



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos de  
lantánidos nanoestructurados con agentes de superficie**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. Erika Armenta Jaime**

**Dra. Silvia E. Castillo Blum**

FACULTAD DE QUÍMICA

CD. MX. JUNIO 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LUGAR, MES Y AÑO EN QUE SE REALIZARÁ EL EXAMEN



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos de lantánidos nanoestructurados con agentes de superficie**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTORA EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. Erika Armenta Jaime**

**Dra. Silvia E. Castillo Blum**

Este trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

**2022**-Presentación oral en International Conference on Polymers and Advanced Materials “Polymat 2022”, Título: “*Opto-structural analysis including synchrotron measurements of Dy-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for potential application in imagenology*”, celebrado del 16 al 21 de octubre, en Huatulco, Oaxaca

**2022**-Presentación en el International Materials Research Congress 2022, IMRC, celebrado en Cancún, Quintana Roo. Título: *Functionalized Dy-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using APTES, Study of their luminescent properties.*

**2021**-Presentación en Encuentro Virtual de Química Inorgánica, celebrado el día 4 y 5 de octubre. Título: Funcionalización de Eu<sup>3+</sup>:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado usando APTES: Estudio de sus propiedades luminiscentes.

**2020**-Presentación en *Express Conference on the Physics of materials and its applications in energy and environment* del 17 al 19 de Agosto del 2020, en línea: Título: *Functionalized Ln-doped oxides nanoparticles for biosensing applications.*

### Ponencia

**Plática invitada** por el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la División de Ingeniería de la Universidad de Sonora, el día 23 de febrero del **2021**. Título: Estudio de las propiedades luminiscentes de los óxidos de lantánidos nanoestructurados con agentes de superficie.

### Estancias

Los estudios de viabilidad en *Escherichia coli* (*E. coli*) e imagenología se llevaron a cabo en la **Universidad McGill, Canadá** bajo la supervisión del Dr. Rodrigo Reyes Lamothe en *Biology Department at Berlini Life Science Complex*, durante los meses de junio y julio del 2022.

### Publicaciones

Este trabajo fue publicado en la revista *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2023), *Structural and optical characterization of silanised Dy-doped-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs*. DOI: 10.1039/D3CP00618B

En relación con este trabajo se publicó el siguiente capítulo de libro

Electronic absorption spectroscopy, C. Reber, S.E. Castillo-Blum, Erika Armenta-Jaime, *Comprehensive Coordination Chemistry*. III, 2021.

## **Jurado de examen**

**Presidente:** Dra. María del Pilar Carreón Castro

**Vocal:** Dr. Ernesto Rivera García

**Vocal:** Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

**Vocal:** Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

**Secretario:** Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Este trabajo se desarrolló en:

1) Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, laboratorio 2014, Unidad de Posgrado, Facultad de Química.

2) Universidad McGill, Canadá bajo la supervisión del Dr. Rodrigo Reyes Lamothe en Biology Department at Berlin Life Science Complex.

## **Agradecimientos**

Agradezco al posgrado por permitirme realizar mis estudios de doctorado, además del apoyo brindado, especialmente a la Q.F.B. Josefina Tenopala García y el coordinador Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué.

Al apoyo recibido por CONACyT con la beca CVU 770372 del CONACYT.

A mi esposo Andrés, sólo él sabe por todo lo que hemos pasado en este proceso, siempre has estado conmigo en cada momento, ayudándome a recuperarme de cada caída, esto no hubiese sido lo mismo sin ti a mi lado.

A mi asesora, la Dra. Silvia Castillo Blum, por permitirme formar parte de su grupo de investigación todo este tiempo y por el crecimiento que me ha proporcionado, no solo académico, sino personal. Siempre estaré infinitamente agradecida por esta magnífica experiencia.

A mi comité tutor. Dra. María del Pilar Carreón Castro y la Dra. América Vázquez Olmos por todas sus magníficas contribuciones al proyecto y por compartirme todo su conocimiento.

Agradezco el apoyo financiero de los proyectos DGAPA PAPIIT IN221320, DGAPA PAPIIT IN227523 y PAIP 50009036.

Agradezco a los miembros del jurado: a la Dra. María del Pilar Carreón Castro, al Dr. Ernesto Rivera García, al Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio y al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por todas sus observaciones y contribuciones a este trabajo

Agradezco las asesorías técnicas y el apoyo proporcionado por Mark Sussmuth, Josue' Esau Romero-Ibarra, Karla Eriseth Reyes-Morales, M.V. Salcedo-Luna, R. P. Fierro-Ramírez, A. Dorazco-González, A. Galda'mezMartí'nez y E. Rivera-García y a la Q. Marisela Gutiérrez Franco.

Agradezco el apoyo por parte de Diamond Light Source por el uso de la línea de luz I10 y el magnetómetro. Agradecemos al NSRRC-TLS por el acceso a la línea de luz BL20A.

## Contenido

<b>PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS.....</b>	<b>2</b>
<b>Abreviaturas y símbolos.....</b>	<b>9</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>10</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>12</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>14</b>
<b>Marco Teórico.....</b>	<b>17</b>
Generalidades de los iones lantánidos.....	17
Transferencia de energía (Efecto antena).....	18
Apagamiento por Relajación Cruzada .....	24
Luminiscencia de fósforos nanoestructurados basados en tierras raras.....	25
<i>Escherichia coli</i> .....	26
<b>Antecedentes.....</b>	<b>28</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>36</b>
Objetivo general.....	36
Objetivos particulares .....	36
<b>Justificación del Proyecto .....</b>	<b>38</b>
<b>Metodología Experimental.....</b>	<b>39</b>
Infraestructura .....	39
Método general para la síntesis de nanopartículas de óxidos de gadolinio y óxido de gadolinio dopado ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ NPs, donde $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ , $\text{Sm}$ y $\text{Dy}$ ) .....	40
Funcionalización de nanopartículas de $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ (al 5%) y $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ (al 1%) con APTES...	41
<b>Resultados .....</b>	<b>43</b>
Caracterización estructural de $\text{Ln}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ NPs ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ , $\text{Sm}$ y $\text{Dy}$ ).....	44
Espectroscopia Infrarroja por ATR (FT-IR).....	44
Difracción de rayos X en polvo.....	45
Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM).....	48
Absorción de rayos X (XAS) y Estructura fina de absorción de Rayos X Extendida (EXAFS).....	52
Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida (EXAFS).....	57
Espectroscopia de Rayos X dispersiva (EDS) .....	67
Caracterización de Propiedades ópticas para los sistemas $\text{Ln}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}$ , $\text{Eu}$ y $\text{Dy}$ ) .....	68
Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	68
Espectroscopia de Absorción en dispersión acuosa.....	70

Espectroscopia de Excitación y Emisión.....	73
Tiempos de vida de emisión.....	81
Espectroscopia de Emisión en dispersión acuosa .....	84
Funcionalización de nanopartículas de $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ y $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$ usando 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) como agente de superficie.....	85
Caracterización de nanopartículas de $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES y $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES.....	86
Espectroscopia FT-IR de $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3(5\%)-APTES$ .....	86
Espectroscopia FT-IR y TGA para las NPs de $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3(5\%)-APTES$ .....	88
Efecto de APTES sobre las propiedades ópticas de las NPs de $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ y $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$ funcionalizadas con APTES.....	89
Reflectancia difusa de $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES y $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES .....	89
PL de $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES y $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES.....	90
Efecto sobre el tiempo de vida.....	92
Estudios de Viabilidad en <i>Escherichia coli</i> MG1655 .....	93
Aplicación de las NPs como marcadores luminiscentes en la identificación de <i>Escherichia coli</i> MG1655 por Microscopia.....	95
<b>Conclusiones.....</b>	<b>97</b>
Información Suplementaria.....	99
<b>Referencias .....</b>	<b>108</b>

## Abreviaturas y símbolos

<b>FT IR</b>	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>PXRD</b>	Difracción de Rayos X de Polvos
<b>HRTEM</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energía Dispersiva
<b>XAS</b>	Espectroscopia de Absorción de Rayos X
<b>EXAFS</b>	Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida
<b>PL</b>	Fotoluminiscencia
<b>BV</b>	Banda de Valencia
<b>BC</b>	Banda de Conducción
<b>TE</b>	Transferencia de Energía
<b>DE</b>	Dipolo eléctrico
<b>RE</b>	Tierras raras
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>FRET</b>	Transferencia de Energía por Resonancia de Föster
<b>FT</b>	Transformada de Fourier
<b>ELISA</b>	Ensayo por inmunoabsorción ligado a enzimas

## Resumen

Las nanopartículas de óxidos de lantánidos han sido ampliamente estudiadas dadas sus propiedades ópticas y magnéticas, las cuales han sido aprovechadas en biomedicina para el desarrollo de sensores, marcadores luminiscentes y agentes de contraste <sup>1</sup>. En este trabajo se estudiaron las propiedades luminiscentes y magnéticas de nanopartículas de óxido de gadolinio dopadas con lantánidos ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  y  $\text{Dy}$ ) las cuales fueron sintetizadas usando el método Poliol. Se probaron diferentes concentraciones de cada dopante (hasta maximizar la intensidad de emisión) y se caracterizaron estructuralmente mediante las técnicas: FTIR, TGA, XRD, HRTEM, EDS, XAS y EXAFS. Se obtuvieron nanopartículas cristalinas con una fase cúbica centrada en el cuerpo y un grupo espacial  $I 2_13$ , exhibiendo una morfología cuasi esférica con tamaños de partícula menores a 10 nm. Mediciones en un sincrotrón permitieron determinar la ocupación de los iones dopantes dentro de la matriz huésped ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), los cuales sustituyen a los iones  $\text{Gd}^{3+}$  (dopaje sustitucional). Se estudiaron sus propiedades luminiscentes empleando espectroscopia de reflectancia difusa, absorción, excitación, emisión (en estado sólido y en dispersión acuosa) y se determinaron sus tiempos de vida (monitoreando las transiciones *hipersensitivas* del  $\text{Ln}^{3+}$ ). Nuestros resultados mostraron que estos materiales presentan emisiones atribuidas a los iones extrínsecos y a defectos en la red, donde el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  fue capaz de sensibilizar (transferir energía) a los iones  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

En relación con sus propiedades magnéticas, todos los óxidos presentaron un comportamiento paramagnético, sin cambios considerables en la respuesta del óxido de gadolinio al ser impurificado con Eu, Dy o Sm.

Con la finalidad de utilizar estas NPs en aplicaciones biológicas, se funcionalizaron con 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) para mejorar su interacción con proteínas mediante la formación de enlaces peptídicos con grupos amino terminales. La presencia de APTES se corroboró mediante FTIR y TGA. Se propuso la formación de una monocapa de silano (APTES) sobre la superficie de las NPs, unida a través de enlaces O-Si-O (SAMS: *self-assembled monolayer*). Posteriormente, se compararon las propiedades ópticas de estos sistemas antes y después de ser funcionalizados.

Como trabajo preliminar, se evaluó el potencial que tienen las nanopartículas de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5%) y  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%) (desnudas y funcionalizadas) como marcadores luminiscentes para la visualización de *Escherichia coli* MG1655. Para esto, se estudió el efecto que tienen sobre la *viabilidad* de estas bacterias, en donde se encontró que las células de *E. coli* de esta cepa no son afectadas significativamente con la presencia de estas NPs. Nuestros resultados demostraron que dichos materiales pueden funcionar como marcadores para esta bacteria, dado que pueden permear la membrana celular, además de poseer mayor fotoestabilidad en comparación con marcadores orgánicos o proteínas luminiscentes.

## Abstract

Lanthanide oxide nanoparticles have been of interest to scientists due to their optical and magnetic properties, which have been exploited in biomedicine for the development of sensors, luminescent markers, and contrast agents<sup>2,3,4</sup>. In this work, the luminescent and magnetic properties of lanthanide-doped gadolinium oxide nanoparticles ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  and  $\text{Dy}$ ) were studied. These nanoparticles were synthesized using the Polyol method. Different concentrations of each dopant were tested to achieve their maximum emission intensity. These systems were structurally characterized using the following techniques: FTIR, TGA, XRD, HRTEM, EDS, XAS, and EXAFS. Crystalline nanoparticles with a body-centered cubic phase and an  $I2_13$  space group were obtained, exhibiting a quasi-spherical morphology with particle sizes smaller than 10 nm. The acquisition of synchrotron-based measurements allowed us to determine the occupancy of the dopants within the host matrix ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) being substitutional doping. Their luminescent properties were studied using diffuse reflectance spectroscopy, absorption, excitation, emission (in solid state and in aqueous dispersion), and their lifetimes were determined (monitoring the  $\text{Ln}^{3+}$  hypersensitive transitions). Our results showed that these materials presented emissions attributed to extrinsic ions and lattice defects, where  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  was able to sensitize (transfer energy)  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions.

In relation to their magnetic properties, all the oxides showed paramagnetic behavior, without considerable changes in their magnetic response upon the incorporation of the different dopants.

To use these NPs in biological applications, they were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to improve their interaction with proteins through peptide bonds formed with amino terminal groups. The presence of APTES was corroborated by FTIR and TGA. The formation of a silane monolayer on the surface of the NPs, attached through O-Si-O bonds (SAMS: self-assembled monolayer), was proposed. Subsequently, we compared the optical properties of these systems before and after functionalization.

As a preliminary work, the potential of NPs doped with europium and dysprosium ( $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$  (5%) and  $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$  (1%), naked and functionalized) as luminescent markers for the visualization of *Escherichia coli* was evaluated. For this purpose, the effect on the viability of these bacteria was studied and we found that *E. coli* MG1655 cells were not significantly affected by the presence of these NPs. Our results showed that these materials could function as markers for these bacteria, since they are able to penetrate the cell membrane having greater photostability compared with organic markers or luminescent proteins.

## Introducción

Los óxidos de lantánidos nanoestructurados presentan propiedades magnéticas y luminiscentes que han sido aprovechadas en diversas aplicaciones, destacándose el área biomédica para el desarrollo de agentes de contraste y como marcadores luminiscentes. Sus propiedades ópticas presentan ventajas en comparación con marcadores orgánicos, por ejemplo: desplazamientos de Stokes pequeños, mejor relación señal-ruido y mayor fotoestabilidad <sup>5</sup>. Sin embargo, una de las limitaciones es su citotoxicidad y baja selectividad. Se ha observado que algunos agentes de contraste basados en gadolinio tienden a liberar este ion en el cuerpo, concentrándose en riñón y cerebro <sup>6</sup>, además se ha encontrado que los iones metálicos  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Tb}^{3+}$  pueden sustituir sitios de unión de  $\text{Ca}^{2+}$  en la membrana intestinal, afectando así sus canales de transporte. Una forma de evitar o disminuir la toxicidad de estos materiales es a través de su funcionalización (modificación superficial) con compuestos biocompatibles o polímeros, que disminuyan su tiempo dentro del cuerpo y permitan su fácil excreción por orina o heces <sup>7</sup>. Adicionalmente, la incorporación de estos agentes biocompatibles con grupos hidroxilo o amino terminales mejora la unión de proteínas o antígenos sobre su superficie, incrementando así su especificidad (e.g. en la interacción antígeno-anticuerpo). La aplicación que tendrán estos óxidos nanoestructurados está en función de sus propiedades magnéticas y fotofísicas, las cuales se ven influenciadas principalmente por el tamaño de partícula y la morfología.

Sin embargo, en imagenología por fluorescencia, es necesario que los marcadores luminiscentes permeen la membrana celular, lo cual se logra al tener tamaños de

partícula alrededor de 10-60 nm <sup>8</sup>. Esta reducción en el tamaño genera, en la mayoría de los casos, una menor cristalinidad provocando menor intensidad de emisión. Por esta razón, se continúa en la búsqueda y desarrollo de nanomateriales cristalinos que presenten excelentes propiedades luminiscentes con bajos niveles de citotoxicidad.

Uno de los materiales que ha mostrado un excelente potencial, tanto por sus propiedades ópticas como magnéticas, es el óxido de gadolinio (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido usado como matriz inorgánica para embeber iones luminiscentes (activantes) dada su baja energía fonónica (600 cm<sup>-1</sup>) <sup>9</sup>, que previene apagamientos por acoplamiento vibracional. Además, en investigaciones previas se ha observado una buena sensibilización (transferencia de energía) de este óxido hacia iones Ln<sup>3+</sup>, siendo el sistema dopado con europio (Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) el que posee mayor eficiencia.

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de óxido de gadolinio dopadas con samario, europio y disprosio, Ln<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln<sup>3+</sup>=Sm, Eu y Dy), con la finalidad de estudiar sus propiedades magnéticas y luminiscentes, además de conocer su potencial para aplicaciones biológicas. Primero, se realizó una caracterización estructural detallada, donde se determinó la posición del dopante a través de mediciones en sincrotrón. Posteriormente, se llevó a cabo su funcionalización con 3-aminopropiltriétoxilano (APTES) y se corroboró su presencia mediante FT-IR y TGA. Las propiedades ópticas, tanto de las NPs desnudas como silanizadas, se estudiaron usando espectroscopias de reflectancia, excitación y emisión. Nuestros resultados mostraron que empleando el método Poliol en la síntesis, se obtienen nanopartículas cristalinas (del orden de 10 nm) de fase cúbica (y grupo espacial /

213), donde el proceso de dopado ocurre sustituyendo sitios de  $Gd^{3+}$  con los iones dopantes ( $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ ). Se encontró que estos sistemas presentan una buena emisión cuyas transiciones provienen tanto de la matriz huésped (causadas por defectos en la red) como de los activantes. Dadas sus propiedades luminiscentes, morfología y tamaño de partículas adecuados, estas nanopartículas mostraron ser materiales potenciales para ser usados como marcadores luminiscentes en el estudio de bacterias de *E. coli* MG1655. Los resultados de investigación obtenidos se describen en el presente trabajo.

## Marco Teórico

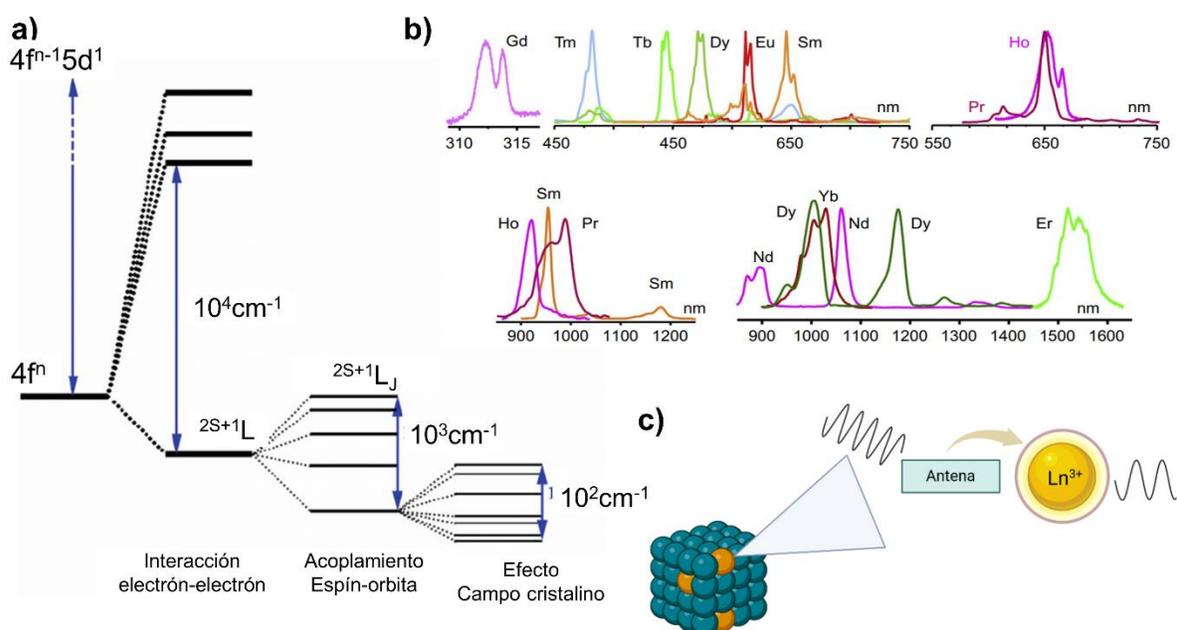
### Generalidades de los iones lantánidos

Los iones lantánidos presentan propiedades químicas y físicas distintas a la de los metales de transición, de las cuales podemos destacar las siguientes: su estado de oxidación predominante es +3, poseen electrones de valencia en *orbitales f*, números de coordinación entre 6-12, forman compuestos con carácter predominantemente iónico y son ácidos duros (prefieren coordinarse a través de átomos electronegativos como F, O y N). Algunos lantánidos logran estabilizar estados de oxidación +2 y +4: e.g. Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup>, Sm<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>4+</sup>, Tm<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup> <sup>10</sup>.

Su tamaño atómico disminuye drásticamente a medida que avanzamos sobre la serie lantánida, fenómeno conocido como *contracción lantánida*, debido a efectos relativistas y poseer electrones en orbitales *f* (los cuales son difusos y poco apantallantes provocando una mayor atracción de sus electrones externos hacia el núcleo. Los iones lantánidos 3+ (Ln<sup>3+</sup>) poseen una configuración electrónica del tipo [Xe]4f<sup>n</sup>, donde sus electrones de valencia (en orbitales *4f*) están protegidos por orbitales externos *5s* y *5p* <sup>11</sup>. Esto tiene como consecuencia que los efectos de campo cristalino sean despreciables adquiriendo mayor relevancia los efectos de acoplamiento espín-orbita (ver **Figura 1 a**). Por lo tanto, las transiciones electrónicas de Ln<sup>3+</sup> son finas y localizadas en el espectro electromagnético (ver **Figura 1 b**, espectros de emisión) <sup>12</sup>

Cabe mencionar que la probabilidad de las transiciones *f*→*f* es baja debido a que son prohibidas por la regla de Laporte <sup>13</sup>. Esto ocasiona que sus coeficientes de absorptividad molar sean bajos y, a su vez, se obtenga una emisión débil. No

obstante, es posible incrementar su intensidad de emisión al incorporarlos dentro de matrices inorgánicas capaces de proteger a estos iones contra apagamientos del entorno químico. además, dichas matrices pueden sensibilizar a los iones  $\text{Ln}^{3+}$  a través de una transferencia de energía. Este fenómeno es conocido como efecto antena, el cual se describirá a continuación.



**Figura 1.** Características de los iones lantánidos. **a)** Comparación entre efectos de interacción coulombica, acoplamiento espín-orbita y campo cristalino sobre el desdoblamiento de los orbitales  $f^{14}$ ; **b)** Espectros de emisión de algunos iones lantánidos los cuales presentan transiciones finas y localizadas en el espectro electromagnético en comparación con los espectros de emisión de los metales de transición  $^{12}$ ; **c)** Representación del efecto antena.

### Transferencia de energía (Efecto antena)

Dados los bajos coeficientes de extinción molar de los iones lantánidos, es necesario el empleo de moléculas o matrices inorgánicas que absorban en la región ultravioleta o visible y posteriormente transfieran esta energía a los iones  $\text{Ln}^{3+}$ . Este

fenómeno se conoce como *efecto antena* y está representado en la **Figura 1c**. Para que ocurra una transferencia de energía efectiva entre el sensibilizador (donador) y el activante (aceptor), es necesario considerar distintos factores de los cuales podemos destacar: 1) la distancia entre el par donador-aceptor y 2) el traslape entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor. Esto se ve reflejado en la siguiente ecuación para la probabilidad de que ocurra una transferencia de energía ( $W_{et}$ ):

$$W_{ET} = 2\pi/\hbar(\rho)[\varphi_i|H|\varphi_f]^2$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Planck reducida,  $\varphi_i$  es la función de onda del estado inicial,  $\varphi_f$  es la función de onda del estado final,  $\rho$  es una medida del traslape entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor, y  $H$  es el operador de acoplamiento entre el estado inicial y final. El traslape espectral ( $\rho$ ) se determina con la siguiente integral:

$$\rho = \int g_D(E)g_A(E)dE$$

Donde  $g_D(E)$  y  $g_A(E)$  representan los espectros ópticos normalizados del donador y el aceptor respectivamente (ver **Figura 2b**). **Es importante señalar que la transferencia de energía puede ser gobernada por dos tipos de interacciones: Coulómbica (mecanismo FRET) y de intercambio electrónico (mecanismo Dexter) ver Figura 2a.** Considerando los términos de repulsión electrostática, obtenemos que la probabilidad de transferencia de energía puede expresarse como:

$$W_{ET} = 2\pi/\hbar(\rho)([\varphi(D^*)\varphi(A)|H_C|\varphi(D)\varphi(A^*)]^2 + [\varphi(D^*)\varphi(A)|H_e|\varphi(D)\varphi(A^*)])$$

Donde  $H_c$  y  $H_e$  son operadores de acoplamiento coulombico y de intercambio electrónico, respectivamente.  $\varphi_{(D)}$  es la función de onda del donador y  $\varphi_{(A)}$  es la función de onda del aceptor.  $D^*$  y  $A^*$  representan al donador y aceptor en estado excitado.

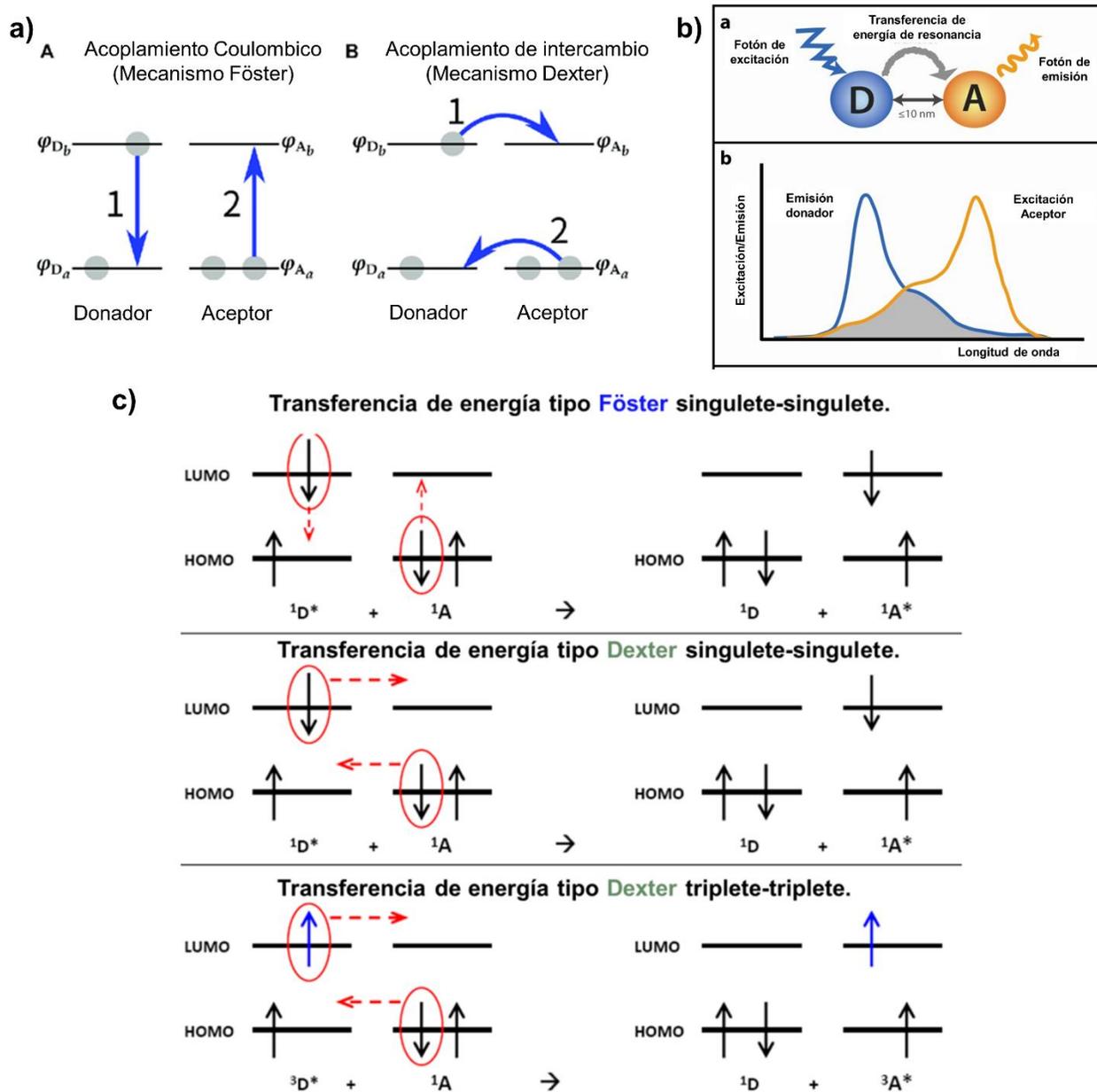
La distancia entre el donador y el aceptor es un factor clave para conocer si la transferencia de energía estará gobernada por un mecanismo tipo FRET o Dexter. Una **transferencia gobernada por interacción coulombica** o **FRET** (Föster o *Fluorescent Resonance Energy Transfer*, por sus siglas en inglés) **no involucra transferencia de electrones en el proceso**, es decir, los electrones del donador permanecen en él, al igual que los electrones del aceptor y, por lo tanto, la transferencia se da a través de una interacción **dipolo-dipolo o dipolo-cuadrupolo**<sup>15</sup>. Para que este mecanismo sea efectivo es necesario que la distancia del par D-A sea menor a 10 nm, siendo el valor óptimo entre 3-6 nm<sup>2</sup>. No obstante, esta distancia depende en gran medida del ancho de banda de los espectros de emisión y absorción de las especies involucradas, entre mayor ancho de banda presenten, la distancia a la que ocurrirá una TE puede ser mayor<sup>16</sup>. La eficiencia de la TE por un mecanismo FRET ( $\eta_{DA}$ ) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\eta_{DA} = \left(\frac{R_0}{R_{DA}}\right)^6$$

Donde  $R_0$  es la distancia a la cual la velocidad de la transferencia de energía se iguala a la velocidad de decaimiento del donador y  $R_{DA}$  es la distancia entre el donador y el aceptor. La ecuación anterior también se puede expresar en términos de las constantes de velocidad como:

$$\eta_{DA} = \frac{k_{ET}}{k_f + k_{ET} + \sum k_i}$$

Donde  $k_{ET}$  es la constante de velocidad para la transferencia de energía,  $k_f$  es la constante de velocidad de la relajación radiativa (fluorescencia) del donador, y  $k_i$  son las constantes de velocidad para otros procesos competitivos no radiativos como la conversión interna, conversión externa, entrecruzamiento intersistema, entre otros. Es importante mencionar que, **la velocidad de transferencia de energía FRET se ve favorecida** cuando **i)** el traslape espectral entre el sensibilizador y el activante es grande **ii)** cuando se tienen valores pequeños de tiempo de decaimiento (sensibilizador), con una fuerte absorción del activante y finalmente, **iii)** cuando la distancia entre el donador y el aceptor es pequeña (menor a 10 nm). Asimismo, la **orientación y magnitud de los dipolos** del donador y del aceptor debe ser adecuada para que ocurra este proceso.



**Figura 2.** Mecanismos de sensibilización **a)** Representación de una transferencia de energía a través de un mecanismo tipo FRET (A) y Dexter (B) <sup>17</sup> ;**b)** Traslape espectral entre el espectro de emisión del donador y el espectro de excitación del aceptor para lograr una transferencia de energía FRET eficiente<sup>18</sup> ;**c)**Reglas de selección de espín (reglas de Wigner) para una TE tipo FRET y Dexter.

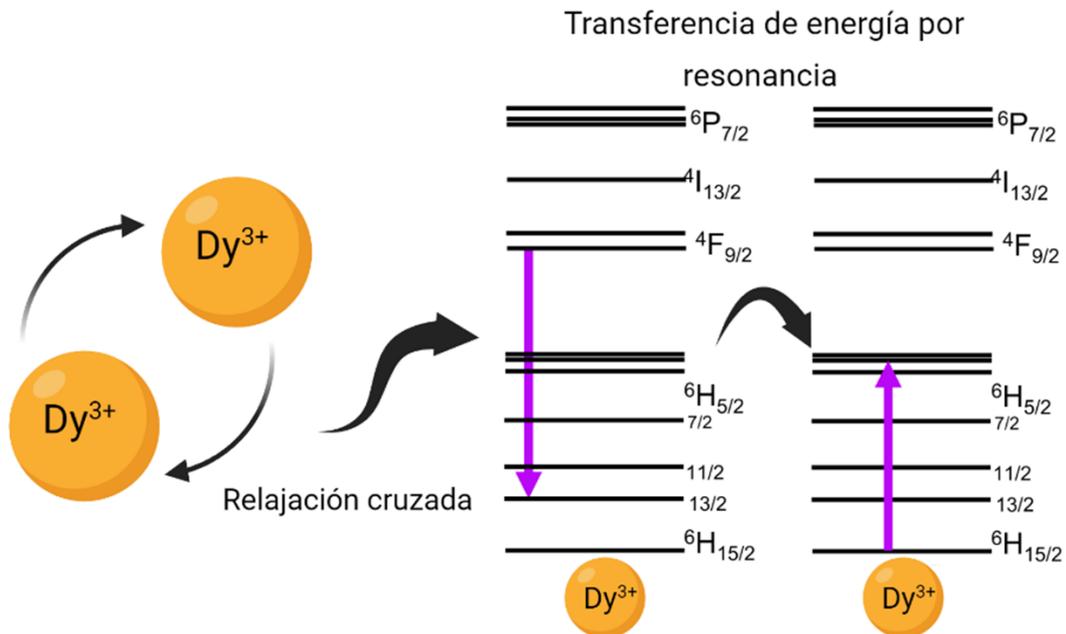
Por otro lado, en una **transferencia de energía gobernada por intercambio electrónico** o mecanismo **Dexter**, **si ocurre una transferencia de electrones entre el donador y el aceptor**. A diferencia de FRET, para que se lleve a cabo una transferencia tipo Dexter, debe ocurrir un traslape entre los orbitales del par D-A. Este mecanismo está ilustrado en la **Figura 2a**. Aquí, la velocidad de transferencia de energía está determinada por la siguiente ecuación:

$$W_{DA} = KJe^{-2R_{DA}/L}$$

En esta ecuación, K es una constante que involucra el traslape orbital (entre los orbitales involucrados del donador y del aceptor), J es la integral de traslape de los espectros ópticos normalizados del par D-A,  $R_{DA}$  es la distancia entre el donador y el aceptor y L es su interacción en función de los radios de van der Waals de los átomos involucrados. El mecanismo Dexter no implica una interacción dipolo-dipolo, ya que depende principalmente del traslape de las funciones de onda entre el sensibilizador y el activante, es decir, del grado de covalencia de su enlace. Dado lo anterior, la distancia a la que ocurre una TE de intercambio electrónico debe ser menor a 1 nm <sup>16</sup>. Finalmente, ambos mecanismos (FRET y Dexter) difieren en sus reglas de selección de espín de la siguiente manera: En FRET es necesario que la multiplicidad de espín entre el donador y aceptor sea la misma (singulete en ambos casos), mientras que en Dexter, sí se permite un cambio en la multiplicidad de espín entre el donador y aceptor <sup>19</sup>. Esto se conoce como reglas de Wigner y se ilustra en la **Figura 2c**.

### **Apagamiento por Relajación Cruzada**

Hasta el momento se han abordado procesos que ayudan a incrementar la emisión del activante a través de transferencia de energía la cual puede provenir, ya sea de la matriz o de otro ion (codopante). Sin embargo, si la distancia entre dos iones lantánidos (e.g.  $Tb^{3+}$ - $Tb^{3+}$  o  $Eu^{3+}$ - $Eu^{3+}$ ) es muy pequeña, puede ocurrir un proceso de transferencia de energía entre ellos, conocido como relajación cruzada <sup>20</sup>. La relajación cruzada consiste en lo siguiente: un ion que se encuentra en un estado excitado transfiere parte de su energía a otro ion vecino, del mismo metal, en estado basal. Lo anterior tiene como consecuencia un apagamiento de la luminiscencia. No obstante, una forma de evitarlo es dopando a concentraciones bajas (por lo regular menores al 5%) para incrementar la distancia entre los dopantes. Esto se ilustra en la **Figura 3**. En relación con el apagamiento de la PL, es importante considerar el entorno químico del material o su superficie, dado que la presencia de enlaces de alta energía como lo son O-H y N-H, provocan un acoplamiento fonónico o vibracional que ocasiona una pérdida de energía de manera no radiativa <sup>21</sup>.



**Figura 3.** Mecanismo de apagamiento por relajación cruzada. Transferencia de energía entre dos iones disprosio ( $\text{Dy}^{3+}$  excitado y  $\text{Dy}^{3+}$  en estado basal) que da lugar a una emisión de menor intensidad.

### Luminiscencia de fósforos nanoestructurados basados en tierras raras

Los nanomateriales han tenido gran relevancia en los últimos años dado que presentan propiedades interesantes que difieren de su análogo en macrocristal, causadas por la disminución del tamaño de partícula y cambios en su morfología (0D, 1D o 2D). Generalmente, los efectos de confinamiento cuántico son despreciables en los óxidos de lantánidos, aunque se han observado aumentos en las intensidades de emisión <sup>22</sup> o en la energía fonónica de red provocadas por una mayor área superficial <sup>23,24</sup>. Un incremento del área superficial tiene como consecuencia una mayor interacción con el entorno químico, que a su vez puede facilitar un apagamiento por acoplamiento vibracional <sup>16</sup>. Por lo tanto, es necesario el uso de agentes de superficie que ayuden a pasivar la superficie de las

nanopartículas o a disminuir la presencia de enlaces de alta energía como O-H, provenientes del disolvente.

Otra consecuencia que tiene la disminución del tamaño de partícula es la formación de defectos en la red que pueden modificar la estructura electrónica generando nuevos estados intermedios situados entre la brecha prohibida o *bandgap*. La aparición de estos estados puede cambiar significativamente las propiedades ópticas de estos materiales. Existen diferentes tipos de defectos, como lo son: vacancias de oxígeno, defectos superficiales, o defectos provocados por dopantes incrustados en la red <sup>25,26</sup>. Un control de los defectos en la red permite modular la emisión de estos materiales, que puede ser aprovechada en áreas de iluminación o en biomedicina.

### ***Escherichia coli***

*Escherichia coli* (*E. coli*) es una bacteria gramnegativa que suele encontrarse en el tracto gastrointestinal de personas y animales. Aunque muchas cepas de *E. coli* son inofensivas, algunas pueden causar enfermedades graves como diarrea, infecciones urinarias e incluso afecciones potencialmente mortales como la sepsis <sup>27</sup>. Por ello, el estudio de *E. coli* es crucial para comprender su patogenicidad y desarrollar tratamientos eficaces contra ella.

Adicionalmente, *E. coli* se utiliza ampliamente como organismo modelo en la investigación en biología molecular debido a su facilidad de cultivo y manipulación genética. Su genoma ha sido ampliamente secuenciado, lo que la convierte en un importante modelo para comprender los mecanismos fundamentales de la expresión de genes, la replicación del ADN y el metabolismo celular <sup>28</sup>. *E. coli* tiene

importantes aplicaciones industriales, como la producción de proteínas recombinantes y la biorremediación <sup>29</sup>. Así pues, comprender la biología y la genética de *E. coli* puede aportar conocimientos en diversos campos, como la biotecnología y la biomedicina, además de comprender su papel en la salud y las enfermedades humanas.

## Antecedentes

Las nanoestructuras de óxido de gadolinio dopadas con lantánidos ( $\text{Ln@Gd}_2\text{O}_3$ ) han atraído gran atención en biomedicina debido a su mayor fotoestabilidad (en comparación con marcadores orgánicos), además de presentar emisiones finas y localizadas con grandes desplazamientos de Stokes y tiempos de vida largos <sup>30</sup>. A la fecha, se han informado distintos tipos de nanoestructuras para  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  e.g. nanobarras de  $\text{Er}^{3+}\text{@Gd}_2\text{O}_3$  <sup>24</sup> y de  $\text{Sm}^{3+}\text{@Gd}_2\text{O}_3$  <sup>31</sup>, nanoláminas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  <sup>32</sup> y nanopartículas de óxido de gadolinio dopado:  $\text{Ln@Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er:Yb, Tm}$ ) <sup>33</sup>. Las propiedades físicas y químicas de estos sistemas dependen en gran medida del tamaño de partícula, morfología y el método de síntesis <sup>34</sup>. A continuación, se mencionarán algunos de los trabajos relacionados con nanoestructuras de óxido de gadolinio dopadas con europio, samario y disprosio,  $\text{Ln}^{3+}\text{@Gd}_2\text{O}_3$  (con  $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu, Sm y Dy}$ ). Estos iones son de interés en el presente trabajo, dada su intensa emisión en el rojo ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) y amarillo ( $\text{Dy}^{3+}$ ) ampliamente usadas en la fabricación de fósforos.

Disprosio presenta emisiones tanto en el visible como en el infrarrojo aprovechadas para el desarrollo de dispositivos de luz blanca y materiales multifuncionales. Sin embargo, su luminiscencia no es fácil de sensibilizar a causa de la cercanía entre sus estados electrónicos, lo cual facilita apagamientos no radiativos.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ha mostrado ser una matriz capaz de sensibilizar eficientemente a  $\text{Dy}^{3+}$  <sup>35</sup>. Además de observar emisiones características del ion disprosio, algunas nanoestructuras de  $\text{Dy@Gd}_2\text{O}_3$  han mostrado luminiscencia atribuida a la presencia de defectos, los cuales dependen del tipo de estructura (cúbica o monoclinica). Por ejemplo, T. R.

Jeena *et al.* observaron una emisión en 527 nm para NPs de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, causada por defectos superficiales y vacancias de oxígeno <sup>36</sup>. Es importante señalar que estos defectos están muy relacionados con el proceso de síntesis. Actualmente para el sistema Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se han reportado nanoestructuras mediante ablación láser, coprecipitación y por el método de combustión <sup>33,35,37,38</sup>

En relación con el óxido de gadolinio dopado con samario, G Boopathi y colaboradores, estudiaron la luminiscencia de nanobarras de Sm<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con diámetros que varían de 70 a 150 nm, sintetizadas por coprecipitación. Ellos observaron una mayor intensidad para Sm<sup>3+</sup> (siguiendo la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) al ser embebido en el óxido de gadolinio. El ancho de banda del espectro se incrementó (contrario a lo esperado) y su *bandgap* bajó de 5.6 a 4.37 eV, en comparación con su análogo en macrocristal (ver **Figura 4 c y d**) <sup>39</sup>.

Europio ha sido uno de los iones lantánidos más estudiados debido a su intensa emisión aprovechada en la industria para la fabricación de pantallas y dispositivos electrónicos <sup>40</sup>. En la literatura existe una gran cantidad de investigación relacionada a este ion, donde se han empleado distintos sensibilizadores orgánicos e inorgánicos. Una antena por excelencia para el ion Eu<sup>3+</sup> es el óxido de gadolinio <sup>40</sup>. El fósforo Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido muy empleado en pantallas dada su intensa emisión en el rojo (causada por la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> en Eu<sup>3+</sup>) la cual es sensibilizada por la matriz a través de una transferencia de energía. Diversas investigaciones han demostrado que sus propiedades ópticas pueden ser moduladas al cambiar la morfología y el tamaño de partícula. Por ejemplo, L. Liu *et al.* sintetizaron nanotubos

de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  cuyo tiempo de vida para la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , aumentó de 0.9 ms a 2.01 ms en comparación con dicho material macrocristalino <sup>41</sup>.

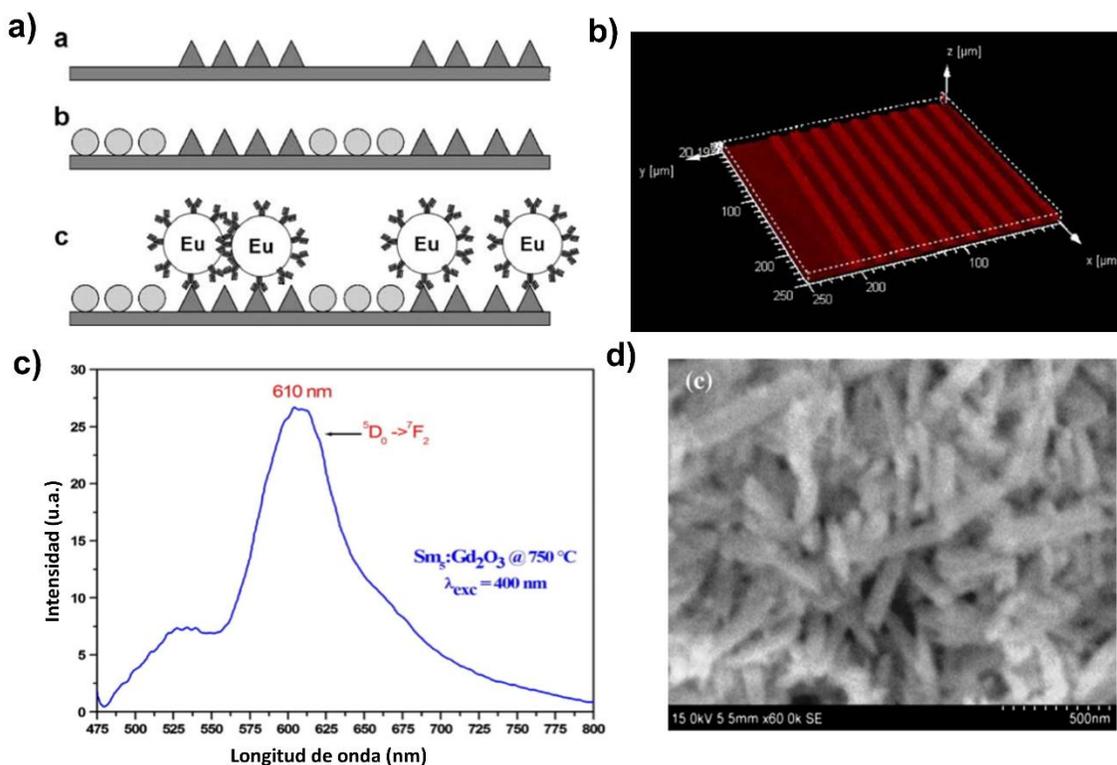
W.O. Gordon y colaboradores sintetizaron nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopadas con  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  en diferentes concentraciones de dopaje (0.1, 1, 3 y 5% mol). Estas NPs fueron sintetizadas **por ablación láser** y aplicando un tratamiento térmico de 700 y 800°C por 1 h. Obtuvieron tamaños de partícula entre 10-15 nm, aunque se observó un aumento a 20-25 nm al calcinar a 800°C. Para cada sistema, se encontraron variaciones de la intensidad de emisión y del tiempo de vida en función de la concentración del activante. Por ejemplo, el tiempo de vida para el óxido de  $\text{Eu}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  al 0.1% fue de 1650  $\mu\text{s}$  mientras que al dopar con 1 y 5% este tiempo disminuyó a 900 y 670  $\mu\text{s}$ , respectivamente. Cabe mencionar que el dopaje al cual se alcanzó la mayor intensidad de emisión es distinto para cada lantánido. Para el sistema  $\text{Tb}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ , la mayor intensidad de emisión (y tiempo de vida) se alcanzó a una concentración de  $\text{Tb}^{3+}$  del 3%, mientras que para el óxido dopado con disprosio fue de 5%. Este último mostró un tiempo de vida de 120  $\mu\text{s}$  (para la transición  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  del  $\text{Dy}^{3+}$ ) con una  $\lambda_{\text{exc}}=573 \text{ nm}$  <sup>23</sup>.

Tanto samario como disprosio presentan emisiones que pueden desaparecer a distintas temperaturas conocidas como *hot bands*. Este fenómeno fue observado en nanocristales de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopados con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , lo cual los convierte en materiales potenciales en la fabricación de fósforos termográficos <sup>42</sup>.

En la literatura **no se han encontrado trabajos relacionados con la síntesis de nanoestructuras de óxido de gadolinio dopadas con lantánidos empleando el método Poliol**. Este método proporciona buena monodispersidad, es más

económico comparado con métodos físicos y proporciona estructuras reproducibles a gran escala <sup>43</sup>

Por otro lado, una de las aplicaciones potenciales para estos óxidos de lantánidos nanoestructurados es como marcadores fluorescentes en imagenología y en sensado <sup>44</sup>. Ian M. Kennedy *et al.*, estudiaron partículas de 120 nm de diámetro de  $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ , las cuales fueron aplicadas como marcadores luminiscentes. Para esto se inmovilizaron antígenos de inmunoglobulina (IgG) provenientes de ratón sobre la superficie de estas partículas. Se encontró que la eficiencia de la emisión de estas NPs no fue afectada por la adsorción del antígeno IgG y las propiedades del antígeno se conservaron al unirse covalentemente a la nanopartícula, demostrando así ser un material potencial como biomarcador en inmunoensayos <sup>45</sup>. En la **Figura 4a** se ilustra el procedimiento de la inmunoreacción entre los anticuerpos de IgG (contenidos en la superficie de las partículas de  $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ ) y los antígenos de IgG soportados en sustratos de  $\mu\text{CP}$  (impresión por microcontacto, por sus siglas en inglés).



**Figura 4.** Nanoestructuras de óxidos de lantánidos **a)** Esquema de inmunoreacción entre anticuerpos de IgG adsorbidos en la superficie de partículas de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  con antígenos de IgG (triángulos) soportados sobre sustratos de  $\mu\text{CP}$  (impresión por microcontacto). Los círculos sobre el sustrato representan proteínas de inmunoglobulina de origen bovino (BSA) usadas como control. **b)** Placa descrita en **a)** observada bajo un microscopio confocal excitando con una longitud de onda de 488 nm. Las líneas de color rojo intenso indican la presencia de nanopartículas con antígenos IgG- $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  unidas a anticuerpos de IgG (la inmunoreacción puede ser detectada mediante la luminiscencia de este óxido). **c)** Espectro de emisión de nanobarras de óxido de gadolinio dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{exc}}=400$  nm y **d)** Imágenes de SEM para este sistema ( $\text{Sm}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ ).

Sin embargo, en aplicaciones biológicas, es necesario que las especies nanoestructuradas presenten bajos niveles de toxicidad y buena especificidad. La adición de agentes de superficie derivados de silano, por ejemplo 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES, ver **Figura 5d**), ha mostrado mejorar la interacción de estas nanopartículas con proteínas (debido a la presencia de grupos

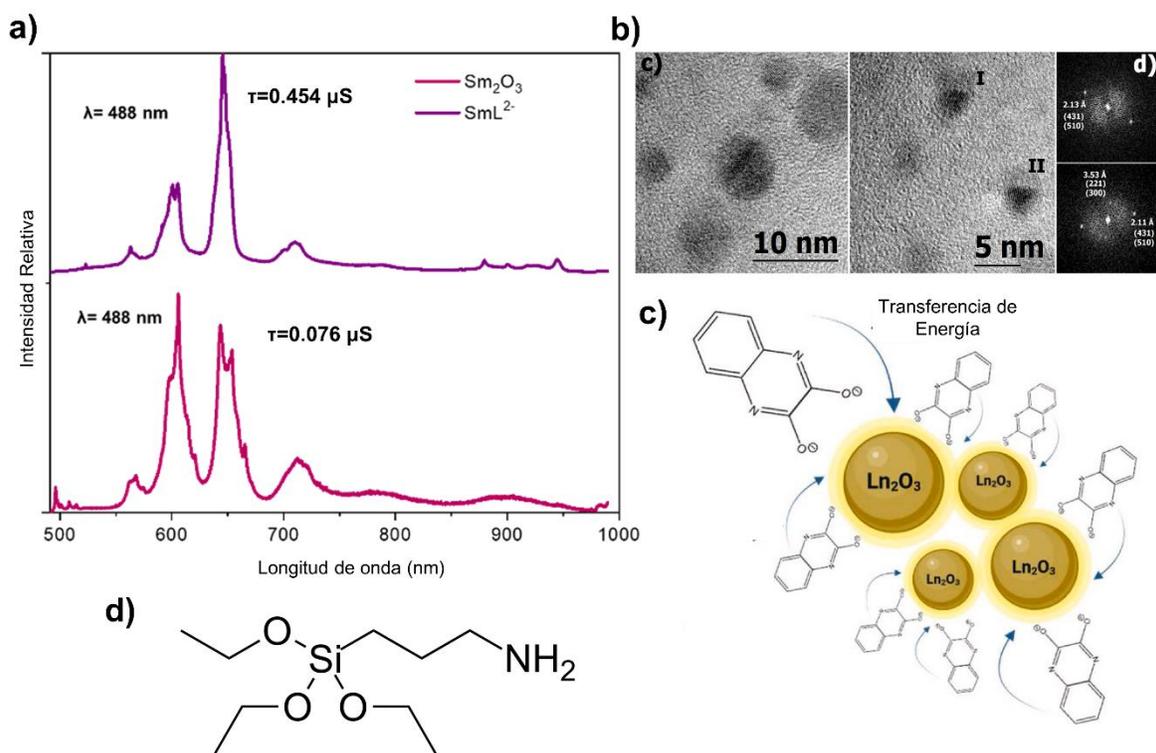
amino terminales) además de disminuir su toxicidad<sup>46</sup>. En relación con nanopartículas de óxidos de lantánidos, existe poca información referente a su funcionalización y su posterior aplicación como biomarcadores, siendo esto último de interés en el presente trabajo.

En el grupo de trabajo de J. Dexpert-Gyst, obtuvieron partículas de  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu@Y}_2\text{O}_3$  con diámetros alrededor de 150 nm, las cuales fueron funcionalizadas con APTES. Su trabajo experimental se centró en el efecto de APTES en la emisión y rendimiento cuántico de estos sistemas. Ellos encontraron que la adición de APTES incrementó la emisión y el rendimiento cuántico de las partículas de  $\text{Eu@Y}_2\text{O}_3$  de 32 a 64%. Sin embargo, este mismo efecto no se observó en las partículas de  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$ <sup>47</sup>.

Se han reportado otras matrices funcionalizadas con APTES y dopadas con europio (por ejemplo, vanadatos o fosfatos) para ser usadas como biomarcadores inorgánicos. Tal es el caso de nanopartículas de  $\text{YVO}_4@\text{Eu}^{3+}@\text{APTES}$  (con diámetros de 30 nm) unidas a grupos guanidina cuya fluorescencia fue aplicada en la detección específica de canales de sodio de miocitos cardíacos provenientes de aurícula de rana a un nivel de molécula única <sup>44</sup>.

En el grupo de trabajo de S. Castillo-Blum, se han obtenido nanopartículas de los siguientes óxidos:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  usando el método Poliol. Este método consiste en la formación de un gel (un líquido inmerso dentro de los poros de una red sólida) cuya red se forma por la unión de nanopartículas a través de reacciones de condensación e hidrólisis en su superficie. Se estudió su luminiscencia y se modificó su superficie con el cromóforo 1,4-dihidroxiquinolina (ver

estructura en **Figura 5 a, b y c**). Se encontró que el cromóforo orgánico funcionó como antena óptima, principalmente para NPs de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , donde su tiempo de vida aumentó de 0.076 a 0.454  $\mu\text{s}$  <sup>48</sup>.



**Figura 5.** Nanoestructuras de óxidos de lantánidos **a)** Espectros de emisión de nanopartículas de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  desnudas y funcionalizadas con el cromóforo 1,4-dihidroxo-2,3-hidroxiquinolina y **b)** Imágenes de HRTEM para nanopartículas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  <sup>48</sup> **c)** Nanopartículas de óxidos de lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) sensibilizadas por el cromóforo 1,4-dihidroxo-2,3-hidroxiquinolina (agente de superficie) **d)** Estructura de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES).

Actualmente, uno de los principales retos científicos es la síntesis de materiales multifuncionales (es decir, que puedan fungir tanto como etiquetas luminiscentes, así como coadyuvante en tratamientos de enfermedades) que sean fotoestables, selectivos y de baja toxicidad. El presente trabajo tuvo como finalidad estudiar las propiedades luminiscentes y magnéticas de nanopartículas de óxido de gadolinio

dopadas con los siguientes iones lantánidos:  $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$ ,  $\text{Sm}^{3+}@Gd_2O_3$ ,  $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$  para conocer su potencial como marcadores luminiscentes. Para esto se llevó a cabo su funcionalización con 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) y se estudió su efecto sobre las propiedades ópticas de estos sistemas. Como estudios preliminares, se prosiguió con su evaluación como marcadores luminiscentes en la visualización de bacterias de *Escherichia coli* (*E. coli*) y se realizaron estudios de viabilidad en esta bacteria.

## Objetivos

### Objetivo general

Estudiar las propiedades luminiscentes de especies nanoestructuradas de óxido de gadolinio dopadas con los iones lantánidos  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  NPs, donde  $\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  y  $\text{Dy}$ ) con la finalidad de ser usados como marcadores luminiscentes para bacterias *Escherichia coli* (*E. coli*).

### Objetivos particulares

- i. Sintetizar nanopartículas de óxido de gadolinio dopadas con iones lantánidos:  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Dy}$ ) a distintas concentraciones de estos iones empleando el método poliol.
- ii. Caracterizar estructuralmente las nanopartículas de óxidos dopados ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  NPs) mediante: Difracción de Rayos-X en Polvos (XRD), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS), Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Absorción de Rayos X (XAS), y Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida (EXAFS).
- iii. Estudiar sus propiedades ópticas por Espectroscopia de Absorción, Reflectancia, Excitación y Emisión, y determinar los tiempos de vida de emisión
- iv. Estudiar las propiedades magnéticas de las nanopartículas dopadas para conocer cambios en el comportamiento del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  al adicionar estos iones.
- v. Funcionalizar la superficie de las nanopartículas de  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  usando 3-aminopropiltriétoxisolano (APTES) como agente de superficie.

- vi. Corroborar la presencia de APTES en los óxidos funcionalizados ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-APTES}$ ) por medio de: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Análisis Termogravimétrico (TGA).
- vii. Estudiar las propiedades ópticas de los óxidos de lantánidos funcionalizados con APTES por Reflectancia, Espectroscopia de Emisión y Excitación, además de medir sus tiempos de vida emisivos. Comparar los resultados con los obtenidos para los óxidos sin APTES.
- viii. Realizar pruebas de viabilidad en células de *Escherichia coli* y evaluar su uso potencial como marcadores luminiscentes para esta bacteria.

## Justificación del Proyecto

Los iones lantánidos (III) presentan luminiscencia atribuida a transiciones electrónicas  $f \rightarrow f$ . Estas transiciones poseen coeficientes de absorción molar bajos debido a que son prohibidas por la regla de Laporte provocando una disminución en su intensidad de emisión. Una forma de mejorar la absorción de estos iones  $\text{Ln}^{3+}$  (y en consecuencia su emisión) es incorporarlos dentro de una matriz inorgánica capaz de transferir energía a estos centros metálicos además de protegerlos contra apagamientos ocasionados por su entorno químico. El óxido de gadolinio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) ha demostrado ser un excelente sensibilizador para los iones  $\text{Ln}^{3+}$  debido a su baja energía fonónica ( $600 \text{ cm}^{-1}$ ) que disminuye el apagamiento provocado por acoplamiento vibracional. Además, las propiedades ópticas para estos óxidos ( $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) pueden ser modificadas en función de su tamaño de partícula o su morfología. En especial las nanopartículas de óxidos de lantánidos presentan aplicaciones potenciales en áreas como imagenología y marcadores luminiscentes. Sin embargo, una desventaja es su toxicidad, la cual puede ser disminuida al adicionar un agente biocompatible sobre su superficie, e.g, 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES), el cual será estudiado en el presente trabajo.

## Metodología Experimental

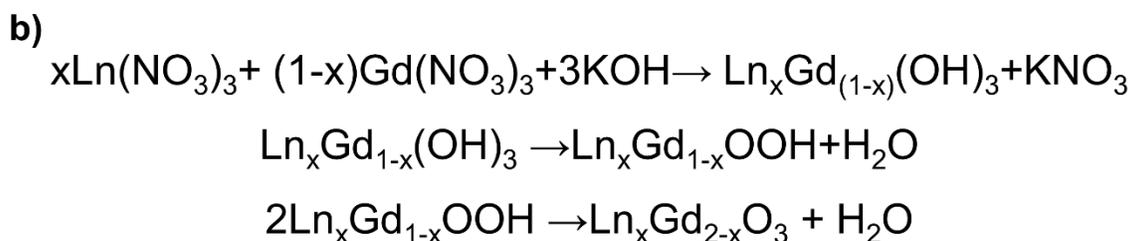
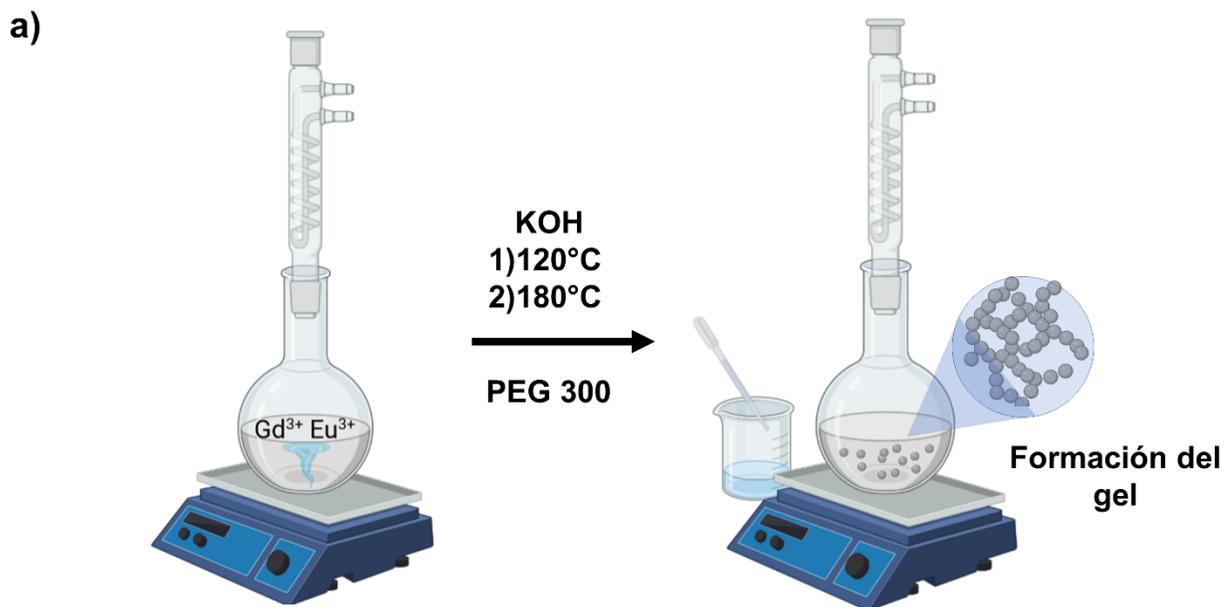
### Infraestructura

Para la adquisición de los espectros infrarrojos, se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1605 en un intervalo entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando la técnica de reflectancia difusa atenuada (ATR). La muestra se colocó directamente sobre el soporte sin ningún tratamiento previo. Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Advance Davinci, midiendo en  $2\theta$  [°] de 20 a 80. El análisis EDS, la morfología y la distribución del tamaño de las partículas se estudiaron usando un equipo JEOL ARM 200F en modo STEM.

Las caracterizaciones de fotoluminiscencia se realizaron con una lámpara de xenón, usando un monocromador 2300i de Acton Research y un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R955. El perfil de decaimiento (tiempo de vida) correspondiente se registró utilizando un LED UV pulsado centrado en 347 nm y un osciloscopio Teledyne LeCroy HDO4054 y se ajustó a un decaimiento monoexponencial. Las mediciones de magnetización se realizaron con un magnetómetro SQUID Quantum Design (MPMS3). Los espectros de absorción con la técnica de reflectancia difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 (Agilent). Los análisis termogravimétricos se realizaron usando TGA Q5000IR de TA INSTRUMENTS. Los espectros de absorción óptica en dispersión se midieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453. Las nanopartículas fueron dispersadas en agua con ayuda de ultrasonido. Los espectros de luminiscencia en la dispersión acuosa se determinaron usando un espectrofotómetro UV-VIS Agilent Cary 100.

**Método general para la síntesis de nanopartículas de óxidos de gadolinio y óxido de gadolinio dopado ( $\text{Ln}^{3+}@Gd_2O_3$  NPs, donde  $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Dy}$ )**

En un matraz bola de 50 mL se disolvió 1 mmol de una mezcla de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y diferentes concentraciones de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1, 3, 5, y 7 % mol/mol) en 20 mL de PEG 300 a 60°C por 1 h con agitación suave. Posteriormente se añadió una disolución de KOH (4.5 mmol/ 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) gota a gota y se aumentó la temperatura a 120°C con agitación lenta por 2 h. Finalmente, la reacción se llevó a una temperatura de 180°C por 1 h, hasta observar la formación de un gel. Terminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el gel se centrifugó por 30 min. Se lavó 6 veces usando una mezcla 1:1 etanol/agua y centrifugando después de cada lavado para recuperar el gel. El gel se dejó secar toda la noche a 60° C, se pulverizó y calcinó por 3 h a 600°C. Se realizó el mismo procedimiento para los demás óxidos, pero sustituyendo con las sales de  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (al 0.5, 1 y 3% mol/mol) y  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (al 0.25, 0.5, 1 y 3 % mol/mol). Para las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (sin dopar) se realizó el mismo procedimiento usando 1 mmol de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ver esquema de reacción **Figura 6**). Los óxidos obtenidos se caracterizaron usando las técnicas descritas posteriormente. Estas nanopartículas son reproducibles al igual que sus propiedades luminiscentes.

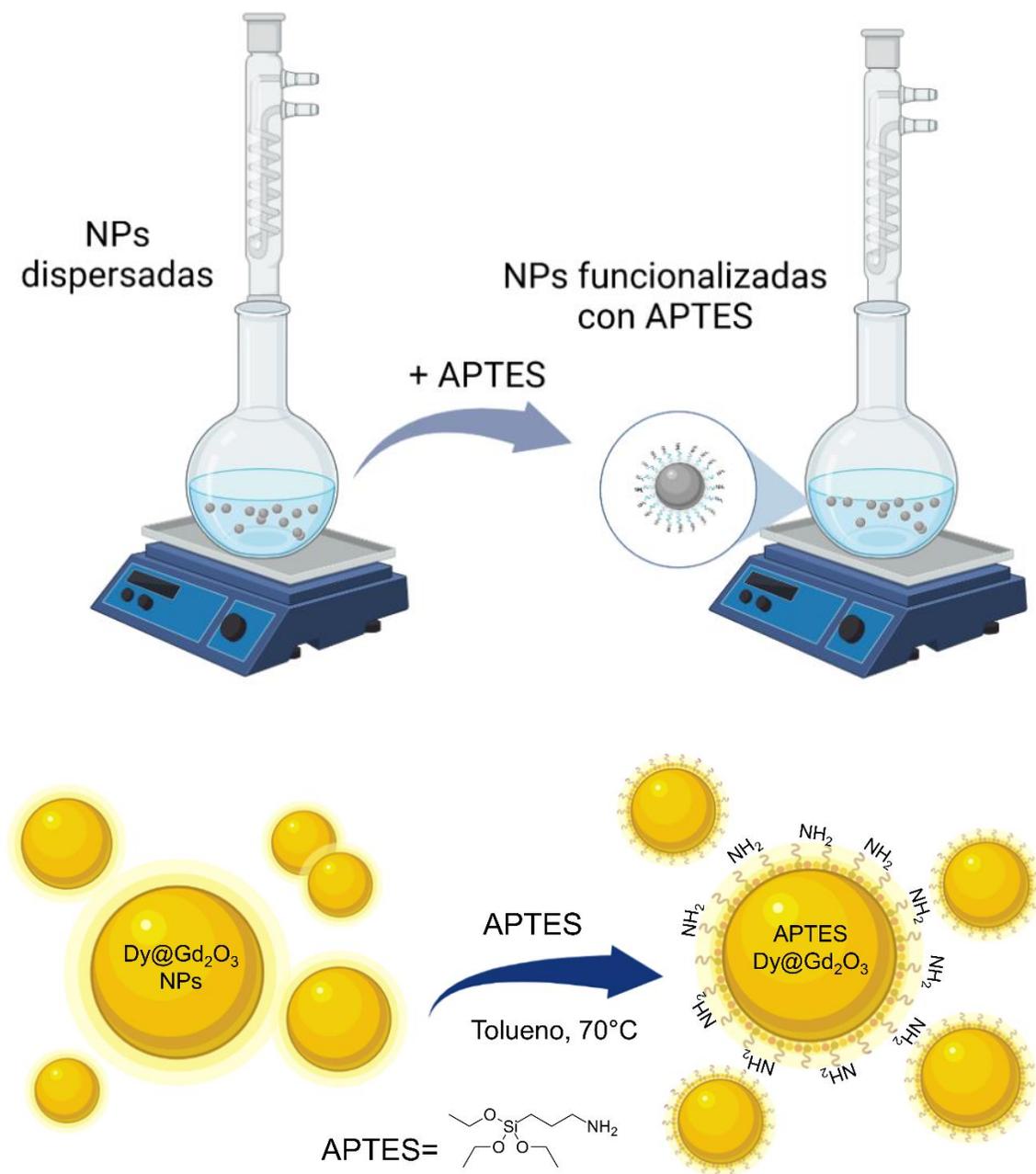


**Figura 6. a)** Esquema de síntesis de nanopartículas de  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Dy}$ ) **b)** Proceso de condensación e hidrólisis del hidróxido de gadolinio para dar lugar a la formación del óxido dopado.

### **Funcionalización de nanopartículas de $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ (al 5%) y $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ (al 1%) con APTES.**

En un matraz de 50 mL, se dispersaron 100 mg de nanopartículas de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (al 5%) en 50 mL de tolueno con ayuda de ultrasonido y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se añadió 1 mL de APTES y la reacción se calentó a reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno por 24 h. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se centrifugó por 30 minutos y se retiró el sobrenadante. Las nanopartículas funcionalizadas se lavaron con etanol y se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente, para su posterior caracterización (ver esquema de reacción

**Figura 7).** Este mismo procedimiento se realizó para la funcionalización de la muestra  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (al 1%).



**Figura 7.** Esquema funcionalización con APTES, de las nanopartículas  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ (5%) y  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%).

## Resultados

En este trabajo se prepararon nanopartículas de  $Gd_2O_3$  dopadas con iones lantánidos (III) empleando el método poliol con tamaños de partícula alrededor de 10 nm y con baja polidispersidad.

Las nanopartículas de óxidos de lantánidos dopadas ( $Ln^{3+}@Gd_2O_3$  NPs) fueron caracterizadas estructuralmente por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Difracción de Rayos X en Polvo (PXRD), Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Absorción de Rayos X (XAS para  $Dy@Gd_2O_3$  y EXAFS para los óxidos dopados con europio y samario). Se estudiaron sus propiedades ópticas mediante Espectroscopia Electrónica de Emisión y Excitación en estado sólido, Reflectancia difusa y Espectroscopia de Absorción y Emisión en dispersión acuosa, con la finalidad de conocer su fotoestabilidad en agua.

Finalmente, las muestras silanizadas ( $Dy@Gd_2O_3$  (1%)-APTES y  $Eu@Gd_2O_3$  (5%)-APTES) se caracterizaron usando FT-IR y TGA y se compararon sus propiedades ópticas antes y después de la adición de APTES (3-aminopropiltrióxido de silano). Se llevaron a cabo pruebas de viabilidad en células de *Escherichia coli* (*E. coli*) para evaluar a los óxidos  $Dy@Gd_2O_3$  y  $Eu@Gd_2O_3$  NPs (desnudas y funcionalizadas) como materiales potenciales en bioaplicaciones. En las siguientes secciones se puntualizarán los resultados más relevantes.

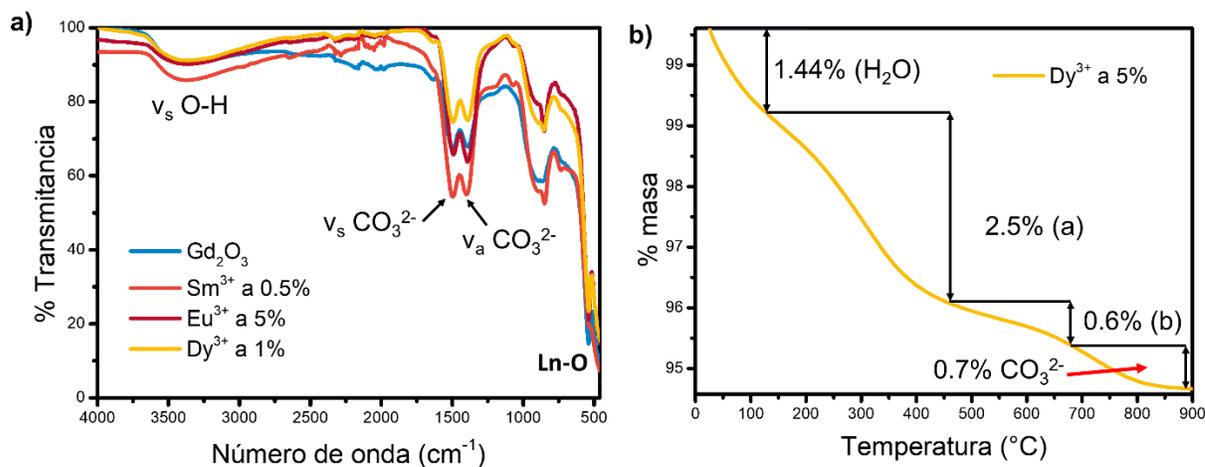
## Caracterización estructural de Ln@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs (Ln<sup>3+</sup>=Eu, Sm y Dy)

### Espectroscopia Infrarroja por ATR (FT-IR)

La **Figura 8a** muestra la comparación entre los espectros de infrarrojo de las NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro y sus óxidos dopados con Eu<sup>3+</sup>(5%), Sm<sup>3+</sup>(0.5%) y Dy<sup>3+</sup>(1%). Todos los espectros mostraron una vibración en 3400 cm<sup>-1</sup> debida a la presencia de moléculas de agua adsorbidas, y en 1501 y 1393 cm<sup>-1</sup> (v<sub>s</sub> O-C-O y v<sub>a</sub> O-C-O) atribuidas a iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> adsorbidos en los óxidos. La presencia de iones carbonato en la superficie es provocada por el proceso de calcinación con atmósfera de aire (CO<sub>2</sub>). Finalmente, la vibración en 540 cm<sup>-1</sup> se asocia al enlace Ln-O, característico de estos óxidos. Los espectros de FTIR para las NPs dopadas a distintos dopajes se presentan en **información suplementaria**. Todos estos son muy similares a los analizados en la **Figura 8 a**.

En la **Figura 8 b** se muestra el termograma para el óxido de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) obtenido con una velocidad de calentamiento de 10°C/min (masa total de la muestra 10.9 gramos). Es posible observar una pérdida total en peso de 5.38%, dividida en 4 áreas: La primera siendo de 1.4% en el intervalo de 100-150°C, corresponde a la eliminación de agua adsorbida. A partir de 150°C hasta 418°C inicia un decremento de 2.52% en peso, asociado a la transición Dy<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub> a Dy<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>OOH, dada la conversión de hidróxido a óxido <sup>49</sup> la cual continua al calentar arriba de 418°C, con una segunda pérdida de 0.66%, para dar paso finalmente a la conversión total al óxido Dy<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>OOH → Dy<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Lo anterior indica un pequeño remanente del precursor (hidróxido de lantánido) aún después del proceso de calcinación. Finalmente, en 646°C se lleva a cabo una pérdida de 0.76% correspondiente a la presencia de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en la superficie de las nanopartículas, tal como fue informado

previamente por Masakuni *et al.*, quienes estudiaron la formación de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a partir del precursor  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Los iones carbonato en la superficie se forman dado el carácter básico de los óxidos de lantánidos, y además de ser oxifílicos <sup>49</sup>.



**Figura 8. a)** Comparación de espectros de FTIR para los óxidos  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  NPs ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}(5\%)$ ,  $\text{Sm}(0.5\%)$  y  $\text{Dy}(1\%)$ ) y **b)** Termograma de la muestra  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%) adquirido con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y bajo atmósfera inerte.

### Difracción de rayos X en polvo

La **Figura 9** muestra los difractogramas de rayos X en polvo para las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  puro y dopado  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  NPs ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}(5\%)$ ,  $\text{Dy}(1\%)$  y  $\text{Sm}(0.5\%)$ ). Se puede observar que los picos experimentales para las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  corresponden a una celda cúbica centrada en el cuerpo con un grupo espacial  $I 2_13$ , indizados a los planos  $hkl$   $[2\ 2\ 2]$  ( $28.5^\circ$ ),  $[4\ 0\ 0]$  ( $32.4^\circ$ ),  $[4\ 4\ 0]$  ( $47.5^\circ$ ) y  $[6\ 2\ 2]$  ( $56.4^\circ$ ) y con parámetros de red:  $a=b=c=10.8\ \text{Å}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Al dopar el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  con  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  o  $\text{Dy}^{3+}$ , no se observó un desplazamiento significativo de estos picos, lo cual sugiere que se llevó a cabo un dopaje sustitucional, donde los iones  $\text{Ln}^{3+}$  reemplazan sitios de  $\text{Gd}^{3+}$  dentro de la matriz (dada la similitud de sus radios iónicos:  $\text{Gd}^{3+}(108\ \text{pm})$ ,

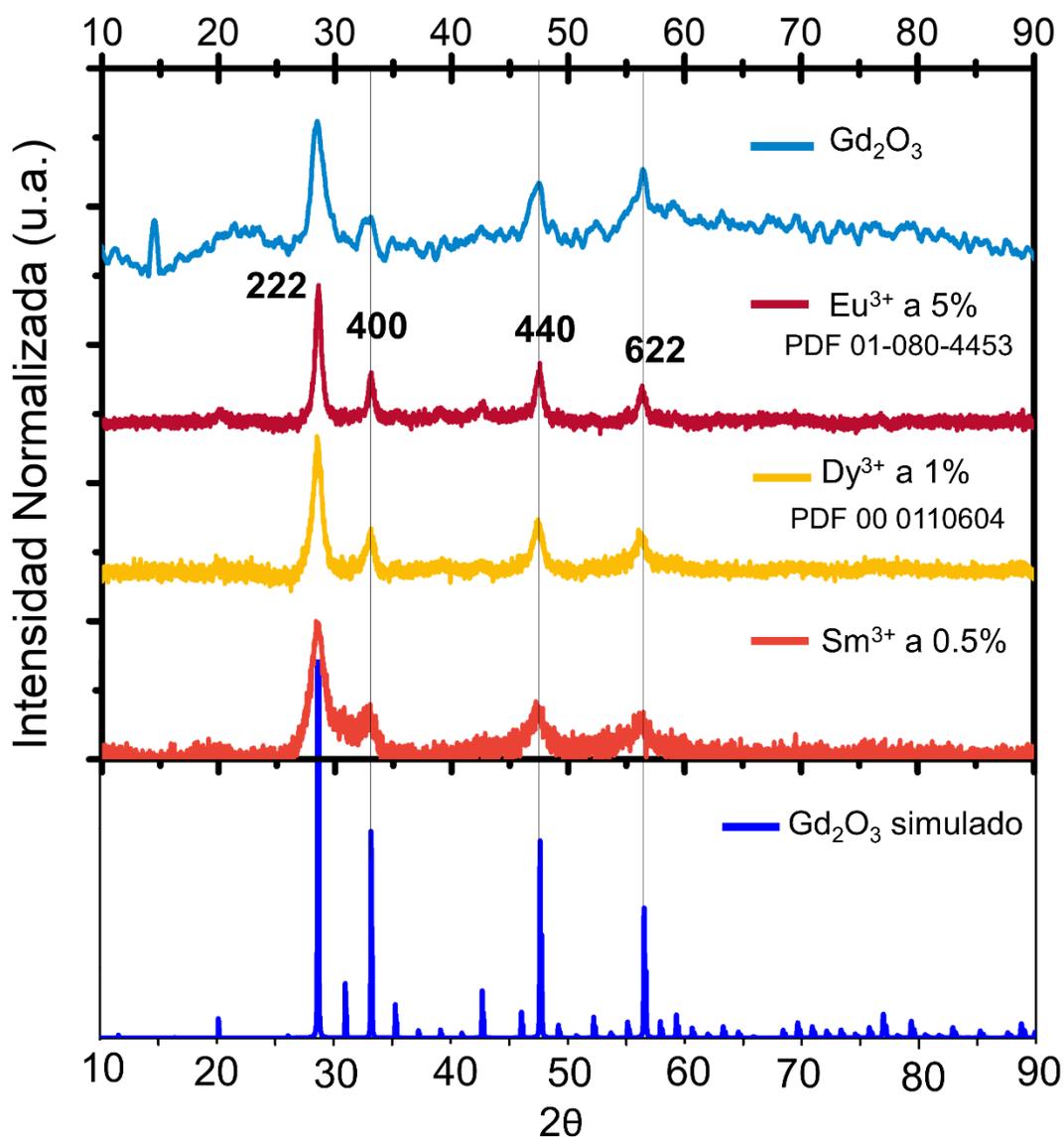
Sm<sup>3+</sup>(110 pm), Eu<sup>3+</sup>(109 pm), Dy<sup>3+</sup>(105 pm)). Los difractogramas de las muestras Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%), coinciden con las tarjetas de datos cristalográficos PDF 01-080-4453 y PDF 00 0110604 y, al igual que las NPs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristalizaron en una celda cúbica centrada en el cuerpo. En todas las muestras, los picos presentaron un ensanchamiento atribuido a una baja cristalinidad al disminuir el tamaño de partícula <sup>50</sup>. Se calculó el tamaño de cristalita (**D**) usando la fórmula de Scherrer. En general, no se observó una correlación lineal entre el tamaño de cristalita y la concentración de Ln<sup>3+</sup> añadida (Ln<sup>3+</sup>=Eu, Sm y Dy) (ver **Tabla 1**) no obstante, en las muestras dopadas con europio y disprosio, se logra apreciar un ligero aumento en D a medida que se incrementa la cantidad de dopante (ver **información suplementaria** para consultar los difractogramas de las muestras sintetizadas a distintos dopajes, en todas ellas se mostró el mismo patrón que en la **Figura 9**).

**Tabla 1.** Tamaño de cristalita (**D**) para Ln<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs (Ln<sup>3+</sup>=Eu, Sm y Dy) calculado usando la fórmula de Scherrer.

Óxido	Tamaño de cristalina (D)
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 nm (±3.1)
Eu@Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Eu <sup>3+</sup> al 7%	8.4 (±0.7)
Eu <sup>3+</sup> al 5%	14.0 nm (±1.3)
Eu <sup>3+</sup> al 3%	15.8 nm (±0.7)
Eu <sup>3+</sup> al 1%	7.5 nm (±1)
Dy@Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Dy <sup>3+</sup> al 5%	6.6 nm (±2.7)
Dy <sup>3+</sup> al 1%	6.0 nm (±1.5)
Dy <sup>3+</sup> al 0.5%	5.7 nm (±0.9)

Sm@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

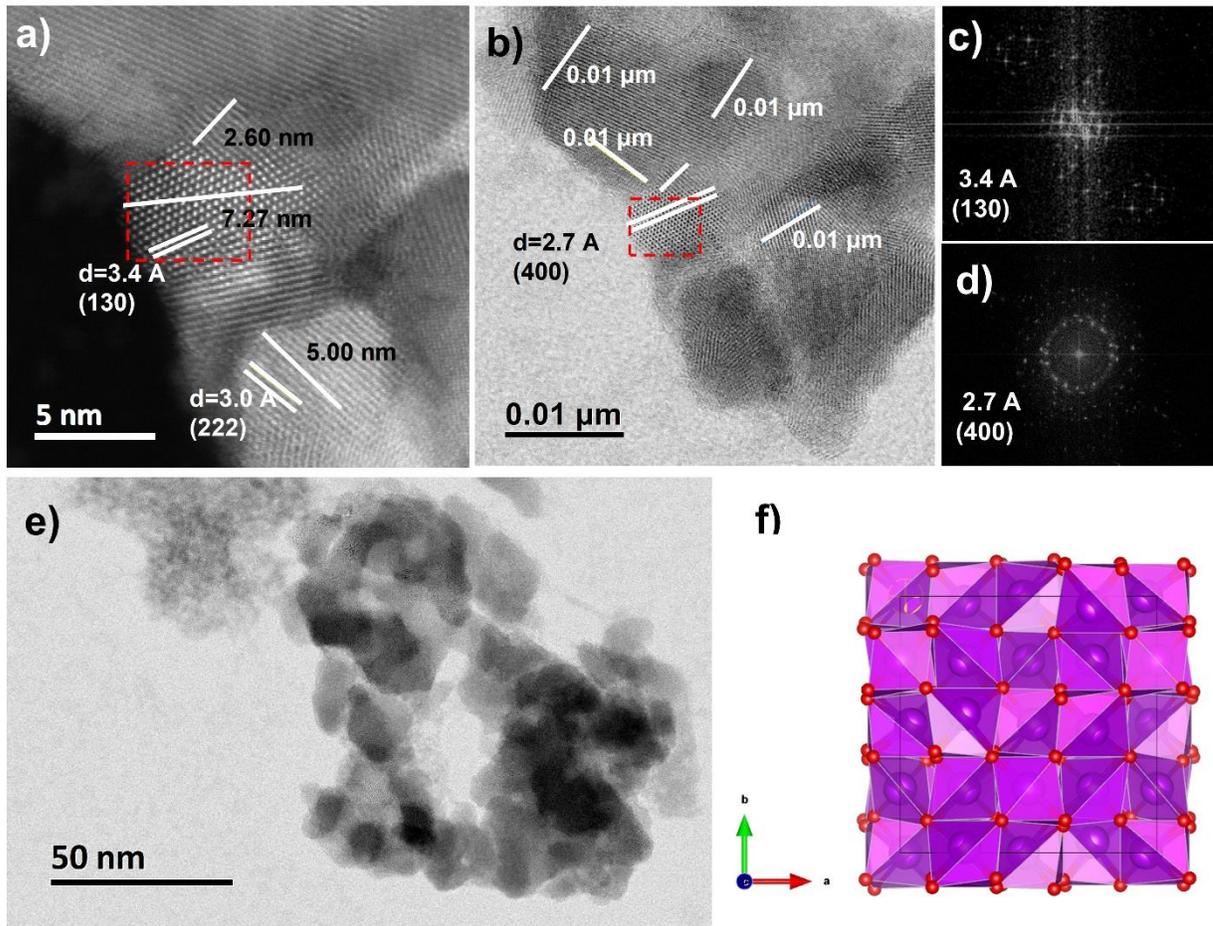
Sm <sup>3+</sup> al 3%	4.6 nm (±1.9)
Sm <sup>3+</sup> al 1%	5.0 (±1.7)
Sm <sup>3+</sup> al 0.5%	3.0 nm (±1.3)
Sm <sup>3+</sup> al 0.25%	6.9 nm (±0.9)



**Figura 9.** Comparación entre los difractogramas experimentales de las NPs sintetizadas Ln<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln<sup>3+</sup>=Eu, Sm y Dy) y de la matriz (NPs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con el patrón simulado para Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)**

En la **Figura 10** se muestran las imágenes de HRTEM para el óxido Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%). Se puede observar la formación de partículas con tamaños menores a 10 nm (este resultado es consistente con los tamaños de cristalita determinados en XRD) y poseen una morfología cuasiesférica ligeramente alargada que tienden a aglomerarse. En las **Figuras 10 a) y b)**, es posible notar que el sistema Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es cristalino, cuyas distancias interplanares (calculadas mediante transformada de Fourier, TF) corresponden a los planos *hkl* [4 0 0], [1 3 0], y [2 2 2] para una celda cúbica centrada en el cuerpo. Esto confirma la propuesta estructural descrita mediante XRD.



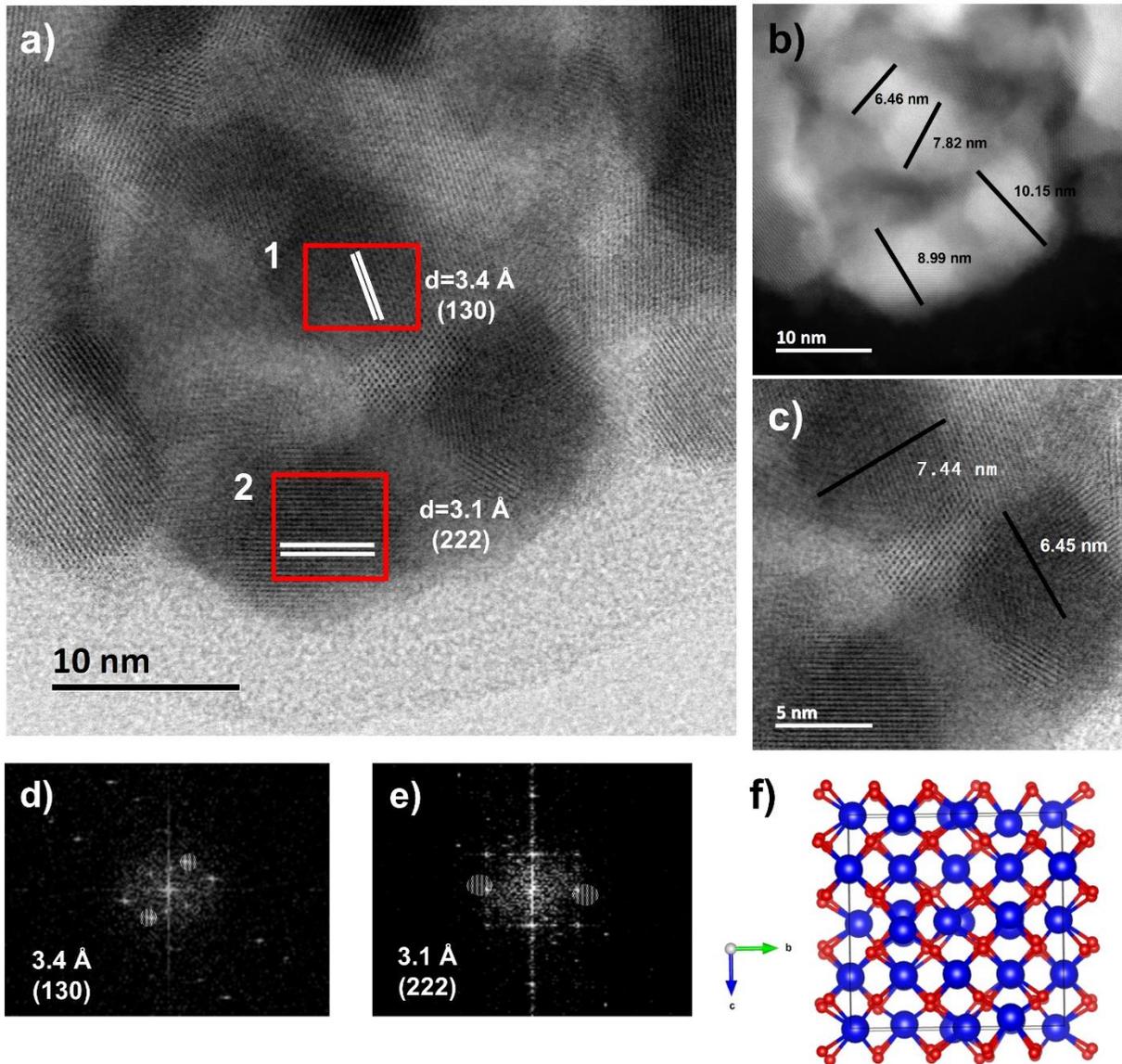
**Figura 10.** Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM) para la muestra  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%) **a)** campo claro y **b)** campo oscuro, a diferente escala de magnificación. **c)** Transformada de Fourier correspondiente al recuadro rojo en **a)**, y **d)** Transformada de Fourier correspondiente al recuadro en rojo de **b)**, **e)** Imagen HRTEM de campo claro donde se observa una aglomeración de NPs de  $\text{Dy}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ . **f)** Red cúbica centrada en el cuerpo del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , aquí los átomos en rojo simbolizan  $\text{O}^{2-}$  y los átomos en púrpura  $\text{Gd}^{3+}$ .

A diferencia de los óxidos dopados con  $\text{Dy}^{3+}$ , en  $\text{Eu}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  se aprecia una menor aglomeración de las partículas, las cuales poseen tamaños menores a 10 nm y una morfología esférica (en algunos casos ligeramente ovalada, ver **Figura 11**).

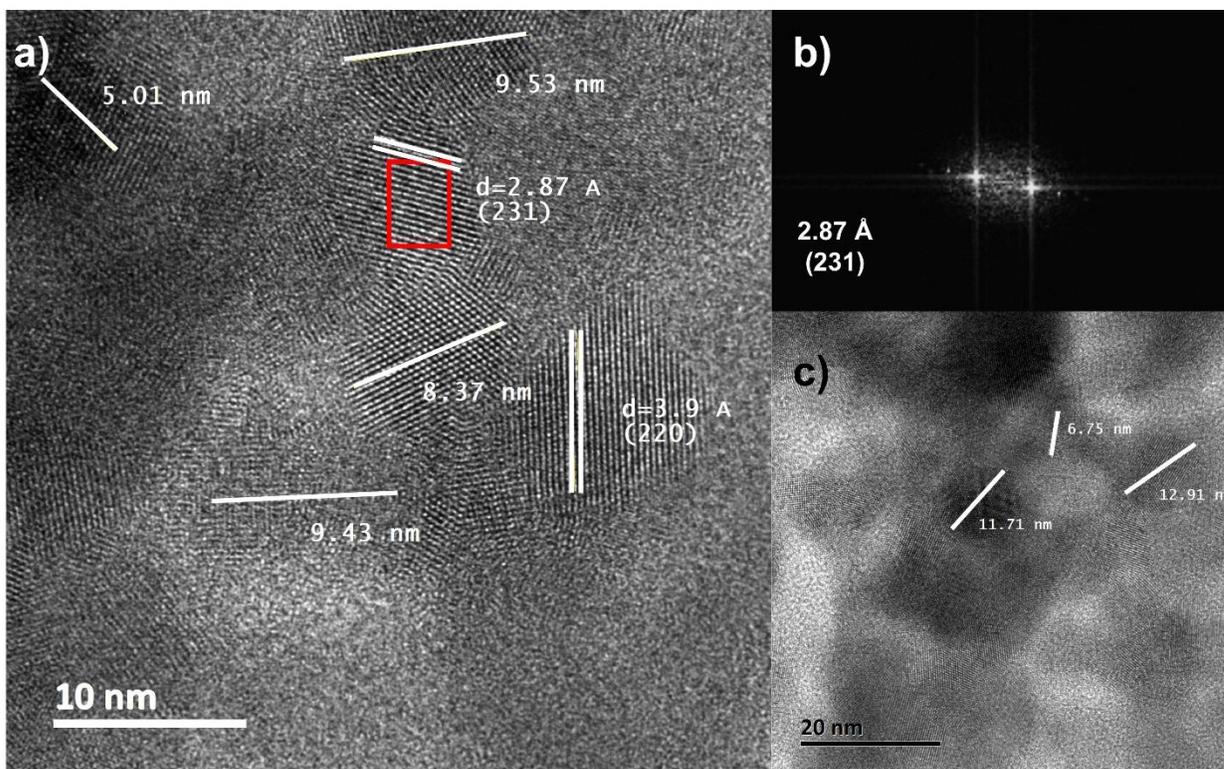
Asimismo, este óxido exhibe una alta cristalinidad cuyas distancias interplanares

coinciden con los planos  $hkl$  [1 3 0] y [2 2 2] (ver **Figura 11 a**) para  $Gd_2O_3$  cúbico. En el caso del óxido de gadolinio dopado con  $Sm^{3+}$  (ver **Figura 12**) fue posible obtener nanopartículas con tamaños menores a 13 nm, sin embargo, éstas tienden a aglomerarse con mayor facilidad, lo cual dificultó el análisis de la muestra. El óxido  $Sm^{3+}@Gd_2O_3$  posee una morfología esférica y una alta cristalinidad lo cual permitió asignar las distancias interplanares a los planos  $hkl$  [2 3 1] y [2 2 0] pertenecientes a una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Mediante el análisis por HRTEM, no se encontró una modificación considerable en la red cristalina del  $Gd_2O_3$  después de ser dopada con  $Ln^{3+}$ . Por lo tanto, podemos concluir que los dopantes se encuentran sustituyendo sitios de  $Gd^{3+}$ . Con la finalidad de corroborar este dopaje (o determinar si existe un dopaje intersticial en la red) se realizó un análisis por XAS y EXAFS, siendo estas técnicas espectroscópicas altamente sensibles al entorno químico que nos proporcionan información sobre la geometría de los centros metálicos. En la siguiente sección se describirán los resultados de XAS y EXAFS.



**Figura 11.** Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM) para la muestra  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5%) **a)** campo claro, **b)** campo oscuro y **c)** campo claro. **d)** Transformada de Fourier del recuadro en rojo 1 en **a)**. **e)** Transformada de Fourier del cuadro rojo 2 en **a)**. **f)** Red cúbica centrada en el cuerpo para  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , donde se aprecia un número de coordinación de 6 para  $\text{Gd}^{3+}$  (átomo azul).



**Figura 12.** **a)** Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM) para la muestra  $\text{Sm}^{3+}@ \text{Gd}_2\text{O}_3$  (0.5%). **b)** Transformada de Fourier del rectángulo rojo en **a)**. **c)** Imagen de HRTEM para la muestra  $\text{Sm}^{3+}@ \text{Gd}_2\text{O}_3$  (0.5%) a diferente escala de magnificación.

### Absorción de rayos X (XAS) y Estructura fina de absorción de Rayos X Extendida (EXAFS)

#### 1) Nanopartículas de $\text{Dy}^{3+}@ \text{Gd}_2\text{O}_3$

La espectroscopía de absorción de rayos X (**XAS**, por sus siglas en inglés) es una potente herramienta la cual es específica de la estructura electrónica de cada material y se ha utilizado ampliamente para estudiar los estados electrónicos desocupados de metales de transición (MT) y óxidos de tierras raras (RE). Los valores de energía y la forma del espectro son específicas de cada elemento, convirtiéndola en una técnica de caracterización sensible al número de oxidación (**XANES**, absorción de rayos X cerca de la estructura de borde) y a la geometría y

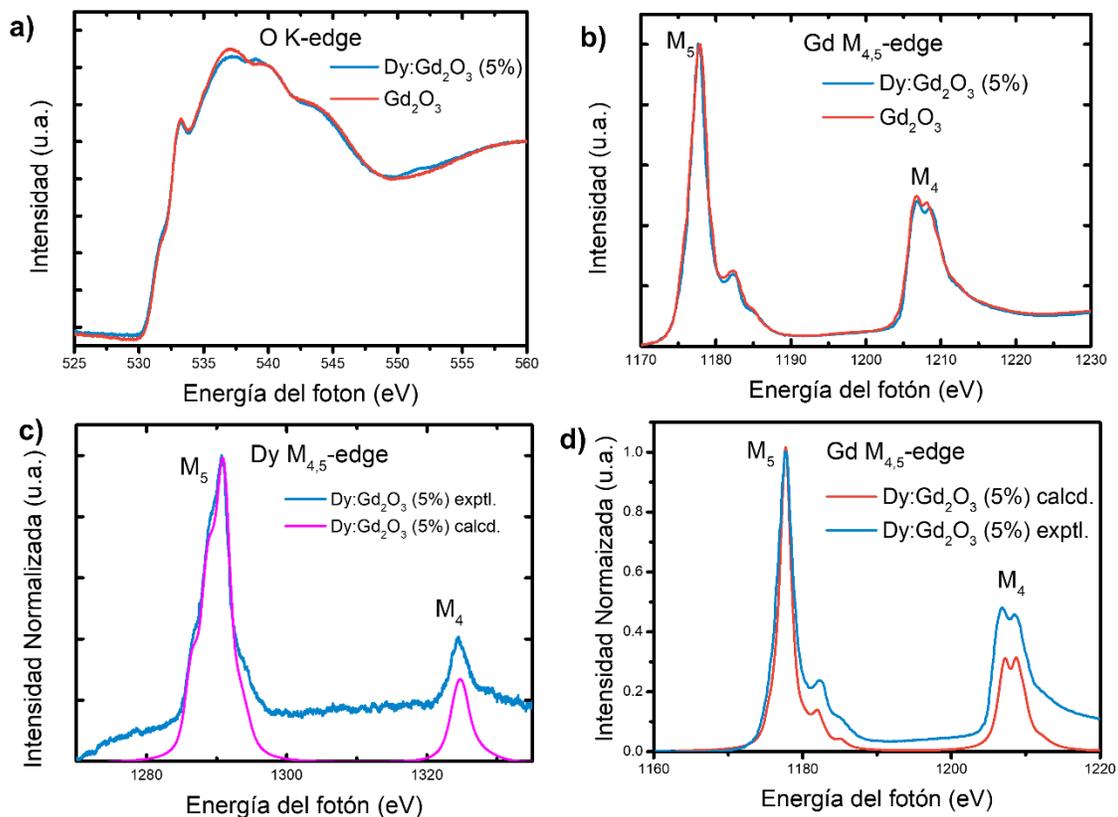
número de coordinación (EXAFS, Estructura fina de absorción de rayos X extendida). Por ejemplo, el espectro XAS medido en el borde *K* del oxígeno (ligante) refleja la densidad parcial de estados (*PDOS*, por sus siglas en inglés) de la banda de conducción de carácter *p*, a través de transiciones eléctricas-dipolares  $1s-np$ . Por otro lado, XAS en los bordes  $M_{4,5}$  (RE) brinda información sobre los estados desocupados de las tierras raras ( $4f$ ), a través de la transición electrónica  $3d^{10} 4f^n$  a  $3d^9 4f^{n+1}$ . Sin embargo, debido a los fuertes efectos atómicos, los espectros XAS correspondientes se describen típicamente en términos de la teoría de multipletes atómicos en lugar de la teoría *PDOS*<sup>51</sup>.

Para investigar el efecto que el Dy induce en la densidad de estados desocupados de O (2p), adquirimos espectros irradiando en el borde K de O en las muestras Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para estos experimentos sólo se midió la muestra con el mayor dopaje de disprosio, con el objetivo de amplificar el efecto ocasionado por este ion en la estructura electrónica de la matriz (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estas mediciones se llevaron a cabo en la línea de luz BL20A de Taiwan Light Source (TLS). Todos los espectros se midieron en el modo de rendimiento total de electrones (TEY, por sus siglas en inglés), que es una técnica sensible a la superficie<sup>51</sup>. Para tener en cuenta las variaciones en el flujo de fotones, la respuesta TEY se normalizó a la fotocorriente generada por una malla de oro situada delante de la cámara experimental a medida que se exploraba la energía de los fotones. Los espectros XAS medidos en el borde K de O para la muestra Dy@ Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la **Figura 13 a**. Para comparar ambos espectros, primero se les restó el fondo y luego se normalizó su intensidad a 560 eV. Encontramos que nuestras

medidas son consistentes con informes previos de XAS de borde K de O <sup>52,53</sup>. Como puede observarse inspeccionando la **Figura 13 a**, los espectros de borde K de O para ambas muestras son casi idénticos, con pequeñas variaciones de intensidad en torno a 537 y 552 eV. Esto implica que, incluso a la mayor concentración de Dy<sup>3+</sup>, su incorporación en la matriz de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afecta significativamente la densidad de estados desocupados de O. Según la bibliografía disponible, la estructura electrónica de los sesquióxidos de RE es muy similar entre ellos <sup>54</sup>. Los cálculos más avanzados que tratan adecuadamente los estados *4f* localizados de RE y la banda O *2p* deslocalizada, identifican una región de fuerte mezcla RE *4f-5d* hasta 10 eV por encima del nivel de Fermi <sup>55</sup>. Por lo tanto, en nuestros espectros de borde K de O, las características del pre borde O K (a unos 530 eV) y hasta ≈10 eV por encima de él pueden atribuirse a PDOS de O *2p* vacíos hibridados con estados RE *4f-5d* vacíos <sup>55,56</sup> mientras que, a energías más altas, las características en los espectros de borde K de O pueden atribuirse a estados O *2p*-RE *5d*, *6s* vacíos hibridados<sup>53</sup>. Por lo tanto, estas sutiles variaciones en el espectro del borde K del O podrían atribuirse a cambios en la PDOS del O *2p* resultantes de la hibridación de los estados O *2p* con dichos estados de RE, quizás como consecuencia de las diferencias en los radios iónicos entre los cationes Dy<sup>3+</sup> y Gd<sup>3+</sup>. Para investigar más a fondo la influencia del dopaje con Dy<sup>3+</sup> en la estructura electrónica del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, particularmente en los estados Gd *4f* localizados, también adquirimos espectros XAS en los bordes M<sub>4,5</sub> de Gd tanto en la matriz como en la muestra Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5%). Los resultados de estas mediciones se presentan en la **Figura 13 b**. Los espectros presentados primero fueron sustraídos del fondo y luego normalizados al máximo del borde M<sub>5</sub>. Las medidas RE XAS de confirmación, no

mostradas, se realizaron en la línea de luz I10 de la Diamond Light Source. A primera vista, los espectros medidos en  $M_{4,5}$  de Gd de ambas muestras son casi idénticos. Nuestras medidas son consistentes con el Gd en un estado de oxidación 3+ como se observó previamente mediante experimentos EELS y de dicroísmo circular magnético de rayos X <sup>57</sup> y también mediante cálculos atómicos llevados a cabo en este trabajo (ver **información suplementaria** para más detalles) y reportados previamente<sup>58</sup>. Esto sugiere que la inclusión de Dy no afecta drásticamente la estructura electrónica de los estados  $4f$  de Gd. Sin embargo, cuando se amplifican los espectros (véase la **información suplementaria**), observamos del pico principal en el borde  $M_5$  del Gd para la muestra que contiene Dy se vuelve más fino, en comparación con el  $Gd_2O_3$  puro. También observamos un ligero cambio en la intensidad relativa de los espectros. Estos cambios sutiles en la respuesta XAS pueden atribuirse a la inclusión de Dy en los sitios de Gd. Aunque los efectos de transferencia de carga son relevantes para explicar los espectros XAS de algunos óxidos de RE (como de Ce y Pr <sup>59</sup>), análisis recientes demuestran que la hibridación  $RE\ 4f-O2p$  es despreciable <sup>60</sup>. Pensamos que, aunque nuestros cálculos atómicos explican adecuadamente el origen de las transiciones en los bordes  $M_{4,5}$  de RE, (sin la inclusión de ninguna transferencia de carga, confirmando así la mezcla despreciable entre estados  $RE\ 4f-O\ 2p$ ), el sutil estrechamiento del pico  $M_5$  podría atribuirse a un pequeño efecto de transferencia de carga (hibridación  $Gd\ 4f-O\ 2p$ ). Por tanto, esto parece sugerir que al dopar con Dy se aumenta la hibridación  $Gd\ 4f-O2p$  (tal como está documentado para metales de transición) ocurriendo una hibridación  $O\ 2p-TM\ 3d$ , <sup>51</sup>. Y aunque el mecanismo específico no está claro hasta el momento, probablemente esté relacionado con sutiles

distorsiones en la red cristalina debidas a variaciones en los radios iónicos. Naturalmente, también esperamos que el Dy en la muestra dopada se encuentre en un estado 3+, esto se confirmó comparando y encontrando una buena concordancia entre nuestro espectro XAS en los bordes  $M_{4,5}$  de Dy (ver **Figura 13 c**) con aquellos espectros reportados en la literatura<sup>57</sup> y nuestros espectros calculados (ver **Figura 13c e información suplementaria** para más detalles). El espectro XAS en los bordes  $M_{4,5}$  de  $Dy^{3+}$  es ligeramente más ruidoso que los espectros Gd  $M_{4,5}$  presentados en la **Figura 13 d**, dado la baja concentración de Dy en la muestra. Las estructuras de multipletes en los picos de los bordes  $M_{4,5}$  en Dy, no están tan claramente resueltas como en el caso del Gd porque la línea de luz no estaba optimizada para esas energías de fotones. Las diferencias en los espectros XAS tanto para el borde K del O como para los bordes  $M_{4,5}$  del Gd, de las muestras dopadas frente a las no dopadas, pueden atribuirse a la inclusión del  $Dy^{3+}$  más pequeño en los sitios ocupados por los cationes  $Gd^{3+}$  más grandes. Sin embargo, dado que los orbitales  $4f$  de las RE no son sensibles a los efectos del campo cristalino, los resultados de XAS (rayos X blandos) en combinación con la teoría, no nos permiten diferenciar si el dopante ocupa los sitios  $C_2$  o  $S_6$  en la red cristalina. En conclusión, corroboramos el estado de oxidación de los cationes Gd y Dy como 3+ en ambas muestras. Por lo tanto, basándonos en nuestras medidas XAS en los bordes K de O y  $M_{4,5}$  de Gd, la inclusión de  $Dy^{3+}$  (a la concentración de Dy investigada en este trabajo) no afecta significativamente (dentro de nuestro límite de detección) la densidad de estados vacíos de  $Gd_2O_3$ : ni a los estados  $4f$  de Gd localizados, ni a los estados  $2p$  de O deslocalizados.



**Figura 13.** Resultados de XAS para las NPs de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **a)** Comparación de los espectros XAS para la muestra dopada con Dy y para la matriz, excitando en los bordes K de O. **b)** Comparación de los espectros XAS para la muestra dopada con Dy y la matriz excitando en los bordes M<sub>4,5</sub> de Gd. **c)** Espectro XAS (calculado y experimental) para la muestra dopada con Dy excitando en el borde M<sub>4,5</sub> de Dy. **d)** Espectros XAS (calculado y experimental) para la muestra dopada con Dy excitando en el borde M<sub>4,5</sub> de Gd.

### Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida (EXAFS)

#### Nanopartículas de Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sm<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La técnica de Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida (EXAFS) es una herramienta poderosa para conocer el entorno geométrico alrededor de un átomo. En este trabajo, se realizaron mediciones de absorción de rayos X (usando sincrotrón) e irradiando en el borde L<sub>3</sub> de los dopantes (Eu<sup>3+</sup> y Sm<sup>3+</sup>) y del Gd<sup>3+</sup>, esto con la finalidad de determinar la posición de Eu y Sm en la red de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este

sentido, el dopante puede estar ocupando intersticios en la red cristalina (dopaje intersticial) o puede sustituir a algunos átomos (dopaje sustitucional). La posición que tendrá el dopante dependerá de su tamaño y de su carga. A continuación, se describirán los resultados obtenidos de EXAFS para las NPs de  $Gd_2O_3$  dopadas con Sm (al 5%) y Eu (al 5%). No fue posible adquirir espectros de EXAFS para la muestra dopada con  $Dy^{3+}$ , dada la diferencia en energía entre los bordes  $M_{4,5}$  de  $Dy^{3+}$  y  $Gd^{3+}$ . Antes de continuar con el análisis de resultados se describirá brevemente la diferencia entre XAS y EXAFS. Ambas técnicas se basan en absorción de rayos X, espectroscopía capaz de excitar electrones provenientes de capas internas o “electrones del *core*”. En XAS se utilizan rayos X blandos (energías menores a 5 keV o  $40327\text{ cm}^{-1}$ ) que promueven principalmente transiciones electrónicas entre orbitales de capa interna (1s o 2p) a estados desocupados del átomo, por lo que se utiliza ampliamente para estudiar la densidad de estados desocupados en los distintos elementos que conforman un sólido. Para longitudes de onda más grandes que el tamaño de los átomos, las transiciones son gobernadas por las reglas de selección que se obtienen en la aproximación dipolar eléctrica. Por ejemplo, estas reglas de selección  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ ,  $\Delta s = 0$ , nos dicen que podemos estudiar transiciones  $s(l=0) \rightarrow p(l=1)$ ,  $p(l=1) \rightarrow d(l=2)$ ,  $d(l=2) \rightarrow f(l=3)$ . En EXAFS se emplean rayos X duros (de energías, entre 5-10 keV) los cuales provocan que los electrones de estas capas internas puedan ser eyectados del átomo como fotoelectrón que, en este caso, pasan al continuo. Este fenómeno está ilustrado en la **Figura 14 c** y está descrito en su balance de energía por la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico. Una vez generado el fotoelectrón, que al comportarse como una onda esta interacciona con sus átomos vecinos y, mediante procesos de

dispersión, regresa después a su átomo de origen. La probabilidad de que se forme un fotoelectrón e interaccione con su entorno se ve favorecida siempre y cuando ocurra una interferencia constructiva con dichos átomos. Esta interferencia constructiva del fotoelectrón se estudia en la región conocida como EXAFS (ver **Figura 14 c**). Anterior a la zona del continuo o EXAFS, es posible observar una absorción muy intensa conocida como la región del **borde u orilla de absorción**. **Este valor de energía se conoce como energía de amarre (EB) y es la energía que el fotón debe suministrar para poder desligar al electrón. Si la energía del fotón es mayor a este valor, el exceso en energía se convierte en la energía cinética (EC) que se lleva el fotoelectrón en el continuo al desligarse del átomo.** A valores de energía de absorción menores al borde se encuentra la región conocida como pre borde y, en esta zona, se estudian transiciones electrónicas entre estados internos y estados desocupados del átomo (aquí el electrón permanece unido al átomo) que algunas veces corresponden a transiciones cuadrupolares. La espectroscopia que se encarga de analizar el pre borde y el borde se conoce como XANES (por sus siglas en inglés) y es altamente sensible a los estados de oxidación de los átomos. XANES, a pesar de ser una técnica muy sensible, no nos proporciona información detallada directa sobre el entorno geométrico de un átomo y usualmente requiere el modelado de los espectros de absorción de los metales en presencia de campos cristalinos, a diferencia de EXAFS. Por tal motivo, se empleó esta última para inferir la posición de los dopantes en las NPs sintetizadas.

El espectro de EXAFS contiene toda la información sobre la trayectoria y la interacción del fotoelectrón (generado al irradiar con energía mayor a su energía de amarre) con sus átomos vecinos. Este fotoelectrón puede experimentar distintos tipos de interacciones, por ejemplo; interacciones elásticas con los átomos vecinos (que son de suma importancia para el análisis estructural), pero también pueden ocurrir interacciones inelásticas (esto es, la energía del fotoelectrón puede modificarse al excitar electrones de los átomos vecinos o promover transiciones fonónicas en la red) o simplemente puede no interactuar con su entorno químico. Todos estos eventos se describen en la ecuación de probabilidad de absorción del fotoelectrón ( $\chi$ ) en función de su número de onda ( $\kappa$ ) (valor que es proporcional a su energía) de la siguiente manera:

$$\chi(\kappa) = S_0^2 \sum N_i \frac{f_i(\kappa)}{\kappa D_i^2} e^{-2\kappa^2 \sigma^2} \sin(2\kappa D_i + \delta_i(\kappa))$$

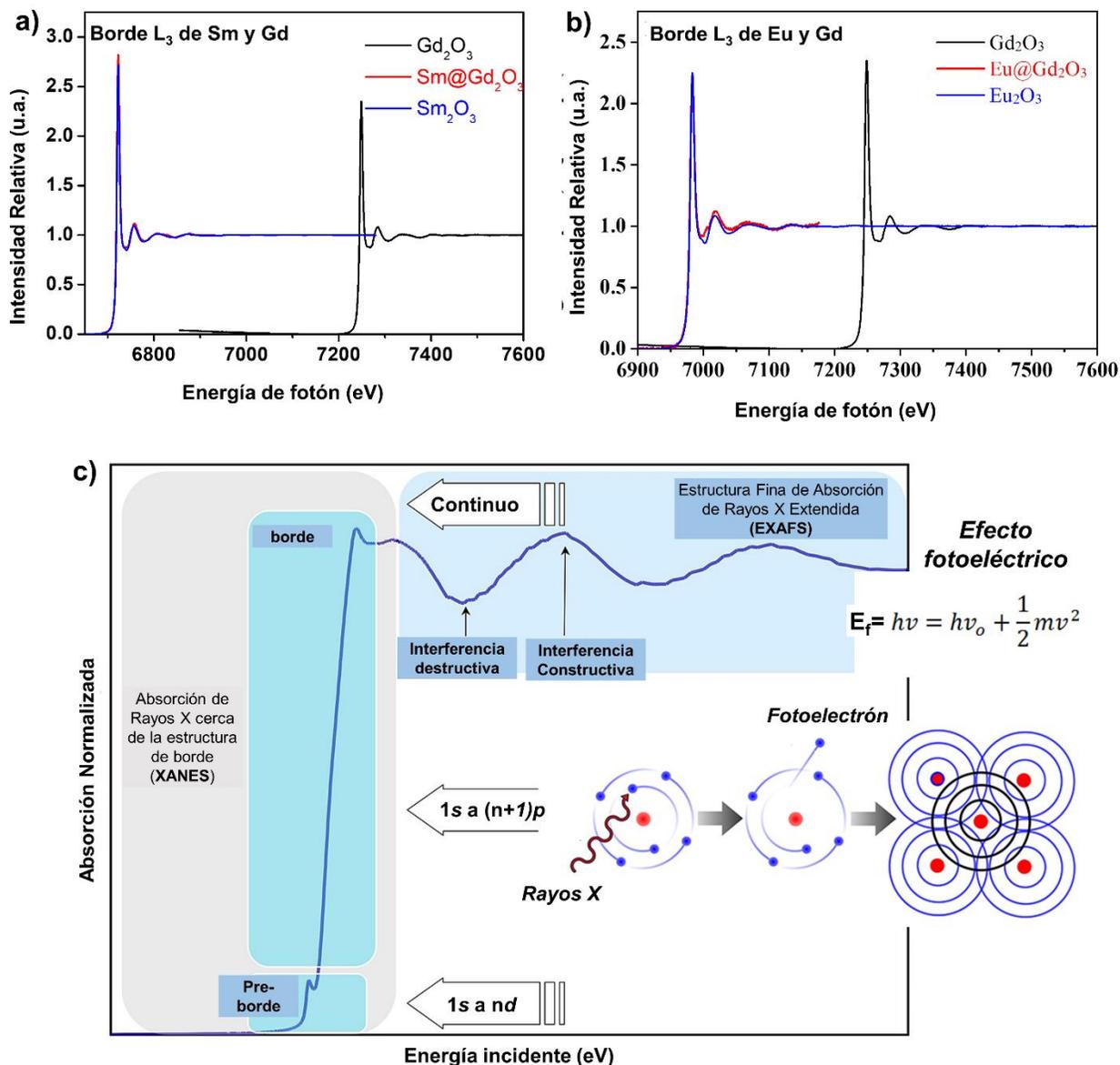
Donde  $f_i(\kappa)$  es una constante de proporcionalidad relacionada con la dispersión elástica del fotoelectrón con sus átomos vecinos (ésta incluye factores geométricos y del tipo de elemento);  $\kappa$  es el número de onda del fotoelectrón eyectado;  $D_i$  es la distancia entre el átomo absorbente y el átomo vecino (el subíndice  $i$  en todos los términos hace referencia a los diferentes átomos vecinos con los que puede interactuar el fotoelectrón);  $N_i$  es la “degeneración” esto se refiere a la cantidad de átomos iguales a distancias iguales;  $S_0^2$  es el factor de reducción de amplitud, que incluye un ajuste del traslape orbital entre el estado final y el estado inicial, dado que el hueco generado puede relajarse durante la trayectoria del fotoelectrón, provocando que, cuando el electrón regrese al átomo de origen, éste tenga una

configuración distinta;  $\delta_i(\kappa)$  indica el desfase que puede sufrir la trayectoria del fotoelectrón a causa de procesos inelásticos que pueden llevarse a cabo; y finalmente  $e^{-2\kappa^2\sigma^2}$  es un término que está relacionado con la inhomogeneidad del sólido a lo largo de la red. Para entender este término, es importante aclarar que el proceso de absorción de rayos X no forma únicamente un fotoelectrón, sino millones de fotoelectrones, es decir, excitamos todos los átomos del mismo elemento que se encuentran distribuidos a lo largo de la red que podemos iluminar con el haz de fotones incidentes. Aunque se tenga una estructura cristalina definida, puede que algunos átomos del mismo elemento se encuentren en diferentes sitios cristalográficos, como en nuestro caso. Además, pueden existir defectos en la red que cambien el ambiente químico de algunos de ellos, o simplemente el sólido puede ser amorfo en algunas regiones. Todos estos casos tienen como consecuencia que no sea la misma fase de los diferentes fotoelectrones, observándose estas variaciones en el espectro EXAFS como un desfase. Inclusive, las mismas vibraciones de la red pueden alterar la fase del fotoelectrón. Estos efectos están incluidos en el término  $e^{-2\kappa^2\sigma^2}$ , descrito en la ecuación <sup>61</sup>. La función  $\chi(\kappa)$  se conoce como la ecuación de EXAFS <sup>62</sup>, sin embargo, no es la única y existen ligeras variaciones dependiendo de los diferentes procesos que pueden ocurrir en el material. **Un gráfico de  $\chi(\kappa)$  vs  $\kappa$**  (como las mostradas en las **Figuras 15 a y 15 b**) nos da información sobre la fase del fotoelectrón, la cual es el resultado de su interacción constructiva/destructiva con los átomos vecinos. Sin embargo, tal como se mencionó, esta función incluye la suma de todos los fotoelectrones que provienen de átomos del mismo elemento, pero que pueden encontrarse en diferente o igual

entorno químico dentro de la red. Por lo tanto, es necesario descomponer esta función en las diferentes funciones  $\chi(\kappa)$  o fases que existen. Este proceso de deconvolución se conoce como transformada de Fourier (ver **Figura 15 c y d**). La transformada de Fourier (FT) del gráfico de  $\chi(\kappa)$  vs  $\kappa$ , se representa como una función de **la magnitud de la FT vs la distancia R** (no es exactamente la distancia entre el átomo absorbente y los átomos vecinos, pero se trata de un valor aproximado). Si el gráfico de la FT muestra solamente un pico intenso, significa que el átomo absorbente se encuentra rodeado por átomos con un solo tipo de entorno químico y posicionados a distancias bien definidas. Por el contrario, si se observan varios picos intensos, cada uno de ellos corresponde a diferentes sitios geométricos o capas donde el átomo absorbente se encuentra rodeado por átomos vecinos con distancias bien definidas. Es importante mencionar que es difícil determinar la estructura de una muestra desconocida mediante mediciones de EXAFS, ya que no se conocen los valores de los diferentes términos involucrados en la ecuación, no obstante, se puede realizar el proceso inverso que es calcular el espectro EXAFS para una estructura dada y después compararlo con el experimental. Ahora bien, una vez explicado el principio de EXAFS, procederemos a analizar los resultados obtenidos para las NPs dopadas.

En la **Figura 14** se muestran los espectros de absorción de rayos X (incluyendo la región de pre borde, borde (XANES) y el continuo (EXAFS)). Estos se obtuvieron excitando en el borde  $L_3$  de Sm y Gd (ver **Figura 14 a**) y  $L_3$  de Eu y Gd (**Figura 14 b**) en las NPs de  $Gd_2O_3$  puro y dopado con  $Eu^{3+}$  y  $Sm^{3+}$ , respectivamente. Como referencia también se midieron los espectros EXAFS de los óxidos puros de  $Eu_2O_3$

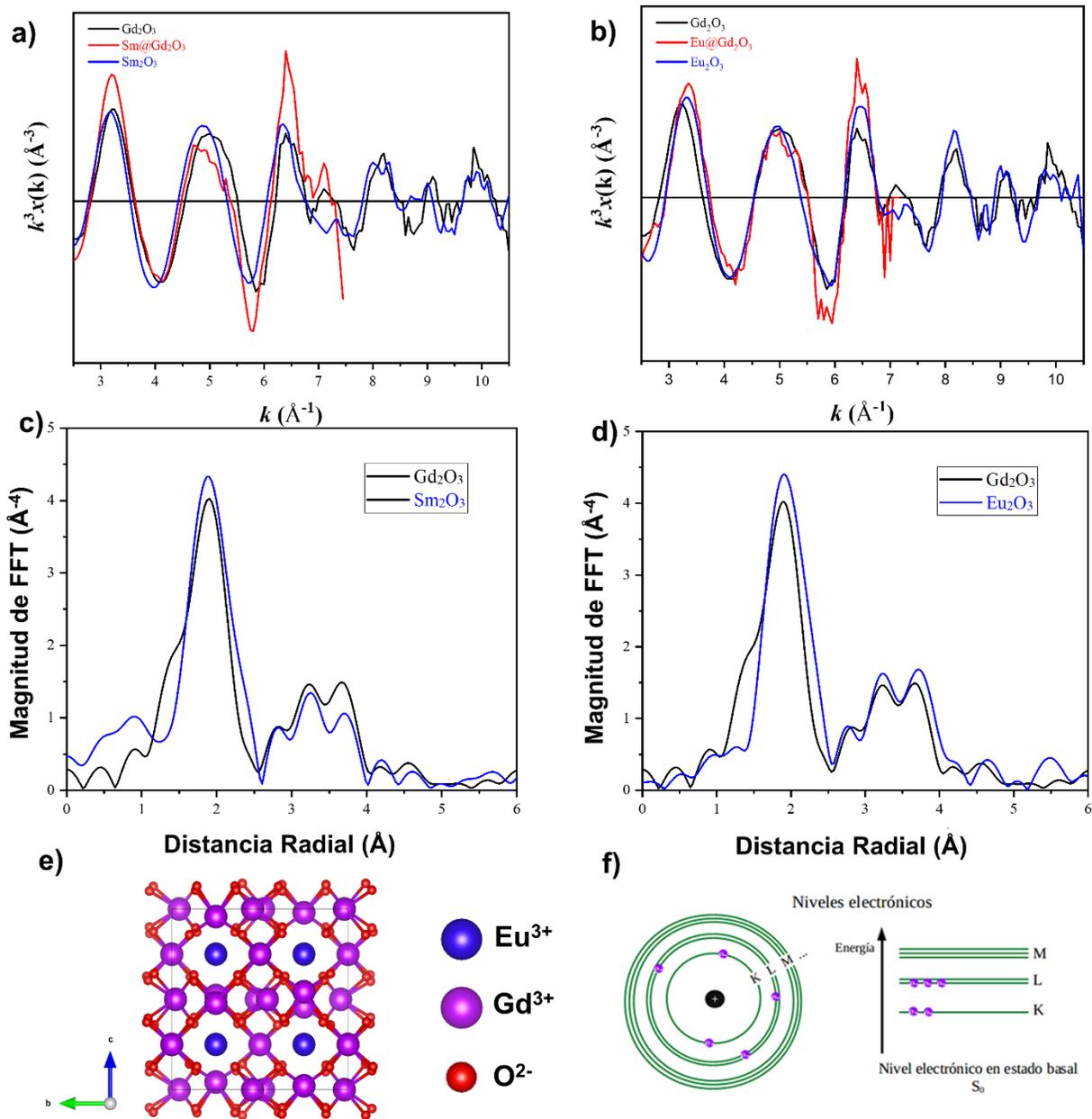
y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , dado que cristalizan en la misma fase cúbica centrada en el cuerpo, al igual que la matriz de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Dado que la región EXAFS de la orilla  $L_3$  para Sm y Eu se aproxima a la orilla de absorción  $L_3$  de Gd, los respectivos espectros en las muestras dopadas no se extendieron en energía de la misma manera en que se realizó en los espectros de las referencias (ver líneas rojas en las **Figuras 14 a y 14 b**). Lo anterior resulta en una reducción del espacio recíproco mapeado en las muestras dopadas con respecto a las referencias (ver línea roja en **Figuras 15 a y 15 b**). Nuestros resultados mostraron que la energía necesaria para remover un electrón de la capa  $L_3$  de  $\text{Gd}^{3+}$  es de 7248.0 eV, mientras que removerlo de la capa  $L_3$  en  $\text{Sm}^{3+}$  es de 6722.64 eV (tanto incorporado en el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , así como en la referencia de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Por otro lado, la energía necesaria para remover un electrón de la capa  $L_3$  en  $\text{Eu}^{3+}$  es de 6980.0 eV ( $56,297,499 \text{ cm}^{-1}$ ) aproximadamente<sup>63</sup>.



**Figura 14** Espectros XANES (pre borde y borde) y EXAFS (continuo) **a)** Comparación entre los espectros obtenidos para las NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puras (línea negra) y dopadas con Sm<sup>3+</sup> (línea roja) y referencia (NPs de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como patrón de Sm<sup>3+</sup>). **b)** Comparación de los espectros obtenidos para las NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puras (línea negra) y dopadas con Eu<sup>3+</sup> (línea roja) y referencia (NPs de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como patrón de Eu<sup>3+</sup>) **c)** Espectros de absorción de rayos X incluyendo la región de pre borde, borde (formación del fotoelectrón) y EXAFS (análisis de la interacción del fotoelectrón con los átomos vecinos).

Al enfocarnos en la región de borde, observamos que los espectros para las referencias (**Figuras 14 a y 14 b**, líneas azules) y las NPs dopadas (**Figuras 14 a y 14 b**, líneas rojas) se superponen. Esto es indicativo de que ambas se encuentran en el mismo estado de oxidación (3+). Por otro lado, los espectros XANES y EXAFS de Gd también corresponden a  $Gd^{3+}$ .

En la **Figura 15 a** se presenta la comparación entre las funciones  $\chi(\kappa)$  experimentales para fotoelectrones provenientes de  $L_3-Sm^{3+}$  y  $L_3-Gd^{3+}$  de las NPs de  $Gd_2O_3$  (línea negra),  $Sm@Gd_2O_3$  (línea roja) y  $Sm_2O_3$  (línea azul). En todos los casos, se observó una fase muy similar para cada función  $\chi(\kappa)$  (con un ligero desfase en algunos puntos), esencialmente las oscilaciones en el espacio recíproco para la muestra dopada con Sm son las mismas que para las NPs de  $Gd_2O_3$ , por lo tanto, podemos inferir que los iones  $Sm^{3+}$  tienen el mismo entorno químico que los iones  $Gd^{3+}$  al ser embebidos en la matriz huésped. En otras palabras, los iones  $Sm^{3+}$  se sustituyen en los sitios de Gd. Al calcular la transformada de Fourier de las NPs de  $Gd_2O_3$  y la referencia de  $Sm_2O_3$  (ver **Figura 15 c**) podemos ver que los picos observados en 1.8, 3.2 y 3.8 Å se deben a una retrodispersión en los átomos de oxígeno de la primera capa y los átomos de gadolinio de la segunda y tercera <sup>64</sup> el cual puede ser asociado a la misma esfera de coordinación para los iones  $Sm^{3+}$  y  $Gd^{3+}$  con simetría  $C_2$  (siendo estos los sitios predominantes en sesquióxidos de lantánidos) <sup>65</sup> y a los iones  $Sm^{3+}$  y  $Gd^{3+}$  en sitios de simetría  $S_6$  <sup>66</sup>(esto comparando a ambos iones con sus óxidos de referencia,  $Sm_2O_3$  y  $Gd_2O_3$ ). En conclusión, estos resultados confirman el ion  $Sm^{3+}$  sustituye sitios de  $Gd^{3+}$  en la matriz, tratándose de un **dopaje tipo sustitucional**.



**Figura 15.** Espectros de EXAFS de las NPs de Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y Sm@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%)  
**a)** Comparación entre las funciones  $\chi(k)$  experimentales para fotoelectrones provenientes de la capa L<sub>3</sub> en Sm<sup>3+</sup> (para átomos de Sm<sup>3+</sup> contenidos en las NPs de Sm@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea roja) y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea azul)) y L<sub>3</sub> en Gd<sup>3+</sup> (para átomos de Gd<sup>3+</sup> en la matriz pura Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) **b)** Comparación entre las funciones  $\chi(k)$  experimentales para fotoelectrones provenientes de la capa L<sub>3</sub> en Eu<sup>3+</sup> (para átomos de Eu<sup>3+</sup> contenidos en las NPs de Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea roja) y Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea azul)) y L<sub>3</sub> en Gd<sup>3+</sup> (para átomos de Gd<sup>3+</sup> en la matriz pura Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) **c)** Transformada de Fourier de a) y

**d)** Transformada de Fourier de **b)** **e)** Representación del dopaje sustitucional de  $\text{Eu}^{3+}$  en la red cristalina del óxido de gadolinio **f)** Representación de las capas K, L, M en el átomo.

Las muy ligeras variaciones observadas al comparar las fases se deben a la presencia de defectos en la red (estos fueron corroborados por mediciones de luminiscencia y tienen un papel importante en su emisión **ver las siguientes secciones**) y a una pequeña diferencia entre los entornos químicos de los átomos internos y superficiales, ya que se trata de sistemas nanoparticulados <sup>61</sup>.

Para el óxido dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  al 5%, los resultados de EXAFS son muy similares a los obtenidos para el óxido dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  (ver **Figura 15 b y d**). Por consiguiente, el ion  $\text{Eu}^{3+}$  sustituye sitios de  $\text{Gd}^{3+}$  en la matriz de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Podemos inferir que lo mismo sucede para el dopante  $\text{Dy}^{3+}$  dadas las similitudes en sus patrones de difracción en XRD. Para el sistema dopado con Dy, no fue posible obtener un espectro EXAFS Dy/Gd, debido a que el borde  $L_3$  para ambos iones está muy próximo en energía, donde es necesaria una separación en energía mayor a 400 eV del borde de absorción.

Es importante realizar una caracterización estructural detallada para conocer la posición de los activantes y codopantes (en caso de existir), dado que sus propiedades fotofísicas y químicas están fuertemente ligadas a su entorno químico y a su estructura. En el caso especial de los iones lantánidos, su luminiscencia mejora al estar embebidos en sitios de baja simetría o no centrosimétricos.

### **Espectroscopia de Rayos X dispersiva (EDS)**

Se obtuvieron mediciones de EDS para conocer el porcentaje nominal del dopante contenido en las muestras  $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$  (1%) y  $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$  (5%). En la **Tabla 2** y

3 se observa el valor nominal de Dy<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> en el Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales coinciden con el porcentaje experimental añadido (%mol/mol).

**Tabla 2.** Composición atómica para Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1%.

Elemento	Tipo de línea	Factor k	Tipo de factor k	Corrección de absorción	%peso	%desviación estándar	%atómico
O	Serie K	2.020	teórico	1.00	22.04	2.21	73.56
Gd	Serie L	2.111	Teórico	1.00	75.12	2.79	25.51
Dy	Serie L	2.121	Teórico	1.00	2.84	2.79	0.93
Total					100.00		100.00

**Tabla 3.** Composición atómica para Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5%

Elemento	Tipo de línea	Factor k	Tipo de factor k	Corrección de absorción	%peso	%desviación estándar	%atómico
O	Serie K	2.020	teórico	1.00	14.02	4.60	61.50
Eu	Serie L	2.068	Teórico	1.00	8.89	5.56	4.10
Dy	Serie L	2.111	Teórico	1.00	77.09	6.54	34.40
Total					100.00		100.00

## Caracterización de Propiedades ópticas para los sistemas Ln@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln<sup>3+</sup>=Sm, Eu y Dy)

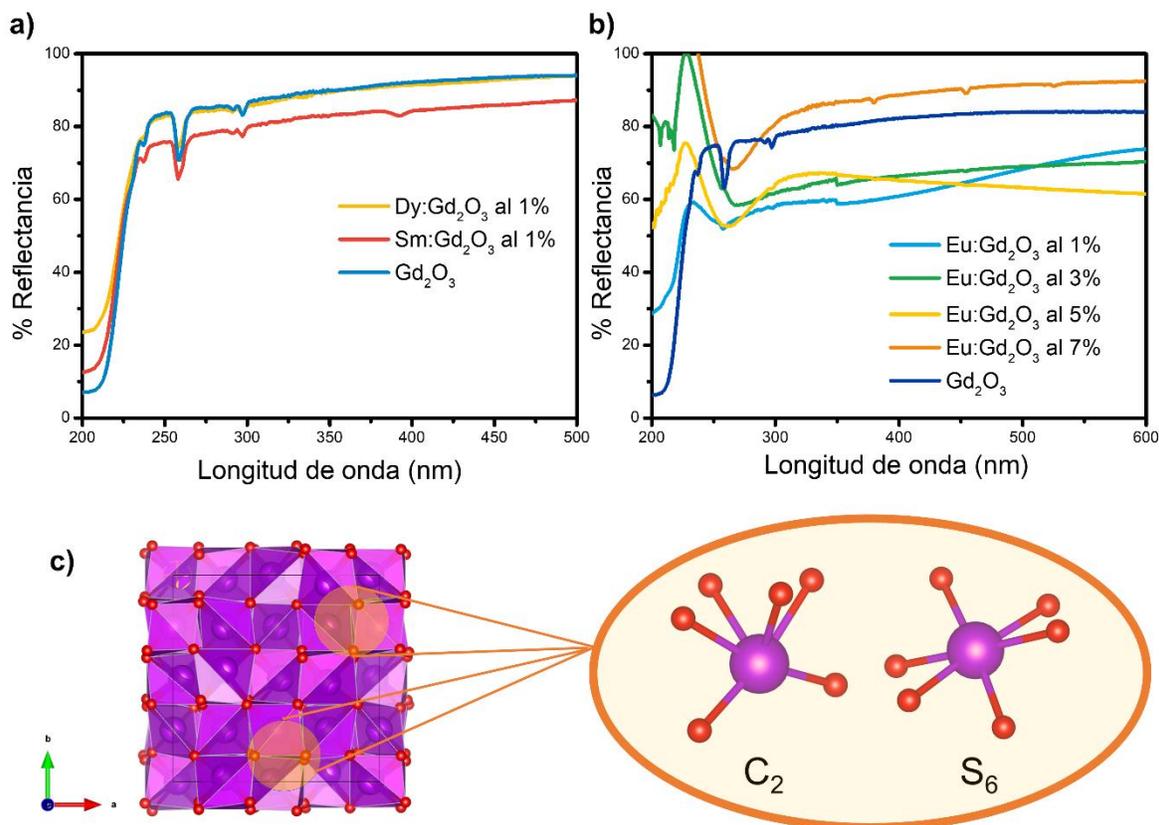
### Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Tanto las NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como sus óxidos dopados con Ln<sup>3+</sup> (Eu, Sm y Dy) absorben intensamente en la región ultravioleta con un máximo en 200 nm (ver **Figura 16 a y b**). En la **Figura 16 a**) se comparan los espectros de reflectancia para el Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar y dopado con Dy<sup>3+</sup> y Sm<sup>3+</sup>. Estos sistemas presentan un espectro similar al del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferencia del óxido con samario (Sm@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) el que además mostró

una reflexión atribuida a una absorción  $f-f$  en  $\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ . La banda alrededor de 200 nm se atribuye a una transición intrabanda (entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) de la matriz) <sup>67</sup>. Para todos los espectros de los sistemas dopados con Dy y Sm, es posible observar dos transiciones finas y de baja intensidad una en 261 y otra en 298 nm que coinciden con las transiciones  $f-f$  del ion  $\text{Gd}^{3+}$ :  ${}^6\text{I}_J \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  (261 nm),  ${}^6\text{P}_J \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  (298 nm). La aparición de estas bandas (adicionales a BV $\rightarrow$ BC) puede explicarse dados los diferentes sitios de simetría que puede ocupar  $\text{Gd}^{3+}$  en una celda cúbica, siendo éstos  $\text{S}_6$  y  $\text{C}_2$ . Otros trabajos sugieren que la disminución en el tamaño de partícula genera nuevos defectos en la red, lo cual induce la existencia de nuevos sitios con distinta simetría dando también como resultado la aparición de estas bandas  $f-f$  del  $\text{Gd}^{3+}$  <sup>68</sup>. Los demás espectros de reflectancia correspondientes a las muestras a distintos dopajes de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  son muy similares a los mostrados en la **Figura 16 a)** (consultar **información suplementaria**).

Por el contrario, las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  presentaron diferencias en los espectros de reflectancia al variar la concentración del dopante. En la **Figura 16 b)** se comparan estos resultados (para los óxidos con  $\text{Eu}^{3+}$  al 1, 3, 5 y 7% mol/mol). Al igual que en el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  puro, se observaron bandas que podemos asociar a las transiciones del ion gadolinio  ${}^6\text{I}_J \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  ( $\text{Gd}^{3+}$ , 261 nm),  ${}^6\text{P}_J \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  ( $\text{Gd}^{3+}$ , 298 nm), donde la segunda tiende a ensancharse y desplazarse hacia menor energía en presencia de  $\text{Eu}^{3+}$ . Lo anterior se debe a una fuerte transferencia de carga desde los átomos de  $\text{O}^{2-}$  al ion europeo, misma que ha sido informada en distintos materiales <sup>69</sup>. Además, se observaron bandas de baja intensidad a partir de 300 nm

atribuidas a las siguientes transiciones  $f-f$  en  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ , 380 nm),  ${}^2\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ , 454 nm),  ${}^2\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ , 526 nm).



**Figura 16.** Reflectancia Difusa de NPs de  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ . **a)** Comparación de los espectros de reflectancia difusa entre de NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y sus óxidos dopados con  $\text{Dy}^{3+}$  (1%) y  $\text{Sm}^{3+}$  (1%). **b)** Espectros de reflectancia difusa de los óxidos  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}^{3+}$  al 1,3,5 y 7%). **c)** Diferentes sitios de simetría para  $\text{Gd}^{3+}$  en sesquióxidos.

### **Espectroscopia de Absorción en dispersión acuosa**

Para conocer la fotoestabilidad en agua de las nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  puro y dopado, se obtuvieron los espectros de absorción en dispersión acuosa. Para esto se dispersaron 20 mg de cada muestra en 10 mL de agua. En la **Figura 17** se presenta una comparación entre los espectros de absorción para las NPs dopadas con  $\text{Dy}^{3+}$ (a),  $\text{Sm}^{3+}$ (b) o  $\text{Eu}^{3+}$ (c) y la matriz. Todos los óxidos absorben fuertemente

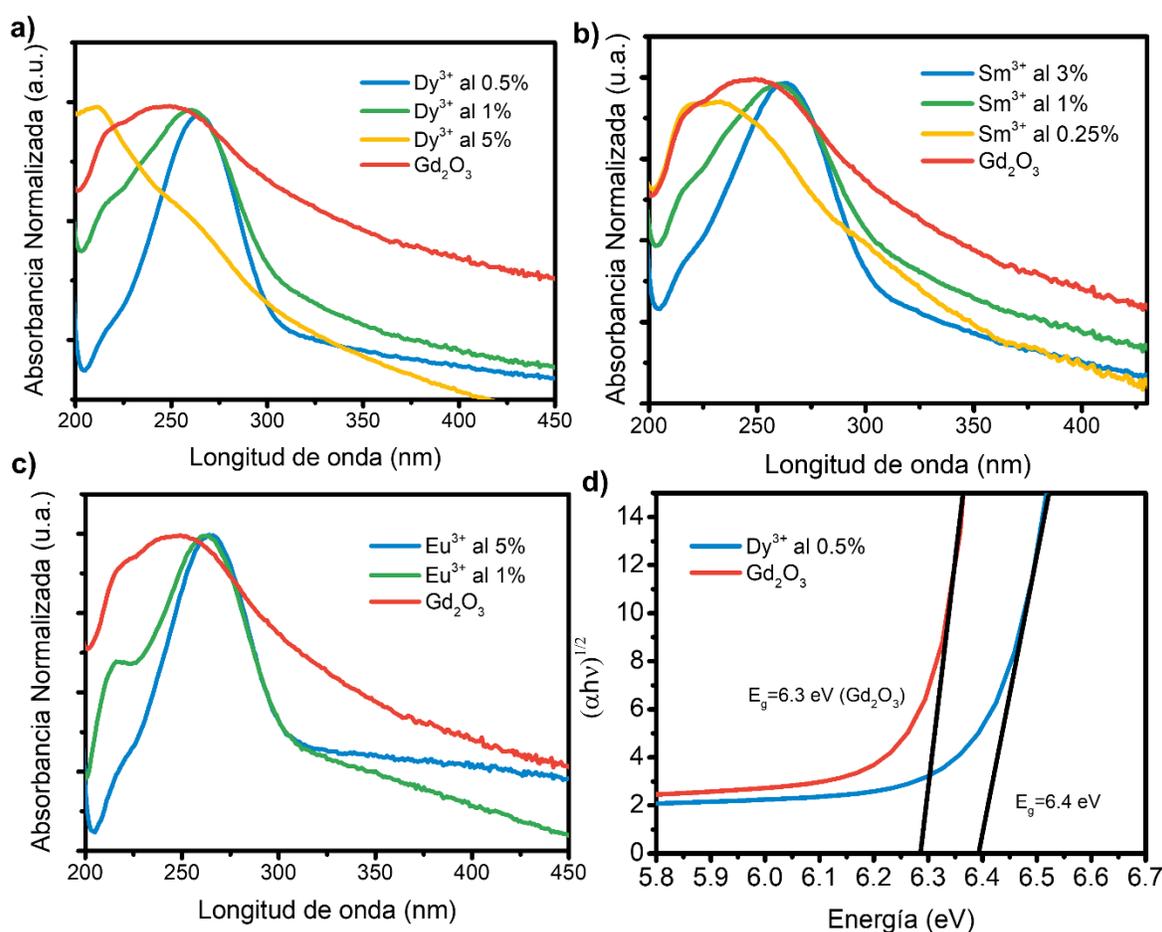
en la región UV con un máximo en 260 nm, el cual se atribuye a una transferencia de carga que involucra principalmente los orbitales  $2p-O^{2-}$  a los orbitales  $4f-5d-Ln^{3+}$ <sup>70</sup>. Este valor se desplaza ligeramente a menor energía, aunque su desplazamiento depende de la concentración del dopante. La **Figura 17 a** muestra los resultados de absorción de las NPs dopadas con disprosio. Aquí, a una concentración de  $Dy^{3+}$  al 5%, el máximo se desplaza a mayor energía, mientras que a concentraciones de 0.5 y 1%, la banda se vuelve más fina y el máximo se desplaza a menor energía. Por otro lado, al dopar con  $Eu^{3+}$  y  $Sm^{3+}$ , el máximo de absorción se desplaza a menor energía (excepto con  $Sm^{3+}$  al 0.25%) y además se vuelve más estrecho (ver **Figura 17 b y c**). Para conocer si los dopantes son capaces de modificar la brecha de energía del  $Gd_2O_3$  ( $E_g$ ), se calcularon los valores de  $E_g$  para cada muestra usando el modelo gráfico de Tauc (*Tauc's Plot*) y siguiendo la ecuación 1, donde E corresponde a la energía del fotón en eV,  $\lambda$  es la longitud de onda de excitación, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. Para esto se asumió que se trata de una transición indirecta (que es característica de óxidos de lantánidos<sup>68</sup> razón por la que se elevó a un exponente  $\gamma$  de un  $\frac{1}{2}$ ):

$$E \text{ vs } (\alpha hc/\lambda)^{(1/2)} \dots\dots\dots(1)$$

Los valores de banda prohibida calculados se muestran en la **tabla 4**. Se encontró que todos los óxidos son aislantes con una brecha de energía prohibida (*bandgap*) entre 6.2-6.4 eV, que presenta ligeras variaciones en función del tipo de dopante y su concentración. Estas pequeñas diferencias pueden atribuirse a una distribución

irregular de los iones lantánidos ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) en toda la muestra, y a la dispersión del tamaño de partícula.

Es importante señalar que los valores de  $E_g$  para las NPs sintetizadas aumentaron considerablemente en comparación con el valor del *bandgap* para  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  en macrocristal (5.2 eV, <sup>71</sup>). Esto se atribuye a efectos de confinamiento cuántico y a la contribución de los orbitales *f* (de los dopantes) en las bandas de valencia y conducción<sup>72</sup>.



**Figura 17.** Espectros de Absorción en dispersión acuosa de las NPs de  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ . **a)** Comparación entre los Espectros de Absorción para las NPs de  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5, 1 y 0.5%), **b)** Comparación entre los Espectros de Absorción para las NPs de  $\text{Sm}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (0.25, 1 y 3%) **c)** Comparación entre los Espectros de

Absorción para las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1 y 5%). **d)** Cálculo del *bandgap*  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  usando el modelo *Tauc's plot*.

**Tabla 4.** Valores de  $E_g$  calculados usando el modelo *Tauc's Plot* para las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  puro y dopado  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Dy}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Eu}$ ).

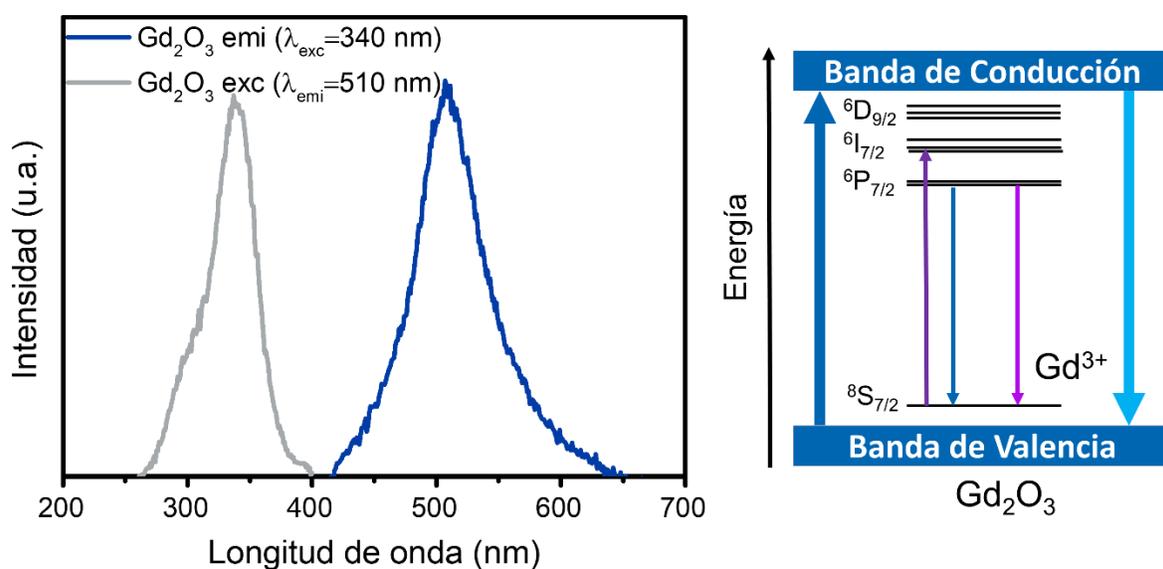
NPs	$E_g$ indirecto (eV)
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	6.21
$\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$	
$\text{Eu}^{3+}$ al 5%	6.3
$\text{Eu}^{3+}$ al 1%	6.3
$\text{Dy}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$	
$\text{Dy}^{3+}$ al 5%	6.2
$\text{Dy}^{3+}$ al 1%	6.4
$\text{Dy}^{3+}$ al 0.5%	6.4
$\text{Sm}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$	
$\text{Sm}^{3+}$ al 3%	6.4
$\text{Sm}^{3+}$ al 1%	6.3
$\text{Sm}^{3+}$ al 0.5%	6.2

## Espectroscopia de Excitación y Emisión

### Nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (sin dopar)

Previo al estudio de las propiedades luminiscentes de los activantes, es necesario conocer la emisión de la matriz y sus diferencias con respecto al  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  en macrocristal. La **Figura 18** muestra los resultados de emisión para las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Se observó una banda ancha en la región visible (510 nm) misma que no aparece en el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  en el macrocristal <sup>73</sup>. Esta emisión está relacionada con la generación de defectos (e.g. Schottky o Frankel) o vacancias de oxígeno en la

superficie al disminuir el tamaño de partícula. En la literatura se han encontrado diferentes explicaciones relacionadas a esta emisión como son: 1) la combinación de un electrón deslocalizado en la banda de conducción con una vacancia de oxígeno en la banda de valencia, 2) la luminiscencia de excitones atrapados en la red, 3) la recombinación radiativa del hueco fotogenerado con un electrón que ocupa vacancias de oxígeno<sup>74,75</sup>. No obstante, es necesario un estudio más profundo que nos proporcione información confirmatoria acerca de este tipo de luminiscencia observada. Además, la formación de defectos en la red repercute de manera significativa en la emisión y sensibilización de los iones activantes ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ). En la siguiente sección se abordarán los resultados de emisión obtenidos para las nanopartículas dopadas  $\text{Ln}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ .



**Figura 18.** Luminiscencia de las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . **a)** Espectros de emisión (línea azul) y excitación (línea gris) de las NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . **b)** Diagrama de niveles de energía para el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

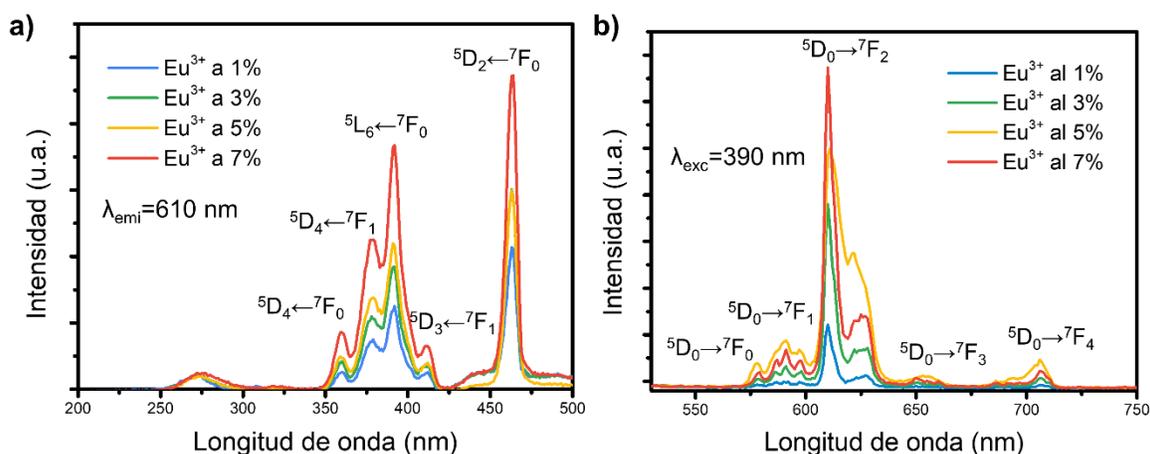
### Nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3$ dopadas con $\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ NPs)

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  se estudiaron por espectroscopia de excitación y emisión. Anteriormente se mencionó la importancia de usar  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  como una matriz huésped capaz de sensibilizar la emisión de iones lantánidos, principalmente para aquellos que emiten en el visible. La concentración del activante  $\text{Eu}^{3+}$  se varió hasta lograr la mayor intensidad de emisión. En la **Figura 19 a** se presentan los espectros de emisión de los óxidos dopados con europio en concentraciones del 1, 3, 5 y 7% mol/mol. Se encontró que, al excitar con una longitud de onda de 390 nm, se observan bandas finas en la región visible atribuidas al ion europio, siendo la más intensa en 610 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , por dipolo eléctrico DE). Estas emisiones son causadas por transiciones electrónicas  $f \rightarrow f$  en  $\text{Eu}^{3+}$ , desde su estado emisor  $^5\text{D}_0$  hasta sus estados de menor energía  $^7\text{F}_J$ . Adicionalmente, la emisión de la matriz desaparece, observándose únicamente la del activante. Lo anterior está relacionado con un proceso de transferencia de energía de los estados excitados del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  al ion  $\text{Eu}^{3+}$ , fenómeno conocido como efecto antena. Este efecto también se corroboró en los resultados de espectroscopia de excitación, en donde al monitorear la transición en 610 nm, parte de su sensibilización proviene de excitar directamente al óxido de gadolinio, el cual posteriormente transfiere esta energía al dopante. De igual manera, al irradiar con 460 nm, también es posible observar una buena emisión del  $\text{Eu}^{3+}$ , dado que se excita directamente a este ion. Al incrementar la concentración del dopante a 5 y 7% , se obtiene la mayor intensidad de emisión. A un dopaje mayor al 7%, la luminiscencia del activante se apaga a causa del mecanismo de relajación cruzada entre dos iones  $\text{Eu}^{3+}$  cercanos entre sí (**ver Figura 3, marco teórico**). Por lo tanto, la distancia entre centros luminiscentes es crucial para evitar una transferencia de energía entre un ion  $\text{Eu}^{3+}$

en estado excitado con otro mismo ion en estado basal <sup>76</sup>. Este apagamiento puede ser evitado al controlar la concentración del dopante, preferentemente a valores bajos. Para las NPs obtenidas, la intensidad óptima de Eu<sup>3+</sup> se logra al dopar la matriz con una concentración de 5%. Por otro lado, si el contenido nominal del activante es muy bajo (menor a 5%), la emisión es débil dados los pocos centros emisores presentes en el material.

Los iones lantánidos, al tener sus electrones de valencia en orbitales *4f*, protegidos por capas externas *5s* y *5p*, presentan un desdoblamiento de campo cristalino débil, por lo que sus transiciones electrónicas son poco afectadas por su entorno químico. Los iones lantánidos presentan algunas transiciones conocidas como hipersensitivas, que son más sensibles a su ambiente químico. Europio es uno de los iones más estudiados en este sentido y existe información detallada sobre la naturaleza de sus transiciones (ya sea promovidas por acoplamiento con la parte eléctrica (Dipolo Eléctrico) o con la parte magnética (Dipolo Magnético) de la radiación) y su relación con la geometría alrededor de este ion. La transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (por dipolo eléctrico) es hipersensitiva al entorno químico, y es muy intensa cuando Eu<sup>3+</sup> se encuentra en un sitio no centrosimétrico. En los espectros de las especies nanoestructuradas aquí presentados, se puede observar que esta transición (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) es muy intensa en comparación con las demás, sugiriendo que el activante (Eu<sup>3+</sup>) se encuentra en sitios de baja simetría en la red cristalina. Mediante EXAFS (ver resultados anteriores) se infirió que los dopantes se encuentran sustituyendo sitios de Gd<sup>3+</sup> en la red, los cuales pueden ser de simetría C<sub>2</sub> o S<sub>6</sub>. Dada que la luminiscencia de los iones lantánidos se favorece cuando están en sitios no centrosimétricos, aunado a

la intensa emisión para la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , se propone que  $\text{Eu}^{3+}$  sustituye principalmente sitios  $\text{C}_2$  en el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Este mismo análisis se cumple para los sistemas dopados con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ . A continuación se discutirán los resultados de PL para estos óxidos.

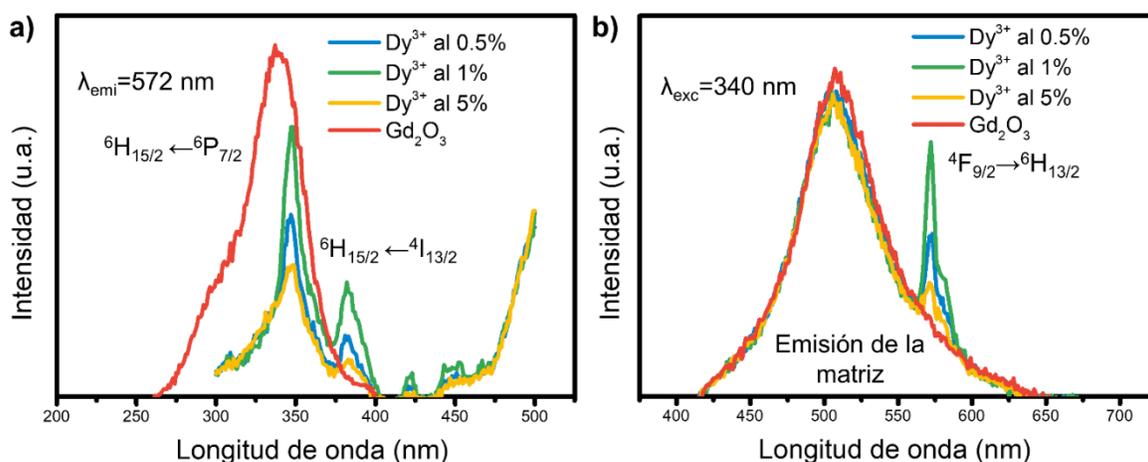


**Figura 19** Espectroscopia de emisión y excitación para NPs de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ . **a)** Comparación entre los espectros de excitación de las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  al 1, 3, 5 y 7% mol/mol ( $\lambda_{\text{emi}}=610$  nm) **b)** Comparación entre los espectros de emisión de las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  a 1,3,5 y 7% mol/mol ( $\lambda_{\text{exc}}=390$  nm).

### Nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3$ dopadas con $\text{Dy}^{3+}$ ( $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ NPs)

La **Figura 20** muestra la emisión de las NPs de óxido de gadolinio dopado con disprosio (al 0.5, 1 y 5% mol/mol), excitando en 340 nm. Las NPs dopadas con disprosio muestran una emisión intensa en 510 nm (atribuida a defectos en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) además de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$  (en 572 nm), a diferencia de las NPs dopadas con europio, las cuales únicamente exhiben la emisión del activante. La presencia tanto de la banda proveniente de la matriz como del disprosio indican que, aunque se lleva a cabo una sensibilización, ésta no es óptima para  $\text{Dy}^{3+}$ . Al monitorear la transición más intensa para estos óxidos (en 572 nm), se observa que

su sensibilización proviene principalmente de los niveles excitados del  $Gd_2O_3$ , es decir, al irradiar en 340 nm (ver espectros de excitación, **Figura 20 b**). Adicionalmente irradiando en 340 nm, también se excita directamente sobre el estado emisor  ${}^6H_{15/2}$  del disprosio, por lo tanto, la emisión en 527 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) es sensibilizada por la matriz, pero además por irradiar sobre los niveles de este ion. La mayor intensidad de disprosio se logró al dopar con 1%, ocurriendo un apagamiento a concentraciones mayores a este valor (causado por relajación cruzada).

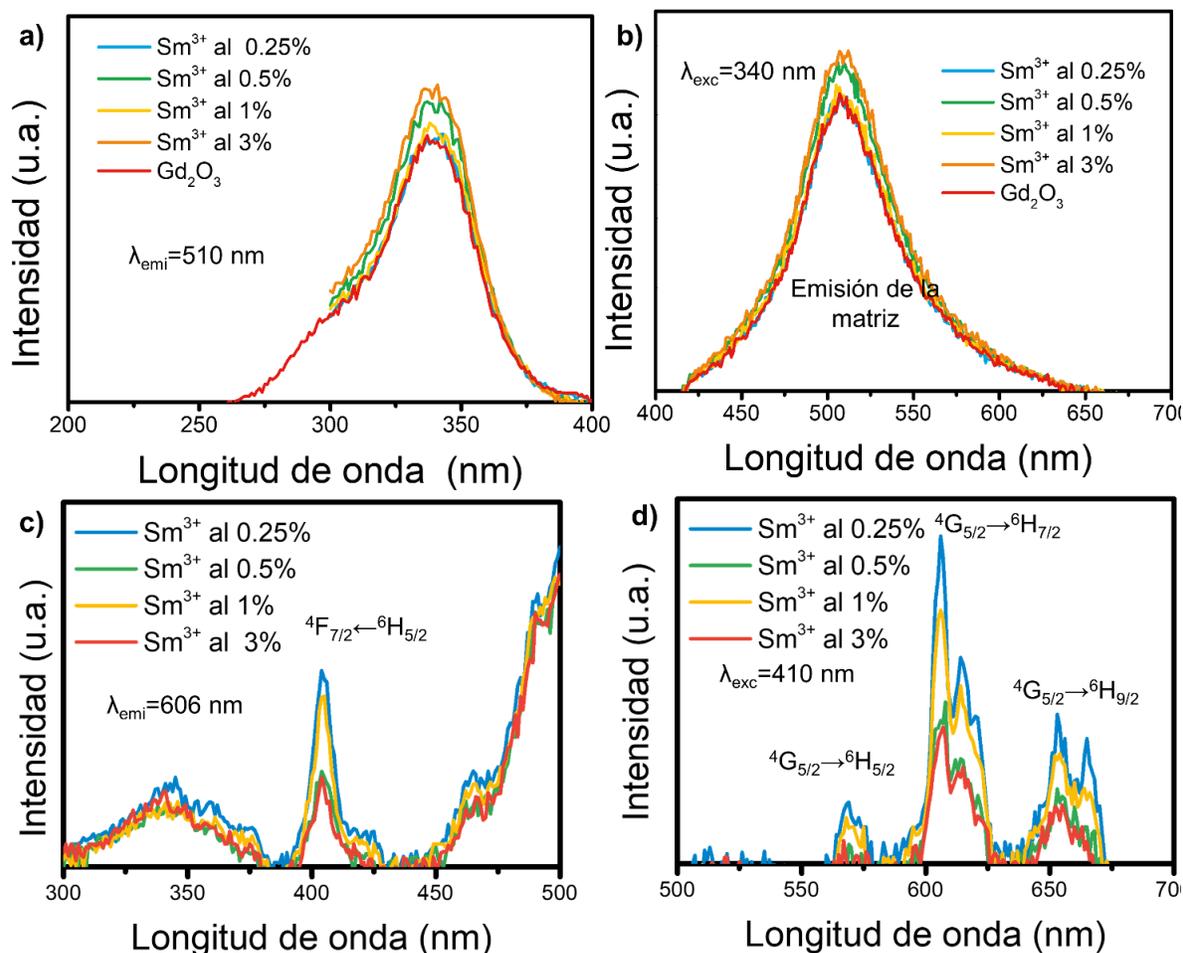


**Figura 20.** Espectros de emisión **b)** y excitación **a)** para las NPs de  $Dy^{3+}@Gd_2O_3$  dopadas al 0.5, 1 y 5% mol/mol.

### Nanopartículas de $Gd_2O_3$ dopadas con $Sm^{3+}$ ( $Sm^{3+}@Gd_2O_3$ NPs)

Finalmente, se estudió la luminiscencia del ión samario embebido en la matriz de  $Gd_2O_3$  (ver **Figura 21**). No fue posible observar transiciones de  $Sm^{3+}$  al excitar directamente a la matriz (con  $\lambda_{exc} = 340$  nm), lo cual quiere decir que no se lleva a cabo una sensibilización para este dopante, incluso a valores de concentración mayores al 3% y menores de 0.25 %. Esto se explica dada la brecha energética entre los estados emisivos del  $Gd_2O_3$  y los estados excitados del  $Sm^{3+}$  (ver

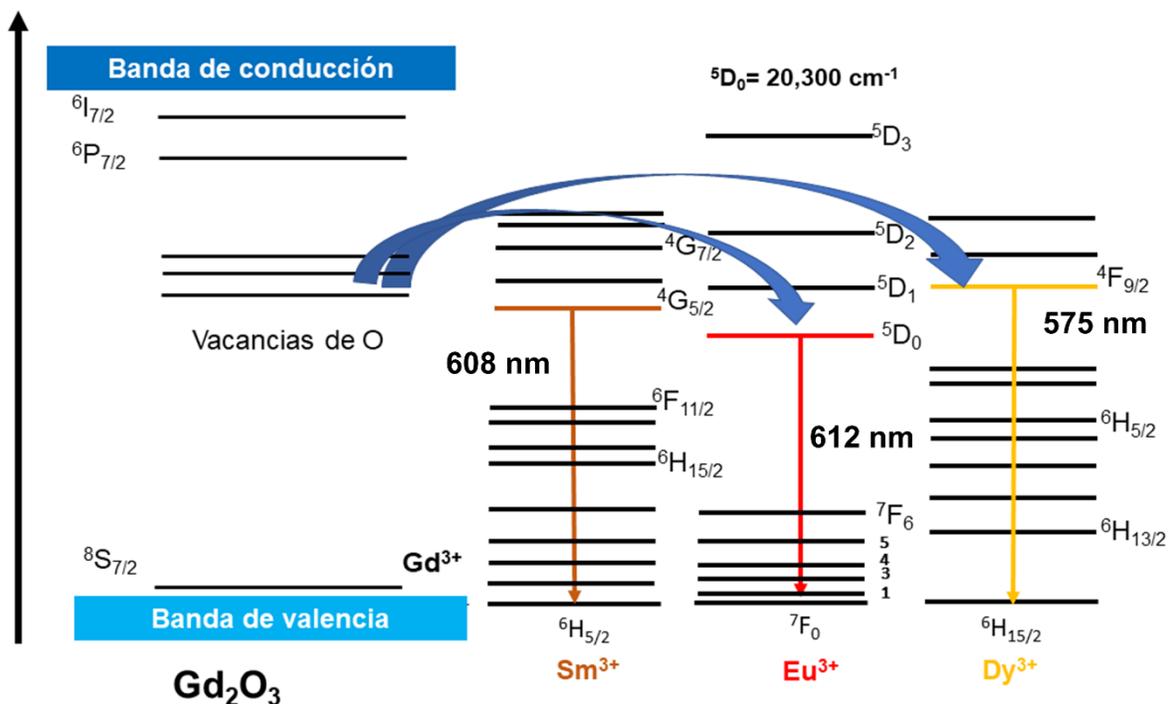
Diagrama de energía, **Figura 22**). No obstante, fue posible observar emisiones de samario al excitar directamente sus niveles excitados,  $\lambda_{exc}=410$  nm (ver **Figura 21 c y d**). Se observaron transiciones  $f \rightarrow f$  desde el estado emisor  $^4G_{5/2}$  a los estados  $^6H_J$  de menor energía.



**Figura 21.** Espectros de emisión y excitación de las NPs de  $Sm^{3+}@Gd_2O_3$ . **a)** Comparación de los espectros de excitación de las NPs dopadas con samario, en  $\lambda_{em}=510$  nm. **b)** Comparación de los espectros de emisión para las NPs con  $Sm^{3+}$  usando  $\lambda_{exc}=340$  nm. **c)** Espectros de excitación y **d)** Espectros de emisión de las NPs con samario excitando con  $\lambda_{exc}=410$  nm (emisión) y  $\lambda_{emi}=606$  nm (excitación).

En conclusión, el óxido de gadolinio es una excelente matriz para sensibilizar a los iones  $Eu^{3+}$  y  $Dy^{3+}$  (siendo más eficiente para  $Eu^{3+}$ ). La concentración de dopaje

óptimo fue diferente en ambos sistemas, donde al dopar con  $\text{Eu}^{3+}$  al 5% se logra la mayor intensidad de emisión, mientras que para  $\text{Dy}^{3+}$  fue de 1%. Lo anterior está relacionado con la diferencia entre los niveles de energía de la matriz huésped ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) con los del activante (Eu o Dy), siendo éste una característica importante para lograr una transferencia de energía eficiente (ver diagrama **Figura 22**). Para  $\text{Eu}^{3+}$  se han llevado a cabo estudios teóricos para determinar la diferencia en energía entre el donador y este ion (aceptor) óptima <sup>77</sup>, mientras que para  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  no existe aún información suficiente sobre este valor. Además de que son iones difíciles de sensibilizar dado que presentan emisiones en el infrarrojo, siendo más susceptibles a apagamientos no radiativos. Para esto, es importante considerar la energía fonónica de la red, la cual debe ser pequeña para evitar apagamiento por acoplamiento vibracional. En el caso particular del ion Sm, puede ocurrir un proceso de “*back transfer*” o retrodonación causada por la similitud en energía de sus niveles emisivos con los del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Nuestros resultados de luminiscencia son reproducibles para todas las muestras, encontrándose siempre el mismo valor de dopaje óptimo para Eu y Dy.



**Figura 22.** Diagrama de transferencia de energía entre los estados excitados de la matriz ( $Gd_2O_3$ ) y los iones extrínsecos.

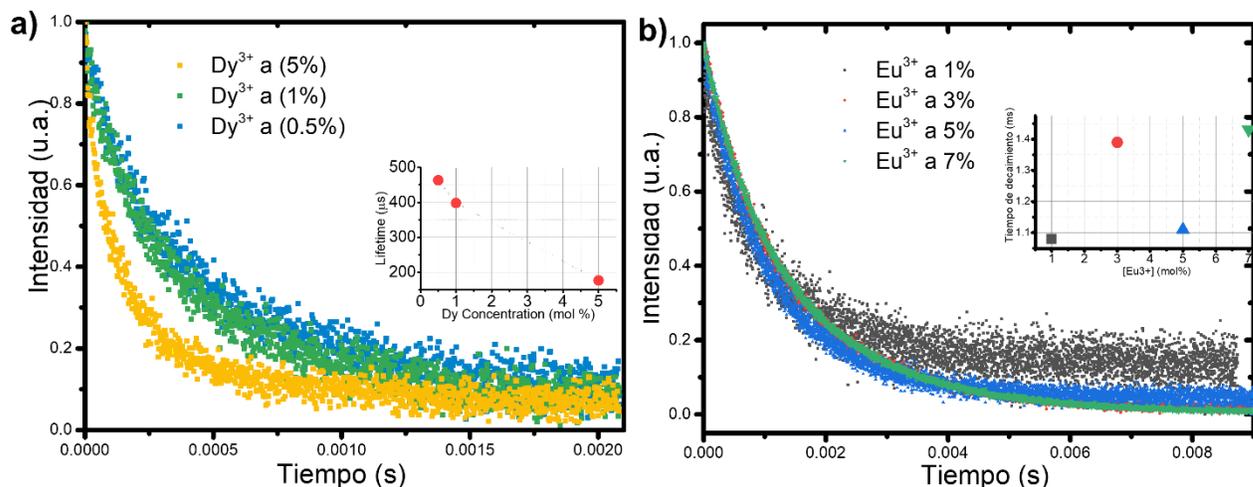
En la siguiente sección se discutirán las mediciones de tiempo de vida emisivos para NPs dopadas con Eu y Dy. Este parámetro está relacionado con el proceso de transferencia de energía.

### Tiempos de vida de emisión

Se determinaron los tiempos de vida emisivos ( $\tau$ ) para las nanopartículas dopadas con  $Eu^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ , monitoreando el decaimiento de la luminiscencia para estos activantes. Para las muestras con samario, su intensidad de emisión fue suficientemente baja, lo cual dificultó su caracterización dadas las condiciones del detector. Todas las curvas de decaimiento se ajustaron a un modelo mono exponencial, usando una ecuación del tipo  $y=A_1 \exp(-x/t_1)+y_0$ , donde  $t_1$  representa el tiempo de vida. En la **Figura 23 a** se muestran las curvas de decaimiento para las NPs dopadas con disprosio monitoreando la transición  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$  (en 572 nm) y

excitando en 340 nm. Como se mencionó anteriormente, una forma de saber si se produce sensibilización (transferencia de energía) es mediante mediciones de los tiempos de vida. Para estas muestras los tiempos de vida fueron de  $463 \pm 3.0$ ,  $398 \pm 3.0$  y  $177 \pm 4.0$   $\mu\text{s}$ , para Dy al 0.5, 1 y 5 % respectivamente. Como puede observarse, a medida que aumenta la concentración del disprosio, el valor del tiempo de vida disminuye, en concordancia con lo que se ha descrito para otros matrices como  $\text{Sr}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3$  <sup>78</sup>. El tiempo de vida de la muestra al 1% fue mayor comparado con los valores para las muestras al 0.5 y 5% y también superior al valor informado para  $\text{Dy}^{3+}$  en solución acuosa (2  $\mu\text{s}$ ). Además, obtuvimos tiempos de vida más largos que los informados para nanocristales de  $\text{Dy}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ , sintetizados con otras metodologías <sup>33,37,79,80</sup> (ver **Tabla 5**). De nuestro análisis, concluimos que la matriz protege al dopante del apagamiento causado por su entorno químico (a través del acoplamiento vibracional) y también transfiere energía al  $\text{Dy}^{3+}$  (proceso de sensibilización). Es importante notar que no hay una correlación entre el valor de  $\tau$  y la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$ . El mismo comportamiento se observó para las muestras dopadas con europio,  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  NPs, donde no hay una correlación del tiempo de vida con la concentración del dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ), sin embargo, hay un incremento considerable de  $\tau$  con respecto a su valor en disolución acuosa para  $\text{Eu}^{3+}$  (112  $\mu\text{s}$ , <sup>81</sup>). Para las muestras con europio, las mediciones de  $\tau$  se llevaron a cabo monitoreando la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (en 610 nm) y excitando con una longitud de onda de 390 nm. Para este sistema, el valor más grande de tiempo de vida se logró a una concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  del 7% (1440  $\mu\text{s}$ ). Al igual que en las NPs con Dy, los resultados confirman una transferencia de energía desde matriz, provocando

un incremento en los tiempos de vida para los iones extrínsecos que puede deberse a un aumento en concentración de las especies excitadas.



**Figura 23.** Tiempos de vida emisivos para **a)** NPs de Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (izquierda) a 0.5, 1, y 5% monitoreando la transición <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (en 572 nm) y excitando con una λ<sub>exc</sub>=340 nm, y **b)** Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs (derecha) con Eu<sup>3+</sup> a 1,3,5 y 7%) monitoreando la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (en 610 nm) e irradiando con λ<sub>exc</sub>=390 nm.

**Tabla 5.** Comparación entre las propiedades ópticas de nanocristales de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados con otras metodologías.

Muestra	Morfología/tamaño de partícula	Método sintético	PL propiedades	Tiempo de vida, μs ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> )	Temperatura de calcinación	Ref.
Dy <sup>3+</sup> @Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanopolvos	-	Combustión	Solo se observó PL del dopante a 573 nm	123	800°	33
Dy <sup>3+</sup> @Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanocristales	Nanoparticulas, 100 nm	Precipitación homogénea	Solo se observó PL del dopante a 486, 574 nm	180	800°C	37
Dy <sup>3+</sup> @Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanopolvos	-	Ablación láser	Solo se observó luminiscencia del dopante en 573 nm	120	700°C	76
Dy <sup>3+</sup> @Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nanopartículas con tamaño de cristalita de 25 nm	Solvotermal	Solo se observó luminiscencia del dopante en 573 nm.	215	450°C	77

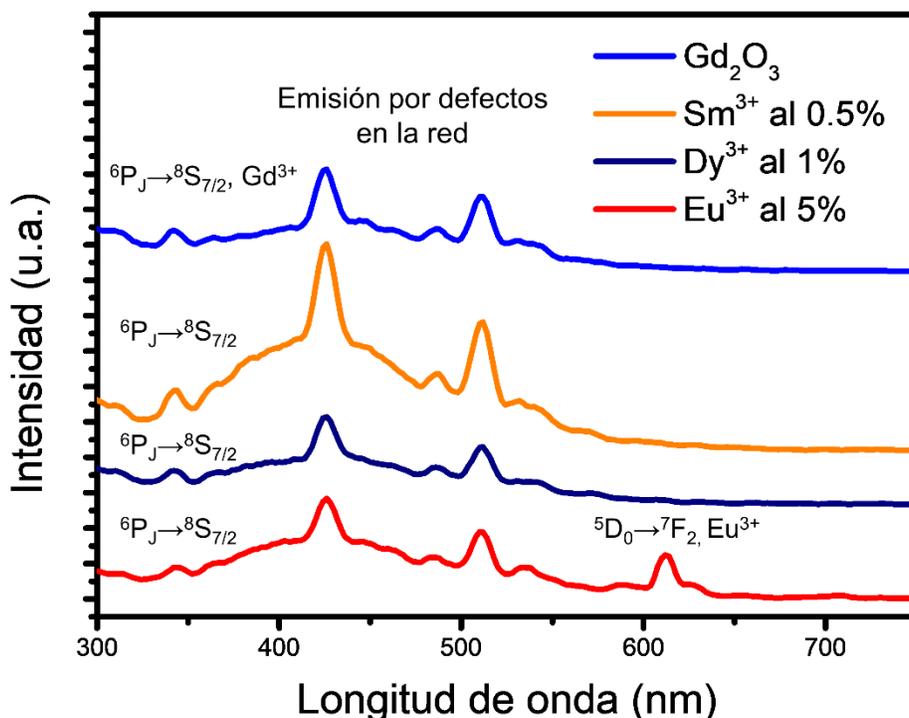
Dy <sup>3+</sup> @Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nanopartículas, 10 nm	Método Poliol	Se observaron emisiones de la matriz y el dopante a 572 nm)	398	600°C	Este trabajo
--	-----------------------	---------------	---	-----	-------	--------------

### Espectroscopia de Emisión en dispersión acuosa

Para conocer si la luminiscencia de estas NPs se conserva en dispersión acuosa, se obtuvieron los espectros de emisión de las especies Ln<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln<sup>3+</sup>=Sm, Eu y Dy) en medio acuoso. Para esto se dispersaron, con ayuda de ultrasonido, una cantidad conocida de NPs para cada óxido en 5 mL de disolvente. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 24**. Para las NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus óxidos dopados con Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>, se observan tres máximos en 342, 425 y 510 nm. Las emisiones en 342 nm y 425 nm no se observaron en los espectros de emisión de estado sólido. La banda en 342 nm se atribuye a una transición intraconfiguracional (es decir,  $f \rightarrow f$ ) del Gd<sup>3+</sup>:  ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ . Una posible explicación para la observación esta transición se debe a que el Gd<sup>3+</sup> puede ocupar sitios con distinta simetría en la red (C<sub>2</sub> y S<sub>6</sub>). La emisión en 400 nm y 550 nm (misma que aparece en estado sólido) es ocasionada por la formación de defectos superficiales <sup>75</sup>. Esta emisión es análoga a la observada en nanoestructuras de ZnO <sup>82</sup>.

En el caso de las NPs dopadas con Dy, la emisión de este dopante desaparece en medio acuoso, a diferencia de la emisión de Eu<sup>3+</sup>, la cual se conserva en dispersión (ver transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  en la **Figura 24**). Esto se debe al apagamiento causado por el acoplamiento vibracional entre los enlaces O-H del agua y los niveles emisivos de los lantánidos y a la baja concentración de los dopantes (principalmente para

Dy<sup>3+</sup>). Para las NPs dopadas con Sm, el espectro de emisión en dispersión acuosa es muy similar al del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver **información suplementaria**).



**Figura 24.** Espectros de emisión en dispersión acuosa para las NPs de Ln<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln<sup>3+</sup>=Sm, Eu y Dy) excitando con  $\lambda_{exc}=340$  nm.

### **Funcionalización de nanopartículas de Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) como agente de superficie**

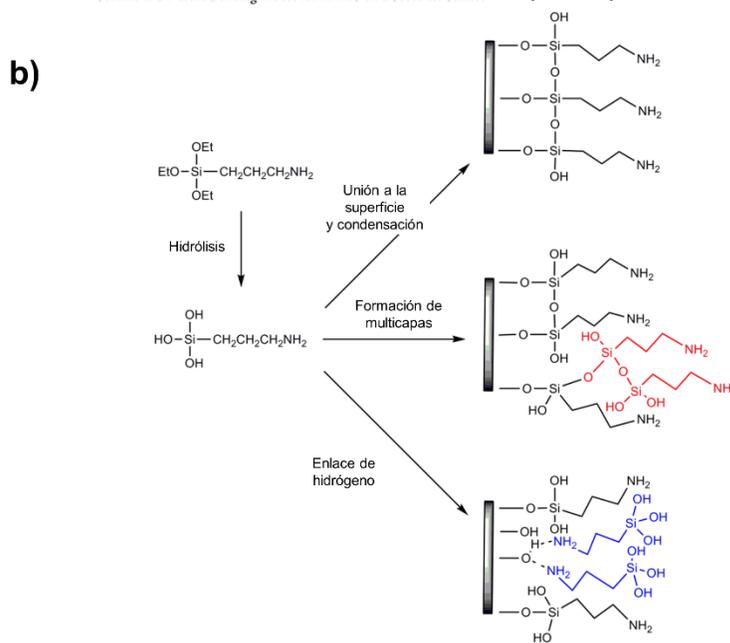
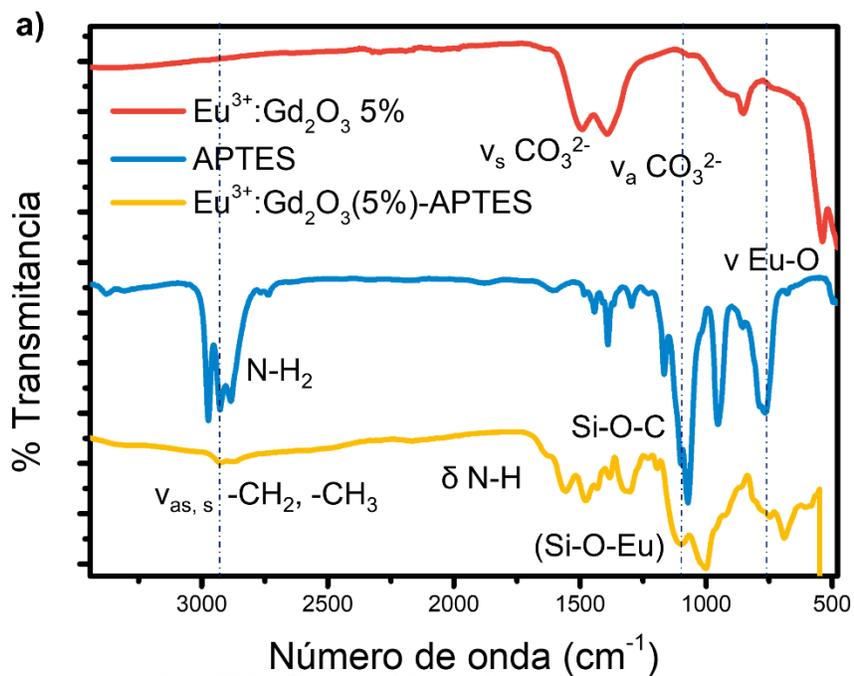
Con la finalidad de incrementar la cantidad de grupos NH<sub>2</sub> sobre la superficie de las nanopartículas para ser posteriormente unidas a biomoléculas, se llevó a cabo su funcionalización con 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) para las muestras Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) (dado que presentaron la mayor intensidad de emisión del activante). En las siguientes secciones se describen los resultados de su caracterización estructural, así como el efecto de APTES sobre las propiedades luminiscentes de las nanopartículas.

## Caracterización de nanopartículas de Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-APTES y Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-APTES

### Espectroscopia FT-IR de Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5%)-APTES

En la **Figura 25 a** se muestra la comparación entre los espectros de infrarrojo de las NPs de Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5%) antes y después de añadir APTES. En Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-APTES (línea amarilla) se observaron las siguientes vibraciones: 3378 cm<sup>-1</sup> (ν NH<sub>2</sub>) 2974-2883 (ν -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>), 1605 (NH<sub>2</sub>), 1441-1338 (δC-H), 1297-1165 cm<sup>-1</sup> (ν Si-O-Eu), 767 (Si-C) y en 530 cm<sup>-1</sup> (Gd-O). Todas ellas pertenecen al 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), por lo tanto, se puede corroborar la incorporación de APTES sobre su superficie. La vibración en 1297-1165 cm<sup>-1</sup> (ν Si-O-Eu) es característica de la formación de una monocapa unida por autoensamblaje. Se ha informado en la literatura que APTES tiende a unirse a la superficie de las NPs primero mediante interacciones de van der Waals hasta formar después un enlace covalente. Esto es importante ya que la molécula de APTES tiende a hidrolizarse fácilmente <sup>83</sup> hasta formar multicapas tal como se muestra en la **Figura 25 b**. Sin embargo, la presencia de las vibraciones de metilos y metilenos sugieren también que APTES se ha unido a las NPs.

En este mismo espectro (línea amarilla) es posible además observar, alrededor de 1095 cm<sup>-1</sup>, la vibración del enlace ν Si-O-Eu la cual se traslapa con la vibración Si-O-C, confirmando así la unión de APTES mediante los grupos etoxi (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) dado el carácter de ácido duro de los lantánidos.



**Figura 25. a)** Comparación entre los espectros de infrarrojo para las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5%) (línea roja), 3-aminopropiltrietoxisilano, APTES (línea azul) y las NPs funcionalizadas,  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5%)-APTES (línea amarilla); **b)** Diferentes formas en que APTES puede unirse a las NPs.

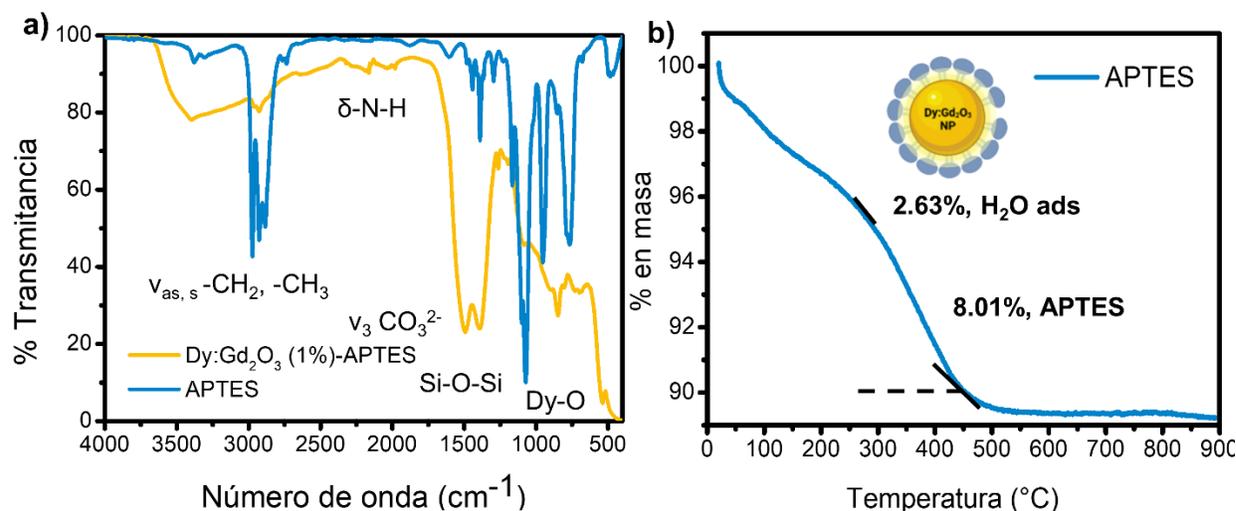
### **Espectroscopia FT-IR y TGA para las NPs de Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5%)-APTES**

Los resultados de espectroscopia infrarroja para las NPs de Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (desnudas y con APTES) se muestran en la **Figura 26 a**. El espectro de las NPs funcionalizadas (línea amarilla) muestra las siguientes vibraciones atribuidas a APTES: 3378 cm<sup>-1</sup> (ν NH<sub>2</sub>), 2974-2883 cm<sup>-1</sup> (ν -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>), 1605 (NH<sub>2</sub>), 1441-1338 (δC-H), 1297-1165 cm<sup>-1</sup> (ν Si-O-Eu) y 767 cm<sup>-1</sup> (Si-C), lo cual confirma la presencia de este agente de superficie. La presencia de grupos NH<sub>2</sub> libres son importantes para mejorar la interacción de estas nanopartículas con biomoléculas, esto con miras a posibles aplicaciones en biomedicina. Adicional a las vibraciones de APTES, se observaron bandas correspondientes a los iones carbonatos, lo que sugiere que permanecen en la superficie después del proceso de funcionalización.

El porcentaje de APTES en las nanopartículas se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA). En la **Figura 26 b**, se presenta el termograma de Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-APTES medido a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo atmósfera de nitrógeno. Se puede observar dos pérdidas en masa: la primera en 200°C debida a moléculas de agua adsorbidas, y la segunda, alrededor de 400°C, atribuida a la descomposición de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES). Esta última representa el 8% en masa en relación con una masa total de 0.97 mg de muestra. No obstante, no se determinó el número de moléculas de APTES por nanopartícula, siendo que se necesitan estudios adicionales que determinen el área promedio de las NPs.

Con base en estos análisis, se corroboró la presencia de APTES en ambas NPs (dopadas con Eu<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>). En las siguientes secciones se analizará el efecto de

este agente de superficie sobre las propiedades ópticas de estas NPs (reflectancia difusa, espectroscopias de excitación y emisión)

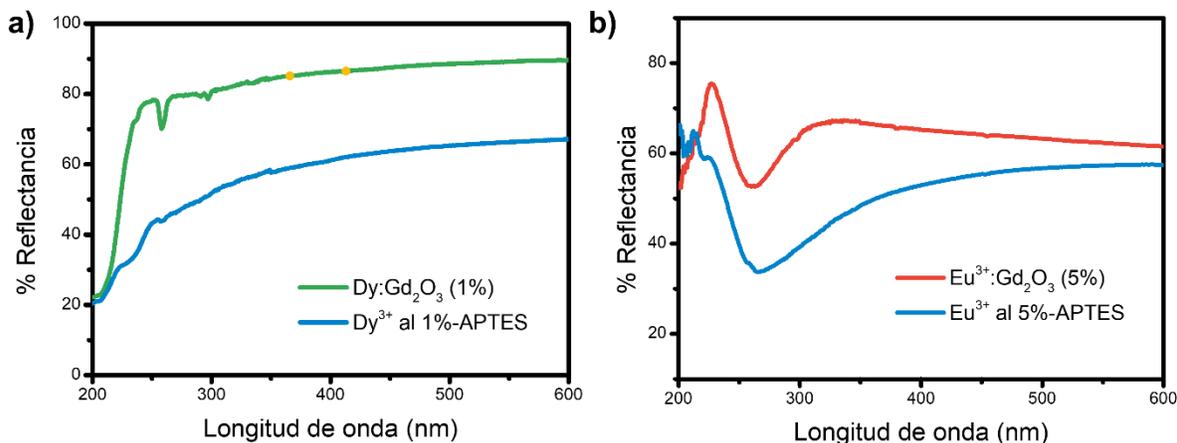


**Figura 26.** Caracterización de las NPs de  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%) funcionalizadas con APTES. **a)** Comparación entre los espectros de infrarrojo de APTES (línea azul) y  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%)-APTES (línea amarilla). **b)** Termograma de la muestra  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (1%)-APTES obtenido a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno.

### Efecto de APTES sobre las propiedades ópticas de las NPs de $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ y $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ funcionalizadas con APTES

#### Reflectancia difusa de $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ -APTES y $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ -APTES

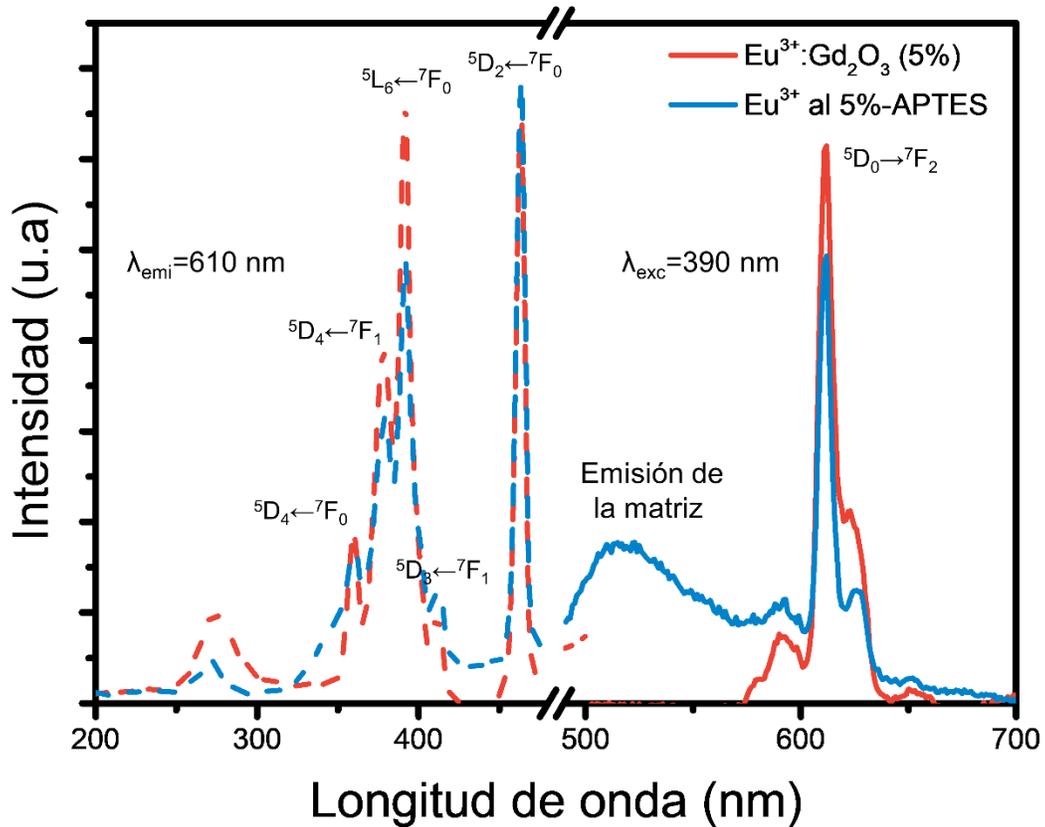
En el espectro de reflectancia para las NPs de  $\text{Dy}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$ -APTES, se puede apreciar un ensanchamiento en la banda de absorción, alrededor de 200 nm, en comparación con las NPs desnudas. Además, las bandas correspondientes a la absorción de iones  $\text{Gd}^{3+}$ , se traslaparon con la absorción de la matriz (en 200 nm). La absorción de estas NPs en el visible se incrementó con la adición del agente de superficie (ver **Figura 27 a y b**). Este mismo efecto se observó para la muestra dopada con europio, donde la banda alrededor de 250 nm se ensanchó y se desplazó a menor energía después de ser funcionalizada (ver **Figura 27 b**).



**Figura 27. a)** Espectros de reflectancia difusa para las NPs de  $Dy^{3+}@Gd_2O_3$  (1%) antes y después de ser funcionalizadas con APTES **b)** Espectros de reflectancia para las NPs de  $Eu^{3+}@Gd_2O_3$  (5%) desnudas y con APTES.

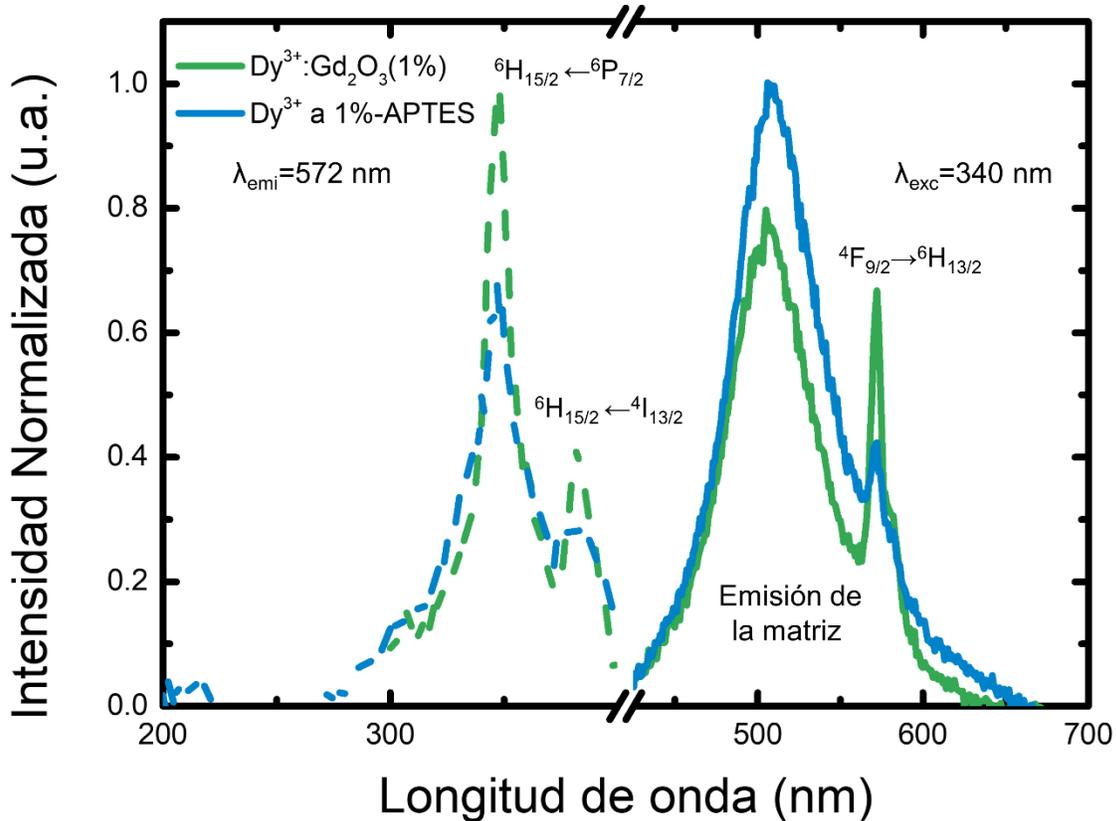
### PL de $Eu^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES y $Dy^{3+}@Gd_2O_3$ -APTES

Para conocer el efecto que tiene la adición de APTES en las propiedades luminiscentes de las NPs, se estudiaron sus espectros de excitación y emisión en estado sólido. En ambos casos (tanto para las NPs con  $Dy^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ ) no se observaron cambios significativos en la forma y posición de los espectros de emisión, sin embargo, su intensidad de emisión si fue modificada. Para las NPs con Eu (ver **Figura 28, líneas continuas**) se observa que, al adicionar el agente de superficie, la resolución e intensidad de las bandas disminuye (principalmente en la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) y incrementa la emisión de la matriz (en 510 nm). Lo anterior se puede atribuir a un apagamiento provocado por un acoplamiento vibracional entre los enlaces N-H y C-H (del APTES) y los estados electrónicos de las NPs. Por otro lado, en el espectro de excitación (**líneas punteadas**) las bandas disminuyen en la intensidad, conservando su forma y posición.



**Figura 28.** Comparación de los espectros de emisión (líneas continuas) y espectros de excitación (líneas punteadas) de la muestra de  $\text{Eu}^{3+}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5%) desnuda y con APTES.

Este mismo efecto se observó para las NPs de  $\text{Dy}@\text{Gd}_2\text{O}_3$  con APTES, donde la intensidad de emisión de la transición  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  disminuyó y se incrementó la emisión del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (510 nm). Por otro lado, la adición de APTES provocó una menor intensidad de las bandas en excitación (ver **Figura 29**, líneas punteadas). Sin embargo, este cambio en intensidad es mínimo, convirtiendo a estos sistemas en materiales potenciales para ser usados como marcadores luminiscentes, aún después de ser funcionalizados.

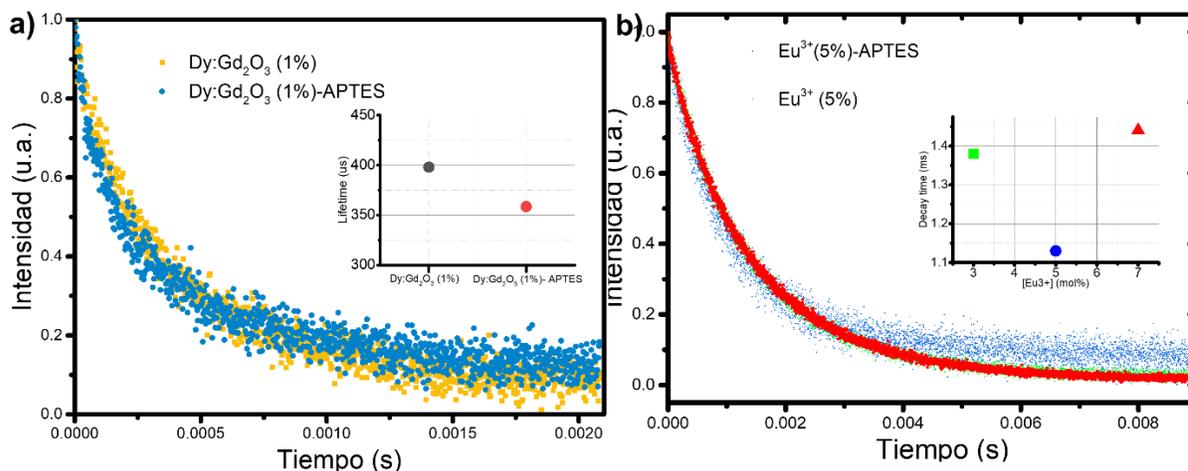


**Figura 29.** Comparación de los espectros de emisión (líneas continuas) y espectros de excitación (líneas punteadas) de la muestra de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) desnuda y con APTES.

#### Efecto sobre el tiempo de vida

Finalmente, para las NPs funcionalizadas con APTES se estudió el efecto sobre el tiempo de vida de emisión ( $\tau$ ). Para la muestra Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%)-APTES, el tiempo de vida se registró para la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  y excitando con  $\lambda_{exc}=340$  nm. Se obtuvo un valor de 0.392 ms, ligeramente mayor que el tiempo de emisión para esta misma muestra desnuda (0.370 ms). En el caso de las NPs de Eu<sup>3+</sup> con APTES, se midió el decaimiento de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  con  $\lambda_{exc}=390$  nm. Aquí el valor de  $\tau$  fue de 1.11 ms, el cual disminuyó comparado con el tiempo de las NPs sin APTES. En general, no se observaron cambios significativos al adicionar el agente de

superficie, por lo tanto, se concluye que estos sistemas conservan sus tiempos de vida de emisión (ver **Figura 30 a y b**).



**Figura 30. a)** Curvas de decaimiento para los tiempos de vida emisivos de la muestra Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) (con y sin APTES), monitoreando la transición <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> ( $\lambda_{exc}$ =340 nm); **b)** Curvas de decaimiento para los tiempos de vida emisivos de la muestra Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) (con y sin APTES), monitoreando la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> ( $\lambda_{exc}$ =390 nm).

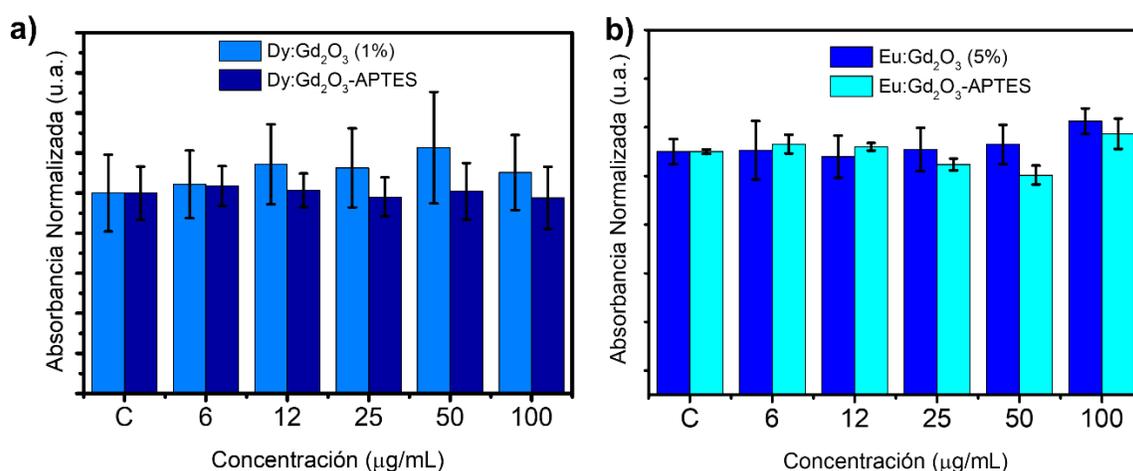
### Estudios de Viabilidad en *Escherichia coli* MG1655

Se estudió el efecto de las NPs luminiscentes Dy<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) y Eu<sup>3+</sup>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) sobre la viabilidad de la bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*), esto para conocer si se trata de materiales viables para ser usados como biomarcadores. El procedimiento que se llevó a cabo es el siguiente: Se dejaron crecer durante toda la noche células de *Escherichia coli* MG1655 en medio LB a 37°C (el medio LB (*Lysogeny Broth*) consiste en una mezcla de triptona, extracto de levadura y cloruro de sodio). Después, el medio de cultivo fue diluido en LB hasta lograr una densidad de 10<sup>5</sup> bacterias por mL. En un plato con 96 pozos, se adicionaron 180  $\mu$ L de este medio en cada pozo más 20  $\mu$ L de una dispersión de nanopartículas en agua. Este estudio se realizó probando diferentes concentraciones de nanopartículas: 6, 12,

25, 50 y 100  $\mu\text{g/mL}$  y sin NPs (control) por triplicado. Las bacterias con las NPs se dejaron incubar por 20 h a  $37^\circ\text{C}$  y se midió la densidad óptica en 600 nm, antes y después de la incubación.

En la **Figura 31** se presentan los resultados de absorbancia normalizada para las muestras  $\text{Dy@Gd}_2\text{O}_3$  (1%, con y sin APTES) y  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$  (5%, con y sin APTES), todos los valores de absorbancia se normalizaron con respecto al control.

Tanto las NPs desnudas así como las funcionalizadas, no inhibieron significativamente el crecimiento de estas bacterias, aún a concentraciones de 100  $\mu\text{g/mL}$ , siendo incubadas por un tiempo de 20 h. No hay diferencias considerables en los valores de densidad óptica de las especies con APTES comparados con las NPs desnudas, lo cual sugiere que ambas pueden ser marcadores potenciales en estudio de *E. coli*. No obstante, es necesario un estudio más profundo para conocer más sobre los niveles de toxicidad sobre dicha bacteria.



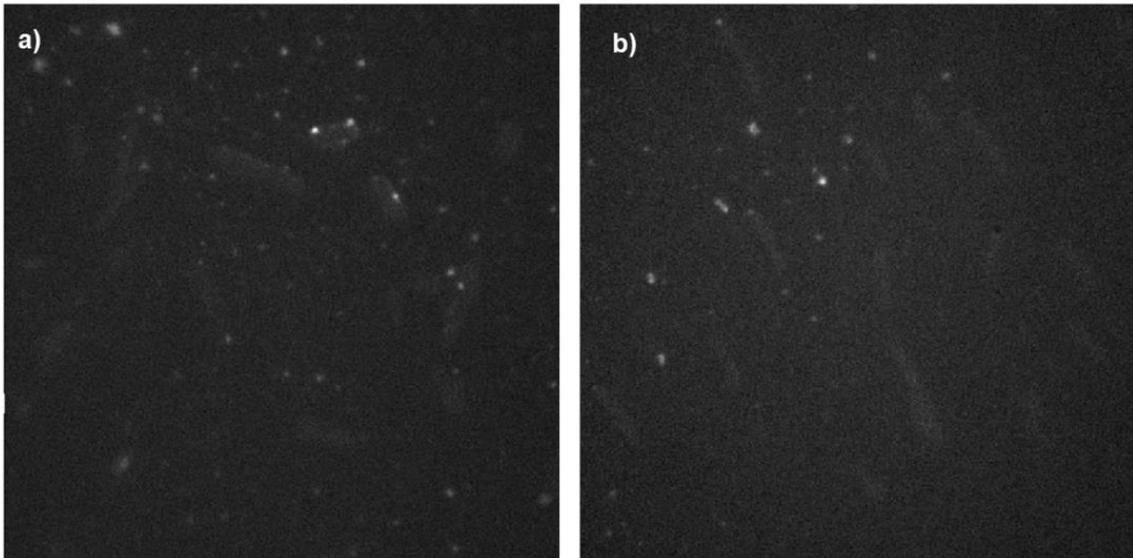
**Figura 31.** Viabilidad en *Escherichia coli* MG1655 **a)** Absorbancia normalizada de una dispersión de bacterias de *E. coli* incubadas con NPs de  $\text{Dy@Gd}_2\text{O}_3$  al 1% (con

y sin APTES) **b)** Absorbancia normalizada de bacterias de *E. coli* incubadas con  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$  al 5% (con y sin APTES).

### **Aplicación de las NPs como marcadores luminiscentes en la identificación de *Escherichia coli* MG1655 por Microscopia**

Dados los resultados de viabilidad de las nanopartículas, se prosigió a su incubación con bacterias *Escherichia coli* MG1655, para conocer si las NPs son capaces de permear su membrana celular para ser visualizadas mediante microscopia de fluorescencia. Para esto, a una solución conocida de células, se adicionaron 2.5  $\mu\text{L}$  de una solución de nanopartículas dispersadas en agua (1mg/mL) y se dejaron incubar por 2 horas. En la **Figura 32 a** se muestran las imágenes para las bacterias incubadas con NPs de  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$  (5%), excitando con una longitud de onda de 405 nm. Es posible observar difusión de la muestra hacia la membrana, concentrándose principalmente en la periferia. No obstante,  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$ -APTES no presentó una diferencia significativa con la muestra desnuda y permeó la membrana celular acumulándose, de la misma manera, en la periferia de esta membrana (ver **Figura 32 b**). Además, sus intensidades de emisión son muy similares entre sí.

Los resultados demuestran el potencial de estos sistemas para ser usados como marcadores luminiscentes, siendo que pueden permear la membrana y su emisión se conserva al interactuar con *Escherichia coli* MG1655. Como trabajo futuro, es necesario mejorar la dispersión de estos sistemas, para que puedan penetrar con mayor facilidad y permitan una visualización celular más profunda.



**Figura 32.** Imágenes de microscopia de fluorescencia de bacterias *Escherichia coli* MG1655 incubadas con **a)** Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% y **b)** Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5%)-APTES, excitando con una longitud de onda de 405 nm.

## Conclusiones

Con el método poliol empleado fue posible obtener NPs de óxidos de lantánidos dopadas, las cuales exhibieron tamaños de partícula menores a 10 nm y tamaños de cristalita entre 6 y 14 nm. Estos sistemas son cristalinos con una celda cúbica centrada en el cuerpo con un grupo espacial  $I 2_13$ . Se identificó la presencia de iones carbonato monodentados a nivel vestigial (cuyas vibraciones en FTIR aparecen en 1501 y 1393  $\text{cm}^{-1}$ ), además de tratarse de sistemas higroscópicos dada su carácter oxifílico. Se determinó la posición del dopante mediante EXAFS donde los iones lantánidos sustituyen sitios de  $\text{Gd}^{3+}$  en la red, principalmente sitios de menor simetría ( $C_2$ ).

El  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sensibilizó la luminiscencia, principalmente de  $\text{Eu}^{3+}$ , donde la mayor intensidad del dopante se logró a una concentración del 5%, mientras que para  $\text{Dy}^{3+}$  fue a 1%. No se observó un efecto antena eficiente para  $\text{Sm}^{3+}$  dado que la brecha energética entre sus estados excitados es muy pequeña, lo cual favorece el fenómeno de retrotransferencia. La matriz transfirió energía desde estados excitados creados por defectos en la red, siendo estos de suma importancia para su luminiscencia. Por otro lado, en dispersión acuosa las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$  al 5% conservaron su emisión a diferencia de  $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$  (dado el apagamiento a través de acoplamiento vibracional).

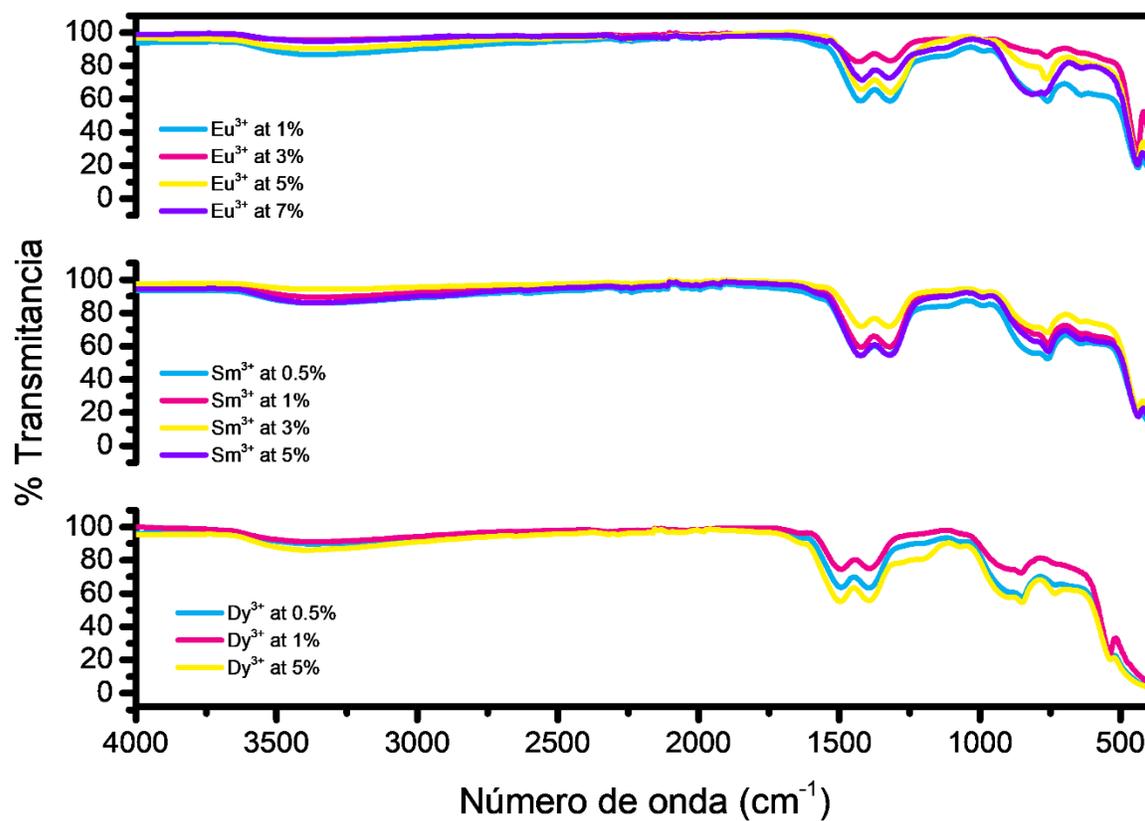
Fue posible la funcionalización con APTES sobre la superficie de las NPs de  $\text{Eu}^{3+}@Gd_2O_3$  (5%) y  $\text{Dy}^{3+}@Gd_2O_3$  (1%). Este se unió sobre la superficie de las NPs formando una monocapa, cuya emisión se conservó con la presencia de este agente de superficie. Fue posible la visualización de bacterias de *E. coli*, donde la presencia

de estos óxidos no inhiben su crecimiento, permeando su membrana y concentrándose principalmente en la periferia de estas bacterias.

En conclusión, las nanopartículas de óxido de gadolinio dopadas con iones lantánidos (III) han mostrado un gran potencial en biomedicina debido a sus propiedades tales como su emisión, su superficie reactiva y la baja toxicidad. Futuras investigaciones sobre el uso de estas nanopartículas en biomedicina podrían dar lugar a nuevas y mejores opciones diagnósticas y terapéuticas para diversas enfermedades.

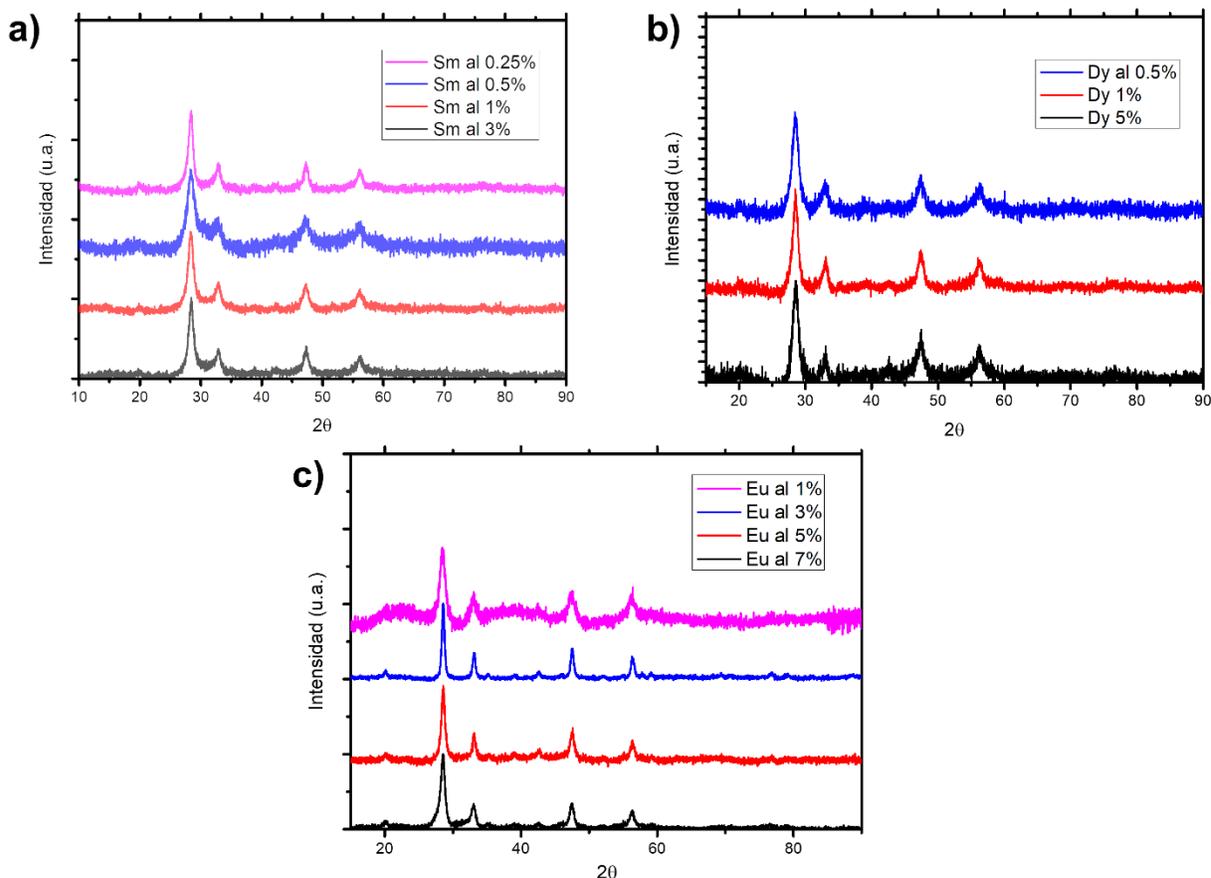
## Información Suplementaria

### S1. Espectroscopia infrarroja



S1. Espectros FTIR de las nanopartículas de óxido de gadolinio dopado con lantánidos ( $\text{Ln@Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ , Sm y Dy) a diferentes concentraciones.

S2. Difracción de Rayos X en polvo



**S2. Difractogramas para las nanopartículas de óxido de gadolinio dopado con a) Samario (Sm@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) b) disprosio (Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y c) europio, (Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a diferentes concentraciones.**

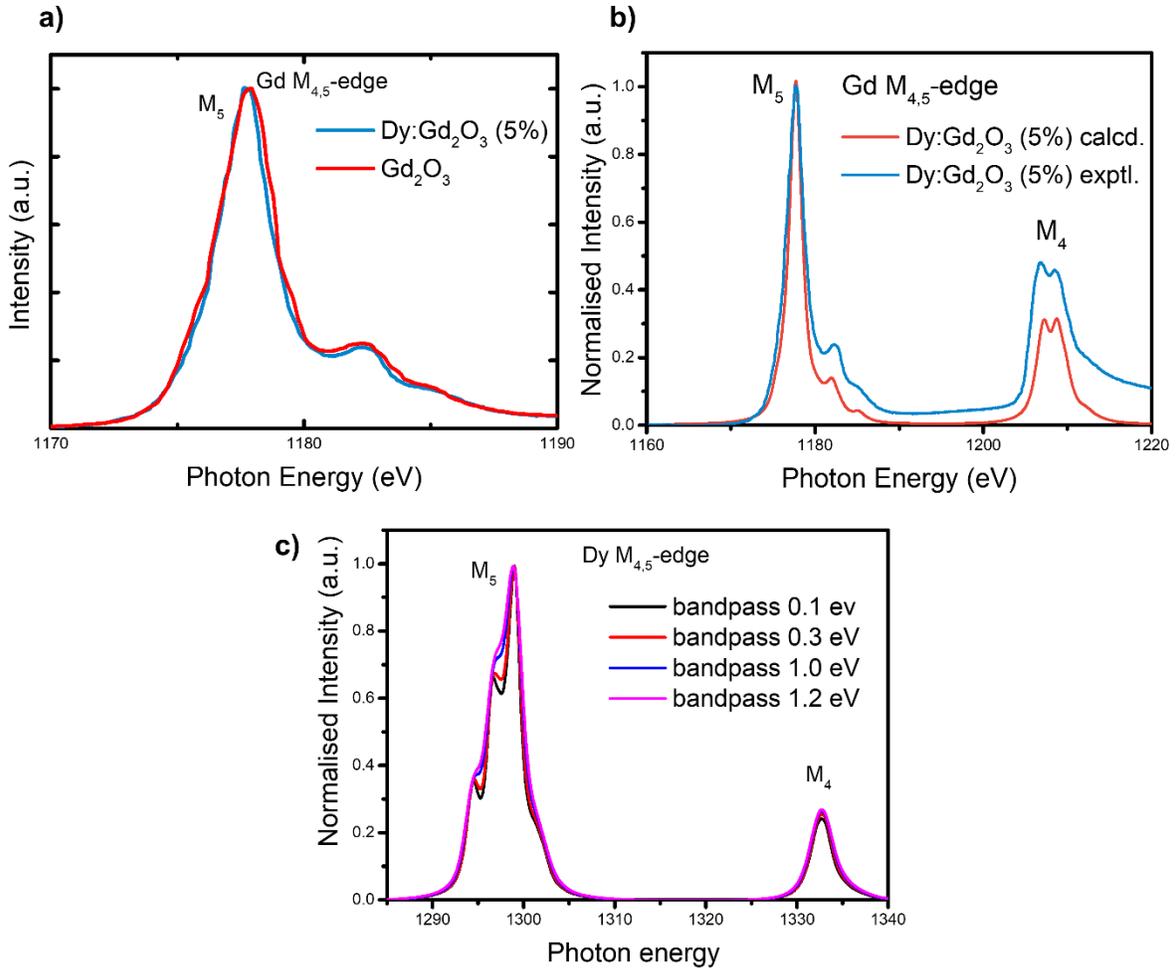
**S3. Detalles computacionales para los espectros de XAS calculados.**

Los cálculos de multipletes atómicos para Gd<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup> en los bordes M<sub>4,5</sub> (transiciones 3d-4f) se realizaron utilizando el código Crispy (Retegan, Marius. 2019. "Crispy: V0.7.3." <sup>84</sup> Los cálculos se realizaron para T=300 K, las integrales Hartree-Fock F<sub>k</sub> y G<sub>k</sub> se escalaron al 80% (0,8) de sus valores atómicos, mientras que el acoplamiento espín-órbita (z) se fijó al 100% (1). Para Dy<sup>3+</sup> los valores del Hamiltoniano inicial fueron: U(4f,4f):0.0, F2(4f,4f):15.313, F4(4f,4f):9.609,

F6(4f,4f):6.913, z (4f):0.246; Por otro lado los valores para el Hamiltoniano final fueron: U(4f,4f):0, F2(4f,4f):15.967, F4(4f,4f):10.031, F6(4f,4f):7.221, U(3d,4f):0.0, F2(3d,4f):10.388, F4(3d,4f):4.881, G1(3d,4f):7.520, G3(3d,4f):4.411, G5(3d,4f):3.048, z (4f):0.278 y z (3d):14.441. Para tener en cuenta el ensanchamiento natural, los espectros calculados se ensancharon mediante funciones Lorentzianas con FWHM de 1,31 eV y 1,85 eV para los bordes M<sub>4,5</sub>, respectivamente. Para mejorar la concordancia con los datos experimentales, los espectros calculados de Dy<sup>3+</sup> también se convolucionaron mediante funciones Gaussianas con FWHM de 0,1 eV, 0,3 eV, 1,0 eV y 1,2 eV, representando el ensanchamiento instrumental. La mejor concordancia entre teoría y experimento se encontró con la Gaussiana ajustada a 1.2 eV FWHM (ver S3 c).

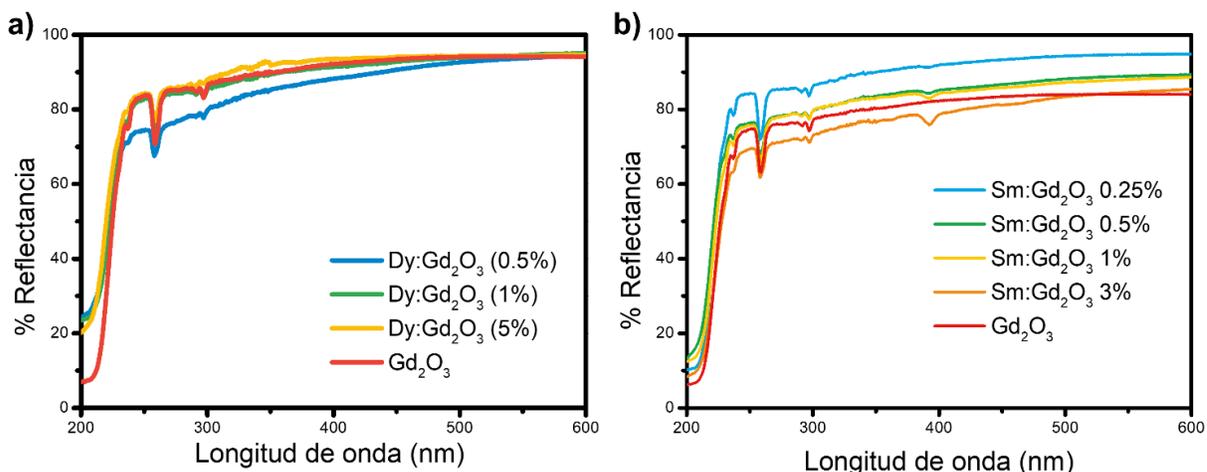
Para Gd<sup>3+</sup> los valores del Hamiltoniano inicial fueron: U(4f,4f):0.0, F2(4f,4f):14.502, F4(4f,4f):9.101, F6(4f,4f):6.548, z (4f):0.197; Por otro lado los valores para el Hamiltoniano final fueron: U(4f,4f):0, F2(4f,4f):15,195, F4(4f,4f):9,550, F6(4f,4f):6,875, U(3d,4f):0,0, F2(3d,4f):9,713, F4(3d,4f):4,532, G1(3d,4f):9,946, G3(3d,4f):4,072, G5(3d,4f):2,813, z (4f):0,226 y z (3d):12,358. Los espectros calculados se ensancharon mediante funciones Lorentzianas con FWHM de 1,19 eV y 1,59 eV para los bordes M<sub>4,5</sub> respectivamente. Para tener en cuenta el ensanchamiento instrumental, el espectro calculado de Gd<sup>3+</sup> también se convolucionó con una gaussiana de 0,1 eV (véase S3 b).

Además, para comparar los espectros experimentales y teóricos, después de normalizar a uno la intensidad del pico en el borde M<sub>5</sub>, los espectros calculados de Dy<sup>3+</sup> y Gd<sup>3+</sup> se desplazaron -8,141 eV y -16,495 eV, respectivamente.



**S3.** Espectros atómicos calculados de los bordes M<sub>4,5</sub> de Gd<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>. **a)** Amplificación del nivel de absorción M<sub>5</sub> para la matriz huésped con (línea azul) y sin (línea roja) el dopante (Dy<sup>3+</sup>). **b)** Comparación entre los espectros XAS calculados (línea roja) y experimentales (línea azul) que monitorizan la absorción de los bordes M<sub>4,5</sub> en Gd<sup>3+</sup>. **c)** Espectros XAS calculados monitorizando la absorción de los bordes M<sub>4,5</sub> de Dy<sup>3+</sup> convolucionados por Funciones Gaussianas de 0,1 eV, 0,3 eV, 1,0 eV y 1,2 eV FWHM. Todos los espectros calculados se generaron utilizando el código Crispy (Retegan, Marius. 2019. "Crispy: V0.7.3"<sup>84</sup>)

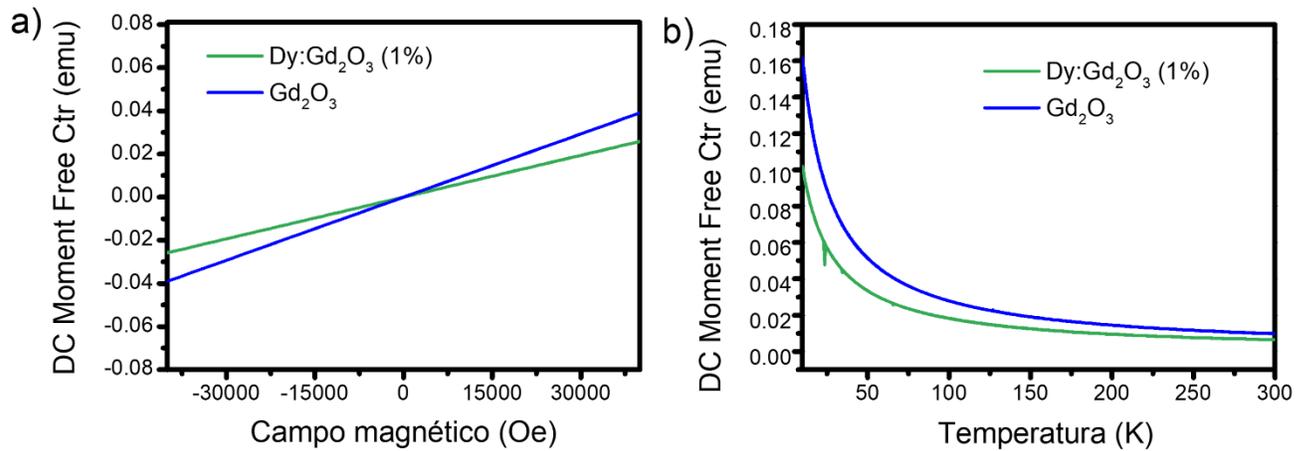
#### S4. Reflectancia difusa



**S4. Reflectancia difusa para las nanopartículas de óxido de gadolinio dopadas con lantánidos a) Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y b) Sm@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones.**

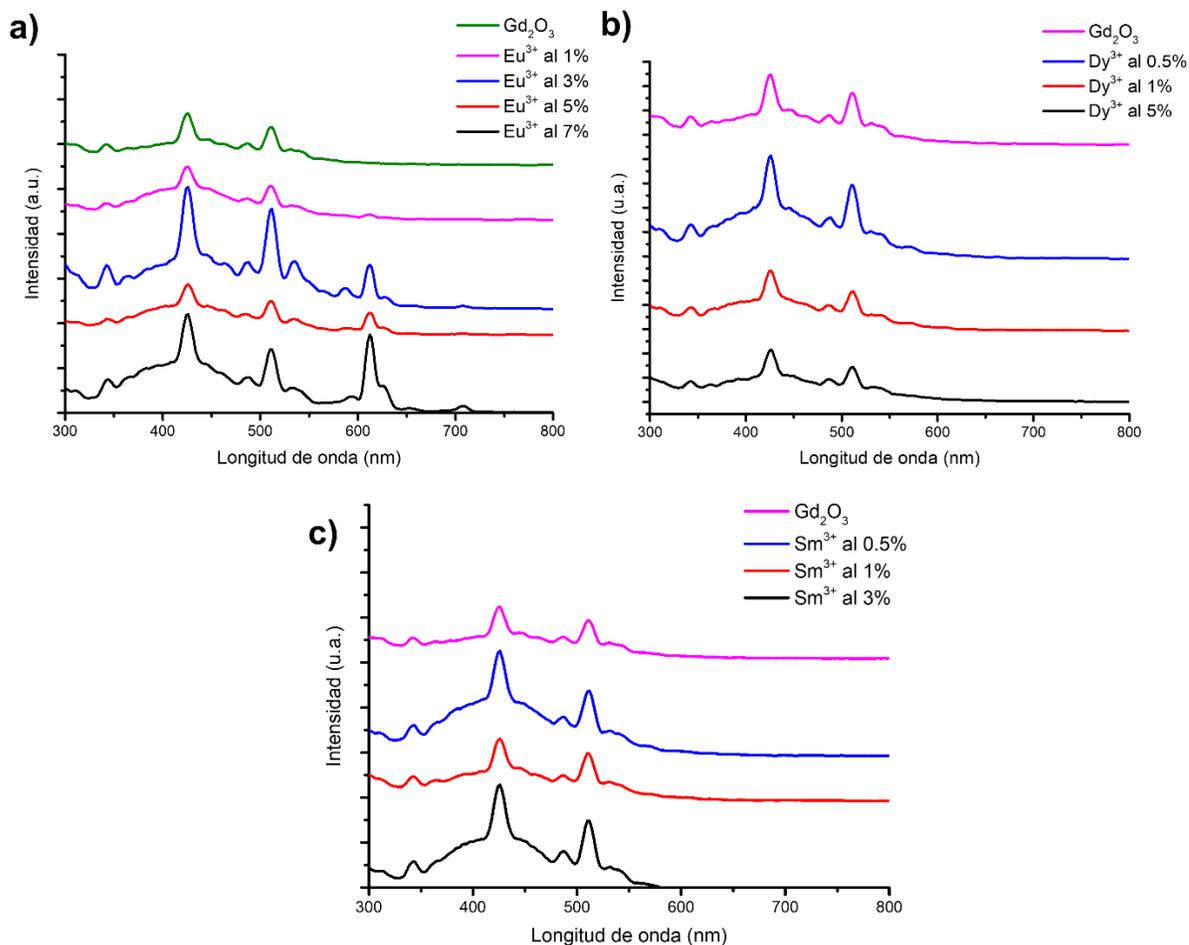
#### S5. Magnetización de las NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para saber si existe un nuevo ordenamiento magnético al disminuir el tamaño de partícula, se determinó la magnetización de las muestras Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar registrando el valor de histéresis a 300 K. Los resultados de estas mediciones se presentan en **S5** donde se muestra una clara respuesta paramagnética en ambas muestras. Además, las medidas de magnetización dependientes de la temperatura y bajas temperaturas a 1 T confirmaron que este comportamiento paramagnético se extiende a bajas temperaturas (véase S5 b).



**S5.** Mediciones de magnetización las NPs de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) (línea verde) y Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea azul). **a)** Respuesta del momento magnético frente al campo magnético externo (histéresis) registrados a 300 K. **b)** Mediciones de la magnetización dependiente de la temperatura (es el momento magnético o la susceptibilidad) a 1T con campo refrigerado (**FC**).

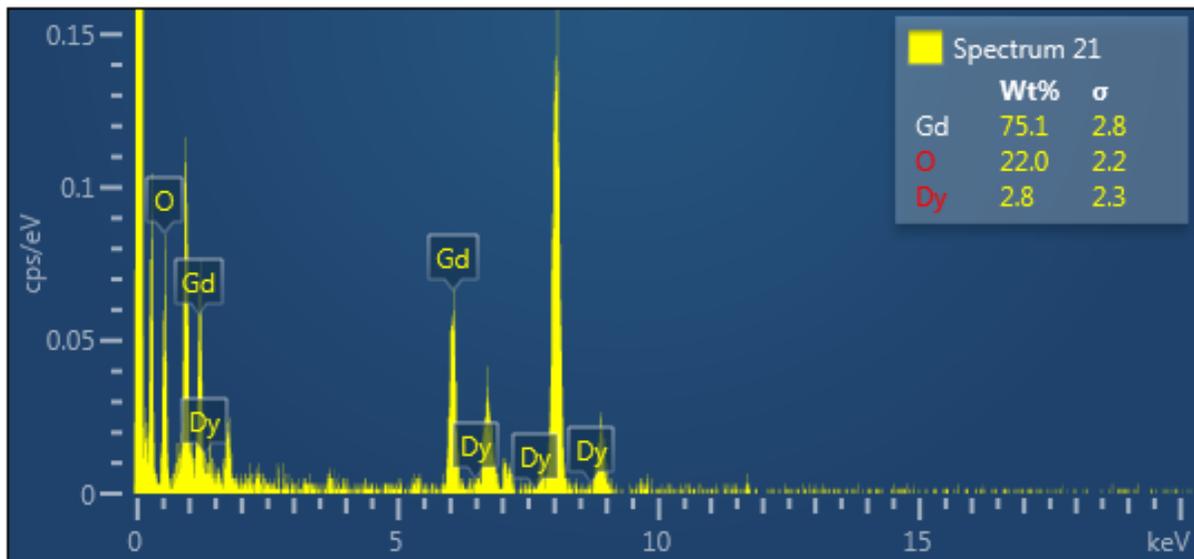
**S6.** Espectroscopia de emisión en dispersión acuosa



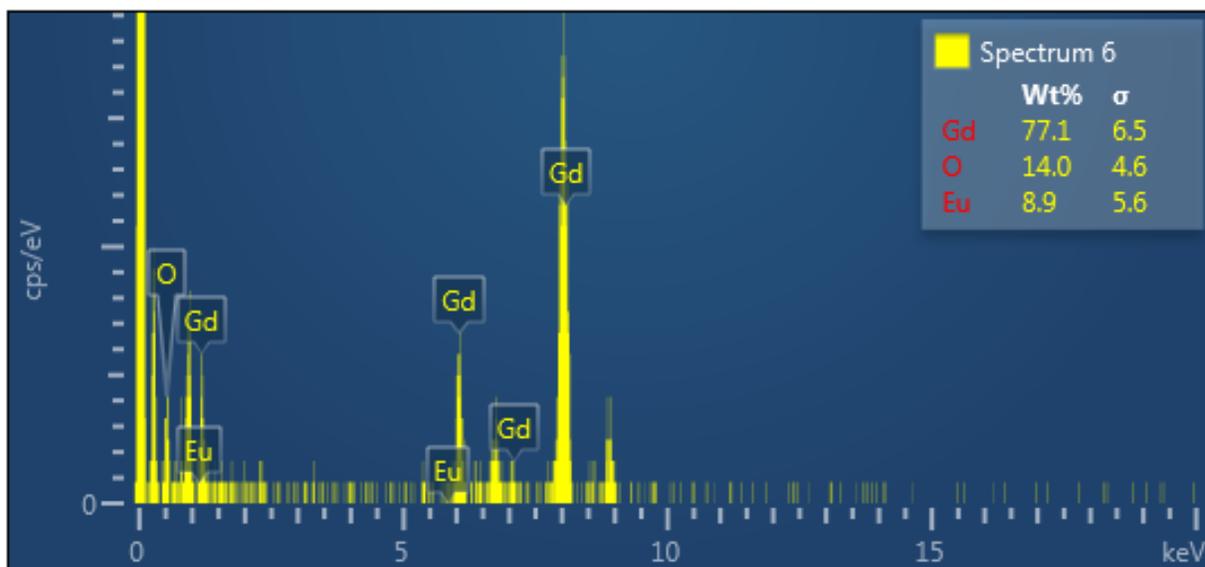
**S6.** Espectros de emisión en dispersión acuosa de las nanopartículas de óxido de gadolinio dopado con lantánidos **a)**  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$ , **b)**  $\text{Dy@Gd}_2\text{O}_3$  y **c)**  $\text{Sm@Gd}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del dopante.

**S7.** Espectros de EDS de las NPs de  $\text{Eu@Gd}_2\text{O}_3$  (5%) y  $\text{Dy@Gd}_2\text{O}_3$  (1%)

a)



b)



S7. Espectros EDS para **a)** las NPs de Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) y **b)** Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%).

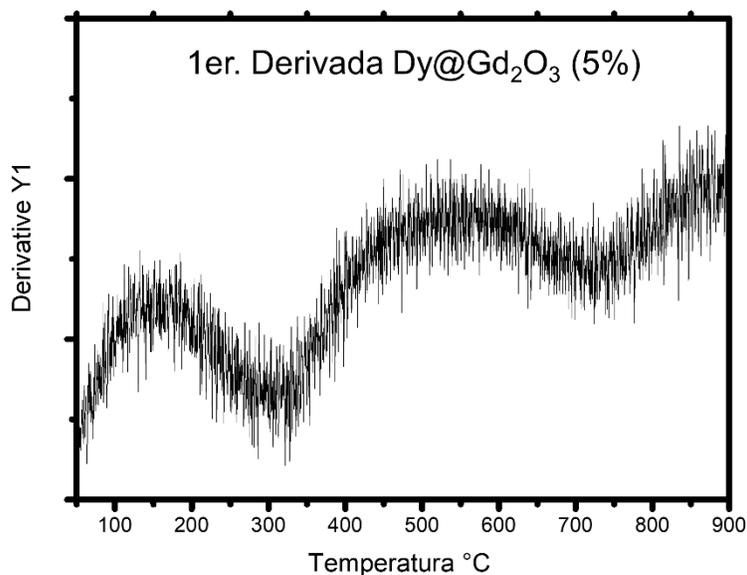
Tabla S8. Composición atómica para Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1%.

Element ▾	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	2.020	Theoretical	1.00	22.04	2.21	73.56
Gd	L series	2.111	Theoretical	1.00	75.12	2.79	25.51
Dy	L series	2.121	Theoretical	1.00	2.84	2.29	0.93
Total					100.00		100.00

**Tabla S9.** Composición atómica para Eu@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5%

Element ▾	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	2.020	Theoretical	1.00	14.02	4.60	61.50
Eu	L series	2.068	Theoretical	1.00	8.89	5.56	4.10
Gd	L series	2.111	Theoretical	1.00	77.09	6.54	34.40
Total					100.00		100.00

### S10. Análisis Termogravimétrico TGA (DSC)



**S10.** Primera derivada (DSC) del termograma (TGA) para las nanopartículas dopadas con Dy (Dy@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs al 5%) (ver Figura 8 b).

## Referencias

- 1 B. J. Clapsaddle, B. Neumann, A. Wittstock, D. W. Sprehn, A. E. Gash, J. H. Satcher, R. L. Simpson and M. Bäumer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **64**, 381–389.
- 2 R. B. Sekar and A. Periasamy, *J. Cell Biol.*, 2003, **160**, 629–633.
- 3 W. Xu, B. A. Bony, C. R. Kim, J. S. Baeck, Y. Chang, J. E. Bae, K. S. Chae, T. J. Kim and G. H. Lee, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1–10.
- 4 Q. Zhang, S. O'brien and J. Grimm, *Nanotheranostics*, 2022, **6**, 184–194.
- 5 J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 53–61.
- 6 A. Palasz and P. Czekaj, *Acta Biochim. Pol.*, 2000, **47**, 1107–1114.
- 7 M. Y. Ahmad, H. Yue, T. Tegafaw, S. Liu, S. L. Ho, G. H. Lee, S. W. Nam and Y. Chang, *Pharmaceutics*, , DOI:10.3390/pharmaceutics13111890.
- 8 M. G. T. and J. F. S. Wager and S. R Benjamin, *Bone*, 2011, **23**, 1–7.
- 9 B. Ortega-Berlanga, L. Betancourt-Mendiola, C. del Angel-Olarte, L. Hernández-Adame, S. Rosales-Mendoza and G. Palestino, *Crystals*, 2021, **11**, 1094.
- 10 S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2006.
- 11 S. C. Bart, *Inorg. Chem.*, 2023, **62**, 3713–3714.
- 12 V. P. Jean-Claude Bünzli, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1st Editio.
- 13 H. Wang and T. Nann, in *Upconverting Nanoparticles*, 2010, vol. 7, pp. 115–132.
- 14 S. Da Jiang, B. W. Wang and S. Gao, *Struct. Bond.*, 2014, **164**, 111–142.
- 15 P. A. Tanner, W. Thor, Y. Zhang and K. L. Wong, *J. Phys. Chem. A*, 2022, **126**, 7418–7431.
- 16 Cornelis Reinder Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag, 2008.
- 17 K. J. Fujimoto, *Front. Mol. Biosci.*, , DOI:10.3389/fmolb.2021.752700.
- 18 E. Šimková and D. Staněk, *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, **13**, 14929–14945.
- 19 A. R. Lee, C. S. Enos and A. G. Brenton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1991, **104**, 49–62.
- 20 Y. HASEGAWA, Y. WADA and S. YANAGIDA, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2004, **5**, 183–202.
- 21 C. Doffek, N. Alzakhem, C. Bischof, J. Wahsner, T. Güden-Silber, J. Lügger, C. Platas-Iglesias and M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16413–16423.
- 22 G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson and J. L. Hutchison, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **215**, 179–182.
- 23 W. O. Gordon, J. A. Carter and B. M. Tissue, *J. Lumin.*, 2004, **108**, 339–342.
- 24 G. Boopathi, S. G. Raj, G. R. Kumar and R. Mohan, *Procedia Mater. Sci.*, 2014, **6**, 1436–1443.
- 25 D. Redfield, *Phys. Rev.*, 1963, **130**, 914–915.
- 26 R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*, John Wiley & Sons, 2008.
- 27 J. B. Kaper, J. P. Nataro and H. L. T. Mobley, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2004, **2**, 123–140.

- 28 P. S. Lee and K. H. Lee, *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, **84**, 801–814.
- 29 G. L. Rosano and E. A. Ceccarelli, *Front. Microbiol.*, , DOI:10.3389/fmicb.2014.00172.
- 30 P. A. Tanner, *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and Nanomaterials*, John Wiley and Sons, first edit., 2014, vol. 145.
- 31 G. Boopathi, S. Gokul Raj, G. Ramesh Kumar, R. Mohan and S. Mohan, *Indian J. Phys.*, 2018, **92**, 715–724.
- 32 M. Luo, L. Xu, J. Xia, H. Zhao, Y. Du and B. Lei, *Mater. Lett.*, 2020, **265**, 127375.
- 33 S. Gai, P. Yang, D. Wang, C. Li, N. Niu, F. He and X. Li, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5480.
- 34 A. Raghunath and E. Perumal, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 2017, **49**, 137–152.
- 35 M. Jayasimhadri, B. V. Ratnam, K. Jang, H. S. Lee, B. Chen, S.-S. Yi, J.-H. Jeong and L. Rama Moorthy, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2011, **8**, 709–717.
- 36 T. R. Jeena, A. Moses Ezhil Raj and M. Bououdina, *Mater. Res. Express*, 2017, **4**, 025019.
- 37 L. PENG, T. HAN, H. CHEN and T. ZHANG, *J. Rare Earths*, 2013, **31**, 235–240.
- 38 Y. Liu, G. Liu, J. Wang, X. Dong and W. Yu, *J. Alloys Compd.*, 2015, **649**, 96–103.
- 39 G. Boopathi, S. Gokul Raj, G. Ramesh Kumar, R. Mohan and S. Mohan, *Indian J. Phys.*, 2018, **92**, 715–724.
- 40 S. Kumar, R. Prakash and V. Singh, *Rev. Adv. Sci. Eng.*, 2015, **4**, 247–257.
- 41 L. Liu, E. Ma, R. Li, G. Liu and X. Chen, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 015403.
- 42 A. Z. M. Al-Juboori, *Phys. Scr.*, , DOI:10.1088/0031-8949/2013/T157/014004.
- 43 S. Sakka, in *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, 2013, pp. 883–910.
- 44 E. Beaurepaire, D. Giaume, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Casanova, E. Auksorius, J.-L. Martin, K. Lahlil, T. Gacoin, J.-P. Boilot and A. Alexandrou, *Nanobiophotonics Biomed. Appl. II*, 2005, **5705**, 192.
- 45 M. Nichkova, D. Dosev, R. Perron, S. J. Gee, B. D. Hammock and I. M. Kennedy, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 631–637.
- 46 D. H. Chavez, K. Juarez-Moreno and G. A. Hirata, *Nanobiomedicine*, 2016, **3**, 1.
- 47 S. Lechevallier, P. Hammer, J. M. A. Caiut, S. Mazeres, R. Mauricot, M. Verelst, H. Dexpert, S. J. L. Ribeiro and J. Dexpert-Ghys, *Langmuir*, 2012, **28**, 3962–3971.
- 48 S. B. Medina-Tato, E. Armenta-Jaime, N. Bélanger-Desmarais, V. F. Ruiz-Ruiz, J. P. Harris, C. Reber and S. E. Castillo-Blum, *J. Phys. Chem. Solids*, 2023, **172**, 111048.
- 49 M. Ozawa, R. Onoe and H. Kato, *J. Alloys Compd.*, 2006, **408–412**, 556–559.
- 50 T. Ungár, *Scr. Mater.*, 2004, **51**, 777–781.
- 51 F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press, 2008.
- 52 J.-K. Yang and H.-H. Park, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **244**, 293–296.

- 53 M. Ou, V. Mauchamp, B. Mutelet, T. Epicier, J. C. Le Bosse, S. Roux, O. Tillement and P. Perriat, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4038–4041.
- 54 L. Petit, A. Svane, Z. Szotek and W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 205118.
- 55 P. Bhalla, G. Vignale and H. Rostami, *Phys. Rev. B*, 2022, **105**, 125407.
- 56 A. B. Altman, J. I. Pacold, J. Wang, W. W. Lukens and S. G. Minasian, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 9948–9961.
- 57 K. Ugendar, V. Hari Babu, V. Raghavendra Reddy and G. Markaneyulu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, **484**, 291–297.
- 58 J. B. Goedkoop, *X-ray dichroism of rare earth materials*, .
- 59 S. G. Minasian, E. R. Batista, C. H. Booth, D. L. Clark, J. M. Keith, S. A. Kozimor, W. W. Lukens, R. L. Martin, D. K. Shuh, S. C. E. Stieber, T. Tyliczszak and X. Wen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 18052–18064.
- 60 M. W. Löble, J. M. Keith, A. B. Altman, S. C. E. Stieber, E. R. Batista, K. S. Boland, S. D. Conradson, D. L. Clark, J. Lezama Pacheco, S. A. Kozimor, R. L. Martin, S. G. Minasian, A. C. Olson, B. L. Scott, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, M. P. Wilkerson and R. A. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2506–2523.
- 61 B. K. Teo, *EXAFS: Basic principles and Data Analysis*, Springer- Verlag, Heidelberg, 1986, vol. 9.
- 62 S. Calvin, *XAFS for Everyone*, Taylor & Francis, 2013.
- 63 Thompson, A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams and H. Winick, *Lawrence Berkeley Natl. Lab.*, 2009, 176.
- 64 T. V. Perevalov, A. E. Dolbak, V. A. Shvets, V. A. Gritsenko, T. I. Asanova and S. B. Erenburg, *EPJ Appl. Phys.*, 2014, **65**, 3–6.
- 65 T. Alammar, J. Cybinska, P. S. Campbell and A.-V. Mudring, *J. Lumin.*, 2016, **169**, 587–593.
- 66 T. V. Perevalov, A. E. Dolbak, V. A. Shvets, V. A. Gritsenko, T. I. Asanova and S. B. Erenburg, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2014, **65**, 10702.
- 67 A. F. Zatsepin, Y. A. Kuznetsova, M. A. Mashkovtsev and V. N. Rychkov, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018, **292**, 012047.
- 68 Y. A. Kuznetsova and A. F. Zatsepin, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2017, **917**, 062001.
- 69 S. Mukherjee, S. N. Katea, E. M. Rodrigues, C. U. Segre, E. Hemmer, P. Broqvist, H. Rensmo and G. Westin, *Small*, 2023, **19**, 2203331.
- 70 P. Dorenbos, *J. Alloys Compd.*, 2009, **488**, 568–573.
- 71 D. Jia, L. Lu and W. . Yen, *Opt. Commun.*, 2002, **212**, 97–100.
- 72 R. Gillen, S. J. Clark and J. Robertson, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **87**, 1–6.
- 73 R. K. Tamrakar, D. P. Bisen and N. Brahme, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2014, **7**, 550–559.
- 74 N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S. C. Sharma, D. V. Sunitha, C. Shivakumara and R. P. S. Chakradhar, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2012, **96**, 532–540.
- 75 C. G. Hu, H. Liu, W. T. Dong, Y. Y. Zhang, G. Bao, C. S. Lao and Z. L.

- Wang, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 470–474.
- 76 N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, N. Yaiphaba, S. D. Singh and R. K. Vatsa, *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, 0–7.
- 77 L. Wu, Y. Fang, W. Zuo, J. Wang, J. Wang, S. Wang, Z. Cui, W. Fang, H.-L. Sun, Y. Li and X. Chen, *JACS Au*, 2022, **2**, 853–864.
- 78 W. Tang, Q. Guo, K. Su, H. Liu, Y. Zhang, L. Mei and L. Liao, *Materials (Basel)*, 2022, **15**, 2177.
- 79 A. Z. M. Al-Juboori, *Phys. Scr.*, 2013, **T157**, 014004.
- 80 W. O. Gordon, J. A. Carter and B. M. Tissue, *J. Lumin.*, 2004, **108**, 339–342.
- 81 F. Tanaka and S. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2044–2046.
- 82 A. Galdámez-Martinez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis and A. Dutt, *Nanomaterials*, 2020, **10**, 857.
- 83 S. K. Vashist, E. Lam, S. Hrapovic, K. B. Male and J. H. T. Luong, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11083–11130.
- 84 M. Retegan, 2019.