

Tratamiento Magnético de Nanopartículas de Oro Sintetizadas por Ablación Láser

Magnetic treatment of gold nanoparticles synthesized by laser ablation

Douglas Fidel Alvarado Paiva^{1*}; Claver W. Aldama-Reyna²; Jhenry F. Agreda-Delgado²

¹ Departamento Académico de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Piura, Urb. Miraflores S/N Campus Universitario, Piura, Perú.

² Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II s/n- Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

* Autor correspondiente: dalvaradop@hotmail.com (D. Alvarado)

RESUMEN

Se estudió el efecto del campo magnético posterior a la síntesis en coloides con nanopartículas de oro obtenidos por el método de ablación láser en agua bidestilada, utilizando dos longitudes de onda de irradiación láser (532 nm y 1064 nm). La caracterización se realizó mediante Espectroscopia UV-Vis y Microscopia electrónica de barrido con detector STEM. Se reporta que el efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro depende de la irradiación láser utilizada durante la síntesis de las nanopartículas. Para la irradiación láser de 532 nm no se observó cambios significativos en la forma de las nanopartículas, pero si un aumento en el tamaño debido a la agregación, y para la irradiación láser de 1064 nm se observó cambios en la forma y en el tamaño de las nanopartículas. Por lo tanto, es posible controlar el tamaño de las nanopartículas esféricas obtenidas con la irradiación láser de 532 nm y es posible obtener nuevas formas (ovoides, barras) de las nanopartículas de oro utilizando la irradiación láser de 1064 nm, mediante este método.

Palabras clave: Ablación láser en medios líquidos; nanopartículas de oro; campo magnético.

ABSTRACT

We studied the effect of magnetic field after synthesis in colloids with gold nanoparticles obtained by the laser ablation method in bidistilled water, using two wavelengths of laser irradiation (532 nm and 1064 nm). The characterization was made by UV-Vis Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy with STEM detector. It is reported that the effect of the external magnetic field subsequent to the synthesis of gold nanoparticles depends on the laser irradiation used during the synthesis of the nanoparticles. For the 532 nm laser irradiation no significant changes were observed in the shape of the nanoparticles, but if an increase in the size due to aggregation, and for the 1064 nm laser irradiation changes were observed in the shape and size of the nanoparticles. Therefore, it is possible to control the size of the spherical nanoparticles obtained with the laser irradiation of 532 nm and it is possible to obtain new forms (ovoids, bars) of the gold nanoparticles using the 1064 nm laser irradiation, by this method.

Keywords: Laser ablation in liquid media; gold nanoparticles; magnetic field.

1. INTRODUCCIÓN

Existen tres amplias áreas de métodos para la síntesis de nanopartículas: Métodos físicos, químicos y biológicos (Télez, 2013). Uno de los métodos físicos es el de ablación láser en medios líquidos.

La síntesis de nanopartículas mediante el método de ablación láser en un medio líquido se caracteriza por una configuración experimental relativamente simple (Talukder et al., 2010). Es una técnica joven y en desarrollo, para la cual no hay un procedimiento universal definido. Los parámetros están divididos en dos categorías: parámetros de los materiales (blanco para la ablación, solvente, sistema de temperatura y presión) y parámetros del láser (longitud de onda, duración del pulso, energía por pulso, número de pulsos o tiempo de ablación) (Amendola y Meneghetti, 2013). Presenta 2 ventajas principales respecto a la síntesis química: La simplicidad del procedimiento y la ausencia de reactivos químicos en la solución (Tsuji et al., 2002).

Respecto a la síntesis de nanopartículas de oro mediante ablación láser en líquidos en presencia de un campo magnético externo se ha reportado lo siguiente: Al-hddad et al. (2014) estudiaron los efectos del campo magnético externo aplicado sobre las nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser, observando un incremento en la concentración de las nanopartículas de oro, una menor dispersión y una disminución en el tamaño promedio por efecto del confinamiento de la pluma del plasma. Khilkhal et al. (2014) estudiaron la preparación de nanopartículas de oro por ablación láser bajo los efectos de un campo magnético, reportando que el tamaño promedio de las nanopartículas aumentó debido al efecto de aglomeración por el confinamiento del plasma debido al campo magnético aplicado. Musaev et al. (2016) estudiaron el efecto de los campos magnéticos durante la síntesis de nanoestructuras obteniendo agregados de nanopartículas dispersas y nanoalambres cortos; estas formaciones las atribuyen al confinamiento magnético de la pluma parcialmente ionizada durante la expansión del plasma.

Como existe muy poca información aun respecto al efecto del campo magnético en la síntesis de nanopartículas de oro se considera necesaria e importante seguir realizando investigaciones en este campo. Por lo tanto, en este trabajo se investigó el efecto del campo magnético posterior a la síntesis en la forma de los coloides con nanopartículas de oro obtenidos mediante el método de ablación láser en agua bidestilada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Figura 1 muestra el esquema experimental utilizado para la síntesis de las nanopartículas. Los coloides con nanopartículas de oro fueron producidos por el método de ablación láser de una placa de oro de 99.9% de pureza con dimensiones 10,6 mm x 15,6 mm x 0,7 mm, sumergida en un vaso de precipitado que contenía 8 ml de agua bidestilada (Aquafil). La placa fue irradiada por pulsos de un láser Nd: YAG (Quantel-Brilliant); para dirigir y enfocar el haz láser sobre la placa se utilizaron un espejo de alta reflectancia y una lente convergente de 100 mm de distancia focal. Se empleó un mecanismo giratorio que cumple dos funciones las cuales son: evitar la ablación de la placa en una única zona y agitar la solución coloidal. Se utilizó un electroimán CENCO (calibrado previamente) para estudiar el efecto del campo magnético posterior a la síntesis de los coloides con nanopartículas de oro.

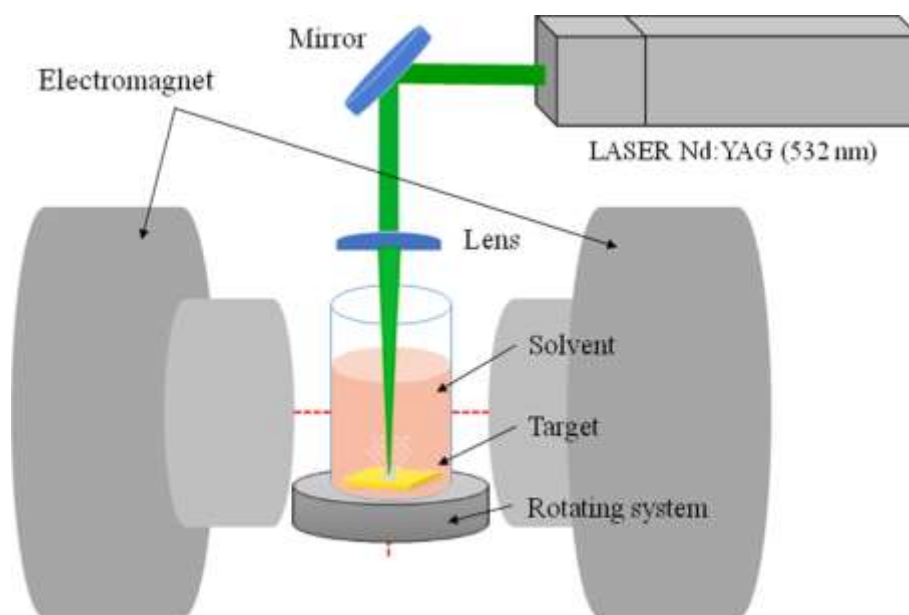


Figura 1. Montaje experimental para la síntesis de coloides con nanopartículas de oro mediante el método de ablación láser en medios líquidos y posterior exposición de los coloides a un campo magnético externo.

Utilizando la longitud de onda de 1064 nm del láser Nd: YAG, se prepararon coloides con nanopartículas de oro sin la presencia de un campo magnético externo utilizando los siguientes parámetros de síntesis: Energía de los pulsos láser de 38,7 mJ, frecuencia de repetición de 10 Hz, distancia focal de 9,5 cm y tiempo de ablación de 10 minutos. Posterior a la síntesis los coloides se expusieron a un campo magnético externo de 230 mT durante un tiempo de 15 minutos.

Luego, utilizando la longitud de onda de 532 nm del láser Nd: YAG, se prepararon coloides con nanopartículas de oro sin la presencia de un campo magnético externo empleando los mismos parámetros utilizados en la síntesis con el láser operando a la longitud de onda de 1064 nm. Posterior a la síntesis los coloides se expusieron a un campo magnético externo de 230 mT durante un tiempo de 15 minutos.

Posteriormente, los espectros de absorción óptica de los coloides con nanopartículas de oro se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis (Analytikjena SPECORD PLUS 250); y las imágenes de los coloides se adquirieron con un microscopio electrónico de barrido TESCAN Modelo VEGA 3 LM con un accesorio detector STEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Coloide con nanopartículas de oro producido utilizando la longitud de onda del láser de 1064 nm

Según lo reportado por Talukder et. al. (2010) el tamaño, la forma y la homogeneidad de las nanopartículas se pueden describir cualitativamente mediante la posición del pico y la forma de la resonancia del plasmón de superficie (RPS) de su espectro de absorción. En la Figura 2, se muestran el espectro de absorción del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin la presencia de un campo magnético externo y el espectro del mismo coloide con nanopartículas de oro luego de exponerlo a un campo magnético externo posterior a la síntesis.

Se observa que el espectro del coloide con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo tiene un único pico de resonancia del plasmón, lo cual es un indicativo de que las nanopartículas de oro presentes en el coloide son de forma esférica. En el espectro del coloide con nanopartículas luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis también se puede observar el pico de resonancia del plasmón consistente con el hecho de que siguen existiendo nanopartículas de oro de forma esférica presentes en el coloide, pero además se observa un ensanchamiento y deformación de la banda del plasmón, lo que indica cambios en la forma de las nanopartículas debido a la exposición al campo magnético.

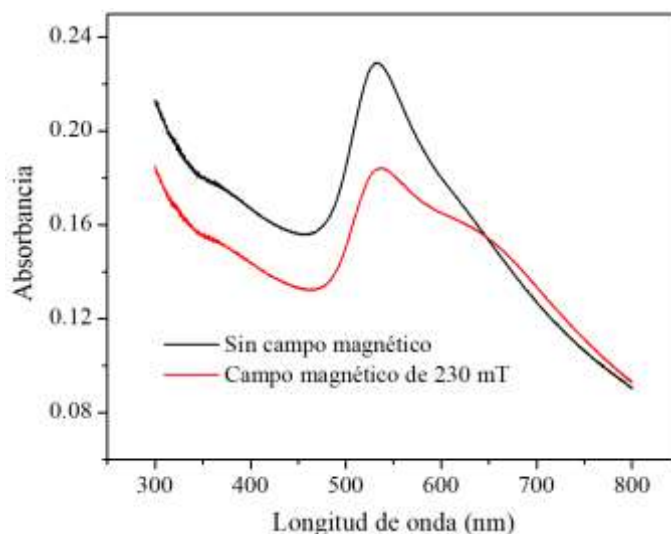


Figura 2. Comparación del espectro de absorción del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin campo magnético con el espectro de absorción luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis; para la irradiación láser de longitud de onda de 1064 nm

Mafune et al. (2000) y Dorrnian et al. (2013) han reportado que la disminución o aumento del tamaño de las nanopartículas se puede observar mediante el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie del espectro de absorción hacia longitudes de onda más cortas (izquierda) o más largas (derecha) respectivamente. Entonces para verificar si en el coloide producido se observa algún desplazamiento del pico de absorción luego de exponer las nanopartículas de oro a un campo magnético posterior a la síntesis; normalizamos los espectros de absorción obtenidos, lo que nos permitió observar el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie y el cambio en el ancho de banda (FWHM) del plasmón. Los espectros normalizados se muestran en la Figura 3.

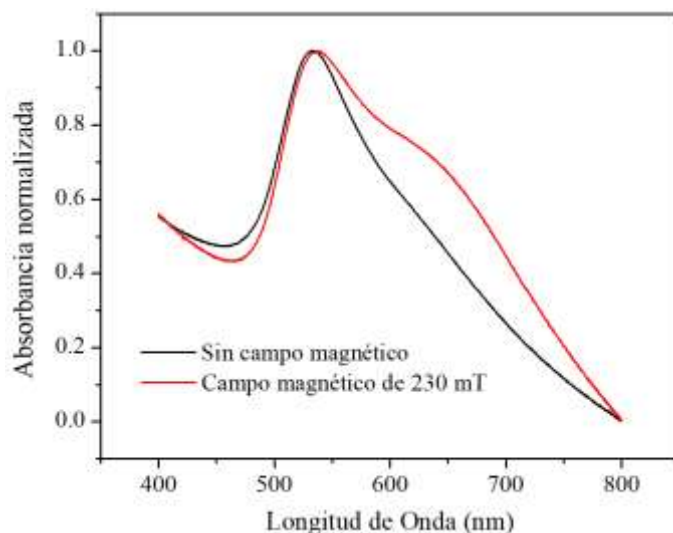


Figura 3. Comparación de los espectros de absorción normalizados del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin campo magnético y luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis; para la irradiación láser de longitud de onda de 1064 nm.

Luego de la exposición del coloide al campo magnético posterior a la síntesis, se observa un desplazamiento de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más largas (desde 527,8 nm a 530 nm) lo cual indica un aumento en el tamaño de las nanopartículas mediante la agregación. Además, se puede observar una disminución del valor de la absorbancia máxima y cambios notorios en el ancho de banda (FWHM). La disminución de la absorbancia máxima del plasmón se debe a la agregación de las nanopartículas como lo reporta Tsuji et al., (2012), y el ensanchamiento de la banda del plasmón se debe a la agregación y a cambios en la forma de las nanopartículas.

Para corroborar los resultados reportados en las figuras 2 y 3, donde se muestra mediante análisis de los espectros de absorción el efecto del campo magnético posterior a la síntesis en la forma de las nanopartículas de oro se adquirieron imágenes de microscopía del coloide.

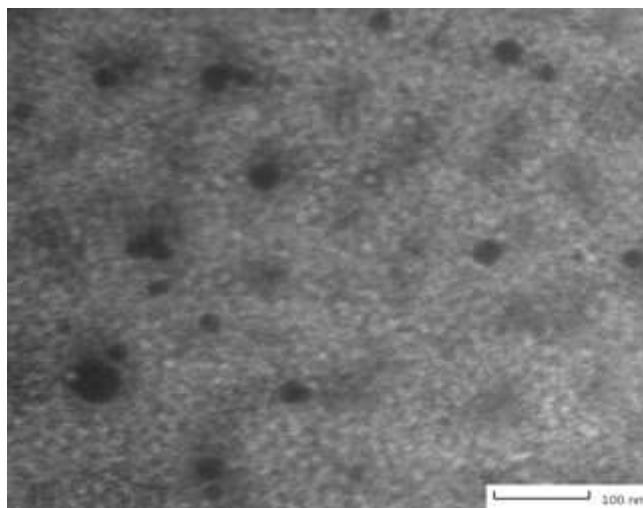


Figura 4. Imágenes de las nanopartículas de oro sintetizadas sin la presencia del campo magnético.

En la Figura 4, se muestra la imagen del coloide con nanopartículas de oro producido sin la presencia del campo magnético externo. Se observa en la imagen que las nanopartículas de oro producidas sin campo magnético externo son de forma esférica, concordante con lo que se pudo deducir del espectro de absorción en la Figura 2.

En la Figura 5, se muestra la imagen del coloide con nanopartículas de oro luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis.

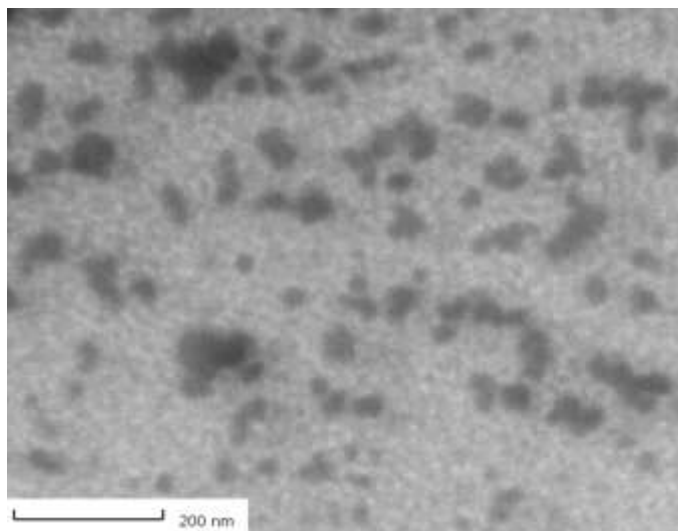


Figura 5. Imágenes de las nanopartículas de oro sintetizadas sin la presencia del campo magnético, luego de exponerlas a un campo magnético posterior a la síntesis.

Luego de la exposición del coloide al campo magnético posterior a la síntesis, se observa cambios en la forma de las nanopartículas (se observan: ovoides, barras, y aglomerados), y se siguen observando esferas, pero de un tamaño en promedio mayor a las obtenidas antes de aplicar el campo. Estos resultados son concordantes con los cambios observados en el espectro de absorción de la Figura 2.

3.2 Coloide con nanopartículas de oro producido utilizando la longitud de onda del láser de 532 nm

En la Figura 6, se muestran el espectro de absorción del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin la presencia de un campo magnético externo y el espectro del mismo coloide con nanopartículas de oro luego de exponerlo a un campo magnético externo posterior a la síntesis.

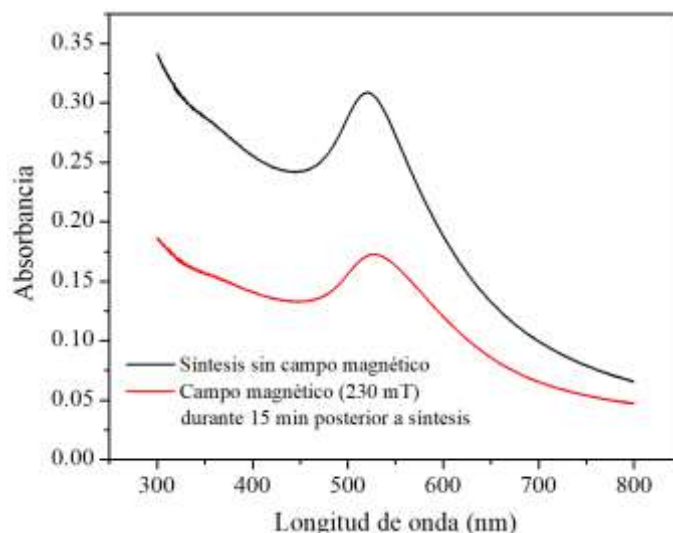


Figura 6. Comparación del espectro de absorción del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin campo magnético con el espectro de absorción luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis; para la irradiación láser de longitud de onda de 532 nm.

El espectro del coloide con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo y el espectro del coloide luego de la exposición posterior a la síntesis al campo magnético tienen un único pico de resonancia del plasmón; consistente con el hecho de que las nanopartículas de oro presentes en el coloide son de forma esférica.

Normalizamos los espectros de absorción obtenidos, lo que nos permitió observar el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie y el cambio en el ancho de banda (FWHM) del plasmón. Los espectros normalizados se muestran en la Figura 7.

En los espectros normalizados se observa un desplazamiento de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más largas (desde 520,6 nm a 527,6 nm) consistente con el aumento en el tamaño de las nanopartículas mediante la agregación debido a la exposición del coloide al campo magnético posterior a la síntesis. Además, se puede observar una disminución del valor de la absorbancia máxima y un aumento del valor del ancho de banda (FWHM). La disminución de la absorbancia máxima del plasmón se debe a la agregación de las nanopartículas y según Khilkhal et al., (2014) el ensanchamiento de la banda del plasmón se debe a la agregación y a una mayor polidispersidad de tamaños de nanopartículas.

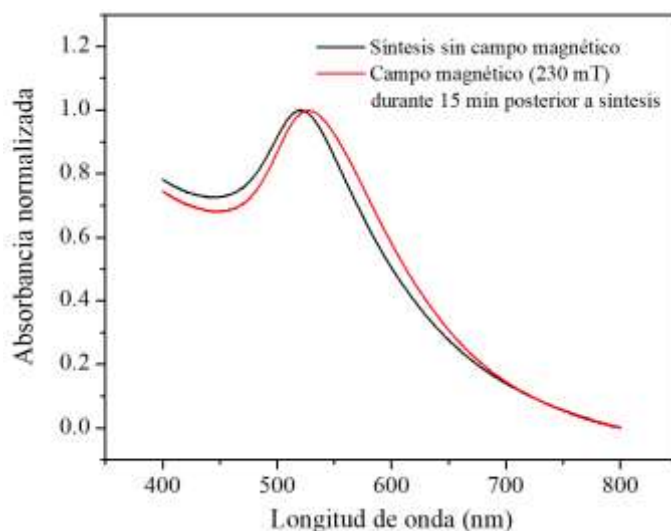


Figura7. Comparación de los espectros de absorción normalizados del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin campo magnético y luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis; para la irradiación láser de longitud de onda de 532 nm.

Por lo tanto, el cambio en la forma de las nanopartículas de oro obtenidas luego de ser expuestas a un campo magnético externo posterior a la síntesis se debe a que las nanopartículas de oro tienen un comportamiento ferromagnético o diamagnético dependiendo del tamaño (De la Venta, 2009), y por lo tanto tienden a agregarse. Para las nanopartículas obtenidas utilizando la irradiación láser de longitud de onda de 532 nm se observó un aumento en el tamaño de las nanopartículas esféricas, pero no un cambio en su forma; esto se explica debido a que la producción de nanopartículas con la longitud de onda de 532 nm es baja por lo que al agregarse solo pudieron formar esferas de mayor tamaño. Para las nanopartículas obtenidas utilizando la irradiación láser de longitud de onda de 1064 nm se observó cambios en la forma y tamaño de las nanopartículas, esto se debe a que con la longitud de onda de 1064 nm se obtiene una alta concentración de nanopartículas por lo que al agregarse formaron diferentes formas como lo evidencian los espectros Uv-Vis y las imágenes de microscopía.

4. CONCLUSIONES

El efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro depende de la irradiación láser utilizada durante la síntesis de las nanopartículas. Para la irradiación láser de 532 nm no se observó cambios significativos en la forma de las nanopartículas, pero sí un aumento en el tamaño debido a la agregación, y para la irradiación láser de 1064 nm se observó cambios en la forma y en el tamaño de las nanopartículas. La diferencia entre estos cambios es debido a una mayor concentración de nanopartículas obtenidas con la irradiación láser de 1064 nm comparadas con la concentración de nanopartículas obtenidas con la irradiación láser de 532 nm.

Por lo tanto, es posible controlar el tamaño de las nanopartículas esféricas obtenidas con la irradiación láser de 532 nm utilizando diferentes valores del campo magnético posterior a la síntesis. Además, es posible obtener nuevas formas (ovoides, barras) de las nanopartículas de oro utilizando la irradiación láser de 1064 nm en la síntesis y la posterior aplicación de un campo magnético externo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Óptica y Láseres del Departamento Académico de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad Nacional de Trujillo y financiado con fondos provenientes del Canon Minero-Región La Libertad-Perú mediante el Proyecto código PIC N° 11-2014 de la Universidad Nacional de Trujillo-Perú.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-hddad, R.; Jumaa T.; Hamid M. 2014. The effect of applied external magnetic field on the synthesis of nanogold particles via laser ablation. *Unique Journal of Engineering and Advanced Sciences* 02 (03): 65-73
- Amendola, V.; Meneghetti, M. 2013. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(9): 3027-3046.
- Dorranean, D.; Tajmir S.; Khazanehfar F. 2013. Effect of laser fluence on the characteristics of ag nanoparticles produced by laser ablation. *Soft Nanoscience Letters* 3(04): 93.
- De la Venta, G. 2009. Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro. Tesis Doctoral, Servicio de Publicaciones de la Universidad Complutense de Madrid.
- Khilkhal, W.; Al-Dahash, G.; Ne'ma, S. 2014. Preparation of gold NPs colloidal by laser ablation under the effects of magnetic field. *Aust. J. Basic Appl. Sci* 8(18): 159-162.
- Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow T.; Sawabe, H. 2000. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B* 104(39): 9111-9117.
- Musaev, O.; Sutter, E.; Wrobel, J.; Kruger, M. 2016. The effect of magnetic fields on the products of laser ablation. *Applied Physics A* 122(2): 95.
- Talukder, A.; Sultana, P.; Haider, A.; Wahadoszamen, M.; Abedin, K.; Farhad, S. 2010. Power dependence of size of laser ablated colloidal silver nanoparticles. *The European Physical Journal D* 60(2): 295-300.
- Téllez, G. 2013. Nanoestructuras metálicas: síntesis, caracterización y aplicaciones. Editorial Reverté. Universidad Autónoma del Estado de México. 207 pp.
- Tsuji, T.; Iryo, K.; Watanabe, N.; Tsuji, M. 2002. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Applied Surface Science* 202(1-2): 80-85.
- Tsuji, T.; Nakanishi, M.; Mizuki, T.; Ozono, S.; Tsuji, M.; Tsuboi, Y. 2012. Preparation and Shape-Modification of Silver Colloids by Laser Ablation in Liquids: A Brief Review. *Science of Advanced Materials* 4(3-4): 391-400.