

RECONFIGURACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA OBTENIDAS POR ABLACIÓN LÁSER EN LÍQUIDO

J.M. Rivera-Esteban; E.V. Mejía-Uriarte
Universidad Nacional de Huancavelica, Universidad
Nacional Autónoma de México, México

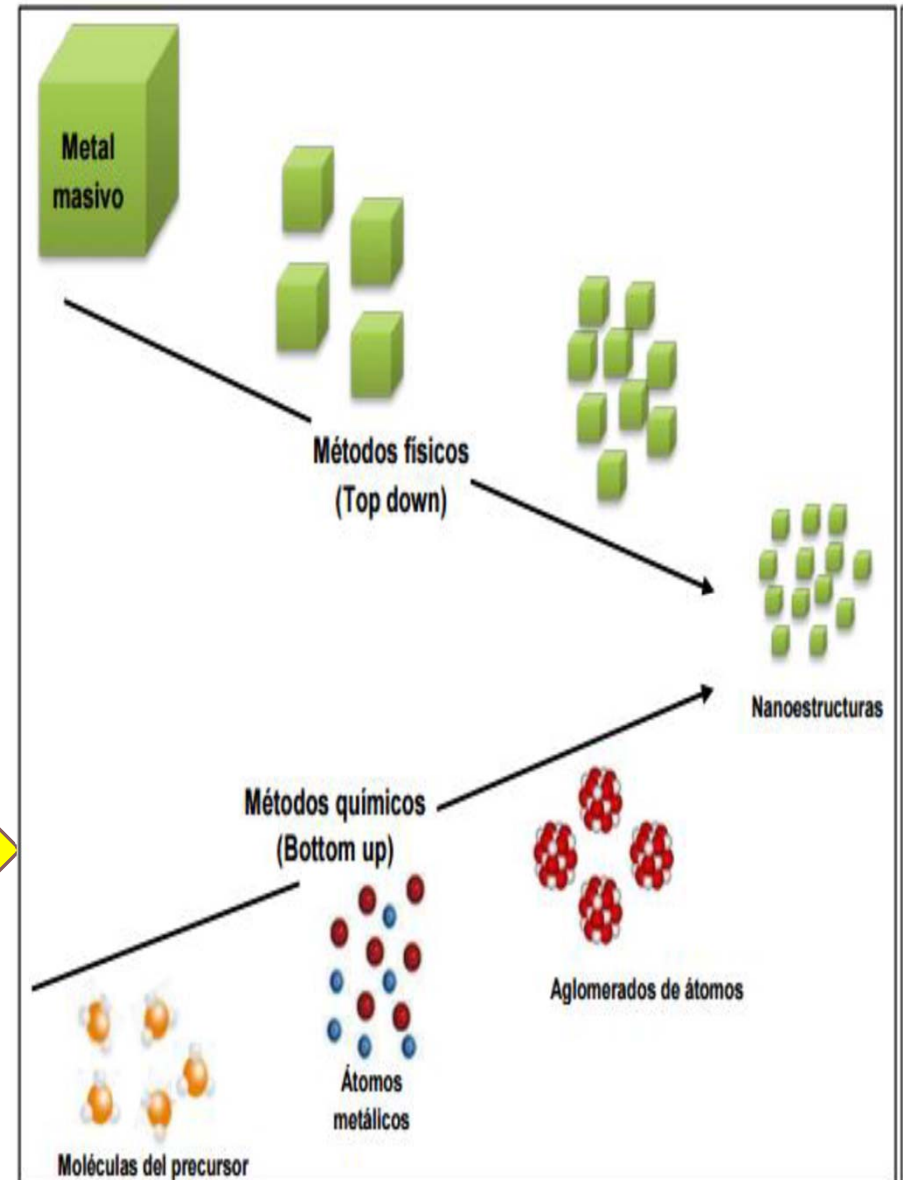
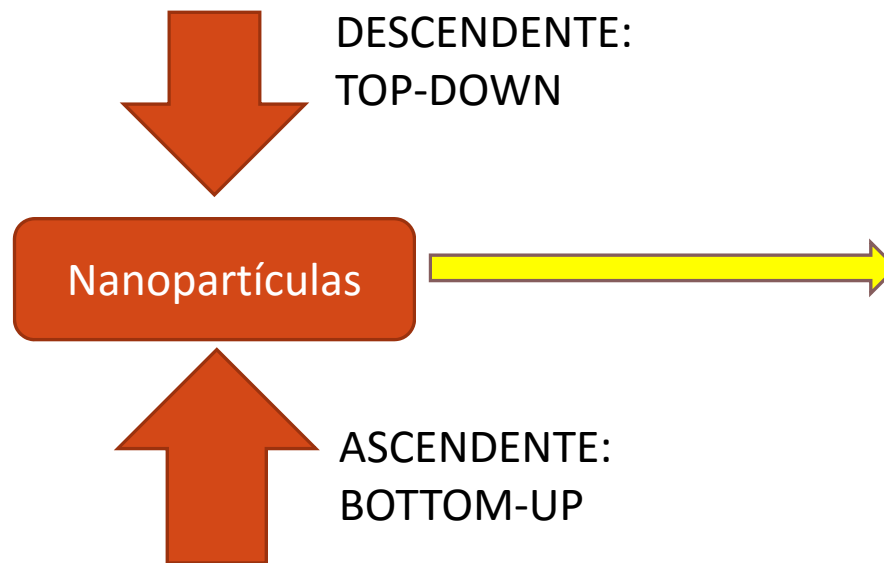
OBJETIVO

Estudiar la reconfiguración de las nanopartículas de plata coloidal, obtenidas por ablación láser en líquido a diferentes pulsos láser y su caracterización por espectroscopia de absorción UV-Vis y microscopia STEM.

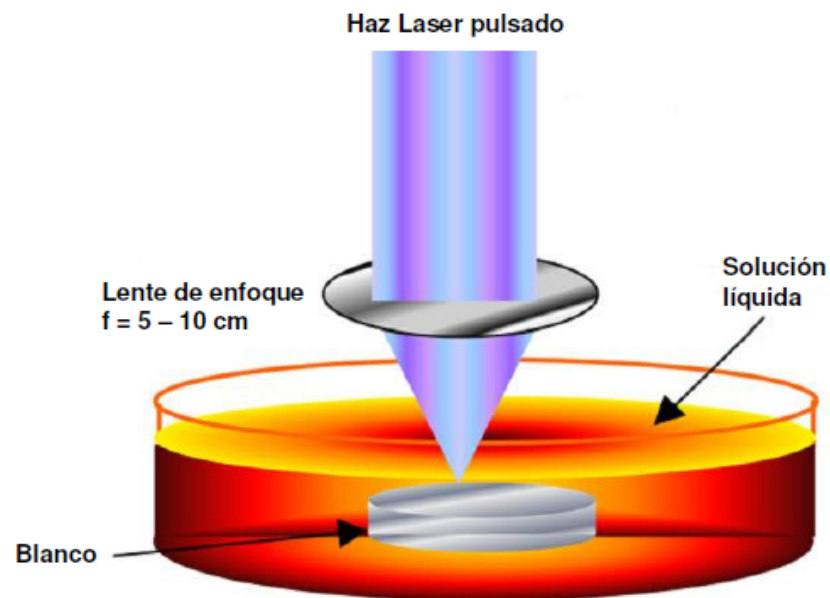
HIPÓTESIS

Los coloides conteniendo nanopartículas obtenidas por ablación láser pulsada IR de 1064 nm sobre una muestra sólida de plata sumergida en agua presentan el máximo de absorción alrededor de 405 nm de longitud de onda, si estas se irradian con pulsos controlados, se puede observar el desplazamiento del plasmón hacia mayores longitudes de onda, evidenciando cambios en su morfología.

El método “bottom-up”, en el que las nanoestructuras se van formando átomo por átomo hasta llegar a materiales con dimensiones manométricas (Kenneth, 2001). El otro método “top-down”, donde los materiales macroscópicos son fraccionados hasta llegar a la escala manométrica.



QUÉ ES ABLACIÓN LÁSER?

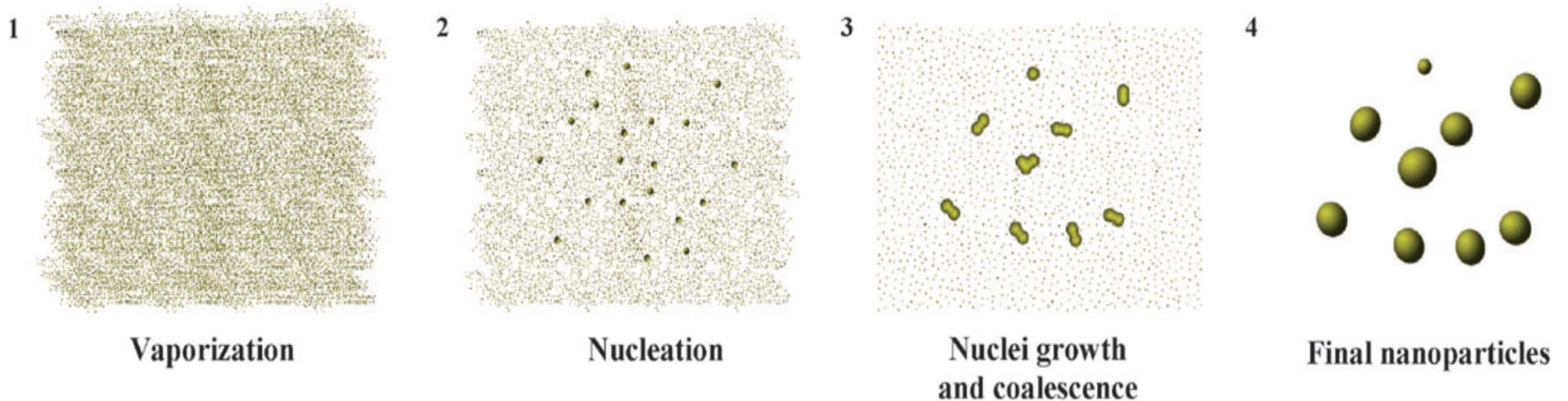


Consiste en focalizar un haz de laser pulsado sobre una muestra sólida para la formación de nanopartículas. Un pequeño volumen del blanco, cercano a la superficie, se supercalienta, produciéndose una explosión que expulsa Material.

El material expulsado interactúa con la radiación laser incidente formándose un plasma o “pluma” que se propaga en la dirección normal a la superficie del blanco.

Durante la síntesis de NPs por la ABLACIÓN LÁSER se presentan varios mecanismos:

- **extracción de material,**
- **formación del plasma,**
- **formación de ondas de choque y**
- **evolución de la burbuja de cavitación, colapso y formación de las nanopartículas.**



Representación de los estados de las Nps formados por ablación láser en medios líquidos.

La frecuencia de resonancia y la anchura de banda de absorción del plasmón, dependen del tamaño y de la forma de las nanopartículas.

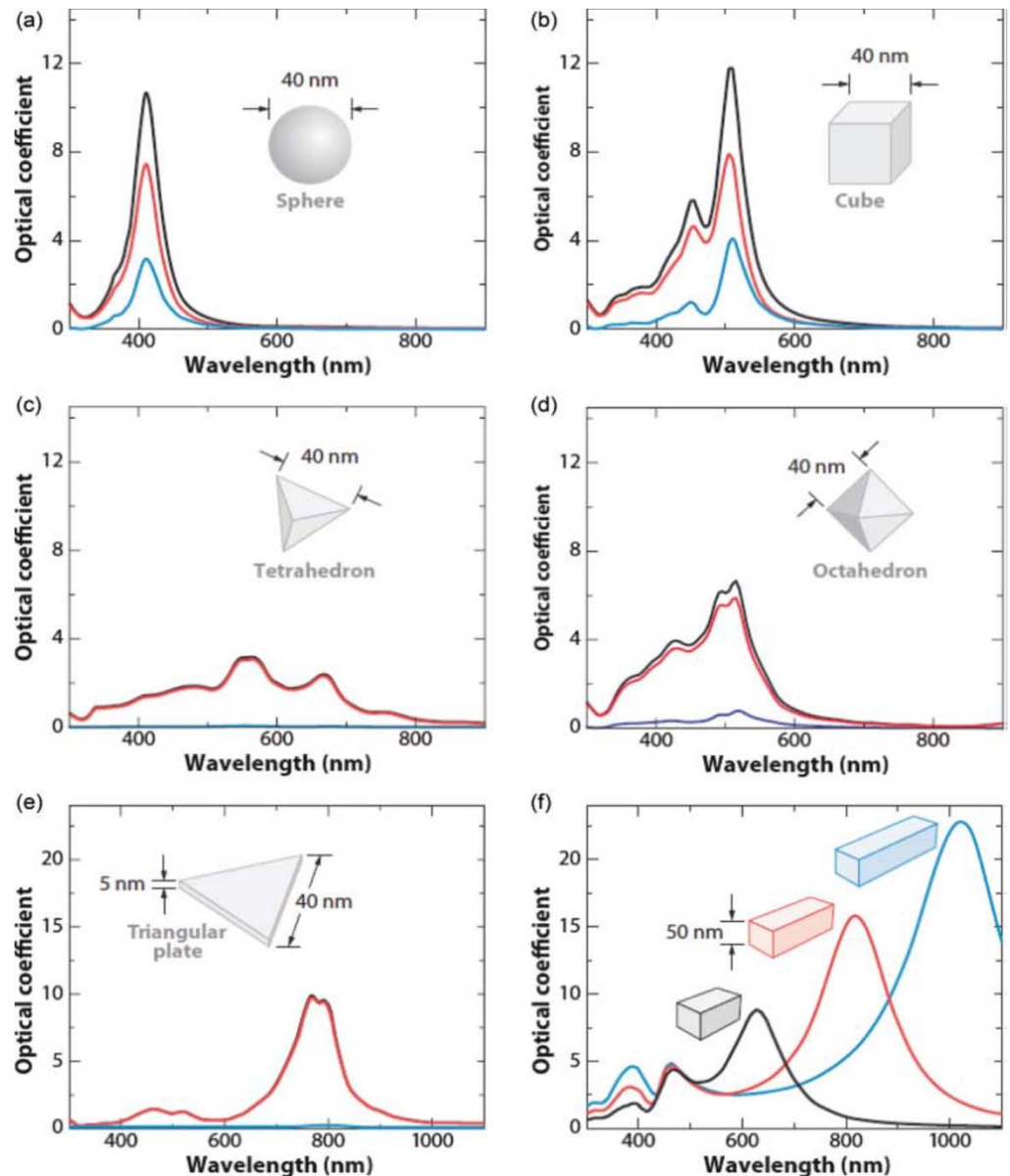
Las interacciones entre las nanopartículas permite desplazar y ensanchar las bandas de absorción.

375 nm 405 nm 532 nm 633 nm 800 nm



Variación de la longitud de onda absorbida con la forma de las nanopartículas.

Y. Wang et al. 2012.



DESARROLLO EXPERIMENTAL



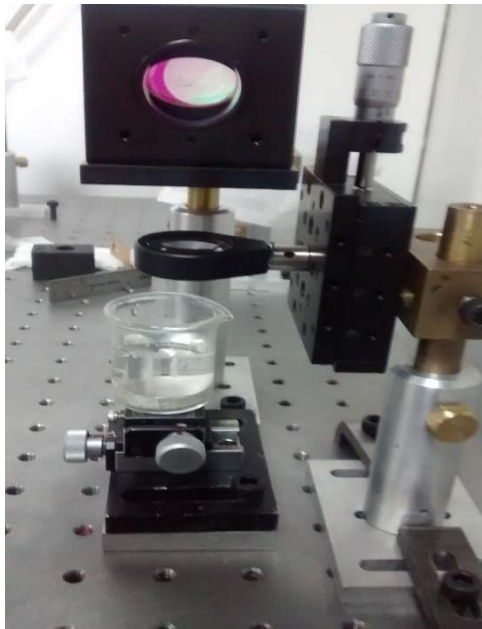


Fig. 2. Fotografía de la disposición del equipo láser con la consola de control y la ubicación de la muestra, para generar nanopartículas de plata en agua desionizada, equipo completo.

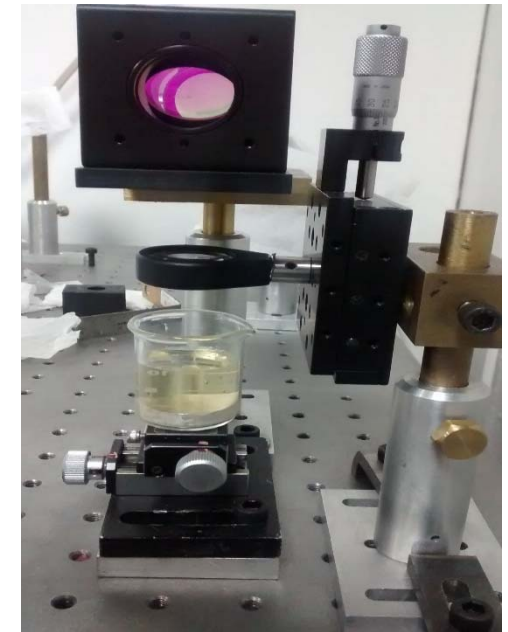




Fig. 3. Fotografía de las nanopartículas de plata generadas a 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos (tapa roja), con los coloides reablacionadas a diferentes pulsos.



Fig. 4. Fotografía que muestra el contraste entre las coloides de nanopartículas de plata generada a 4800 pulsos y reablacionada a 16800 pulsos, después de cinco días. Los puntos negros es debido a la sedimentación.

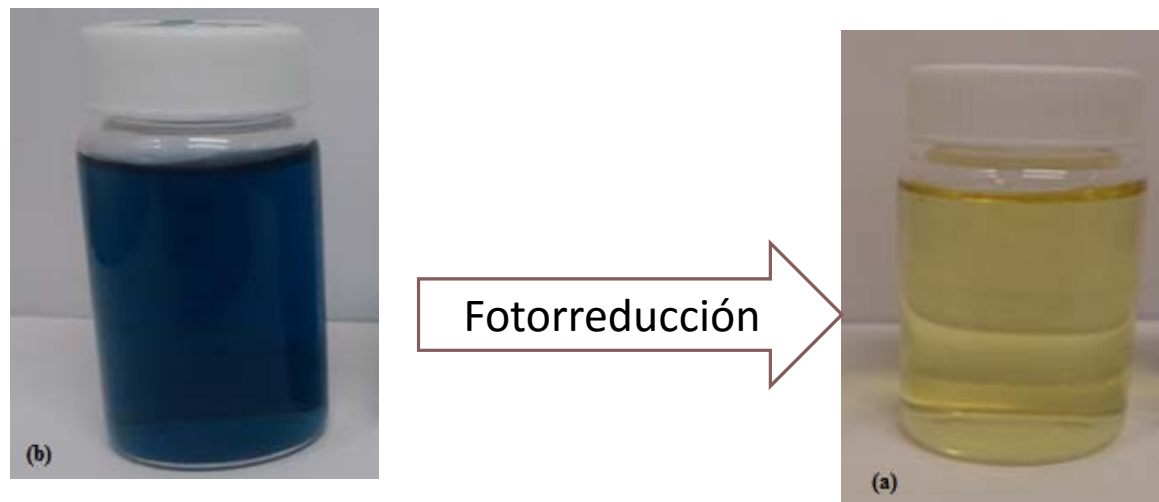


Fig. 5. Coloides con Nps-Ag, obtenidos por síntesis química: (a), semilla de color azul a la que se denominó Nps-azules (b) después de 24 horas en tratamiento por el método de fotorreducción.

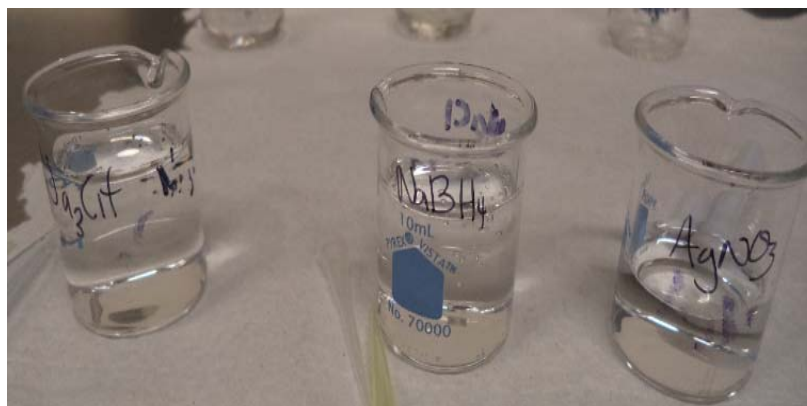


Fig. 6. Reductores NaCit., y NaBH_4 , el precursor nitrato de plata AgNO_3 en disolución, para la preparación de las Nps-Ag en estado coloidal

Tabla No. 1. Cuantificación de los reactivos para generar Nps-Ag en estado coloidal.

Muestra	NaCit.	NaBH_4	AgNO_3
NPs-Ag: Azul	200 μl	2 μl	200 μl

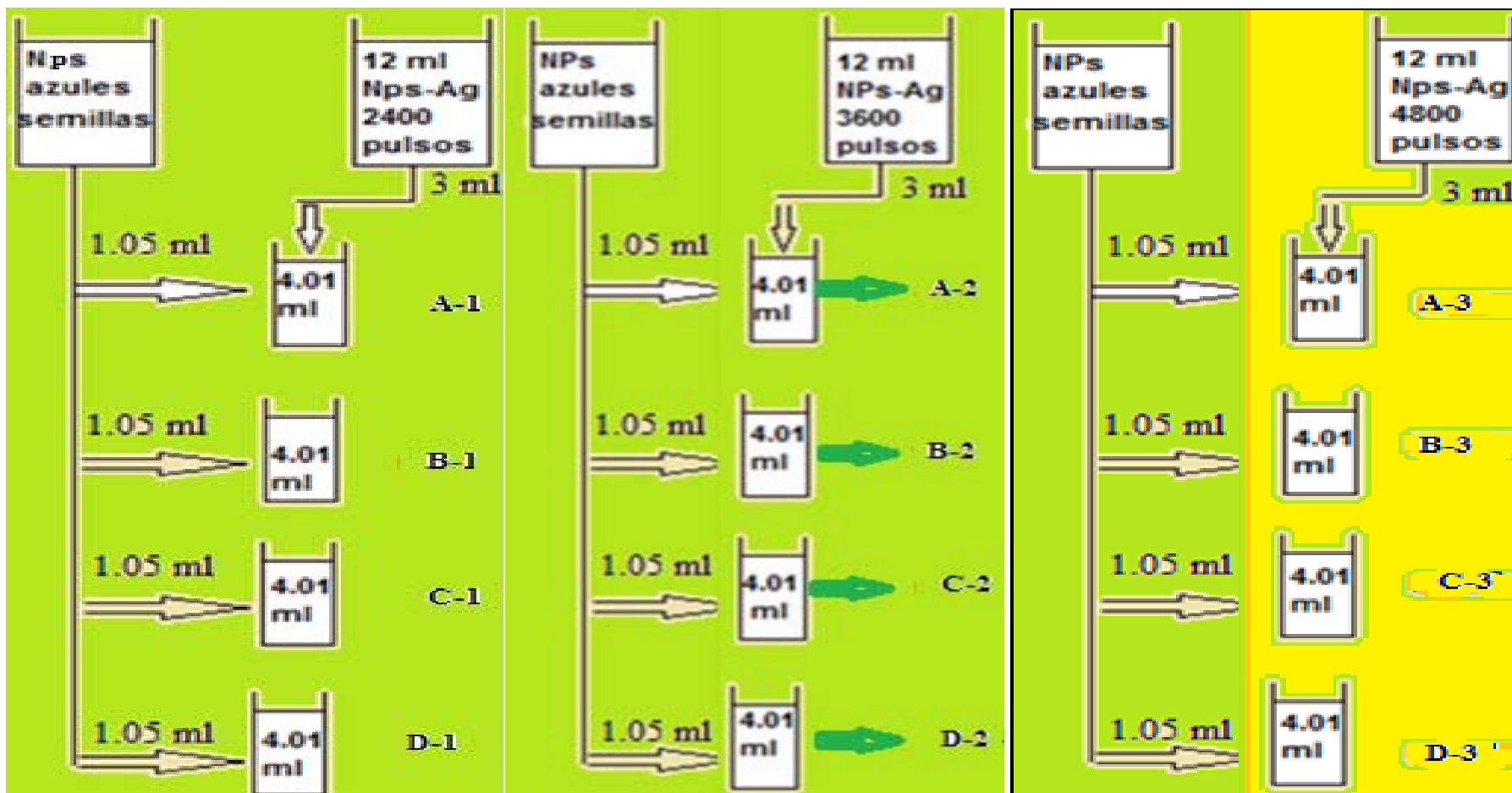


Fig. 7. Diagrama de preparación de las muestras.



Fig. 8. Fotografía de los coloides de nanopartículas de plata generadas a 3600 pulsos (color amarillo), reablacionadas a 9600 pulsos (color melón), después de ocho días se observa el color blanco característica de la ausencia de nanopartículas. Se ha producido la sedimentación.

CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR



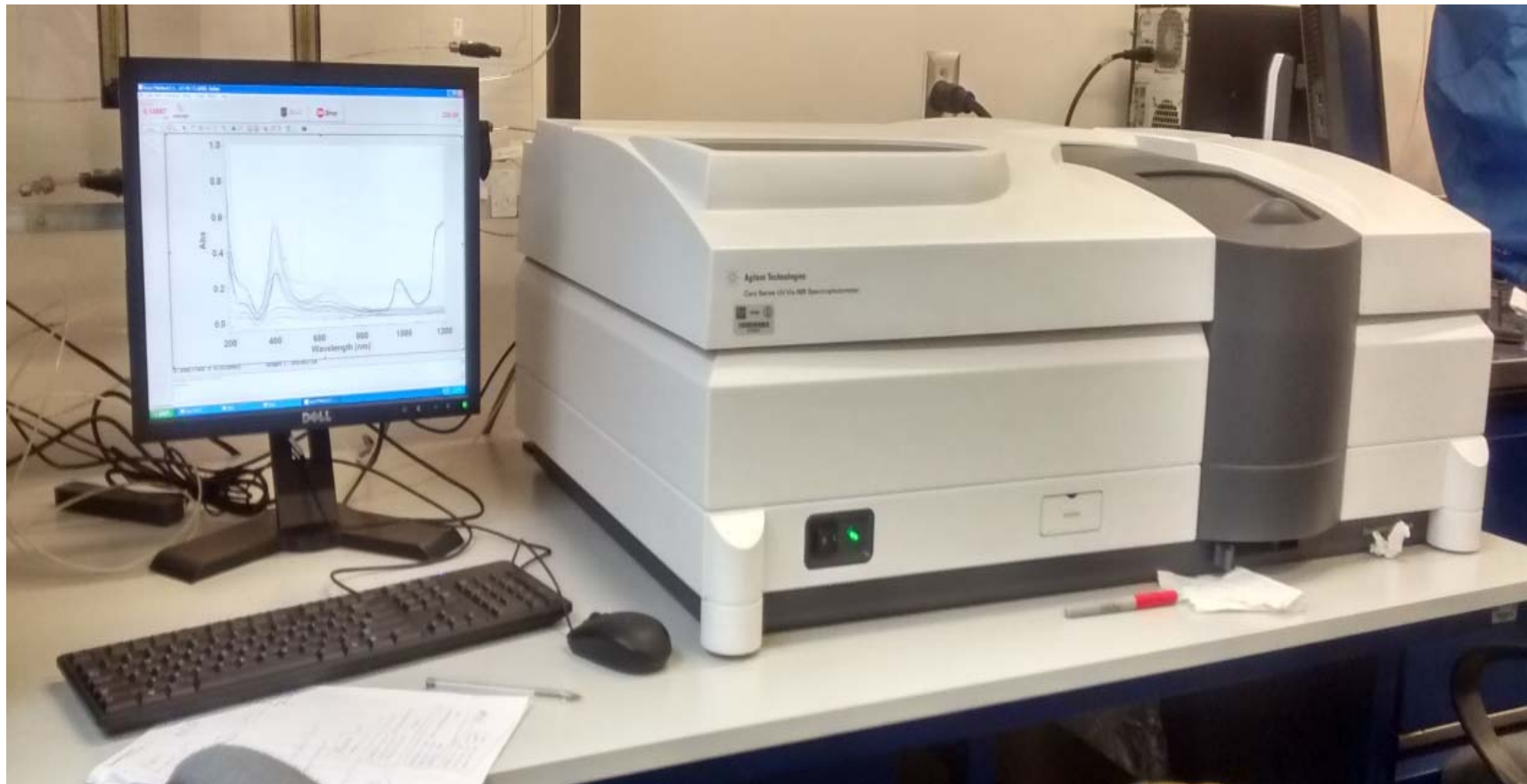


Fig. 9. Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary5000, equipo para caracterizar coloides de nanopartículas de plata.

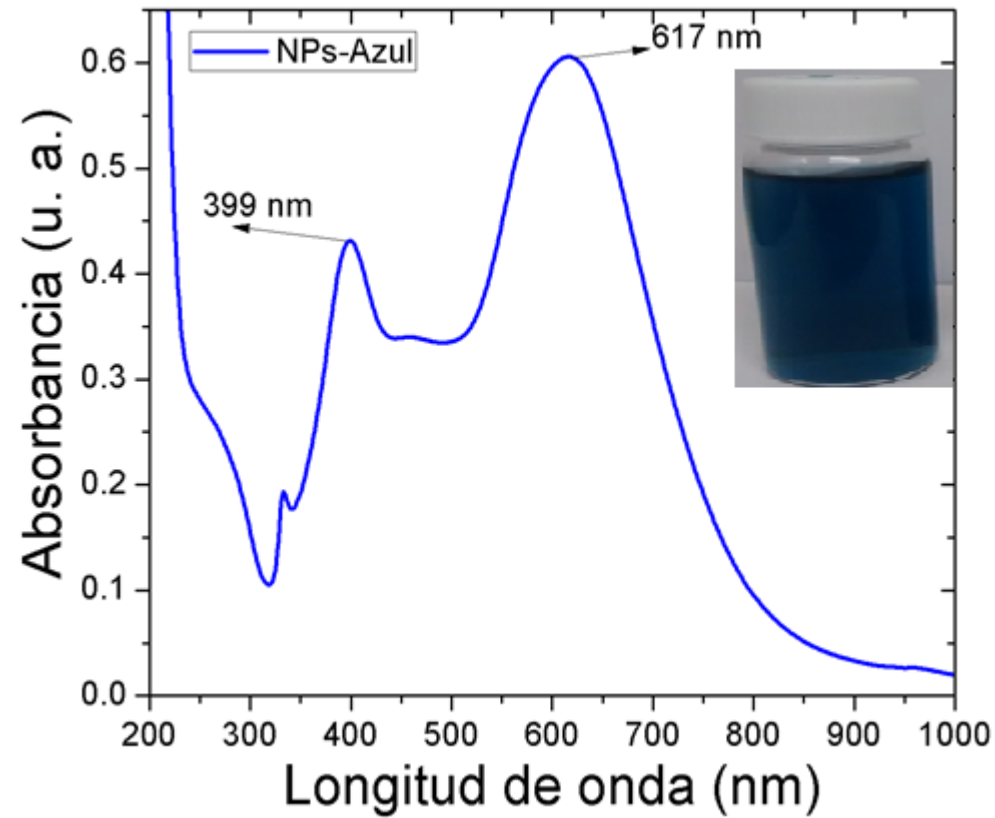


Fig. 10. Espectro de absorción de coloides Nps-Ag azules, que fueron utilizadas como semillas.

Preparadas de acuerdo a la Tabla No. 1.

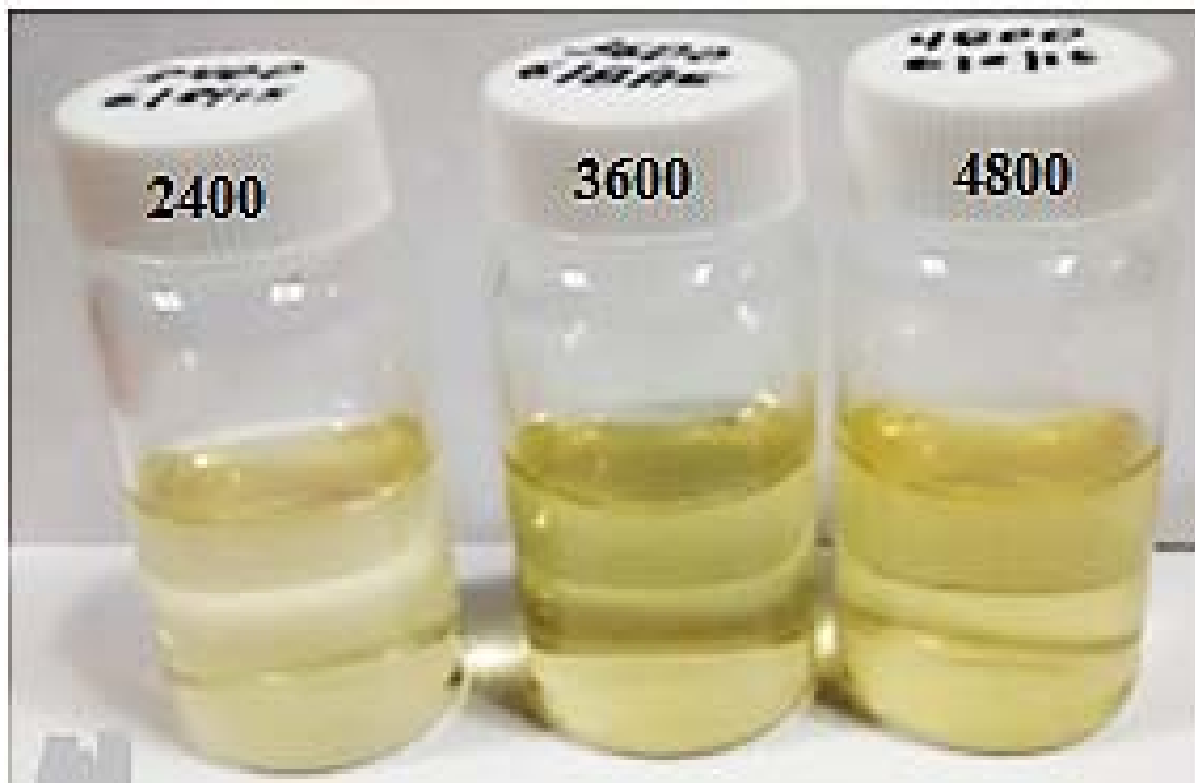


Fig. 11. Coloides Nps-Ag, Producidas por la técnica PLAL.

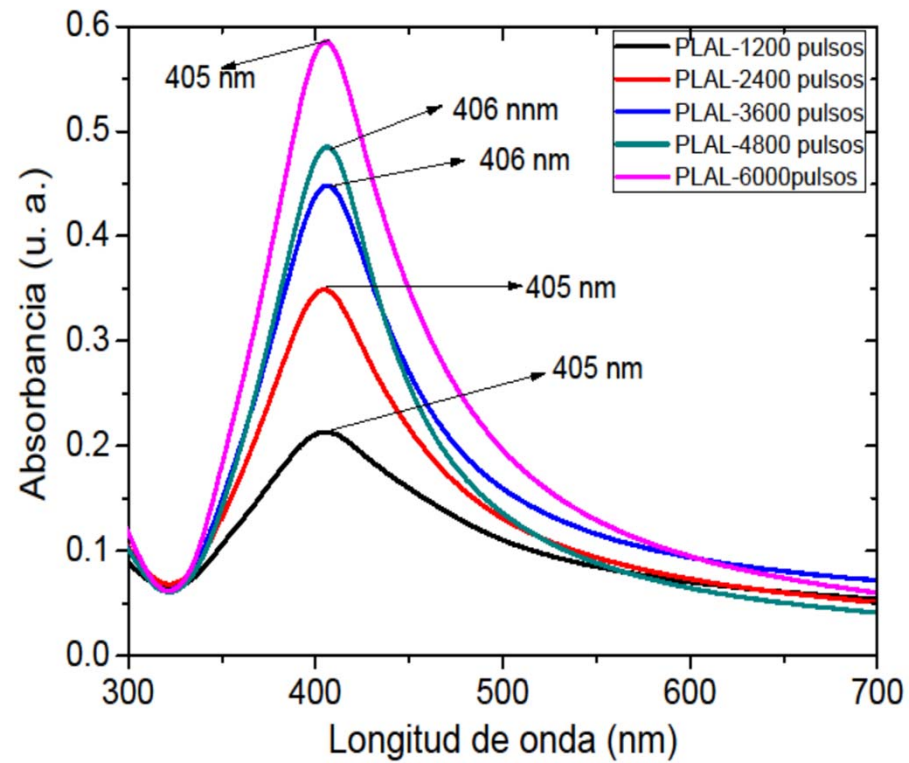


Fig. 12. Efecto del número de pulsos en el espectro de absorción de los coloides con Nps-Ag. Se sintetizaron coloides al considerar; 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos.

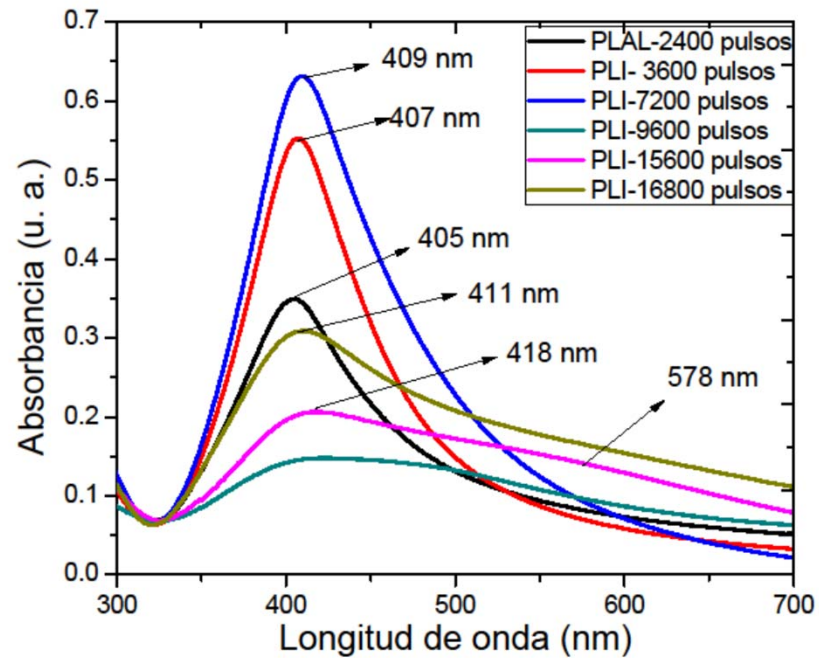


Fig. 13. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 2400 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

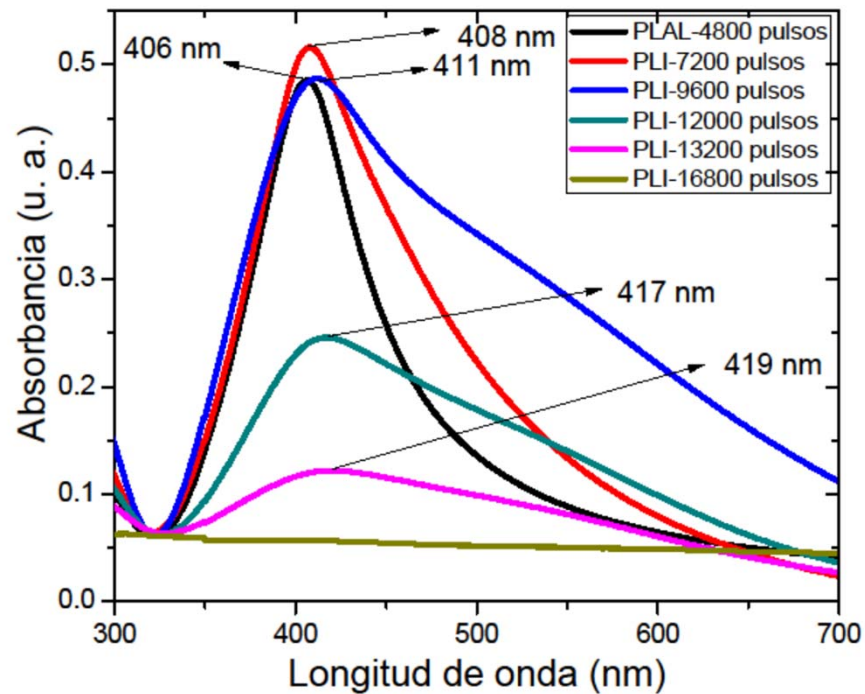


Fig. 14. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 4800 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

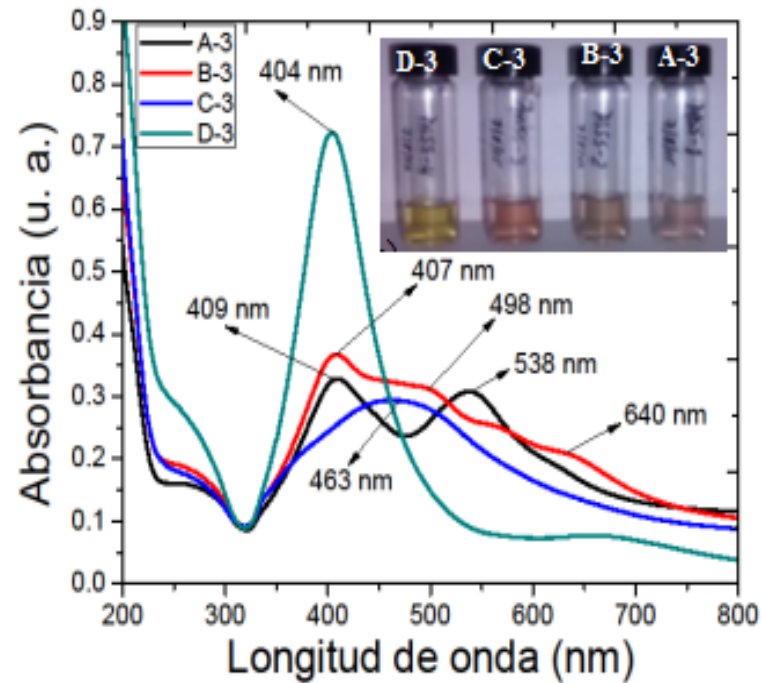


Fig. 15. Espectro de absorción de los coloides con Nps-Ag, preparado por la técnica PLAL con 4800 pulsos láser. En la parte superior derecha se observan los coloides y que presentan diferentes colores.

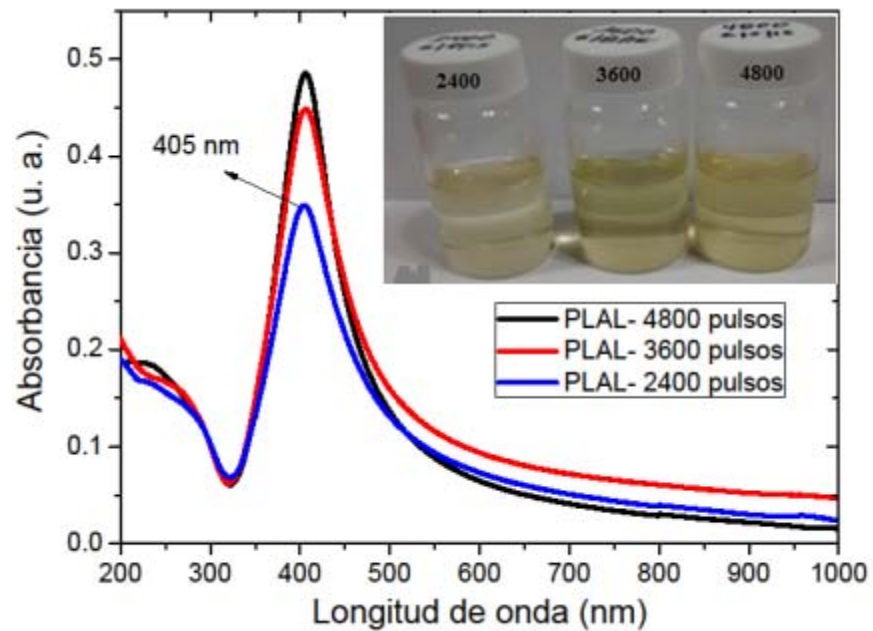


Fig. 16. Espectro de absorción de coloides con Nps-Ag preparado por la técnica PLAL con pulsos láser de 2400, 3600 y 4800. En la parte superior derecha se muestran los coloides con Nps-Ag.



Fig. 17. Fotografía de los coloides de nanopartículas de plata generadas a 3600 pulsos y reablacionadas a 8400 pulsos, después de ocho días se observa sedimentación.

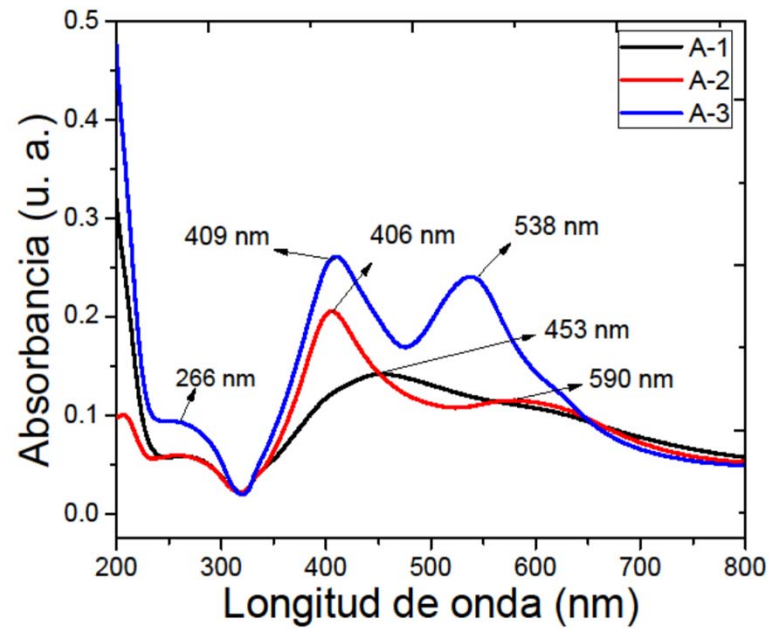


Fig. 18. Espectro de absorción de los coloides con Nps-Ag, correspondientes a las coloides generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

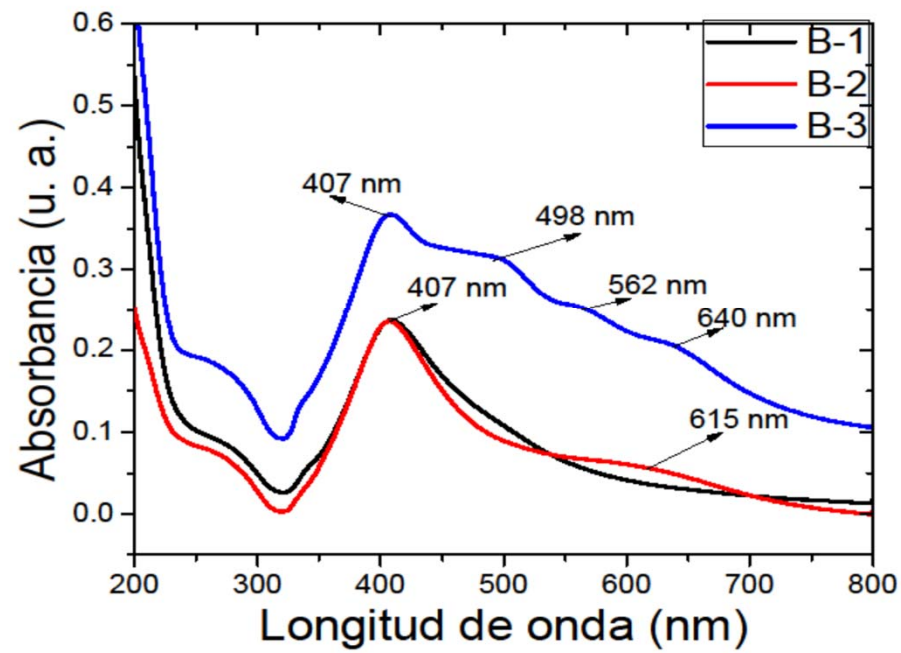


Fig. 19. Espectro de absorción de los coloides con Nps-Ag, generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

CARACTERIZACIÒN

- ❑ TEM (Transmission Electron Microscopy)
- ❑ STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)



Fig. 20. STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), marca Joel modelo JEM 2010F, 200 KV de voltaje de aceleración, del Instituto de Física de la UNAM.

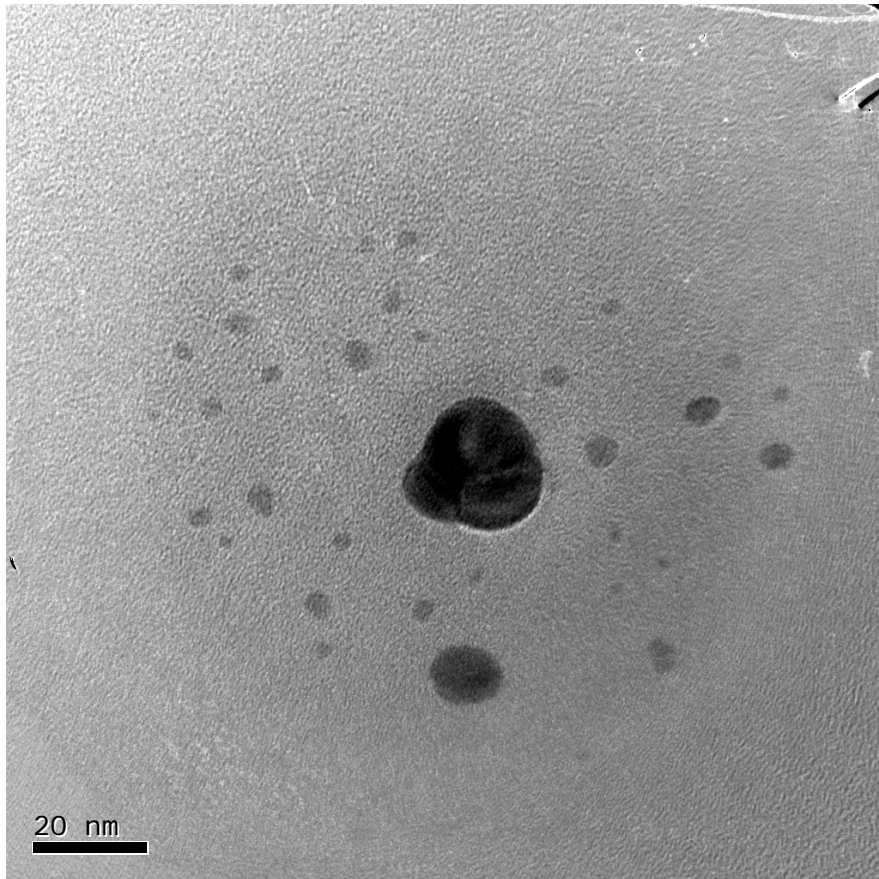
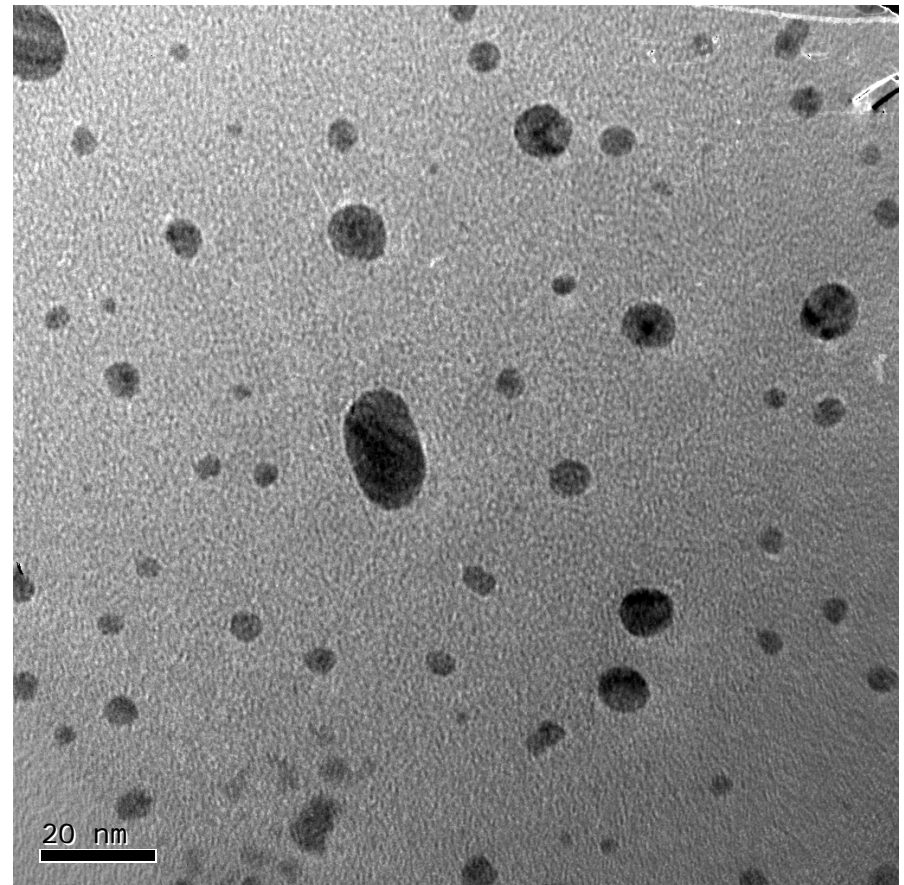


Fig. 21. En primer plano, nanopartícula múltiplemente generada formadas posiblemente por nanopartículas de geometrías diversas, muestra generada 4800 pulsos reablacionada a 9600 pulsos.

Fig. 22. Elipsoide con razón de aspecto 1.5 y esferas de entre 4 y 10 nm.



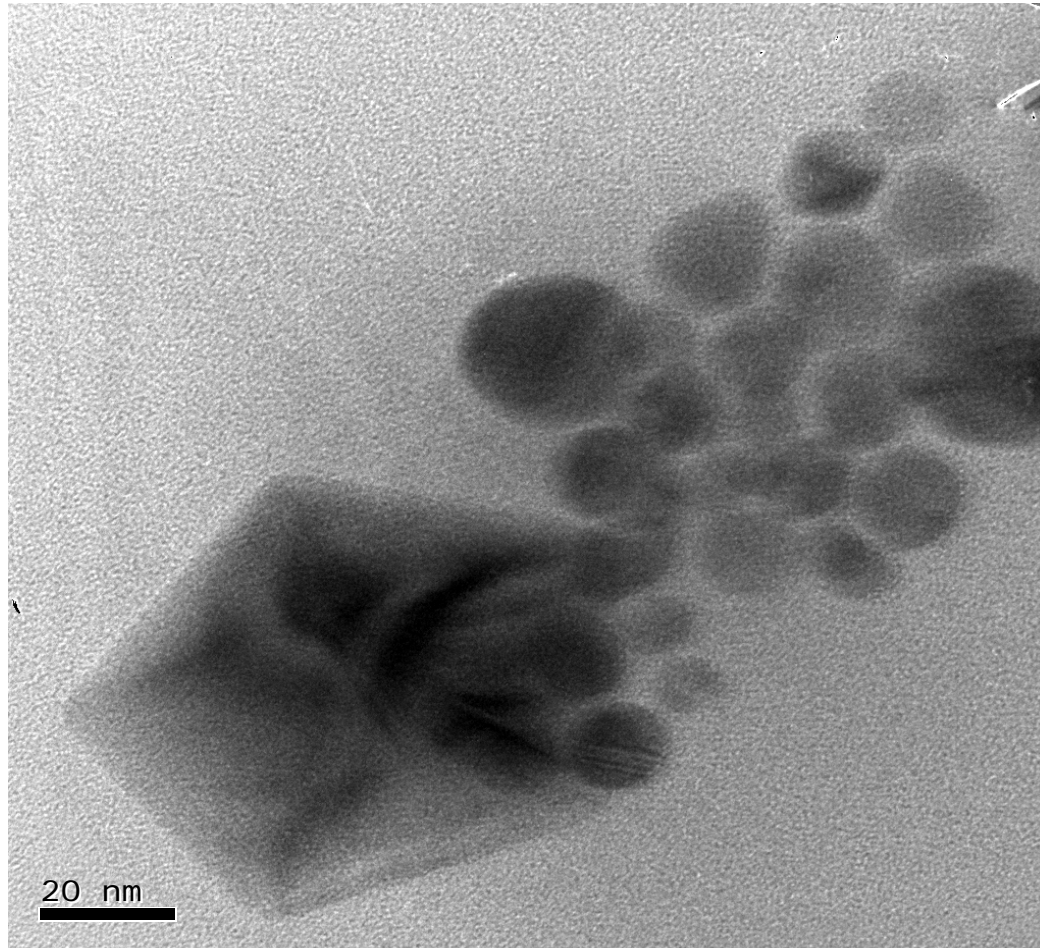


Fig. 23. Micrografía STEM, para muestra generada con 4800 pulsos láser, semillas de Nps-Ag triangulares, sembradas en Nps-Ag esféricas.

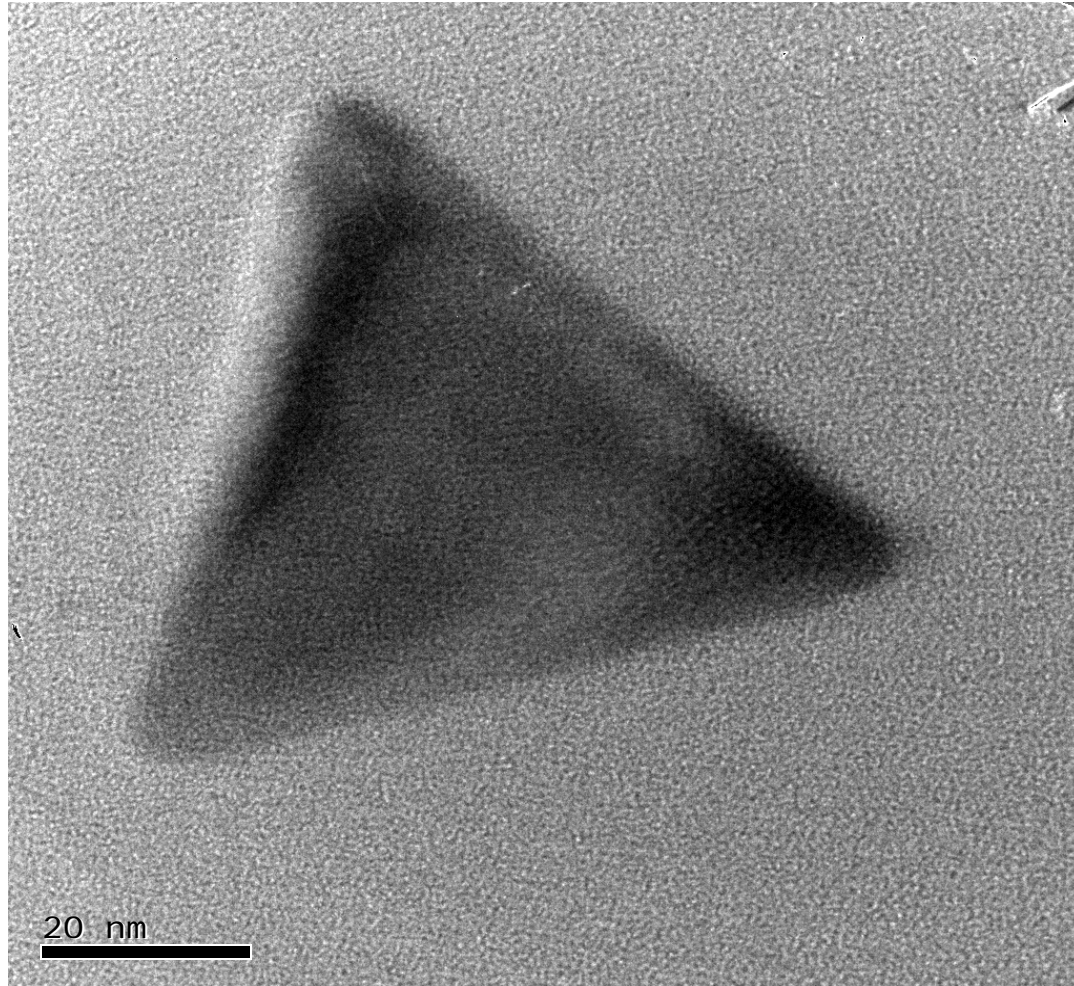


Fig. 24. Micrografía STEM de nanopartículas A3, observada en la misma muestra con perfil triangular aproximadamente 62 nm de lado.

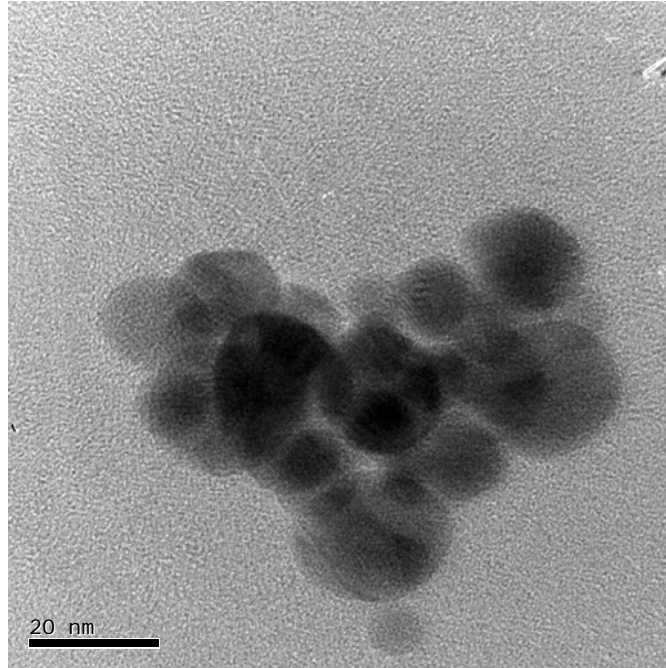


Fig. 25. Micrografía STEM. Se aprecia un cúmulo de nanopartículas, aparentemente esféricas, pero creo que no es el caso, ya que aunque se alcanza a apreciar detalles como de redondeadas, se puede identificar facetamiento en varias de las partículas. No se aprecia con claridad si hay coalescencia de las figuras y parece que más bien hay apilamiento de partículas: unas encima de otras.

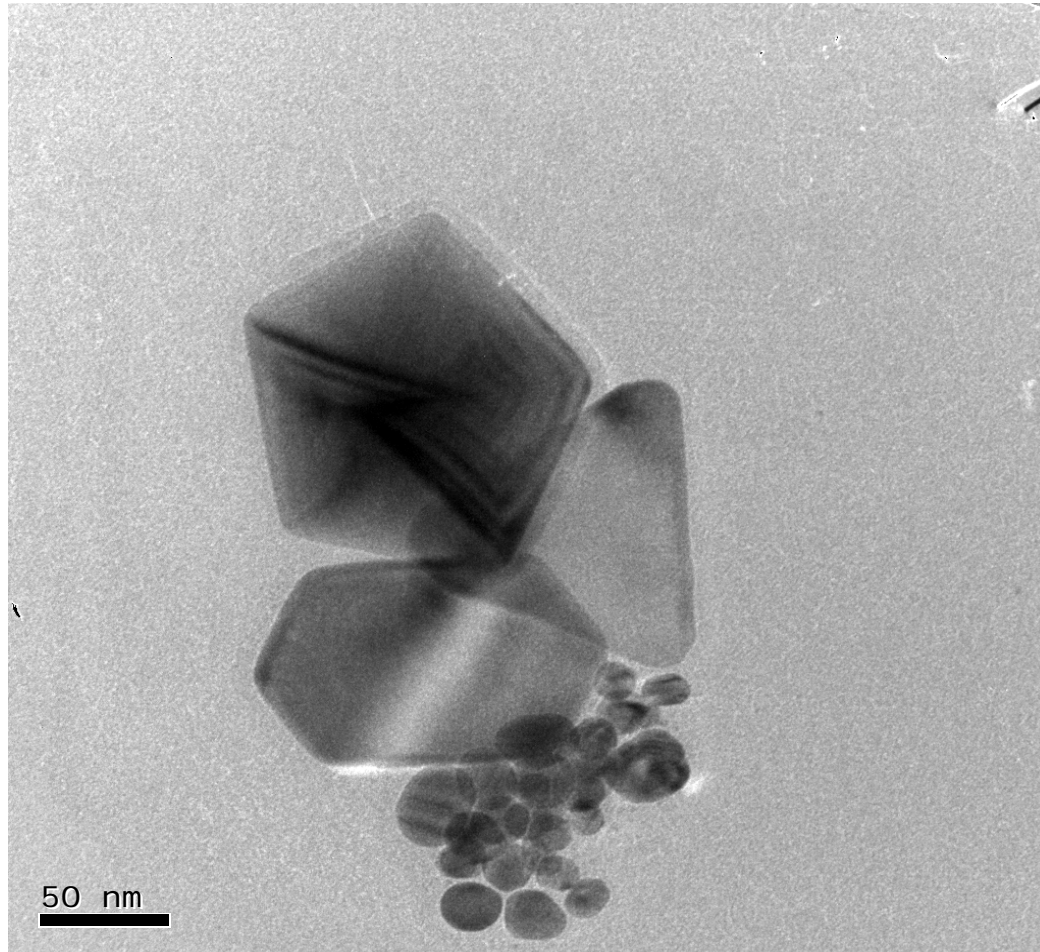
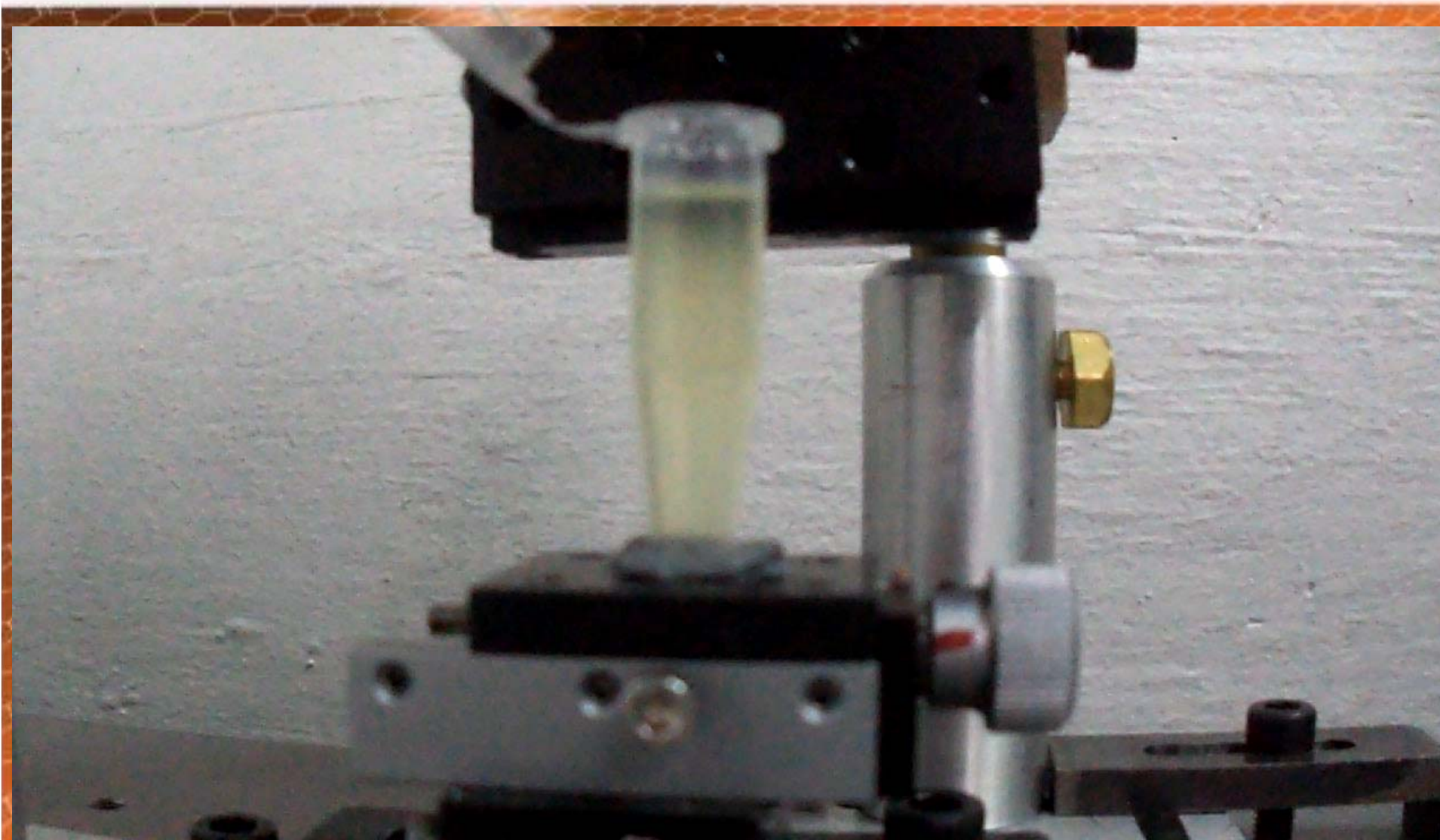


Fig. 26. Micrografía de Nps-Ag en proceso de coalescencia, Nps con lados rectos.

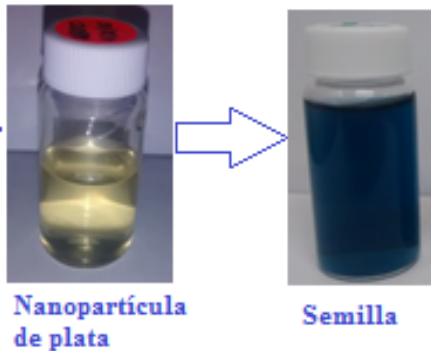


POSTIRRADIACIÓN LASER PULSADO DE COLOIDES COM Nps-Ag

Diagrama que muestra la síntesis, caracterización de Nps-Ag reconfigurados.

Cambio de morfología de Nps-Ag inducida por sembrado de semillas

Parámetros láser:
 $\lambda = 1064 \text{ nm}$
 $E = 18 \text{ mJ/pulso}$

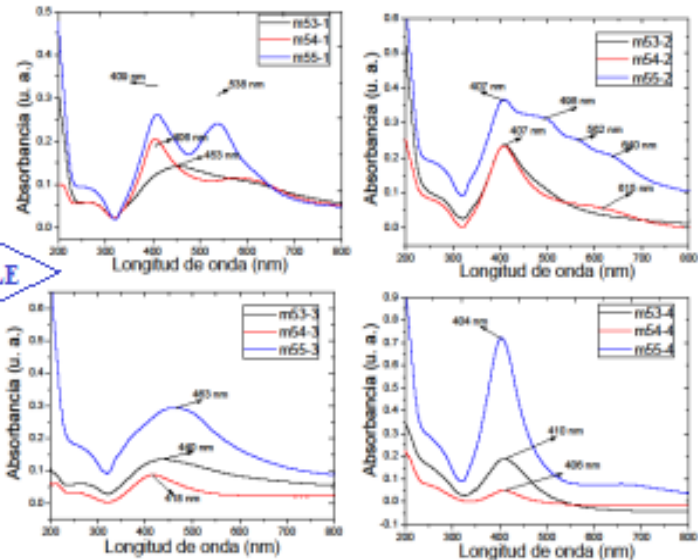


Preparación de muestras para estudiar su cambio de morfología.

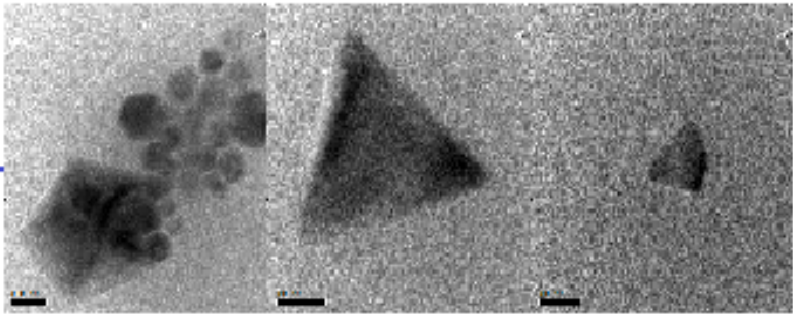
item	PLAL-2400	PLAL-3600	PLAL-4800	PREPARACION
(a)	A-1	A-2	A-3	3NAE + NATP
(b)	B-1	B-2	B-3	(post irradiación, energía de 8.7 mJ/pulso, por 4 minutos 3NAE) + NATP
(c)	C-1	C-2	C-3	(post irradiación, energía de 8.7 mJ/pulso, por 16 minutos 3NAE) + NATP
(d)	D-1	D-2	D-3	(3NAE + NATP) + Post irradiación, energía de 8.7 mJ/pulso, por 16 minutos

CARACTERIZACIÓN

UV - VISIBLE



Microscopia STEM



Conclusiones

- El espectro de absorción reveló que las Nps-Ag presentan ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda, y el SEM reveló que se trata de elipsoide con razón de aspecto de 1.3, 1.6 y esferas de 4, y 10 nm.
- Los espectros de absorción muestran que la respuesta del plasmón cambia en función del número de pulsos; primero ensanchándose y luego evidenciando la presencia de otro plasmón a 600 nm.
- Existe un umbral de ablación del número de pulsos de postirradiación, posterior a este valor las Nps-Ag se convierten en plata metálica y se precipitan.
- Las Nps-Ag al ser sometidos a la postirradiación focalizada se reconfiguran cambiando su forma y tamaño.

Gracias por su atención!!

jriveraesteban@hotmail.com

jgiancolli.61@gmail.com

Jesus Manuel Rivera Esteban

Cel:940438528

