

Obtención Y Caracterización De Nanopartículas Coloidales Empleando Métodos Ópticos

Lorenzo Echevarria^a

Maria Alejandra Ortega^a, Luis Rodriguez^b y Jimmy Castillo^c

^a *Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Apdo. 89000, 1080A, Caracas, Venezuela*

^b *Universidad Simón Bolívar, Departamento de Física, Apdo. 89000, 1080A, Caracas, Venezuela*

^c *Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas, Venezuela*

RESUMEN

Hoy en día, la nanotecnología tiene un importante papel a nivel mundial en cuanto a la investigación y desarrollo científico e industrial se refiere. Las nanopartículas metálicas forman parte de esta tecnología y tienen diversas aplicaciones debido al cambio de sus propiedades ópticas con respecto a sus características morfológicas. La ablación láser es un método físico aplicado para la obtención de este tipo de nanoestructuras. Para la estabilización de estos sistemas en soluciones líquidas se requiere de un medio estabilizante, que evite la aglomeración de las nanopartículas generadas mediante la formación de coloides. Se presentan los diferentes factores que permiten ejercer cierto control en la morfología de las nanopartículas empleando este tipo de metodologías para su generación. Entre estos factores se encuentran algunos parámetros del láser que induce la ablación tales como la cantidad de impactos sobre el material e irradiancia y otros que dependen de la naturaleza del estabilizante. Entre las principales virtudes de esta metodología se encuentran su eficiencia en la generación de nanopartículas, la posibilidad de utilizar diversos materiales que pueden ser abledados en estas condiciones y el uso de diversos medios estabilizantes. Esta última característica permite el estudio de la interacción entre las nanopartículas y su entorno. En particular es de gran interés evaluar la transferencia de energía entre nanopartículas y moléculas de interés para aplicaciones biológicas y energéticas. La caracterización de los sistemas obtenidos se efectúa mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, espectroscopia de UV-Visible y espectroscopia fototérmica. Mediante el estudio de las propiedades ópticas lineales y no lineales de estos nanofluidos, se pueden explorar diversas aplicaciones tecnológicas de interés particular en la generación de fuentes alternativas de energía, intercambio de calor en refrigerantes y en el ámbito del desarrollo de sensores químicos y biológicos.

Palabras Claves: Nanopartículas, Ablación láser, Óptica lineal y no lineal, Nanosensores.

ABSTRACT

Today, the nanotechnology has an important role in the research and industrial scientific development. The metal nanoparticles are fundamental components of this technology and have a variety of applications due to that their different morphologies producing changes in the optical properties of these systems. The laser ablation is a physical method used for obtaining this type of nanostructures. In order to stabilize these systems in liquid solution, is required a molecular stabilizer, which prevents the agglomeration of nanoparticles generated by the formation of colloids. There are different factors that enable exert control in the morphology of nanoparticles using these methodologies. Among these factors are some parameters of the pump laser, such as the quantity of impacts on the material and the irradiance and others factors dependent on the nature of the stabilizer. The main qualities of this methodology are the efficiency in generating these systems and the possibilities of using various materials that may be used under these experimental conditions and many types of stabilizers. The latter feature allows the study of the interaction between the nanoparticles and their environment. In particular is of great interest evaluate the transfer of energy between the nanoparticles and their molecular environment. The characterization of the systems is obtained through transmission electron microscopy, UV-Visible and photothermal spectroscopy. By studying the linear and nonlinear optical properties of these nanofluids, is possible explore various technological applications of particular interest in the generating of alternative energy sources, heat exchange in refrigerants and in the development of chemical and biological sensors.

Keywords: Nanoparticles, Laser Ablation, Linear and Nonlinear optics, Nanosensors.

1. INTRODUCCIÓN

El control del tamaño de nanopartículas metálicas en solución es uno de los más importantes aspectos en la química de los materiales¹. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave entender que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica. La obtención de nanopartículas (NPS) metálicas es de gran interés, debido a la dependencia que existe entre el tamaño de estas y sus propiedades fisicoquímicas. Las NPS han sido estudiadas ampliamente, en virtud de la diversidad de sus aplicaciones tecnológicas. Una de las principales características de estos sistemas en forma coloidal, es la aparición de bandas de absorción y el desplazamiento de dichas bandas debido a cambios en su morfología². Este efecto es conocido como absorción del plasmón superficial³. La ablación láser⁴ es una novedosa técnica que puede ser empleada para la generación de diversas nanoestructuras^{5,6,7}. En fase condensada se ha determinado, que modificando variables como el medio estabilizante y parámetros de operación del láser, es posible obtener nanoestructuras en forma coloidal^{8,9,10}. Así mismo, Mirkin y col¹¹, reportan el desarrollo de métodos para tratar de controlar la arquitectura de moléculas y materiales sobre la escala de hasta 100 nm^{12,13}. Estas estructuras en fase condensada, son utilizadas en el desarrollo de herramientas analíticas que pueden tener aplicabilidad en diversas áreas¹². El objetivo de este trabajo consiste en optimizar los parámetros experimentales asociados a la generación de NPS mediante la técnica de ablación láser. Adicionalmente se pretende estudiar la dependencia entre las variables experimentales y la morfología de las NPS de oro. Para la caracterización de estos sistemas se utilizarán técnicas tanto espectroscópicas como microscópicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las NPS de oro fueron producidas por ablación láser de una placa de oro 99.95% de pureza, sumergida en una solución de dodecilsulfato de sodio (SDS) como medio estabilizante, en un rango de concentraciones entre 10 y 0.01 mM. La placa fue irradiada con un láser Nd:YAG, modelo Surelite II Q-Switched, con pulsos de ns de duración (8 ns), frecuencia de 10 Hz, y longitud de onda correspondiente al tercer armónico (355 nm). El haz fue enfocado sobre la placa empleando una lente de 30 cm de distancia focal. Los espectros de absorción se midieron empleando un espectrofotómetro UV-Visible Marca Agilent de arreglo de diodos HP8452A. Un microscopio de transmisión Marca JEOL JEM 550 fue empleado para obtener las micrografías correspondientes, para la cual se colocó una gota de la solución sobre una rejilla de cobre de varios *mesh*, cubierta con colodión. La caracterización morfológica de las NPS se llevó a cabo mediante el tratamiento digital de estas micrografías.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 1 se muestra la micrografía correspondiente a NPS de oro, obtenidas por ablación láser en una solución acuosa de SDS 4,5 mM

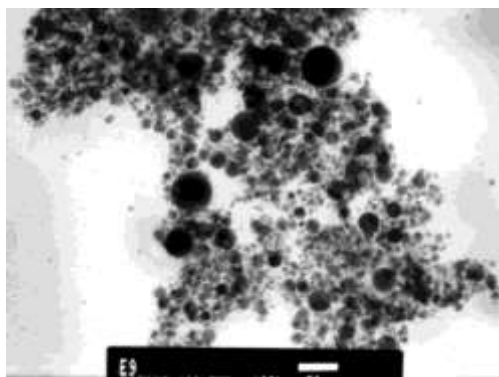


Figura 1. Micrografía de NPS de oro obtenidas por ablación láser en una solución acuosa de 4,5 mM de SDS.

En la Figura 2 se muestran los espectros de absorción de las soluciones de NPS/SDS, donde se observan las bandas relacionadas con la resonancia plasmónica de las NPS y la variación de dichas bandas con los parámetros de operación del láser. Mediante el análisis digital de las micrografías, se obtuvo el diámetro promedio (d^*) de las NPS contabilizadas, el diámetro más probable (d) y el factor morfológico (R) promedio.

Se tomaron 3 muestras por categoría de análisis (numero de pulsos, irradiancia y concentración del estabilizante), con los cuales se realizó una calibración de estos parámetros con respecto a la longitud de onda máxima de los espectros de absorción mostrados en la Figura 2. Con la tendencia obtenida (Figura 3), es posible asociar las mediciones de las longitudes de onda en los máximos de absorción de las NPS, con sus correspondientes diámetros más probables.

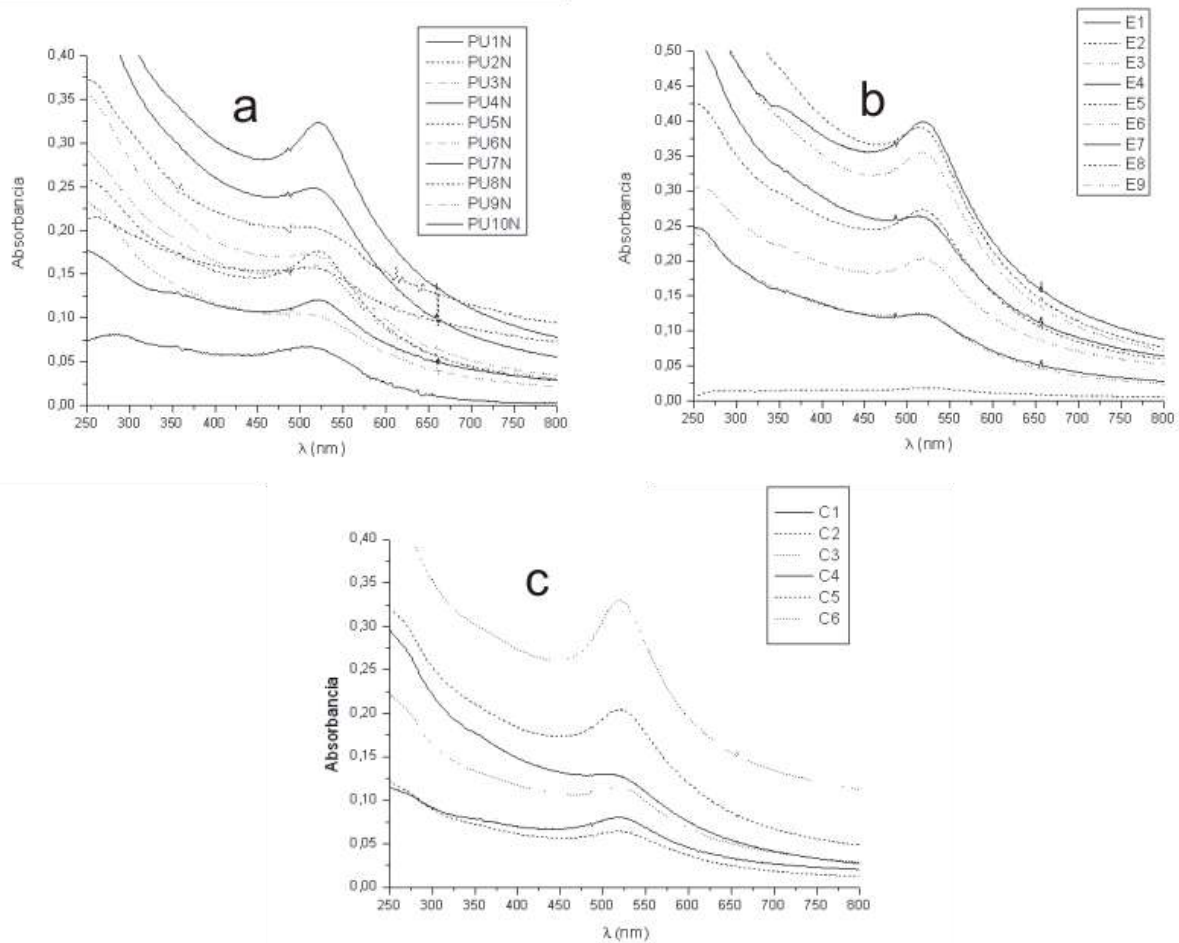


Figura 2. Espectros de absorción de las NPS estabilizadas en SDS modificando a) Numero de pulsos, b) irradiancia del Láser y c) Concentración de SDS

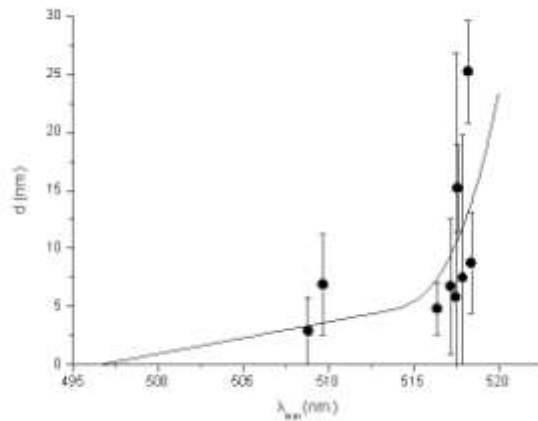


Figura 3. Ajuste de los diámetros promedios de las muestras analizadas por MET con los valores de λ_{\max} provenientes de los espectros de absorción.

3.1 Dependencia de d con el número de pulsos

En la Figura 4 se observa un incremento de d al aumentar el número de pulsos. Esta tendencia puede explicarse en términos de que una mayor cantidad de pulsos arranca más material de la placa de oro. A medida que aumenta el número de pulsos del láser que impactan a la muestra, la abundancia de partículas en la solución se incrementa. Esto puede provocar la formación de NPS de mayor diámetro promedio. Átomos de oro y pequeños agregados fragmentados se encuentran dispersos en solución, por lo que las NPS presentes en solución crecen por la atracción de estos fragmentos.

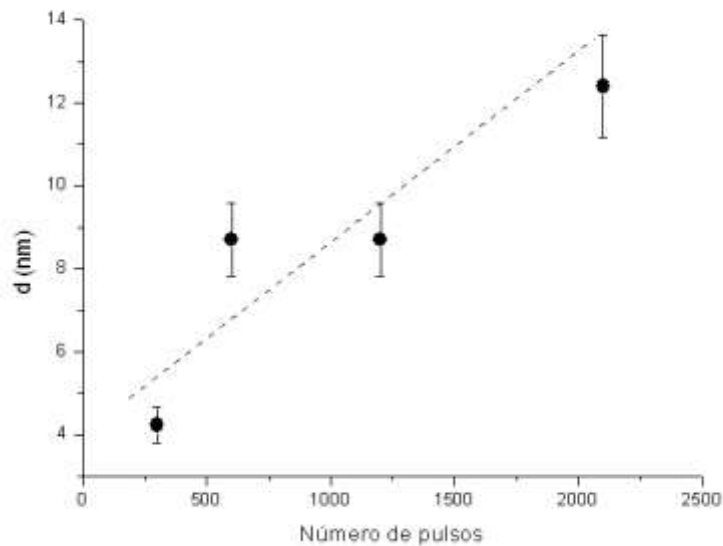


Figura 4. Relación entre el número de pulsos y d de las NPS estabilizadas en SDS/Agua 4,5 mM, con una irradiancia fija de 18 GW/cm^2

3.2 Dependencia de d con la irradiancia del láser

En la Figura 5 se observa que d disminuye a medida que la irradiancia aumenta. Esto probablemente se deba al refraccionamiento de las NPS de diámetro promedio mayor, las cuales se encuentran presentes en la solución y están siendo nuevamente irradiadas. Takami y col¹⁴ describen el mecanismo del proceso de fragmentación cuando se irradian NPS de oro. La temperatura de la NPS se considera uniforme porque la difusión térmica del oro es aproximadamente 1,5 μm para 10ns, lo cual es mucha mayor que el diámetro de las NPS de oro. La reducción de tamaño se origina debido a la pérdida de material por la vaporización. Por estas razones, la cantidad de átomos eyectados depende principalmente de la energía del láser y la velocidad de fragmentación puede incrementarse al aumentar la fluencia del láser.

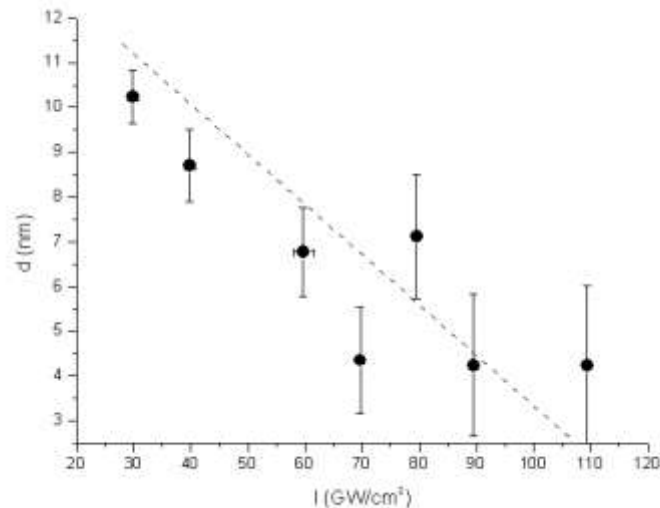


Figura 5. Dependencia de la irradiancia con el tamaño promedio de las NPS estabilizadas en SDS 4,5mM e irradiadas con 1200 pulsos.

3.3 Dependencia de d con la concentración del estabilizante

En la Figura 6 se puede observar que existe un valor máximo para el parámetro d de las NPS, el cual es alcanzado a una concentración dada de estabilizante. Después de este valor de concentración de SDS se produce un decaimiento del diámetro promedio. La disminución se puede explicar en una primera aproximación, debido al espacio ocupado por el estabilizante. A concentraciones más elevadas se obtienen NPS de menor tamaño debido al mayor volumen que ocupan las moléculas de SDS en la solución. F Mafuné y col^{15,16,17} encontraron que a medida que la concentración de SDS era menor el tamaño en NPS de plata aumentaba. Existen dos fenómenos que pueden explicar esta observación: El crecimiento a partir de una partícula embrionaria y la competencia entre el crecimiento y el cubrimiento de la partícula por parte del surfactante. Posterior a la ablación, una densa nube de átomos metálicos se forma sobre la placa de metal. Como la interacción entre los átomos excitados (y/o iones) del metal es mucho más fuerte que la interacción con las moléculas de surfactante, los átomos metálicos se agregan para formar las NPS. Esta rápida agregación continúa hasta que todos los átomos se encuentran conformando NPS embrionarias. Estas NPS inicialmente formadas experimentan un crecimiento lento hasta que son solvatadas por las moléculas de surfactante. K. Yamada y col¹⁸ también observaron que soluciones de SDS diluidas favorecían la agregación de NPS, mientras que en soluciones concentradas las NPS tienden a ser de menor tamaño. De estas observaciones se puede decir que las NPS presentan una reducción de tamaño cuando se sobrepasa la condición micelar crítica (CMC) de SDS.

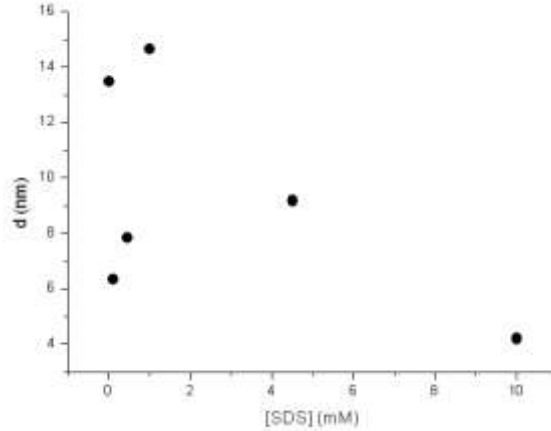


Figura 6. Dependencia del parámetro d de las NPS con la concentración de SDS (generadas a 1200 pulsos y 32 GW/cm^2)

3.4 Dependencia del ancho de la banda SPR de las NPS con d .

En la Figura 7 se muestran los datos referentes a los anchos de las bandas de Absorción de la resonancia plasmónica, asociados con el diámetro promedio de las NPS. Se observa que el ensanchamiento de las bandas muestra una dependencia de $1/d$. Es razonable pensar que a medida que el tamaño de la NPS disminuye, aumenta el confinamiento de los electrones y la interacción entre estos, causando un aumento del efecto producido por la resonancia plasmónica y un ensanchamiento de las bandas. Por otra parte, a medida que el d de las NPS aumenta la distribución de tamaños se hace más pequeña, por lo que la banda SPR será más estrecha. El efecto producido por el confinamiento electrónico hace que la banda de Absorción de la SPR sea más sensible al entorno que la rodea. El adsorbato es capaz de interactuar con la NPS, a través de la transferencia de energía de sus niveles electrónicos y el nivel de Fermi de las NPS. El-Sayed y col (ver referencia 3) estudian la dependencia de la Absorción del plasmón de NPS de oro coloidales con su tamaño. Los autores en el mencionado estudio, describen el ancho de las bandas en función de las interacciones entre las oscilaciones de los electrones que produce la SPR. Sus resultados muestran también que $\Delta\lambda$ tiene una dependencia de $1/d$.

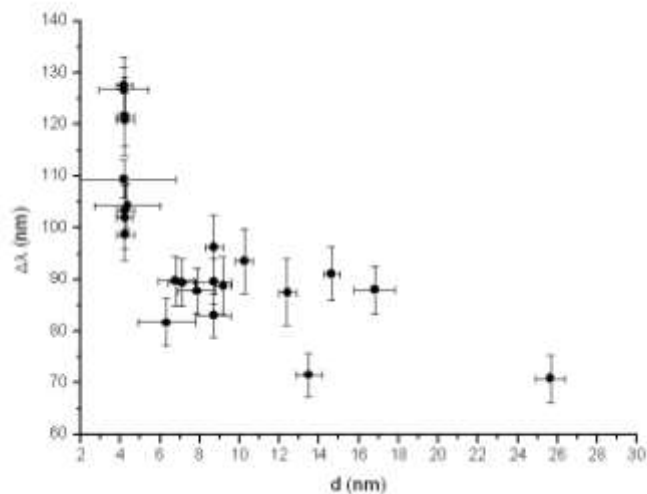


Figura 7. Relación del ancho de banda ($\Delta\lambda$) de los espectros de absorción de las muestras estabilizadas en SDS con su diámetro promedio (d)

3.5 influencia de las variables experimentales en el ancho de distribución para nps estabilizadas en SDS.

La Figura 8 relaciona el ancho de las distribuciones de diámetro promedio de las NPS σ con las variable experimentales. Se puede observar como el aumento en el número de pulsos origina distribuciones mas estrechas. Esto es debido a que una mayor cantidad de pulsos permite obtener partículas de tamaños similares, debido al refraccionamiento inducido por el láser. Para el caso de la variación en concentración del estabilizante se pude ver como en los casos límites del rango de concentraciones evaluado, se generan distribuciones de diámetros promedios estrechas. Sin embargo para concentraciones intermedias el ancho de la distribución aumenta, probablemente debido a la posibilidad de estabilizar más fácilmente diversos tamaños, como consecuencia del reacomodo producido por el sistema alrededor de la CMC. Igualmente valores muy pequeños de irradiancias originan distribuciones de anchos superiores. La incidencia en el material de una mayor cantidad de energía puede producir una redistribución del tamaño más homogéneo, debido a la agitación térmica y el refraccionamiento inducido por el láser.

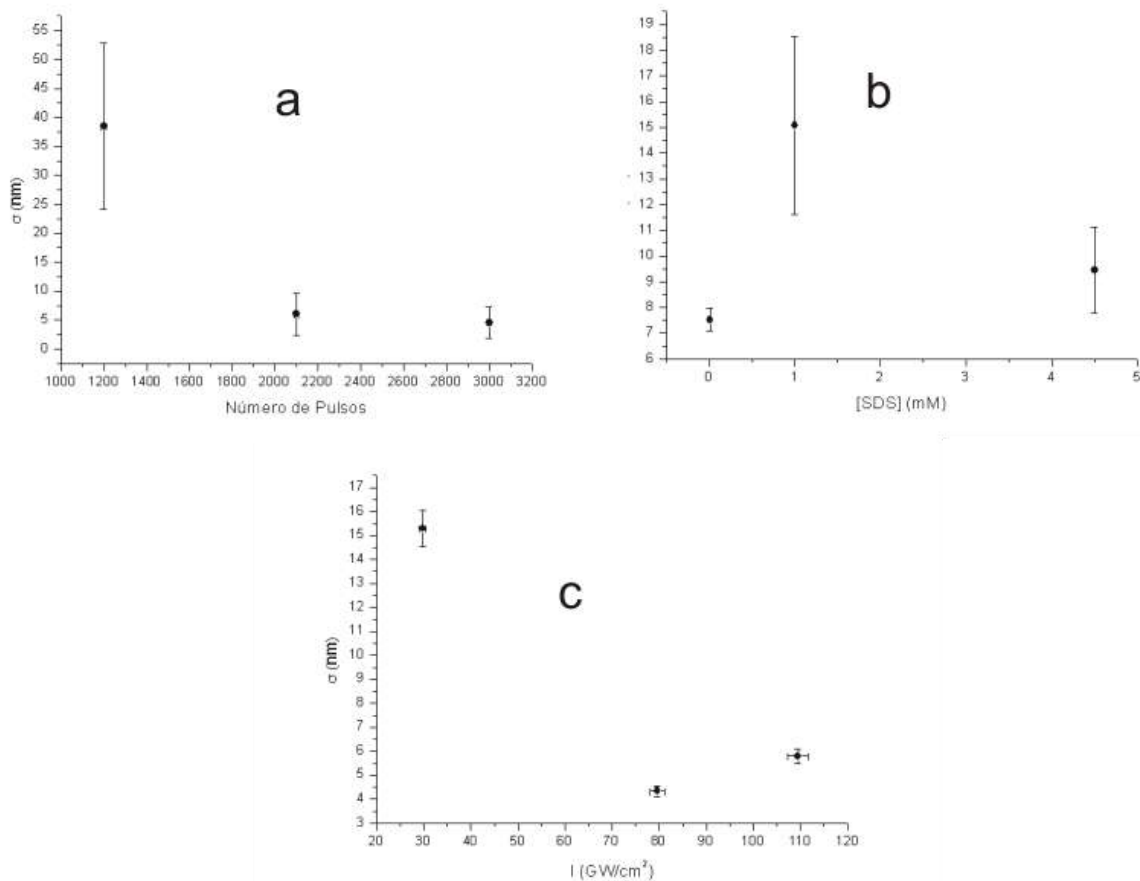


Figura 8. Efecto de a) número de pulsos, b) concentración de SDS y c) Irradiancia sobre el ancho de distribución de tamaño (σ) de las NPS estabilizadas en SDS.

3.6 Estudio morfológico de las NPS

A través del análisis de las muestras por MET se obtienen los valores del factor R , correspondiente a la información morfológica de cada muestra. La dependencia del valor promedio de R con el diámetro promedio y la longitud de onda máxima de cada muestra analizada, se muestra en la Figura 9.

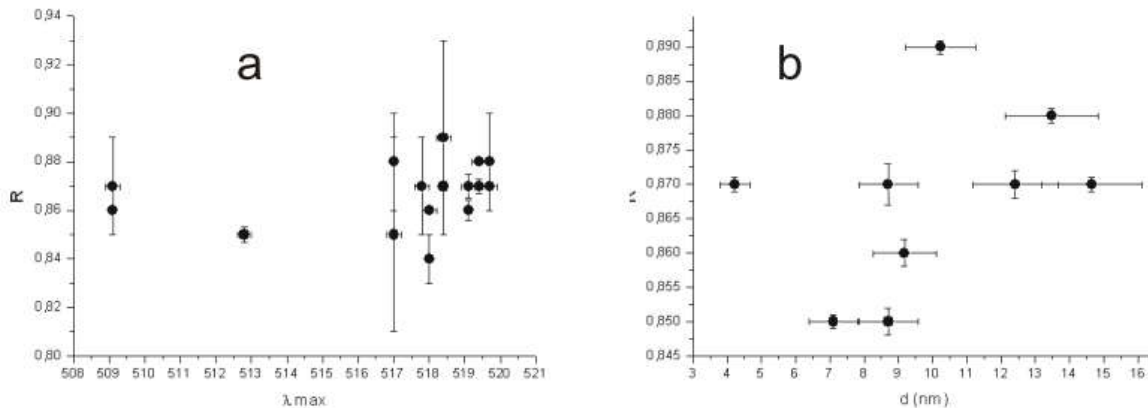


Figura 9. Relación entre λ_{max} y el parámetro d de las muestras analizadas por MET y el factor de forma (R)

Se puede apreciar que el valor de R no tiene cambios significativos con la longitud de onda máxima del espectro de absorción, por lo que el desplazamiento de dicho máximo no se atribuye a cambios morfológicos de las NPS, sino a cambios en el tamaño. Las NPS de diferentes tamaños poseen la misma morfología esférica, con un factor promedio de R aproximado de 0,88. Esto también puede ser apreciado en las micrografías obtenidas por MET, donde se observan que las NPS generadas poseen esta geometría.

4. CONCLUSIONES

La ablación láser es un método eficiente que permite generar NPS en fase condensada. Las NPS de oro obtenidas empleando esta metodología, son relativamente estables en el tiempo cuando son estabilizadas en SDS. En su totalidad las NPS generadas son esféricas y presentan diferentes diámetros promedios al variar los parámetros de operación del láser y la concentración del estabilizante. Los parámetros de operación del láser, modifican razonablemente el tamaño de las NPS, permitiendo ejercer cierto control en la generación de las mismas. Una cantidad moderada de pulsos produce NPS de mayor tamaño, debido a que se arranca más material de la placa de oro. El diámetro promedio de las NPS generadas disminuye a medida que la irradiancia aumenta. Esto se debe al refraccionamiento de NPS de diámetro promedio mayor, las cuales se encuentran presentes en la solución y están siendo nuevamente irradiadas. Para bajas concentraciones del estabilizante se obtiene NPS de mayor tamaño debido a que hay más espacio para que se puedan ser estabilizadas. A concentraciones más elevadas se obtienen NPS de menor tamaño debido al mayor volumen que ocupan las moléculas de SDS en la solución impidiendo así su crecimiento. El aumento en el número de pulsos origina distribuciones de tamaños más estrechas. Esto es debido a que una mayor cantidad de pulsos permite obtener partículas de tamaños similares, debido al refraccionamiento inducido por el láser. Para concentraciones intermedias del estabilizante (SDS) el ancho de la distribución de tamaños aumenta, probablemente debido a la posibilidad de estabilizar más fácilmente diversos tamaños, como consecuencia del reacomodo producido por el sistema alrededor de la concentración micelar crítica. Igualmente valores muy pequeños de irradiancias pueden originar distribuciones de tamaños mayores. La incidencia de una mayor cantidad de energía en el material a irradiar y una gran cantidad de número de pulsos puede producir una redistribución de tamaño más homogéneo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado mediante los siguientes proyectos de investigación: Proyecto de grupo FONACIT (G97000593), y proyectos S1-IC-CB-008-06 y S1-IN-CB-002-07 del Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar.

REFERENCIAS

1. Petroski, J. M.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 3316.
2. Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8410.
3. Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4212.
4. I. H. El-Sayed, X. Huang, M. A. El-Sayed, *Cancer Letters* 239, 129-135 (2006)
5. Russo R. Laser Ablation, Review. *Applied Apectrosc.* 49, 9, 1995
6. M. F. Becker; J. R. Brock; H. Cai; D. E. Henneke; J. W. Keto; J. Lee; W. T. Nichols; H. D. Glicksman, *Nanostructured Materials*, 10, 5, 853, 1998.
7. Qun Zeng, Zhenhua Li and Yuhong Zhou, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 3, 235-246, 2006.
8. F. Mafuné, J. Khono, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B* 106, 7575, (2002).
9. A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko, G. A. Shafeev, *Appl. Phys. A*, 79, 1127-1132 (2004).
10. G. Compagnini, A. Scalisi and O. Puglisi, *Journal of Applied Physics*, 94, 7875 (2003).
11. Mirkin, C. A.; Hong, S.; Demers, L. M., *Chem. Phys. Chem*, 2001, 123, 2, 37-39.
12. Taton, T. A.; Music, R. C.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 6305-6306
13. N. L. Rosi., C. A. Mirkin. *Chem Rev.* 2005, 105, 1547-1562
14. A. Takami, H. Kurita, S. Koda; *J Phys.Chem.B*, 103, 1226-1232 (1999).
15. F. Mafuné, J. Khono, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B* 105, 5114, (2001).
16. F. Mafuné, J. Khono, Y. Takeda, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. B* 107, 12589, (2003).
17. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow. *J. Phys. Chem. B*, 104, 9111-9117 (2000).
18. K. Yamada, Y. Tokumoto, T. Nagata, F. Mafuné., *J. Phys. Chem. B*, 110, 11751-11756 (2006).