría Luminiscente .....	19
2.8.1 Evaluación del desempeño de un termómetro luminiscente .....	20
CAPÍTULO III: Síntesis y Caracterización de materiales.....	22
3.1 Materiales .....	22
3.2 Síntesis del Complejo de Tb <sup>3+</sup> con el Ligante TPTZ (Tb-TPTZ) .....	22
3.3 Síntesis del Complejo de Eu <sup>3+</sup> con el Ligante TPTZ (Eu-TPTZ) .....	22
3.4 Síntesis del Complejo Bimetálico Tb <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> con el Ligante TPTZ (Tb/Eu-TPTZ)....	23
3.5 Obtención de Películas Híbridas de los Complejos Lantánidos Incorporados a una Matriz de PMMA .....	24
3.6 Técnicas de Caracterización.....	25
3.7 Difracción de Rayos X.....	25
3.8 Espectroscopia de infrarrojo.....	26
3.9 Análisis termogravimétrico .....	28
3.10 Absorción óptica .....	29
3.11 Espectroscopía de excitación y emisión por fotoluminiscencia y tiempos de vida media.....	30
3.12 Luminiscencia dependiente de la temperatura .....	33
3.13 Modelado molecular .....	34
CAPÍTULO IV: Caracterización de complejos lantánidos en polvo .....	35
4.1 Estructura de los complejos Eu-TPTZ, Tb-TPTZ y Tb/Eu-TPTZ en polvo .....	35
4.1.1 Caracterización de los complejos por espectroscopia de infrarrojo (IR).....	35
4.1.2. Caracterización por Difracción de rayos X (DRX).....	38
4.1.3. Análisis elemental del complejo Tb/Eu-TPTZ.....	41

4.1.4. Optimización de la geometría molecular .....	41
4.2 Análisis Térmico de los complejos en polvo.....	45
4.2.1 Caracterización por Análisis termogravimétrico (TGA) .....	45
4.3 Análisis fotoluminiscente de los complejos en polvo.....	47
4.3.1 Propiedades fotoluminiscentes a temperatura ambiente de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ. ....	47
4.3.1.1 fotoluminiscencia del ligante orgánico TPTZ .....	47
4.3.2 Fotoluminiscencia de las sales de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	48
4.3.3. Espectros de excitación y emisión de los complejos en polvo Eu-TPTZ y Tb-TPTZ. ....	50
4.3.4 Análisis de tiempos de decaimiento y rendimiento cuántico. ....	56
4.3.5 Caracterización fotoluminiscente del complejo Tb/Eu-TPTZ .....	58
CAPÍTULO V: Diseño y Caracterización de Películas Híbridas Luminiscentes .....	63
5.1 Estudio de las Películas Transparentes de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. ....	63
5.1.1. Estabilidad Térmica de las Películas Híbridas .....	63
5.1.2. Espectroscopia Infrarrojo (IR) de las Películas de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. ....	65
5.1.3. Caracterización por Absorción Óptica de las Películas (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. ....	66
5.1.4. Fotoluminiscencia de las Películas (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA .....	68
5.2. Interacción Polímero-Complejo Lantánido .....	73
CAPÍTULO VI: Potenciales Aplicaciones .....	79
6.1. Dispositivos emisores de luz .....	79

6.1.1 Análisis Fotométrico de los Complejos Lantánidos en Polvo y Películas Híbridas .....	79
6.2 Termometría fotoluminiscente .....	83
6.2.1. Propiedades fotoluminiscentes de (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA en función de la temperatura.....	83
6.2.2 Propiedades Luminescentes de la Película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA a Temperatura Ambiente.....	87
6.2.3. Propiedades Fotoluminiscentes Dependientes de la Temperatura de la Película Tb/Eu–TPTZ)PMMA.....	89
6.3. Evaluación Termométrica de la Película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA .....	93
6.4. Color de Emisión Dependiente de la Temperatura de la Película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA .....	97
6.5 Reusabilidad del parámetro termométrico $\Delta$ .....	98
Conclusiones.....	100
Perspectivas .....	102
Referencias .....	103
APENDICE .....	112
Productos Obtenidos .....	115
Artículo Científico Publicado.....	116

## Lista de Figuras

Figura 1. Estructura química de TPTZ mostrando los diferentes sitios de coordinación. ....	6
Figura 2. Diagrama de Jablonsky que ilustra los principales mecanismos fotoluminiscentes involucrados en la excitación y emisión de luz. ....	11
Figura 3. Reacción química involucrada en la síntesis de los complejos lantánidos. ....	23
Figura 4. Ruta de síntesis para la obtención de películas híbridas. ....	24
Figura 5. Esquema de difracción de rayos X entre dos planos de un cristal mediante la ley de Bragg. ....	26
Figura 6. Principales vibraciones moleculares utilizadas en espectroscopia de IR. ....	27
Figura 7. Ejemplo de un termograma en un experimento de TGA. ....	28
Figura 8. Proceso de absorción y transmisión. ....	29
Figura 9. Representación esquemática de la obtención de espectros de emisión y excitación en fotoluminiscencia. ....	31
Figura 10. Equipo FluoroLog-3 TCSPC (Horiba, Jobin-Yvon,) Modelo FL3-22 utilizado para las mediciones de PL, PLE, tiempos de vida y luminiscencia dependiente a la temperatura. ....	32
Figura 11. Representación de los parámetros involucrados en la obtención de tiempos de vida. ....	33
Figura 12. Espectros de IR del Ligante TPTZ (línea negra) y de los complejos a) Eu-TPTZ y b) Tb-TPTZ. ....	36
Figura 13. Espectro de IR, a) del ligante TPTZ y b) del complejo Tb/Eu-TPTZ. ....	38
Figura 14. Difractograma de rayos X de a) polvo del ligante TPTZ y b) polvo de complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ. ....	39
Figura 15. Patrón de difracción de rayos X del complejo Tb/Eu-TPTZ. Los círculos negros indican algunas posiciones de los picos de difracción de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ reportados por Yu et al [62]. ....	40
Figura 16. Estructura molecular optimizada del ligante orgánico TPTZ. ....	42

Figura 17. Estructuras moleculares optimizadas en fase gaseosa mediante el funcional de energía OPBE, a) representa Tb-TPTZ y b) Eu-TPTZ. La esfera verde indica al ion $Tb^{3+}$ y la esfera cian al ion $Eu^{3+}$ .....	43
Figura 18. Termograma de degradación del ligante TPTZ y del complejo Eu-TPTZ.....	46
Figura 19. Termograma de degradación del ligante TPTZ y del complejo Tb-TPTZ.....	46
Figura 20. Espectros de emisión (a) y excitación (b) del ligante TPTZ, obtenidos en las longitudes de onda que se indican.....	48
Figura 21. Espectros de emisión y excitación de la sal, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ obtenidos en las longitudes de onda que se indican.....	49
Figura 22. Espectros de emisión y excitación de la sal, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ obtenidos en las longitudes de onda que se indican.....	50
Figura 23. Espectros de excitación de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ, manteniendo fija la emisión correspondiente al ion lantánido.....	51
Figura 24. Espectros de excitación de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ manteniendo fija la emisión correspondiente al ion lantánido, en comparación con el espectro de excitación del ligante TPTZ fijo a 490 nm. ....	52
Figura 25. Espectro de excitación de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ a longitud fija de 615 nm. En línea azul la emisión del ligante TPTZ a una longitud de excitación de 350 nm.....	52
Figura 26. Espectro de excitación de $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ a longitud fija de 541 nm. En línea azul la emisión del ligante TPTZ a una longitud de excitación de 350 nm.....	53
Figura 27. Espectro de emisión del complejo Eu-TPTZ al ser excitado en 350 nm.....	54
Figura 28. Espectro de emisión del complejo Tb-TPTZ al ser excitado en 350 nm.....	55
Figura 29. Diagrama de Jablonsky adaptado al complejo ligante-metal para ilustrar el proceso de transferencia de energía entre el ligante TPTZ y los iones de $Eu^{3+}$ y $Tb^{3+}$ .....	55
Figura 30. Decaimiento temporal en los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ en los estados excitados, como se indica .....	57
Figura 31. Espectro de emisión del complejo Tb/Eu-TPTZ al ser excitado a 350 nm.....	59

Figura 32. Espectros de excitación del complejo Tb/Eu-TPTZ para una longitud de onda de emisión fija en 542 nm de los iones de Tb <sup>3+</sup> (línea verde) y en 615 nm para los iones de Eu <sup>3+</sup> (línea roja).	60
Figura 33. Tiempo de vida de los estados excitados <sup>5</sup> D <sub>4</sub> y <sup>5</sup> D <sub>0</sub> en el complejo Tb/Eu-TPTZ.	61
Figura 34. Termograma de degradación del PMMA y película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA	64
Figura 35. Estructura molecular del metacrilato de metilo que conforma al PMMA	65
Figura 36. Espectros de IR del PMMA y las películas híbridas de (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.	66
Figura 37. Espectros de transmitancia de la película de PMMA con los diferentes complejos sintetizados. En línea color negra se muestra el espectro de transmitancia del PMMA puro. En recuadro inferior derecho se muestran el aspecto físico de las películas híbridas transparentes.	67
Figura 38. Espectros de excitación (A) de las películas de las (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, manteniendo fija la emisión correspondiente al ion lantánido y espectros de emisión (B) a una longitud fija excitación de 310 nm.	69
Figura 39. Decaimiento temporal de las películas híbridas de (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA en los estados excitados correspondientes a <sup>5</sup> D <sub>4</sub> y <sup>5</sup> D <sub>0</sub> .	70
Figura 40. Decaimiento temporal de la película híbrida de (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en los estados excitados correspondientes a <sup>5</sup> D <sub>4</sub> y <sup>5</sup> D <sub>0</sub> .	71
Figura 41. Espectros de IR del PMMA y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA.	74
Figura 42. Espectros de excitación del complejo Eu-TPTZ y la de la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA, manteniendo fija la emisión a 615nm.	75
Figura 43. Deconvolución mediante ajuste gaussiano de los espectros de excitación del complejo Eu-TPTZ y la de la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA	75
Figura 44. Espectros de emisión de la película híbrida (Eu-TPTZ-PMMA) y el complejo Eu-TPTZ.	76

Figura 45. Diagrama de coordenadas CIE 1931 de los complejos lantánidos en polvo y películas híbridas.....	81
Figura 46. Espectros de emisión dependiente a la temperatura de la película de (Tb-TPTZ)PMMA a una longitud de excitación de 310 nm en el rango de 25 a 120 °C .....	84
Figura 47. Área integrada de las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en el rango de 25 a 120 °C. ....	85
Figura 48. Espectros de emisión dependiente a la temperatura de la película de (Eu-TPTZ)PMMA a una longitud de excitación de 310 en el rango de 25 a 120 °C. ....	86
Figura 49. Área integrada de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en el rango de 25 a 120 °C. ....	87
Figura 50. Espectro de emisión a 25 °C de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA bajo una excitación de 310 nm. El color de emisión se muestra en la imagen en el recuadro derecho. El recuadro a la izquierda muestra un zoom en el rango de 375 a 475 nm. ....	88
Figura 51. Emisión y excitación de la banda localizada a 410 nm (línea azul), y emisión y excitación del ligante TPTZ. ....	89
Figura 52. Espectros de emisión dependientes a la temperatura de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA bajo una excitación de 310 nm en el rango de temperatura de 25 a 120 °C. ....	90
Figura 53. Emisión del ligante TPTZ en la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en el rango de temperatura de 25 a 100 °C. ....	91
Figura 54. Áreas integradas de las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y emisión del ligante TPTZ (triángulo azul) a diferentes temperaturas. ....	92
Figura 55. Dependencia a la temperatura del parámetro termométrico $\Delta$ de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en el rango de temperatura de 25 a 120 °C.....	94
Figure 56. Sensibilidad térmica relativa del parámetro termométrico $\Delta$ en la película (Tb/Eu-TPTZ) PMMA en el rango de 25 a 100 °C .....	95
Figura 57. Resolución de la temperatura ( $\delta T$ ) de la película híbrida (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en el rango de 25 a 100 °C.....	96

Figure 58. Coordenadas cromáticas CIE 1931 del espectro de emisión de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA bajo una excitación de 310 nm en el rango de temperatura de 25 a 100 °C. .... 97

Figura 59. Ciclos de calentamiento y enfriamiento del parámetro termométrico  $\Delta$  de la película híbrida (Tb/Eu-TPTZ)PMMA a diferentes temperaturas ..... 99

## Lista de Tablas

Tabla 1. Símbolos espectroscópicos para los diferentes valores de L .....	16
Tabla 2. Valores obtenidos del análisis elemental del complejo Tb/Eu-TPTZ.....	41
Tabla 3. Frecuencias de vibración teóricas de los principales modos vibraciones de los anillos aromáticos del ligante TPTZ y de los complejos lantánidos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ.	44
Tabla 4. Frecuencias vibracionales de los modos normales del anión nitrato. ....	45
Tabla 5. Tiempos de vida y rendimiento cuántico de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ	58
Tabla 6. Tiempos de vida y rendimiento cuántico del complejo Tb/Eu-TPTZ.....	62
Tabla 7. Resumen de los tiempos de decaimiento presentados en esta sección.....	72
Tabla 8. Rendimiento cuántico de las películas híbridas (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.....	72
Tabla 9. Comparación de las propiedades luminiscentes entre el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA.....	77
Tabla 10. Coordenadas cromáticas CIE 1931 de las muestras estudiadas. ....	81
Tabla 11. Datos fotométricos de las muestras estudiadas.....	82
Tabla 12. Coordenadas de cromaticidad calculadas a diferentes temperaturas en el rango de 25 a 100 °C. ....	98

# Resumen

En esta investigación se sintetizaron complejos lantánidos utilizando el ligante TPTZ y los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Los complejos lantánidos sintetizados fueron  $\text{Eu-TPTZ}$ ,  $\text{Tb-TPTZ}$  y la combinación de ambos iones  $\text{Tb/Eu-TPTZ}$ . Mediante espectroscopia de IR y modelado molecular se sugiere una coordinación entre los iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  con el ligante TPTZ a través de átomos de nitrógeno en el anillo de piridina y triazina, además de la coordinación de grupos nitratos en la esfera de coordinación. Los complejos lantánidos se caracterizaron mediante fotoluminiscencia, obteniéndose su espectro de excitación y emisión, así como, rendimiento cuántico, tiempos de vida, pureza y temperatura de color. El complejo  $\text{Eu-TPTZ}$  presentó una emisión en el rojo y el complejo  $\text{Tb-TPTZ}$  en el verde del espectro electromagnético, mientras que el complejo  $\text{Tb/Eu-TPTZ}$  mostró una emisión en el amarillo. Los tres complejos en polvo se incorporaron en una matriz polimérica de PMMA para el diseño de materiales híbridos transparentes para posibles aplicaciones tecnológicas. Se encontró que las propiedades luminiscentes de las películas híbridas cambian en comparación a las propiedades mostradas en polvo, entre las que destacan el aumento del rendimiento cuántico, la disminución de los tiempos de vida y la pureza del color. Estos cambios probablemente sean debidos a la posible interacción del grupo carbonilo del PMMA con los iones lantánidos. Las propiedades luminiscentes de las películas híbridas transparentes mostraron una alta dependencia a la temperatura. La película  $(\text{Tb/Eu-TPTZ})\text{PMMA}$  se evaluó mediante termometría luminiscente en el rango de 25 a 120 °C, donde la transición  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  decae un 94%, mientras que la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  el 76%. Por lo que estas diferentes dependencias permitieron evaluarlo mediante el método FIR para su uso posible aplicación como termómetro luminiscente, y sensor de temperatura. La evidencia experimental reportada en este trabajo nos permite concluir que la película híbrida  $(\text{Tb/Eu-TPTZ})\text{PMMA}$  tiene propiedades promisorias para ser propuesto como termómetro luminiscente y sensor de temperatura en el rango de 25 a 100 °C.

## Abstract

In this research were synthesized the complexes of Eu–TPTZ, Tb–TPTZ, and also the combination of both lanthanide ions with the TPTZ ligand, i.e. Tb/Eu–TPTZ. IR spectroscopy and molecular modeling suggest a coordination between the Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions with the TPTZ ligand through nitrogen atoms in the pyridine and triazine rings, in addition to the coordination of nitrate groups in the coordination sphere. The lanthanide complexes were characterized by photoluminescence excitation spectroscopy obtaining their excitation and emission spectra, as well as the quantum yield, lifetimes, purity, and color temperature. The Eu-TPTZ and Tb-TPTZ complexes presented an emission in the red and green of the electromagnetic spectrum; respectively, while the Tb/Eu–TPTZ complex showed a yellow emission. The powder complexes were incorporated into a PMMA polymeric matrix for the design of transparent hybrid materials for possible technological applications. The luminescent properties of the hybrid films were found to change compared to the displayed properties of the powder complex, namely; increased quantum yield, decreased lifetime, and complex dependent color purity. The luminescent properties of the transparent hybrid films showed a high-temperature dependence. The (Tb/Eu–TPTZ)PMMA film was evaluated by temperature-dependent luminescence in the range from 25 to 120 °C, finding that the emission of the 5D<sub>4</sub> → 7F<sub>5</sub> transition of Tb<sup>3+</sup> decays by 94%, while the emission of the 5D<sub>0</sub> → 7F<sub>2</sub> transition of Eu<sup>3+</sup> by 76%. The different bleaching ratio of the both emissions allowed the evaluation of the film using the FIR method for its possible application as a luminescent thermometer and temperature sensor. The experimental evidence reported in this work allows us to conclude that the hybrid film (Tb/Eu–TPTZ)PMMA has promising properties to be proposed as a luminescent thermometer and temperature sensor in the range of 25 to 100 °C.

# Objetivo

## Objetivo General

Sintetizar materiales híbridos de polímero PMMA con complejos lantánidos de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  coordinados al ligante TPTZ con buenas propiedades y potencial uso como sensores fotoluminiscentes.

## Objetivos Particulares

1. Sintetizar complejos lantánidos de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  con el ligante TPTZ y estudiar sus propiedades luminiscentes.
2. Determinar las condiciones de síntesis para obtener películas de PMMA y los complejos lantánidos transparentes y de alta luminiscencia.
3. Obtener materiales híbridos de PMMA con los complejos lantánidos sintetizados y estudiar la interacción polímero-complejo.
4. Estudiar las propiedades estructurales y fotoluminiscentes de los complejos y las películas de  $(Ln^{3+}\text{-TPTZ})\text{PMMA}$ .
5. Evaluar el desempeño de las películas luminiscentes como termómetro luminiscente y sensores temperatura.

# Introducción

Los materiales luminiscentes atraen la atención de manera importante por sus diversas aplicaciones tecnológicas, como es el caso de los diodos emisores de luz (LED), pantallas planas, dispositivos de iluminación. Diversos materiales inorgánicos tales como fosfatos, sulfuros, silicatos y óxidos han sido estudiados por sus propiedades luminiscentes [1], entre los más destacados aquellos que son contienen iones lantánidos [1,2]. En los últimos años el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes basados en complejos con estos iones ha abierto una nueva posibilidad de estudio debido a sus diversas ventajas como emisores de luz en especial en la región visible del espectro electromagnético.

El uso de ligantes orgánicos en la formación de complejos con iones lantánidos mejora notablemente la emisión de luz mediante un fenómeno de transferencia de energía entre ligantes-iones lantánidos, lo que se traduce en la formación de materiales con una alta eficiencia luminiscente. En este trabajo se seleccionó el ligante 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) debido a sus diversas características estructurales y energéticas, entre las que destacan; poseer diferentes sitios de coordinación, alta conjugación y un nivel de energía triplete muy cercano a los niveles de energía de diferentes iones lantánidos, siendo estas posiciones energéticas que lo hace atractivo para el diseño de complejos con iones lantánidos. Los iones lantánidos destacan de otros iones por sus características luminiscentes, donde una de las más notorias son las bandas de emisión muy angostas en el espectro rango visible del espectro electromagnético. En este trabajo se seleccionaron los iones de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  debido a que presentan emisión en el verde y rojo respectivamente.

La combinación de las emisiones correspondientes a los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  permite la generación de materiales que presentan diversos colores que van desde el verde, pasando por el amarillo y el rojo, colores que pueden ser modulados a través del control de la concentración de los iones. Es decir, la variación de la concentración  $Tb^{3+} / Eu^{3+}$  en la síntesis de complejos lantánidos genera materiales luminiscentes multicolores, originando una gran variedad de materiales con emisiones de luz adecuadas para diversas aplicaciones. En esta investigación se presenta la síntesis y la caracterización luminiscente de complejos

lantánidos mononucleares de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  y un complejo di-nuclear  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  con el ligante TPTZ, para la generación de materiales altamente luminiscentes.

Por lo general, los complejos lantánidos se obtienen y caracterizan en forma de policristales o como polvo amorfo. Sin embargo, el uso de materiales en polvo no es adecuado para aplicaciones tecnológicas debido a la dificultad del manejo del material. Muy recientemente, esta desventaja ha originado un incremento considerable en el desarrollo de películas híbridas luminiscentes. El diseño, la caracterización fotoluminiscente y la aplicación como sensores térmicos de películas híbridas basadas en los complejos lantánidos de Tb-TPTZ, Eu-TPTZ y Tb/Eu-TPTZ utilizando una matriz polimérica de PMMA, es la contribución más relevante que se obtuvo.

El PMMA es un polímero transparente que posee características interesantes para el desarrollo de películas híbridas luminiscentes, por ejemplo, excelente soporte mecánico, resistencia a la exposición con luz UV, ligero y fácil de moldearse. Tales propiedades, le confieren una alta versatilidad en aplicaciones tecnológicas. En esta investigación, la atención en el PMMA estuvo centrada no solo como soporte polimérico, sino también a la posible interacción entre el polímero y el complejo lantánido utilizado y, en consecuencia, el estudio de sus propiedades luminiscentes.

Un comportamiento muy relevante observado durante el desarrollo de esta tesis fue la notable dependencia de la intensidad luminiscente con la temperatura de los materiales estudiados. Para el análisis de estas observaciones se diseñó un arreglo experimental para realizar mediciones de fotoluminiscencia en el rango de 25 a 100 °C.

Uno de los efectos observados al aumentar la temperatura de fotoluminiscencia, es la disminución de la intensidad de emisión de las transiciones electrónicas que corresponden a los iones de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . La disminución de la emisión de luz resultó con diferente rapidez en cada uno de los iones. En el caso de los polvos y películas de los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ se observó una disminución rápida de la emisión (verde y rojo respectivamente), mientras que en el polvo y película del complejo Tb/Eu-TPTZ se observó un importante cambio de color al aumentar la temperatura, variando la emisión del amarillo al rojo al incrementar la temperatura.

La termometría luminiscente es una línea de investigación que aprovecha los efectos de la temperatura en los materiales luminiscentes para el desarrollo de termómetros, y

sensores de temperatura para su aplicación en diferentes áreas, por ejemplo, en medición de temperatura a nano escala, microelectrónica, reactores químicos, inclusive en aplicaciones industriales y de nuestra vida cotidiana. Una de las metodologías más utilizadas en termometría luminiscente es el método de la razón de intensidad fluorescente (FIR por sus siglas en inglés), que se basa en el cociente de la intensidad de dos emisiones a una temperatura específica, pudiéndose obtener termómetros auto referenciados, es decir, sin la necesidad de calibraciones adicionales. Las películas luminiscentes han sido poco exploradas en termometría y dada sus propiedades mecánicas, la hacen atractivas para el desarrollo de termómetros y sensores de temperatura, por la dependencia de la intensidad luminiscente y el cambio de color al variar la temperatura.

Los estudios realizados en esta tesis doctoral se presentan de la siguiente manera: el capítulo I se hace una breve descripción de los antecedentes más destacados en el área de complejos lantánidos y en el capítulo II se describe el marco teórico para el diseño de los complejos lantánidos, el fenómeno de la luminiscencia y el fundamento termométrico, en el capítulo III se describe la metodología empleada para la síntesis de complejos lantánidos y películas luminiscentes, así como los equipos de caracterización utilizados. En el capítulo IV se presentan la caracterización de los complejos lantánidos en polvo y en el capítulo V muestra el diseño y caracterización de las películas híbridas transparentes, su caracterización luminiscente, la comparación de la fotoluminiscencia en polvo y película, además de la discusión de la posible interacción entre el polímero PMMA y los complejos lantánidos. En el capítulo VI se muestran las potenciales aplicaciones que podrían dar a lugar las películas híbridas transparentes. Por último, se muestran las conclusiones y perspectivas obtenidas en esta investigación.

# CAPITULO I: Antecedentes

Con el incremento del uso de las tecnologías en las últimas décadas, el desarrollo de nuevos materiales tiene un impacto considerable en nuestra sociedad. Los materiales luminiscentes atraen la atención ampliamente por sus diversas aplicaciones tecnológicas, como es el caso de los diodos emisores de luz (LED), pantallas planas, dispositivos de iluminación, entre otras [3]. Existen muchos materiales que presentan propiedades luminiscentes, por ejemplo, *quantum dots*, colorantes orgánicos y compuestos de coordinación [4]. Actualmente, una clase de materiales luminiscentes que ha sido ampliamente estudiados por sus excelentes propiedades luminiscentes son los compuestos de coordinación basados en iones lantánidos.

Los iones lantánidos constituyen una familia de elementos químicos que comprenden desde el lantano y los catorce elementos siguientes en la tabla periódica (desde el Cerio al Lutecio) con números atómicos que corresponden del 58 al 71. La mayoría de ellos presentan propiedades químicas muy similares, por ejemplo, en su mayoría presenta una gran estabilidad en su forma iónica con número de valencia  $3^+$ , aunque también es posible especies en su valencia  $2^+$  (europio) y  $4^+$  (Terbio y Cerio) [5]. Muchas de las características y propiedades de los lantánidos son atribuidas a la presencia de los orbitales 4f que no interactúan en el enlace químico debido a que se encuentran protegidos por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ . Dichas propiedades los distinguen de los metales pertenecientes al bloque *d* [5,6]. Por otra parte, la presencia de transiciones 4f-4f les confiere a los iones lantánidos propiedades luminiscentes muy especiales y atractivas en comparación de otros sistemas luminiscentes. Por ejemplo, los iones lantánidos al presentar transiciones 4f-4f muestran líneas de emisión muy estrechas en el espectro visible y altos corrimientos Stokes [7]. Entre los lantánidos que más han sido utilizado para materiales luminiscentes en el espectro visible, destacan los iones de  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  [8]. Sin embargo, las transiciones 4f-4f son descritas como transiciones prohibidas por las reglas de selección de Laporte [9], razón por la cual los iones lantánidos presentan baja absorptividad molar ( $\epsilon$ ) entre  $0.1-10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y por lo tanto se observa una emisión débil, largos tiempos de vida media y bajo rendimiento cuántica de absorción y emisión [10]. Es decir, la excitación directa de los iones lantánidos trivalentes es altamente ineficiente.

En 1942, S.I. Weissman reportó el incremento de la emisión luminiscente de europio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) en presencia de compuestos orgánicos. Weissman señala que mediante la correcta selección de un ligante orgánico y la presencia de un ion lantánido es posible la síntesis de un compuesto de coordinación que muestre propiedades de alta luminiscencia. El incremento de la emisión luminiscente se debe principalmente a la absorción de energía por parte del ligante orgánico y la transferencia de energía del ligante al metal [11]. Este hecho vino a generar una nueva línea de investigación enfocada al diseño de materiales altamente luminiscentes basados en complejos lantánidos.

La química de coordinación ha contribuido en gran medida a la generación de este tipo de materiales luminiscentes, debido a que el diseño y selección adecuada del ligante orgánico es fundamental para una alta transferencia de energía [8]. Las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación dependen de la geometría, número de coordinación, y los niveles energéticos tanto del ligante orgánico, como del ion lantánido. En los últimos años, un gran número de investigaciones han estado enfocadas en la síntesis de ligantes orgánicos para ser utilizados como sensibilizadores (ó cromóforos) mediante el fenómeno de transferencia de energía (también conocido como efecto antena [12]). Los principales requerimientos de los ligantes orgánicos para ser propuestos como sensibilizadores son un sistema  $\pi$  altamente conjugado, que por consecuencia le confiere una alta absorptividad molar ( $\epsilon$ ). Además, es deseable que los niveles de energía singlete y Triplete tengan una diferencia de energía no mayor a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y no mayor a  $2000\text{ cm}^{-1}$  entre el estado triplete y el nivel excitado del ion lantánido[5,7,8,12]. Sin embargo, no todos los ligantes cumplen satisfactoriamente las condiciones ideales para la formación de complejos lantánidos luminiscentes, ya sea por la alta diferencia de energía entre sus niveles singlete-triplete-ion lantánido, que no favorece la transferencia de energía, y/o estructurales. Uno de los inconvenientes más importantes se debe a la incorporación de moléculas de agua en la esfera de coordinación, lo que genera una disminución en la luminiscencia debido a la activación de canales no radiativos [13]. Una forma de evitar la incorporación de moléculas de agua en la esfera de coordinación es mediante el uso de ligantes que poseen varios sitios de coordinación y además que sus sitios puedan incluso ser tridentados[12].

Entre las interesantes características que presenta el ligante TPTZ que ha generado interés por la comunidad científica destacan la planaridad en la molécula, neutralidad, tres

sitios de coordinación, y al poseer una estructura aromática, presenta un sistema  $\pi$  conjugado[14–16]. En la Figura 1 se muestra la estructura del ligante TPTZ con la representación de su anillo central de triazina y tres sustituyentes piridil que le atribuyen los tres sitios de coordinación. Además, posee un sitio de coordinación tridentado que previenen la complejación de moléculas de agua en la esfera de coordinación.

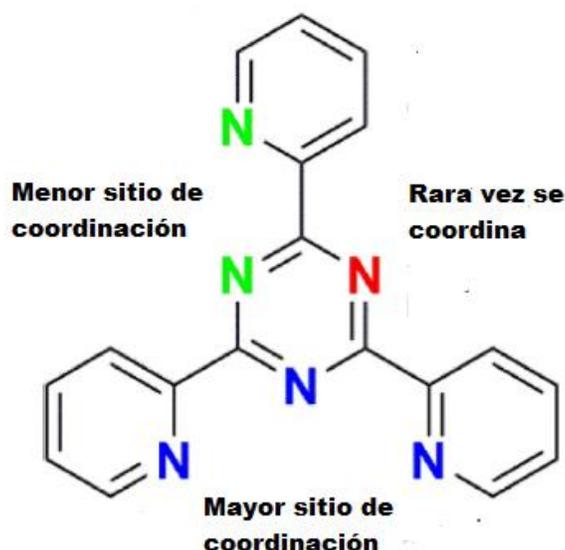


Figura 1. Estructura química de TPTZ mostrando los diferentes sitios de coordinación.

Entre las características electrónicas del ligante TPTZ destaca una energía del nivel singlete alrededor de  $25,160 \text{ cm}^{-1}$ , y una energía triplete de  $21,277 \text{ cm}^{-1}$  [14,16], que hacen al ligante TPTZ atractivo para el diseño de materiales altamente luminiscentes. Considerando que el nivel  $^5D_4$  del ion  $\text{Tb}^{3+}$  ( $20,500 \text{ cm}^{-1}$ ) [17] y el nivel  $^5D_0$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $17,250 \text{ cm}^{-1}$ ) [16] se espera que el ligante TPTZ al formar complejo con los iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  genere materiales con propiedades luminiscentes. Una gran variedad de trabajos se han enfocado en estos dos iones dado que presentan emisión en el espectro visible, verde para  $\text{Tb}^{3+}$  y rojo para  $\text{Eu}^{3+}$ [18]. Por esta razón, esta clase de materiales son propuestos en diversas aplicaciones novedosas, como etiquetado de seguridad, detección de moléculas biológicas, sensado y detectores de temperatura [19].

Una gran cantidad de artículos de investigación han sido reportados utilizando el ligante TPTZ para la formación de complejos lantánidos basados en distintos iones, entre los que destacan  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ . Sin embargo, el primer trabajo donde se introdujo el ligante TPTZ para la construcción de compuestos de coordinación data del año 1969 por Durham y colaboradores [20]. Este reporte significó una gran ventana de posibilidades para el desarrollo de compuestos de coordinación basados en un ligante tridentado, neutro y con átomos donadores de nitrógeno. Además, Durham y colaboradores señalaron la importancia del anillo de triazina con sustituyentes piridil, lo cual evitaba la complejación de moléculas de agua. Otra contribución de Durham fue encontrar que los complejos en su mayoría eran insolubles en compuestos orgánicos, lo que facilitaba su obtención en forma de precipitado.

En 1973 Forsberg reportó la importancia de los átomos donadores de nitrógeno en los ligantes, donde se encontraba el ligante TPTZ. En este estudio Forsberg encontró que la máxima coordinación del metal dependía de la sal precursora del ion metálico, por ejemplo, la estructura más estable y probable para los lantánidos en un centro metálico era  $[\text{Ln}(\text{TPTZ})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}]$ , donde el sitio de mayor probabilidad de coordinación se localizaba en el sitio tridentado [21]. A pesar de estos antecedentes, fue a partir de la década del 2000 que la inclusión del ligante TPTZ empezó a generar interés por la comunidad científica para la búsqueda de materiales luminiscentes [22,23]. En 2006 De silva y colaboradores reportaron el uso del ligante TPTZ para la formación de un complejo basado en el ion  $\text{Eu}^{3+}$  con propiedades fotoluminiscentes. Sin embargo, en dicho estudio el ligante TPTZ se encuentra en combinación con otros ligantes orgánicos, por ejemplo,  $\beta$ -dicetonas y 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato [22]. En la última década ha incrementado el número de investigaciones con el uso del ligante TPTZ para formar compuestos de coordinación con iones lantánidos [6,24], desafortunadamente siempre acompañado de otros ligantes, de tal forma que el TPTZ se aprovecha más por sus propiedades estabilizantes que por sus propiedades luminiscentes, específicamente la transferencia de energía ligante-metal. Es importante destacar que la gran mayoría de trabajos reportan los compuestos de coordinación en solución (tanto para complejos utilizando TPTZ u otros ligantes), lo que genera un problema al momento de buscar una aplicación por la dificultad que representa la manipulación de materiales en estado líquido. En 2019, Matsushita y colaboradores reportan

la síntesis de complejos lantánidos en solución y la modulación de la emisión de color utilizando la combinación de dos iones lantánidos ( $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ )[25].

En 2015, en investigaciones independientes Kang y colaboradores [16], y Wang y colaboradores [17] reportan la síntesis de complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  en polvo, respectivamente. En sus estudios incluyen estudios sobre la utilización del TPTZ como único ligante en la estructura y la combinación del TPTZ con otros ligantes. Estos trabajos dan una pauta a la posible síntesis de complejos lantánidos en forma de polvo. En los estudios realizados por estos autores es importante destacar las interesantes propiedades de los complejos en polvo, debido a que sus propiedades no se ven afectadas por el solvente, ya sea por disociación o extinción de la señal luminiscente[16,17]. En ese mismo año (2015), Nidhi Goel [26] reportó la síntesis y propiedades luminiscentes de una serie de complejos lantánidos ( $\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) utilizando TPTZ y tiocianato ( $\text{SCN}$ ) como ligante y la obtención de estos en forma polvo. Entre las características más destacadas de este trabajo se encuentra la formación de estructuras isoestructurales, es decir, la estructura es la misma independientemente del ion lantánido que este en uso. Esto se debe al tamaño similar de los iones y a la misma forma de complejación de los ligantes. En ese trabajo se demostró que la relación molar de los iones lantánidos respecto al ligante TPTZ no altera de manera significativa la estructura, por lo que la modulación del color de emisión es factible mediante el control de la relación molar de los iones lantánidos  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  [26].

Con las aportaciones de la obtención de complejos lantánidos en forma de polvo se dio un gran avance en el desarrollo de materiales luminiscentes más eficientes. Dado que el estado de la materia que se encuentre un material siempre es un punto de gran importancia en el diseño de materiales para su manipulación y posterior aplicación, los materiales en polvo como los complejos lantánidos también implicarían dificultades al momento de su manejo. En la última década grandes esfuerzos se han llevado a cabo para obtener complejos lantánidos con mejores propiedades. En la línea de investigación de complejos lantánidos ha atraído la atención el estudio los complejos lantánidos soportados (inmersos) en matrices poliméricas, debido a que las propiedades mecánicas de soporte que brindan estos materiales.

En 2015, Shen y colaboradores[27] reportaron un material luminiscente basado en un complejo lantánido de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  en una matriz polimérica de PMMA que son llamados materiales híbridos, metalpolimeros o polímeros coordinados a complejos lantánidos. Estos

materiales presentan características luminiscentes atribuidas al complejo lantánido y propiedades mecánicas asociadas al polímero y proponen este tipo de materiales para aplicaciones de diodos orgánicos emisores de luz y detectores de temperatura [27]. Más recientemente, Chen y colaboradores también estudian complejos lantánidos soportados en matriz de PMMA para aplicaciones de dispositivos emisores de luz blanca. Es decir, la versatilidad que presentan los materiales híbridos es de gran utilidad para diferentes aplicaciones tecnológicas e industriales.

Diversos polímeros han sido propuestos para soportar complejos lantánidos, Xu y colaboradores reportaron en 2016 el diseño de un material híbrido basado en un polímero comercial (LAPONITE®) y un complejo lantánido ( $\beta$ - dicetona coordinado con  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ ) [28]. Sin embargo, el material híbrido reportado por estos autores no presenta la transparencia que usualmente es reportada para la matriz de PMMA. Además, la accesibilidad, la baja toxicidad y el bajo costo del PMMA hace más atractivos el diseño de materiales híbridos con PMMA[29].

Los diversos estudios publicados en la literatura aportan una valiosa información que los complejos lantánidos sintetizados con el ligante TPTZ utilizando como centro metálico  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  y soportarlo en matrices de PMMA son viables para el diseño de materiales luminiscentes con promisorias aplicaciones en distintas áreas. Estudios de complejos de TPTZ como único ligante en la esfera de coordinación y dentro de la matriz de PMMA no se encuentran en la literatura, por lo que el diseño de este tipo de materiales nos abre una ventana de posibilidades de estudio y búsqueda de aplicaciones para el sistema propuesto en esta investigación.

En este ámbito, en la presente tesis doctoral se estudia la síntesis de complejos lantánidos utilizando el ligante TPTZ coordinado a los iones  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$ , además de la incorporación de los complejos en una matriz polimérica de PMMA, así como la caracterización de sus propiedades luminiscentes. También se evalúa la dependencia de la fotoluminiscencia en función de la temperatura. El Trabajo se enfocará en estudiar la potencial aplicación de la película del metalpolímero como sensor de temperatura, basado en la línea de investigación de termometría luminiscente.

# CAPÍTULO II: Marco Teórico

## 2.1 Luminiscencia

En 1888 el científico Eilhard Wiedemann introdujo el concepto de luminiscencia para todos aquellos fenómenos de luz que no están solamente condicionados al incremento de la temperatura, por ejemplo, la incandescencia[30]. Todos aquellos fenómenos que estén involucrados en la absorción de energía, y que posteriormente emiten en forma de luz esa energía absorbida, se clasifican bajo el concepto de luminiscencia. La excitación (o perturbación de un sistema en equilibrio) se genera por una absorción de energía, ya sea por fotones, reacción química, rayos catódicos, campo eléctrico, presión, entre otros. Usualmente la luminiscencia recibe un nombre específico dependiente de la fuente de excitación, por ejemplo, en caso de absorción de energía por fotones, recibe el nombre de fotoluminiscencia, para rayos catódicos, catodoluminiscencia, y en el caso de una excitación con un campo eléctrico se denomina electroluminiscencia[30].

En todos los casos, la luminiscencia también se puede dividir formalmente en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia. Los procesos fluorescentes se pueden distinguir mediante el tiempo de emisión después de retirar la fuente de excitación, por ejemplo, en tiempos menores a  $10^{-9}$  s se considera un proceso fluorescente, mientras que para tiempos mayores a  $10^{-9}$  s el proceso es fosforescente[31]. En los apartados siguientes se abordará de manera general los aspectos teóricos de la fotoluminiscencia, y sus principales mecanismos.

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de un material al ser excitado con radiación electromagnética. El fenómeno de fotoluminiscencia se origina por la excitación de los electrones desde un estado fundamental  $E_1$  a un estado excitado  $E_2$ . Posteriormente, los electrones en el estado excitado se relajan al estado fundamental liberando el exceso de energía en forma de fotones. A este fenómeno se le conoce como emisión. Así, el fenómeno de fotoluminiscencia es un proceso donde un sólido absorbe luz en virtud de su configuración electrónica y posteriormente la emite cuando los electrones vuelven a su estado original[32].

En el caso de átomos con muchos electrones o sistemas más complejos, para un mejor entendimiento de los mecanismos fotoluminiscentes involucrados durante el proceso de excitación y emisión, es comúnmente utilizado el diagrama de Jablonsky, como se ilustra en

la Figura 2 [32,33]. Con este diagrama también es posible aclarar otros procesos y mecanismos.

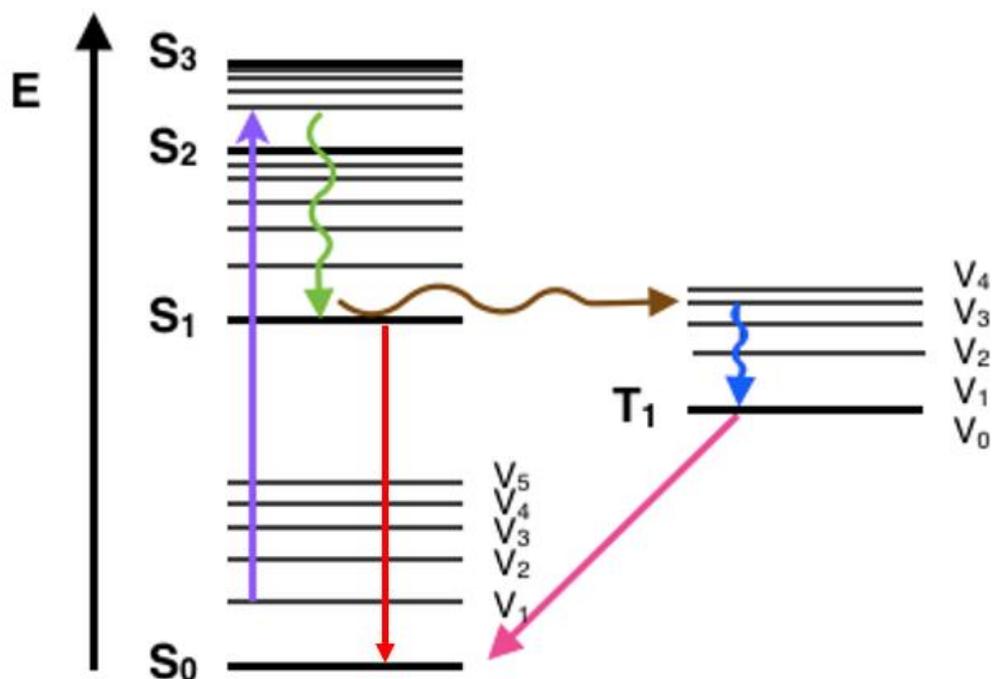


Figura 2. Diagrama de Jablonsky que ilustra los principales mecanismos fotoluminiscentes involucrados en la excitación y emisión de luz.

Considere una excitación que promueve electrones del estado fundamental singlete ( $S_0$ ) a estados excitados ( $S_1$ ), o niveles vibracionales próximos (línea morada). En un nivel singlete excitado pueden ocurrir los siguientes fenómenos[30,32,34]:

a). *Conversión Interna*: Es una transición no radiativa entre dos niveles de energía con la misma multiplicidad de espín. Cuando el electrón se excita hasta alcanzar un nivel de energía más alto que el nivel más bajo de  $S_1$ , por medio de relajaciones vibracionales los electrones decaen al nivel singlete ( $S_1$ ). Sin embargo, si el nivel singlete excitado es  $S_2$  o superior ( $S_3$ ,  $S_4$  etc.), el proceso de conversión interna es el responsable por el cual los electrones decaen al estado  $S_1$ . En la Figura 2, las líneas color verde indican un proceso de conversión interna. También es posible que los electrones excitados en  $S_1$  se relaje a  $S_0$  sin radiación mediante conversión interna seguida de relajación vibracional. Como consecuencia a las restricciones de las reglas de selección, la excitación desde un estado singlete a un estado

triplete excitado tiene pocas probabilidades. Sin embargo, ciertos estados tripletes excitados puede ser ocupados desde un estado singlete excitado por conversión interna, y posteriormente desactivarse radiativamente por un proceso fosforescente[30,35].

*b). Fotoluminiscencia:* Usualmente denominado fluorescencia, sin embargo, este término es más apropiado usarlo en función del tiempo de emisión. La fotoluminiscencia es la emisión de fotones que ocurre al darse la transición  $S_1 \rightarrow S_0$  (línea roja). El espectro de fotoluminiscencia se presenta a mayor longitud de onda que la longitud de onda de excitación, debido a la pérdida de energía en los niveles excitados por la relajación vibracional. Esta diferencia (en unidades de energía, número de onda o de frecuencia) se denomina corrimiento Stokes y se puede determinar de la siguiente manera:

$$\Delta\nu = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 * \lambda_2} \quad [2.1]$$

Donde  $\Delta\nu$  medido en nm representa el desplazamiento Stokes,  $\lambda_1$  es la longitud de onda del máximo de la banda de absorción (excitación), y  $\lambda_2$  la longitud de onda del máximo de emisión.

*c). Cruzamiento Intersistema:* Es una transición no radiativa entre dos niveles de energía de diferente multiplicidad (línea café). Una vez que ocurre este proceso, por ejemplo, de estado singlete a triplete ( $S_1 \rightarrow T_1$  en la figura), el relajamiento vibratorio puede conducir a la molécula hasta el nivel más bajo de  $T_1$  y enseguida ocurrir fosforescencia. El proceso de cruzamiento intersistema es muy rápido por lo que puede competir con otros procesos como la conversión interna, relajación vibracional.

*d). Fosforescencia:* Esta es una transición del estado  $T_1$  (ver figura 2) a un estado base, por ejemplo, el estado  $S_0$  (línea rosa). Esta transición es prohibida por reglas de selección de spin, por lo que se ve reflejado por largos tiempos de vida media y así la fosforescencia puede observarse durante segundos, minutos, incluso horas. Por lo general la fosforescencia se observa en sistemas rígidos y bajas temperaturas.

## 2.2 Parámetros fotofísicos en fotoluminiscencia

El rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) y el tiempo de vida media ( $\tau$ ) son dos parámetros fotofísicos importantes en el estudio de los materiales luminiscentes. El rendimiento cuántico es el número de fotones emitidos relativo al número de fotones absorbidos[36]. El tiempo de vida media ( $\tau$ ) es el tiempo que permanecen los electrones en un estado excitado, independientemente si decae por una vía radiativa o no radiativa[36].

### a) Tiempo de vida media

El tiempo de vida media ( $\tau$ ) es el tiempo característico que un electrón permanece en un estado excitado antes de volver a su estado fundamental[30]. Durante el tiempo que permanece el electrón en el estado excitado puede sufrir cambios conformacionales, así como interactuar con otras moléculas, y difundirse a través del entorno local. Por lo tanto, el tiempo de vida nos proporciona información útil, por ejemplo, el ambiente químico, los procesos radiativos y no radiativos. El tiempo de vida se puede definir mediante la ecuación[37]:

$$\tau = \frac{1}{A_R + A_{NR}} \quad [2.2]$$

donde  $A_R$  y  $A_{NR}$  son los procesos radiativos y no radiativos involucrados en la desactivación de los estados excitados, o de forma equivalente, el inverso del tiempo de vida permite conocer el total de los procesos de recombinación radiativos y no radiativos; es decir,

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_{NR} \quad [2.3]$$

Asumiendo una disminución exponencial de la población de estados excitados en función del tiempo, esta población se puede describir por la función:

$$N(t) = N(0)e^{\frac{-t}{\tau}} \quad [2.4]$$

Donde  $N(t)$  es el número de estados excitados a cualquier tiempo,  $N(0)$  el número de estados excitados en el tiempo  $t = 0$ , y  $\tau$  el tiempo de vida media. Los tiempos de vida pueden variar desde picosegundos, nanosegundos, incluso milisegundos dependiendo de la naturaleza del estado excitado.

### *b) Rendimiento cuántico*

El rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) se define como la razón de fotones emitidos a los fotones absorbidos. El rendimiento cuántico es la probabilidad de que el estado excitado sea desactivado por fluorescencia en lugar de por otro mecanismo no radiativo. Asumiendo que solo los procesos no radiativos y radiativos son los únicos procesos involucrados en un estado, el rendimiento cuántico se puede determinar de la siguiente manera[37]:

$$\Phi = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad [2.5]$$

Donde  $A_R$  y  $A_{NR}$  son, como antes, los procesos radiativos y no radiativos, respectivamente. El rendimiento cuántico puede ser cercano a 1 si la probabilidad de decaimiento no radiativo es mucho menor que la probabilidad de decaimiento radiativo; esto es, si  $A_{nr} \ll A_R$ . Los materiales con rendimientos cuánticos cercano a uno presentan una emisión de luz más intensa[16].

## **2.3 Materiales Fotoluminiscentes**

La fotoluminiscencia es un fenómeno que exhiben una gran variedad de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Algunos ejemplos de materiales inorgánicos son los óxidos, nanopartículas, quantum dots hasta elementos de tierras raras (o iones lantánidos) como dopantes en una enorme diversidad de matrices sólidas. Por otra parte, entre los materiales orgánicos se encuentran aquellos constituidos principalmente por compuestos moleculares, por ejemplo, los complejos lantánidos que utilizan ligantes orgánicos. Los compuestos orgánicos como los ligantes, tienen la capacidad de formar compuestos de coordinación con iones metálicos. Dicho de otra manera, es posible combinar compuestos

orgánicos (un ligante) con elementos inorgánicos para formar materiales con interesantes propiedades luminiscentes[5,38].

En los apartados siguientes se abordará de manera general los aspectos básicos de luminiscencia de los iones lantánidos y su posible utilización como una alternativa de incremento luminiscente con la incorporación de ligantes orgánicos.

## 2.4 Luminiscencia de los Iones Lantánidos

Históricamente una gran variedad de materiales ha sido estudiados por sus propiedades fotoluminiscentes, entre los que destacan aquellos que presentan en su estructura iones lantánidos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) y que debido a sus propiedades espectroscópicas únicas, pueden ser utilizados para la generación, amplificación y conversión de luz [6], y en consecuencia, una oportunidad en la búsqueda de aplicaciones tecnológicas.

Las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos se deben a su configuración electrónica 4f incompleta y los electrones del nivel 4f están “apantallados” por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ . Así, la influencia del exterior hacia las transiciones 4f-4f son prácticamente inexistentes por lo que sus características luminiscentes no presentan variaciones debidas a la modificación de su entorno [8,39]. Los niveles de energía de las transiciones 4f-4f son susceptibles de ser poblados mediante excitación por luz ultravioleta y en consecuencia producir una emisión de luz que es específica de cada ion[40]. Esta emisión de luz se produce en un rango bien definido de frecuencias y define un espectro luminiscente que a su vez está conformados por bandas estrechas y bien definidas, cada una de las cuales corresponden a una transición desde el estado excitado de menor energía a uno de los subniveles del estado fundamental, siendo estas emisiones (frecuencias) bien definidas para cada elemento lantánido[40].

De los 14 iones lantánidos en la tabla periódica los iones trivalentes  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  muestran notables propiedades luminiscentes, comparadas al resto de los restantes elementos lantánidos, entre las que destacan el rango de emisión en la zona visible del espectro electromagnético ; rojo para  $\text{Eu}^{3+}$  y verde para  $\text{Tb}^{3+}$  [15, 32].

Las emisiones características de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se originan a partir de las transiciones electrónicas 4f-4f. Una forma útil y sencilla de entender las transiciones

presentes en los iones lantánidos es mediante el uso la notación espectroscópica en el acoplamiento L-S, o Russell-Saunders[35]. En el siguiente apartado se abordará la notación espectroscópica de las transiciones electrónicas asociadas a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ .

## 2.5 Notación Espectroscópica

La emisión emitida por un átomo excitado viene determinada por la energía de excitación, y por el número de transiciones energéticas posibles. Para conocer la energía de los electrones en orbitales atómicos es importante describirlos mediante su configuración electrónica; es decir, a través de los números cuánticos principal  $n$ , de momento angular ( $m_l$ ) y spin ( $m_s = \pm 1/2$ ).

Las transiciones electrónicas de los átomos con muchos electrones pueden ser descritas en una notación conveniente mediante términos espectroscópicos. La notación espectroscópica ofrece una descripción más detallada de una configuración electrónica, ya que esta presenta información del momento angular orbital total  $\mathbf{L}$ , el momento angular total de spin  $\mathbf{S}$  y la suma vectorial de  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  que resulta en el momento angular total  $\mathbf{J}$ . El cálculo para la obtención del término espectroscópico, también llamado acoplamiento de Russell-Saunders se define de la siguiente forma:

$$^{2S+1}L_J \quad [2.6]$$

donde  $\mathbf{S}$  representa el número cuántico de spin total, y  $2S+1$  la multiplicidad de spin.  $\mathbf{J}$  es el número cuántico de momento angular total, en general para el estado fundamental será  $|S+L|$ , pasando por  $|S+L|-1$ , hasta  $|S-L|$ . Por otra parte,  $L$  es el número cuántico de momento angular que en notación espectroscópica toma valores que dependen del momento angular  $m_l$  del electrón y se le designa con letras S, P, D para  $L=0$ ,  $L=1$  y  $L=2$ , respectivamente, como se indica en la Tabla 1 [35].

Tabla 1. Símbolos espectroscópicos para los diferentes valores de  $L$

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo	S	P	D	F	G	H	I	K

Para el caso de los términos espectroscópicos de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , en el Apéndice A se presenta una discusión más detallada.

## 2.6 Absortividad Iones Lantánidos

A pesar de las interesantes propiedades luminiscentes que poseen los iones lantánidos, y específicamente los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , éstos presentan una baja absorción. Generalmente los iones lantánidos, presentan coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) muy bajos, en el rango de  $0.1-10 \text{ M}^{-1}$ , de tal manera que si los rendimientos cuánticos ( $\Phi$ ) llegaran a alcanzar valores altos, la luminiscencia presentada por los iones ( $L = \epsilon \times \Phi$ ) sería notablemente baja [6]. En términos generales, si los iones lantánidos presentan baja absorción, su emisión de luz será aún más baja.

Para que una transición en este caso la absorción) pueda tener lugar, se deben cumplir las reglas de selección[35,42], las cuales se pueden enunciar como:

- Regla 1: Sólo un electrón puede estar implicado en una transición.
- Regla 2: No es posible la variación del spin ( $\Delta S$ )
- Regla 3: Comúnmente llamada regla de selección de Laporte solamente es válida la transición donde exista cambio de paridad.

La regla 1 y 2 son muy rigurosas, y no es muy común que no se cumpla. En aquellos casos donde éstas no se cumplen, las transiciones son muy débiles [43]. Los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  presentan transiciones f-f que no cumplen con una de las reglas de Laporte, debido a que no hay cambio de paridad. Por lo tanto, los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  presentan emisiones de baja absorción, por consecuencia, también de baja emisión. Sin embargo, esta regla puede ser mitigada por diferentes mecanismos o estrategias. Una estrategia que frecuentemente ha sido muy utilizada en los últimos años es la formación de complejos lantánidos, mediante la incorporación de un ligante orgánico y de esta manera aumentar la intensidad de la emisión mediante un mecanismo de transferencia de energía coloquialmente llamado efecto “antena”. En la siguiente sección se describirán los aspectos más importantes involucrados en este fenómeno, al igual que en el proceso de transferencia de energía metal-metal.

## 2.7 Teorías de Transferencia de Energía.

El proceso de transferencia de energía puede ocurrir por diferentes mecanismos que se producen entre dos especies diferentes, una especie donadora y otra aceptora. Usualmente la especie donadora disminuye o se atenúa su emisión, mientras que la especie aceptora aumenta su emisión[30]. A continuación, discutiremos de forma muy general los mecanismos de transferencia de energía involucrados en la luminiscencia de los complejos lantánidos.

### 2.7.1 Transferencia de energía ligante-metal

Por lo general, los ligantes orgánicos son utilizados como sensibilizador para mejorar la eficiencia luminiscentes de los iones lantánidos mediante el fenómeno de transferencia de energía [12]. El mecanismo de transferencia de energía del ligante orgánico al ion lantánido se puede describir en varios pasos. (1) El ligante orgánico absorbe la luz desde el estado singlete fundamental ( $S_0$ ) al estado singlete excitado ( $S_1$ ). Algunos ligantes tienen varios estados singletes excitados y mediante la relajación vibracional, los electrones caen al nivel  $S_1$ . (2) El estado singlete excitado decae no radiativamente a un estado triplete del ligante por un proceso de cruce entre sistemas (ver Figura 2). Este proceso es más eficiente para átomos pesados como los iones lantánidos. (3) Posteriormente ocurre la transferencia de energía del estado triplete del ligante a los estados excitados de los iones lantánidos. (4) Por último, ocurre la transición radiativa del estado excitado de los lantánidos, a los niveles del estado base[7,44,45].

Todas las propiedades y características que presentan los materiales que contienen iones lantánidos, como los largos tiempos de vida media, amplio desplazamiento Stokes, emisiones en la zona del espectro visible, así como una luminiscencia modulable por el fenómeno de transferencia de energía, los hace bastante interesantes para una gran variedad de aplicaciones. Una de ellas siendo la termometría luminiscente[58], cuyos parámetros más importantes se discuten a continuación.

## 2.8 Termometría Luminiscente

En los últimos años, la termometría luminiscente es una nueva técnica de medición de temperatura, que presenta varias ventajas sobre los termómetros tradicionales. Destacan su rápida respuesta, medidas no invasivas sin contacto físico, alta sensibilidad y amplios rangos de temperatura de funcionamiento. En termometría luminiscente son diversos los parámetros a analizar, por ejemplo, intensidad, posición de la banda, ensanchamiento de banda, tiempo de vida, entre otros.

Dado que la intensidad luminiscente es un parámetro simple y práctico de analizar, la intensidad luminiscente es un parámetro muy utilizado en la técnica de termometría luminiscente[46]. Sin embargo, al ser la intensidad luminiscente dependiente de factores (además de la temperatura) tales como la cantidad de muestra, fluctuaciones de la lámpara, y ruido asociado al equipo, al utilizar una sola intensidad luminiscente se requeriría una calibración adicional cada vez que el material propuesto como termómetro se quisiera utilizar [47]. Una manera sencilla de resolver ese inconveniente es utilizar dos intensidades provenientes de uno o dos átomos activos. La metodología radiométrica más utilizada es la basada en la razón de intensidad fluorescente (FIR) [47–49]. Los materiales que más han llamado la atención en la termometría luminiscente con el método FIR son los pares de iones lantánidos; los más populares son los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  porque presentan bandas de emisión muy estrechas ubicadas en las regiones verde y roja del espectro visible, además de tener niveles de energía excitados muy próximos entre sí, [50]. De esta manera, la respuesta luminiscente de materiales que contienen  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  presentan cambios en la razón de emisión Tb/Eu, principalmente las asociadas a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  correspondientes a las longitudes de onda en 541 nm ( $Tb^{3+}$ ) y 615 nm ( $Eu^{3+}$ )

Basados en el razonamiento anterior, es posible modular la intensidad de emisión de luz de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en función de la temperatura que se encuentre en un medio, por lo tanto, es posible el diseño de termómetros luminiscentes basados en iones lantánidos  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$ .

### 2.8.1 Evaluación del desempeño de un termómetro luminiscente

Los materiales propuestos como termómetros deben ser caracterizados cuantitativamente para evaluar su potencial uso o aplicación [47,51].

El parámetro termométrico ( $\Delta$ ) usualmente se designa como el parámetro que se modifica al variar la temperatura. En el caso de la intensidad luminiscente de una sola transición el parámetro  $\Delta$  es la intensidad, mientras que, para termometría basada en tiempo de vida, éste es el tiempo de vida media. En la metodología FIR, este parámetro se define como la razón de las intensidades de las bandas de emisión de mayor intensidad. Sin embargo, para evitar inconvenientes asociadas a las fluctuaciones en las mediciones y obtener la mayor exactitud posible, con frecuencia se utiliza el área integrada de esas bandas de emisión en lugar del valor de la mayor intensidad. En este trabajo se usa el área integrada de la emisión para evaluar el parámetro  $\Delta$ , que se define como:

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad [2.7]$$

donde  $I_1$  e  $I_2$  se refieren a la intensidad luminiscente asociado a un nivel de energía.

Otro parámetro importante en la metodología FIR que se usa para la evaluación del termómetro es la sensibilidad térmica, que representa la razón de cambio del parámetro termométrico  $\Delta$  en respuesta a la variación con la temperatura[51]. La sensibilidad térmica absoluta ( $S_a$ ) cuyo valor solo depende de la variación de la temperatura, y la sensibilidad relativa ( $S_r$ ) se utiliza para comparar el desempeño de diferentes termómetros, independientemente del principio físico o de los materiales utilizados [52]. Estos parámetros pueden determinarse como:

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T} \quad [2.8]$$

y

$$S_r = \frac{1}{\Delta} |S_a| = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \times 100 \% \quad [2.9]$$

y la sensibilidad relativa  $S_r$  se expresa en unidades de %  $K^{-1}$ .

La resolución de temperatura ( $\delta T$ ) es un parámetro fundamental en el funcionamiento de los termómetros, que se define como la temperatura más pequeña que puede determinar el termómetro, y que no sólo depende del material, sino del equipo utilizado en la medición. La resolución de temperatura se puede expresar de la siguiente manera:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad [2.10]$$

donde  $\delta \Delta / \Delta$  es el error relativo en la medición del parámetro termométrico del equipo experimental utilizado. Generalmente este valor se determina de la relación señal-ruido del equipo de medición.

Otro parámetro importante en la evaluación del desempeño de un termómetro es la repetibilidad,  $R$ , que evalúa la capacidad de un termómetro para proporcionar repetidamente el mismo resultado, bajo las mismas circunstancias. Se determina de la siguiente manera [49,51]

$$R = 1 - \frac{\text{Max}|\Delta_c - \Delta_i|}{\Delta_c} \quad [2.11]$$

donde  $\Delta_c$  representa el promedio del parámetro termométrico calculado a una misma temperatura durante varios ciclos, y  $\Delta_i$  el parámetro termométrico a la  $i$ -ésima temperatura.

# CAPÍTULO III: Síntesis y Caracterización de materiales

En este capítulo se describe la metodología que se utilizó para la síntesis de los complejos lantánidos y el diseño de películas híbridas transparentes de los complejos lantánidos incorporados en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA).

## 3.1 Materiales

Todos los materiales utilizados en esta investigación fueron reactivos comerciales sin ninguna purificación adicional. Los reactivos nitrato de terbio(III) pentahidratado (99.9%), nitrato de europio(III) pentahidratado (99.9%), polimetilmetacrilato (PMMA) (99%), N,N-Dimetilformamida (DMF) (99.9%) se adquirieron de Sigma-Aldrich. El ligante 2,4,6-tri(2-piridil) -s-triazina (TPTZ) (99%) se obtuvo de Fluka y el metanol (99.8%) de Proquifin.

## 3.2 Síntesis del Complejo de Tb<sup>3+</sup> con el Ligante TPTZ (Tb-TPTZ)

La síntesis del complejo Tb-TPTZ se llevó a cabo en una relación equimolar 1:1 metal-ligante. En la Figura 3, se muestra el esquema de reacción. En un vaso de precipitado se disolvieron 36 mg (0.1152 mmol) de TPTZ en 2.5 ml de metanol bajo agitación magnética a temperatura ambiente. En otro vaso se disolvieron 50 mg (0.1152 mmol) de Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O en 2.5 ml de metanol. Ambas soluciones se mezclaron e inmediatamente se formó un sólido amarillo, la mezcla se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 h. El producto obtenido se filtró en filtro de vidrio y se lavó tres veces con 10 ml de metanol y se secó a vacío durante 6 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un polvo color amarillo con rendimiento de 55%.

## 3.3 Síntesis del Complejo de Eu<sup>3+</sup> con el Ligante TPTZ (Eu-TPTZ)

La síntesis del complejo de Eu-TPTZ se llevó a cabo de manera similar al complejo Tb-TPTZ. En un vaso de precipitado se disolvieron 36 mg (0.1152 mmol) de TPTZ en 2.5 ml de metanol bajo agitación magnética a temperatura ambiente. En otro vaso se disolvieron

49.3 mg (0.1152 mmol) de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 2.5 ml de metanol. Ambas soluciones se mezclaron y se dejaron en agitación magnética a temperatura durante 2 h. El producto obtenido se filtró en filtro de vidrio y se lavó tres veces con 10 ml de metanol y se secó a vacío durante 6 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un rendimiento de 60%.

### 3.4 Síntesis del Complejo Bimetálico $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ con el Ligante TPTZ (Tb/Eu-TPTZ)

La síntesis del complejo bimetálico  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  se llevó a cabo manteniendo la misma relación molar entre Tb y Eu. La relación molar entre los iones lantánidos (Tb y Eu) y el ligante TPTZ fue 1:1. En un vaso de precipitado, se disolvieron 36 mg (0.1152) mmol del ligante TPTZ en 2.5 ml de metanol bajo agitación magnética a temperatura ambiente. A esta solución se añadió otra solución preparada previamente de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25 mg, 0.0576 mmol) y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (24 mg, 0.0576 mmol). La mezcla se dejó bajo agitación magnética durante 2 h, formando un precipitado, que se filtró en un filtro de vidrio, se lavó tres veces con metanol y se secó al vacío a temperatura ambiente durante 6 h. Se obtuvo un polvo fino como producto con un rendimiento de 55%.

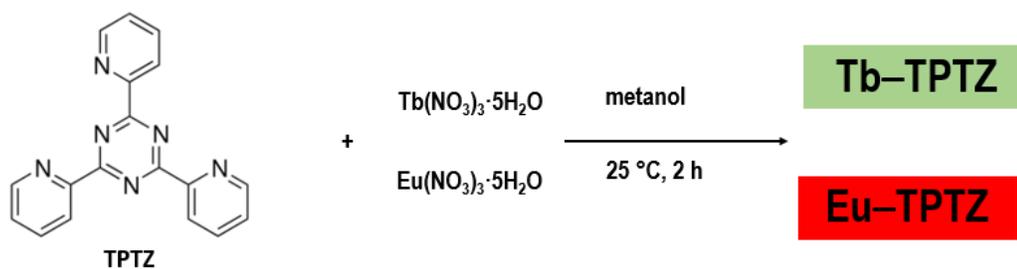


Figura 3. Reacción química involucrada en la síntesis de los complejos lantánidos.

### 3.5 Obtención de Películas Híbridas de los Complejos Lantánidos Incorporados a una Matriz de PMMA

Los complejos lantánidos en polvo sintetizados en las secciones anteriores se incorporaron a una matriz polimérica de PMMA. Las condiciones para el diseño de películas transparentes se describen a continuación. Se disolvieron 100 mg de PMMA en 4 ml de DMF bajo agitación magnética a 70 °C durante 2 horas. Por otra parte, se disolvieron 0.41 mg de complejo en polvo (Tb-TPTZ, Eu-TPTZ o Tb/Eu-TPTZ) en 1 ml de DMF. La solución anterior se añadió en la primera solución manteniendo a 70 °C por 2h adicionales. Posteriormente, la solución se dejó evaporar lentamente sobre una placa de calentamiento a 70 °C durante aproximadamente 24 h. Como resultado de la evaporación se obtuvieron películas híbridas transparentes basadas en los complejos Eu-TPTZ, Tb-TPTZ o Tb/Eu-TPTZ. En la Figura 4 se muestra la ruta de síntesis para la obtención de las películas híbridas como se describe arriba.

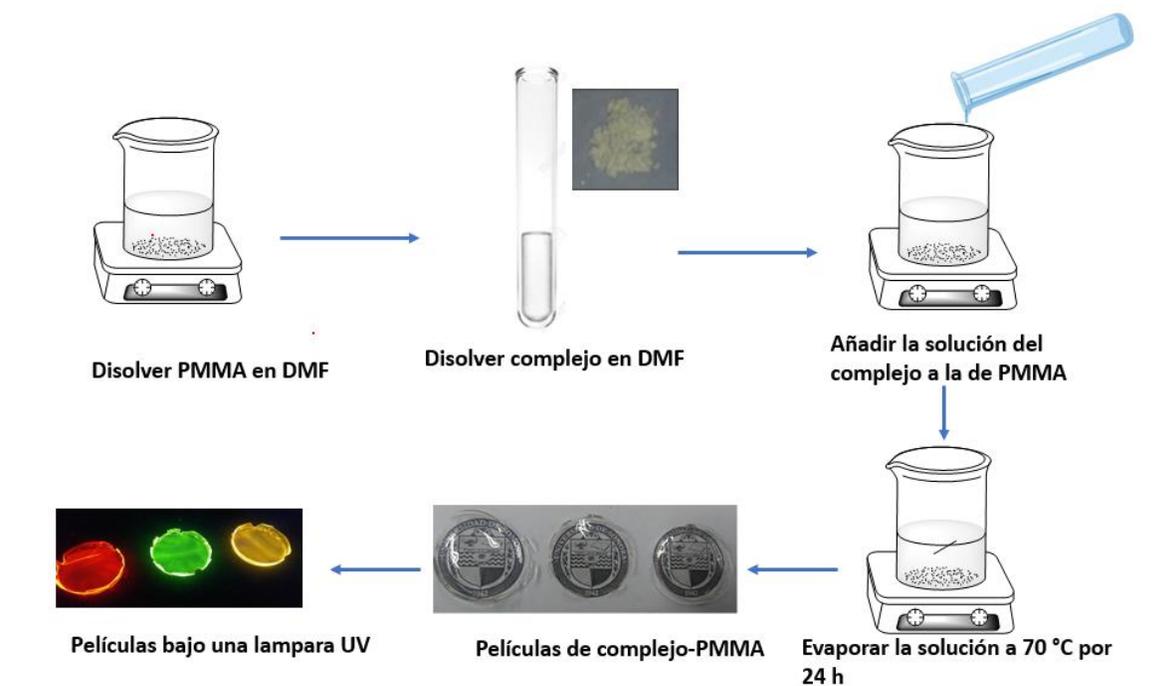


Figura 4. Ruta de síntesis para la obtención de películas híbridas

### 3.6 Técnicas de Caracterización

Los complejos obtenidos en forma de polvo y las películas híbridas se caracterizaron mediante diversas técnicas experimentales para determinar la estructura, composición, estabilidad térmica y luminiscencia. En el siguiente apartado se dará el fundamento general de las técnicas usadas, así como el equipo utilizado en la caracterización.

### 3.7 Difracción de Rayos X

El fundamento de la difracción de rayos X (DRX) se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X. La estructura cristalina consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio. La técnica de DRX permite conocer la estructura cristalina o si es el caso, la ausencia de ésta. Los cristales difractan los rayos X de manera específica para cada sólido, lo cual permite estudiar, parámetros de red, tamaño del cristal, características micro o macroestructurales de una muestra basados en la intensidad de los picos de difracción. Los rayos X se difractan en direcciones específicas dependiendo de estructura cristalina y si ocurre una interferencia constructiva, se difractan en una onda de orden  $n$  [53]. Esto se deriva de la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [3.1]$$

donde  $d$  representa la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo entre el haz de rayos X y los planos,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X, y  $n$  es el orden de difracción siendo un número entero. La Ley de Bragg establece que para que ocurra interferencia constructiva entre los rayos X difractados de planos sucesivos del sólido, la diferencia de camino óptico deberá ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente [53]. En la Figura 5 se muestra el esquema de difracción por la ley de Bragg.

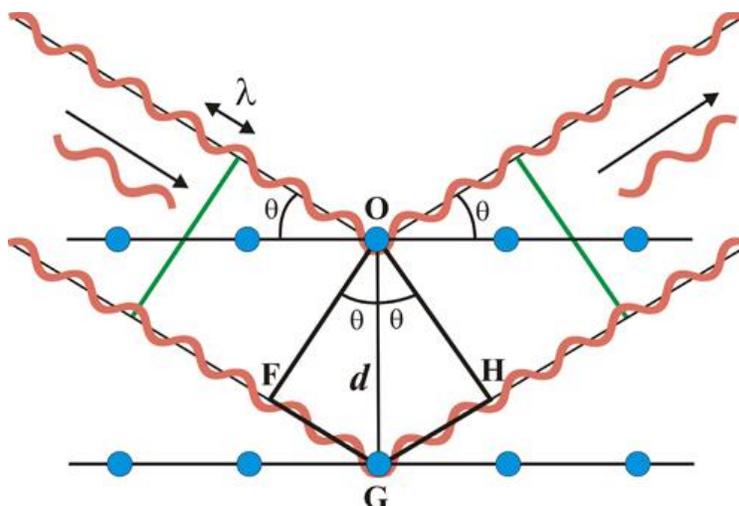


Figura 5. Esquema de difracción de rayos X entre dos planos de un cristal mediante la ley de Bragg.

En esta tesis, los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los complejos lantánidos en polvo se obtuvieron en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Quest equipado con un detector Photon 100 y utilizando una radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.1542$  nm).

### 3.8 Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia de IR se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja [54].

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura 6 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

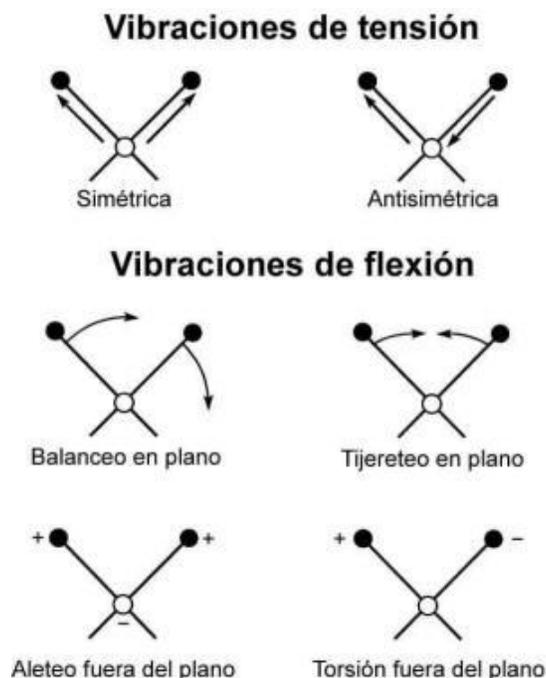


Figura 6. Principales vibraciones moleculares utilizadas en espectroscopia de IR.

La zona entre  $4000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al infrarrojo medio se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados además de grupos funcionales orgánicos [55]. En la zona del espectro electromagnético IR con números de onda comprendidas entre  $1300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al infrarrojo lejano, es la denominada zona de la huella dactilar. En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [55].

En este trabajo, las mediciones de espectroscopia de IR se llevaron a cabo en un espectrómetro FTIR marca Perkin-Elmer modelo frontier. Los estudios se realizaron en el aditamento de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) en la zona del infrarrojo medio correspondiente en el rango de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.9 Análisis termogravimétrico

El Análisis Termogravimétrico (TGA) permite determinar el cambio de las propiedades físicas de los compuestos químicos y materiales en función del tiempo y temperatura. Mediante esta técnica se determina el porcentaje de pérdida por descomposición, hidratación, pérdida de disolvente, entre otras. También puede conocerse la estabilidad térmica en ciertos rangos de temperatura. Los experimentos consisten en aumentar la temperatura de manera controlada y lineal, y en otros casos mantener la temperatura fija en un intervalo de tiempo determinado. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En la Figura 7 se muestra un termograma clásico en un experimento de TGA (línea azul), y su primera derivada (línea roja)[56].

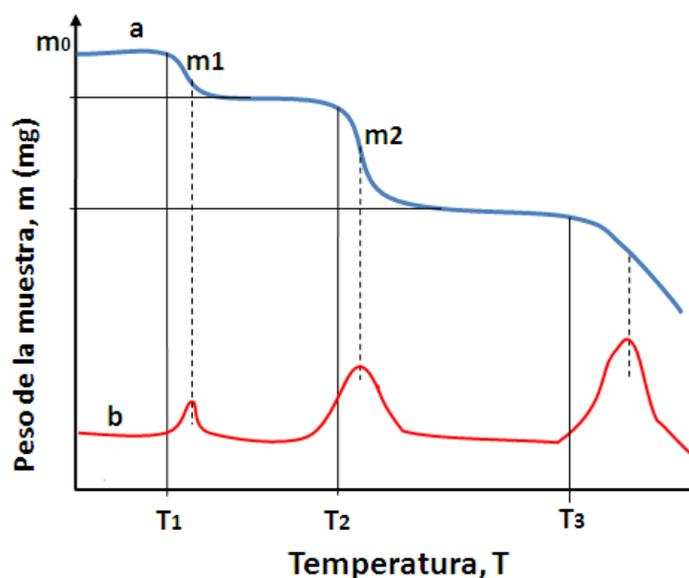


Figura 7. Ejemplo de un termograma en un experimento de TGA

En este trabajo, el análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados se realizó en un equipo Perkin Elmer Pyris1 TGA en el rango de temperatura de 25 a 800 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Las mediciones se realizaron en segmentos a una razón de calentamiento de 10 °C/min.

### 3.10 Absorción óptica

La absorción óptica usualmente se mide en un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-Vis). La espectroscopia UV-Vis se fundamenta en la transmisión o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, en el entorno de longitudes de onda entre 190 y 900 nm[42].

Cuando un haz de luz a una determinada longitud de onda  $\lambda$  de intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente sobre una muestra, ésta absorberá una parte de la radiación incidente denominada radiación absorbida  $I_a$  y dejará pasar otra parte de la radiación, conocida como radiación transmitida  $I_t$ . Esto cumple con lo siguiente  $I_0 = I_a + I_t$ . En la Figura 8 se ilustra el proceso absorción, y transmisión por parte de una muestra[57].

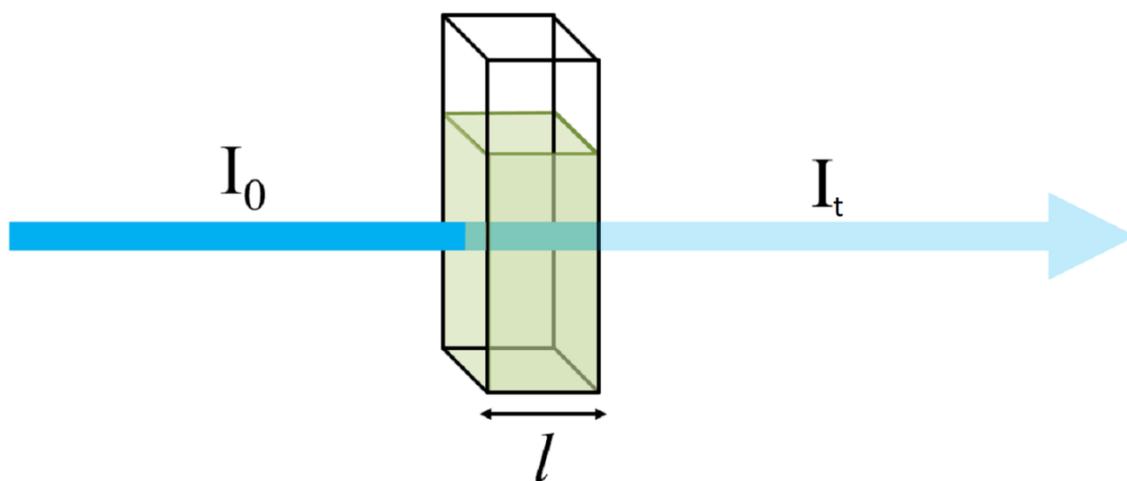


Figura 8. Proceso de absorción y transmisión.

La transmitancia ( $T$ ) de una muestra es la razón entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector de medición una vez que ha atravesado la muestra,  $I_t$ , y la cantidad de luz que incidió sobre ella,  $I_0$ , es decir;

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad [3.2]$$

Normalmente, esta cantidad se expresa en porcentaje de transmitancia %T,

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad [3.3]$$

Por otra parte, la absorbancia (A) es un concepto más propiamente de la muestra que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como:

$$A = \text{Log} \frac{1}{T} = -\text{Log} T \quad [3.4]$$

Cuando la intensidad incidente  $I_0$ , y la intensidad transmitida  $I_t$  son iguales, la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe radiación a una determinada longitud de onda, y entonces la absorbancia es ( $\log 1 = 0$ ). En caso de aquellos materiales que son denominados transparentes, es porque tienen una transmitancia con valores cercanos al 100% [58].

La caracterización por absorción óptica en este trabajo de tesis se llevó a cabo en un espectrofotómetro lambda 19 marca Perkin-Elmer, equipado con una esfera de integración de 60 nm. Los espectros de transmitancia se midieron en el rango de 200 a 800 nm.

### **3.11 Espectroscopía de excitación y emisión por fotoluminiscencia y tiempos de vida media**

Los fundamentos de la luminiscencia son descritos en la sección 2.1 del capítulo II (marco teórico). Los espectrómetros de fotoluminiscencia (o también conocidos como espectrofluorómetros) son equipos de medición que permiten obtener espectros de emisión y excitación de materiales con propiedades luminiscentes. Tanto el espectro de emisión y excitación nos da información de la estructura electrónica de los materiales [58].

Los espectros de emisión se obtienen al mantener fija la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) y monitoreando la intensidad de radiación emitida en función de la longitud de onda. De esta medición resultan los gráficos de intensidad de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda. Lo contrario se realiza para registrar un espectro de excitación: se mantiene fija la longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) y se monitorea la intensidad de radiación emitida en función de la longitud de onda de excitación  $\lambda_{exc}$ . Un espectro de excitación

permite seleccionar la mejor longitud de onda de excitación para un material [43]. La Figura 9 muestra un diagrama esquemático del equipo de medición de fotoluminiscencia [58].

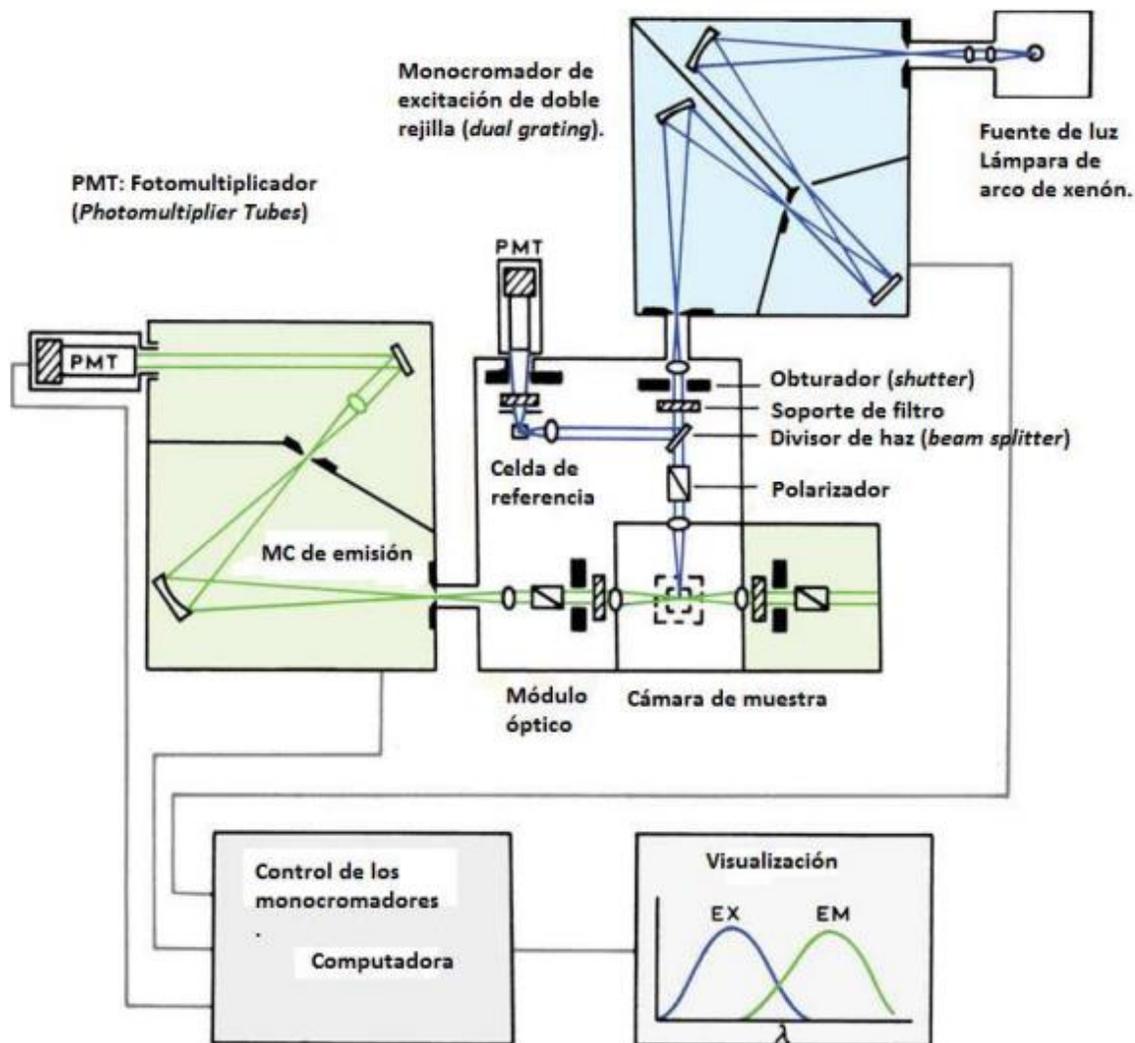


Figura 9. Representación esquemática de la obtención de espectros de emisión y excitación en fotoluminiscencia.

En este trabajo, los espectros de emisión y excitación se obtuvieron en un espectrofluorómetro marca FluoroLog-3 TCSPC (Horiba, Jobin-Yvon,) Modelo FL3-22 equipado con una doble rejilla en los monocromadores de excitación y emisión, con una lámpara de Xe de 450 W en modo continuo (ver Figura 10).



Figura 10. Equipo FluoroLog-3 TCSPC (Horiba, Jobin-Yvon,) Modelo FL3-22 utilizado para las mediciones de PL, PLE, tiempos de vida y luminiscencia dependiente a la temperatura.

Por otra parte, la determinación del tiempo de vida media se obtiene excitando el material con un pulso de luz de excitación durante un tiempo mucho menor al tiempo  $\tau$  [59]. La Figura 11 muestra un esquema general de los parámetros de obtención de la gráfica de tiempos de vida, como lo es el pulso de excitación, el tiempo de retardo para evitar la fluorescencia de fondo y el tiempo de adquisición del tiempo de vida[31]. El tiempo de vida es posible obtenerse ajustando la función exponencial [2.4] a los datos obtenidos de  $t_1$  a  $t_2$ .

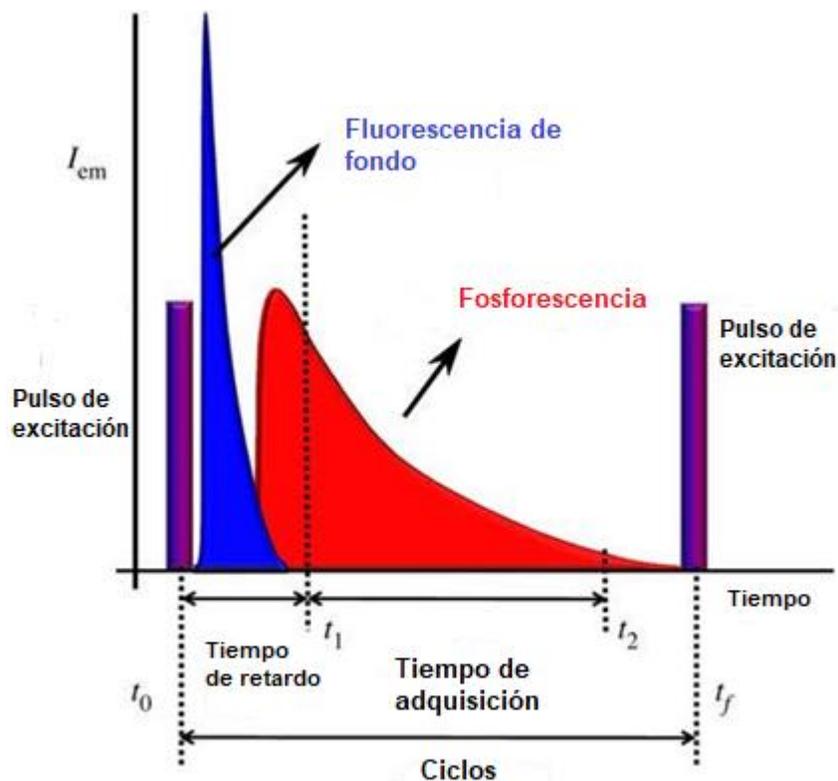


Figura 11. Representación de los parámetros involucrados en la obtención de tiempos de vida.

Los tiempos de vida media se obtuvieron en el mismo sistema utilizando una lámpara de Xe de 3 microsegundos por pulso. Se utilizó un tiempo de retardo (delay time) de 0.01 ms y una ventana de medición de 5 ms. El experimento se llevó a cabo en un FluoroLog-3 (Horiba, Jobin-Yvon,) Modelo FL3-22 ubicado en el Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, bajo la supervisión del Dr. Ulises Caldiño.

### 3.12 Luminiscencia dependiente de la temperatura

Las mediciones de luminiscentes dependientes de la temperatura se llevaron a cabo en el equipo FluoroLog-3 TCSPC Horiba, Jobin-Yvon, Modelo FL3-22, descrito en la sección anterior. En este caso, las muestras fueron colocadas en un sistema de calentamiento construido en el laboratorio de Estado Sólidos del Departamento de Investigación en Física, controlado por un dispositivo controlador de temperatura Barber-Colman 7EM conectado a un termopar tipo K. El calentador se alineó en el compartimento de muestras del

espectrofluorómetro para obtener una señal óptima. El rango de temperatura estudiado fue de 25 a 120 °C.

### **3.13 Modelado molecular**

Para un mejor entendimiento y complemento de la parte estructural de los complejos lantánidos obtenidos en este trabajo, se realizaron cálculos teóricos de la geometría molecular de los complejos lantánidos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ en el software Gaussian 09 [60]. Ambos complejos se optimizaron en fase gas con la función de energía de correlación OPBE de la teoría funcional de la densidad (DFT), utilizando una base 6-311+G(d,p) solamente para átomos de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno. Se empleó un potencial de núcleo efectivo cuasi relativista de 54 electrones para el Tb y 52 electrones para el europio: ECP-52MWB y ECP-54MWB. Se realizó un análisis de frecuencia para confirmar que el punto estacionario corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial. Este modelado se realizó con ayuda del Dr. Ulises Orozco Valencia como una colaboración al trabajo de la tesis doctoral.

# CAPÍTULO IV: Caracterización de complejos lantánidos en polvo

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de la caracterización estructural, térmica y luminiscente de los complejos lantánidos Eu-TPTZ, Tb-TPTZ y Tb/Eu-TPTZ.

## 4.1 Estructura de los complejos Eu-TPTZ, Tb-TPTZ y Tb/Eu-TPTZ en polvo

### 4.1.1 Caracterización de los complejos por espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los complejos lantánidos Eu-TPTZ, Tb-TPTZ y Tb/Eu-TPTZ obtenidos como polvos se caracterizaron mediante espectroscopia IR con el propósito de observar los cambios ocurridos con las bandas del ligante TPTZ antes y después de sintetizar los complejos y de esta manera comprobar su formación. En la Figura 12 se muestra el espectro de IR del ligante TPTZ indicando las señales principales localizados a  $1524\text{ cm}^{-1}$ ,  $1368\text{ cm}^{-1}$  y  $990\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a la vibración C=N del anillo piridina, vibraciones C=C del anillo de triazina y piridina y flexión de la vibración del anillo piridina [14,16], respectivamente. En la Figura 12a se muestra el espectro de IR del complejo Eu-TPTZ (línea roja), donde es posible observar un desplazamiento a mayor número de onda de  $1524\text{ cm}^{-1}$  a  $1546\text{ cm}^{-1}$  de la banda atribuida a la vibración C = N en el anillo de piridina, mientras que la banda asociada a la vibración de los anillos de triazina y piridina se desplazó de  $1368\text{ cm}^{-1}$  a  $1380\text{ cm}^{-1}$  y la banda correspondiente a flexión de la vibración del anillo de piridina pasó de  $990$  a  $1012\text{ cm}^{-1}$ . Observando la estructura del ligante TPTZ que se muestra en la Figura 1, los desplazamientos claramente se pueden asociar a los sitios de formación del enlace de coordinación entre el ligante-metal, por ejemplo, C=N de la triazina coordinada con el ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Lo anterior se debe a que las vibraciones de triazina y piridina poseen átomos de nitrógeno donadores de pares de electrones, responsables de la formación del enlace de coordinación.

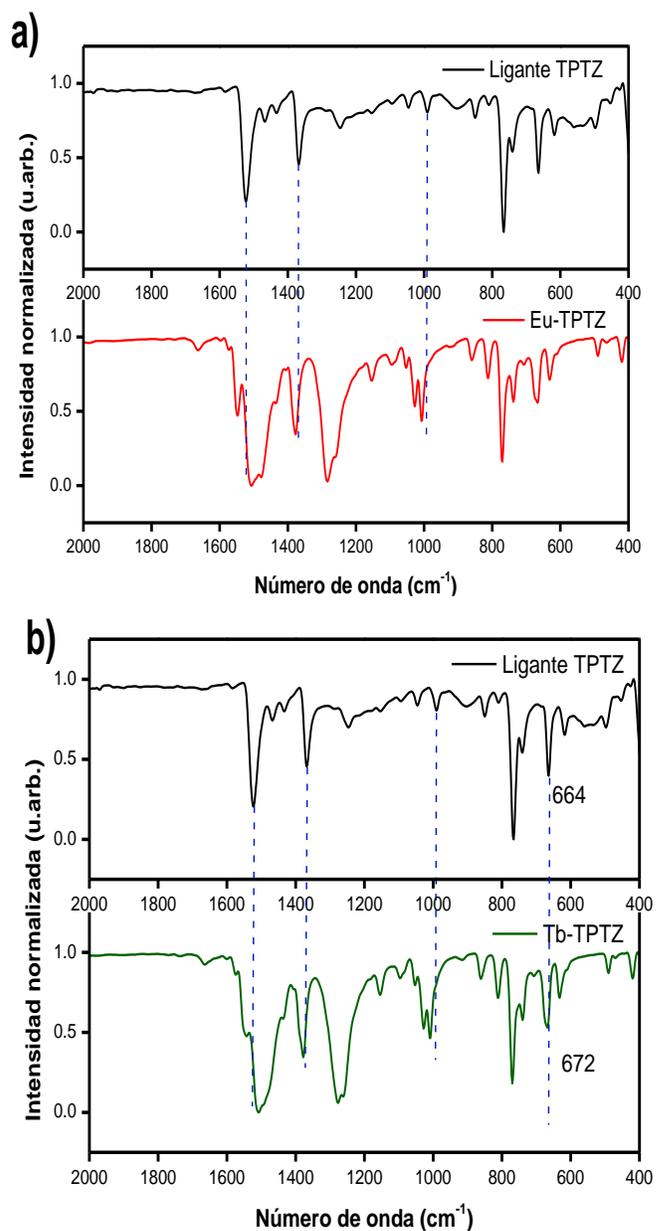


Figura 12. Espectros de IR del Ligante TPTZ (línea negra) y de los complejos a) Eu-TPTZ y b) Tb-TPTZ

De igual forma, el complejo de Tb-TPTZ muestra un comportamiento similar al del complejo Eu-TPTZ (ver Figura 12b), donde se muestran corrimientos a mayor número de onda en las vibraciones C=N de los anillos de piridina y triazina del ligante TPTZ, así como de la vibración C=N y C=C del anillo de piridina. Así, es posible asumir que estos resultados

sugieren la formación de complejo entre los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  con el ligante TPTZ. También es importante destacar, que para ambos espectros de IR de los complejos de Eu-TPTZ y Tb-TPTZ (Figuras 12a y 12b ) sobresalen dos bandas localizadas en  $\sim 1450$  y  $1274\text{ cm}^{-1}$  que no están presentes en el espectro IR del ligante TPTZ. Estas bandas podrían deberse a las vibraciones  $\nu_5$  y  $\nu_1$  de grupos nitratos provenientes de la sal metálica precursora, lo que indica que el ion nitrato está coordinado con los iones lantánidos. La coordinación del ion nitrato ( $NO_3^{-1}$ ) con el ion lantánido es mediante los pares de electrones de los átomos de oxígeno hacia el ion  $Eu^{3+}$  o  $Tb^{3+}$ , lo que indica que el ion nitrato está coordinado de forma bidentada[16,61].

De manera similar, el complejo Tb/Eu-TPTZ se caracterizó mediante espectroscopia de IR con el objeto de observar diferencias entre la coordinación en la mezcla de los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ. La Figura 13 muestra los espectros IR del ligando TPTZ y el complejo Tb/Eu-TPTZ. De manera similar a los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ (Figuras 12a y 12b), se observa el mismo comportamiento, con corrimientos a mayor número de onda de las vibraciones a  $1524\text{ cm}^{-1}$ ,  $1372\text{ cm}^{-1}$ , y  $990\text{ cm}^{-1}$ . Esto sugiere que hubo una coordinación entre los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  con el ligante TPTZ, a través de átomos de nitrógeno de los anillos de piridina y triazina de la misma manera que coordina con los complejos individuales Tb-TPTZ y Eu-TPTZ, y dado que los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  poseen una masa y radio iónicos similares, podría tener una estructura similar, también denominado isoestructural [62]. Estos datos son reforzados mediante la optimización molecular, como se presenta en la siguiente sección.

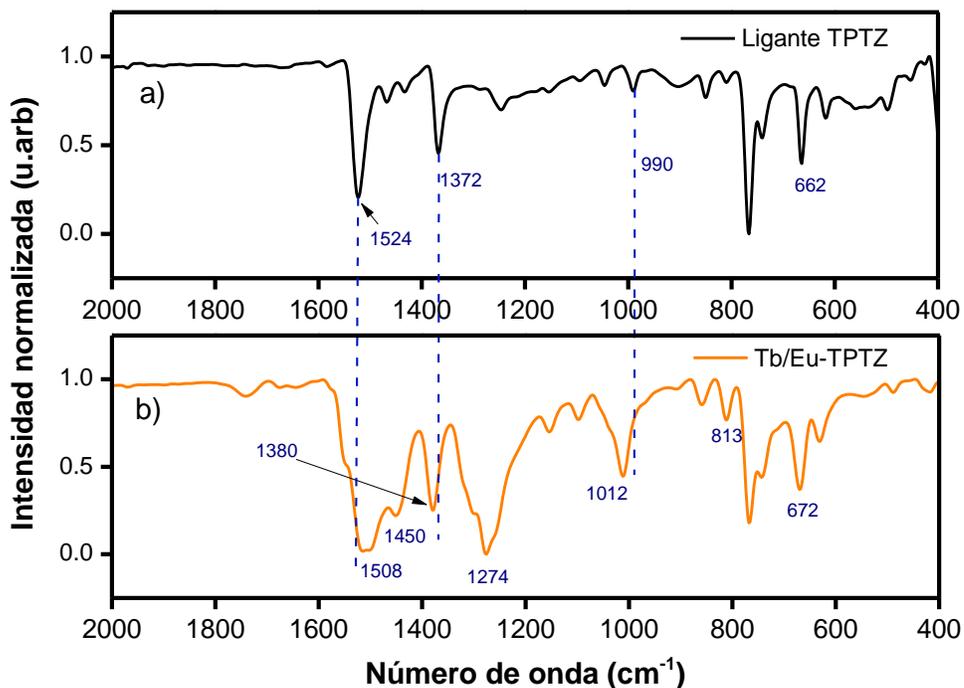


Figura 13. Espectro de IR, a) del ligante TPTZ y b) del complejo Tb/Eu-TPTZ.

#### 4.1.2. Caracterización por Difracción de rayos X (DRX)

Debido a la naturaleza química de los complejos lantánidos, no fue posible obtener monocristales y de esta forma conocer su estructura molecular mediante difracción de rayos X. Sin embargo, se estudiaron los complejos lantánidos mediante difracción de rayos X (DRX) en polvo, para conocer si presentaban diferencias en sus patrones de difracción, así como si había cierto ordenamiento en su estructura.

El ligante TPTZ y los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ, se analizaron mediante DRX en polvo. La Figura 14a muestra el patrón de DRX del ligante TPTZ, donde se observan picos estrechos bien definidos lo que indica que el ligante muestra cristalinidad y ordenamiento en su estructura. Los picos en  $2\theta = 16.6^\circ$  y  $2\theta = 24.96^\circ$  son los dos más intensos y mejor definidos, por lo que estos picos fueron seleccionados para el análisis de los complejos lantánidos.

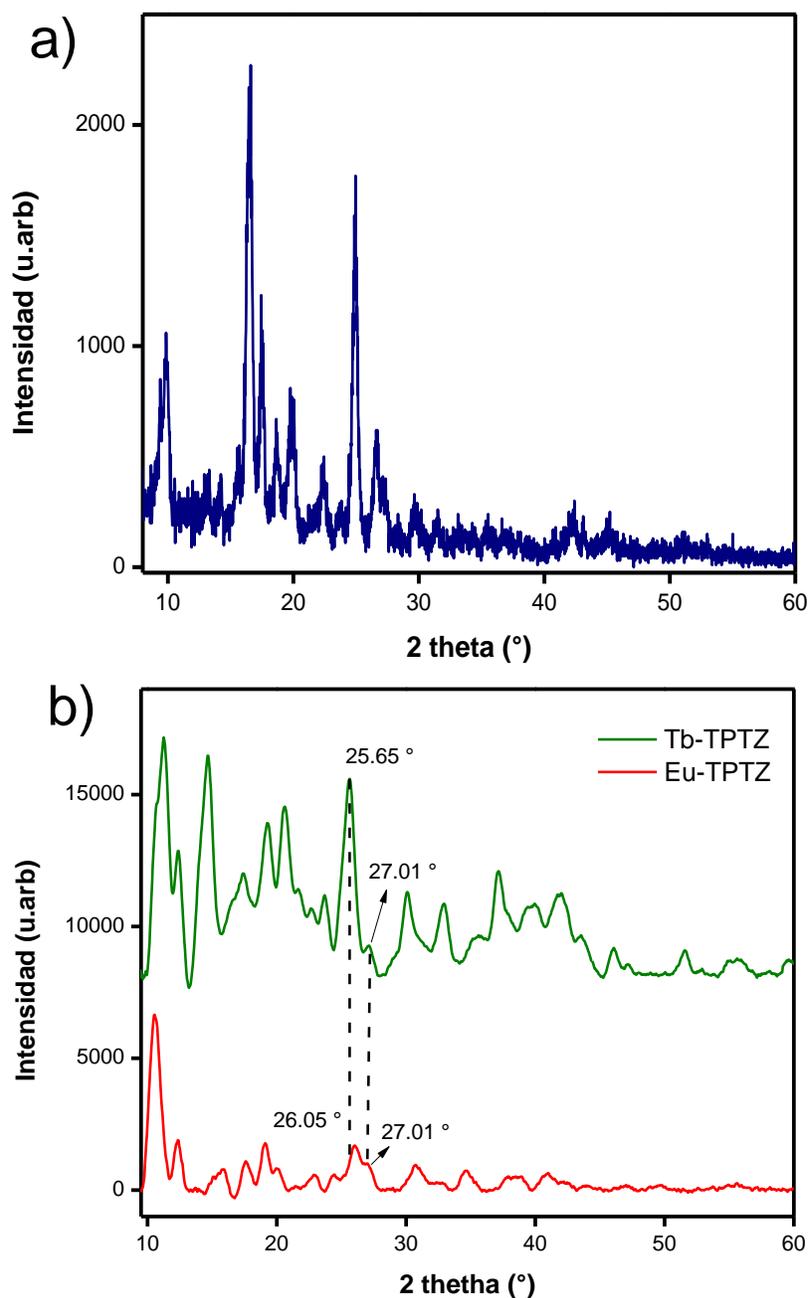


Figura 14. Difractograma de rayos X de a) polvo del ligante TPTZ y b) polvo de complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ.

En la Figura 14b, se presenta los patrones de difracción obtenidos de los complejos de Tb-TPTZ (línea verde) y Eu-TPTZ (línea roja), al igual que el ligante TPTZ picos estrechos y bien definidos, lo que nos indica que los complejos siguen conservando cristalinidad y

ordenamiento que permiten la condición de Bragg para la difracción. Por otra parte, se observan prácticamente los mismos picos de difracción para ambos complejos con pequeños corrimientos de sus picos. Por ejemplo, el pico de mayor intensidad del ligante TPTZ a  $24.96^\circ$  al coordinarse con los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  muestra un corrimiento a  $25.65^\circ$  y  $26.05^\circ$  respectivamente. Las diferencias de los corrimientos pueden deberse a la diferencia de densidad electrónica entre los iones Tb y Eu. El complejo Tb/Eu-TPTZ también se estudió mediante DRX en polvo. En la Figura 15 se muestra el difractograma donde se visualiza (entre varios otros) un pico de difracción a  $2\theta = 26.02^\circ$  muy similar a los mostrados a los complejos individuales de Eu-TPTZ y Tb-TPTZ.

En investigaciones recientes, Yu *et al.* [62] publicaron el patrón de difracción en polvo de un complejo dinuclear de Eu y Tb equimolar con el ligante TPTZ, con la diferencia que utilizaron acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) como solvente en la síntesis. En el difractograma de la Figura 15 se marcan en círculos de color negro, las posiciones de los picos de difracción reportados en el trabajo de Yu *et al.* Estos autores concluyen que los complejos individuales de Eu-TPTZ y Tb-TPTZ son isomórficos, es decir, tienen la misma estructura cristalográfica, sugiriendo que el complejo bimetalico Tb/Eu-TPTZ tiene esencialmente la misma estructura, y una fórmula molecular  $Ln(TPTZ)(NO_3)_3(CH_3CN)$  ( $Ln = Tb^{3+}, Eu^{3+}$ )

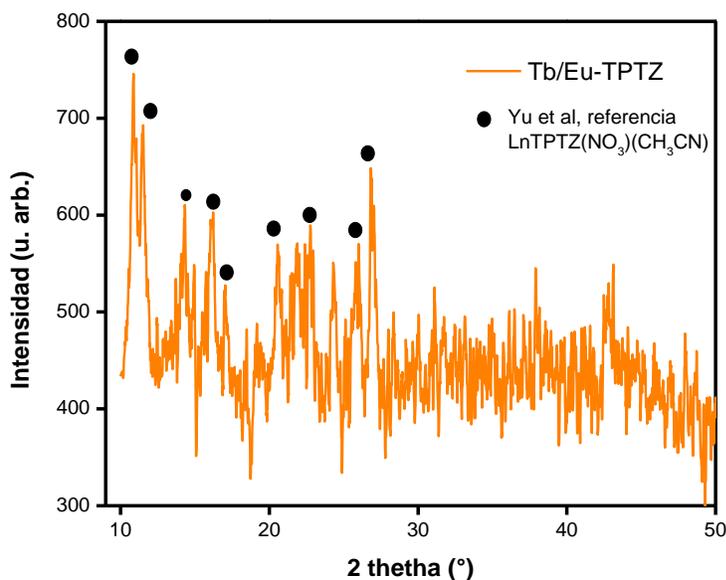


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X del complejo Tb/Eu-TPTZ. Los círculos negros indican algunas posiciones de los picos de difracción de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ reportados por Yu *et al* [62].

Considerando la gran similitud de los resultados de DRX reportados por Yu et al y los obtenidos en este trabajo, es posible esperar que el complejo Tb/Eu-TPTZ reportado aquí, pudiera tener una fórmula molecular similar a la reportada por Yu et al., esto es:  $\text{Ln}(\text{TPTZ})(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ). Para confirmar esta hipótesis, se estudió mediante análisis elemental y optimización de la geometría molecular.

#### 4.1.3. Análisis elemental del complejo Tb/Eu-TPTZ

El análisis elemental del complejo Tb/Eu-TPTZ se llevó a cabo en el laboratorio ALS en Tucson, Arizona. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores obtenidos del análisis elemental del complejo Tb/Eu-TPTZ

Elemento	% Encontrado	% Calculado
C	31.21	31.61
H	3	2.79
N	17.71	17.46
Eu	10.05	10.53
Tb	11.01	11.01

El oxígeno se obtuvo por diferencia de la suma de los elementos de la Tabla 2, con un valor de 27.02%. De acuerdo con el análisis elemental, este resultado coincide con el análisis calculado para la fórmula molecular  $[\text{EuTb}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)_2(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (calculado: C, 31.61; H, 2.79; N, 17.46; Eu, 10.53; Tb, 11.01). En esta fórmula molecular el metanol proviene del solvente utilizado en la síntesis, y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de las sales metálicas precursoras. Comparando con la fórmula molecular obtenida por Yu *et al* [62],  $\text{Ln}(\text{TPTZ})(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ), ambas fórmulas solo difieren en el solvente acetonitrilo y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Es importante destacar que la presencia de los grupos nitratos coordinados se evidencia en los espectros de IR mostrados en la Figura 12.

#### 4.1.4. Optimización de la geometría molecular

La geometría molecular del ligante TPTZ y de los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ se calcularon usando el software Gaussian 09, se optimizaron en fase gaseosa mediante el funcional de energía OPBE con una base 6-311 +G (d, p) establecida solo para átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Para los átomos Tb y Eu se empleó un potencial relativista de núcleo efectivo r (ECP) de 54 electrones para Tb y 52 electrones para Eu (ECP-54MWB y ECP-52MWB), junto con una base de valencia optimizada ( $7s^6p^5d$ )/[ $5s^4p^3d$ ]-GTO establecida en la paquetería de cálculo del software Gaussian para ambos lantánidos. En la Figura 16 se muestra la estructura optimizada para el ligante TPTZ la cual claramente muestra la estructura plana de la molécula. La comparación con la Figura 1 revela la estructura del ligante TPTZ con la representación de su anillo central de triazina y tres sustituyentes piridil que se les atribuyen a los tres sitios de coordinación.

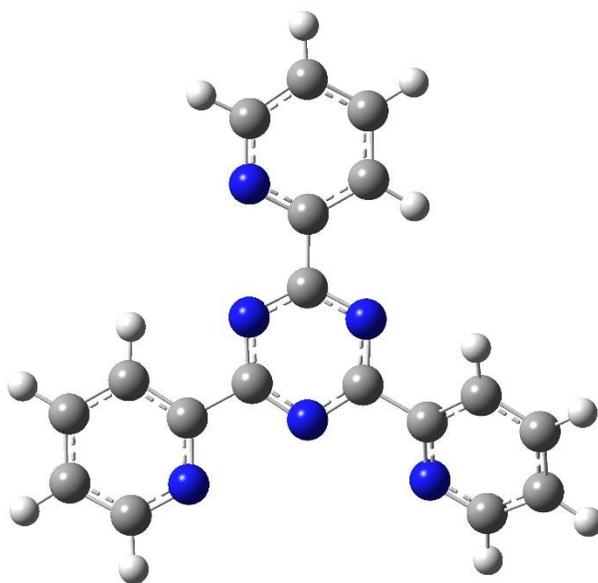


Figura 16. Estructura molecular optimizada del ligante orgánico TPTZ.

Las estructuras optimizadas de los complejos se presentan en la Figura 17. Se observa para ambos complejos, que los tres anillos aromáticos están ligeramente distorsionados de coplanaridad; además, el centro metálico (ya sea Tb o Eu) se coordina a través de átomos de nitrógeno de dos anillos de piridina (2.69 Å, N-Eu; 2.67 Å N-Tb) y el anillo central de triazina (2.57 Å, N-Tb;). Además, cada anión nitrato (molécula plana) está coordinada en forma

bidentada al lantánido central con dos átomos de oxígeno (2.47 Å, O-Tb; 2.50 Å, O-Eu). Estos valores geométricos indican un reordenamiento molecular similar entre el complejo Tb-TPTZ y Eu-TPTZ.

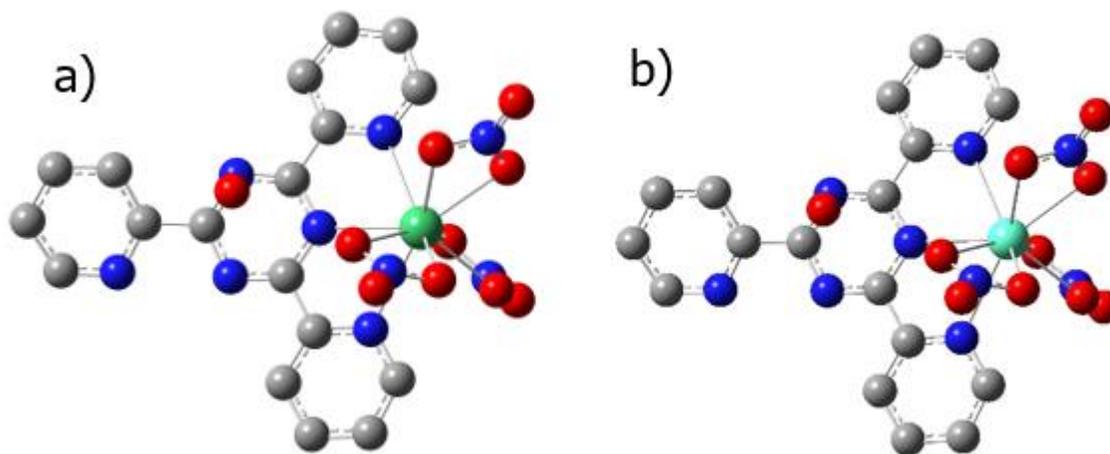


Figura 17. Estructuras moleculares optimizadas en fase gaseosa mediante el funcional de energía OPBE, a) representa Tb-TPTZ y b) Eu-TPTZ. La esfera verde indica al ion  $Tb^{3+}$  y la esfera cian al ion  $Eu^{3+}$ .

Los espectros teóricos de infrarrojo se obtuvieron de las estructuras moleculares optimizadas que se muestran en las figuras 16 y 17. En la Tabla 3 se presentan las principales frecuencias vibracionales de los anillos de triazina y piridina que componen los complejos lantánidos y se compara con las frecuencias de vibración teórica de la estructura optimizada del ligante TPTZ. Los resultados concuerdan con los espectros de IR experimentales mostrados en la Figura 12 donde las señales de las vibraciones C=N del ligante TPTZ se desplazan a longitudes de ondas mayores al formar los complejos con los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . De manera similar, las frecuencias de vibración de los iones nitratos coordinados se obtuvieron de las estructuras moleculares optimizadas Tb-TPTZ y Eu-TPTZ de la Figura 17. En la Tabla 4 se muestra los valores de los principales modos de vibración de los iones nitratos coordinados. Podemos observar que los valores teóricos tienen coincidencia con los espectros de IR experimentales obtenidos. Los valores de frecuencia para ambos complejos también son similares. Este resultado también reafirma que ambos complejos de lantánidos mantienen la misma geometría molecular.

Tabla 3. Frecuencias de vibración teóricas de los principales modos vibraciones de los anillos aromáticos del ligante TPTZ y de los complejos lantánidos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ.

Modos normales de vibración	TPTZ Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Eu-TPTZ Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tb-TPTZ Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
Estiramiento simétrico de anillo de piridina	1610 – 1611 1598 – 1604	1610–1629 1601–1607	1610–1630 1601–1607
Estiramiento asimétrico de anillo de triazina	1542 – 1558	1537 – 1579	1537 – 1580
Estiramiento asimétrico de anillo de triazina y piridina	1374 – 1390	1386 – 1402	1386 – 1402
Estiramiento asimétrico de anillo de piridina	1344 – 1357	1348 – 1364	1348 – 1364
Flexión simétrica entre N-C-N en el anillo de triazina	989	1008	1009
Flexión simétrica entre N-C-N en el anillo de triazina y piridina	983	1004	1004

Tabla 4. Frecuencias vibracionales de los modos normales del anión nitrato.

<b>Modos normales de vibración</b>	<b>Eu-TPTZ Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tb-TPTZ Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>
Estiramiento N=O	1609-1627	1610-1629
Estiramiento asimétrico N-O	1281-1305	1282-1307
Estiramiento simétrico de N-O	1059-1065	1059-1065
Desplazamiento fuera del plano N-O	818-823	819-823
Flexión simétrica O-N-O	748-755	750-757
Flexión asimétrica O-N-O	710-715	711-715

## 4.2 Análisis Térmico de los complejos en polvo

### 4.2.1 Caracterización por Análisis termogravimétrico (TGA)

El ligante TPTZ y los complejos obtenidos de Tb-TPTZ y Eu-TPTZ se analizaron mediante análisis termogravimétrico. En la Figura 18 se observa el termograma de degradación del ligante TPTZ (línea azul) y el complejo Eu-TPTZ (línea roja). El ligante TPTZ muestra una caída de degradación ubicada a 244 °C y 508 °C y en 525 °C una pérdida total de masa.

Por otra parte, el termograma del Eu-TPTZ (Figura 18, línea roja) muestra una degradación a 66 °C asociada al metanol utilizado como solvente en la reacción. La primera caída de degradación del complejo Eu-TPTZ ocurre a 376 °C, a diferencia del ligante TPTZ que la primera caída ocurre a 244 °C, eso se puede deber a la formación del enlace de coordinación entre el ligante y el ion Eu<sup>3+</sup>[63]. Una segunda caída de degradación ocurre a 470 °C, que a diferencia del termograma del ligante TPTZ (línea negra) no aparece, el cual puede atribuirse a la presencia de los grupos nitrato coordinantes en el complejo de Eu-TPTZ (discutido en la sección anterior), a partir de 525 °C el complejo no muestra degradación, manteniéndose constante en 25% hasta los 800 °C. Este porcentaje se atribuye al ion Eu<sup>3+</sup> presente.

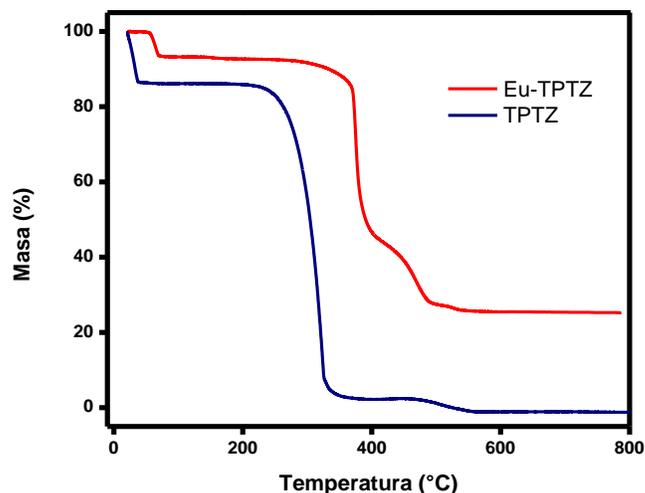


Figura 18. Termograma de degradación del ligante TPTZ y del complejo Eu-TPTZ.

El termograma correspondiente al complejo Tb-TPTZ en la Figura 19, de igual manera que en el complejo Eu-TPTZ, se observa una caída a 66 °C asociado al metanol utilizado como solvente en la síntesis. También es notorio el desplazamiento de la temperatura de degradación del ligante TPTZ, atribuido principalmente a la coordinación ligante-metal.

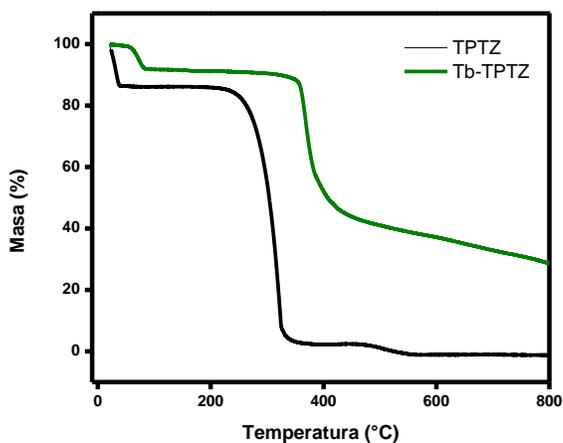


Figura 19. Termograma de degradación del ligante TPTZ y del complejo Tb-TPTZ

### 4.3 Análisis fotoluminiscente de los complejos en polvo

#### 4.3.1 Propiedades fotoluminiscentes a temperatura ambiente de los complejos *Eu-TPTZ* y *Tb-TPTZ*.

Es importante destacar que las emisiones de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se encuentran en la zona del espectro visible, lo que se puede visualizar como una emisión en el rojo para el  $\text{Eu}^{3+}$  y verde para el  $\text{Tb}^{3+}$ . Estas características de emisión hacen a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  muy atractivos y ampliamente estudiados como materiales luminiscentes para el desarrollo de diferentes aplicaciones.

Como parte de la caracterización fotoluminiscente de los complejos *Eu-TPTZ* y *Tb-TPTZ*, en primer lugar, se estudiaron los materiales precursores, tales como el ligante orgánico TPTZ y las sales metálicas, con el propósito de conocer las características luminiscentes de los materiales, previo a su síntesis y formación de los complejos metálicos.

##### 4.3.1.1 fotoluminiscencia del ligante orgánico TPTZ

El espectro de emisión con excitación en 350 nm y el espectro de excitación manteniendo fija la emisión en 490 nm del ligante orgánico TPTZ se muestra en la Figura 20. El espectro de emisión consiste en una banda ancha centrada a 490 nm, mientras que el espectro de excitación está formado por dos bandas con máximos alrededor de 275 nm y 350 nm. Como es ampliamente reportado en la literatura, el espectro de excitación del ligante TPTZ son típicamente reportados en el rango de 220-400 nm y han sido atribuidas a las transiciones  $\pi-\pi^*$  [64,65] del ligante. Así, en concordancia con estos resultados, en esta investigación, los espectros mostrados en esta figura se asumirán como debidos al ligante TPTZ.

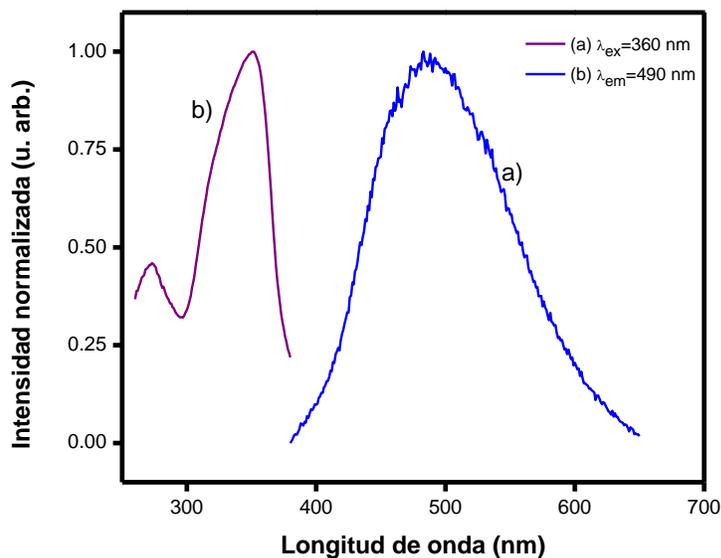


Figura 20. Espectros de emisión (a) y excitación (b) del ligante TPTZ, obtenidos en las longitudes de onda que se indican.

#### 4.3.2 Fotoluminiscencia de las sales de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

La Figura 21 muestra los espectros de emisión y excitación de la sal de  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  con excitación en 395 nm de la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7L_6$  y emisión de 615 nm correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  del ion  $Eu^{3+}$ . Al excitar la sal de  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  con 395 nm se observan las bandas características de emisión para el ion  $Eu^{3+}$  corresponden a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) que se localizan a 579, 590, 615, 650 y 690 nm responsables de la emisión en el color rojo. Estas transiciones han sido ampliamente reportadas en la literatura como específicas del ion  $Eu^{3+}$  [66].

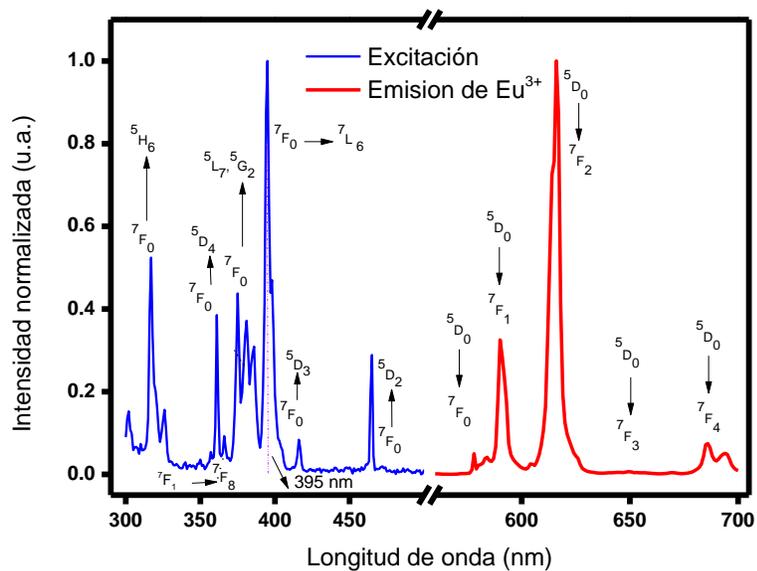


Figura 21. Espectros de emisión y excitación de la sal,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  obtenidos en las longitudes de onda que se indican.

Por otra parte, en la Figura 22 se observan espectros de emisión y excitación de la sal de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , donde se observan las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J= 6-3$ ) que se ubican a 489, 541, 584 y 621 nm al ser excitados a 379 nm correspondiente a la transición  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ , las cuales son responsables de la emisión en el verde del ion  $\text{Tb}^{3+}$ . Las transiciones del ion  $\text{Tb}^{3+}$  se encuentran bien reportadas por la literatura científica [17]

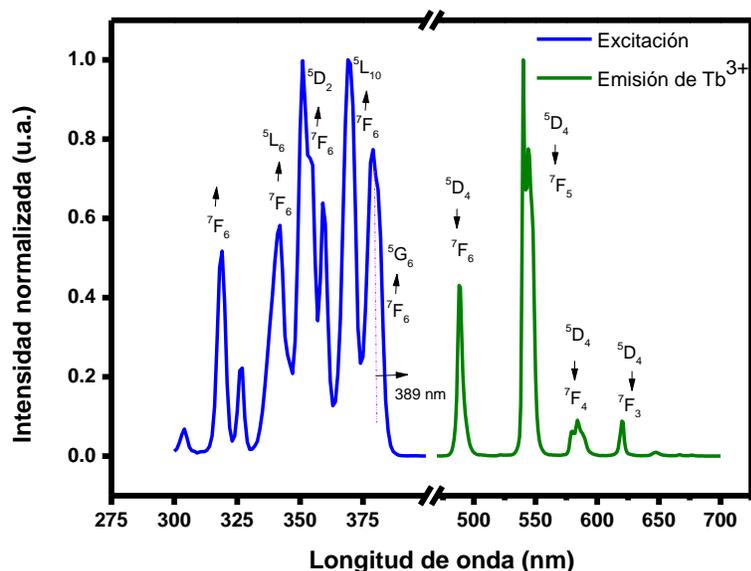


Figura 22. Espectros de emisión y excitación de la sal,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  obtenidos en las longitudes de onda que se indican.

#### 4.3.3. Espectros de excitación y emisión de los complejos en polvo $\text{Eu-TPTZ}$ y $\text{Tb-TPTZ}$ .

En la Figura 23 se observa el espectro de excitación de los polvos  $\text{Eu-TPTZ}$  y  $\text{Tb-TPTZ}$  al mantener la emisión fija a 615 y 542 nm respectivamente. Para ambas muestras se observa una banda ancha centrada en 350 nm y una banda pequeña a 400 nm. Este resultado nos da información que el proceso involucrado en la excitación (absorción) es prácticamente el mismo para cada ion ( $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ). Es importante destacar la ausencia de las líneas de excitación características para los iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  (como se mostraron en las Figuras 21 y 22), por lo que nos indica que el responsable de la absorción es el ligante TPTZ y no hay participación de las absorciones de los iones correspondientes.

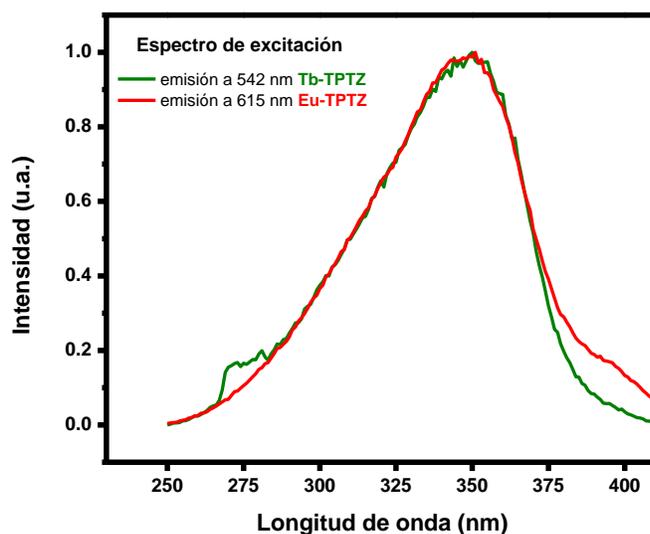


Figura 23. Espectros de excitación de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ, manteniendo fija la emisión correspondiente al ion lantánido.

En la Figura 24 se muestra la comparación del espectro de excitación del ligante TPTZ manteniéndose fija la emisión a 490 nm y de los complejos de Eu-TPTZ y Tb-TPTZ al mantenerse fijo 541 nm y 615 nm. En los tres casos se observa prácticamente la misma excitación situada en un máximo de 350 nm correspondientes a la transición  $\pi-\pi^*$  [64,65], por lo cual esta evidencia demuestra que el ligante TPTZ es responsable de la absorción de los complejos, y posteriormente, muy probablemente mediante un proceso de transferencia de energía, los iones lantánidos son los responsables de la emisión.

Esta hipótesis se fortalece si consideramos que en los modelos de transferencia de energía Förster y Dexter, para la existencia entre la transferencia de energía entre un ligante (donador) y los iones lantánidos (aceptor), debe haber una superposición del espectro de excitación del aceptor y el espectro de emisión del donador. Por lo que se tomó el espectro de emisión del ligante (ver Figura 20) y los espectros de excitación de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , que se muestran en la Figura 25 y 26.

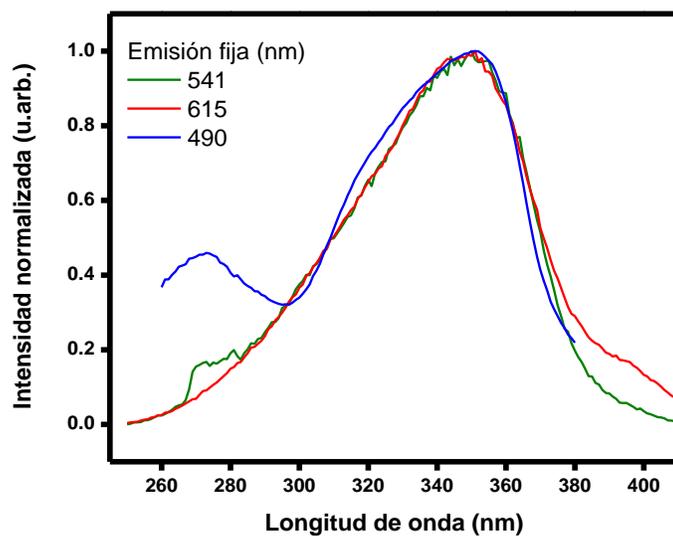


Figura 24. Espectros de excitación de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ manteniendo fija la emisión correspondiente al ion lantánido, en comparación con el espectro de excitación del ligante TPTZ fijo a 490 nm.

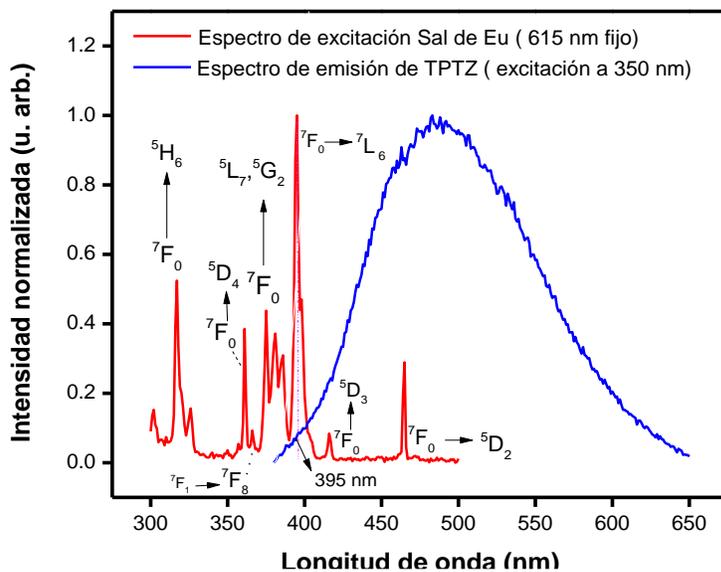


Figura 25. Espectro de excitación de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a longitud fija de 615 nm. En línea azul la emisión del ligante TPTZ a una longitud de excitación de 350 nm.

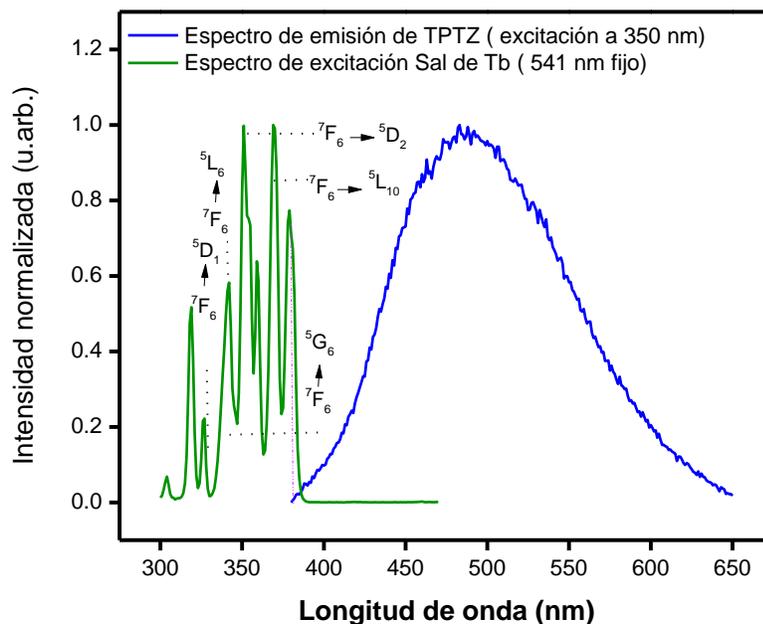


Figura 26. Espectro de excitación de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a longitud fija de 541 nm. En línea azul la emisión del ligante TPTZ a una longitud de excitación de 350 nm.

Es notable la superposición entre la banda de emisión del ligante TPTZ y las bandas de excitación correspondientes a las transiciones  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , el cual favorecería el fenómeno de transferencia de energía ligante al ion metálico. De manera similar ocurre para el ion  $\text{Tb}^{3+}$  se observa una superposición entre la emisión del ligante TPTZ y una banda de excitación correspondiente a la transición  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ . Así, esta superposición podría indicar un probable fenómeno de transferencia de energía entre el ligante TPTZ al formar un compuesto de coordinación con los iones Eu y Tb.

Por otra parte, los espectros de emisión de las muestras Eu-TPTZ y Tb-TPTZ se obtuvieron al excitar a 350 nm dado que fue el máximo de excitación (ver Figura 24). En la Figura 27 se pueden apreciar las bandas de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  localizadas a 579, 590, 615, 649 y 689 nm correspondientes a las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=0-4$ ). Nótese que no hay evidencia de la emisión correspondiente al ligante TPTZ.

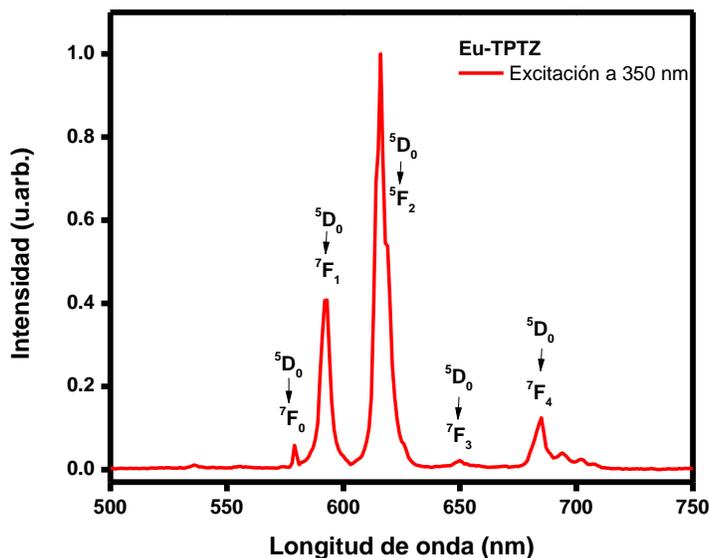


Figura 27. Espectro de emisión del complejo Eu-TPTZ al ser excitado en 350 nm.

De igual manera para el complejo Tb-TPTZ se muestra el espectro de emisión característico del ion  $Tb^{3+}$  (ver Figura 28) con emisiones en 489 ,541, 584, 621 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J= 6-3$ ). De manera similar que en el espectro de emisión del complejo Tb-TPTZ, no se aprecia la emisión correspondiente al ligante, por lo que se sugiere que el proceso de absorción corresponde al ligante TPTZ y la emisión al ion lantánido. Es decir, ocurre un proceso de transferencia de energía muy eficiente del ligante TPTZ al ion lantánido ( $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ ). Basados en los resultados anteriores, se construyó un diagrama de energía adaptado para los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ que se muestra en la Figura 29. Las energías de los niveles singlete y triplete del lígate TPTZ se encuentran alrededor de  $25,160\text{ cm}^{-1}$  y  $21,277\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [14,16]. Si consideramos que el nivel  ${}^5D_4$  del ion  $Tb^{3+}$  ( $20,500\text{ cm}^{-1}$ ) [17] y el nivel  ${}^5D_0$  del ion  $Eu^{3+}$  ( $17,250\text{ cm}^{-1}$ ) [16], entonces es posible observar que se cumplen las reglas empíricas de Reinhoudt y Latva [67,68] que establecen que para una diferencia de energía entre  $2000$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  entre el estado triplete del ligante y el estado excitado del ion lantánido, el proceso de transferencia de energía ligante-metal se vuelve factible[69].

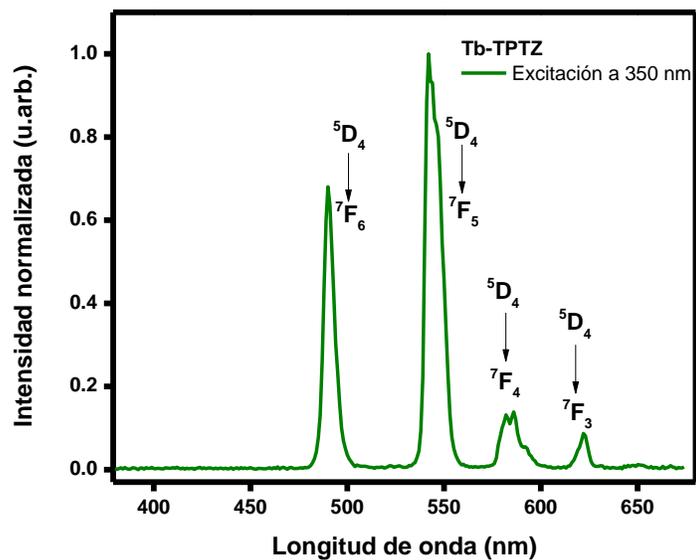


Figura 28. Espectro de emisión del complejo Tb-TPTZ al ser excitado en 350 nm.

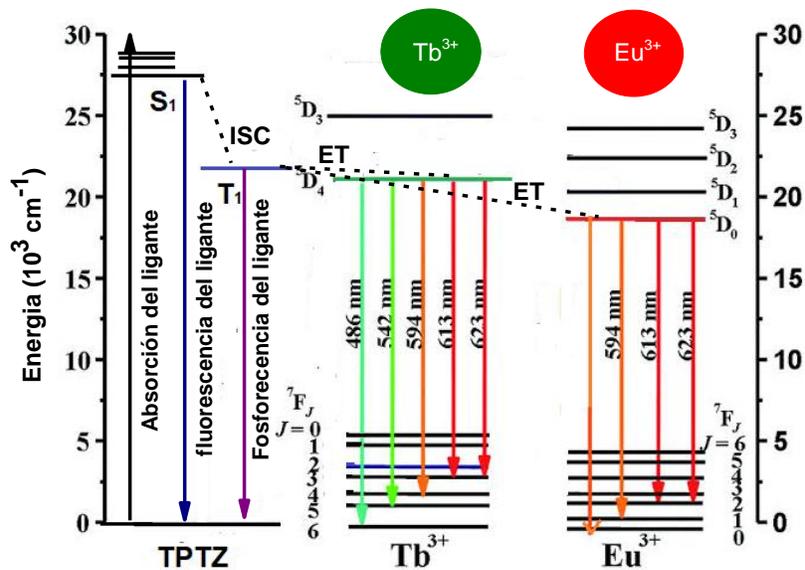


Figura 29. Diagrama de Jablonsky adaptado al complejo ligante-metal para ilustrar el proceso de transferencia de energía entre el ligante TPTZ y los iones de Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>.

#### 4.3.4 Análisis de tiempos de decaimiento y rendimiento cuántico.

El tiempo de vida ( $\tau$ ) y el rendimiento cuántico son dos parámetros fotofísicos importantes en el estudio de los materiales luminiscentes. Para los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ se determinaron ambos parámetros.

Los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ se analizaron por espectroscopia de tiempo de decaimiento (tiempo de vida). Dado los resultados de excitación y emisión se utilizó una excitación de 350 nm, mientras que se mantuvo fija la emisión a 541 nm y 615 nm correspondiente a los estados  $^5D_0$  para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  y  $^5D_4$  para ion  $\text{Tb}^{3+}$ . En la Figura 30 se muestra el decaimiento de los estados  $^5D_4$  y  $^5D_0$  para los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ. Es posible observar que las curvas de decaimiento no se ajustan a un comportamiento exponencial, por lo que se determinó el tiempo de vida promedio de acuerdo con la ecuación [70]:

$$\tau_{avg} = \int \frac{t I(t) dt}{I(t) dt} \quad [4.1]$$

El tiempo promedio obtenido para el estado  $^5D_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $^5D_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$  son 0.83 ms y 1.77, respectivamente. La transición desde el nivel  $^5D_0$  en este caso es más permitida en comparación con la transición desde el nivel  $^5D_4$  debido a un menor tiempo de vida media [58].

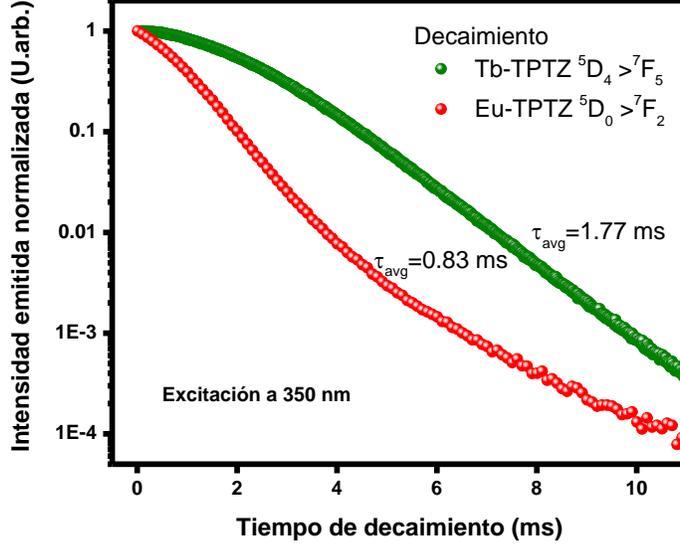


Figura 30. Decaimiento temporal en los complejos Tb-TPTZ y Eu-TPTZ en los estados excitados, como se indica.

El rendimiento cuántico se determinó asumiendo que solo los procesos radiativos y no radiativos son los únicos procesos involucrados en la despoblación del estado  ${}^5D_0$  y  ${}^5D_4$  de acuerdo con los espectros de emisión (Figura 27 y 28) y tiempos de vidas del ion  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Se determinó el rendimiento cuántico mediante ecuaciones [2.3], [2.4] y [2.5] y los valores de los procesos radiativo  $A_R$  y no radiativo  $A_{NR}$ . Ar se puede calcular de la siguiente manera:

$$A_r = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} \quad [4.2]$$

Donde  $A_{0J}$  representa las transiciones radiativas para la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) de iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=6-3$ ) [16].  $A_{0J}$  se puede calcular como:

$$A_{0J} = A_{01} \left( \frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left( \frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad [4.3]$$

$A_{01}$  es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein para las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ . El valor de  $A_{01}$  es  $\sim 50 \text{ s}^{-1}$  [66] para la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y  $57.5 \text{ s}^{-1}$  para  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ , y puede considerarse como una referencia para todo el espectro [16,71-73].  $I_{0J}$  es la intensidad integrada para cada de la transición con centros de energía  $\nu_{0J}$  ( $\nu_{0J} = 1 / \lambda_J$ ). Los

procesos radiativos  $A_R$  y no radiativos  $A_{NR}$  se pueden relacionar con el tiempo de vida  $\tau$ , mediante la ecuación [2.3], es decir:

$$A_{Total} = \frac{1}{\tau} = A_R + A_{NR}$$

la Tabla 5 resume los resultados obtenidos.

Tabla 5. Tiempos de vida y rendimiento cuántico de los complejos Eu-TPTZ y Tb-TPTZ

Complejo	Nivel	$A_r$	$A_{nr}$	$\tau$ (ms)	$\Phi$ (%)
Tb-TPTZ	$^5D_4$	202	603	1.77	38
Eu-TPTZ	$^5D_0$	243	906	0.83	18

El complejo Tb-TPTZ muestra un mayor rendimiento cuántico que el complejo Eu-TPTZ, lo que nos indica que el complejo Tb-TPTZ posee canales de activación y/o proceso de transferencia de energía más eficientes.

#### 4.3.5 Caracterización fotoluminiscente del complejo Tb/Eu-TPTZ

El complejo Tb/Eu-TPTZ se caracterizó mediante fotoluminiscencia de igual forma que los complejos individuales. Se determinó su espectro de emisión, excitación, tiempo de vida media, rendimiento cuántico y la posible transferencia de energía entre el estado  $^5D_4$  al  $^5D_0$ .

El espectro de emisión del complejo Tb/Eu-TPTZ se obtuvo al excitar con una longitud de onda de 350 nm, debido a que los complejos individuales de Tb-TPTZ y Eu-TPTZ presentan un máximo de excitación a esa longitud de onda atribuida al ligante TPTZ. De acuerdo con la Figura 31 el espectro de emisión consiste en la mezcla de las emisiones individuales de los iones de Tb y Eu localizadas en 489, 541 y 584 nm, correspondientes a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (J= 6-3) de los iones de  $Tb^{3+}$ , y las bandas de emisión a 579, 590, 615, 649 y 689 nm correspondientes a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J= 0-4) correspondientes al ion  $Eu^{3+}$ . Este resultado sugiere que los iones de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  se coordinan al ligante en sitios independientes y ambas emisiones de los iones confirman la existencia de la mezcla de ambos complejos. Es importante destacar que esta propiedad de mezclado de las emisiones permite modular el color de la emisión del complejo mediante el control de la concentración de los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . En este trabajo de tesis, solo está enfocado a la mezcla equimolar

de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ .

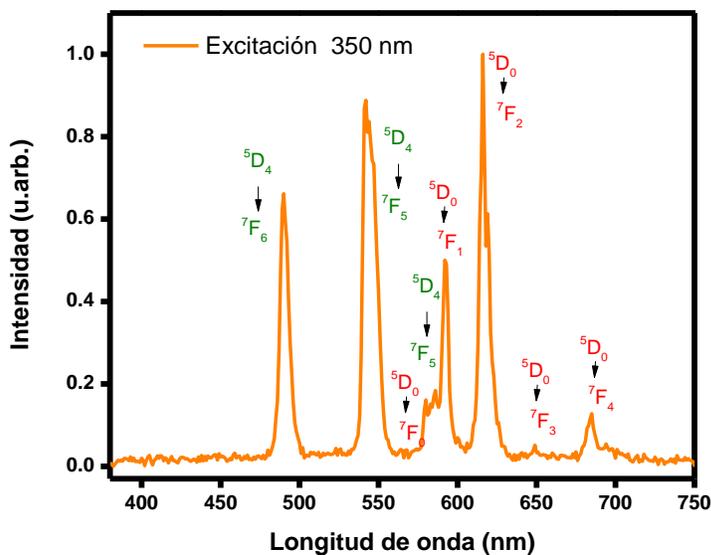


Figura 31. Espectro de emisión del complejo Tb/Eu-TPTZ al ser excitado a 350 nm.

Para las emisiones más intensas localizadas en 542 nm y 615 nm correspondientes al ion  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  respectivamente, se determinó su espectro de excitación para intentar conocer el origen de su emisión. En la Figura 32 se muestran los máximos de excitación obtenidos para ambas emisiones, donde es importante destacar la similitud entre ambos, con un máximo de excitación a 350 nm, por lo que el responsable de absorción para ambos casos sigue siendo el ligante TPTZ, y por un proceso de transferencia de energía del ligante TPTZ hacia los estados  ${}^5D_4$  y  ${}^5D_0$  se produce la emisión de los estados emisores de los lantánidos.

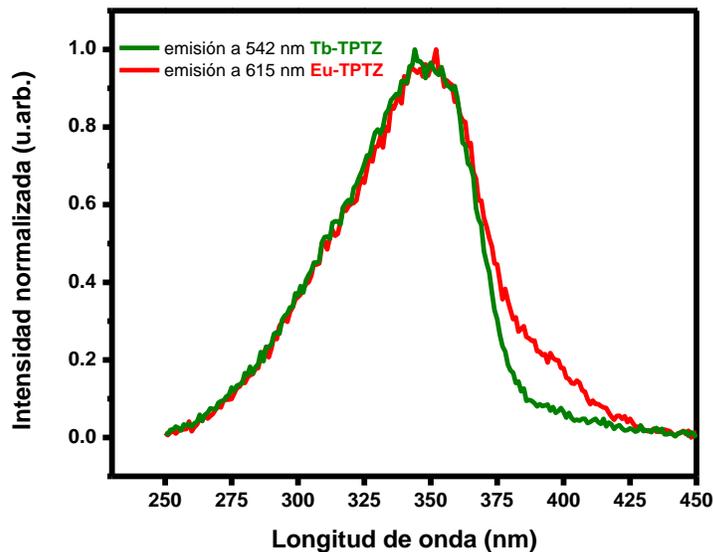


Figura 32. Espectros de excitación del complejo Tb/Eu-TPTZ para una longitud de onda de emisión fija en 542 nm de los iones de  $Tb^{3+}$  (línea verde) y en 615 nm para los iones de  $Eu^{3+}$  (línea roja).

Continuando con la caracterización luminiscente, se determinaron los tiempos de vida de los estados  ${}^5D_4$  y  ${}^5D_0$  a través de las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  del complejo Tb/Eu-TPTZ. Las condiciones de medición se realizaron con luz de excitación en 350 nm manteniendo la emisión a 542 nm y 615 nm. En la Figura 33 se muestran las curvas de decaimiento de los estados  ${}^5D_4$  y  ${}^5D_0$ . Para la transición  ${}^5D_4$  se obtuvo un tiempo de decaimiento promedio de 0.78 ms, que en comparación con el complejo Tb-TPTZ es mucho menor (1.77 ms). Sin embargo, la transición  ${}^5D_0$  presentó un tiempo de decaimiento promedio de 0.83 ms, el mismo valor que en la muestra Eu-TPTZ.

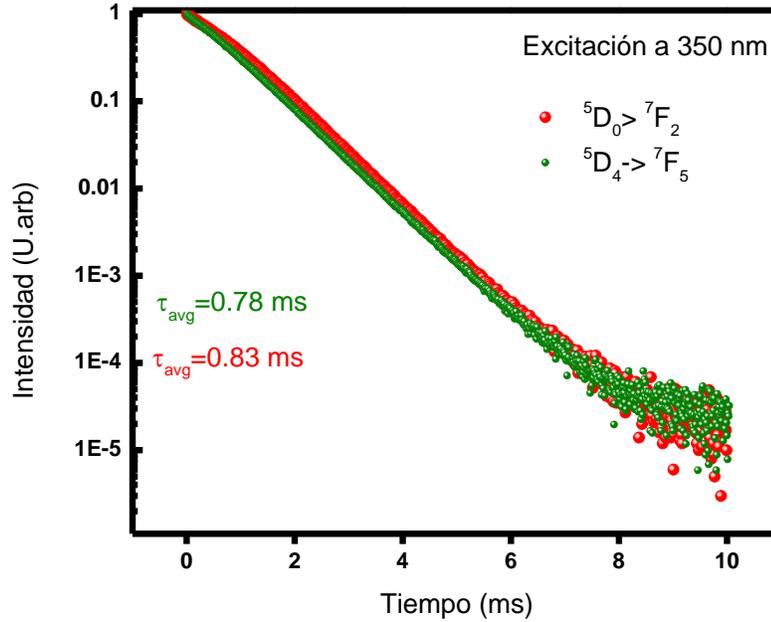


Figura 33. Tiempo de vida de los estados excitados  $^5D_4$  y  $^5D_0$  en el complejo Tb/Eu-TPTZ.

Si consideramos que el nivel  $^5D_4$  del ion  $Tb^{3+}$  se encuentra en  $20,500\text{ cm}^{-1}$  y el nivel  $^5D_0$  del ion  $Eu^{3+}$  a  $17,250\text{ cm}^{-1}$  y el cambio de los tiempos de vida, esto evidencia que existe una transferencia de energía del Tb al Eu en el complejo Tb/Eu-TPTZ[74]. Se determinó el porcentaje de transferencia de energía de  $Tb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$  mediante la siguiente ecuación [74,75]

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{Tb}}{\tau_{Tb^0}} \quad [4.4]$$

Donde  $\eta$  representa el porcentaje de transferencia de energía,  $\tau_{Tb}$  el tiempo de vida de  $Tb^{3+}$  en presencia de Eu y  $\tau_{Tb^0}$  en ausencia del ion Eu. Con los valores mostrados en Figura 30 y Figura 33, el porcentaje de transferencia de energía del ion Tb al ion Eu en el complejo Tb/Eu-TPTZ es de 56%. La transferencia de energía  $\eta$  se asocia a la cercanía entre el donador y aceptor. La distancia crítica para la transferencia de energía es de  $5\text{ \AA}$  [76]. Si el donador (Tb) y aceptor (Eu) se encuentran distancias menores de  $5\text{ \AA}$ , la transferencia de energía puede ocurrir, esto también se ve reflejado en la disminución de los tiempos de vida por parte del ion  $Tb^{3+}$  al activarse procesos no radiativos. Al aumentar la distancia crítica entre Tb y Eu en un sistema, la tasa de transferencia de energía tiende a disminuir[75,76].

El rendimiento cuántico  $\Phi$  del complejo Tb/Eu-TPTZ se determinó a partir de su espectro de emisión (Figura 31) y los tiempos de vida media (Figura 33), mediante el procedimiento utilizado en la sección anterior, utilizando las ecuaciones [2.3, 4.2 y 4.3]. En la Tabla 6 se muestran los rendimientos cuánticos de los niveles  $^5D_4$  y  $^5D_0$ . El nivel  $^5D_4$  en el complejo Tb/Eu-TPTZ muestra una disminución bastante notoria en el rendimiento cuántico respecto al nivel  $^5D_4$  del Tb-TPTZ, de misma manera en el tiempo de vida media. Este comportamiento se puede asociar con la transferencia de energía entre el nivel  $^5D_4$  del ion  $Tb^{3+}$  al nivel  $^5D_0$  del ion  $Eu^{3+}$ .

Tabla 6. Tiempos de vida y rendimiento cuántico del complejo Tb/Eu-TPTZ.

Tb/Eu-TPTZ	Nivel	$\tau$ (ms)	$\Phi$ (%)
	$^5D_4$	0.78	16
	$^5D_0$	0.83	20

# CAPÍTULO V: Diseño y Caracterización de Películas Híbridas Luminiscentes

En este capítulo se presenta el diseño las películas híbridas transparentes basadas en el polímero PMMA y los complejos lantánidos en polvo descritos en el capítulo IV. Se analizarán sus propiedades luminiscentes, su comparación con los materiales en polvo, así como la posible interacción entre el polímero PMMA y los complejos lantánidos.

## 5.1 Estudio de las Películas Transparentes de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

La respuesta fotoluminiscente de los complejos en polvo de Tb-TPTZ, Eu-TPTZ y Tb/Eu-TPTZ que se han estudiado previamente presentan excelentes propiedades luminiscentes. Sin embargo, debido a la dificultad del manejo de estos materiales y con el propósito de aprovechar estas propiedades en potenciales aplicaciones tecnológicas modernas, los complejos en polvo se incorporaron en una matriz polimérica de PMMA, por lo que en este capítulo se presentarán los resultados de las caracterizaciones de estabilidad térmica, espectroscopia de IR, absorción óptica y de fotoluminiscencia realizadas a las películas híbridas transparentes de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

### 5.1.1. Estabilidad Térmica de las Películas Híbridas

La película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA se analizó por TGA, con el objetivo de observar cambios en las propiedades térmicas del PMMA al incorporarse el complejo lantánido. En la Figura 44 se observa el termograma de degradación de PMMA (línea negra), y la película (Eu-TPTZ)PMMA (línea roja). El PMMA muestra una sola caída de degradación ubicada a 342 °C, donde a 400 °C la degradación del polímero es total. Mientras tanto, el termograma de la película (Eu-TPTZ)PMMA muestra una caída de degradación a 356 °C. La diferencia entre la caída de degradación del PMMA y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA, se debe esencialmente a la presencia del complejo. También hay una

diferencia entre 150 y 300 °C, que podría asociarse al DMF utilizado como solvente en la fabricación de las películas híbridas.

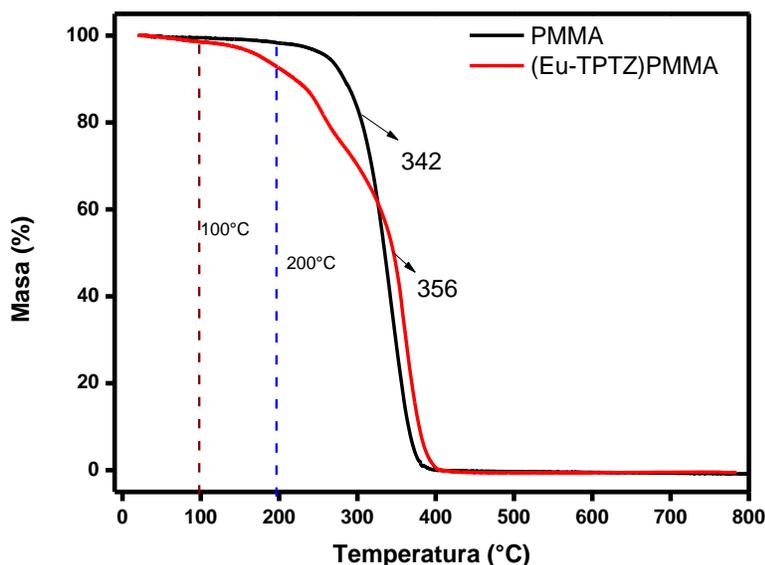


Figura 34. Termograma de degradación del PMMA y película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA

Otro punto importante para destacar es el porcentaje de degradación de la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA a ciertas temperaturas, esto para aplicaciones que en un momento se deseen proponer. La película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA tiene una degradación del 1.5% en masa a 100 °C, mientras que a 200 °C tiene una degradación del 7%. Si lo comparamos con el PMMA que a 200 °C solamente se degrada 2%, esto podría deberse a remanentes del solvente DMF, que podría eliminarse con un tratamiento de secado adecuado. Es decir, las películas híbridas podrían ser utilizadas en aplicaciones a temperatura ambiente, incluso hasta los 200 °C.

### 5.1.2. Espectroscopia Infrarrojo (IR) de las Películas de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

Con el propósito de observar una posible interacción entre el polímero y los complejos lantánidos inmerso en la matriz de PMMA, se realizaron medidas de IR en de las películas. Estos experimentos obedecen a que el PMMA en su estructura molecular cuenta con un grupo funcional carbonilo (C=O) [77], dónde el oxígeno al contar con pares de electrones disponibles podría formar un enlace de coordinación con los iones metálicos que conforma el complejo. En la Figura 35 se observa la estructura molecular del metacrilato de metilo, monómero que conforma al PMMA.

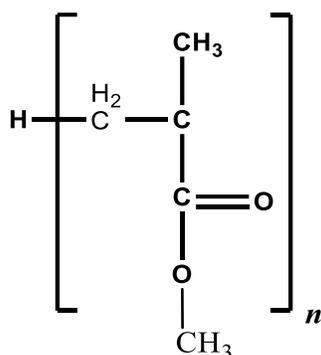


Figura 35. Estructura molecular del metacrilato de metilo que conforma al PMMA

Los espectros de IR del PMMA y de las películas híbridas de (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se muestran en la Figura 36. La línea negra corresponde al espectro del PMMA y muestra las vibraciones asociadas al PMMA reportadas en la literatura [78,79]. Como es bien conocido, la banda de absorción localizada a  $1722\text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo carbonilo del PMMA y, como se observa en la Figura, ninguna otra banda presenta algún corrimiento que indique alguna interacción entre la matriz polimérica y los complejos lantánidos. De hecho, en todos los espectros de la Figura 35, las vibraciones observadas corresponden al polímero PMMA, lo que sugiere que no hay vibraciones que puedan ser asociadas a los complejos lantánidos.

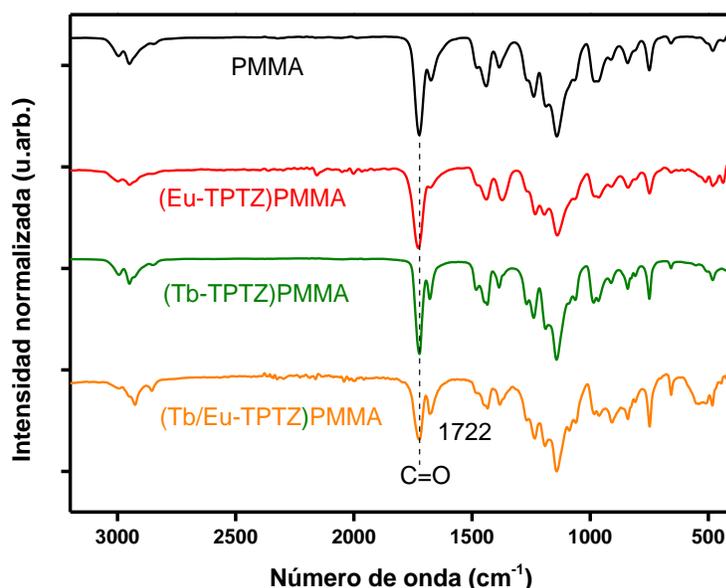


Figura 36. Espectros de IR del PMMA y las películas híbridas de (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

Sin embargo, debido a la baja concentración de los complejos utilizada en la síntesis de los materiales híbridos, estos resultados no se pueden considerar como definitivos para indicar la inexistencia de alguna interacción entre el polímero y los complejos lantánidos. En las siguientes secciones se presentan resultados obtenidos con diferentes técnicas de caracterización, incluyendo las propiedades luminiscentes de las películas híbridas, y los resultados se analizarán y se compararán las notables diferencias entre los complejos en polvo y las películas híbridas.

### 5.1.3. Caracterización por Absorción Óptica de las Películas (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

Las películas híbridas de (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se caracterizaron por transmitancia, y los resultados se compararon con el espectro de PMMA, como se puede apreciar en la Figura 37. Para PMMA (línea negra) el espectro de transmitancia muestra una transparencia alrededor de 92% en la zona visible del

espectro electromagnético para caer abruptamente a cero para longitudes de onda alrededor de 230-250 nm. Cabe destacar, que el PMMA es de los polímeros más transparentes reportados en la literatura[18].

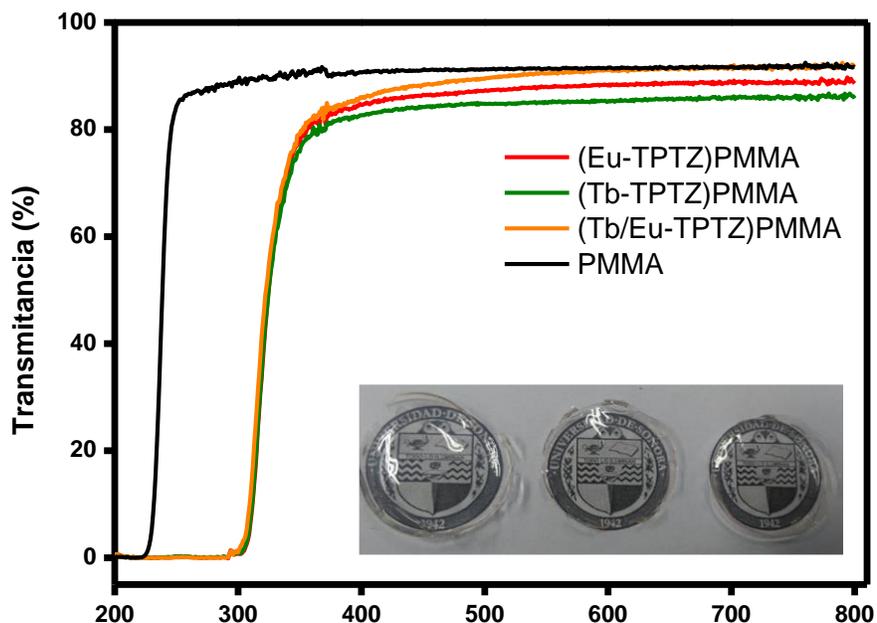


Figura 37. Espectros de transmittancia de la película de PMMA con los diferentes complejos sintetizados. En línea color negra se muestra el espectro de transmittancia del PMMA puro. En recuadro inferior derecho se muestran el aspecto físico de las películas híbridas transparentes.

De manera similar, las películas de (Eu-TPTZ)PMMA, (Tb-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se muestran en la misma Figura, donde se aprecia que la incorporación del complejo en el PMMA, produce una ligera disminución de la transparencia, principalmente para el complejo de Tb, disminuyendo a 85% de la transmisión en la zona del visible del espectro electromagnético, y como en el caso del PMMA, estos materiales híbridos también muestran una fuerte absorción, ahora para longitudes de onda menores a 330 nm. Evidentemente, esta fuerte absorción se puede atribuir a la presencia de los complejos lantánidos, más concretamente al ligante TPTZ, el cual presenta una fuerte absorción en esa región del espectro, donde la absorción del ion metálico no se manifiesta apreciablemente,

como se discutió previamente en la sección 4.1. En la parte inferior derecha de la Figura 37 se presenta una fotografía donde se muestra la transparencia típica de las películas híbridas.

#### 5.1.4. Fotoluminiscencia de las Películas (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

Las películas híbridas transparentes de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se analizaron mediante Espectroscopía de Fluorescencia, al igual que los complejos lantánidos obtenidos en forma de polvo. Los espectros de excitación se obtuvieron al mantener fija la emisión en 542 nm correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  del ion  $Tb^{3+}$  en la película (Tb-TPTZ)PMMA, en 615 nm de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del ion  $Eu^{3+}$  de la película (Tb-TPTZ)PMMA, y en el caso de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se seleccionó la emisión fija a 542 nm.

En la Figura 38(A) se muestran que los espectros de excitación de las películas (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, donde se aprecian que la banda de excitación se localiza a 310 nm para todos los casos. En la Figura 38(B) se muestran los espectros de emisión para las tres películas híbridas transparentes al ser excitadas a una longitud de onda de 310 nm. Para la película (Tb-TPTZ)PMMA se observan las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J= 6-3$ ) de los iones de  $Tb^{3+}$  que se ubican en 489, 541, 584 y 621 nm, mientras que para la película (Eu-TPTZ)PMMA aparecen las transiciones de los iones de  $Eu^{3+}$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J= 0-4$ ) localizadas en 579, 590, 615, 649 y 689 nm. En el caso de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, la emisión consiste en una mezcla de estas mismas emisiones asociadas a los iones lantánidos  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . En la parte inferior izquierda de cada espectro de emisión (Figura 38(B)) se presenta una fotografía que muestra el color que adquiere cada película híbrida transparente de la figura 37 al ser excitada con 310 nm.

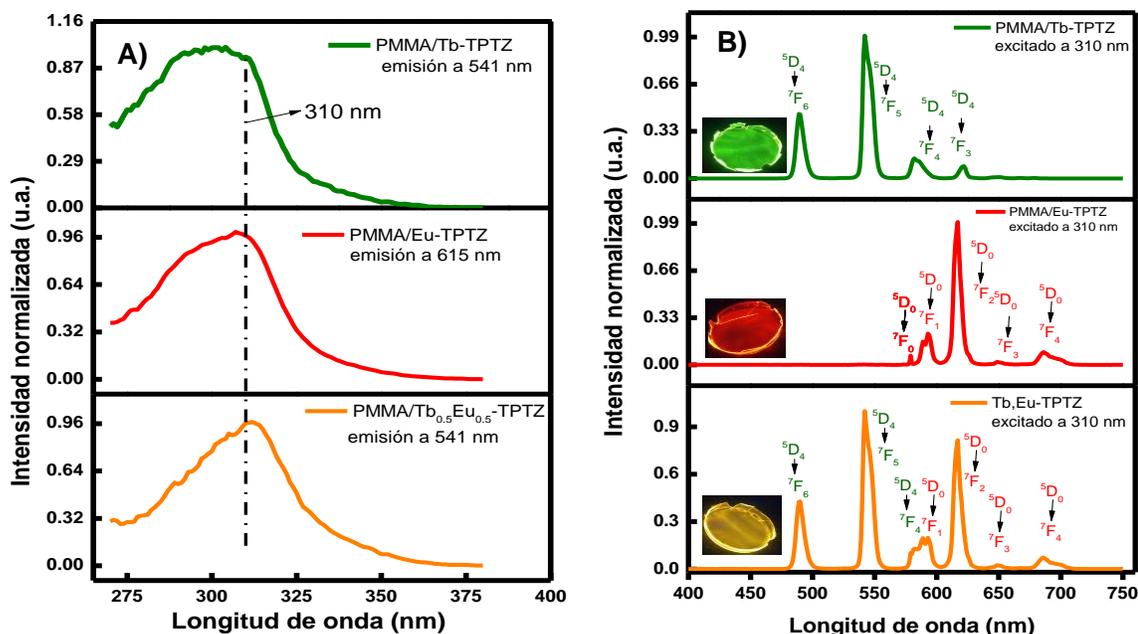


Figura 38. Espectros de excitación (A) de las películas de las (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, manteniendo fija la emisión correspondiente al ion lantánido y espectros de emisión (B) a una longitud fija excitación de 310 nm.

Es importante resaltar que en los espectros de emisión de las 3 películas no presentan líneas de excitación características para los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , ni la aparición de otras bandas de emisión que pudieran asociarse a la matriz de PMMA, sin embargo, para la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, es notorio el cambio de la relación de intensidades de las banda de excitación de las películas híbridas en comparación con la banda de excitación de los complejos lantánidos en polvo (ver Figura 24) lo que puede sugerir una interacción entre el lantánido y el PMMA.

Se determinaron los tiempos de vida media para los estados  $^5D_4$  de las películas híbridas de (Tb-TPTZ)PMMA y  $^5D_0$  de las películas de (Eu-TPTZ)PMMA y de ambos estados para la película de (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. Para estos experimentos se utilizó una luz de excitación de 310 nm, mientras que se mantuvo fija la emisión en 541 nm para la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  de  $Tb^{3+}$  y 615 nm para la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$  del ion de  $Eu^{3+}$ . En el caso de la

película dinuclear de (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se determinaron los tiempos de vida media de los mismos estados  $^5D_4$  y  $^5D_0$  de ambas emisiones en 541 y 615 nm, respectivamente. Para la determinación de los valores promedio de los tiempos de vida se utilizó la ecuación 4.1 que se presenta en la sección 4.3.4

La Figura 39 muestra las curvas de decaimiento para las películas de (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA para los estados  $^5D_4$  y  $^5D_0$ , como se discute en el párrafo anterior. Para el caso del estado  $^5D_4$  se determina un valor promedio para el tiempo de decaimiento de 1.27 ms para  $Tb^{3+}$ , y 1.04 ms para  $Eu^{3+}$ . Por otra parte, las curvas de decaimiento para la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se observan en las Figura 40, donde se determinó un valor de 1.2 ms para el  $Tb^{3+}$  y 1.07 ms para  $Eu^{3+}$ .

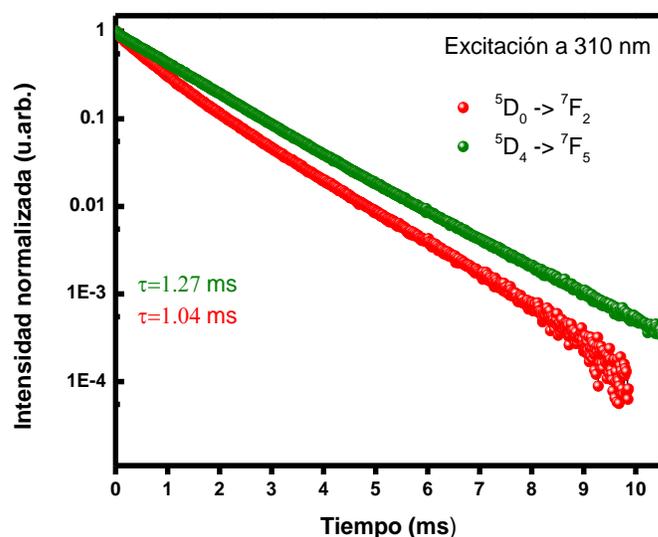


Figura 39. Decaimiento temporal de las películas híbridas de (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA en los estados excitados correspondientes a  $^5D_4$  y  $^5D_0$ .

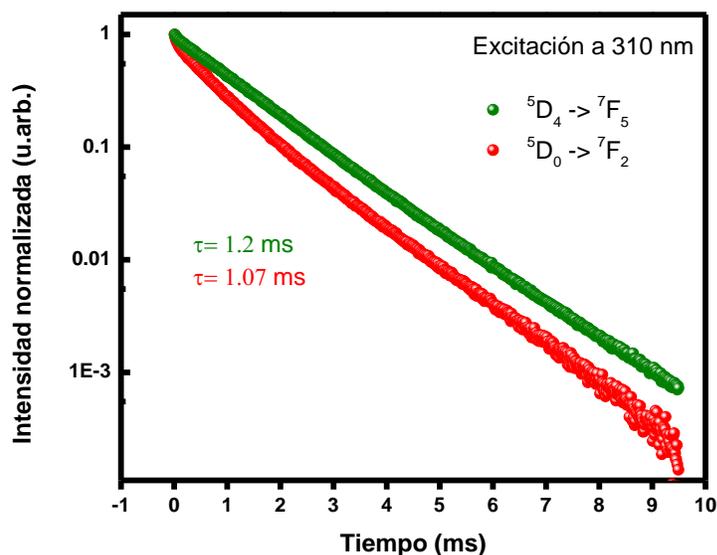


Figura 40. Decaimiento temporal de la película híbrida de (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en los estados excitados correspondientes a  $^5D_4$  y  $^5D_0$ .

Es notable que los tiempos de decaimiento de los estados  $^5D_4$  y  $^5D_0$  de las películas híbridas (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA son similares al presentado por los niveles  $^5D_4$  y  $^5D_0$  en la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. Utilizando la ecuación 4.4 (sección 4.3.5) para determinar la transferencia de energía entre el estado  $^5D_4$  del ion  $Tb^{3+}$  al estado  $^5D_0$  del ion  $Eu^{3+}$ , se obtuvo un valor cercano a 0. Por lo que, es posible afirmar que la transferencia de energía en el complejo (Tb/Eu-TPTZ)PMMA es muy ineficiente, en comparación con el complejo Tb/Eu-TPTZ en polvo con un valor a 56%. Esto se puede deber a que la distancia es mucho más grande entre los iones Tb y Eu dentro del PMMA en comparación al complejo en polvo Tb/Eu-TPTZ.

Otro aspecto importante es el cambio de los valores de los tiempos de vida media entre los complejos lantánidos en polvo, y las películas híbridas. En la Tabla 7 se resumen los tiempos de vida obtenidos en los sistemas estudiados en este trabajo.

Tabla 7. Resumen de los tiempos de decaimiento presentados en esta sección.

Muestra	Excitación (nm)	$^5D_4$ (ms)	$^5D_0$ (ms)
Tb-TPTZ	350	1.77	-
Eu-TPTZ	350	-	0.83
Tb/Eu-TPTZ	350	0.78	0.83
(Tb-TPTZ)PMMA	310	1.27	-
(Eu-TPTZ)PMMA	310	-	1.04
(Tb/Eu-TPTZ)PMMA	310	1.2	1.07

Los tiempos de vida obtenidos en estos experimentos indican que, al momento de incorporar los complejos lantánidos dentro de la matriz de PMMA, el ambiente químico de los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  se modifican. Esto debido a que el tiempo de vida es un parámetro que se modifica por factores externos, como ejemplo un cambio en la estructura. Además, si observamos los cambios en los espectros de excitación entre los complejos lantánidos en polvo y las películas híbridas, la matriz de PMMA no sólo funciona como soporte, sino que también es posible que intervenga en los procesos luminiscentes. En la sección 5.2 la posible interacción entre el polímero y los complejos será analizada.

El rendimiento cuántico de las películas (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA se obtuvieron a partir de los datos experimentales de emisión y tiempos de vida, mediante el cálculo de sus procesos radiativos y no radiativos, utilizando las ecuaciones [2.3, 4.2, 4.3]. En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos para las películas híbridas de Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

Tabla 8. Rendimiento cuántico de las películas híbridas (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

Película híbrida	Nivel	$\Phi$ (%)
(Tb-TPTZ)PMMA	$^5D_4$	38
(Eu-TPTZ)PMMA	$^5D_0$	30
(Tb/Eu-TPTZ)PMMA.	$^5D_4$	33
	$^5D_0$	21

## 5.2. Interacción Polímero-Complejo Lantánido

Diversos estudios en la literatura han sido realizados para demostrar la interacción entre el PMMA y el ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Maoying Li y colaboradores en 2011 [80] estudiaron compósitos de PMMA con iones  $\text{Eu}^{3+}$  y entre sus resultados mencionan la interacción entre el grupo carbonilo del PMMA y el ion  $\text{Eu}^{3+}$ . En estos sistemas el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se encontraba inmerso dentro del PMMA en forma de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a concentraciones entre 3 y 10% en peso. Mediante espectroscopia de IR encontraron un incremento en el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés) de la vibración localizada en  $1726 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo carbonilo del PMMA. De estos resultados los autores concluyen la existencia de una interacción entre el PMMA a través del grupo carbonilo y el ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Otros autores asumen esta misma interacción entre el grupo carbonilo del PMMA y el ion  $\text{Eu}^{3+}$  dentro de una esfera de coordinación (en complejo) [81]. Sin embargo, hay otros reportes en la literatura que indican que el polímero PMMA solamente funciona como matriz inerte, lo cual significa que no hay alguna interacción química [82]. Evidentemente, la existencia de una posible interacción entre el polímero y el complejo lantánido es un tema donde aún no hay un acuerdo general y por tanto es un tema abierto a la investigación. Con el propósito de aportar información relevante que contribuya a la clarificación de esta posible interacción, en lo que sigue y en el ámbito de la posible interacción PMMA y el ligante, se amplía el análisis de los resultados de IR, espectroscopía fluorescente, tiempos de vida media y rendimiento cuántico, mostrados en las secciones anteriores.

En la Figura 41 se presentan los espectros de IR de la película híbrida transparente (Eu-TPTZ)PMMA y el polímero PMMA. Se puede apreciar que la banda de absorción localizada a  $1722 \text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo carbonilo del PMMA no presenta ningún corrimiento, o incremento en el FWHM que indique alguna interacción entre la matriz polimérica y los complejos lantánidos. Esto se puede deber principalmente a la baja cantidad de complejo Eu-TPTZ respecto a la cantidad de PMMA.

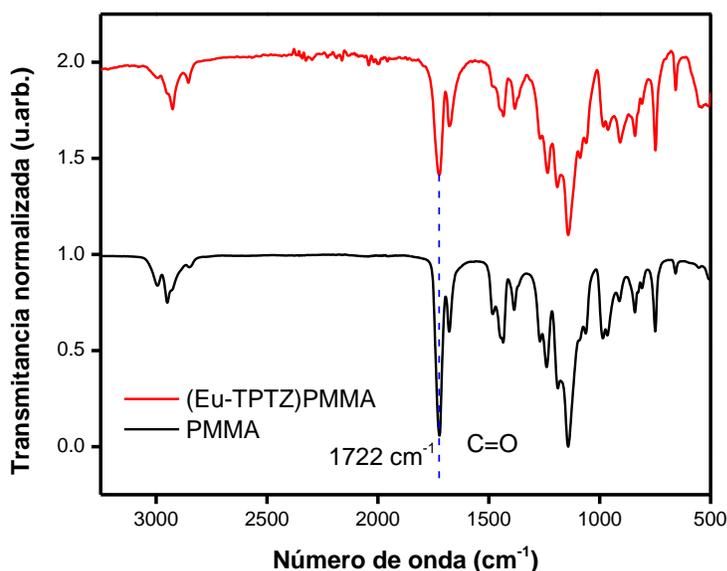


Figura 41. Espectros de IR del PMMA y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA.

Como se analizó en secciones anteriores, tanto el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA muestran las emisiones características del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , sin embargo, sus espectros de excitación son un tanto diferentes. En la Figura 42 se muestra la comparación de los espectros de excitación al mantener fija la emisión a 615 nm correspondiente a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , tanto en el complejo lantánido en polvo, como en la película (Eu-TPTZ)PMMA. Para el complejo Eu-TPTZ (línea roja) se observa una banda ancha de excitación con un máximo a 350 nm que corresponde a las transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  del ligante TPTZ (como se discutió en la sección 4.1). Por otra parte, la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA (línea negra) muestra una banda de excitación a 310 nm, con un ligero hombro a 350 nm, por lo que se sugiere que la banda de excitación de la película híbrida está compuesta por al menos dos componentes. Con el propósito de verificar este comportamiento, los espectros de excitación del complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA se realizó un ajuste gaussiano usando para ello el software Origin 8.6 como se muestra en la Figura 43.

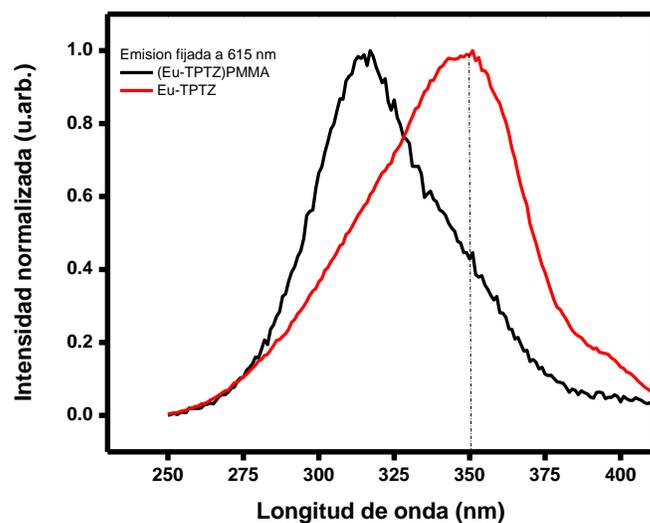


Figura 42. Espectros de excitación del complejo Eu-TPTZ y la de la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA, manteniendo fija la emisión a 615nm.

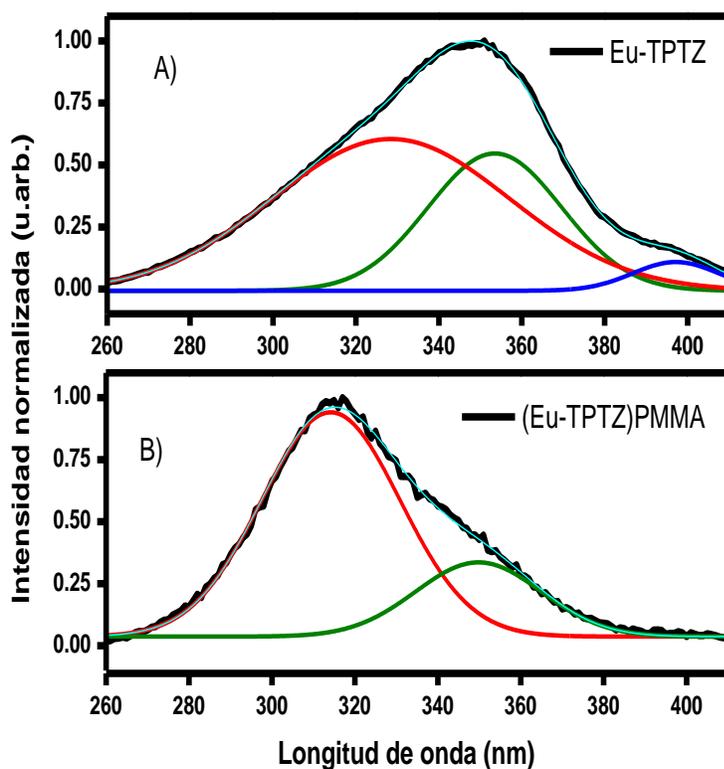


Figura 43. Deconvolución mediante ajuste gaussiano de los espectros de excitación del complejo Eu-TPTZ y la de la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA

Como se puede apreciar en la Figura 43(A), La banda de excitación del complejo Eu-TPTZ se ajusta perfectamente a 3 componentes localizados a 320, 350 y 400 nm, mientras que la banda de excitación de la película (Eu-TPTZ)PMMA se ajusta a dos componentes ubicados a 310 y 350 nm ( Figura 43(B). Es decir, al incorporar el complejo Eu-TPTZ en la matriz polimérica de PMMA, la componente de 310 nm es la que predomina, la componente en 350 nm disminuye en intensidad, y la componente en 400 nm desaparece. Por tal motivo observamos el corrimiento del máximo de excitación a longitudes de ondas menores, sin embargo, el responsable de la absorción sigue siendo el ligante TPTZ en la película híbrida. Este cambio en las intensidades de los componentes en las bandas de excitación se puede asociar a la interacción que existe entre el PMMA y el ion  $\text{Eu}^{3+}$ , en especial con el grupo carbonilo. Los estados electrónicos responsables de la excitación del polvo y película son prácticamente los mismos, sin embargo, el cambio de intensidades de los componentes podemos asociarlo al nuevo ambiente químico generado.

En la Figura 44 se muestra los espectros de emisión obtenidos para el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA al excitar con una longitud de onda de 350 y 310 nm respectivamente.

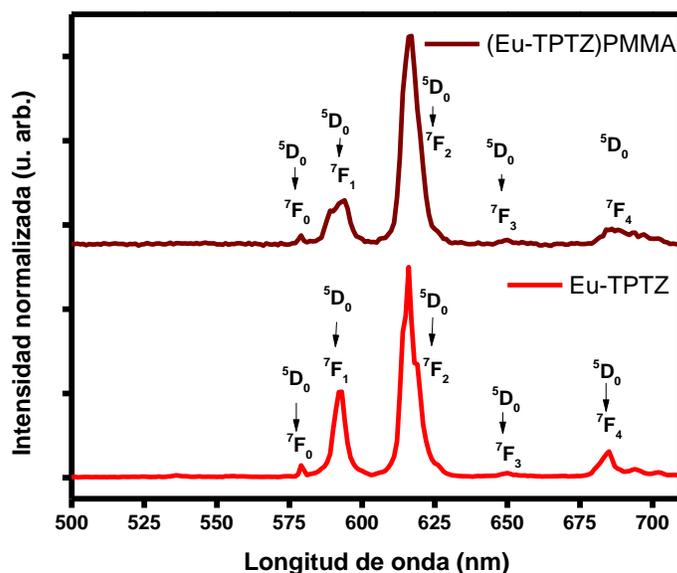


Figura 44. Espectros de emisión de la película híbrida (Eu-TPTZ-PMMA) y el complejo Eu-TPTZ.

A pesar de que los espectros de emisión mostrados para el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA son muy similares, existen algunas diferencias significativas, entre las que destacan la razón de emisión entre la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . La razón de emisión es usada normalmente para evaluar la simetría alrededor del ion  $\text{Eu}^{3+}$ [83]. Valores mayores a 1 de la razón [ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ] indican que la simetría alrededor del ion  $\text{Eu}^{3+}$  no es simétrico, y entre más aumenta, menor es la simetría[83]. Para el caso de la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA observamos una razón de emisión [ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ] con valor de 4.55, mientras que para el complejo Eu-TPTZ esta razón es de 2.5. Esto nos indica que la simetría del ion  $\text{Eu}^{3+}$  disminuye al estar dentro de la matriz polimérica, por lo que la interacción del grupo carbonilo mediante sus pares de electrones con el ion  $\text{Eu}^{3+}$  es viable para alterar la simetría.

En la Tabla 9 se muestran las similitudes y diferencias entre las propiedades luminiscentes del complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA, donde prácticamente su emisión es la misma, sin embargo, vemos notables diferencias entre la razón  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , ( $I_{02}/I_{01}$ ) tiempo de vida promedio y rendimiento cuántico.

Tabla 9. Comparación de las propiedades luminiscentes entre el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA

	Eu-TPTZ	(Eu-TPTZ )PMMA
$I_{01}$ (u.a)	0.40	0.219
$I_{02}$ (u.a)	1	1
$I_{02}/I_{01}$	2.5	4.55
$\tau$ (ms)	0.83	1.04
$1/\tau$	1.204	0.96
$A_r$	223.82	291.76
$A_{nr}$	981.01	669.77
$\eta$ (%)	18	30

El tiempo de vida muestra valores distintos para el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA. Esto indica que el ambiente químico que rodea al ion  $\text{Eu}^{3+}$  no es el mismo [83]. Esto concuerda con la hipótesis de la interacción del grupo carbonilo del PMMA y el ion  $\text{Eu}^{3+}$  en el complejo.

Otro cambio entre el complejo Eu-TPTZ y la película híbrida de (Eu-TPTZ)PMMA, es el rendimiento cuántico. La película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA muestra mayor rendimiento cuántico, con un valor del 30%, mientras que el complejo Eu-TPTZ un rendimiento cuántico de 18%. En otros estudios, se propone que la interacción entre el grupo carbonilo y el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se da mediante la sustitución de moléculas de agua presentes en la esfera de coordinación[81]. Es bien conocido que las moléculas de agua, mediante las oscilaciones OH, son eficientes para inducir hacia vías no radiativas[13]. Estos resultados concuerdan con nuestra hipótesis de la interacción del grupo carbonilo del PMMA con el ion  $\text{Eu}^{3+}$ , dado el aumento en el rendimiento cuántico en la película (Eu-TPTZ)PMMA. Adicionalmente, en la sección 6.1.1 se mostrará que los cambios encontrados en las propiedades cromáticas entre las películas híbridas y los complejos lantánidos se pueden asociar a una posible interacción polímero-complejo.

# CAPÍTULO VI: Potenciales Aplicaciones

## 6.1. Dispositivos emisores de luz

Los materiales que presentan iones lantánidos generan interés por la gran diversidad de aplicaciones tecnológicas que se pueden utilizar al explorar sus propiedades luminiscentes. Una de las potenciales aplicaciones que tienen los materiales estudiados en este trabajo es en el desarrollo de dispositivos emisores de luz, por ejemplo, los LEDs (diodo emisor de luz, por sus siglas en inglés), ya que son considerados la siguiente generación de iluminación que puede remplazar a la iluminación por lámparas fluorescentes [84]. Los LEDs destacan sobre las lámparas fluorescentes al ser ahorradores de energía, amigables al medio ambiente, y libres de mercurio.

Los diodos emisores de luz blanca (WLEDs) son otro tipo de materiales que la comunidad científica está en una búsqueda constante, debido a que este tipo de diodos se emplean en la elaboración de pantallas tecnológicas. Para la obtención de WLEDs es necesario contar con las emisiones en el rojo, verde y azul. En este trabajo se reporta las emisiones en el rojo y verde correspondiente a los iones lantánidos Eu y Tb, y sus respectivas mezclas. Por lo que se encontró que mediante la mezcla de los componentes rojo y verde es posible obtener la emisión de colores distintos.

Además, es importante destacar la forma física que se encuentren los materiales, por lo que el depositarlos en una matriz polimérica transparente y flexible, hace que su uso en aplicaciones tecnológicas modernas sea más factible, por ejemplo, en el desarrollo de pantallas OLEDs.

### 6.1.1 *Análisis Fotométrico de los Complejos Lantánidos en Polvo y Películas Híbridas*

Motivados por el potencial uso de los materiales presentados en esta tesis como posibles dispositivos emisores de luz, en esta sección se hará el análisis fotométrico de los complejos lantánidos en polvo, y las películas híbridas. Los espectros de emisión de los polvos y películas híbridas se utilizaron para obtener las coordenadas cromáticas CIE 1931, y posteriormente obtener la pureza y temperatura de color. El espacio de color CIE 1931 es el nombre con el que se definen los tres colores primarios (azul, verde y rojo), a partir de los

cuales pueden crearse toda la gama de colores del espectro electromagnético [85,86]. Las coordenadas cromáticas se obtienen a partir de los espectros de emisión de las muestras, y la normalización de los valores triestimulo que percibe el ojo humano[86].

En el sistema colorimétrico CIE 1931, la pureza del color es la distancia euclidiana entre la coordenada cromática de una emisión y el punto blanco (estándar I), dividido por la distancia de un color puro. Para las muestras estudiadas, se calculó la pureza del color mediante la siguiente ecuación [70]:

$$PC = \sqrt{\frac{(X-X_I)^2 + (Y-Y_I)^2}{(X_d-X_1)^2 + (Y_d-Y_1)^2}} \quad [6.1]$$

Donde PC es la pureza del color, X y Y las coordenadas cromáticas,  $X_d$  y  $Y_d$  las coordenadas dominantes y  $X_1$  y  $Y_1$  la posición del estándar C (mostrada en la Figura 47 como D).

Además, la temperatura del color (TC) se determinó mediante la aproximación propuesta por McCamy [87]:

$$TC = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad [6.2]$$

donde,

$$n = \frac{X-0.0332}{Y-0.186} \quad [6.3]$$

X y Y representa las coordenadas cromáticas.

En la Figura 45 se muestra el diagrama de coordenadas cromáticas, donde se señala la posición en el color de cada muestra estudiada y en la Tabla 10 se señala la etiqueta que le corresponde a cada muestra, así como el valor de su coordenada X,Y.

### Diagrama de coordenadas cromáticas CIE 1931

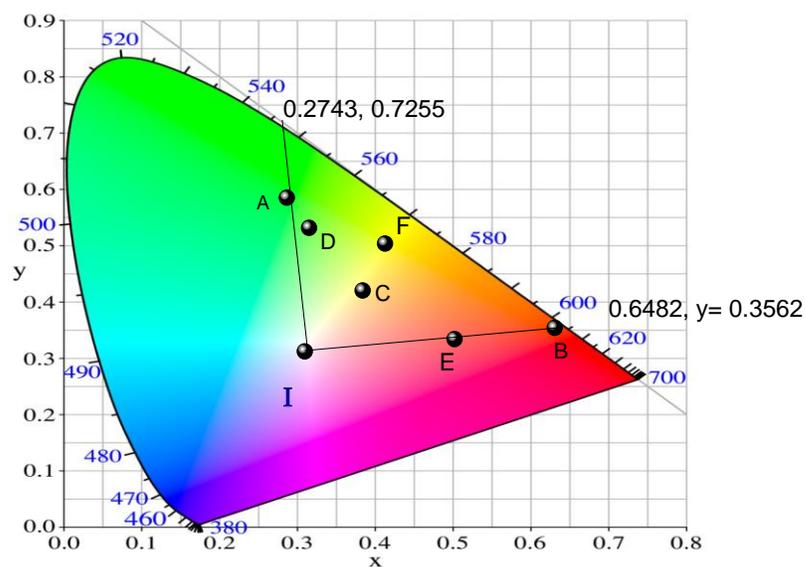


Figura 45. Diagrama de coordenadas CIE 1931 de los complejos lantánidos en polvo y películas híbridas.

Tabla 10. Coordenadas cromáticas CIE 1931 de las muestras estudiadas.

Etiqueta	Muestra	Coordenadas CIE 1931
I	Estándar C	0.31, 0.31
A	Tb-TPTZ	0.28, 0.58
B	Eu-TPTZ	0.63, 0.35
C	Tb/Eu-TPTZ	0.38, 0.42
D	(Tb-TPTZ)PMMA	0.31, 0.53
E	(Eu-TPTZ)PMMA	0.50, 0.33
F	(Tb/Eu-TPTZ) PMMA	0.41, 0.50

En la tabla, la etiqueta I corresponde al estándar que posee al color blanco con la coordenada 0.31,0.31. Con estos datos se determinó la pureza y temperatura del color. La

pureza del color al 100% representa un color monocromático, por ejemplo, rojo, verde o azul, y la temperatura del color corresponde el espectro luminoso que emitiría un cuerpo negro al ser calentado [86]. Los resultados de la pureza del color, temperatura de color, longitud de onda dominante y color de emisión de las muestras estudiadas se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos fotométricos de las muestras estudiadas.

Muestra	$\lambda(\text{nm})_{\text{exc}}$	PC(%)	TC(K)	$\lambda(\text{nm})$	Color
Tb-TPTZ	350	66.5	6326	546	Verde
Eu-TPTZ	350	95.2	1954	611	Rojizo- Naranja
(Tb/Eu-TPTZ)	350	47.8	4184	573	Amarillo - verdoso
(Tb-TPTZ)PMMA	310	60	5580	551	Amarillento- Verde
(Eu-TPTZ)PMMA	310	55.7	1667	608	Rojizo- Naranja
(Tb/EuTPTZ)PMMA	310	78.1	4018	569	Amarillo- verdoso

En la Tabla se puede observar que en todos los casos los complejos lantánidos y las películas híbridas correspondientes presentan una pureza de color diferente. Para el complejo lantánido Eu-TPTZ y la película híbrida (Eu-TPTZ)PMMA, ambos emiten en el color rojizo-Naranja, sin embargo, el complejo presenta una pureza de color mayor (95%) que la película (55.7%) y similarmente, el complejo lantánido Tb-TPTZ presenta una pureza de color mayor que la película híbrida (Tb-TPTZ)PMMA. Sin embargo, esta relación se invierte en el caso de complejo lantánido y la película híbrida dinucleares, donde el complejo Tb/Eu-TPTZ presenta un valor (47.8%) de pureza de color menor que el valor (78.1%) de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. Estos resultados sugieren que incorporación del complejo a la

estructura del polímero no sólo interactúa como soporte, sino que también interactúa con él y es parte del proceso luminiscente. Desafortunadamente, no tenemos evidencia experimental directa que muestre el tipo de interacción existente. Sin embargo, una posibilidad podría ser la formación de un enlace de coordinación entre el grupo carbonilo del PMMA y el metal, hipótesis que esperamos comprobar en un trabajo futuro.

## **6.2 Termometría fotoluminiscente**

Desde épocas remotas la medición de temperatura ha sido de vital importancia en nuestras vidas. Muchas formas de medición de temperatura existen en la actualidad, por ejemplo, un termómetro de mercurio, termómetros infrarrojos, resistencias, etc. Sin embargo, en los últimos años la medición de temperatura mediante la respuesta luminiscente ha generado bastante la atención debido a los alcances que puede llegar a tener y que los métodos tradicionales no lo pueden lograr.

En el área de biología se puede emplear la termometría fotoluminiscente para conocer la temperatura a nivel celular e intracelular. Se puede emplear en bioimagen como en termografía que facilitan las resonancias magnéticas nucleares. Otra de las características de la termometría luminiscentes es que no hace falta tener un contacto físico, por lo que más aplicaciones pueden ser propuestas, ya sea conocer bajas temperaturas como en criopreservación, o altas temperaturas como en la industria automotriz [53,87,88].

Con el propósito de evaluar la posibilidad del uso de las películas híbridas en termometría luminiscente, en esta sección se presentarán estudios del comportamiento de la luminiscencia en función de la temperatura de las películas de (Tb-TPTZ)PMMA, (Eu-TPTZ)PMMA y (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, y su evaluación como sensor termocrómico y termómetro luminiscente.

### *6.2.1. Propiedades fotoluminiscentes de (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA en función de la temperatura.*

Las películas (Tb-TPTZ)PMMA y (Eu-TPTZ)PMMA se analizaron mediante fotoluminiscencia a diferentes temperaturas en el rango de 25 a 120 °C. En la Figura 46 se muestran los espectros de emisión en función de la temperatura de la película (Tb-TPTZ)PMMA con luz de excitación de 310 nm, donde se pueden apreciar las transiciones

$^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6-3$ ) que se ubican a 489, 541, 584 y 621 nm. El color de la película corresponde a un color verde, dado que su emisión más intensa está localizada en 541 correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

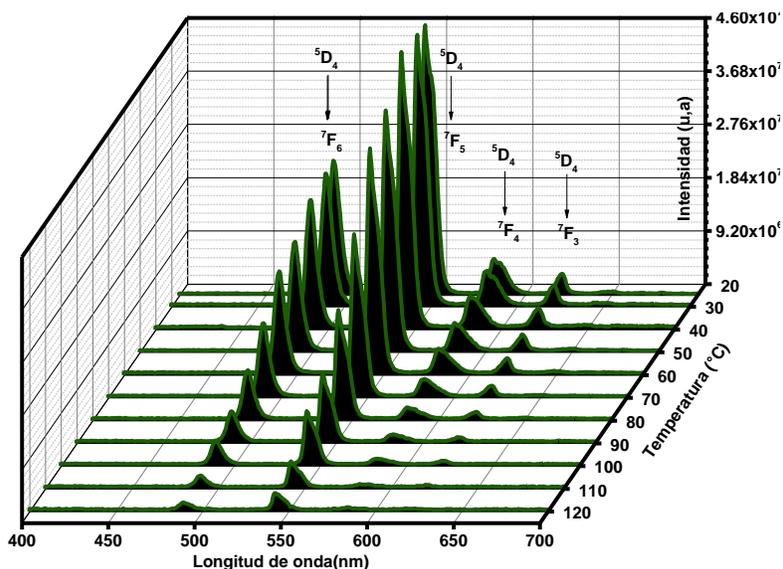


Figura 46. Espectros de emisión dependiente a la temperatura de la película de (Tb-TPTZ)PMMA a una longitud de excitación de 310 nm en el rango de 25 a 120 °C .

Como se puede apreciar en esa Figura, la intensidad luminiscente de todas las transiciones tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura. Para visualizar mejor este comportamiento, se determinó el área bajo la curva de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (530 a 600 nm) a las distintas temperaturas de medición. En la Figura 47, se muestra este comportamiento donde se observa en el rango de (25 a 40 °C) sin cambios apreciables en la intensidad, mientras que después de los 50 °C la intensidad luminiscente disminuye y en 120 °C prácticamente es cero.

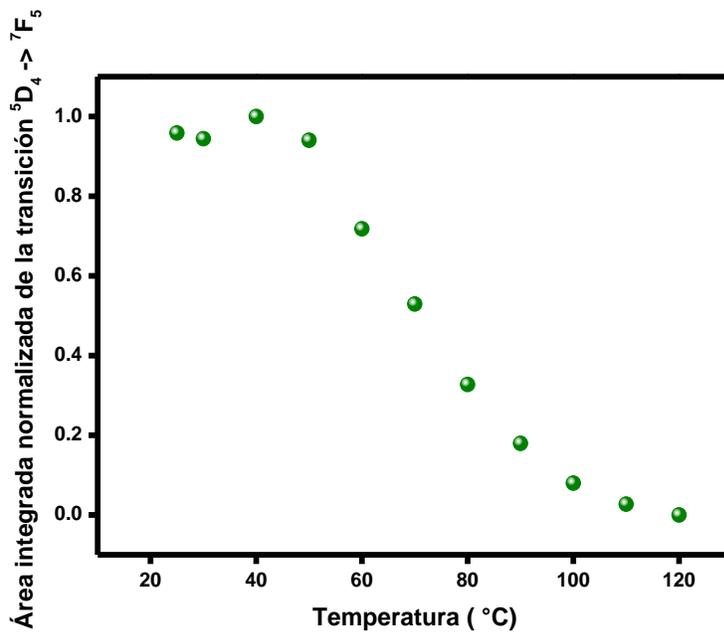


Figura 47. Área integrada de las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  en el rango de 25 a 120 °C.

De la misma manera, y bajo las mismas condiciones experimentales, se evaluó la respuesta luminiscente de la película de (Eu-TPTZ)PMMA al variar la temperatura. En la Figura 48 se muestra los espectros de emisión en el rango de 25 a 120 °C con las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) que se ubican en 579, 590, 615, 649 y 689 nm. El color de la película al ser excitada a 310 nm corresponde a un color rojo, dado que su emisión más intensa está localizada a 615 nm correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

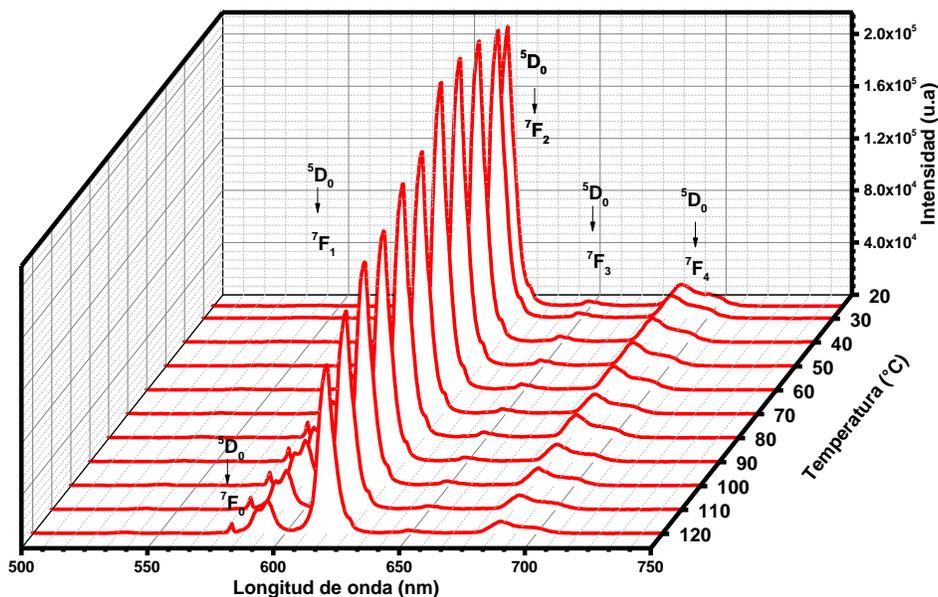


Figura 48. Espectros de emisión dependiente a la temperatura de la película de (Eu-TPTZ)PMMA a una longitud de excitación de 310 en el rango de 25 a 120 °C.

Se determinó el área bajo la curva de esta transición a las distintas temperaturas de medición. En la Figura 49, se muestra el comportamiento del área bajo la curva de la emisión más intensa. Claramente se observa que en el caso de las películas de  $\text{Eu}^{3+}$ , la intensidad de la banda de emisión más intensa no disminuye a cero a en 120 °C. La comparación de estos resultados para ambas películas muestra un decrecimiento en la intensidad de emisión al incrementar la temperatura, en ambos casos con una diferente razón de decaimiento.

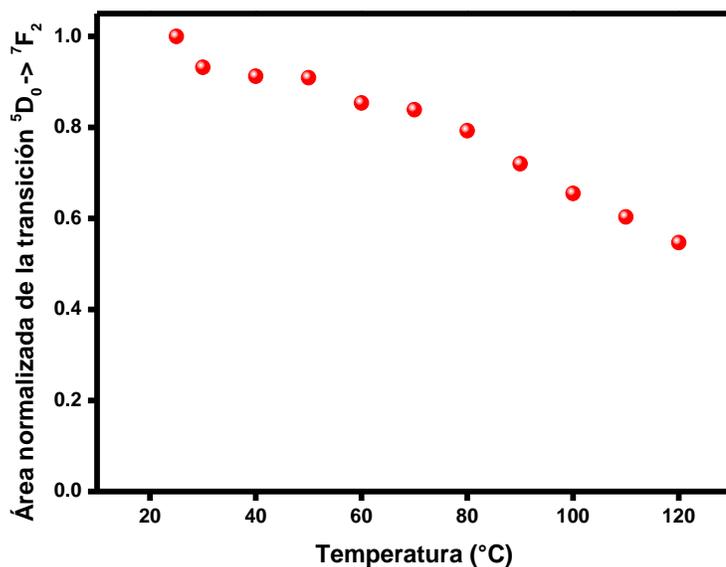


Figura 49. Área integrada de las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  en el rango de 25 a 120 °C.

Estos resultados sugieren que al haber una diferente razón de decaimiento en la luminiscencia de los centros emisores, en una película con ambos centros emisores podría producirse un cambio de color al incrementar la temperatura. Una hipótesis que se estudiará en la siguiente sección para la película híbrida transparente (Tb/Eu-TPTZ)PMMA y su evaluación como sensor y termómetros luminiscente.

### 6.2.2 Propiedades Luminiscentes de la Película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA a Temperatura Ambiente.

La Figura 50 muestra un espectro de emisión típico de la película de (Tb/Eu-TPTZ)PMMA con excitación en 310 nm. Como se observa en el espectro, algunas bandas reproducen la transición electrónica  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=6-4$ ) del ion  $Tb^{3+}$  y los otros corresponden a las transiciones electrónicas características del estado excitado  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) de los iones de  $Eu^{3+}$ .

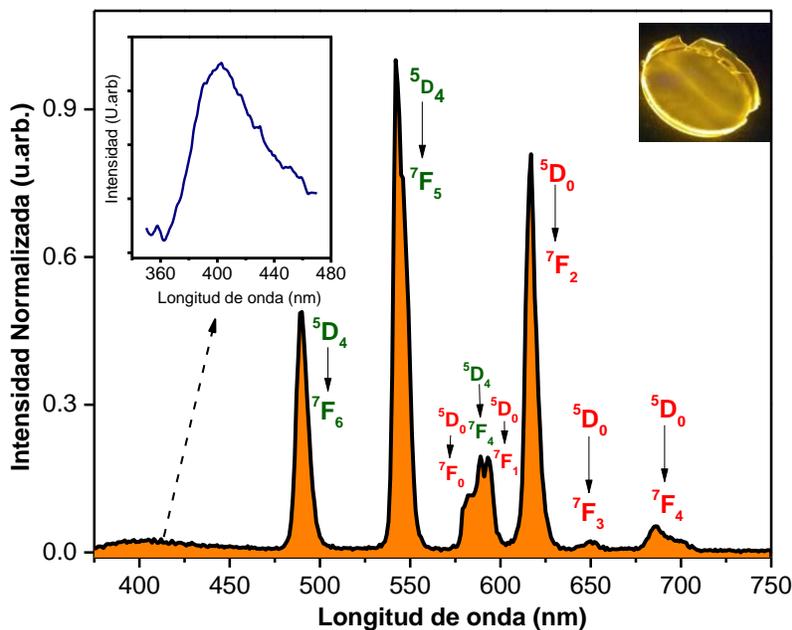


Figura 50. Espectro de emisión a 25 °C de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA bajo una excitación de 310 nm. El color de emisión se muestra en la imagen en el recuadro derecho. El recuadro a la izquierda muestra un zoom en el rango de 375 a 475 nm.

Una característica sobresaliente de este espectro de emisión es la intensidad muy similar observada de las transiciones electrónicas  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  correspondientes a los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  respectivamente. Por lo tanto, la mezcla de estas dos emisiones provoca la emisión de color amarillo verdoso de la película ( $x = 0.42$ ,  $y = 0.50$  del diagrama de cromaticidad CIE 1931) que se muestra como imagen fotográfica en el recuadro superior derecha de la misma Figura 50. Adicionalmente, como se observa en la misma Figura en la región de 390 a 440 nm aparece una banda de emisión muy débil, con máximo alrededor de 410 nm (ver ampliificación). Como se discutirá en la próxima sección, la transición electrónica asociada con esta banda contribuye a comprender los procesos detrás de las propiedades de fotoluminiscencia dependientes de la temperatura.

En la Figura 51 se muestra la banda de emisión con máximo en 410 nm (curva a), y su correspondiente banda de excitación (curva b) la cual se compone por una banda con un máximo de excitación en 360 nm, y un pequeño hombro en 280 nm. Estas bandas coinciden con la banda de emisión (c) y excitación (d) del ligante TPTZ como se describió en la sección

4.1. Por lo tanto, en la película híbrida (Tb/Eu-TPTZ)PMMA podemos asumir la aparición de una pequeña emisión asociada al ligante TPTZ.

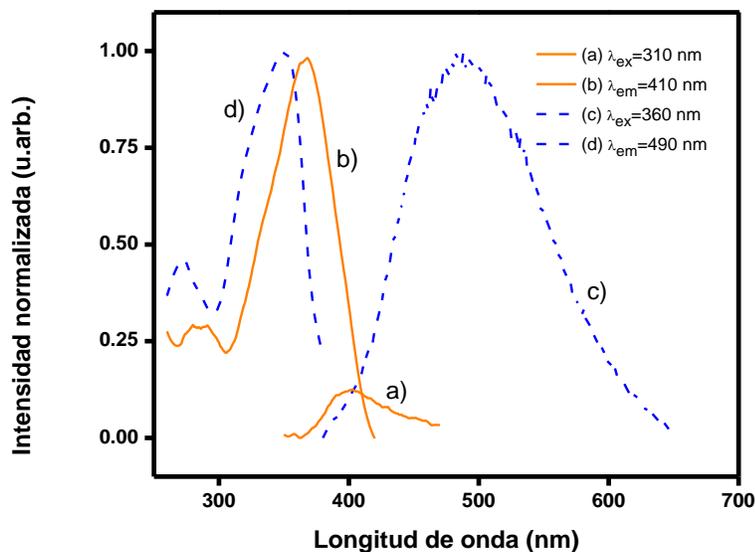


Figura 51. Emisión y excitación de la banda localizada a 410 nm (línea azul), y emisión y excitación del ligante TPTZ.

La presencia de la banda de emisión en 410 nm atribuidas al ligante TPTZ sugiere que la transferencia de energía del ligante a los niveles  $^5D_4$  y  $^5D_0$  de los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  no es 100% eficiente, y algunos electrones excitados se recombinan a los niveles internos del ligante TPTZ produciendo la emisión débil observada en 410 nm.

### 6.2.3. Propiedades Fotoluminiscentes Dependientes de la Temperatura de la Película Tb/Eu-TPTZ)PMMA

Se analizaron las características de fotoluminiscencia dependientes a la temperatura de la película de (Tb/Eu-TPTZ)PMMA utilizando una longitud de onda de excitación de 310 nm en el rango de 25 a 120 °C. El comportamiento de los espectros de emisión en función de la temperatura se muestra en la Figura 52. Claramente, todas las transiciones muestran una disminución en la intensidad luminiscente al aumentar la temperatura. Las bandas más

intensas corresponden a la transición dipolo magnética  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  del ion  $Tb^{3+}$  [88], y a la transición dipolo eléctrica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del ion  $Eu^{3+}$  [66].

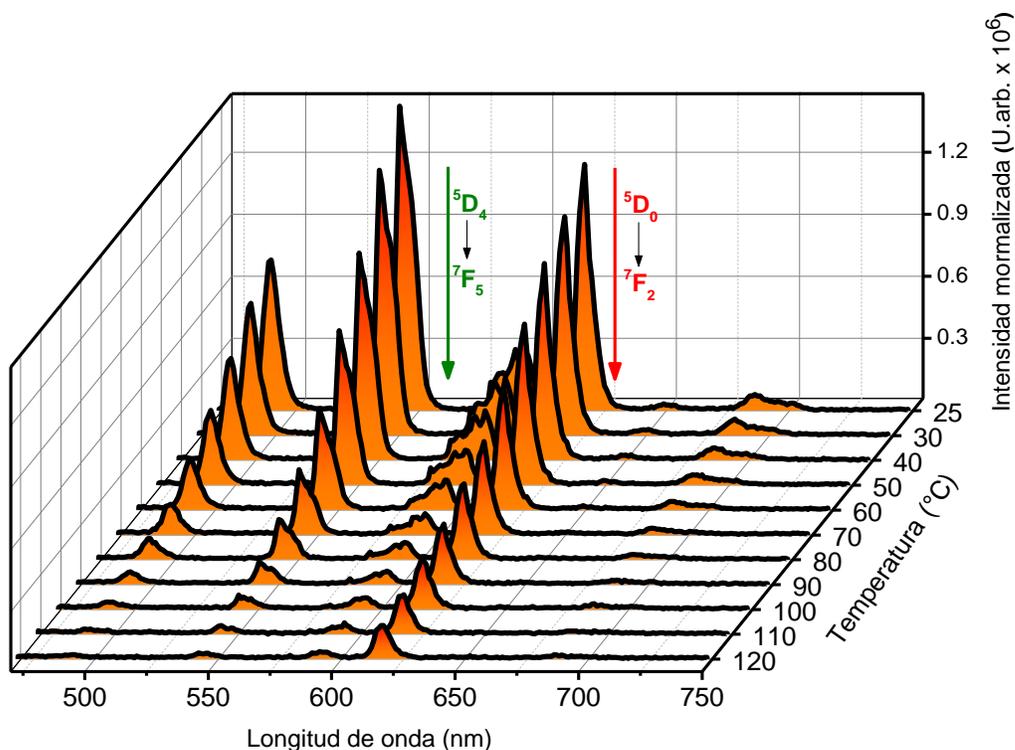


Figura 52. Espectros de emisión dependientes a la temperatura de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA bajo una excitación de 310 nm en el rango de temperatura de 25 a 120 °C.

Las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $D_0 \rightarrow ^7F_2$ , son las más representativas del espectro de emisión de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA, debido a que son las principales responsables del color de emisión amarillo. En lo que sigue, el efecto de la temperatura se concentrará en estas transiciones en el rango de temperatura de 25 a 100 °C. En el mismo rango de temperatura, también se analizó la emisión asociada al ligante TPTZ de 360 a 460 nm con máximo en 410 nm como se muestra en la Figura 53. A diferencia de lo que sucede con la emisión de los iones de Tb y Eu en la película, en este caso, la emisión del ligante muestra un incremento de la intensidad en función del aumento de temperatura.

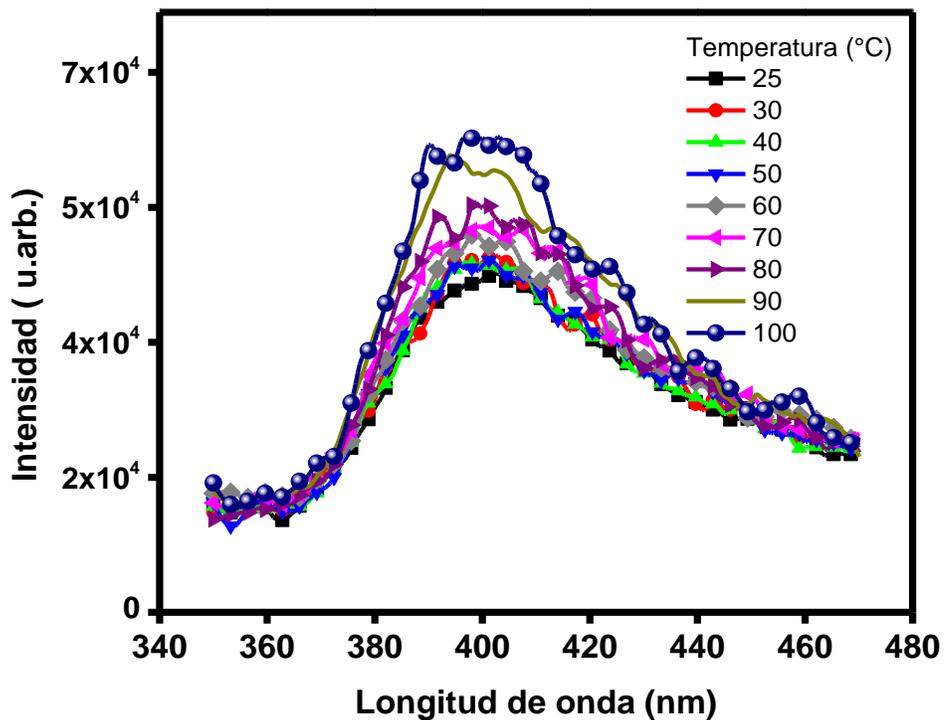


Figura 53. Emisión del ligante TPTZ en la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en el rango de temperatura de 25 a 100 °C.

Para visualizar de mejor manera el comportamiento de las emisiones de los iones de Tb y Eu y la emisión del ligante TPTZ de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA en función de la temperatura, se obtuvieron las áreas integradas de 530 nm a 560 nm y 600 nm a 630 nm de los iones de Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> respectivamente, y de 360 a 460 nm para el ligante TPTZ. La Figura 54 muestra el comportamiento con la temperatura de esas áreas integradas.

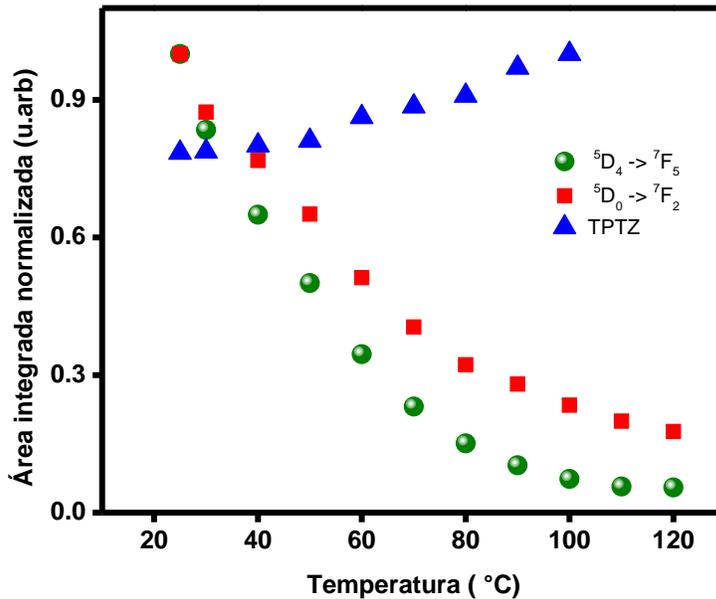


Figura 54. Áreas integradas de las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y emisión del ligante TPTZ (triángulo azul) a diferentes temperaturas.

Como se observa, la emisión de  $Tb^{3+}$  (círculo verde) tiene una pérdida de su intensidad en alrededor del 94%, mientras que la emisión de  $Eu^{3+}$  (cuadrado rojo) muestra una disminución alrededor del 76% en ese rango de temperatura. Por su parte, la emisión asociada al ligante TPTZ (triángulo azul), muestra un incremento de alrededor del 20% a 100 °C, en relación con la intensidad a temperatura ambiente.

Recientemente, algunos autores han considerado la disminución de la intensidad luminiscente durante el aumento de temperatura en los complejos de lantánidos, como un proceso de transferencia de energía de ida y vuelta (back-energy transfer) entre el ligante y los iones metálicos. Por ejemplo, en el complejo de acetato de benzoilo de europio (III), se ha informado de un proceso de este tipo [89,90]. En nuestro caso, el decrecimiento de la emisión de los iones metálicos y a la vez el aumento de la banda de emisión en 410 nm se puede explicar con ese mecanismo, de la siguiente manera: a temperatura ambiente, los electrones son transferidos del ligante TPTZ a los niveles  ${}^5D_4$  y  ${}^5D_0$  de los iones lantánidos a través del proceso de transferencia de energía, como se discutió antes. A medida que incrementa la temperatura, los electrones regresan al nivel del ligante ( $S_1$ ), posiblemente a

través de un cruce de niveles, desde donde una parte decae no radiativamente, y otra parte radiativamente. Esta última parte, podría explicar el incremento de la emisión del ligante a medida que se incrementa la temperatura y al mismo tiempo la disminución de la intensidad de la emisión de ambos metales.

### 6.3. Evaluación Termométrica de la Película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA

Las propiedades luminiscentes dependientes a la temperatura de la película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA mostradas en la sección anterior, se utilizaron para evaluar su posible aplicación como termómetro luminiscente y sensor de temperatura.

La evaluación termométrica de la película se llevó a cabo utilizando la técnica radiométrica basada en la relación de intensidad de fluorescencia (FIR, por sus siglas en inglés), que consiste en determinar la razón de dos intensidades relativas en cada temperatura [46]. En este trabajo, decidimos utilizar las áreas integradas en lugar de la intensidad luminiscente, y así evitar inconvenientes asociados a fluctuaciones de las mediciones.

El área integrada (AI) de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  se tomaron de los datos obtenidos en la Figura 54. La razón de las áreas integradas  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  es denominado el parámetro termométrico  $\Delta$ , el cual se define como:

$$\Delta = \frac{AI_{5D4 \rightarrow 7F5}}{AI_{5D0 \rightarrow 7F2}} \quad [6.4]$$

La dependencia de la temperatura del parámetro termométrico  $\Delta$  se evaluó en el rango de 25 a 100 °C. La Figura 55 muestra el comportamiento del parámetro termométrico  $\Delta$  para la película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA cuando aumenta la temperatura.

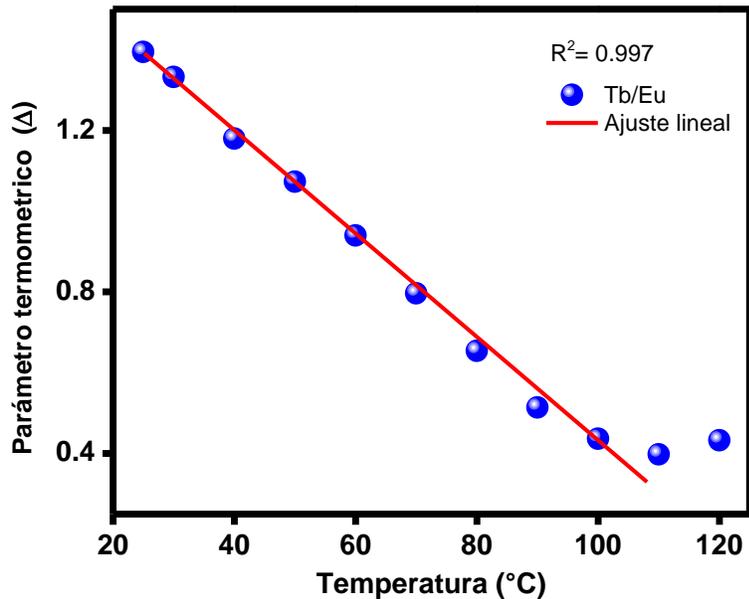


Figura 55. Dependencia a la temperatura del parámetro termométrico  $\Delta$  de la película (Tb/Eu–TPTZ)PMMA en el rango de temperatura de 25 a 120 °C.

El ajuste a la ecuación de una recta ( $R^2=0.997$ ) de los valores que se muestra en la Figura, arrojan el valor del parámetro termométrico mediante la ecuación:

$$\Delta = 5.3017 - 0.013T \quad [6.5]$$

El comportamiento lineal con la temperatura del parámetro  $\Delta$ , sugiere que la película híbrida (Tb/Eu–TPTZ)PMMA puede ser utilizada como un termómetro luminiscente en el rango de temperatura 25-100 °C, simplemente determinando el parámetro  $\Delta$  a la temperatura deseada y aplicando la ecuación [6.5]. Sin embargo, este resultado requiere aún estudios adicionales, como sería el caso de verificar la validez general de la ecuación. Para temperaturas por arriba de 100 °C, el parámetro  $\Delta$  no se ajusta a la recta debido a que la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  es prácticamente cero (Ver figura 52).

Otro parámetro termométrico importante para la evaluación de un termómetro es su sensibilidad térmica, que representa la razón de cambio del parámetro termométrico  $\Delta$  en respuesta a la variación de temperatura. La sensibilidad térmica absoluta ( $S_a$ ) y relativa ( $S_r$ ) se puede determinar de la siguiente manera:

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T} \quad [6.6]$$

y

$$S_r = \frac{1}{\Delta} |S_a| = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \times 100\% \quad [6.7]$$

donde  $S_a$  solo depende de la variación inducida por la temperatura, mientras que el parámetro  $S_r$  (generalmente expresado como  $\% K^{-1}$ ) se usa para comparar el rendimiento de diferentes termómetros independientemente del principio físico o del material utilizado. Los valores de  $S_a$  y  $S_r$  para la película híbrida (Tb/Eu – TPTZ) PMMA se calcularon a partir de la ecuación 6.5 y los datos obtenidos de la Figura 54.

Comparando las ecuaciones [6.5] y [6.6], se encontró que la pendiente en la ecuación (6.5) representa la sensibilidad absoluta  $S_a$  y el valor encontrado es de 1.3% para la variación del parámetro termométrico  $\Delta$  por  $^{\circ}C$ . Por otro lado, la temperatura máxima medida ( $T_m = 100^{\circ}C$ ), la sensibilidad relativa  $S_r$  obtenida fue de 2.98%  $^{\circ}C^{-1}$ . En la Figura 56 se muestra el comportamiento del parámetro  $S_r$  para todo el rango de temperatura estudiado, calculado mediante la ecuación [6.6].

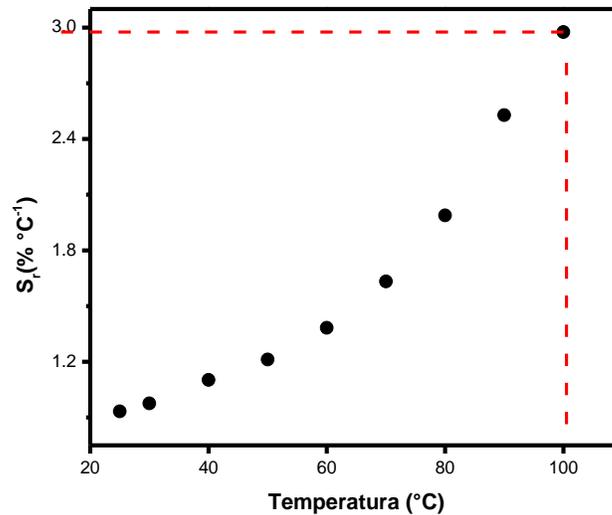


Figure 56. Sensibilidad térmica relativa del parámetro termométrico  $\Delta$  en la película (Tb/Eu – TPTZ) PMMA en el rango de 25 a 100  $^{\circ}C$

La resolución de temperatura ( $\delta T$ ) es un parámetro esencial en el funcionamiento de los termómetros, que dependen de la sensibilidad relativa ( $S_r$ ) y la resolución experimental

[50]. De acuerdo con la discusión mostrada por Xiao Zhou y colaboradores,  $\delta T$  se puede calcular de la siguiente manera [91]:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad [6.8]$$

donde  $\delta \Delta / \Delta$  es el error relativo en la medición del parámetro termométrico del equipo experimental utilizado. La relación señal ruido S/N del equipo de fotoluminiscencia es 4000:1, lo que resulta en  $\delta \Delta / \Delta$  igual 0.05%. Usando los valores de  $S_r$  que se muestran en la Figura 56, los resultados para la resolución de temperatura determinada por la ecuación [6.8] están en el intervalo de 0.055 a 0.016 para el rango de temperatura de 25 a 100 °C (Figura 57) lo que sugiere un valor de resolución  $\delta T$  mejor que 0.05 °C en el mismo rango de temperatura. Esta resolución hace que la película híbrida de PMMA (Tb / Eu – TPTZ) sea aún mejor para aplicaciones potenciales en áreas biológicas [48].

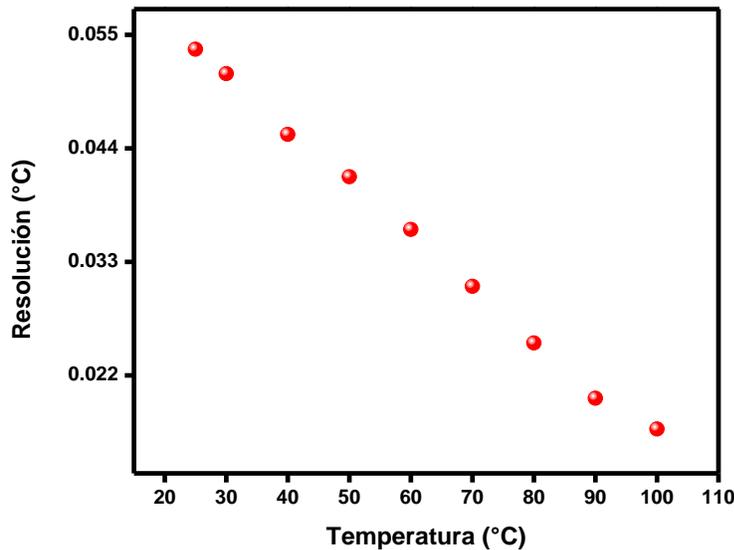


Figura 57. Resolución de la temperatura ( $\delta T$ ) de la película híbrida (Tb/Eu–TPTZ)PMMA en el rango de 25 a 100 °C

#### 6.4. Color de Emisión Dependiente de la Temperatura de la Película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA

Los espectros de emisión en el rango de temperatura de 25 a 120 °C de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA mostrados en la Figura 52 se usaron para calcular los cambios de color a través de las coordenadas cromáticas del diagrama de cromaticidad CIE 1931. La película cambia de amarillo a rojo cuando la temperatura aumenta de 25 a 100 °C, como se muestra en la Figura 58. Las coordenadas de cromaticidad x y y calculadas para las diferentes temperaturas en el rango de 25 a 100 °C se muestran en la Tabla 12. El fenómeno termocrómico permite que la película se pueda usar como un sensor, debido a la variación del color de emisión (ver Figura 58). Estos cambios de color son posible gracias a la dependencia con la temperatura de la intensidad de emisión de los centros emisores (Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>) ya que existe una razón de decaimiento diferente para cada uno de ellos.

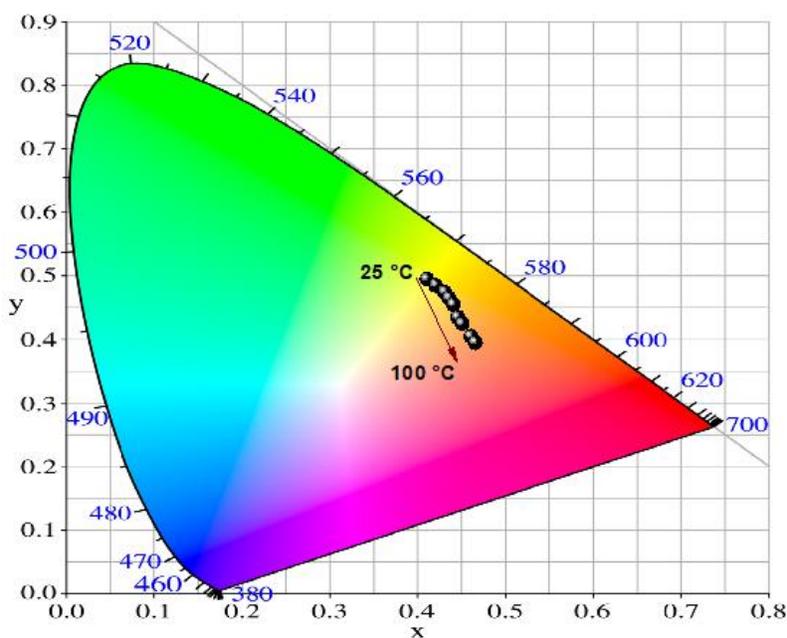


Figure 58. Coordenadas cromáticas CIE 1931 del espectro de emisión de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA bajo una excitación de 310 nm en el rango de temperatura de 25 a 100 °C.

Tabla 12. Coordenadas de cromaticidad calculadas a diferentes temperaturas en el rango de 25 a 100 °C.

<i>Coordenadas cromáticas CIE 1931</i>		
Temperatura [°C]	x	y
25	0.41	0.50
30	0.42	0.49
40	0.43	0.48
50	0.43	0.47
60	0.44	0.46
70	0.44	0.44
80	0.45	0.43
90	0.46	0.41
100	0.47	0.40

### 6.5 Reusabilidad del parámetro termométrico $\Delta$

El fenómeno termocrómico observado en la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA al variar la temperatura, se visualiza como un cambio de color de amarillo a rojo al aumentar la temperatura de 25 a 100 °C, mientras que se observa un cambio de color rojo a amarillo al disminuir la temperatura de 100 a 25 °C. Es decir, el fenómeno termocrómico en la película híbrida es reversible.

En la Figura 59 se muestra 8 ciclos calentamiento y enfriado de la película (Tb/Eu-TPTZ)PMMA. El parámetro  $\Delta$  se evaluó a las temperaturas de 25, 50, 75 y 100 °C en ciclos sucesivos de calentamiento y enfriado. En la Figura es posible ver que el parámetro  $\Delta$  se mantiene constante en los diferentes ciclos, con ligeras variaciones de alrededor del 5% a 75 °C, posiblemente asociado a pequeñas pérdidas de masa por parte del polímero utilizado. Este resultado nos indica que la película híbrida (Tb/Eu-TPTZ)PMMA puede ser utilizado al menos durante 8 ciclos de calentamiento y enfriado sin tener grandes cambios al momento de la medición de la temperatura.

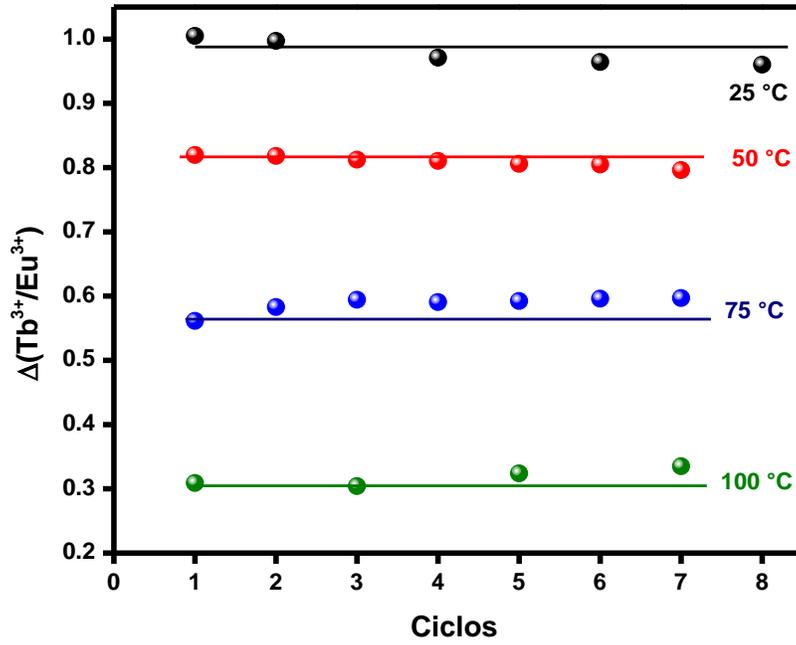


Figura 59. Ciclos de calentamiento y enfriamiento del parámetro termométrico  $\Delta$  de la película híbrida (Tb/Eu-TPTZ)PMMA a diferentes temperaturas .

## Conclusiones

- En esta investigación se sintetizaron complejos lantánidos luminiscentes utilizando el ligante TPTZ y los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Se obtuvieron 3 diferentes tipos de complejos en polvo  $\text{Eu-TPTZ}$ ,  $\text{Tb-TPTZ}$  y la combinación de ambos iones lantánidos  $\text{Tb/Eu-TPTZ}$ .
- Mediante las técnicas de IR, y modelado molecular se sugiere que hubo una coordinación entre los iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  con el ligante TPTZ a través de átomos de nitrógeno en el anillo de piridina y triazina, además de la coordinación de grupos nitratos en la esfera de coordinación.
- El complejo  $\text{Eu-TPTZ}$  presentó una fuerte emisión en la zona del rojo y el complejo  $\text{Tb-TPTZ}$  en el verde del espectro electromagnético, mientras que el complejo  $\text{Tb/Eu-TPTZ}$  mostró una emisión en el amarillo. Para los 3 complejos en polvo ocurre un proceso de transferencia de energía muy eficiente del ligante TPTZ al ion lantánido ( $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ).
- Los 3 complejos en polvo se incorporaron en una matriz polimérica de PMMA para el diseño de materiales híbridos transparentes para posibles aplicaciones tecnológicas. Se encontró que las propiedades luminiscentes de las películas híbridas cambian en comparación a las propiedades mostradas en polvo, esto debido a la posible interacción del grupo carbonilo del PMMA con los iones lantánidos, entre las que destacan el aumento del rendimiento cuántico, la disminución de los tiempos de vida y la pureza del color.
- Las propiedades luminiscentes de las películas híbridas transparentes mostraron una alta dependencia a la temperatura. En términos generales, se observó una disminución de la intensidad luminiscente al aumentar la temperatura. La película ( $\text{Tb/Eu-TPTZ}$ )PMMA al poseer dos emisores distintos, presentó un cambio de color al aumentar la temperatura, de amarillo a rojo.
- La película ( $\text{Tb/Eu-TPTZ}$ )PMMA se evaluó mediante termometría luminiscente en el rango de 25 a 120 °C, encontrándose una diferente razón de blanqueo para las emisiones de Tb y Eu. Por tal razón, se evaluó la película mediante el método FIR para su posible aplicación como termómetro luminiscente, y sensor de temperatura.

- El parámetro termométrico  $\Delta$  exhibió una destacable dependencia lineal en el rango de 25 a 100 °C. con una sensibilidad absoluta de 1.3% °C<sup>-1</sup> y sensibilidad relativa de 2.98% °C<sup>-1</sup>, a 100 °C. Además, la película al someterse a varios ciclos de calentamiento y enfriado mostró unas ligeras variaciones en su parámetro termométrico  $\Delta$ , por lo que podría presentar reusabilidad limitada.
- La evidencia experimental reportada en este trabajo nos permite concluir que la película híbrida (Tb/Eu–TPTZ)PMMA tiene propiedades promisorias para ser propuesto como termómetro luminiscente y sensor de temperatura en el rango de 25 a 100 °C.

## Perspectivas

- Variar las concentraciones de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  al momento de la síntesis de complejos lantánidos en polvo con el ligante TPTZ, para la modulación de diferentes colores de emisión.
- Llevar a cabo la caracterización termométrica de complejos en polvo y películas híbridas en distintos rangos de temperatura.
- Buscar las concentraciones de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  para el desarrollo de materiales con emisión de luz blanca, tanto en polvo como en película.
- Evaluar la dependencia de la intensidad luminiscente en función de otros factores como la acidez, para la búsqueda de nuevas aplicaciones tecnológicas, como sensores.
- Sistematizar el estudio de la posible interacción polímero-complejo.

## Referencias

- [1] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 511–516. <https://doi.org/10.1002/adfm.200301005>.
- [2] L. Su, X. Fan, T. Yin, H. Wang, Y. Li, F. Liu, J. Li, H. Zhang, H. Xie, Inorganic 2D Luminescent Materials: Structure, Luminescence Modulation, and Applications, *Adv. Opt. Mater.* 8 (2020) 1–40. <https://doi.org/10.1002/adom.201900978>.
- [3] P.L. Forster, D.F. Parra, A.B. Lugao, J. Kai, H.F. Brito, Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris(thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex, *J. Lumin.* 167 (2015) 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.041>.
- [4] Z. Zhang, Y.N. He, L. Liu, X.Q. Lü, X.J. Zhu, W.K. Wong, M. Pan, C.Y. Su, Pure white-light and colour-tuning of Eu<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup>-containing metallopolymer, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3713–3716. <https://doi.org/10.1039/c5cc09946c>.
- [5] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 487–505. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>.
- [6] R. Ilmi, N. Hasan, J. Liu, D. Mara, R. Van Deun, K. Iftikhar, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry luminescence of lanthanide tris ( tri fl uoroacetylacetonates )*, 347 (2017) 116–129.
- [7] C. Wei, L. Ma, H.B. Wei, Z.W. Liu, Z.Q. Bian, C.H. Huang, Advances in luminescent lanthanide complexes and applications, *Sci. China Technol. Sci.* 61 (2018) 1265–1285. <https://doi.org/10.1007/s11431-017-9212-7>.
- [8] J.C.G. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 293–294 (2015) 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- [9] C.F. Chan, H. Li, C. Seto, H.L. Tam, G.L. Law, K.L. Wong, Synthesis, characterization, photophysical properties of lanthanide complexes with flexible tripodal carboxylate ligands, *Polyhedron.* 52 (2013) 939–944. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.020>.
- [10] R. Ilmi, N. Hasan, J. Liu, D. Mara, R. Van Deun, K. Iftikhar, Effect of 2,4,6-tri(2-pyridyl)-

- 1,3,5-triazine on visible and NIR luminescence of lanthanide tris(trifluoroacetylacetonates), *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 347 (2017) 116–129.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.031>.
- [11] S.I. Weissman, Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214–217. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>.
- [12] M.W. Mara, D.S. Tatum, A.M. March, G. Doumy, E.G. Moore, K.N. Raymond, Energy Transfer from Antenna Ligand to Europium(III) Followed Using Ultrafast Optical and X-ray Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 11071–11081.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02792>.
- [13] P. Táborský, I. Svobodová, Z. Hnatejko, P. Lubal, S. Lis, M. Försterová, P. Hermann, I. Lukeš, J. Havel, Spectroscopic characterization of Eu(III) complexes with new monophosphorus acid derivatives of H4dota, *J. Fluoresc.* 15 (2005) 507–512.  
<https://doi.org/10.1007/s10895-005-2824-8>.
- [14] R. Ilmi, N. Hasan, J. Liu, D. Mara, R. Van Deun, K. Iftikhar, Effect of 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine on visible and NIR luminescence of lanthanide tris(trifluoroacetylacetonates), *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 347 (2017) 116–129.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.031>.
- [15] A.L. Wang, D. Zhou, Y.N. Chen, J.J. Li, H.X. Zhang, Y.L. Zhao, H. Bin Chu, Crystal structure and photoluminescence of europium, terbium and samarium compounds with halogen-benzoate and 2,4,6-tri(2-pyridyl)-s-triazine, *J. Lumin.* 177 (2016) 22–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.024>.
- [16] J. Kang, Y.N. Chen, A.L. Wang, H.Y. Li, Y.R. Qu, H.X. Zhang, H. Bin Chu, Y.L. Zhao, Synthesis, characterization and luminescent properties of europium complexes with 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine as highly efficient sensitizers, *Luminescence.* 30 (2015) 1360–1366. <https://doi.org/10.1002/bio.2906>.
- [17] Z. Wang, A. Wang, X. Wei, Y. Qu, B. Yue, Synthesis, crystal structure and fluorescence properties of terbium complexes with triazine, (2015) 835–841.  
<https://doi.org/10.1002/bio.2829>.
- [18] W.X. Feng, S.Y. Yin, M. Pan, H.P. Wang, Y.N. Fan, X.Q. Lü, C.Y. Su, PMMA-copolymerized color tunable and pure white-light emitting Eu<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> containing Ln-metallopolymers, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 1742–1750.

<https://doi.org/10.1039/c6tc04851j>.

- [19] B.C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale, (2010) 4499–4504. <https://doi.org/10.1002/adma.201001780>.
- [20] E. Ci, N y N ., 31 (1969) 571–574.
- [21] J.H. Forsberg, COMPLEXES OF LANTHANIDE ( III ) IONS WITH NITROGEN DONOR LIGANDS, 10 (1973) 195–226.
- [22] C.R. De Silva, R. Wang, Z. Zheng, Highly luminescent Eu ( III ) complexes with structural characterization , and photoluminescence studies, 25 (2006) 3449–3455. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.032>.
- [23] C. Structure, S. Fluxionality, M. Mazzanti,  $\delta$  ): 17.82, (1999) 3581–3585.
- [24] C. Wang, J. Kang, X. Zhang, Y. Zhao, H. Chu, Crystal structures and luminescence properties of lanthanide complexes with 4-bromobenzoate and nitrogen heterocyclic ligands, J. Lumin. 215 (2019) 116638. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116638>.
- [25] A.F.Y. Matsushita, A.A.C.C. Pais, A.J.M. Valente, Energy transfer and multicolour tunable emission of Eu , Tb ( PSA ) Phen composites, 569 (2019) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.049>.
- [26] N. Goel, Mononuclear and binuclear lanthanide ( III ) complexes : syntheses , structural , photophysical and thermal properties, J. Coord. Chem. 8972 (2015) 1–19. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.992339>.
- [27] X. Shen, Y. Lu, B. Yan, Lanthanide Complex Hybrid System for Fluorescent Sensing as Thermometer, (2015) 916–919. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403106>.
- [28] Q. Xu, Z. Li, Y. Wang, H. Li, Temperature-dependent luminescence properties of lanthanide(III)  $\beta$ -diketonate complex-doped LAPONITE®, Photochem. Photobiol. Sci. 15 (2016) 405–411. <https://doi.org/10.1039/c5pp00413f>.
- [29] X. Shen, Y. Lu, B. Yan, Lanthanide complex hybrid system for fluorescent sensing as thermometer, Eur. J. Inorg. Chem. 2015 (2015) 916–919. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403106>.
- [30] Valeur B - Molecular Fluorescence Principles And Applications - (Wiley-Vch 2001\_ 399

P).pdf, (n.d.).

- [31] Basic Mechanisms of Arrhythmias, *Europace*. 14 (2012) i31–i32.  
<https://doi.org/10.1093/europace/eus128>.
- [32] J. Holler, S.R. Crouch, *A Química Analítica*, 1982.
- [33] D. Frackowiak, The Jablonski diagram, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2 (1988) 399.  
[https://doi.org/10.1016/1011-1344\(88\)85060-7](https://doi.org/10.1016/1011-1344(88)85060-7).
- [34] G.D. Gilliland, *Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors*, 1997.  
[https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(97\)80003-4](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(97)80003-4).
- [35] J.D.S. McQuarrie, *McQuarrie: Physical Chemistry : A molecular approach*, 2014.  
<https://doi.org/10.1039/c1cs15191f>.
- [36] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples, *Nat. Protoc.* 8 (2013) 1535–1550. <https://doi.org/10.1038/nprot.2013.087>.
- [37] I.I. Kindrat, B. V Padlyak, Luminescence properties and quantum efficiency of the Eu-doped borate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 77 (2018) 93–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.019>.
- [38] N.T. Kalyani, H. Swart, S.J. Dhoble, *Luminescence: Basic Principles and Applications*, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101213-0.00001-1>.
- [39] C. Wei, L. Ma, H.B. Wei, Z.W. Liu, Z.Q. Bian, C.H. Huang, Advances in luminescent lanthanide complexes and applications, *Sci. China Technol. Sci.* 61 (2018) 1265–1285.  
<https://doi.org/10.1007/s11431-017-9212-7>.
- [40] A. De Bettencourt-Dias, Introduction to Lanthanide Ion Luminescence, *Lumin. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.* 9781119950 (2014) 1–48.  
<https://doi.org/10.1002/9781118682760.ch01>.
- [41] Z.X. Wang, A.L. Wang, X.Y. Wei, Y.R. Qu, B. Yue, J. Kang, H. Bin Chu, Y.L. Zhao, Synthesis, crystal structure and fluorescence properties of terbium complexes with phenoxyacetic acid and 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine, *Luminescence*. 30 (2015) 835–841.  
<https://doi.org/10.1002/bio.2829>.
- [42] U.P. Spectroscopy, 3 Espectroscopías electrónicas, (n.d.).

- [43] W.D.W. Horrocks, [21] *Luminescence Spectroscopy, Methods Enzymol.* 226 (1993) 495–538. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(93\)26023-3](https://doi.org/10.1016/0076-6879(93)26023-3).
- [44] Y. Cheng, Y. Gao, H. Lin, F. Huang, Y. Wang, Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: Circumventing the limitation of thermally coupled levels, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 7462–7478. <https://doi.org/10.1039/c8tc02401d>.
- [45] J.C.G. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 293–294 (2015) 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- [46] H. Kusama, O.J. Sovers, T. Yoshioka, Line shift method for phosphor temperature measurements, *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976) 2349–2358. <https://doi.org/10.1143/JJAP.15.2349>.
- [47] C.D.S. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos, Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>.
- [48] S. Wang, S. Westcott, W. Chen, Nanoparticle luminescence thermometry, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 11203–11209. <https://doi.org/10.1021/jp026445m>.
- [49] J. Rocha, C.D.S. Brites, L.D. Carlos, Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 14782–14795. <https://doi.org/10.1002/chem.201600860>.
- [50] M. Dramićanin, *Methods of Analysis for Luminescence Thermometry Measurements, Lumin. Thermom.* (2018) 85–112. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102029-6.00005-1>.
- [51] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos, Lanthanides in Luminescent Thermometry, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths.* 49 (2016) 339–427. <https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.03.005>.
- [52] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale.* 4 (2012) 4799–4829. <https://doi.org/10.1039/c2nr30663h>.
- [53] E.S. Ameh, A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 105 (2019) 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- [54] S.N. Ghosh, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Handb. Anal. Tech. Concr. Sci. Technol.* (2001) 174–204.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514374500084>.

- [55] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2005.  
<https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- [56] M. Chen, Chapter 12 - Thermal Analysis, Tsinghua University Press Limited, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00012-X>.
- [57] W.W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy: With Examples from Biophysics*, 2009.
- [58] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [59] R.M. Ballew, J.N. Demas, Error analysis of the rapid lifetime determination method for single exponential decays with a non-zero baseline, *Anal. Chim. Acta.* 245 (1991) 121–127.  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80210-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80210-X).
- [60] M.A.. C. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, H. J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, Gaussian 09, (2009).
- [61] M. Curtis, Y.M. Curtis, Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions, 65 (1964) 804–809.
- [62] Y.-Y. Zenghui Yue, Huangjie Lu, Zijian Li, Shangyao Guo, Junze Song, Yiming Ren, and J.-Q.W. Huang, Jian Lin, Structural Evolution and Tuneable Photoluminescence of f-Element Bearing Coordination Polymers of the 2,4,6-tri- $\alpha$ -pyridyl- 1,3,5-triazine Ligand, *CrystEngComm.* 21 (2019). <https://doi.org/doi.org/10.1039/C9CE00867E>.
- [63] C. Guo, Y. Li, W. Liao, Y. Liu, Z. Li, L. Sun, C. Chen, J. Zhang, Y. Si, L. Li, Boosting the oxygen reduction activity of a three-dimensional network Co-N-C electrocatalyst via space-confined control of nitrogen-doping efficiency and the molecular-level coordination effect, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 13050–13061. <https://doi.org/10.1039/c8ta03759k>.
- [64] C.R. De Silva, J. Wang, M.D. Carducci, S.A. Rajapakshe, *Synthesis*, structural characterization and luminescence studies of a novel europium ( III ) complex [ Eu ( DBM ) 3 ( TPTZ ) ] ( DBM :, 357 (2004) 630–634. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.08.006>.
- [65] A. Wang, X. Wei, H. Zhang, B. Yue, Y. Qu, J. Kang, Z. Wang, H. Chu, Y. Zhao, *Crystal structure and photoluminescence of two*, (2014) 2620–2628.  
<https://doi.org/10.1039/c3dt53068j>.

- [66] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [67] M. Latva, H. Takalob, V.M. Mikkala, C. Matachescu, J.C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Lumin.* 75 (1997) 149–169. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).
- [68] R.G. Gámez-Heredia, A. Cruz-Enríquez, R. Aceves, H. Höpfl, M. Parra-Hake, R.E. Navarro, J.J. Campos-Gaxiola, Synthesis, structural characterization and photoluminescence properties of mononuclear Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes derived from cis-(±)-2,4,5-tris(pyridin-2-yl)-imidazoline as ligand, *Inorganica Chim. Acta.* 486 (2019) 377–386. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.055>.
- [69] M. Fang, L. Fu, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, White-light emitting di-ureasil hybrids, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11112246>.
- [70] H.I. Francisco-rodriguez, A. Lira, O. Soriano-romero, A.N. Meza-rocha, S. Bordignon, Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 79 (2018) 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.004>.
- [71] B.B. Reisfeld Renata, Greenberg Esther, Velapold Rance, Luminescence Quantum Efficiency of Gd and Tb in Borate Glasses and the Mechanism of Energy Transfer between Them, 1698 (2003). <https://doi.org/doi.org/10.1063/1.1677427>.
- [72] Y. Li, Y. Zhao, Intramolecular Energy Transfer and Co-luminescence Effect in Rare Earth Ions (La, Y, Gd and Tb) Doped with Eu<sup>3+</sup> β-diketone Complexes, (2009) 641–647. <https://doi.org/10.1007/s10895-008-0456-5>.
- [73] P.C.R. Soares-santos, H.I.S. Nogueira, V. Fe, M.G.B. Drew, R.A. Sa, D. Carlos, T. Trindade, Novel Lanthanide Luminescent Materials Based on Complexes of 3-Hydroxypicolinic Acid and Silica Nanoparticles, (2003) 100–108. <https://doi.org/10.1021/cm021188j>.
- [74] H.I. Francisco-Rodriguez, A. Lira, O. Soriano-Romero, A.N. Meza-Rocha, S. Bordignon, A. Speghini, R. Lozada-Morales, U. Caldiño, Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 79 (2018) 358–365.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.004>.

- [75] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, Energy transfer study on Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-activated sol-gel glass-ceramic materials containing MF<sub>3</sub> (M = Y, La) nanocrystals for NUV optoelectronic devices, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13112522>.
- [76] N. Pathak, B. Chundawat, P. Das, P. Modak, B. Modak, Unraveling the site-specific energy transfer driven tunable emission characteristics of Eu<sup>3+</sup> & Tb<sup>3+</sup> co-doped Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> phosphors, *RSC Adv.* 11 (2021) 31421–31432. <https://doi.org/10.1039/d1ra04941k>.
- [77] M.P. Dandekar, S.B. Kondawar, S.G. Itankar, D.V. Nandanwar, Luminescence Properties of Electrospun Nanofibers of Europium Complex Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen/Polymers, *Procedia Mater. Sci.* 10 (2015) 580–587. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.009>.
- [78] S. Fan, X. Yao, J. Li, W. Li, G. Li, Near-infrared luminescent materials : From β -diketonate ytterbium complexes to β -diketonate-ytterbium-complex @ PMMA thin film, *J. Lumin.* 203 (2018) 473–480. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.003>.
- [79] S. Banne, Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites, (2017) 45–52.
- [80] M. Li, Z. Zhang, T. Cao, Y. Sun, P. Liang, C. Shao, Y. Liu, Electrospinning preparation and photoluminescence properties of poly (methyl methacrylate)/Eu<sup>3+</sup> ions composite nanofibers and nanoribbons, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.029>.
- [81] E.B. Gibelli, J. Kai, E.E.S. Teotonio, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu<sup>3+</sup>-β-diketonate crown ether complex, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 251 (2013) 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.015>.
- [82] G.L. Jiménez, C. Falcony, M. Szumera, P. Jeleń, M. Leśniak, M. Kochanowicz, J. Źmojda, D. Dorosz, P. Miluski, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) co-doped with Tb(tmhd)<sub>3</sub> – Rhodamine B for luminescent optical fiber applications, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 229 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117893>.
- [83] G. Annadurai, B. Devakumar, H. Guo, R. Vijayakumar, B. Li, L. Sun, X. Huang, K. Wang,

- X.W. Sun, Novel Eu<sup>3+</sup>-activated Ba<sub>2</sub>Y<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub> red-emitting phosphors for white LEDs: high color purity, high quantum efficiency and excellent thermal stability, *RSC Adv.* 8 (2018) 23323–23331. <https://doi.org/10.1039/c8ra03059f>.
- [84] E.F. Huerta, O. Soriano-Romero, A.N. Meza-Rocha, S. Bordignon, A. Speghini, U. Caldiño, Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Sm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> for reddish-orange and white light generation, *J. Alloys Compd.* 846 (2020) 156332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156332>.
- [85] J.E. Agudo, P.J. Pardo, H. Sánchez, Á.L. Pérez, M.I. Suero, A low-cost real color picker based on arduino, *Sensors (Switzerland)*. 14 (2014) 11943–11956. <https://doi.org/10.3390/s140711943>.
- [86] B. Binder, *Color science, Flexo*. 33 (2008) 38–42. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00945-5>.
- [87] C.S. McCamy, Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates, *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142–144. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>.
- [88] P. Res, INVESTIGATIONS OF Tb<sup>3+</sup> - ACTIVATED, (1967) 481–502.
- [89] D.A. Gálico, Í.O. Mazali, F.A. Sigoli, A highly sensitive luminescent ratiometric thermometer based on europium(iii) and terbium(iii) benzoylacetate complexes chemically bonded to ethyldiphenylphosphine oxide functionalized polydimethylsiloxane, *New J. Chem.* 42 (2018) 18541–18549. <https://doi.org/10.1039/c8nj04489a>.
- [90] D.A. Gálico, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium ( III ) benzoylacetate complex, *J. Lumin.* 192 (2017) 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.062>.
- [91] X. Zhou, H. Wang, S. Jiang, G. Xiang, X. Tang, X. Luo, L. Li, X. Zhou, Multifunctional Luminescent Material Eu(III) and Tb(III) Complexes with Pyridine-3,5-Dicarboxylic Acid Linker: Crystal Structures, Tunable Emission, Energy Transfer, and Temperature Sensing, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 3780–3788. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03319>.

# APENDICE

## Términos espectroscópicos y transiciones de emisión de $\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Tb}^{3+}$ .

La Figura A1 muestra la distribución de los electrones de valencia en el estado 4f de la configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^6$  de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $[\text{Xe}]4f^8$  de  $\text{Tb}^{3+}$  en un diagrama de espines, para el estado fundamental que corresponde al momento angular total L de mayor valor y será determinado con la ecuación:

$$L = \sum l_i \quad (\text{A1})$$

Para  $\text{Eu}^{3+}$ , de la Figura y la ecuación A1,  $L = (+3) + (+2) + (+1) + (0) + (-1) + (-2) = 3$ , el momento angular para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  corresponde a un término F.

$\text{Eu}^{3+}$	$m_l$	3	2	1	0	-1	-2	-3
		↑	↑	↑	↑	↑	↑	

$\text{Tb}^{3+}$	$m_l$	3	2	1	0	-1	-2	-3
		↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Figura A1. Distribución de los electrones de valencia en un diagrama de espines de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  del número cuántico m.

Similarmente, para el momento total del espín (S),

$$S = \sum s_i \quad (\text{A2})$$

por lo que para el caso el  $\text{Eu}^{3+}$   $S = (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) = 3$ ,

de donde la multiplicidad adquiere el valor de 7. El momento angular total J toma los valores

$$J = |L+S|, |L+S| - 1, |L+S| - 2, \dots, |L-S| \quad (\text{A3})$$

Para  $L=3$  y  $S=3$ , los valores posibles para J son 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0. Con este resultado, los términos espectroscópicos del estado basen para  $\text{Eu}^{3+}$  son:  ${}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3, {}^7F_2, {}^7F_1, {}^7F_0$ . Siguiendo la regla de Hund para átomos con capa externa medio llena, el nivel de menor

energía será para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  es el nivel  ${}^7\text{F}_0$ , mientras que el de mayor energía del mismo estado es el  ${}^7\text{F}_6$ .

Similarmente, para  $\text{Tb}^{3+}$  y recordando que el ion tiene 8 electrones  $f$ , los valores para  $L$  y  $S$  se determinan con las ecuaciones A1 y A2, y de la Figura 1:

$$L = (3) + (3) + (2) + (1) + (0) + (-1) + (-2) + (-3) = 3, \text{ y}$$

$$S = (1/2) + (-1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) = 3,$$

Valores que corresponden al término  $F$  y multiplicidad 7. De aquí  $J$  adquiere los valores 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0, y los términos espectroscópicos son:  ${}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_0$ . Sin embargo, de acuerdo la regla de Hund para átomos con capa externa con más de la mitad llena, el nivel base de menor energía correspondería a  ${}^7\text{F}_6$  y el nivel base de mayor energía al  ${}^7\text{F}_0$ .

Para el primer estado excitado; es decir, para  $L=2$  o estado de configuración  $D$ , la distribución de electrones en el diagrama de espines para los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  se muestra en la Figura A2. De las ecuaciones A2 y A3 tendríamos  $S=2$  y multiplicidad 5 con  $J=4, 3, 2, 1, 0$ .

$\text{Eu}^{3+}$

$m_l$	3	2	1	0	-1	-2	-3
	↑	↑	↑	↑	↑		↓

Figura A2. Distribución de electrones en el diagrama de espines para el nivel  $D$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Obtenemos así los términos espectroscópicos para  $\text{Eu}^{3+}$ ;  ${}^5\text{D}_4, {}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_1$  y  ${}^5\text{D}_0$ . De estos niveles y según la regla de Hund, el término de menor energía será el nivel  ${}^5\text{D}_0$ . Podemos repetir el ejercicio para los iones de  $\text{Tb}^{3+}$  y tendríamos ahora la distribución de electrones en el diagrama de espines como en la Figura A3 y con las ecuaciones A1, A2 y A3, los valores  $L = 2, S = 2$  y  $J = 4, 3, 2, 1, 0$ . De aquí, los términos espectroscópicos para  $\text{Tb}^{3+}$  son:  ${}^5\text{D}_4, {}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_1$  y  ${}^5\text{D}_0$ . Aplicando de nuevo la regla de Hund para átomos con la última capa llena con más de la mitad de los electrones, el término de menor energía del primer estado excitado sería  ${}^5\text{D}_4$  y el de mayor energía de estos niveles es el  ${}^5\text{D}_0$ .

$Tb^{3+}$

$m_l$	3	2	1	0	-1	-2	-3
	↑↓	↑		↑↓	↑	↑	↑

Figura A3. Distribución de electrones en el diagrama de espines para el nivel D del ion  $Tb^{3+}$ .

## Productos Obtenidos

- Participación en el IV simposio mexicano de química supramolecular con la presentación oral del trabajo titulado “Síntesis y fotoluminiscencia de complejos de Eu(III) coordinados al ligante TPTZ inmersos en matrices de polimetilmetacrilato” presentado en la ciudad de Colima, Colima. Agosto de 2018.
- Participación en la XXIII reunión universitaria de investigación en materiales con la presentación póster del trabajo titulado “Síntesis y fotoluminiscencia de complejos de Eu(III) coordinados al ligante TPTZ inmersos en matrices de polimetilmetacrilato” presentado en la ciudad de Hermosillo, Sonora. Noviembre de 2018.
- Participación en el XIII coloquio bienal y II coloquio internacional de ciencia de materiales: Desafíos en salud y medio con la presentación oral del trabajo titulado “Síntesis y caracterización termométrica del complejo  $Tb_{0.5}Eu_{0.5}$ -TPTZ soportado en PMMA” presentado en la ciudad de Hermosillo, Sonora. Abril de 2019.
- Participación en la XXIV reunión universitaria de investigación en materiales con la presentación póster del trabajo titulado “Caracterización luminiscente y termométrica del complejo dinuclear  $Tb_{0.5}Eu_{0.5}$ -TPTZ soportado en PMMA” presentado en la ciudad de Hermosillo, Sonora. Noviembre de 2019.
- Estancia doctoral en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I), durante el periodo septiembre a noviembre del año 2019, bajo la dirección del Dr. Ulises Caldiño.
- Publicación de artículo de investigación titulado: “Visual temperature sensor and luminescent thermometer based on the complex Tb/Eu–TPTZ incorporated in transparent PMMA film” en la revista Sensors and actuator: A, Physica. Factor de impacto : 2.91[97]



## Visual temperature sensor and luminescent thermometer based on the complex Tb/Eu–TPTZ incorporated in transparent PMMA film

Ch. J. Salas-Juárez<sup>a,\*</sup>, R.E. Navarro<sup>a</sup>, A. Pérez-Rodríguez<sup>b</sup>, U. Orozco-Valencia<sup>a</sup>, R. Aceves<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Programa de Posgrado en Ciencia de Materiales, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Rosales y Blvd. Luis Encinas S/N, Col. Centro, Edificio 3C, CP 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad de Sonora, Rosales y Blvd. Luis Encinas S/N, Col. Centro, Edificio 3F, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 5-088, C.P. 83190, Hermosillo, Sonora, Mexico



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 May 2020

Received in revised form 5 August 2020

Accepted 19 August 2020

Available online 22 August 2020

#### Keywords:

Photoluminescence  
Lanthanide complex  
Luminescent thermometer  
Visual temperature sensor  
PMMA

### ABSTRACT

A new transparent hybrid film obtained from lanthanide complex Tb/Eu–TPTZ incorporated in PMMA was designed for its potential use as luminescent thermometer and visual temperature sensor. The structure of the lanthanide complexes was numerically confirmed in a gas phase through the density functional theory (DFT). The hybrid film excited with 310 nm at RT showed a greenish-yellow color and was associated with the mix of the typical emission bands of the Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions incorporated in the film. The temperature-dependent photoluminescence properties of the (Tb/Eu–TPTZ)/PMMA film were analyzed in the range of 25–120 °C. The integrated areas of the transition bands <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (Tb<sup>3+</sup>), and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (Eu<sup>3+</sup>) were used in the ratiometric technique based on the fluorescence intensity ratio (FIR). In the temperature range 25–100 °C, the thermometric parameter showed good linear (R<sup>2</sup> = 0.997) behavior and a value for the relative sensitivity S<sub>r</sub> of 2.98 % °C<sup>-1</sup>. A color change was observed for the hybrid film, going from greenish-yellow to red when the temperature changed from 25–100 °C. The results suggest that (Tb/Eu–TPTZ)/PMMA film has promising characteristics to be considered as a luminescent thermometer and visual temperature sensor in the range of 25–100 °C.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

There are different methods to determine the temperature. Historically, a broad diversity of materials have been proposed as thermometers [1–7], much of which have presented some disadvantages, such as slow time response, physical contact, and toxicity [8–12].

In recent years, the luminescent thermometry is a new temperature measurement technique, which presents several advantages over the traditional thermometers [4,5,13–18]. Among them, stand out its fast response, non-invasive measurements without physical contact, high sensitivity, and wide operating temperature ranges [2,15]. Since luminescent intensity is a simple and practical parameter to analyze, the ratiometric method based on the fluorescent intensity quotient (FIR) is convenient for determining the absolute temperature of a particular system from one or two different

optically active atoms [19–21]. The materials that have attracted the most attention in luminescent thermometry based on the FIR method are pairs of lanthanide ions (Ln<sup>3+</sup>); the most popular are Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions because they show very narrow emission bands located in the green and red regions of the visible spectrum, which distinguishes them from other types of materials due to their monochromaticity [22–24]. Accordingly, the lanthanide complexes based on Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions could be good candidates for luminescent thermometers and temperature sensors by the FIR method [25–27]. However, their low thermo-stability and difficult handle by its characteristic powder shape, make it difficult for their application in this issue. In contrast, the lanthanide complexes have been recently proposed as sensors for the selective detection of metals, particularly potassium ions [28].

On the other hand, the drawbacks to using the lanthanide complex as temperature sensors, could be reduced by incorporating the complexes into different matrices, for instance organic polymers like PMMA. Nevertheless, the luminescent films obtained in this way have been little studied in thermometry, and the few reports in the literature have been developed for temperatures lower to room temperature (RT) [7,29,30]; even, as another option, they

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [chjsalasjuarez@gmail.com](mailto:chjsalasjuarez@gmail.com) (Ch.J. Salas-Juárez), [raul.aceves@unison.mx](mailto:raul.aceves@unison.mx) (R. Aceves).

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112293>

0924-4247/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

have been studied for the potential development of luminescent probes for vapor sensing and solar cells [31,32]. Polymer-based luminescent films could be good candidates for radiometric luminescent thermometers because of the protective and supporting effect that films can do on the powder of lanthanide complexes. In this sense, recently, Yang et al. reported a luminescent PMMA film with tunable colors based on a  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  lanthanide complex with the 18-crown-6 connected to two 2,2':6',2''-terpyridyl ligand for thermometric applications [33]. This study was performed in the range of 77–297 K and shown a relative sensitivity (Sr) of 0.46 %  $\text{K}^{-1}$ .

The organic ligand 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ) has interesting properties for the formation of luminescent complexes because it has an extended conjugated  $\pi$  system, three coordination sites, and a triplet energy level of 21,277  $\text{cm}^{-1}$  [24,34]. Considering that the  $^5\text{D}_4$  level of  $\text{Tb}^{3+}$  (20500  $\text{cm}^{-1}$ ) [35] and  $^5\text{D}_0$  level of  $\text{Eu}^{3+}$  (17250  $\text{cm}^{-1}$ ) [34] are close to the triplet energy level of TPTZ ligand, it is expected that this ligand has luminescent properties suitable to be used in luminescent thermometry.

Very recently, Yu et al. reported the crystal structures of Tb-TPTZ and Eu-TPTZ complexes and found that the crystallographic structures are isomorphic and composed of the molecular unit  $\text{Ln}(\text{TPTZ})(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) [36]. The luminescent properties of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in the complexes were also studied, and the typical emission bands corresponding to the electronic transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6-4$ ) of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=0-4$ ) of  $\text{Eu}^{3+}$  were found. The excitation spectra for these emissions were attributed to ligand-metal charge transfer (LMCT) processes. Additionally, in the same work, several bimetallic  $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ TPTZ complexes were prepared, which presented an emission color changing from green to red depending on the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  molar concentration [36].

In our work, an  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  complex with TPTZ ligand prepared with 1:1 M ratio of lanthanides was obtained, in powder form, a material that presents inconveniences for their handling, which limits its different applications [37]. For this reason, it was proposed to incorporate the complex in polymethylmethacrylate (PMMA) as a stable matrix and an excellent mechanical support, which is transparent and inexpensive [38–40], for the possible application as a luminescent thermometer and visual temperature sensor in the range of 25–120 °C, using both the FIR method and the thermochromic effect.

## 2. Experimental

A novel (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film was synthesized in this research. The reagents used in the synthesis were purchased commercially and were used without further purification. Europium(III) nitrate pentahydrate (99.9 %) ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), terbium(III) nitrate pentahydrate ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), dimethylformamide (DMF) (99.8 %) as well as polymethylmethacrylate (99 %, 300,000  $\text{g mol}^{-1}$ ) were purchased from Sigma-Aldrich. The ligand 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ) was obtained from Fluka, and methanol (99.8 %) was acquired from Proquifin. The complex was first prepared and then incorporated into PMMA.

### 2.1. Synthesis of Tb/Eu-TPTZ complex

In a beaker, 36 mg, 0.1152 mmol of TPTZ ligand was dissolved in 2.5 mL of methanol under magnetic stirring. To this solution, previously prepared solutions of  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25 mg, 0.0576 mmol) and  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (24 mg, 0.0576 mmol) in 2.5 mL of methanol each were added. The mixture was left under magnetic stirring for 2 h, forming a precipitate, which was filtered on a glass filter and washed three times with 10 mL of methanol. The product was dried

under vacuum for 6 h. A yellowish powder was obtained as a product. Yield: 55 %. Melting point: 200 °C. According to the elemental analysis (ALS, Tucson, Az) the analytical value is in good agreement with the theoretical value  $[\text{EuTb}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)_2(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Anal. Calc. C, 31.61; H, 2.79; N, 17.46; Eu, 10.53; Tb, 11.01. Found: C, 31.21; H, 3.00; N, 17.71; Eu, 10.05; Tb, 11.01 %.

### 2.2. (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film

PMMA (100 mg) was dissolved in 4 mL of DMF, by magnetic stirring and heating at 70 °C for 2 h. To this solution, 0.41 mg of the Tb/Eu-TPTZ complex dissolved in 100  $\mu\text{L}$  of DMF was added. After stirring for 2 h, the solution was transferred to a mold and allowed to evaporate slowly on a heating plate at 70 °C for approximately 24 h. The products were the transparent films of (Tb/Eu-TPTZ)PMMA.

### 2.3. Equipment

X-ray diffraction patterns of powder Eu/Tb-TPTZ complex were obtained in a Bruker D8 Quest single X-ray diffractometer equipped with Photon 100 detector and CMOS technology by using radiation source Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ). Measurements of Infrared (IR) spectra were made with a Perkin-Elmer FT-IR spectrometer Model Frontier with ATR accessory. Photoluminescence excitation spectroscopy (PLE) and luminescence decay were obtained for transparent films with a Fluorolog-3 TCSPC (Horiba, Jobin-Yvon) spectrofluorometer with a double grating in both excitation and emission monochromators, and a 450 W Xe lamp for continuous mode measurements and pulsed Xe lamp of 3 microseconds of pulse duration for decay measurements by using the time-correlated single photo-counting (TCSPC) method. The temperature-dependent luminescence measurements were carried out on the equipment mentioned above, with the samples placed on a *home-made* heater controlled by a Barber-Colman 7 EM connected to a type K thermocouple, and the heater was aligned in the sample compartment of the spectrofluorometer for optimal signal. The temperature range studied was from 25–120 °C.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Computational details

As the first analysis of molecular geometry in the lanthanide complexes, some electronic structure calculations were carried out in Gaussian 09 [41]. Both lanthanide complexes were optimized in the gas phase with OPBE exchange-correlation energy function [42] and with 6-311+G(d,p) basis set only for carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen atoms. A quasi-relativistic effective core potential (ECP) of 52 electrons for europium and 54 electrons for terbium was employed: ECP-52MWB and ECP-54MWB, along with an optimized (7s6p5d)/[5s4p3d]-GTO valence basis set for both lanthanides [43,44]. A frequency analysis was carried out to confirm that stationary point corresponds to a minimum in the potential energy surface. The optimized structures are presented in Fig. 1. Clearly, for both lanthanide complexes, the three aromatic rings are slightly distorted of coplanarity; moreover, the metal center is coordinated through nitrogen atoms of two pyridine rings (2.69 Å, N-Eu; 2.67 Å, N-Tb) and the central triazine ring (2.60 Å, N-Eu; 2.57 Å, N-Tb). Also, each nitrate anion (planar molecule) is coordinated in the bidentate form to central lanthanide with two oxygen atoms Å (2.50 Å, O-Eu; 2.47 Å, O-Tb). These geometrical values indicate similar molecular rearrangement respect to coordination with the europium and terbium lanthanides. Also, according to theoretical infrared (IR) spectra, the vibrational frequencies of nitrate anions in the lanthanide complexes were observed. In Table S1 are reported

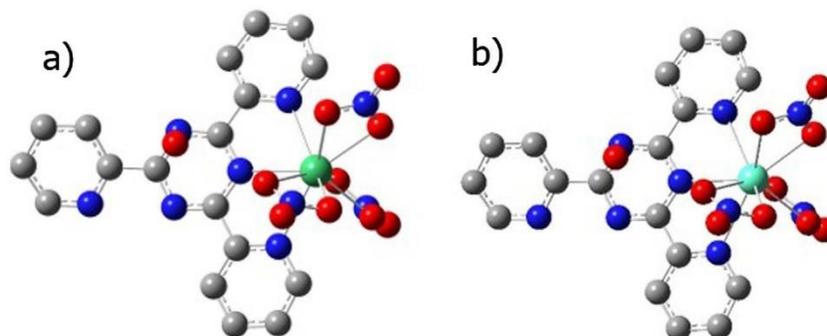


Fig. 1. Structures of the lanthanide complex optimized in the gas phase with OPBE exchange correlation energy functional, a) represents Tb-TPTZ and b) Eu-TPTZ. Green sphere represents the ion  $\text{Tb}^{3+}$  and cyan sphere the ion  $\text{Eu}^{3+}$ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

the frequencies of the normal vibrational modes of the three  $\text{NO}_3^-$  anions in the lanthanide complexes; as we can see, these frequencies are practically the same. In Table S2 are reported some of the main normal modes of vibration for triazine and pyridine rings in the lanthanide complexes, in addition, it has been included the same normal modes of vibration for TPTZ ligand which were evaluated at OPBE/6-311+G(d,p) level in the gas phase. The optimized structure of TPTZ ligand is shown in Figure S1, which is not coplanar either. The frequency values for both lanthanide complexes are also similar and slightly shifted respect to the frequencies of TPTZ ligand. This result also reaffirms that both lanthanide complexes maintain the same molecular geometry.

### 3.2. IR measurements

Fig. 2 shows the IR spectra of TPTZ ligand and the Tb/Eu complex. Spectrum a) shows the main signals of TPTZ ligand at  $1524\text{ cm}^{-1}$ ,  $1372\text{ cm}^{-1}$ , and  $990\text{ cm}^{-1}$ , attributed to the C=N vibration in the pyridine ring, stretches of the triazine and pyridine ring, and bending of pyridyl ring vibration, respectively [34,36,45]. Spectrum b) shows that the peak attributed to the C=N vibration in the pyridine ring at  $1524\text{ cm}^{-1}$  is displaced to  $1508\text{ cm}^{-1}$ ; meanwhile the band associated to stretches of the triazine and pyridine ring at  $1372\text{ cm}^{-1}$  is shifted to  $1380\text{ cm}^{-1}$ , and the band corresponding to bending of pyridyl ring vibration changes its position from  $990$  to  $1012\text{ cm}^{-1}$ . This suggests that there is the coordination of the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions with the TPTZ, through nitrogen atoms in the pyridine and triazine ring [34]. The spectrum b) also shows two bands located at  $\sim 1450$  and  $1274\text{ cm}^{-1}$ , which are not present in the IR spectrum (Fig. 2a) of TPTZ ligand. These bands can be attributed to  $\nu_5$  and  $\nu_1$  vibrations of the coordinated nitrate ion, indicating that the nitrate ion is coordinated to the metal ion in a bidentate fashion. In addition to the signals, the peak at  $674$  of nitrate anions reveals that the nitrate ions in the precursor salt coordinate with the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions through the bidentate site of the anionic structure [34,46]. It is reinforced by the X-ray powder diffractogram of Tb/Eu-TPTZ (Figure S2) which closely resembles that of the isomorphous Ln-TPTZ reported by Yu et al. [36], suggesting that our bimetallic complex has essentially the same crystal structure in spite of the low crystallinity of our powder samples and the different solvents used for the syntheses; MeOH in this work instead of  $\text{CH}_3\text{CN}$  in the work by Yu et al. [36].

The (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film, as mentioned in the experimental section, was obtained by evaporating DMF from the mixture of PMMA and Tb/Eu-TPTZ complex solutions. Transparent, flexible

films of high quality were obtained. Fig. 3 shows the infrared spectra for the PMMA in a) and for the transparent (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film in b). As can be seen in both spectra, the vibrations correspond to PMMA [47,48], because the concentration of the complex is very low; however the optical properties are very prominent, as it will be analyzed in the next sections.

### 3.3. Luminescent properties at RT

A typical emission spectrum of the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film with excitation at  $310\text{ nm}$  is shown in Fig. 4. As noted in the spectrum, some bands reproduce the  $^5\text{D}_4$  to  $^7\text{F}_j$  ( $J=6-4$ ) electronic transition of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion, and the others correspond to the characteristic electronic transitions of the excited state  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J=0-4$ ). Thus, we can assume that the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions are incorporated in the PMMA film, and the spectrum reproduces very well the previously reported bands of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in similar hybrid materials [49]. An outstanding characteristic in the spectrum is the very similar intensity observed of the strongest  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  electronic transitions of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion and  $\text{Eu}^{3+}$  ions, respectively. Thus, the mixture of these two most intense emissions (green to  $\text{Tb}^{3+}$  and red to  $\text{Eu}^{3+}$ ) causes the greenish-yellow color emission of the film ( $X=0.42$ ,  $Y=0.50$  CIE 1931 chromaticity diagram and color space CIE 1931) which is nicely shown in the photographic image inserted in Fig. 4. Additionally, a very weak emission band in the  $390-440\text{ nm}$  region with a maximum around  $410\text{ nm}$  is amplified for better viewing in the inset of the same figure. As will be revealed later, the electronic transition associated with this band contributes to understanding the processes behind the temperature-dependent photoluminescence properties.

Fig. 5 shows the excitation spectra obtained in the most intense  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  emissions of the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film at  $541$  and  $615\text{ nm}$ , respectively. Clearly, both curves are very similar, and they are formed by at least two overlapped broad bands in the  $260-320\text{ nm}$  range. Additionally, the excitation spectra of the very weak emission at  $410\text{ nm}$  are also shown. Here, the curve shows broadband in the  $300-420\text{ nm}$  region and two weaker bands in the  $270-310\text{ nm}$  range. Moreover, in these all excitation curves, no evidence for the typical narrow bands of the metallic ions is observed. Besides, the enlargement of the excitation curve in the  $300-440\text{ nm}$  region keeping the emission at  $615\text{ nm}$  for the  $\text{Eu}^{3+}$ , clearly shows the presence of the excitation spectrum of the weak emission at  $410\text{ nm}$ , but, for the  $\text{Tb}^{3+}$  emission, there is not that excitation spectrum. The presence or not of this small band may

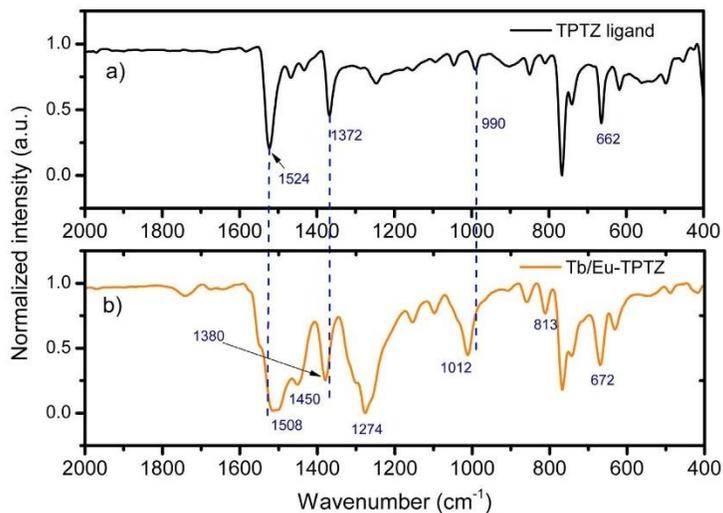


Fig. 2. Infrared spectra of the a) ligand TPTZ and b) Tb/Eu-TPTZ complex.

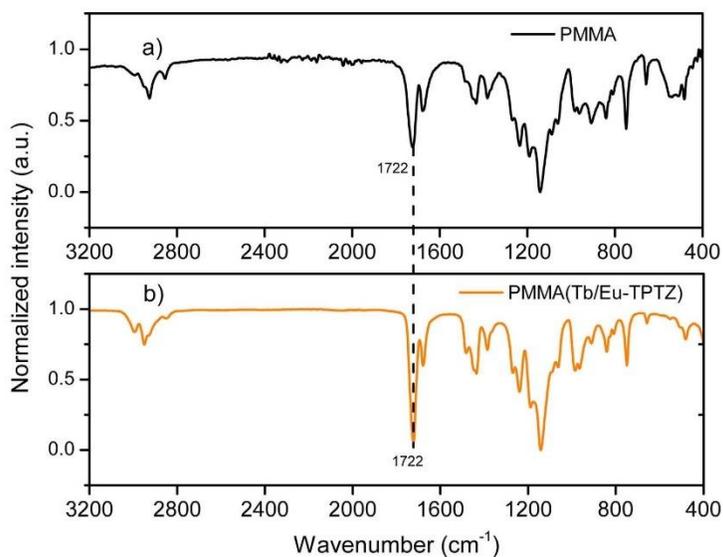


Fig. 3. Infrared spectra of the a) PMMA and b) (Tb/Eu-TPTZ)PMMA transparent film.

depend on the different interactions between the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions with the PMMA, as discuss below.

As it is widely known, the excitation spectra of TPTZ ligand are typically reported in the 220–400 nm range and these have been assigned to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the ligand [50–52]. Excitation spectra comparison between the emission monitored at 410 in Fig. 5 and the ligand TPTZ shown in supplementary material (Fig. S3), suggest that the excitation bands for the film may be

assigned to TPTZ ligand and the difference of the relative intensities reveal the different symmetry around the metallic ion, i.e., the broad bands in the 320–410 nm range clearly dominates in the TPTZ ligand but when the complex Tb/Eu-TPTZ is incorporate into the PMMA the most intensive bands now are that of higher energy in the 260–320 nm range.

As recently has been reported [53], this behavior can be attributed to the interaction between Tb/Eu-TPTZ and carbonyl

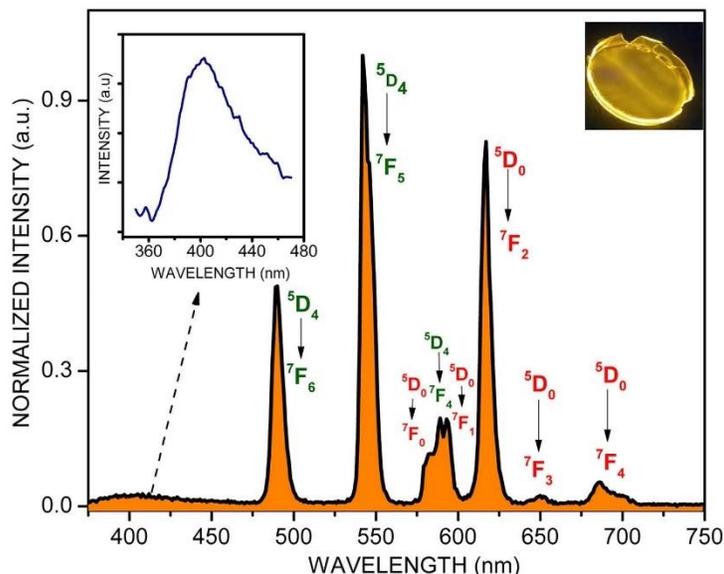


Fig. 4. Emission spectrum at RT of the hybrid films with excitation at 310 nm. The emission color is shown in the picture in the right inset. Inset at the left shows a zoom in the 375 to 475 nm range.

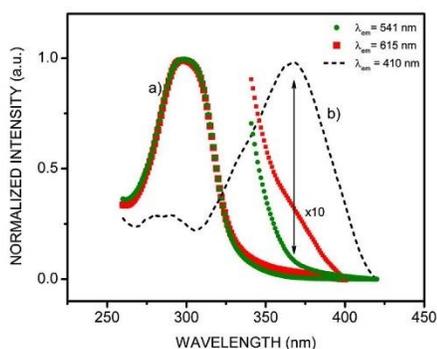


Fig. 5. (a) Excitation spectra of the film monitored at 541 nm and 615 nm; and (b) at 410 nm. Arrow is a visual guide.

group of PMMA. On the other hand, the presence of the excitation bands ascribed to the TPTZ ligand monitored in the emission of the metallic ions suggests that an efficient energy transfer from the ligand to the metal is working after the excitation with UV light. In the film, the excitation band located in the 260–320 nm range is responsible for TPTZ ligand energy absorption which is subsequently transferred to the lanthanide ions to produce the emissions of  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ , respectively. This assumption is reinforced because the excitation light used (310 nm) avoids a direct excitation of the  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions, as it is shown in Figure S4. As can be expected, the energy transfer from TPTZ to metal ions is not 100 %-efficient, and some excited  $\pi$  electrons recombine to the internal levels of the TPTZ ligand producing the observed weak emission at 410 nm.

#### 3.4. Temperature-dependent luminescent properties

The photoluminescent properties of (Tb/Eu-TPTZ)/PMMA film for an excitation wavelength of 310 nm was analyzed at different temperatures in the 25–120 °C range. The behavior of the emission spectra as a function of temperature is shown in Fig. 6. This figure shows that the most remarkable effect observed by temperature increase is the decreasing in the luminescent intensity of the characteristic emissions of the  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions into the film. Clearly, the same decrease is shown by all the spectra. However, since the characteristic color of the sample is mainly due to the most intense bands corresponding to the magnetic dipole transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  of  $Tb^{3+}$  and to the electric dipole transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  of  $Eu^{3+}$  ions [54,55], from now on, the effect of temperature on the emission spectrum will be focused on these bands located at 541 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) and 615 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ). In addition, the very weak emission band in the 360–460 nm range with maximum at 410 nm, which was previously attributed to the TPTZ ligand, is also analyzed in the same temperature range, as it is shown in Fig. 7. In this case, unlike the decrease in the emission intensities of the  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  ions, the emission intensity attributed to the TPTZ ligand shows an unexpected increase as the temperature rise.

From Fig. 6 we obtained the integrated areas of the transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (530 nm–550 nm) and  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (600 nm–630 nm) corresponding to  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , respectively. Fig. 8 depicts the behavior of these results in the 25–100 °C temperature range. As it is observed, the integrated area of the transition of  $Tb^{3+}$  ions (green circle) has a signal loss of 94 %, whereas the transition of  $Eu^{3+}$  ions (red square) shows a decreasing around of 76 %. Thus, the emission intensity of  $Tb^{3+}$  decreases faster than the  $Eu^{3+}$  signal. As it is reported in literature, these diminishing may be attributed to a luminescent quenching associated with the activation of non-radiative pathways [7,14]. Similarly, from Fig. 7 the integrated area of the emission of the ligand TPTZ at different temperatures was

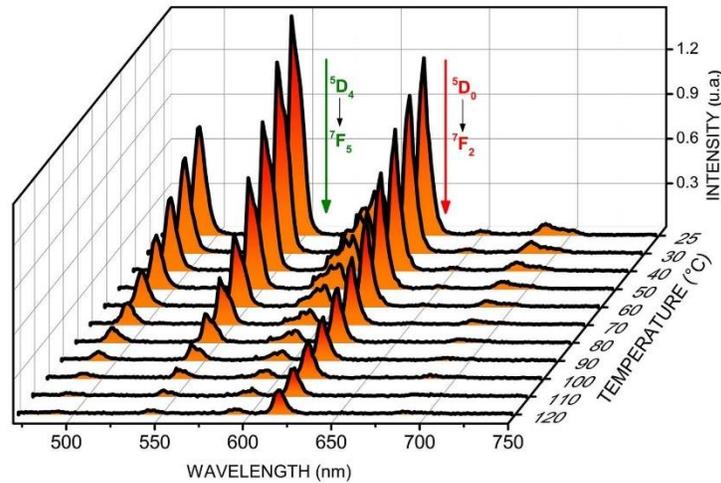


Fig. 6. Photoluminescence spectra of the film with excitation light at 310 nm in the temperature range of 25 to 120 °C.

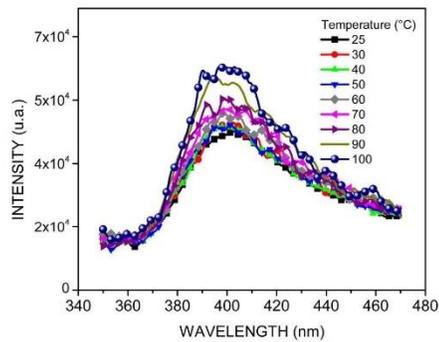


Fig. 7. Emission spectra in the range of 360 to 460 nm of the film under an excitation of 310 nm as a function of temperature.

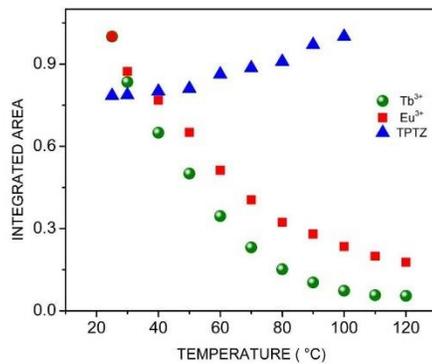


Fig. 8. Integrated areas of the transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (circle),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (square) and film emission in the 360–460 nm range (triangle), at different temperatures.

Table 1

The luminescence lifetimes and quantum yield of the (Tb/Eu–TPTZ)/PMMA film at room temperature.

Levels	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)
$^3D_4$	1.2	25
$^5D_0$	0.9	21

determined in the 360–460 nm interval. The result of these calculations is depicted in Fig. 8 (blue triangle), which shows an increasing by around 20 % relative to the intensity at RT. This behavior is unclear because it is expected that non-radiative channels decrease the emission intensity. Recently, some authors have considered the decrease in luminescence intensity during the temperature rise in lanthanide complexes as a round-trip energy transfer process (also called back-energy transfer) between the ligand and the metallic ions. For instance, in the europium (III) benzoyl acetate complex, a process of this type has been reported [56,57]. In our case, the rise of the emission band at 410 nm can be explained as the contribution of those electrons, whose energy after being transferred from the TPTZ ligand to the metal ions returns to the ligand where one part decays non-radiatively, and another part does radiatively. Thus, the decreasing of the emission intensity of the metal ions and at the same time the intensity emission increasing of the TPTZ ligand, supports the back-energy transfer process, as a possible mechanism of the emission intensity diminishing of the  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  with the temperature rise.

### 3.5. Lifetime and quantum yield

The luminescence lifetimes ( $\tau$ ) for (Tb/Eu–TPTZ)/PMMA film were determined at RT for  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition at 541 nm for  $Tb^{3+}$  and  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition at 615 nm for  $Eu^{3+}$ . As shown in Figure S5, both the luminescence decay profiles fit fairly well on a simple exponential curve, from which the values of  $\tau$  are obtained and given in Table 1. The fitting with a single exponential curve maybe indicates that  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions occupy a similar coordination environment [34].

The quantum yield ( $\eta$ ) of the  $^5D_4$  and  $^5D_0$  emission levels were obtained assuming only radiative ( $A_R$ ) and non-radiative

( $A_{NR}$ ) processes by following a procedure where  $\eta$  is defined as [34,37,58–60]:

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (1)$$

and  $A_R$  can be calculated from:

$$A_R = \sum A_{0j} \quad (2)$$

where  $A_{0j}$  are the radiation rate for the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j=0-4$ ) transition for  $\text{Eu}^{3+}$  and  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j=6-3$ ) transition for  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $A_{0j}$  is calculated as:

$$A_{0j} = A_0 \left( \frac{I_{0j}}{I_0} \right) \left( \frac{\nu_0}{\nu_{0j}} \right) \quad (3)$$

Here,  $A_0$  is the Einstein spontaneous emission coefficient of the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  transition for  $\text{Eu}^{3+}$  and  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  transition for  $\text{Tb}^{3+}$  and they have the values of  $50 \text{ s}^{-1}$  and  $57.5 \text{ s}^{-1}$ , respectively [59,61,62].  $I_{0j}$  is the integrated intensity from each transition and  $\nu_{0j}$  are the energy barycenters ( $\nu_{0j} = 1/\lambda_j$ ).  $A_R$  and  $A_{NR}$  transition rates can be related to the lifetimes, as follow:

$$A_{\text{Total}} = \frac{1}{\tau} = A_R + A_{NR} \quad (4)$$

By using the data of  $\tau$  shown in Table 1, the  $\eta$  values calculated with Eq. 1 for  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  are shown in the same table.

### 3.6. Thermometric evaluation

The temperature-dependent photoluminescence properties of the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film shown in the previous section were used to evaluate its possible application as a luminescent thermometer and temperature sensor.

The thermometric evaluation of the film was carried out using the ratiometric technique based on the fluorescence intensity ratio (FIR), which as was previously discussed, consists of determining the ratio of two relative intensities at each temperature [20,21]. In this work, we decided to use the integrated area (IA) of the most intense emission bands instead of the highest intensity, to avoid drawbacks associated with fluctuations in the measurement and obtain the highest accuracy in each experiment. The IA values of the  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  and  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  transitions were determined in the range of 530 nm–550 nm and 600 nm–630 nm, respectively. The IA ratio of  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  and  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  is denominated as thermometric parameter  $\Delta$  defined as [63]:

$$\Delta = \frac{IA_{5D_4 \rightarrow 7F_5}}{IA_{5D_0 \rightarrow 7F_2}} \quad (5)$$

The temperature dependence of the thermometric parameter  $\Delta$  was evaluated in the range of 25–100 °C. Fig. 9 shows the behavior of the thermometric parameter  $\Delta$  for the film when temperature increases. The Figure also includes a linear fit ( $R^2 = 0.997$ ) of the data with the result:

$$\Delta = 5.3017 - 0.013T \quad (6)$$

For temperatures above 100 °C the  $\Delta$  parameter is not linear any more due to the almost zero-emission of the  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  transition.

Another important thermometric parameter for the evaluation of a thermometer is the thermal sensitivity, which represents the rate of change of the thermometric parameter  $\Delta$  in response to temperature variation [6,7]. The absolute ( $S_a$ ) and relative ( $S_r$ ) thermal sensitivity can be determined as follows [6,64]:

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T} \quad (7)$$

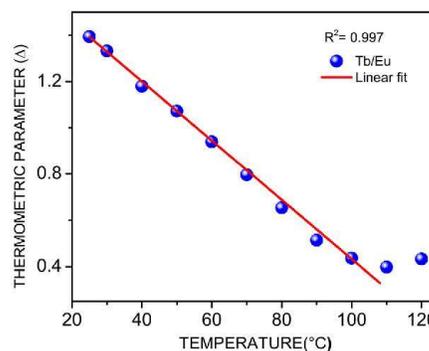


Fig. 9. Temperature dependence of the thermometric parameter  $\Delta$  of the film evaluated in the range of 25 to 100 °C.

and

$$S_r = \frac{1}{\Delta} |S_a| = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \times 100\% \quad (8)$$

where  $S_a$  only depends on the temperature-induced variation, while the parameter  $S_r$  (usually expressed as  $\% \text{ K}^{-1}$ ) is used to compare the performance of different thermometers regardless of the physical principle or material used [7,14]. The  $S_a$  and  $S_r$  values for the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film were calculated from Eq. 6 and data obtained from Fig. 9.

Comparing Eqs. (6) and (7), we found that the slope in Eq. (6) represents the absolute sensibility  $S_a$  and the value found gives a value of 1.3 % for the variation of the thermometric parameter  $\Delta$  by °C. On the other hand, at the maximum temperature measured ( $T_m = 100$  °C), the relative sensibility  $S_r$  obtained was 2.98 %  ${}^\circ\text{C}^{-1}$ . Figure S6 shows the behavior of the parameter  $S_r$  for all the temperature range studied.

Owing its relevance in luminescent thermometry, recently has been reported several studies about of the  $S_r$  parameter in systems similar to ours; unfortunately, for different temperature ranges. Table 2 summarizes some of those published works. For the very few reports close to 25–100 °C temperature range, the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film shows a  $S_r$  large value, just the system reported in [69] is even larger to ours, nevertheless that for a different of temperature range.

The temperature resolution ( $\delta T$ ) was calculated by following the method described by Xiao Zhou et al. [30]. For a signal-to-noise ratio of 4000:1 of our fluorometer we obtained a relative error of 0.05 % and a temperature resolution better than 0.05 °C in the 25–100 °C temperature range. Also, as it is shown in Figure S7, the  $\delta T$  value shown a linear behavior in all the temperature range studied. Thus, the (Tb/Eu-TPTA)PMMA film could be used to design a new temperature scale based on the fluorescent intensity ratio (FIR), in addition to its use as a self-referenced luminescent thermometer.

On the other hand, the Figure S8 shows several heating-cooling cycles of the (Tb/Eu-TPTA)PMMA hybrid film where the thermometric parameter  $\Delta$  was determined at 25, 50, 75 and 100 °C. As it is observed in the Figure, the  $\Delta$  change in the first cycle is larger to that in the fourth cycle, meaning a limited reusability of the film like luminescent thermometer.

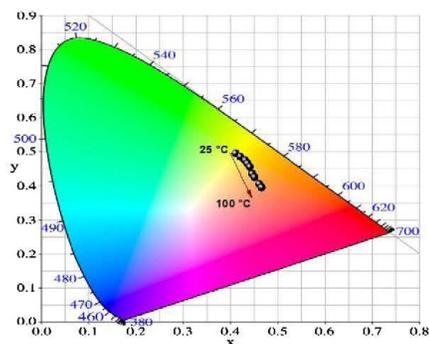
### 3.7. Emission color dependent on temperature

The emission spectra under an excitation of 310 nm at temperatures in the 25–120 °C range of the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA

**Table 2**

Selected reports of based-Tb/Eu materials for ratiometric thermometry studied at different temperature ranges.

Material	Temperature range (K)	Sr max (% K <sup>-1</sup> )	Reference
Eu <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> (L)1@PMMA	77–297	0.46	[33]
Eu <sub>0.0316</sub> Tb <sub>0.9684</sub> BTPTA	20–220	0.45–5.12	[65]
Eu <sub>0.0618</sub> Tb <sub>0.9382</sub> (L) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl·2H <sub>2</sub> O	25–200	0.56	[66]
Tb <sub>0.9064</sub> Eu <sub>0.0936</sub> -DCPTP	150–300	21.5	[67]
Eu/Tb(HFA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub>	200–293	no reported	[68]
Eu <sub>0.0669</sub> Tb <sub>0.9331</sub> -DMBDC	50–200	no reported	[69]
AC-BTC-Eu,Tb <sub>7</sub> hydrogel	78–288	0.23	[70]
pdms-eddp(1%)-[Tb <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (bzac) <sub>3</sub>	158–248	11–23	[56]
Ad/Tb <sub>0.996</sub> Eu <sub>0.001</sub> /BPDC	100–300	1.23	[71]
(Eu <sub>1</sub> Tb <sub>0.99</sub> -HFA)@LAPONITE®	197–287	no reported	[72]
Eu <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.9</sub> -PDC	298–333	1.37	[30]
(Tb/Eu-TPTZ)PMMA	298–373	2.98	This work

**Fig. 10.** Chromatic coordinates CIE 1931 of the emission spectra of the film under a UV light of 310 nm in the range of 25 to 100°C.**Table 3**

Chromaticity coordinates calculated for the different temperatures in the range of 25 to 100°C.

Chromatic coordinates CIE 1931		
Temperature [°C]	x	y
25	0.41	0.50
30	0.42	0.49
40	0.43	0.48
50	0.43	0.47
60	0.44	0.46
70	0.44	0.44
80	0.45	0.43
90	0.46	0.41
100	0.47	0.40

film (Fig. 6) were used to calculate the color changes through CIE 1931 chromaticity diagram coordinates. The color changes from greenish-yellow to red when temperature increases from 25–100°C, which is shown in Fig. 10. Videos are attached to the supplementary material (Video 1 and 2) for the best visualization of the thermochromic effect of the film for a heating and cooling cycle in the 25–100°C range. The x and y chromaticity coordinates calculated for the different temperatures in the range of 25–100°C are shown in Table 3. The thermochromic phenomenon allows to the film can be used as a visual temperature sensor, due to color changes (see Fig. 10) at different temperatures.

#### 4. Conclusions

In summary, we report the design of a hybrid material based on lanthanide complex (Tb/Eu-TPTZ) supported in PMMA through a

fast, simple, and low-cost method for their potential application as a luminescent thermometer and visual temperature sensor. Through electronic structure calculations, similar molecular rearrangement between coordination of TPTZ ligand with the europium and terbium lanthanides were found. The photoluminescence properties of the (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film for an excitation of 310 nm presented a high-temperature dependence in the range of 25–120°C, where the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition of Tb<sup>3+</sup> decays by 94%, while the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition of Eu<sup>3+</sup> decreases only 76%. The different temperature dependencies allowed us to evaluate the film as a thermometer and temperature sensor. The thermometric parameter  $\Delta$  exhibits a linear dependence from 25°C to 100°C and a remarkable absolute and relative maximum sensitivity of 1.3% °C<sup>-1</sup> (Sa) and 2.98% °C<sup>-1</sup> (Sr), respectively, at 100°C. The (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film shows a temperature resolution better than 0.05°C and a linear behavior in all the studied temperature range. The thermal cycle analysis shows a small decreasing of the thermometric parameter meaning limited reusability. The thermochromic phenomenon was observed when the film changes the emission color from greenish-yellow to red as temperature increased. Thus, the experimental evidence reported here, permitted us to conclude that (Tb/Eu-TPTZ)PMMA film has promising properties to be proposed as a self-referenced luminescent thermometer and temperature sensor in the range of 25–100°C.

#### CRediT authorship contribution statement

**Ch. J. Salas-Juárez:** Conceptualization, Investigation, Methodology, Formal analysis, Writing - original draft. **R.E. Navarro:** Writing - review & editing, Supervision, Resources. **A. Pérez-Rodríguez:** Methodology, Formal analysis. **U. Orozco-Valencia:** Software, Formal analysis. **R. Aceves:** Conceptualization, Visualization, Investigation, Resources, Formal analysis, Supervision, Writing - review & editing, Validation.

#### Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

#### Acknowledgments

This work was supported by the Red Temática de Química Supramolecular from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), México (Project No. 294810). Ch. J. Salas-Juarez thanks support from CONACYT through scholarship No. 453623. The authors acknowledge Dr. Raúl Pérez-Salas for his enlightened discussion, and Dr. Julio Saucedo Morales for his technical assistance in the realization of video material.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112293>.

## References

- [1] D. Chen, M. Xu, P. Huang, Core@shell upconverting nanoarchitectures for luminescent sensing of temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 231 (2016) 576–583, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.070>.
- [2] D. Zhao, D. Yue, L. Zhang, K. Jiang, G. Qian, Cryogenic luminescent Tb/Eu-MOF thermometer based on a fluorine-modified tetracarboxylate ligand, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 12596–12602, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01746>.
- [3] O.A. Savchuk, J.J. Carvajal, J. Massons, C. Cascales, M. Aguiló, F. Díaz, Novel low-cost, compact and fast signal processing sensor for ratiometric luminescent nanothermometry, *Sens. Actuators A Phys.* 250 (2016) 87–95, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2016.08.031>.
- [4] D. Manzani, J.F.D.S. Petrucci, K. Nigoghossian, A.A. Cardoso, S.J.L. Ribeiro, A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glass, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1038/srep41596>.
- [5] M. Dramićanin, Introduction to measurements of temperature, *Lumin. Thermom.* (2018) 1–12, <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-102029-6.00001-4>.
- [6] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos, Lanthanides in luminescent thermometry, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 49 (2016) 339–427, <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-016033-0.005>.
- [7] C.D.S. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos, Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019), <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201801239>.
- [8] S. Wang, S. Westcott, W. Chen, Nanoparticle luminescence thermometry, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11203–11209, <http://dx.doi.org/10.1021/jp026445m>.
- [9] L. Fu, Z. Fu, Y. Yu, Z. Wu, J.H. Jeong, An  $\text{Eu}^{3+}$ -codoped inorganic apatite  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  luminescent thermometer, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7010–7016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.004>.
- [10] F. Chi, B. Jiang, Z. Zhao, Y. Chen, X. Wei, C. Duan, M. Yin, W. Xu, Multimodal temperature sensing using  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor as highly sensitive luminescent thermometer, *Sens. Actuators B Chem.* 296 (2019) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2019.126640>.
- [11] P.H. Dakappa, G.K. Bhat, G. Bolumbu, S.B. Rao, S. Adappa, C. Mahabala, Comparison of conventional mercury thermometer and continuous thermom<sup>®</sup> temperature recording in hospitalized patients, *J. Clin. Diagn. Res.* 10 (2016) OC43–OC46, <http://dx.doi.org/10.7860/JCDR/2016/21617.8586>.
- [12] L.S. Smith, Reexamining age, race, site, and thermometer type as variables affecting temperature measurement in adults – a comparison study, *BMC Nurs.* 2 (2003) 1–14, <http://dx.doi.org/10.1186/1472-6955-2-1>.
- [13] X. Li, G. Jiang, S. Zhou, X. Wei, Y. Chen, C.K. Duan, M. Yin, Luminescent properties of chromium(III)-doped lithium aluminate for temperature sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 202 (2014) 1065–1069, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.053>.
- [14] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale* 4 (2012) 4799–4829, <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr30663h>.
- [15] V. Lojpur, G. Nikolić, M.D. Dramićanin, Luminescence thermometry below room temperature via up-conversion emission of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanophosphors, *J. Appl. Phys.* 115 (2014), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4880158>.
- [16] X.D. Wang, O.S. Wolbeis, R.J. Meier, Luminescent probes and sensors for temperature, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7834–7869, <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60102a>.
- [17] Y. Cui, F. Zhu, B. Chen, G. Qian, Metal-organic frameworks for luminescence thermometry, *Chem. Commun.* 51 (2015) 7420–7431, <http://dx.doi.org/10.1039/c5cc00718f>.
- [18] Y. Cheng, Y. Gao, H. Lin, F. Huang, Y. Wang, Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 7462–7478, <http://dx.doi.org/10.1039/c8tc02401d>.
- [19] L. Li, F. Qin, Y. Zhou, Y. Zheng, H. Zhao, Z. Zhang, Influence of the multiphonon non-radiative relaxation on the luminescence ratiometric thermometry, *J. Phys. D Appl. Phys.* (2018), <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aac162>, n.d.
- [20] H. Kusama, O.J. Sovers, T. Yoshioka, Line shift method for phosphor temperature measurements, *J. Appl. Phys.* 15 (1976) 2349–2358, <http://dx.doi.org/10.1143/JAP.15.2349>.
- [21] S. Musolino, E.P. Scharfner, G. Tsiminis, A. Salem, T.M. Monro, M.R. Hutchinson, Portable optical fiber probe for in vivo brain temperature measurements, *Biomed. Opt. Express* 7 (2016) 3069, <http://dx.doi.org/10.1364/boe.7.03069>.
- [22] G. Bao, K.-L. Wong, D. Jin, P.A. Tanner, A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties, *Light Sci. Appl.* (2018), <http://dx.doi.org/10.1038/s41377-018-0097-7>.
- [23] V.A. Online, D. Ananias, C. Latouche, Ratiometric Mixed Eu – Tb Metal – Organic Framework as a New Cryogenic Luminescent Thermometer †, 2017, pp. 10933–10937, <http://dx.doi.org/10.1039/c7tc03223d>.
- [24] R. Ilmi, N. Hasan, J. Liu, D. Mara, R. Van Deun, K. Iftikhar, Effect of 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine on visible and NIR luminescence of lanthanide tris(trifluoroacetate)s, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 347 (2017) 116–129, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.031>.
- [25] C. Wei, L. Ma, H.B. Wei, Z.W. Liu, Z.Q. Bian, C.H. Huang, Advances in luminescent lanthanide complexes and applications, *Sci. China Technol. Sci.* 61 (2018) 1265–1285, <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-017-9212-7>.
- [26] Z. Ahmed, K. Iftikhar, Synthesis and visible light luminescence of mononuclear nine-coordinate lanthanide complexes with 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 1253–1258, <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2010.07.009>.
- [27] C.F. Chan, H. Li, C. Seto, H.L. Tam, G.L. Law, K.L. Wong, Synthesis, characterization, photophysical properties of lanthanide complexes with flexible tripodal carboxylate ligands, *Polyhedron* 52 (2013) 939–944, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.020>.
- [28] Z.L. H.L. Daqing Yang, Yige Wang, Dexi Liu, Luminescence modulation by cation-π interaction in a lanthanide assembly: implications for potassium detection, *J. Mater. Chem. C* (2018), <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC04580H>.
- [29] Q. Xu, Z. Li, Y. Wang, H. Li, Temperature-dependent luminescence properties of lanthanide(III) β-diketonate complex-doped LAPONITE<sup>®</sup>, *Photochem. Photobiol. Sci.* 15 (2016) 405–411, <http://dx.doi.org/10.1039/c5pp00413f>.
- [30] X. Zhou, H. Wang, S. Jiang, G. Xiang, X. Tang, X. Luo, L. Li, X. Zhou, Multifunctional luminescent material Eu(III) and Tb(III) complexes with Pyridine-3,5-Dicarboxylic acid linker: crystal structures, tunable emission, energy transfer, and temperature sensing, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 3780–3788, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03319>.
- [31] D. Yang, Y. Wang, L. He, H. Li, Carboxyl-Functionalized Ionic Liquid Assisted Preparation of Flexible, Transparent, and Luminescent Chitosan Films As Vapor Luminescent Sensor, 2016, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b06325>.
- [32] X. Zhang, H. Liang, T. Wang, H. Li, Large - Area Flexible, Transparent, and Highly Luminescent Films Containing Lanthanide (III) Complex - Doped Ionic Liquids for Efficiency Enhancement of Silicon - Based Heterojunction Solar Cell, 2017, pp. 1–7, <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2915>.
- [33] D. Yang, D. Liu, C. Tian, S. Wang, H. Li, Flexible and transparent films consisting of lanthanide complexes for ratiometric luminescence thermometry, *J. Colloid Interface Sci.* (2018), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.025>.
- [34] J. Kang, Y.N. Chen, A.L. Wang, H.Y. Li, Y.R. Qu, H.X. Zhang, H. Bin Chu, Y.L. Zhao, Synthesis, characterization and luminescent properties of europium complexes with 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine as highly efficient sensitizers, *Luminescence* 30 (2015) 1360–1366, <http://dx.doi.org/10.1002/bio.2906>.
- [35] Z. Wang, A. Wang, X. Wei, Y. Qu, B. Yue, Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Properties of Terbium Complexes with Triazine, 2015, pp. 835–841, <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2829>.
- [36] Y.-Y. Zenghui Yue, Lu Huangjie, Zijian Li, Shangyao Guo, Junze Song, Yiming Ren, J.-Q.W. Huang, Jian Lin, Structural evolution and tuneable photoluminescence of f-Element bearing coordination polymers of the 2,4,6-tri-α-pyridyl-1,3,5-triazine ligand, *CrystEngComm* 21 (2019), <http://dx.doi.org/10.1039/C9CE00867E>.
- [37] Q. Xu, Z. Li, Y. Wang, H. Li, Temperature-dependent luminescence properties of lanthanide(III) β-diketonate complex-doped LAPONITE<sup>®</sup>, *Photochem. Photobiol. Sci.* 15 (2016) 405–411, <http://dx.doi.org/10.1039/c5pp00413f>.
- [38] Q. Guanming, Y. Changhao, G. Chunfang, W. Wenwan, Z. Ming, Study on properties and synthesis of fluorescence PMMA, *J. Rare Earths* 25 (2007) 5–8, [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60512-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60512-2).
- [39] J. Han, J. Li, Sensitization and intra-molecular energy transfer of  $\text{Eu}^{3+}$  by  $\text{Tb}^{3+}$  in Eu-Tb binuclear complexes/PMMA, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 26 (2011) 398–402, <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-011-0237-x>.
- [40] W. Chen, R. Fan, H. Zhang, Y. Dong, P. Wang, Y. Yang, Tunable white-light emission PMMA-supported film materials containing lanthanide coordination polymers: preparation, characterization, and properties, *Dalton Trans.* 46 (2017) 4265–4277, <http://dx.doi.org/10.1039/c7dt00218a>.
- [41] M.A.C. Frisch, M. J. G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, H.J.R. Robb, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, Nakatsuji, Gaussian 09, 2009.
- [42] P. Taylor, M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, *Molecular Physics: an International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics Performance of the OPBE Exchange-correlation Functional Performance of the OPBE Exchange-correlation Functional*, 2007, pp. 37–41, <http://dx.doi.org/10.1080/0026897042000275017>.
- [43] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Energy-adjusted Pseudopotentials for the Rare Earth Elements, 1989, pp. 173–194.
- [44] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta a Combination of Quasirelativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds*, 1993, pp. 441–450.
- [45] L. Osmieri, A.H.A.M. Videla, S. Specchia, Activity of Co e N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions, *J. Power Sources* 278 (2015) 296–307, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.080>.
- [46] M. Curtis, Y.M. Curtis, Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions, 65, 1964, pp. 804–809.
- [47] S. Banne, *Thermochemical Properties of PMMA and Modified SWCNT Composites*, 2017, pp. 45–52.

- [48] S. Fan, X. Yao, J. Li, W. Li, G. Li, Near-infrared luminescent materials: from  $\beta$ -diketonate ytterbium complexes to  $\beta$ -diketonate-ytterbium-complex @ PMMA thin film, *J. Lumin.* 203 (2018) 473–480, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.003>.
- [49] X. Shen, Y. Lu, B. Yan, Lanthanide complex hybrid system for fluorescent sensing as thermometer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 916–919, <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201403106>.
- [50] A. Wang, X. Wei, H. Zhang, B. Yue, Y. Qu, J. Kang, Z. Wang, H. Chu, Y. Zhao, Crystal Structure and Photoluminescence of Two, 2014, pp. 2620–2628, <http://dx.doi.org/10.1039/c3dt53068f>.
- [51] C.R. De Silva, J. Wang, M.D. Carducci, S.A. Rajapakse, Synthesis, structural characterization and luminescence studies of a novel europium (III) complex [Eu(DBM)<sub>3</sub>(TPZ)], *DBM* 357 (2004) 630–634, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2003.08.006>.
- [52] T. Gd, T.H.O. Cl, Y. Zhao, Y. Zhao, F. Bai, Y. Wang, Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property, 9, 2009, pp. 179–182, <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-008-0401-7>.
- [53] E.B. Gibell, J. Kai, E.E.S. Teonito, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, Journal of Photochemistry and Photobiology: chemistry Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu<sup>3+</sup> - NL -diketonate crown ether complex, *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* 251 (2013) 154–159, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.015>.
- [54] Z.X. Wang, A.L. Wang, X.Y. Wei, Y.R. Qu, B. Yue, J. Kang, H. Bin Chu, Y.L. Zhao, Synthesis, crystal structure and fluorescence properties of terbium complexes with phenoxycetic acid and 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine, *Luminescence* 30 (2015) 835–841, <http://dx.doi.org/10.1002/bio.2829>.
- [55] K. Binemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [56] D.A. Gálco, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, A highly sensitive luminescent ratiometric thermometer based on europium(III) and terbium(III) benzoylacetate complexes chemically bonded to ethyldiphenylphosphine oxide functionalized polydimethylsiloxane, *New J. Chem.* 42 (2018) 18541–18549, <http://dx.doi.org/10.1039/c8nj04489a>.
- [57] D.A. Gálco, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium (III) benzoylacetate complex, *J. Lumin.* 192 (2017) 224–230, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.062>.
- [58] Y. Wan, H. Lyu, H. Du, D. Wang, G. Yin, Synthesis and photophysical properties of europium pentafluorinated  $\beta$ -diketonate complexes, *Res. Chem. Intermed.* (2018), <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-018-3691-7>.
- [59] Y. Li, Y. Zhao, Intramolecular Energy Transfer and Co-luminescence Effect in Rare Earth Ions (La, Y, Gd and Tb) Doped with Eu<sup>3+</sup>  $\beta$ -diketonate Complexes, 2009, pp. 641–647, <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-008-0456-5>.
- [60] P.C.R. Soares-santos, H.I.S. Nogueira, V. Fe, M.G.B. Drew, R.A. Sa, D. Carlos, T. Trindade, Novel Lanthanide Luminescent Materials Based on Complexes of 3-Hydroxypicolinic Acid and Silica Nanoparticles, 2003, pp. 100–108, <http://dx.doi.org/10.1021/cm021188j>.
- [61] B.B. Reinfeld Renata, Greenberg Esther, Velapold Rance, Luminescence Quantum Efficiency of Gd and Tb in Borate Glasses and the Mechanism of Energy Transfer between Them, 1698, 2003, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1677427>.
- [62] Y. Li, Synthesis, Structures, Thermal Behaviour, Luminescence and Magnetic Properties of Lanthanide Complexes Constructed Bipyridine, 2019, pp. 1–15, <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.5418>.
- [63] A.M. Kaczmarek, D. Esquivel, F.J.R. Salguero, R. Van Deun, Luminescent Thermometer Based on Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> - Organic - Functionalized Mesoporous Silica, 2018, pp. 567–573, <http://dx.doi.org/10.1002/bio.3447>.
- [64] D. Ananias, C.D.S. Brites, L.D. Carlos, J. Rocha, Cryogenic nanothermometer based on the ML-103(Tb,Eu) metal-organic framework, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 1967–1971, <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201501195>.
- [65] Y. Zhu, T. Xia, Q. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, A Eu/Tb mixed lanthanide coordination polymer with rare 2D thick layers: synthesis, characterization and ratiometric temperature sensing, *J. Solid State Chem.* (2018), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2018.01.009>.
- [66] X. Meng, S. Song, X. Song, M. Zhu, S. Zhao, L. Wu, H. Zhang, A Eu / Tb-codoped coordination polymer luminescent thermometer, *J. Inorg. Chem. Front.* (2014) 757–760, <http://dx.doi.org/10.1039/c4qj00122b>.
- [67] X. Peng, Q. Liu, H. Wang, Y. Wang, Eu(III)- and Tb(III)-coordination polymer luminescent thermometers constructed from a  $\pi$ -rich aromatic ligand exhibiting a high sensitivity, *Dyes Pigm.* (2018), <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.055>.
- [68] Y. Liu, G. Qian, Z. Wang, M. Wang, Y. Liu, G. Qian, Z. Wang, M. Wang, Temperature-dependent luminescent properties of Eu – Tb complexes synthesized in situ in gel glass Temperature-dependent luminescent properties of Eu – Tb complexes synthesized in situ in gel glass, 071907, 2013, pp. 2003–2006, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1864233>.
- [69] Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal – Organic Framework Thermometer, 2012.
- [70] T. Wang, P. Li, H. Li, Color-Tunable Luminescence of Organodlay-Based Hybrid Materials Showing Potential Applications in White LED and Thermosensors, 2014.
- [71] X. Shen, Y. Lu, B. Yan, Lanthanide Complex Hybrid System for Fluorescent Sensing as Thermometer, 2015, pp. 916–919, <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201403106>.
- [72] Y.W. H.L. Qianqian, Xu Zhiqiang Li, Temperature-dependent Luminescence Properties of Lanthanide(III)  $\beta$ -diketonate Complex-doped LAPONITE®, 2015, <http://dx.doi.org/10.1039/C5PP00413F>.

## Biographies

**Christian Javier Salas Juárez** received the M.S. degree in material science from the Department of Polymer and Materials Research at the University of Sonora, in 2016. Christian is currently pursuing his Ph.D. from the same institution. His research interest is focused on the development of new materials for their study by several luminescent techniques.

**Rosa Elena Navarro**. She obtained her doctorate in Materials Science in 2000 and works as a professor in the Department of Polymer and Materials Research at the University of Sonora. Her research line is Supramolecular Chemistry; synthesis of molecular receptors that recognize organic materials or metal ions, mainly lanthanides, such as molecular probes, contrast agents for magnetic resonance imaging or different sensors.

**Alain Pérez** was born in Sonora state, México, in 1976. He received the degree Doctor in Sciences (in Physic) by Universidad de Sonora, in 2016. He is a member of the National Research System from 2017. He performed Postdoc from 2017 to 2018 in CINVESTAV-IPN, Querétaro, México. Also, he is a member of the Mexican Society of Physics. His research interest is focused on the optical and luminescence properties of materials.

**Ulises Orozco Valencia** was born in Oaxaca, Oaxaca, México, in 1981. He received the M.S. degree in environmental science from University of Sea, Puerto Angel, Oaxaca, México, in 2009, and received the Ph.D. degree in chemistry science from CINVESTAV-IPN, México City, México, in 2017. His research interest is focused on development of chemical reactivity concepts in density functional theory and molecular modeling of supramolecular materials.

**Raul Aceves**. He received the master's degree in Solid State Physic from the B. Autonomous University of Puebla, Puebla, México, in 1984, and the Doctoral degree in Physics from the same institution, in 1995. Since then he is full professor at Sonora University. His research interest is focused on phosphor materials for lighting, displays and radiation detectors.