
Estudio Espectroscópico De La Interacción Entre Nanopartículas Coloidales Y Colorantes

Ortega M. A^a, L. Rodríguez^b y L. Echevarría^a

^aDpto de Química, Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejas, Baruta, Caracas D.C, Venezuela.

^bDpto de Física, Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejas, Baruta, Caracas D.C, Venezuela.

RESUMEN

En este trabajo se pretende evaluar la interacción entre colorantes y nanopartículas coloidales mediante los procesos radiativos y no radiativos del sistema. Se emplean NPS generadas por la ablación láser de placas de metales sumergidas en soluciones etanólicas de Rodamina 110. Se emplea TEM, para el análisis morfológico del sistema. Se realiza la caracterización óptica lineal empleando espectroscopía UV-Visible. Se determinan las contribuciones de las diferentes vías de relajación del sistema, mediante espectroscopía de fluorescencia y Lente Térmica.

Palabras Clave: Nanopartículas de oro, Rodamina 110, Fluorescencia, UV-Visible, Lente Térmica.

ABSTRACT

This paper aims to evaluate the interaction between dyes and colloidal nanoparticles, through the processes radiative and non-radiative. Used NPS generated by laser ablation of metal plates submerged in Rhodamine 110 solutions. TEM is used for the morphological analysis of the system. We carried out the characterization using linear optical spectroscopy techniques such as UV-Visible. It identifies the contributions of different ways of relaxation of the system, using fluorescence spectroscopy and Thermal Lens.

Keywords: Gold Nanoparticles, Rhodamine 110, Fluorescence, UV-Visible, Thermal Lens.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente las nanopartículas metálicas han adquirido un importante papel en diversas áreas científico-industriales. Debido a su tamaño, ellas adquieren extraordinarias propiedades fisicoquímicas, observándose interesantes aplicaciones en áreas como catálisisⁱ, química ambientalⁱⁱ, fotónicaⁱⁱⁱ, medicina^{iv}, entre otras. Durante los últimos años, varios grupos han realizado investigaciones en torno al decaimiento radiativo de cromóforos orgánicos, encontrando que la superficie de las nanopartículas metálicas puede inhibir la emisión de fluorescencia de estas especies^{v,vi}. Actualmente no se conoce exactamente cual es el mecanismo involucrado que origina esta inhibición de radiación por parte de estos sistemas de NPS, aunque se han desarrollado diversas teorías que han tratado de describirlo^{vii}. Por tal razón, nos hemos planteado el estudio de la interacción entre colorantes y NPS de oro coloidales, evaluando la disipación de energía por canales de relajación radiativos y no radiativos de estos sistemas.

Para la caracterización de los sistemas nanoestructurados, hoy en día se emplean conocidas técnicas y equipos como Espectroscopía UV-Visible, TEM y AFM para la caracterización lineal, distribución de tamaño, morfología, estabilidad, entre otros. Sin embargo para evaluar las propiedades térmicas, que permiten el estudio de los procesos no radiativos, se requiere emplear técnicas termo-ópticas. La espectroscopía de Lente Térmica ha sido empleada por M. A. Ortega et al^{viii} para el estudio de propiedades termo-ópticas en sistemas de nanopartículas coloidales. En un típico experimento de LT^{ix} en el cual ambos haces (excitación y prueba) se están propagando coaxialmente a lo largo de la dirección de z, el haz de excitación se utiliza para generar el gradiente de temperatura en la muestra. Como consecuencia de la absorción lineal y no lineal que presenta la muestra en la longitud de onda de dicho haz; se generan distorsiones en el frente de onda del haz de prueba en el campo lejano. Estas distorsiones son usadas para calcular la señal de LT como función de la intensidad del haz de excitación, usando la aproximación de la difracción de Fresnel. Se asume que la posición donde se enfoca el haz de excitación es el origen del sistema óptico ($z = 0$), donde la señal de LT viene dada por:

(1)

$$TLS(0) = G \frac{8DA}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right) E$$

En esta ecuación G es un factor geométrico experimental expresado como:

(2)

$$G = \frac{(e^2 - 1)w_p^2 z_1 z_c}{e^2 (4w_0^2 w_p^2 z_c^2 + 4w_p^4 z_c^2 + w_0^4 (z_1^2 + z_c^2))}$$

donde A es la absorbancia de la muestra, z es la coordenada espacial, w_0 es el cuello del haz, $w = w_0(2\ln 2)^{1/2}$, E es la energía del pulso, κ es la conductividad térmica, D es la difusividad Térmica, dn/dT es el coeficiente termo-óptico de la muestra, λ_p es la longitud de onda del haz de prueba y z_1 es la distancia entre la muestra y el plano de apertura. El parámetro de Rayleigh ($\pi w_p^2/\lambda_p$) y el radio de la posición de la muestra al haz de prueba se denotan por z_c y w_p respectivamente. Se asume que la generación de calor en el líquido es instantánea. Esta aproximación es debido a que el tiempo de duración del pulso (τ), el cual esta en el orden de nanosegundos, es mucho menor que el tiempo de relajación asociado con el efecto fototérmico ($t_c = w^2/4D$) que se encuentra en la escala de milisegundos. El cambio en la temperatura del medio viene acompañado por un cambio en el índice de refracción ($\Delta n = (dn/dT)\Delta T$), el cual altera la propagación del haz de prueba. De la ecuación (1) es posible evaluar la dependencia entre la SLT y la E del haz de excitación en un experimento conocido como I-Scan^x

Los resultados obtenidos luego de evaluar las disipaciones radiativas y no radiativas sugieren que el estado excitado singlete del colorante involucrado, se ve afectado por la presencia de la nanoestructura mediante otros procesos electrónicos no radiativos, que impiden la relajación radiativa al estado fundamental. Este tipo de control electrónico podría dar origen a un sistema molecular de almacenamiento de energía. Las aplicaciones de estos sistemas podría constituir un importante avance en la búsqueda de fuentes de energía alternativas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las nanopartículas de oro fueron obtenidas por la Ablación Láser de una placa de oro 99,99% de pureza. Para observar el efecto que tiene las nanopartículas sobre la emisión radiativa del colorante, se sumergió la placa de oro en aproximadamente 3 mL de Rodamina 110 en Etanol de concentraciones 0,02; 0,07; 0,12; 0,17 μ M, y se realizó la Ablación. Cada solución fue irradiada por 3 min. De igual manera se prepararon NPS de oro estabilizadas en etanol para referencia y para ser empleadas en la mezcla con el colorante. 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, cubierta con colodión. El diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas por ablación láser fué de 10-15 nm (Fig. 1). Los espectros de fluorescencia se tomaron empleando un espectrofotómetro Ocean Optics 2000. Se utilizó un Láser Nd-YAG Surelite II Q-Switched con pulsos de 8 ns, frecuencia 10Hz operando a un longitud de onda de 355 nm para la Ablación y 532 nm como fuente de excitación para generar la LT. Se utilizó una lente de distancia focal 10 cm, que enfoca el haz directamente sobre la placa de oro y producir la ablación. En la Fig. 2 se

observa el montaje experimental empleado para Lente Térmica. Como haz de prueba, se utilizó un Láser continuo He-Ne



628 nm, marca Melles-Griot.

Figura 1. Micrografía de Nanopartículas de oro producidas por Ablación Láser a 355 nm

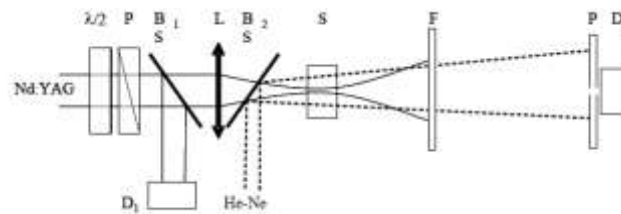


Figura 2. Montaje Experimental empleado para el experimento de Lente Térmica.

2. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La fig. 3 muestra los espectros de absorbancia de una solución de nanopartículas de oro, de una solución de rodamina 110 en la cual se generaron NPs de oro por Ablación láser, de una solución de rodamina mezclada con NPs de oro generadas en etanol, y de Rodamina 110, respectivamente. En todas las muestras la concentración del colorante fue de $0,17 \mu\text{M}$. Se puede observar la banda SPR del oro alrededor de los 520 nm, y la banda de absorción concerniente al colorante cerca de los 500 nm. La absorción correspondiente a las interacciones entre el colorante y las nanopartículas, son una combinación de las bandas de las especies individuales, lo que nos hace pensar que la rodamina no sufrió cambios en su estructura luego de estos procesos. En la fig 4 se puede observar la estructura química de la Rodamina 110, con su respectivo espectro de absorción y emisión.

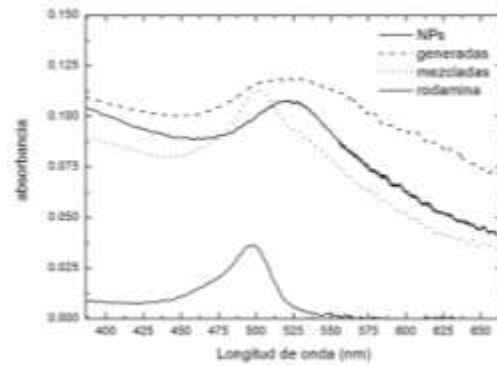


Figura 3. Espectros de absorbancia de Nps de oro, Nps generadas en Rodamina 110, NPS mezcladas con el colorante, y del colorante respectivamente.

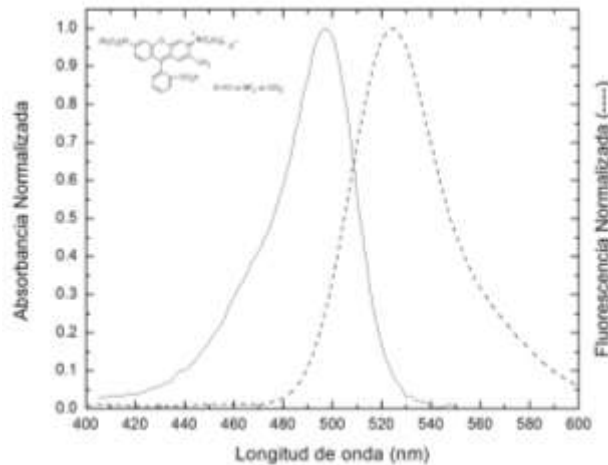


Figura 4. Espectros de absorción y emisión de la rodamina 110, con su respectiva estructura química.

Al realizar los espectros de fluorescencia del colorante en contacto con las partículas (fig. 5) se pudo observar que el decaimiento radiativo se ve alterado cuando están presentes las nanoestructuras, ya sea mezclándolas o generándolas en el mismo. También se puede visualizar como las nanopartículas inhiben la fluorescencia en mayor proporción cuando son generadas por Ablación que cuando son mezcladas directamente con el colorante. Esto nos da un indicio de que las partículas producen un quenching sobre la fluorescencia del colorante, y que es mucho más efectivo cuando éste interacciona de manera directa con la partícula, el cual es el caso al generarlas por ablación láser en la solución de colorante. Para sustentar este hecho realizamos un barrido en concentración del colorante y comparamos la emisión del colorante mezclado y generado con NPS con el respectivo patrón. Los resultados se observan en la Fig. 6. La fluorescencia en ambos experimentos decae significativamente con respecto al patrón en todo el rango de concentraciones estudiado. Sin embargo las NPs generadas por ablación láser experimentan una disminución más pronunciada de la emisión de fluorescencia que las NPs mezcladas con colorante. Estos resultados llevan a pensar que las nanopartículas en este caso, pueden estar interactuando más específicamente con el colorante, originando otros mecanismos que inhiben esta relajación.

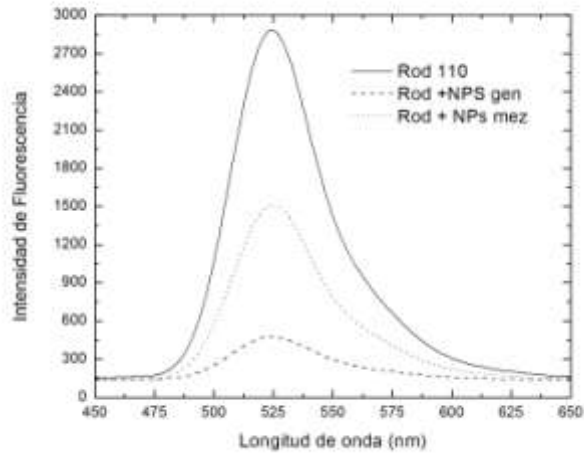


Figura 5. Espectros de emisión de una solución de rodamina 110 con nanoparticulas, cuando fueron mezcladas y generadas en el colorante. En todos los casos la concentración del colorante fue de $0,17 \mu\text{M}$.

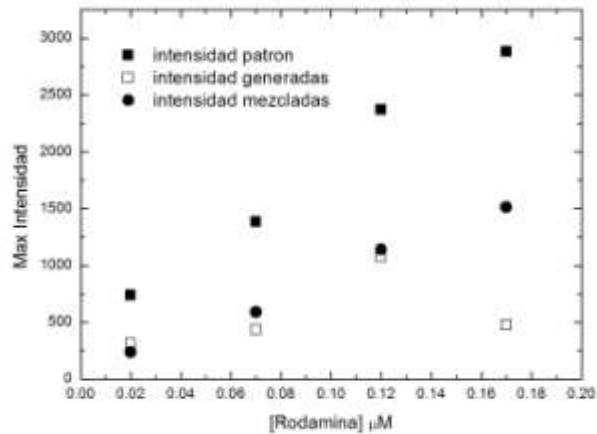


Figura 6. Máximos de emisión de fluorescencia para los diferentes métodos empleados en la obtención de los sistemas NPs-colorante, con respecto a la concentración de Rodamina 110.

Para tratar de entender este mecanismo, se realizó un estudio de los decaimientos no radiativos del sistema empleando para ello espectroscopía de Lente Térmica. En la Fig 7, se muestran los resultados que arrojaron el experimento fototérmico. En dicha gráfica se puede observar como la señal de Lente Térmica de la solución de Rodamina 110 sin NPS es despreciable con respecto a las demás muestras. Este resultado implica que las transiciones electrónicas más favorecidas para este tipo de sistemas moleculares, son las que se originan mediante mecanismos de relajación radiativos. Por otra parte se puede notar como las señales correspondientes a los diferentes sistemas estudiados de NPS-Colorante, se asemejan en gran medida al sistema de NPS sin colorante, el cual inclusive presenta SLT a bajas energías. El sistema molecular al interactuar con las NPS cambia su mecanismo de relajacion empleando vias alternas a la emision, canalizadas a traves de la interaccion con las mismas. Adicionalmente, las nanopartículas metálicas son

capaces de disipar de manera efectiva la energía de forma no radiativa de manera eficiente, debido a las propiedades termo-ópticas que exhiben. Debido a lo anteriormente expuesto, las propiedades termo-ópticas de estos sistemas están determinadas por las NPS y estas son las responsables de la respuesta observada en la SLT.

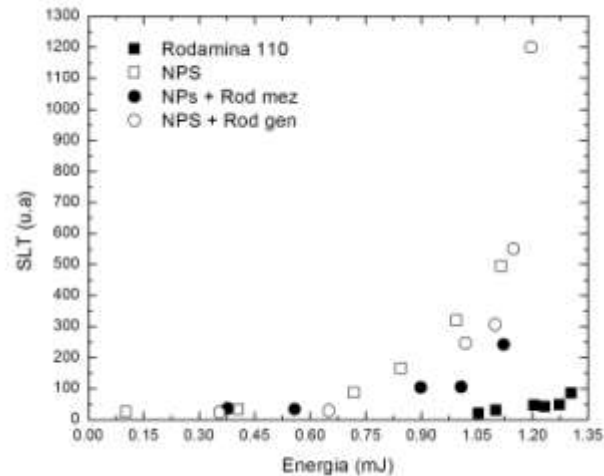


Figura 7. Relación entre SLT y energía de excitación para los diferentes sistemas de interacción NPS-Rodamina, NPs y Rodamina 110 .

3. CONCLUSIONES

Con este trabajo se ha encontrado que la interacción entre la rodamina 110 y las nanopartículas de oro, producen un quenching de la fluorescencia del colorante por parte de estas nanoestructuras. Esta inhibición es más pronunciada con un cambio en la concentración del colorante. Así mismo este fenómeno es más efectivo cuando las partículas se generan por Ablación Láser directamente sobre el colorante, ya que las interacciones entre ambas especies es más directa. Al realizar un estudio fototérmico del sistema empleando para ello Espectroscopía de Lente Térmica, se encontró que las propiedades termo-ópticas de estos sistemas están dominadas por las nanopartículas para la longitud de onda estudiada. Con estos resultados se puede pensar que las nanopartículas actúan directamente sobre los estados electrónicos del colorante inhibiendo la relajación radiativa. Así las NPS son capaces de absorber esta energía no relajada y disiparla en forma de calor.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto de grupo FONACIT (Grant G97000593), y los proyectos del Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar S1-IC-CB-008-06 y S1-IN-CB-002-07.

REFERENCIAS

- ⁱ. M. Valden, X. Lai, and W. D. Goodman, "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties," *Science*, **281**, pp. 1647-1650, 1998
- ⁱⁱ. M. Minunni, and M. Mascini, "Detection of Pesticide in Drinking Water Using Real-Time Biospecific Interaction Analysis (BIA)," *Anal. Lett.* **26**, pp. 1441-1460, 1993
- ⁱⁱⁱ. S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. Requicha, and H. A. Atwater, "Plasmonics - A Route to Nanoscale Optical Devices". *Adv. Mater.* **13**, pp. 1501-1506, 2001.
- ^{iv}. I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed. "Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles," *Cancer Letters*, **239**, pp. 129-135, 2006.

-
- v. A. Campion, A. R. Gallo, C. B. Harris, H. J. Robota, P. M. Whitmore, "Electronic energy transfer to metal surfaces: a test of classical image dipole theory at short distances," *Chem. Phys. Lett.*, **73**, pp. 447-450, 1980.
- vi. R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Comments on the classical theory of energy transfer. II. Extension to higher multipoles and anisotropic media," *J. Chem. Phys.*, **65**, pp. 2527-2531, 1976
- vii. P. Kamat. "Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles". *J. Phys. Chem. B.* **106**, pp. 7729-7744, 2002.
- viii. M. A. Ortega, L. Rodríguez, J. Castillo, V. Piscitelli, A. Fernández and L. Echevarría, "Thermo-optical properties of gold nanoparticles in colloidal systems". *J. Opt. A: P. Appl. Opt.* **10**, pp. 104024-104028, 2008.
- ix. J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry," *Chem. Phys.* **165**, pp. 385-396, 1992.
- x. L. Rodríguez, L. Echevarría and A. Fernández, "I-scan thermal lens experiment in the pulse regime for measuring two-photon absorption coefficient," *Opt. Commun.*, **277**, pp. 181-185, 2007.