

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DETERMINACIÓN DEL
RENDIMIENTO CUÁNTICO DE PUNTOS CUÁNTICOS COMERCIALES**

SILVIA NATHALIA CONTRERAS ORTIZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DETERMINACIÓN DEL
RENDIMIENTO CUÁNTICO DE PUNTOS CUÁNTICOS COMERCIALES**

SILVIA NATHALIA CONTRERAS ORTIZ

Trabajo de grado para optar el título de Química

DIRECTOR:
ENRIQUE MEJÍA-OSPINO, Ph.D

CODIRECTOR:
RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ, Físico-matemático, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014

DEDICATORIA

*A mis padres, Eduardo y Martha,
que con dedicación y esfuerzo me hicieron una mejor mujer.
Esto es por ustedes y para ustedes.*

*A mis hermanas Sonia y Susana,
Que han sido mi mayor orgullo y mi ejemplo a seguir.*

*A David, mi mejor amigo,
mi complice, mi polo a tierra
y mi inspiración.*

Nathalia

AGRADECIMIENTOS

Como autora de este trabajo quiero expresar mi más sincera gratitud a:

El profesor Enrique Mejía, por brindarme la oportunidad de trabajar en el grupo, por su apoyo, paciencia y orientación.

A mis padres, Eduardo y Martha, por guiarme hacia el mejor camino y estar siempre ahí, sin ustedes esto no habría sido posible.

A mis hermanas, Sonia y Susana, que me han apoyado en todo momento y me han dado el mejor ejemplo.

A las princesas, Anna Lucia y María Paula, que me llenan de ternura y de ilusión.

A David, que con su amor y paciencia me ha enseñado a no tener miedo y seguir adelante.

A los compañeros LEAM, que de una u otra forma colaboraron en este trabajo y me hicieron sentir a gusto en el grupo.

A todas las personas que contribuyeron en este logro.

A todos, mil gracias.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
1. REVISIÓN DE LA LITERATURA	18
1.1 PUNTOS CUÁNTICOS.....	18
1.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).....	19
1.2.1 Generalidades.....	19
1.2.2 Variables que afectan la absorción.....	20
1.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.....	20
1.3.1 Fenómenos de fluorescencia.....	21
1.3.2 Procesos de desactivación de la fluorescencia.....	23
1.3.2.1 Relajación vibracional.....	23
1.3.2.2 Conversión interna.....	23
1.3.2.3 Conversión externa.....	23
1.3.2.4 Cruce entre sistemas.....	24
1.3.3 Espectroscopia de fluorescencia sincrónica.....	24
1.3.4 Variables que afectan la fluorescencia.....	25
1.3.4.1 Temperatura.....	26
1.3.4.2 Solvente.....	26

1.3.4.3	pH.....	26
1.3.3.4	Oxígeno disuelto.	26
1.4	RENDIMIENTO CUÁNTICO.	26
1.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN.	27
1.5.1	Excitación de los espectros Raman.	27
2.	METODOLOGÍA.....	29
2.1.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.	29
2.2	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	30
2.2.1	Instrumentación.....	30
2.2.2	Determinación experimental del máximo de absorción UV-Vis de los puntos cuánticos.	31
2.3	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.....	31
2.3.1	Instrumentación.....	31
2.3.1	Determinación experimental del máximo de emisión y excitación de los puntos cuánticos.	32
2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.	32
2.4.1	Instrumentación.....	32
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1	Solución patrón de sulfato de quinina.	34
3.1.1	Determinación del máximo de absorción.....	34
3.1.2	Determinación de la fluorescencia.....	34
3.2	Solución acuosa de CdTe.	36

3.2.1	Determinación del máximo de absorción.....	36
3.2.2	Determinación de la fluorescencia.	37
3.3.1	Determinación del máximo de absorción.....	40
3.3.2	Determinación de la fluorescencia.....	41
3.2.3	Determinación del rendimiento cuántico.....	44
3.4	Caracterización por espectroscopía RAMAN.....	45
3.4.1	CdSe/ZnS.....	45
3.4.2	Espectro Raman CdTe.....	46
4	CONCLUSIONES.....	48
5	RECOMENDACIONES.....	49
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
	BIBLIOGRAFÍA.....	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág
FIGURA 1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE NÚCLEO/CORTEZA DE UN PUNTO CUÁNTICO: CDSE/ZNS	19
FIGURA 2. ESQUEMA DE UN EQUIPO INSTRUMENTAL DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	21
FIGURA 3. DIAGRAMA DE ENERGÍA EN UN SISTEMA FOTOLUMINISCENTE	22
FIGURA 4. DIAGRAMA JABLONSKI QUE EXPLICA EL BARRIDO DE FLUORESCENCIA SINCRÓNICA	25
FIGURA 5. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA	29
FIGURA 6. PUNTOS CUÁNTICOS EN SU RECIPIENTE ORIGINAL DE COMPRA Y EN LAS MUESTRAS PREPARADAS.	30
FIGURA 7. ESPECTROFOTÓMETRO ULTRAVIOLETA-VISIBLE UV-2401PC.	30
FIGURA 8. ESPECTROFOTÓMETRO DE FLUORESCENCIA QM-40	31
FIGURA 9. EQUIPO RAMAN LABRAM HR EVOLUTION	32
FIGURA 10. ESPECTRO UV-VIS DEL SULFATO DE QUININA $1,25 \times 10^{-4}$ M EN H_2SO_4 0,1N.	34
FIGURA 11. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL SULFATO DE QUININA $1,25 \times 10^{-4}$ M EN H_2SO_4 0,1N	35
FIGURA 12. ESPECTRO DE EXCITACIÓN DEL SQ $1,25 \times 10^{-4}$ M EN H_2SO_4 0,1N.	35
FIGURA 13. ESPECTRO SINCRÓNICO DEL SQ $1,25 \times 10^{-4}$ M EN H_2SO_4 0,1N.	36
FIGURA 14. ESPECTRO UV-VIS DE CDTE EN SOLUCIÓN ACUOSA DE CONCENTRACIÓN 100PPM.	36

FIGURA 15. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL CDTE 100PPM EN COLOR AMARILLO Y 40PPM EN COLOR VERDE	37
FIGURA 16. ESPECTRO DE EXCITACIÓN DE CDTE 100PPM EN COLOR AZUL Y ROJO, Y 40PPM EN COLOR VERDE.	38
FIGURA 17. ESPECTRO SINCRÓNICO DE CDTE 100 PPM EN COLOR ROJO Y 40PPM EN COLOR VIOLETA.	39
FIGURA 18. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DEL CDTE CON FUENTE DE EXCITACIÓN UN LÁSER DE LONGITUD DE ONDA DE 473NM.	39
FIGURA 19. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DEL SEGUNDO ARMÓNICO DEL CDTE	40
FIGURA 20. ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VIS DEL CDSE/ZNS EN N-HEXANO DE CONCENTRACIÓN 40PPM.	40
FIGURA 21. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL CDSE/ZNS 40PPM EN COLOR VIOLETA Y 20PPM EN COLO VERDE	41
FIGURA 22. ESPECTRO DE EXCITACIÓN DEL CDSE/ZNS 40PPM EN COLOR ROJO Y 20PPM EN COLOR VERDE.	41
FIGURA 23. ESPECTRO SINCRÓNICO DEL CDSE/ZNS 40PPM EN COLOR ROJO Y 20PPM EN COLOR CELESTE.	42
FIGURA 24. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DEL CDSE/ZNS CON FUENTE DE EXCITACIÓN UN LÁSER DE LONGITUD DE ONDA DE 473NM.	42
FIGURA 25. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DEL SEGUNDO ARMÓNICO DEL CDSE/ZNS.	43
FIGURA 26. ESPECTRO RAMAN DEL CDSE/ZNS	45
FIGURA 27. ESPECTRO DE CORRIMIENTOS RAMAN DEL CDSE/ZNS	46
FIGURA 28. ESPECTRO RAMAN DEL CDTE	47
FIGURA 29. ESPECTRO DE CORRIMIENTOS RAMAN DEL CDTE	47

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. CONDICIONES RAMAN	33
TABLA 2. RESUMEN DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA CADA MUESTRA Y PATRÓN DE REFERENCIA.	44
TABLA 3. CORRIMIENTOS DE STOKE	45

ABREVIATURAS

QDs	Quantum dots. Puntos cuánticos.
CdTe	Telurio de cadmio.
CdSe	Selenuro de cadmio.
UV-Vis	Ultravioleta visible.
SFS	Synchronous fluorescence scan. Escaneo de fluorescencia sincrónico.
SQ	Sulfato de quinina.
IR	infrarrojo(a).

RESUMEN

Título: Caracterización espectroscópica y determinación del rendimiento cuántico de puntos cuánticos comerciales*

Autor: Contreras Ortiz, Silvia Nathalia**

Palabras Clave: *Puntos cuánticos, CdTe, CdSe/ZnS, rendimiento cuántico, fluorescencia*

Contenido

La caracterización de dos tipos de puntos cuánticos, uno hidrofílico y otro hidrofóbico, a su vez, uno con estructura corteza/núcleo y otro con núcleo expuesto, se realizó por técnicas espectroscópicas como los son ultravioleta visible, fluorescencia y Raman. Con los resultados de estas pruebas se logra determinar el rendimiento cuántico de estos puntos utilizando el sulfato de quinina como patrón. Esta sal es muy utilizada para la determinación de rendimientos cuánticos, ya que es bastante estable y tiene un rendimiento del 56%. Para la excitación del CdTe se usó una longitud de onda de 549 nm y para el CdSe/ZnS una longitud de onda de 527 nm. Los resultados indican que el CdSe/ZnS tiene una mayor fluorescencia y un mayor rendimiento (49%) que el CdTe (46%). Con el análisis Raman se logran caracterizar estos puntos cuánticos y corroborar los resultados de fluorescencia. Los resultados obtenidos muestran que los puntos cuánticos tienen un muy buen comportamiento fluorescente, lo que nos puede llevar en un futuro como reemplazo de los colorantes, con la diferencia que los puntos cuánticos tienen una menor toxicidad que ciertos colorantes como es el caso de la rodamina. En este trabajo se muestran diferentes formas de hallar la emisión de una sustancia, como lo es por medio del espectro fluorescente, sincrónico y Raman.

*Proyecto de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de química. Director Enrique Mejía-Ospino. Codirector Rafael Cabanzo

ABSTRACT

Title: Spectroscopy characterization and quantum yield determination of quantum dots

Author: Contreras Ortiz, Silvia Nathalia

Keywords: quantum dots, CdTe, CdSe/ZnS, quantum yield, fluorescence.

Content

The characterization to two kinds of quantum dots, a hidrofílic and hidrofóbic, alike, a quantum dots with core/shell and core, was done by spectroscopy techniques as UV-Vis, fluorescence and Raman. With these tests, we can determine the quantum yield in these quantum dots using the quinine sulfate as pattern. This salt is common for quantum yield determines, because it's very stable and its quantum yield is 56%. For the CdTe excitation, we used a wavelength of 549nm and for the CdSe/ZnS excitation was 527nm. The results show that CdSe/ZnS (49%) has better fluorescence and better quantum yield than the CdTe (46%). With the Raman analysis, we can characterize these quantum dots and confirm the fluorescence results. The results show that the quantum dots have a good behavior fluorescent, so this property will be used to replacement to the dyes, with the different that the quantum dots are less toxic than some dyes like the rodamina. In this work show different kind of technical to find the quantum dots' emission: fluorescence spectrum, synchronous spectrum and raman spectrum.

*Proyecto de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de química. Director Enrique Mejía-Ospino. Codirector Rafael Cabanzo

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años, los puntos cuánticos (QDs) semiconductores han atraído un amplio interés como materiales luminiscentes muy versátiles debido a sus múltiples ventajas como lo es la estrecha banda de fluorescencia causada por la distribución del tamaño de las partículas, altos rendimientos cuánticos, estabilidad al calor y a la exposición de la luz, encontrando numerosas aplicaciones en campos que van desde la fotónica hasta la biotecnología (1). Los QDs se componen de unos pocos cientos a varios miles de átomos, y el tamaño varía entre 1nm y 20nm, aunque los puntos cuánticos comerciales empleados en esta investigación varían entre los 2 y 7 nm (2). Mediante la variación de su tamaño, la longitud de onda de emisión puede ubicarse en el espectro visible o infrarrojo cercano (3).

El componente principal de estas partículas es por lo general seleniuro de cadmio (CdSe), pero también se utilizan otros semiconductores como el telururo de cadmio (CdTe) y el óxido de zinc (ZnO) que pueden mostrar fluorescencia intensa. Las propiedades ópticas de los QDs pueden ser modeladas o predichas a partir del modelo de la partícula en una caja. La absorción de la luz resulta en la creación de un par electrón-agujero y la combinación de esta pareja puede dar lugar a emisiones. La energía del estado excitado disminuye a medida que aumenta el tamaño de la partícula. La energía del estado excitado también depende del material del QD (4).

La eficiencia del mecanismo de fluorescencia se mide a través del rendimiento cuántico. Éste rendimiento se define como la relación del número de fotones emitidos dividido por el número de fotones absorbidos (3).

Como ya se mencionó anteriormente, los QDs tienen amplias ramas de investigación, lo que lo han hecho en los últimos años, un objetivo para nuevos proyectos y aplicaciones. Por esta razón, el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) ha tomado la iniciativa de analizar y caracterizar los principales puntos cuánticos comerciales, con el fin de abrir nuevas puertas a la investigación buscando nuevas aplicaciones y mejorar las condiciones para una nueva ruta de síntesis.

Para la caracterización y determinación del rendimiento cuántico de los QDs, se han utilizado diferentes técnicas, como la absorción por radiación UV-Vis, espectroscopía de fluorescencia, difracción de rayos X, técnica de microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y espectroscopía *RAMAN*. En este trabajo se van a emplear las técnicas de espectroscopía UV-Vis, fluorescencia y *RAMAN* como opción para su caracterización y posterior determinación del rendimiento cuántico.

1. REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1 PUNTOS CUÁNTICOS.

Los puntos cuánticos (QDs por sus siglas en inglés, quantum dots) son nanopartículas cuya envolvente oscila entre los 2 y 20nm de diámetro, constan de unos cientos o pocos miles de átomos en cada partícula. Los QDs se pueden sintetizar de diferentes materiales, los más comunes son los materiales semiconductores binarios presentes en los periodos II-VI, como lo son el sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe), telurio de cadmio (CdTe), entre otros (5). Al estar conformados por un gran número de átomos en un tamaño tan reducido, los electrones que los componen están confinados y se mueven en un espacio muy pequeño (como ocurre en los átomos individuales). Por tal motivo, también se les conoce como átomos artificiales. Los QDs tienen características similares a los átomos individuales como lo es que sólo pueden absorber o emitir luz de una determinada longitud de onda, con la diferencia, que al variar el tamaño de los puntos cuánticos, se pueden seleccionar la longitud de onda de emisión y absorción (6).

Los QDs se ven como unos pequeños y simples objetos, pero en realidad son unas estructuras que vistas desde el lado atómico, revelan una gran complejidad (7). Son estructuras conjugadas complejas y multicapas. Algunos términos utilizados para describir la estructura de los puntos cuánticos son:

Núcleo: El centro o núcleo de los QDs es el que determina las propiedades ópticas de la estructura final. Estos materiales son sensibles a su entorno y generalmente no fluorescen.

Núcleo/corteza: Núcleo de nanocrystal con un recubrimiento de cristal inorgánico. Estos materiales pueden ser muy fluorescentes y estables.

Hidrosolubles: Los QDs con núcleo y corteza son hidrofílicos y solubles en agua y soluciones buffer biológicas. Se pueden encontrar comercialmente con un cubrimiento de un polímero hidrofílico.

Bioconjugados: Son puntos cuánticos hidrofílicos que están ligado a una molécula afín (8).

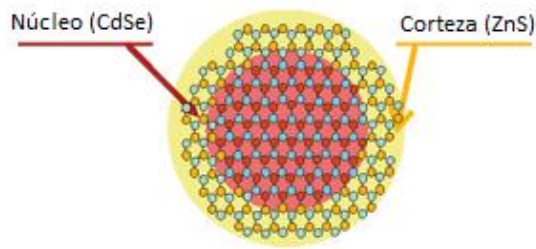


Figura 1. Estructura cristalina de núcleo/corteza de un punto cuántico: CdSe/ZnS

Gracias a sus características fluorescentes, se usan en diferentes aplicaciones, desde la medicina hasta la electrónica. Es posible incorporar o adherir un determinado punto cuántico o varios de éstos de distinto tamaño en un material, incluso a materiales biológicos, para que actúen como barrera de códigos o dispositivos de trazabilidad. Se usan en medicina, como herramienta de diagnóstico, sirviendo como marcadores luminiscentes y así detectar diferentes tipos de cáncer. También pueden ser inyectados en las células o adheridos a proteínas para facilitar la trazabilidad, etiquetar o identificar biomoléculas determinadas (9).

1.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).

1.2.1 Generalidades.

La espectroscopía de absorción molecular ultravioleta-visible está comprendida en la región de 100 a 780nm, en donde la región de 780 a 390nm corresponde a la zona visible, la comprendida entre 390 y 200nm al ultravioleta cercano, y la región entre 200 y 100 nm al ultravioleta lejano (10) . La espectroscopía UV-Vis se basa en la medida de la absorbancia de soluciones que se encuentran en celdas transparentes, generalmente de cuarzo, que tienen un camino óptico definido. Normalmente, la concentración de un analito está relacionada linealmente con la absorbancia (11).

La absorción de la radiación ultravioleta o visible por una especie química se puede considerar como un proceso de dos etapas, donde la primera consiste en una excitación electrónica, en donde la interacción entre una especie y un fotón produce una especie excitada electrónicamente. El tiempo que dura la especie excitada es relativamente corto (de 10^{-8} a 10^{-9} segundos) y su existencia se termina por un proceso de relajación, ya sea por conversión de la energía de excitación en calor o por la descomposición de la especie excitada para dar lugar

a nuevas especies. También se puede presentar fluorescencia o fosforescencia en el proceso de relajación (11).

La mayor probabilidad de determinar la absorción de un fotón de energía dada, es mediante la diferencia entre la configuración de energía basal de los orbitales moleculares y el siguiente nivel energético permitido en la configuración electrónica. Las dos transiciones electrónicas de baja energía comúnmente más observadas, son las de $n \rightarrow \pi^*$ y de $\pi \rightarrow \pi^*$ (donde * denota el estado excitado) (12).

Las transiciones electrónicas ya mencionadas, se presentan en forma de bandas anchas en los espectros UV-Vis. Esto es debido a la superposición de transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. Las bandas de absorción presentan unas principales características:

La intensidad de la banda de absorción se debe al valor máximo del coeficiente de absorción molar (ϵ). Cuando en una transición hay un gran cambio en la distribución de cargas ($\epsilon_{m\acute{a}x}$ del orden de 10^4), se producen absorciones intensas. Por el contrario, cuando las transiciones tienen un cambio pequeño en la distribución de cargas ($\epsilon_{m\acute{a}x} \leq 10^2$), se producen bandas de absorción débiles.

En el caso de la anchura de las bandas de absorción, dependen del número de componentes vibracionales y de su intensidad (13).

1.2.2 Variables que afectan la absorción.

Las variables que suelen intervenir en el espectro de absorción de una sustancia son: naturaleza del disolvente, pH de la disolución, temperatura, concentración de la disolución y la presencia de sustancias interferentes (11).

1.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.

En la espectrometría de fluorescencia, la intensidad de la fluorescencia es proporcional a la intensidad de la fuente de radiación. Para excitar la fluorescencia se usan diversas fuentes de UV continuas y láseres como fuentes de radiación monocromática (14).

Los espectros de fluorescencia se obtienen con el instrumental mostrado en la figura 2. En donde se tiene una fuente de luz en la región apropiada y con luz incidente monocromática o con monocromadores. La luz incidente llega a la

muestra después de pasar a través de un monocromador (si no se dispone de una fuente de luz monocromática). La muestra absorbe la luz y la remite en todas las direcciones a mayores longitudes de onda. La luminiscencia que sale de la muestra se mide bajo un ángulo, que no está en línea con el eje que conecta la fuente y la muestra, generalmente es de 90° . Si la luminiscencia de la muestra es proporcional al contenido de analito, se puede utilizar para cuantificarlo (15).

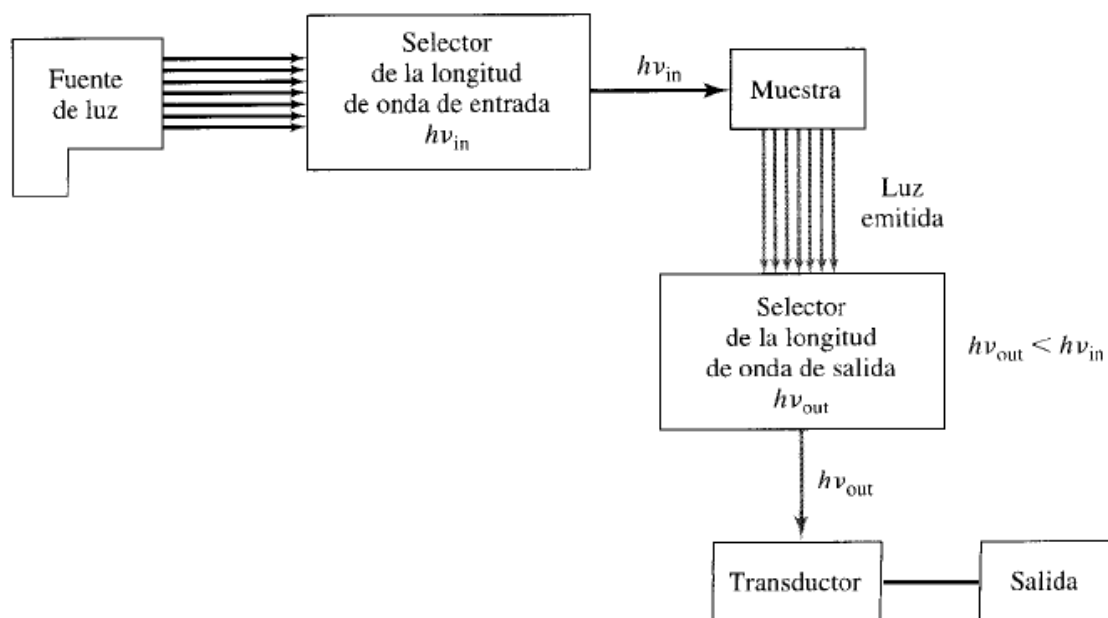


Figura 2. Esquema de un equipo instrumental de espectroscopía de fluorescencia (15)

1.3.1 Fenómenos de fluorescencia.

La luminiscencia es la emisión de luz desde una molécula que ha sido excitada previamente por la absorción de la radiación electromagnética. La luminiscencia se divide principalmente en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. Las especies excitadas liberan su exceso de energía relajándose a su estado fundamental (4). La fluorescencia se diferencia de la fosforescencia en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no conllevan un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia presenta una vida corta, cesando la luminiscencia casi inmediatamente. Por el contrario, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, lo que hace que la radiación se mantenga durante un tiempo fácilmente detectable, después de haber acabado la radiación (11). La liberación de energía ocurre con

la emisión de un fotón que corresponde a la diferencia de energía entre el estado excitado, nivel vibracional cero y un estado vibracional particular del estado electrónico fundamental (16).

Los procesos que se producen entre la absorción y la emisión de la luz, suelen ser ilustrados por el diagrama de Jablonski (figura 3). Este diagrama se usa a menudo como punto de partida para ilustrar diversos procesos moleculares que pueden ocurrir en estados excitados.

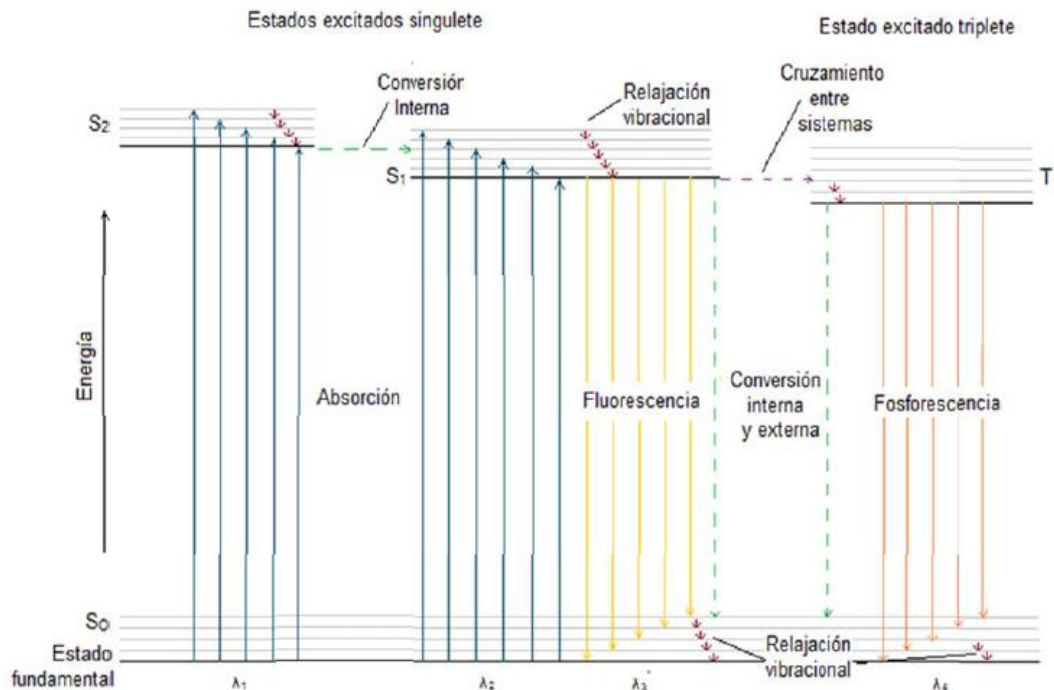


Figura 3. Diagrama de energía en un sistema fotoluminiscente (11)

La línea horizontal gruesa de la parte inferior de la figura 3 representa la energía del estado fundamental y estados electrónicos excitados de una molécula. Las líneas horizontales finas, son energías de estados vibrónicos (energías electrónicas más energías vibracionales). Como se puede ver en la figura, la excitación de esta molécula se puede producir por la absorción de radiación (11). El estudio del diagrama de Jablonski muestra que la energía de emisión es menor que la energía de absorción, por esta razón, la señal de emisión se observa a una longitud de onda mayor. La diferencia entre las longitudes de onda de absorción y emisión se conoce como corrimiento de Stokes o Stokes shift (17). La causa común del desplazamiento de Stokes es la rápida relajación vibracional en el estado excitado. Una forma de determinar los desplazamientos de Stokes, es

utilizando la ecuación 1, donde λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda de absorción y emisión respectivamente:

$$\Delta\nu = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 * \lambda_2} \quad (1)$$

1.3.2 Procesos de desactivación de la fluorescencia.

La fluorescencia de una sustancia puede verse afectada por la aparición de un tipo de fenómenos que pueden lograr disminuirla, estos fenómenos están en una constante competencia con la fluorescencia y se pueden notar en los espectros (18)

1.3.2.1 Relajación vibracional.

En la figura 3, se puede ver que una molécula se puede promover a cualquier nivel vibracional, sin embargo, cuando está en solución, el exceso de energía vibracional se pierde como consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del solvente, de las cuales resulta un proceso de transferencia de energía. Este proceso de relajación es tan rápido que el tiempo de vida media de una molécula excitada vibracionalmente es 10^{-12} segundos o menos. Esto quiere decir, que cuando hay fluorescencia en una solución, siempre se incluye una transición desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado, y como consecuencia, la banda de fluorescencia para una transición electrónica dada se desplaza hacia menores frecuencias o longitudes de onda más largas respecto a la banda de absorción (19).

1.3.2.2 Conversión interna.

La conversión interna describe procesos intermoleculares por los cuales la molécula pasa a un estado electrónico de menos energía sin emisión de radiación. Esta conversión interna es particularmente eficaz cuando dos niveles de energía electrónicos están suficientemente próximos para que haya un solapamiento de los niveles de energía vibracional y es normalmente más probable que la pérdida de energía por fluorescencia desde un estado excitado más alto (11).

1.3.2.3 Conversión externa.

En este proceso ocurre una interacción entre las moléculas excitadas y el solvente u otros solutos, por esto el nombre de conversión externa o amortiguación colisional. En estas relajaciones electrónicas hay transferencia de energía

acompañada de un aumento de temperatura en la solución, ya que el exceso de energía vibracional se pierde a causa de las colisiones que se presentan entre las moléculas excitadas y el solvente. Cuando hablamos del solvente no solo nos referimos a la sustancia que disuelve el analito, sino también a los alrededores que lo acompañan (4).

1.3.2.4 Cruce entre sistemas.

Este proceso es un poco más lento que los anteriores nombrados, durante éste proceso el espín de un electrón excitado se invierte y da como resultado un cambio en la multiplicidad de la molécula. Igual que en la conversión interna, la probabilidad de esta transición aumenta si los niveles vibracionales de los dos estados se solapan. El cruce entre sistemas es más común en moléculas que contienen átomos pesados como yodo y bromo, y la presencia de oxígeno molecular, que también contribuye a la disminución de la fluorescencia (11).

1.3.3 Espectroscopía de fluorescencia sincrónica.

En la fluorescencia convencional, el espectro de emisión se obtiene por un escaneo del monocromador de emisión a varias longitudes de onda (λ_{em}), a una longitud de onda específica de excitación (λ_{ex}), y un espectro de excitación se obtiene con un escaneo de diferentes longitudes de onda de excitación manteniendo una longitud de onda de emisión constante. La otra posibilidad, es realizar un escaneo con los dos monocromadores simultáneamente (de emisión y excitación), con lo que se obtiene un espectro de fluorescencia sincrónico (20).

En comparación con la fluorescencia convencional, la fluorescencia sincrónica (SFS) es una técnica de fluorescencia multidimensional que implica la exploración simultánea por los monocromadores de excitación y emisión, manteniendo un intervalo de longitud de onda constante entre la longitud de onda de excitación y la longitud de onda de emisión. Esta técnica no solo mantiene una buena sensibilidad, sino también simplifica los espectros de emisión, mejorando la selectividad y la resolución espectral (21).

Dependiendo la velocidad de escaneo, son posibles tres tipos de técnicas de SFS: Si la velocidad de escaneo es constante tanto en el monocromador de emisión como en el de excitación, se mantiene constante un intervalo de longitud de onda ($\Delta\lambda$), que es definido entre la longitud de onda de emisión y de excitación. Esta técnica es llamada SFS a longitud de onda constante, es de fácil manejo y muy empleada.

Cuando la longitud de onda de excitación y de emisión varían simultáneamente, manteniendo constante una diferencia de frecuencia ($\Delta\nu$), se conoce como SFS a energía constante.

Otra técnica consiste en variar simultáneamente las longitudes de onda de excitación y de emisión, pero a velocidades diferentes. Esta técnica se conoce como SFS de ángulo variable. La diferencia de velocidades permite la construcción de planos de ángulos entre los 45° y 90° al eje x de excitación a lo largo de todo el espectro (20).

Las principales características de la SFS son: el estrechamiento de la banda espectral, la simplificación de los espectros de emisión y la contracción del rango espectral (4).

Un espectro de excitación se obtiene mediante la excitación de las moléculas a todos los niveles posibles con longitudes de onda A_1, A_2, \dots , y se observa fluorescencia sólo en el máximo de emisión (figura 4). Para el SFS, se elige un intervalo de longitud de onda particular, de modo que sólo se observa una señal de fluorescencia cuando el $\Delta\lambda$ coincide en un intervalo entre la longitud de onda de absorción y emisión (20).

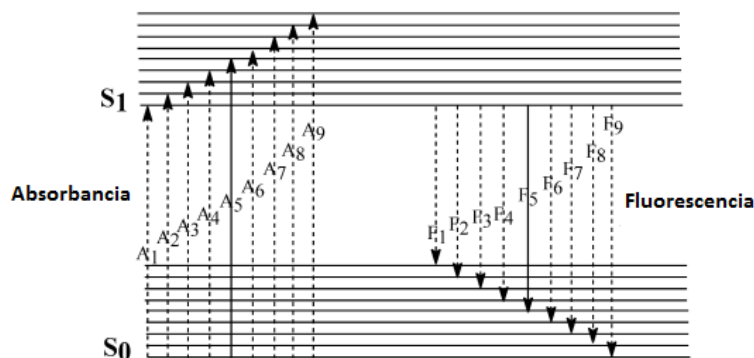


Figura 4. Diagrama Jablonski que explica el barrido de fluorescencia sincrónica (20)

1.3.4 Variables que afectan la fluorescencia.

La fluorescencia se ve afectada por diferentes variables, en donde la estructura molecular y el entorno químico son los factores que más influyen en una sustancia en el momento de identificar si fluoresce o no. A continuación se explican otro tipo de variables que también pueden afectar la fluorescencia.

1.3.4.1 Temperatura.

La fluorescencia es muy sensible a cambios de temperatura. Ésta disminuye al aumentar la temperatura, las bandas se hacen más estrechas debido a la excitación de los cromóforos en los estados vibracionales superiores del estado electrónico fundamental y la intensidad disminuye a causa del apagamiento térmico (22).

1.3.4.2 Solvente.

La introducción de un solvente está relacionada con la polaridad, constante dieléctrica y cambios en la polarizabilidad del medio que rodea la muestra. Los cambios de polaridad pueden crear efectos de corrimiento a mayor o menor longitud de onda. Estos corrimientos reciben el nombre de efecto batocrómico (corrimiento hacia el rojo) e hipsocrómico (corrimiento hacia el azul) (23).

1.3.4.3 pH.

Las variaciones de pH pueden afectar la fluorescencia si estas variaciones influyen en el estado de carga del fluoróforo. Tanto la longitud de onda como la intensidad de la emisión pueden ser diferentes para sus formas ionizadas y no ionizadas de un compuesto (23).

1.3.3.4 Oxígeno disuelto.

La presencia de oxígeno disuelto suele reducir la intensidad de la fluorescencia de una solución. Este efecto es debido al resultado de una oxidación de las especies fluorescentes inducida fotoquímicamente (23).

1.4 RENDIMIENTO CUÁNTICO.

El rendimiento cuántico, también conocido como eficiencia cuántica de fluorescencia, es la relación entre el número de moléculas que emiten respecto al número total de moléculas excitadas (24).

$$Q_0 = \frac{\text{número de fotones}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (2)$$

Desde hace más de 60 años ya se venía hablando del rendimiento cuántico. En 1951 Förster, científico alemán, comenzó a examinar el tema de la medición del rendimiento cuántico, este tratamiento ha sido la base en gran parte, de muchos trabajos posteriores (25).

El rendimiento cuántico se puede expresar en forma de:

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \cdot \frac{F \cdot A_{Std} \cdot n^2}{F_{Std} \cdot A \cdot n_{Std}^2} \quad (3)$$

Donde F y F_{Std} son las áreas bajo la curva de fluorescencia de la muestra y la referencia respectivamente; A y A_{Std} son las absorbancias de la muestra y la referencia y; n y n_{Std} los índices de refracción de la muestra y la referencia respectivamente (26).

1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Un espectroscopio Raman funciona de manera similar al espectrómetro de fluorescencia, pero con radiación de alta intensidad. Los espectros se representan como la intensidad de la luz reemitida frente a la energía en cm⁻¹. A pesar que las vibraciones que se obtienen en el espectro Raman provienen de frecuencias infrarrojas, el espectro se obtiene con luz visible (15).

C.V. Raman, un físico hindú, descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión (11).

Una ventaja importante de los espectros Raman con respecto a los de infrarrojo, se debe al hecho de que el agua no produce interferencia, por lo que es posible obtener espectros Raman en soluciones acuosas (27).

1.5.1 Excitación de los espectros Raman.

La espectroscopía Raman implica una colisión inelástica de un fotón con una molécula, con la transferencia de una parte de la energía del fotón a la molécula, resulta una excitación vibracional (28).

La radiación emitida puede ser de tres tipos: dispersión de Stokes, dispersión anti-Stokes y dispersión Rayleigh. La dispersión Rayleigh por tener una longitud de

onda que coincide con la fuente de excitación, es significativamente más intensa que las otras señales (11). Este efecto ocurre cuando la mayor parte de la luz que ha sido incidida sobre la muestra se ha dispersado sin cambios y su frecuencia es la misma antes y después de la colisión con la muestra.

La dispersión Stokes se encuentra en números de onda inferiores a las de la dispersión Rayleigh, en $218,31$ y 459 cm^{-1} , mientras que los picos anti-Stokes aparecen a números de onda superiores a los de la fuente, en $218,31$ y 459 cm^{-1} .

2. METODOLOGÍA

En la figura 5 se esquematiza la metodología del trabajo realizado. Se diferencian en dos colores diferentes según la muestra que se trabajó: en celeste el CdTe y en violeta el CdSe/ZnS.

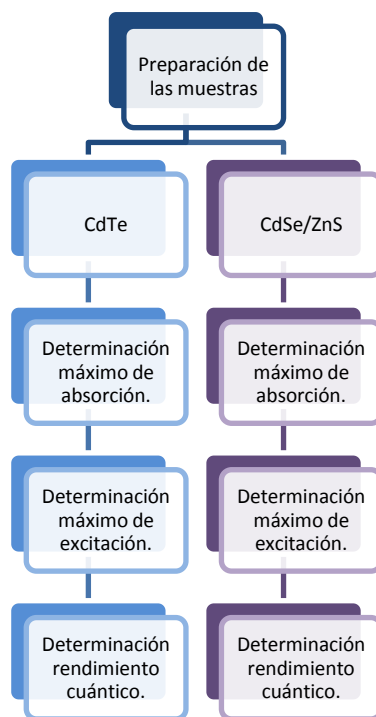


Figura 5. Esquema de la metodología

2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Los diferentes puntos cuánticos utilizados fueron pesados previamente en cantidades de aproximadamente 2,5mg y disueltos en agua y n-hexano, dependiendo su mayor solubilidad. Inicialmente se preparó una solución madre de 100 ppm, y apartir de ella, se realizó una dilución de 40ppm y en el caso del CdSe/ZnS, se necesitó hacer una dilución más a 20ppm.

El CdTe se disolvió en agua. En el caso del CdSe/ZnS por ser hidrofóbico, se usó un solvente apolar como lo es el n-hexano.

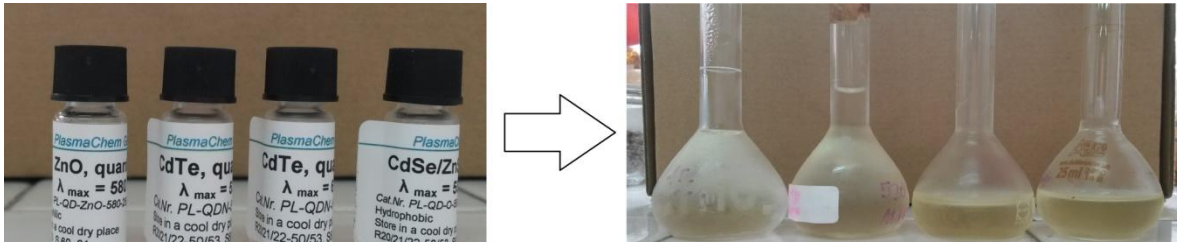


Figura 6. Puntos cuánticos en su recipiente original de compra y en las muestras preparadas.

2.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

2.2.1 Instrumentación.

Para la determinación de los espectros UV-Vis de cada una de las muestras, se utilizó el espectrofotómetro ultravioleta visible de doble haz disponible en la Universidad Industrial de Santander, marca Shimadzu Coporation, modelo UV-2401 PC. La fuente consta de dos lámparas: una de deuterio y otra de wolfradmio, y el detector es photomultiplier R-928.

Para determinar los máximos de absorción de cada una de las muestras, se realizó un barrido completo en la zona de 800-300nm, con monocromador de 190-900nm ± 0.2 nm y un paso de haz de 0,1nm, utilizando una celda de cuarzo de 10mm de ancho.

En la figura 7 se muestra el equipo empleado.



Figura 7. Espectrofotómetro ultravioleta-visible UV-2401PC.

2.2.2 Determinación experimental del máximo de absorción UV-Vis de los puntos cuánticos.

Para establecer la longitud de onda de excitación en espectroscopía de fluorescencia, es necesario determinar el espectro de absorción de la muestra en las condiciones y en el medio en que se va analizar (29).

La longitud de onda del máximo de absorción se usa como la longitud de onda de excitación y de esta manera determinar el espectro de emisión. Esta relación se puede hacer ya que la longitud de onda de excitación del espectro por lo general, es idéntica a la longitud de onda de absorción (4).

2.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.

2.3.1 Instrumentación.

Para la determinación del espectro de excitación, emisión y sincrónico se empleó un espectrofluorímetro marca *Photon Technology International (PTI)* modelo QM-40, con lámpara de xenón y detector photomultiplier 814, disponible en el laboratorio de instrumentación química de la Universidad Industrial de Santander. El software que controla el equipo, almacena los datos y ayuda en su análisis es FelixGX.

La muestra se agregó en una celda de cuarzo Starna con tapón, con camino óptico de 10mm y volumen nominal de 3,5mL. Para evitar cualquier tipo de contaminación cruzada, la celda se lavó antes del primer análisis y después de cada escaneo con Extran, abundante agua de grifo y agua tipo 1.



Figura 8. Espectrofotómetro de fluorescencia QM-40

2.3.1 Determinación experimental del máximo de emisión y excitación de los puntos cuánticos.

Para la obtención de los espectros de emisión, excitación y fluorescencia sincrónica, se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: ancho de rendijas de excitación y emisión de 0,25nm, tamaño de paso de 1nm y tiempo de integración 1 segundo.

Una vez que se conocen los máximos de absorción de cada una de las muestras, se establecen estos valores como la longitud de onda de excitación para la obtención del espectro de emisión, y se realiza un barrido en una zona mayor pero cercana de la longitud de onda de excitación.

Para el espectro de excitación, se necesita obtener el máximo de emisión que se determinó anteriormente, con la diferencia que la zona de barrido ya no va ser superior al máximo de emisión, sino inferior a éste valor.

Tanto la longitud de onda de excitación como de emisión son propias de cada muestra a analizar.

2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

2.4.1 Instrumentación.

Para la obtención de los espectros Raman se empleó un espectrómetro *LabRam HR Evolution* de la marca *Horiba Scientific*. Se utilizaron dos tipos de láseres, uno de 473nm (azul) y otro de 785nm (rojo). El detector es de tipo CCD (de sus siglas en inglés charge coupled device, dispositivo de carga acoplada) con detección de longitudes de onda del UV-Vis y el infrarrojo cercano. En la siguiente figura se muestra el equipo empleado.



Figura 9. Equipo Raman LabRam HR Evolution

2.4.2 Obtención de espectros Raman

En la toma de espectros Raman se utilizaron los parámetros registrados en la tabla 1. La longitud de onda del laser se escogió teniendo en cuenta la longitud de onda de absorción de cada una de las muestras, de tal manera que se tomara tanto una longitud de onda en donde absorbiera (para observar el espectro de fluorescencia) y una longitud de onda lejos del rango de absorbancia y de esta manera obtener el espectro Raman.

Las muestras utilizadas estaban en estado sólido, sin ningún tipo de solvente.

Tabla 1. Condiciones Raman

Muestra	número de figura	λ láser	Tiempo integración	Números de escan	Energía láser (mJ)	Ancho de rendija (μm)
CdTe	18	473	1	1	0,01	50
	19	473	3	10	0,1	50
	28	785	20	5	5	100
	29	785	3	15	25	50
CdSe/ZnS	24	473	1	1	0,01	100
	25	473	1	5	0,1	50
	27	785	3	15	25	100

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Solución patrón de sulfato de quinina.

3.1.1 Determinación del máximo de absorción.

El patrón de referencia que se usó fue el sulfato de quinina (SQ). Esta sal es muy utilizada como referencia para la determinación de fluorescencia en los cálculos de rendimiento cuántico. Fue preparada a una concentración de $1,25 \times 10^{-4}$ M con una solución de ácido sulfúrico 0.1 N.

Para determinar la absorbancia, se usó un rango de barrido de 800-300nm en el espectrofotómetro UV-Vis. El máximo de absorción ocurrió en 347nm

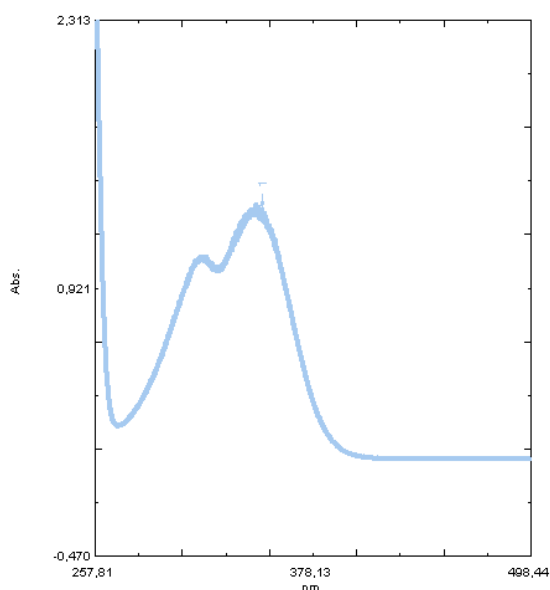


Figura 10. Espectro UV-Vis del sulfato de quinina $1,25 \times 10^{-4}$ M en H_2SO_4 0,1N.

3.1.2 Determinación de la fluorescencia.

Al realizar la determinación de la absorbancia del SQ, el espectro indica que su máxima absorción ocurre en 347nm, por ésta razón se tomó como longitud de onda de excitación 347nm y como rango de emisión 353-630nm. A pesar de tener el SQ en una solución muy diluida, la señal que se obtuvo fue bastante intensa. Lo que nos indica que este patrón es altamente fluorescente. Su máximo de emisión

ocurrió en 445nm con una intensidad cercana a $1,28 \times 10^4$ cps como se puede ver en la figura 11.

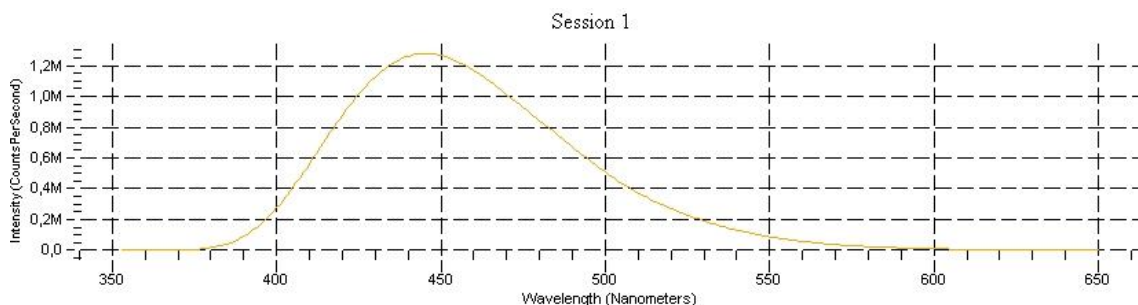


Figura 11. Espectro de emisión del sulfato de quinina $1,25 \times 10^{-4}$ M en H_2SO_4 0,1N

Al realizar la determinación del máximo de excitación, se utilizó la longitud de onda de máxima emisión (445nm) y el rango de excitación de 250-440nm, con esto se obtuvo el espectro de la figura 12, en donde se puede ver que el máximo de excitación ocurre en 359nm.

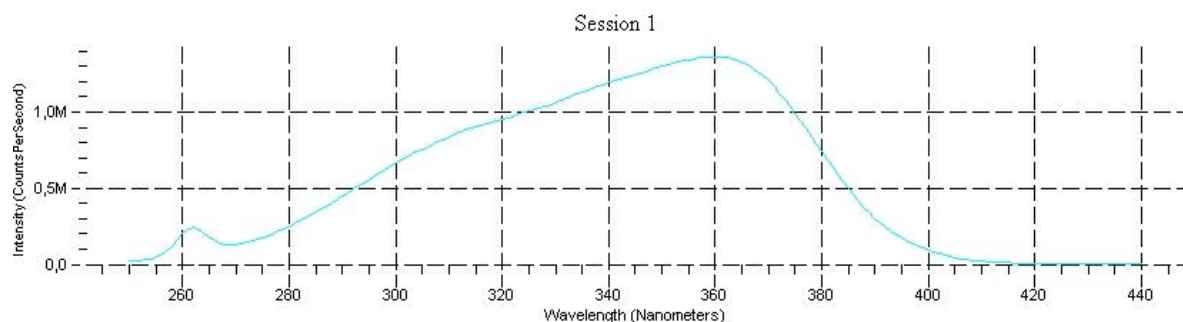


Figura 12. Espectro de excitación del SQ $1,25 \times 10^{-4}$ M en H_2SO_4 0,1N.

Para la determinación del espectro sincrónico se tuvieron en cuenta tanto el máximo de emisión como el máximo de excitación que fueron 445nm y 359nm respectivamente. El rango de emisión que se utilizó fue de 402-488nm y el rango de excitación fue de 316-402nm. El máximo que se obtuvo al relacionar la emisión con la excitación ocurrió en 446nm como lo muestra la figura 13:

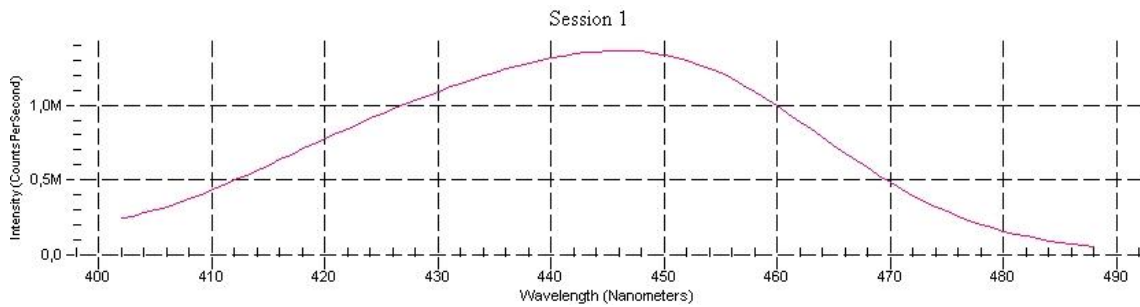


Figura 13. Espectro sincrónico del SQ $1,25 \times 10^{-4}$ M en H_2SO_4 0,1N.

Según la literatura el rendimiento cuántico del SQ es 0,546, lo que corresponde a un 54,6% (30) (31),

3.2 Solución acuosa de CdTe.

3.2.1 Determinación del máximo de absorción.

La muestra disuelta en agua y con concentración de 100ppm, obtuvo una banda bien definida en 505 nm al realizarse el análisis por ultravioleta-visible. La figura 14 muestra en detalle la formación de la banda del máximo de absorción al realizar un barrido de 800-300 nm.

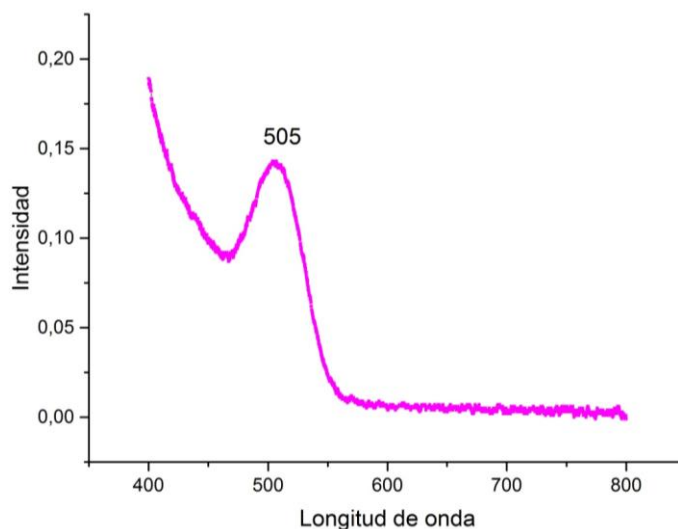


Figura 14. Espectro UV-Vis de CdTe en solución acuosa de concentración 100ppm.

3.2.2 Determinación de la fluorescencia.

Como se pudo comprobar en la figura 14, el máximo de absorción del CdTe es 505nm. Por esta razón, se tomó como longitud de onda de excitación 505nm y un intervalo de emisión de 510-620nm para determinar el espectro de emisión. Al realizar el barrido se obtuvo el espectro que se puede ver en la figura 15.

El máximo de emisión se presentó en 544nm con una intensidad de 27×10^3 cps (línea amarilla). Esta señal tan intensa indica que la muestra está muy concentrada, por lo tanto, se diluyó hasta una concentración de 40ppm y se volvió a realizar el barrido con los mismos parámetros anteriores. El resultado se aprecia en la figura con el color verde, en donde se puede ver que el máximo de emisión ocurre a una longitud de onda muy cercana (545 nm), pero con una menor intensidad de 13×10^3 cps.

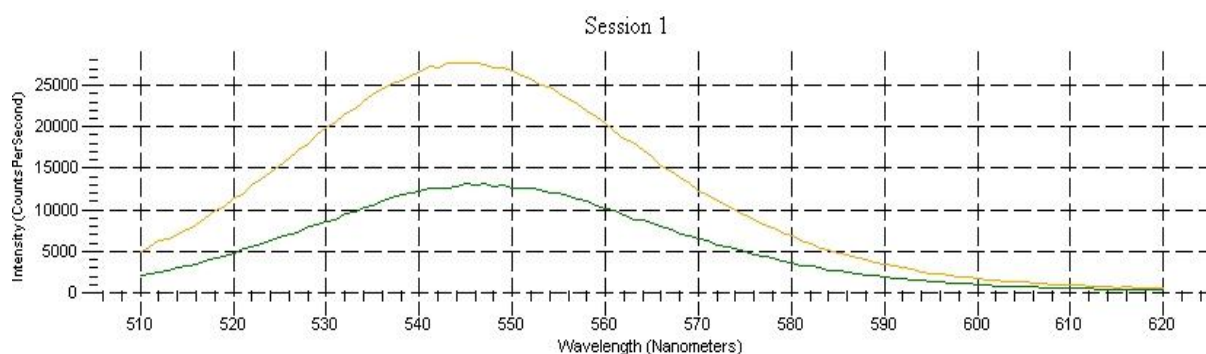


Figura 15. Espectro de emisión del CdTe 100ppm en color amarillo y 40ppm en color verde

Para la determinación del espectro de excitación, se tomó el valor de la longitud de onda del máximo de emisión (544nm) y un rango de excitación de 250-530nm. Primero se realizó con la solución concentrada de 100ppm y se obtuvo el espectro de color azul de la figura 16. Se obtuvo una banda con máximo en 343nm y con intensidad de 74×10^3 cps, pero a una longitud de onda de 272nm se presentó un pico delgado e intenso. Este pico que se observa es debido a problemas de interferencia con la fuente, lo que ocasiona la presencia de una señal que corresponde al segundo armónico. Esta señal también se conoce como doblaje de frecuencia y ocurre cuando se aplica un campo eléctrico alrededor de un medio cristalino al cual se le aplica un haz de luz y esta luz incidente que cruza el medio, no es igual al haz refractado, ya que puede cambiar la frecuencia, la amplitud, la polarización, la trayectoria u otras características de propagación de la luz. Dando como resultado, una longitud de onda con un valor equivalente a la mitad de la longitud de onda incidente (32).

Para eliminar esta interferencia se disminuyó el rango de excitación a 280-540nm y manteniendo la misma longitud de onda de emisión. De esta manera se elimina el pico y se puede ver el máximo de excitación sin posibles confusiones. El resultado se puede observar en la misma figura pero con color rojo.

Para la disolución de 40ppm se tomó como longitud de onda de emisión 545nm y un rango de longitud de onda de 280-530nm para evitar que saliera la interferencia. Se obtuvo un máximo en 326nm (corrido 3nm en relación con la solución concentrada) que se puede ver con el color verde.

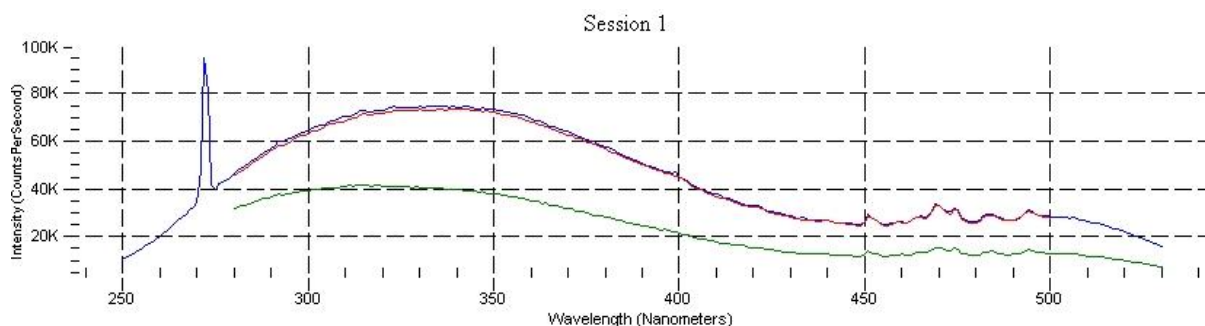


Figura 16. Espectro de excitación de CdTe 100ppm en color azul y rojo, y 40ppm en color verde.

Para la realización del espectro sincrónico se tuvieron en cuenta los máximos de emisión y excitación. Para el caso de la solución concentrada, se tomó como máximo de excitación 343nm y como máximo de emisión 544nm, obteniendo un $\Delta\lambda$ de 201nm. El rango de excitación fue de 250-450nm y de emisión de 450-650nm. En el espectro sincrónico se observó un máximo en 545nm como se puede ver en la figura 17 con el color rojo.

En la solución diluida se tomaron como máximos de excitación 326nm y como máximo de emisión 545nm, el $\Delta\lambda$ es de 219nm. El rango de excitación fue de 240-460nm y de emisión de 440-660nm. El máximo se observó en 547nm (color violeta).

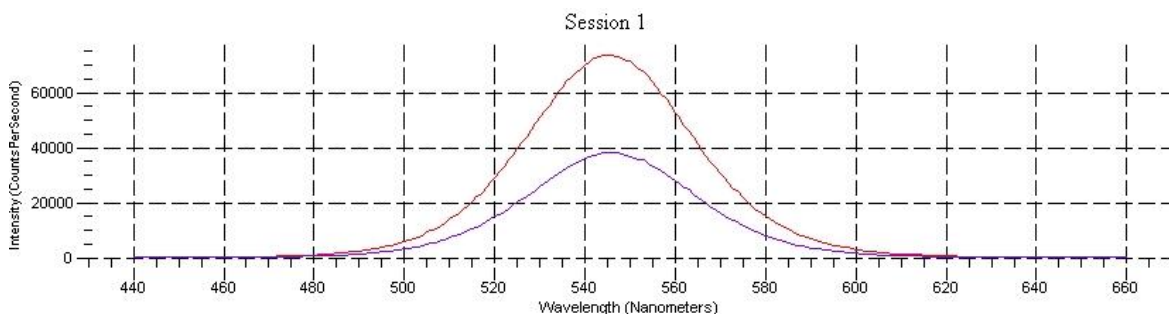


Figura 17. Espectro sincrónico de CdTe 100 ppm en color rojo y 40ppm en color violeta.

En la figura 18 se observa el espectro de fluorescencia tomado con una fuente de excitación un láser de longitud de onda de 473nm. Esta longitud de onda es cercana a la longitud de máxima absorción (506nm), por lo tanto se puede observar el espectro de fluorescencia pero tomado con otro equipo y otra fuente de excitación. En este caso el máximo de emisión ocurrió en 556nm. Cuando se realizó con el equipo de fluorescencia, ocurrió en 545nm (tabla 2). La segunda señal que se aprecia en 1112nm es la formación del segundo armónico. La causa de la formación de esta señal es la misma que se explicó en la sección 3.2.2.

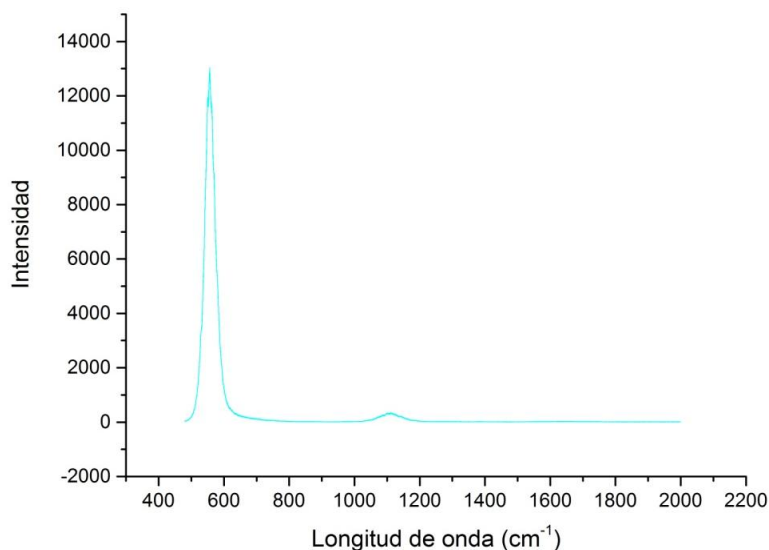


Figura 18. Espectro de fluorescencia del CdTe con fuente de excitación un láser de longitud de onda de 473nm.

Se realizó un escaneo con el mismo láser pero tomando solo la porción del espectro donde aparece esta segunda señal (figura 19). Al aumentar la energía del láser y hacer una ampliación en la sección del espectro donde aparece el segundo armónico, se pueden ver diferentes ondulaciones correspondientes a los diferentes estados energéticos.

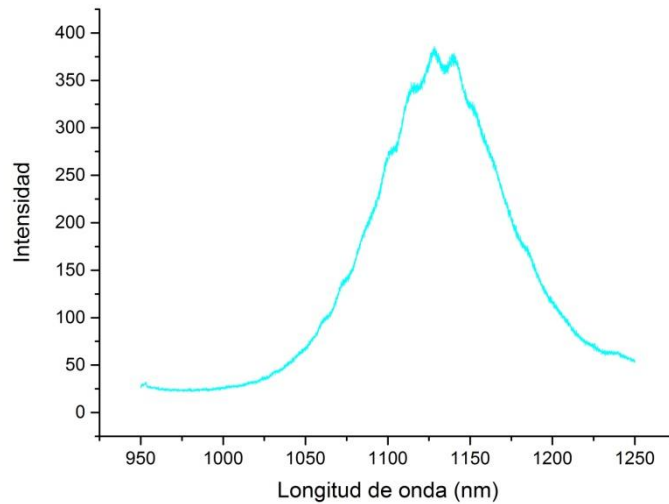


Figura 19. Espectro de fluorescencia del segundo armónico del CdTe

3.3 Solución de CdSe/ZnS.

3.3.1 Determinación del máximo de absorción.

La muestra CdSe/ZnS al ser hidrofílica, se disolvió en n-hexano en una concentración de 100ppm. Al realizar el análisis por UV-Vis se vio una gran absorción que salía de los límites permitidos, por lo tanto, se diluyó la muestra en dos soluciones de 40 y 20ppm. La figura 20 muestra la banda que se formó al realizar éste análisis, en donde se puede notar un máximo de absorción en 511 nm a una concentración de 40ppm.

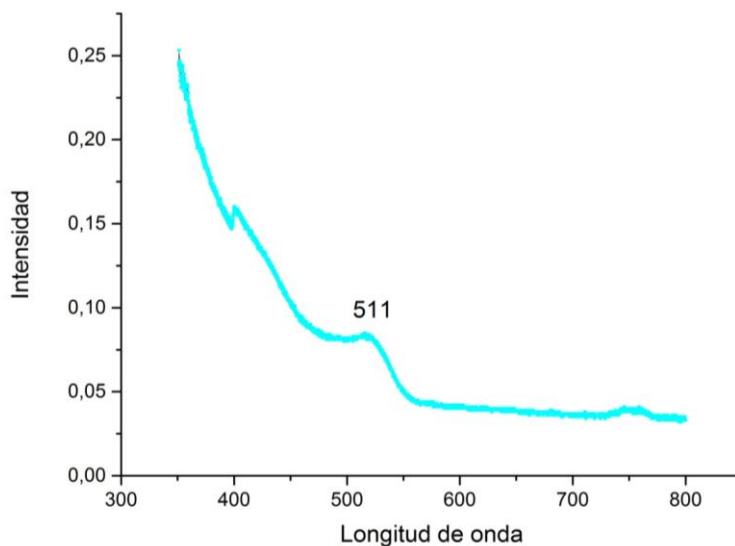


Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis del CdSe/ZnS en n-hexano de concentración 40ppm.

3.3.2 Determinación de la fluorescencia.

En la solución de 40ppm, se tomó como longitud de onda de excitación 511nm y como rango de longitud de onda de emisión 515-580nm. Se obtuvo una banda gruesa y definida con máximo en 527nm como se aprecia en la figura 21 con color violeta.

La solución diluida de 20ppm, también se analizó bajo las mismas condiciones: longitud de onda de excitación de 511nm y rango de emisión de 515-580nm. Se obtuvo un máximo en 525nm con intensidad de 16572 (verde)

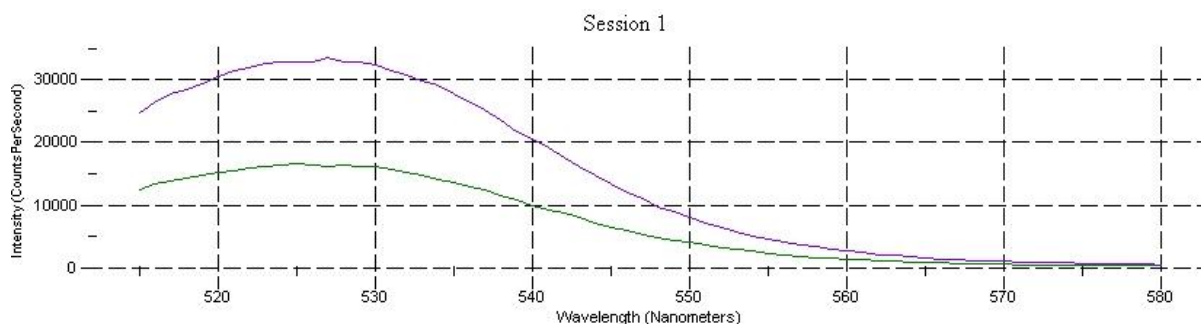


Figura 21. Espectro de emisión del CdSe/ZnS 40ppm en color violeta y 20ppm en color verde

En la determinación del espectro de excitación de la solución de concentración 40ppm, se tomó como longitud de onda de emisión 527nm y como rango de excitación 250-520nm. El espectro obtenido es el que se puede apreciar en la figura 22 con color rojo y su máximo de excitación ocurre en 339nm.

De igual manera, se tomó el espectro de excitación para la solución diluida de 20ppm, en donde el máximo de excitación se presentó en 340nm, un valor muy cercano al obtenido en la solución concentrada (verde)

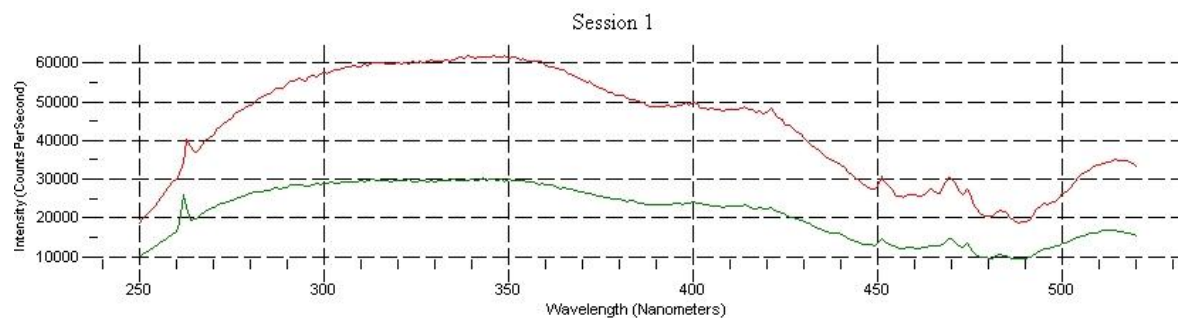


Figura 22. Espectro de excitación del CdSe/ZnS 40ppm en color rojo y 20ppm en color verde.

Como se ha venido mencionado en repetidas ocasiones, para la obtención del espectro sincrónico se tienen en cuenta los máximos de emisión y excitación para calcular un $\Delta\lambda$ y con éste valor, poder calcular los rangos de emisión y excitación.

Los máximos obtenidos fueron 339nm y 527nm para excitación y emisión respectivamente, y los rangos fueron: 245-433nm en excitación y 433-621 en emisión. La banda obtenida presenta un máximo en 530nm (figura 23, color rojo). En la solución diluida de 20ppm se tomaron 525nm como máximo de emisión y 340nm como máximo de excitación; y 433-617nm como rango de emisión y 248-432nm como rango de excitación. El máximo obtenido ocurrió en 531nm como se puede observar en la siguiente figura con el color celeste:

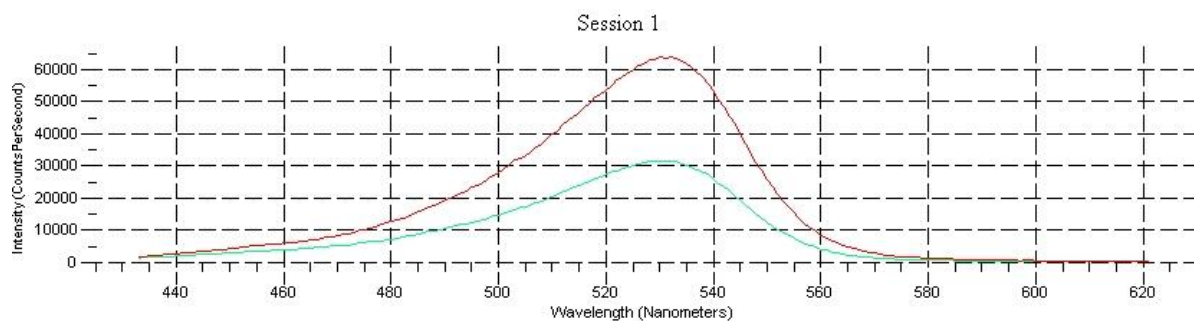


Figura 23. Espectro sincrónico del CdSe/ZnS 40ppm en color rojo y 20ppm en color celeste.

En la figura 24 se observa el espectro de fluorescencia del CdSe/ZnS tomado con un láser de longitud de onda de 473nm. En el espectro se puede ver un máximo de emisión en 568nm y en la tabla 2 se reportó un valor de 527nm. La segunda señal que se aprecia en 1054nm es la formación del segundo armónico.

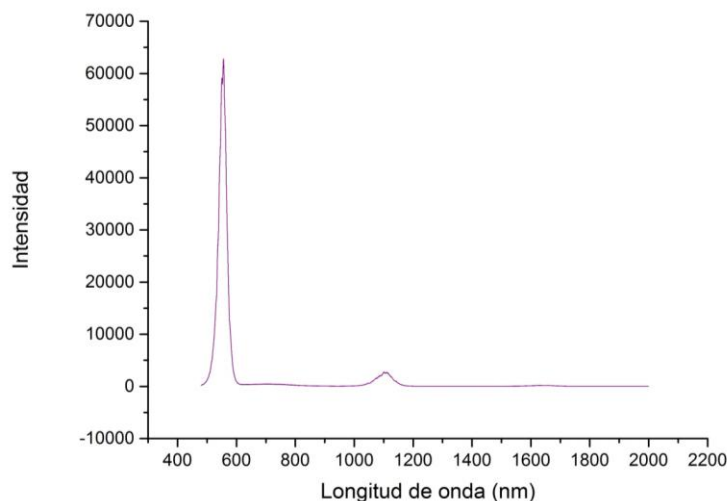


Figura 24. Espectro de fluorescencia del CdSe/ZnS con fuente de excitación un láser de longitud de onda de 473nm.

En la figura 25 se puede ver en forma detallada la formación del ese segundo armónico. Se utilizó el mismo láser pero con una energía mayor. Las ondulaciones

mostradas a lo largo de la curva, representan los diferentes estados energéticos de emisión al excitarse la muestra con la radiación láser.

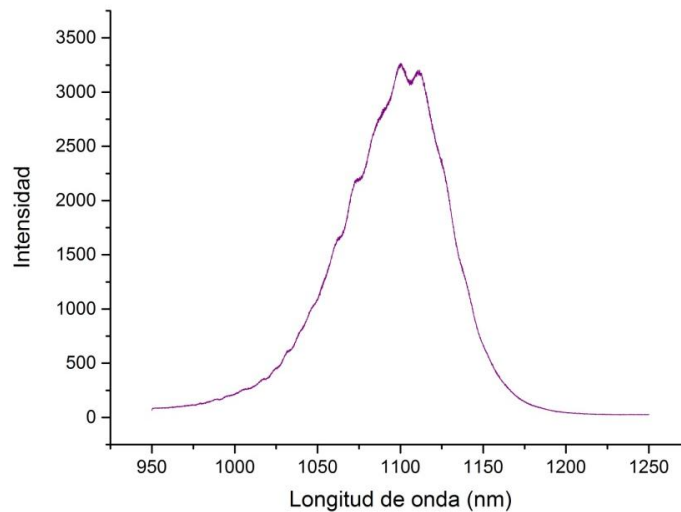


Figura 25. Espectro de fluorescencia del segundo armónico del CdSe/ZnS.

Para explicar cómo se relaciona la luz absorbida y la emitida en los QDs es necesario hablar del efecto fotoeléctrico. La luz interactúa con los electrones en los materiales produciendo transiciones entre los estados de energía cuantificada. La luz es absorbida en paquetes discretos llamados fotones, estos fotones excitan a los electrones de energía superior. Cuando los electrones absorben la luz, su energía aumenta en un valor igual a la energía del fotón y cuando emite, también lo hace en un valor igual. El conjunto de fenómenos de absorción de la luz por el material es el llamado efecto fotoeléctrico, en donde la intensidad de la luz incidente no influye en la absorción, lo que realmente influye es la longitud de onda de esta luz.

En el caso de la emisión, los electrones en los QDs hacen una transición de un estado energético a otro de menor energía, dando como resultado la emisión de un fotón con energía aproximadamente igual al cambio de energía del electrón.

La diferencia que hay entre los QDs semiconductores y los demás materiales, es que en el caso de los semiconductores la banda de valencia está casi llena con los electrones y la banda de conducción de un nivel superior está casi vacío, por lo tanto, cuando ocurre una transición de un nivel superior o banda de conducción al nivel de valencia se emite un fotón, además, estos niveles están lo suficientemente juntos que necesitan una energía relativamente pequeña para hacer las transiciones (absorción y emisión).

3.2.3 Determinación del rendimiento cuántico.

Para la determinación del rendimiento cuántico se utilizó la ecuación (3), en donde se tienen en cuenta las áreas bajo la curva de emisión, las absorbancias tanto de la muestra como del patrón y los índices de refracción de los solventes.

En la tabla 2 se muestra un resumen de todos los datos obtenidos tanto de absorción, emisión como del rendimiento cuántico.

Tabla 2. Resumen de resultados obtenidos para cada muestra y patrón de referencia.

Sustancia	Solvente	Índices refracción	λ absorción	λ emisión	λ excitación	λ sincrónico	Rendimiento Cuántico	
Sulfato de quinina	H ₂ SO ₄	1.63	347 nm	445 nm	359 nm	446 nm	0,546	
CdTe	Agua	1.33	100ppm	506 nm	544 nm	339 nm	545 nm	0,465
			40 ppm	505 nm	545 nm	326 nm	546 nm	
CdSe /ZnS	n-Hexano	1.38	40 ppm	511 nm	527 nm	339 nm	530 nm	0,497
			20 ppm	511 nm	525 nm	340 nm	531 nm	

Como se mencionó en la sección 1.1, las longitudes de onda de absorción depende del tamaño de los QDs, entre más grande sea el QD tendrá una menor frecuencia y por lo tanto absorberá a una mayor longitud de onda. El QD CdTe al no tener una corteza que cubra su núcleo, presenta un menor tamaño que el CdSe que sí cuenta con un recubrimiento de ZnS. Esto queda evidenciado en las longitudes de onda de absorción reportadas. De igual manera, como se explicó anteriormente, los puntos cuánticos que tienen una corteza de recubrimiento, presentan una mayor fluorescencia y mayor estabilidad. Al realizar los cálculos del rendimiento cuántico, se puede comprobar que el CdSe/ZnS tiene un mayor rendimiento o eficiencia cuántica.

En la tabla 3 se presentan los corrimientos de Stokes de las muestras analizadas, utilizando la ecuación 1.

Tabla 3. Corrimientos de Stoke

Muestra	$\lambda_{\text{máx}}$ absorción (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ emisión (nm)	Corrimientos Stokes (cm^{-1})
CdTe	506	544	1380
CdSe/ZnS	511	527	594
Sulfato quinina	347	445	6346

Se puede ver que las bandas de emisión están formadas por bandas con longitudes de onda más largas y, por lo tanto, con energías menores que las bandas de absorción. Estos desplazamientos hacia longitudes de onda mayores se llaman desplazamientos de Stokes. Entre mayor sea este desplazamiento, mayor es la interacción entre la muestra y el solvente. En este caso podemos ver que el CdTe es quien presenta un mayor desplazamiento comparado con el CdSe/ZnS.

3.4 Caracterización por espectroscopía RAMAN

El espectro Raman es característico de un material, por lo tanto, es posible realizar su identificación con ayuda de éste espectro. La identificación se lleva a cabo comparando el espectro obtenido con espectros conocidos, llamados espectros patrones.

3.4.1 CdSe/ZnS

En la figura 26 se observa el espectro Raman obtenido al utilizar un láser de 785nm. A esta longitud de onda la muestra no absorbe radiación, por lo tanto, no puede fluorescer.

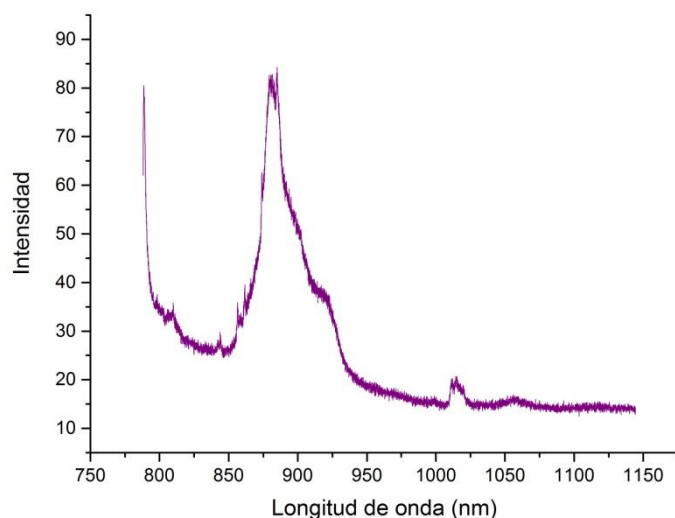


Figura 26. Espectro Raman del CdSe/ZnS

Se realizó un tratamiento de los datos obtenidos en el espectro utilizando la fórmula de los desplazamientos Raman:

$$\Delta\bar{\nu} = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$$

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_1 * \lambda_0}$$

En donde λ_0 y λ_1 corresponden a la longitud de onda de la fuente y del espectro Raman respectivamente. Con estos valores se realizó una nueva gráfica, pero esta vez con el corrimiento Raman versus intensidad. El espectro obtenido se puede observar en la figura 27.

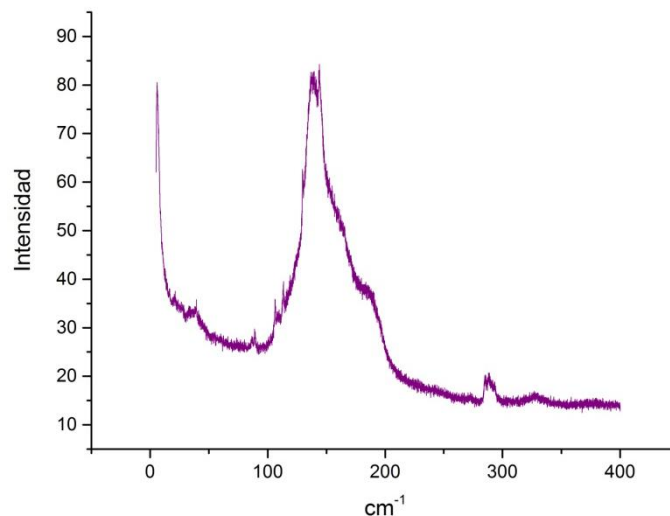


Figura 27. Espectro de corrimientos Raman del CdSe/ZnS

El pico más alto se encuentra en $143,5 \text{ cm}^{-1}$, haciendo una revisión en la literatura, se encuentra que esta señal corresponde a interacciones entre el Cd-Se (33) y en $202,4 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a las interacciones entre el Zn-S de la corteza (34).

3.4.2 Espectro Raman CdTe

Al variar la longitud de onda de excitación a 785nm, se obtuvo el espectro raman mostrado en la figura 28. Para poder comparar los datos obtenidos con los reportados en la literatura, es necesario realizar el tratamiento de datos que se explicó en la sección 3.4.1 y el espectro obtenido queda registrado en la figura 28.

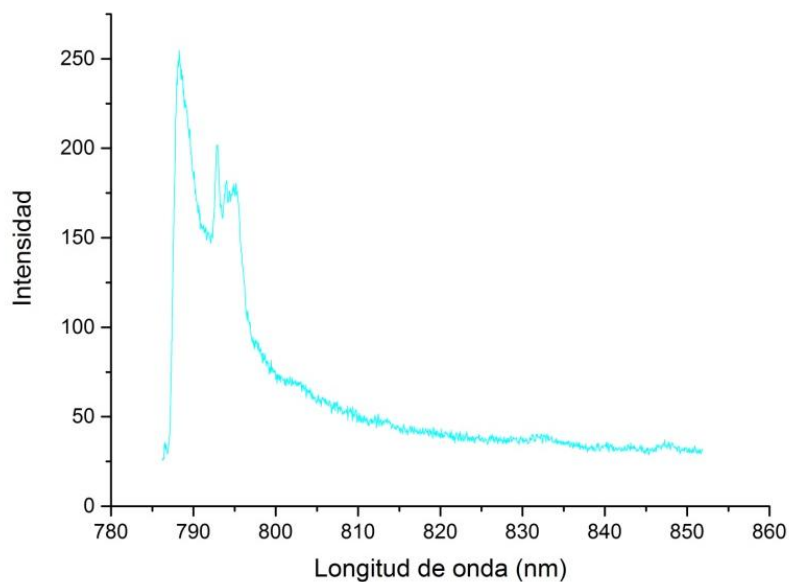


Figura 28. Espectro Raman del CdTe

La señal mostrada en la figura 29 presenta un máximo en $83,4 \text{ cm}^{-1}$ y otro en 155 cm^{-1} , en la literatura se encontró que estas señales representan vibraciones del Telurio. En 893 cm^{-1} se notó un pequeño aumento correspondiente a las vibraciones al CdTe (35).

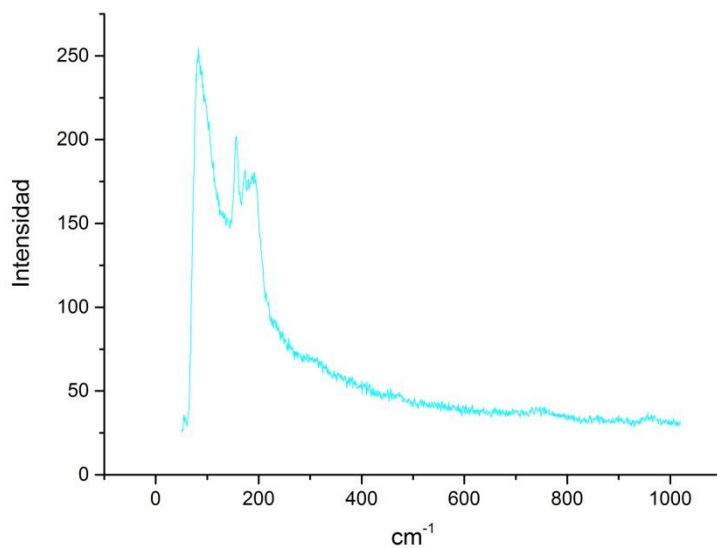


Figura 29. Espectro de corrimientos Raman del CdTe

4 CONCLUSIONES

El CdSe tiene un recubrimiento de ZnS y esto hace que presente un mayor rendimiento cuántico (49,7%) comparado con el CdTe (46,5%) que tiene el núcleo expuesto.

Se comprueba que mediante la espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia se pueden caracterizar diferentes tipos de QDs, y la espectroscopía Raman sirve como apoyo de estas caracterizaciones.

Al medir la fluorescencia de los QDs se comprueba que es alta al compararla con el sulfato de quinina, lo que puede servir como reemplazo a futuro de los colorantes, ya que estos tienen un grado alto de toxicidad.

Con las observaciones anteriores, se puede concluir que el punto cuántico de CdSe/ZnS es un mejor marcador, ya que presenta una mayor fluorescencia y un mayor rendimiento. Pero para aplicaciones biológicas, es mejor tener en cuenta el CdTe, ya que al ser un QD hidrofílico tiene menos probabilidad de causar problemas de toxicidad o compatibilidad.

5 RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar las mismas pruebas pero con otro tipo de puntos cuánticos, especialmente, con QDs hidrofílicos, ya que éstos tienen mayores aplicaciones biológicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Homogeneously alloyed CdSe (1-x) S_x quantum dots (0<x<1): An efficient synthesis for full optical tunability.* **Aubert, Tangi, y otros.** 12, Berlin : Materials research society, 2013, Chemistry of materials, Vol. 25, págs. 2388-2390.
2. *Synthesis, characterization and applications of carboxylated and polyethylene-glycolated bifunctionalized InP/ZnS quantum dots in cellular internalization mediated by cell-penetrating peptides.* **Liu, Betty, y otros.** Taiwan : Elsevier, 2013, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, Vol. 111, págs. 162-170.
3. *Experimental determination of the fluorescence quantum yield of semiconductor nanocrystals.* **Lavardant, Julien, y otros.** Vietnam : s.n., 2011, Materials, Vol. 4, págs. 1182-1193.
4. **Lakowicz, Joseph R.** *Principles of fluorescence spectroscopy.* 3th. Baltimore : Springer, 2006. pág. 1.
5. *Photoluminescence spectra of CdSe/ZnS quantum dots in solution.* **Ibnaouf, K.H., y otros.** 121, Arabia Saudita : Elsevier, 2014, Molecular and biomolecular spectroscopy, págs. 339-345.
6. **Menéndez Velázquez, Amador.** *Una revolución en miniatura. Nanotecnología al servicio de la humanidad.* Valencia : U. Valencia, 2010. págs. 55-56.
7. **Adrews, David L., Scholes, Gregory D. y Wiederrecht, Gary P.** *Comprehensive nanoscience and technology.* Berkeley : Elsevier, 2011. pág. 190.
8. **Hotz, Charles.** *Molecular biomethods handbook.* New Jersey : Humana Press, 2008. pág. 700.
9. *Electron microscope characterization of CdSe/ZnSe quantum dots based on molecular dynamics structure relaxations.* **Scheerschmidt, K., y otros.** s.l. : Elsevier, 2000, Ultramicroscopy, Vol. 81, págs. 289-300.
10. **Requena, Alberto y Zúñiga, José.** *Espectroscopía.* Madrid : Pearson Prentice Hall, 2005. pág. 39.
11. **Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Nieman, Timothy A.** *Principios de análisis instrumental.* Quinta edición. Madrid : McGRAW-HILL, 2001. pág. 322.
12. **Mach, Henrik, y otros.** *Protein stability and folding: theory and practice.* Totowa, NJ : Humana Press, 1995. págs. 91-114. Vol. 40.

13. **Jaffé, HH y Orchin, Milton.** *Theory and applications of Ultraviolet spectroscopy.* New York : John Wiley, 1964.
14. **Gary, Christian.** *Química analítica.* sexta. México D.F. : McGraw Hill, 2009. pág. 485.
15. **Rubinson, Kenneth A. y Rubinson, Judith F.** *Análisis instrumental.* Madrid : Prentice Hall, 2001. pág. 301.
16. **Brieva, Reggy.** *Determinación del rendimiento cuántico y tiempos de vida media de fluorescencia en sustancias colorantes con aplicaciones como fuentes láser.* Bucaramanga : s.n., 2011. pág. 27. Tesis de pregrado.
17. **Martinez Rodríguez, Ricardo y Gragera Martínez, Raquel.** *Fundamentos teóricos y prácticos de la histoquímica.* Madrid : Consejo superior de investigaciones científicas, 2008. pág. 195.
18. **Parson, William W.** *Modern optical spectroscopy.* USA : Springer, 2007.
19. *Fluorescence lifetime studies of crude oils.* **Wang, Xin y Mullins, Oliver C.** 8, 1994, Applied spectroscopy, Vol. 48, págs. 977-984.
20. *Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis.* **Patra, Digambara y Mishra, A.K.** 12, Chennai, India : Elsevier, 2002, Trends in analytica chemistry, Vol. 21, págs. 787-798.
21. *Highly sensitive synchronous fluorescence determination of mercury (II) based on the denatured ovalbumin coated CdTe QDs.* **Wang, Yan-Qin, y otros.** Tianjin, China : Elsevier, 2012, Talanta, Vol. 99, págs. 69-74.
22. *Laser-induced fluorescence studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) vapors at high temperatures.* **Chi, Zhenhuan, y otros.** 57, Richmond, USA : Elsevier, 2001, Spectrochimica Acta Part a, págs. 1377-1384.
23. *Fluorescence quenching of coumarins by halide ions.* **Giri, Rajesh.** 60, New Delhi, India : Elsevier, 2003, Spectrochimica Acta Part A, págs. 757-763.
24. *Glossary of terms used in photochemistry.* **Braslavsky, S.E y Houk, K.N.** [ed.] IUPAC. 7, 1998, Pure and applied chemistry, Vol. 60, págs. 1055-1106.
25. *The measurement of photoluminescence quantum yields. A review.* **Demas, J.N. y Crosby, G.A.** 8, Washington : s.n., 1971, The journal of physical chemistry, Vol. 75, págs. 991-1024.

26. *Conjugates of low-symmetry Ge, Sn and Ti carboxy phthalocyanines with glutathione capped gold nanoparticles: An investigation of photophysical behaviour.* **Masilela, Nkosiphile y Nyokong, Tebello.** South Africa : Elsevier, 2011, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, Vol. 233, págs. 124-131.
27. **Skoog, Douglas A. y West, Donald M.** *Química analítica.* 4. Madrid : McGRAW Hill, 1988. pág. 451.
28. **Pasto, Daniel J. y Johnson, Carl R.** *Determinación de estructuras orgánicas.* Sevilla : Reverté, S.A, 2003. pág. 168.
29. **Espinosa, Jenny Carolina y Bonilla, Ángela.** *Implementación de un método de análisis para la determinación de albúmina sérica humana y bovina por espectroscopía de fluorescencia.* Bucaramanga : s.n., 2011. pág. 20. Tesis de pregrado.
30. **Eaton, D.F.** *Handbook of organic photochemistry.* [ed.] J.C Scaiano. Florida : CRC Press, 1989.
31. **Lorente, Carolina.** *Fotofísica y propiedades fotosensibilizadoras de pterinas en solución acuosa. Tesis de doctorado.* Buenos Aires : s.n., 2003. pág. 57.
32. **Zapata Castillo, Perla de Rocío.** *Síntesis y caracterización de derivados de 2-aminotriazolquinonas.* Tesis de grado. Puebla, México : Universidad de las Americas, 2007. pág. 17.
33. **Menéndez Velázquez, Amador.** *Una revolución en miniatura. Nanotecnología al servicio de la humanidad.* Valencia : U. Valencia, 2010. págs. 55-56.
34. **Perkampus, Heinz-Helmut.** *UV-VIS spectroscopy and its applications.* Berlin : Springer-Verlag, 1992. pág. 25.
35. **Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Nieman, Timothy A.** *Principios de análisis instrumental.* 5th. Madrid : McGRAW Hill, 2001. pág. 381.
36. *Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis.* **Patra, Digambara y Mishra, A.K.** 12, India : s.n., 2002, Trends in analytical chemistry, Vol. 21, págs. 787-798.

BIBLIOGRAFÍA

Adrews, David L., Scholes, Gregory D. y Wiederrecht, Gary P. *Comprehensive nanoscience and technology*. Berkeley : Elsevier, 2011. pág. 190.

Brieva, Reggy. *Determinación del rendimiento cuántico y tiempos de vida media de fluorescencia en sustancias colorantes con aplicaciones como fuentes láser*. Bucaramanga : s.n., 2011. pág. 27. Tesis de pregrado.

Conjugates of low-symmetry Ge, Sn and Ti carboxy phthalocyanines with glutathione capped gold nanoparticles: An investigation of photophysical behaviour. **Masilela, Nkosiphile y Nyokong, Tebello.** South Africa : Elsevier, 2011, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, Vol. 233, págs. 124-131.

Eaton, D.F. *Handbook of organic photochemistry*. [ed.] J.C Scaiano. Florida : CRC Press, 1989.

Electron microscope characterization of CdSe/ZnSe quantum dots based on molecular dynamics structure relaxations. **Scheerschmidt, K., y otros.** s.l. : Elsevier, 2000, Ultramicroscopy, Vol. 81, págs. 289-300.

Espinosa, Jenny Carolina y Bonilla, Ángela. *Implementación de un método de análisis para la determinación de albúmina sérica humana y bovina por espectroscopía de fluorescencia*. Bucaramanga : s.n., 2011. pág. 20. Tesis de pregrado.

Experimental determination of the fluorescence quantum yield of semiconductor nanocrystals. **Lavardant, Julien, y otros.** Vietnam : s.n., 2011, Materials, Vol. 4, págs. 1182-1193.

Fluorescence lifetime studies of crude oils. **Wang, Xin y Mullins, Oliver C.** 8, 1994, Applied spectroscopy, Vol. 48, págs. 977-984.

Fluorescence quenching of coumarins by halide ions. **Giri, Rajesh.** 60, New Delhi, India : Elsevier, 2003, Spectrochimica Acta Part A, págs. 757-763.

Gary, Christian. *Química analítica*. sexta. México D.F. : McGraw Hill, 2009. pág. 485.

Glossary of terms used in photochemistry. **Braslavsky, S.E y Houk, K.N.** [ed.] IUPAC. 7, 1998, Pure and applied chemistry, Vol. 60, págs. 1055-1106.

Highly sensitive synchronous fluorescence determination of mercury (II) based on the denatured ovalbumin coated CdTe QDs. **Wang, Yan-Qin, y otros.** Tianjin, China : Elsevier, 2012, Talanta, Vol. 99, págs. 69-74.

Homogeneously alloyed CdSe (1-x) Sx quantum dots (0<x<1): An efficient synthesis for full optical tunability. **Aubert, Tangi, y otros.** 12, Berlin : Materials research society, 2013, Chemistry of materials, Vol. 25, págs. 2388-2390.

Hotz, Charles. *Molecular biomethods handbook.* New Jersey : Humana Press, 2008. pág. 700.

Jaffé, HH y Orchin, Milton. *Theory and applications of Ultraviolet spectroscopy.* New York : John Wiley, 1964.

Lakowicz, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy.* 3th. Baltimore : Springer, 2006. pág. 1.

Laser-induced fluorescence studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) vapors at high temperatures. **Chi, Zhenhuan, y otros.** 57, Richmond, USA : Elsevier, 2001, Spectrochimica Acta Part a, págs. 1377-1384.

Lorente, Carolina. *Fotofísica y propiedades fotosensibilizadoras de pterinas en solución acuosa. Tesis de doctorado.* Buenos Aires : s.n., 2003. pág. 57.

Mach, Henrik, y otros. *Protein stability and folding: theory and practice.* Totowa, NJ : Humana Press, 1995. págs. 91-114. Vol. 40.

Martínez Rodríguez, Ricardo y Gragera Martínez, Raquel. *Fundamentos teóricos y prácticos de la histoquímica.* Madrid : Consejo superior de investigaciones científicas, 2008. pág. 195.

Menéndez Velázquez, Amador. *Una revolución en miniatura. Nanotecnología al servicio de la humanidad.* Valencia : U. Valencia, 2010. págs. 55-56.

Parson, William W. *Modern optical spectroscopy.* USA : Springer, 2007.

Pasto, Daniel J. y Johnson, Carl R. *Determinación de estructuras orgánicas.* Sevilla : Reverté, S.A, 2003. pág. 168.

Perkampus, Heinz-Helmut. *UV-VIS spectroscopy and its applications.* Berlin : Springer-Verlag, 1992. pág. 25.

Photoluminescence spectra of CdSe/ZnS quantum dots in solution. **Ibnaouf, K.H., y otros.** 121, Arabia Saudita : elSevier, 2014, Molecular and biomolecular spectroscopy, págs. 339-345.

Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis. **Patra, Digambara y Mishra, A.K.** 12, Chennai, India : Elsevier, 2002, Trends in analytical chemistry, Vol. 21, págs. 787-798.

Requena, Alberto y Zúñiga, José. *Espectroscopía.* Madrid : Pearson Prentice Hall, 2005. pág. 39.

Rubinson, Kenneth A. y Rubinson, Judith F. *Análisis instrumental.* Madrid : Prentice Hall, 2001. pág. 301.

Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Nieman, Timothy A. *Principios de análisis instrumental.* Quinta edición. Madrid : McGRAW-HILL, 2001. pág. 322.

Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Nieman, Timothy A. *Principios de análisis instrumental.* 5th. Madrid : McGRAW Hill, 2001. pág. 381.

Skoog, Douglas A. y West, Donald M. *Química analítica.* 4. Madrid : McGRAW Hill, 1988. pág. 451.

Synthesis, characterization and applications of carboxylated and polyethylene-glycolated bifunctionalized InP/ZnS quantum dots in cellular internalization mediated by cell-penetrating peptides. **Liu, Betty, y otros.** Taiwan : Elsevier, 2013, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, Vol. 111, págs. 162-170.

The measurement of photoluminescence quantum yields. A review. **Demas, J.N. y Crosby, G.A.** 8, Washington : s.n., 1971, The journal of physical chemistry, Vol. 75, págs. 991-1024.

Zapata Castillo, Perla de Rocío. *Síntesis y caracterización de derivados de 2-aminotriazolquinonas.* Tesis de grado. Puebla, México : Universidad de las Américas, 2007. pág. 17.