

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico¹

PERIODO ²: 2013 (julio-diciembre 2013)

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: ARCE

NOMBRES: VALERIA BEATRIZ

Dirección Particular: Calle:

Localidad: City Bell CP:1896 Tel:

Dirección electrónica: varce@quimica.unlp.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

Síntesis de nanopartículas metálicas simples o core-shell fabricadas con química húmeda o por ablación láser de pulsos cortos. Estudio y caracterización de las propiedades ópticas de las mismas.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 5 / 7 / 2013

ACTUAL: Categoría: Asistente desde fecha: 5 / 7 / 2013

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: CIOp

Facultad: -

Departamento:-

Cátedra:-

Otros: CIC-CONICET

Dirección: Calle: Con. Centenario y 506

Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel: 484-0280

Cargo que ocupa: Investigador Asistente

¹ Art. 11; Inc. "e"; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2014 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2012 al 31-12-2013, para las presentaciones bianuales.

5. DIRECTOR DE TRABAJOS

Apellido y Nombres: Schinca Daniel Carlos

Dirección Particular:

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica: daniels@ciop.unlp.edu.ar

.....
Firma del Director

.....
Firma del Investigador

Co-DIRECTOR DE TRABAJOS

Apellido y Nombres: Mártire Daniel Osvaldo

Dirección Particular: Calle:

Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel:

Dirección electrónica: dmartire@inifta.unlp.edu.ar

.....
Firma del Co-Director

.....
Firma del Investigador

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

El informe corresponde al período julio-diciembre 2013, dado que ingresé a la carrera de investigador el 5 de julio de 2013.

Resumen

- 1- Síntesis de nanopartículas de plata por diversas técnicas químicas y por ablación láser.
- 2- Modificación superficial de nanopartículas de sílice pirogénica.
- 3- Estudio de la reducción de Hg(II) por irradiación con luz UV-A mediada por materia orgánica en solución.
- 4- Redacción de trabajos

Resultados y Discusión

- 1- Síntesis de nanopartículas de plata por diferentes métodos

Se sintetizaron nanopartículas de plata (AgNP) por reducción de AgNO_3 por el agregado gota a gota de NaBH_4 , la temperatura de la reacción se mantuvo en 0°C . Se utilizaron diferentes relaciones¹ entre NaBH_4 y AgNO_3 . En esta síntesis no se agregan estabilizantes, la relación óptima para generar nanopartículas estables² es 2:1.

También se realizó la reducción utilizando citrato trisódico, la reacción se realizó a temperatura cercana a la de ebullición. Se obtienen de esta manera nanopartículas de plata estabilizadas con citrato.^{3,4}

Se prepararon nanopartículas por reducción de AgNO_3 con NaBH_4 en presencia de citrato trisódico⁵. A una solución de citrato trisódico se añadió una solución de AgNO_3 , la mezcla se mantuvo en agitación magnética en un baño de hielo/agua. Luego se agregó gota a gota una solución de NaBH_4 recién preparada. Se mantuvo en agitación a 0°C durante 2 h aproximadamente.

Se sintetizaron nanopartículas de plata estabilizadas con almidón mezclando una solución de AgNO_3 con una solución de almidón soluble y maltosa:⁶ La mezcla se mantuvo en agitación durante varias horas a 75°C . Se tomaron muestras a diferentes tiempos con el fin controlar el crecimiento de las partículas. La misma síntesis se realizó utilizando glucosa como reductor en lugar de maltosa. Se pudo observar que las partículas obtenidas con glucosa⁷ como reductor no son estables.

Para la fabricación por ablación^{8,9} se utilizó un láser de Ti:Za de pulsos ultracortos de 100 fs de duración y una longitud de onda central en 800 nm, enfocado sobre un blanco sólido de plata sumergido en soluciones de citrato trisódico o almidón soluble a diferentes fluencias. Para estas experiencias se utilizaron soluciones de citrato trisódico de concentraciones entre 1 mM y 10 mM, en el caso de las soluciones de almidón se utilizaron concentraciones entre $0,25\text{ gL}^{-1}$ y $1,0\text{ gL}^{-1}$.

Se estudió la estabilidad de las nanopartículas de plata fabricadas utilizando la técnica física de ablación láser y por un método de síntesis química. Para ello se eligieron la AgNP sintetizadas con NaBH_4 en presencia de citrato trisódico y las obtenidas por ablación láser en soluciones de citrato trisódico de diferentes concentraciones. Para este estudio se analizó la posición del máximo y el ancho medio de los espectros de extinción obtenidos inmediatamente después de la preparación y luego de varias semanas. La posición del pico del plasmón en los espectros de extinción de las suspensiones coloidales de Ag recién fabricadas utilizando ambos métodos, se encuentra entre 396 y 398 nm, correspondiendo a la posición de la resonancia plasmónica de las AgNP. Mientras que el ancho medio a altura mitad es diferente para estos tres espectros de extinción, siendo 78 nm para la síntesis química, 72 nm para ablación láser con $100\ \mu\text{J}$ y 67 nm con $500\ \mu\text{J}$. Esta última característica indica una distribución de tamaños diferente para cada suspensión coloidal.

Para las AgNP fabricadas por ablación láser con $500\ \mu\text{J}$ de energía por pulso, la posición del pico de plasmón y el ancho medio demuestran una mejor estabilidad, a partir de la segunda semana, que las generadas con $100\ \mu\text{J}$ de energía por pulso. Se comprobó que el citrato trisódico funciona como estabilizador de las AgNP de las suspensiones coloidales obtenidas por ablación láser de pulsos ultracortos.

A partir del ajuste teórico de los espectros de extinción experimentales utilizando una función Log-normal como primera aproximación, se determinó un tamaño promedio de las AgNP en la suspensión coloidal.

Durante este período también se realizaron síntesis de nanopartículas de plata en diferentes solventes orgánicos como etanol y dimetilformamida (DMF). Se fabricarán nanopartículas por ablación láser en estos solventes orgánicos con el fin de evaluar las características y estabilidad de las partículas obtenidas por los diferentes métodos.

2- Modificación superficial de nanopartículas de sílice pirogénica con APTES y MPTMS

Las nanopartículas de sílice derivatizadas APTES y MPTMS fueron preparadas a reflujo en un balón, donde se adicionaron nanopartículas de sílice, tolueno y el correspondiente agente modificante superficial. Estas NPs modificadas han sido preparadas con anterioridad por el grupo del Inifta y fueron caracterizadas por diversas técnicas como FTIR, UV-Vis, TGA, BET y RMN. La utilización de diferentes técnicas confirma la unión covalente de los compuestos a las nanopartículas de sílice.

Estas NPs serán utilizadas para la preparación de nanopartículas del tipo core-shell $\text{SiO}_2@\text{Ag}$.

3- Estudio de la reducción de Hg(II) por irradiación con luz UV-A

Se investigó la reducción de HgCl_2 a Hg_2Cl_2 mediada por el radical anión dióxido de carbono ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) generado a partir de la fotólisis de quinonas, empleando radiación UV-A (320-400 nm), que constituye la mayor parte de la radiación solar UV que alcanza la superficie terrestre.

Se irradiaron soluciones acuosas saturadas en Ar de 1,4-naftoquinona (NQ) o ácidos fúlvicos (AF) en presencia de ácido fórmico. Se calculó la eficiencia cuántica (η), para ello se determinó el flujo de fotones incidentes usando como actinómetro soluciones de ferrioxalato de potasio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Los resultados de estos ensayos previos servirán como base para los estudios de reducción de HgCl_2 por ácidos fúlvicos soportados sobre nanopartículas de magnetita que se realizarán en los próximos meses.

4- Redacción de trabajos científicos

Se completó la escritura de dos trabajos científicos. En los mismos se exponen estudios de fotodegradación fotosensibilizada de los plaguicidas fenólicos bromoxinil y diclorofen quimisorbidos sobre nanopartículas de sílice. Ambos fueron enviados para su publicación. Los mismos fueron aceptados para su publicación.

Referencias

- 1 Dirk L. Van Hying and Charles F. Zukoski. Ormation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduce silver particles. *Langmuir*, 1998, 14, 7034 – 7046.
- 2 *Journal of Chemical Education* • Vol. 84 No. 2 February 2007 322-325
- 3 J. Turkevich, P.C. Stevenson and J. Hillier, *J. Discuss. Faraday Soc.* 1951, 11, 55–75.
- 4 Yu A. Krutyakov, A. A. Kundrinskiy, A. Yu Olenin, G. V. Lisichkin. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews* 2008, 77, (3) 233- 257.
- 5 *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (2010) 402–408
- 6 *Materials Letters* 106 (2013) 332–336
- 7 A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T. Nevěčná, and R. Zbořil, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16248-16253.
- 8 Barcikowski, S.; Hahn, A.; Kabashin, A. V.; Chichkov, B. N. Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water *Appl. Phys. A* 2007, **87**, 47–55.
- 9 Santillán J M J, Videla F A, Fernández van Raap M B, Muraca D, Scaffardi L B and Schinca D C 2013 Influence of size-corrected bound-electron contribution on nanometric silver dielectric function. Sizing through optical extinction spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 435301–1

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

1- Título: Photodegradation Routes of the Herbicide Bromoxynil in Solution and Sorbed on Silica Nanoparticles.

Autores: Juan P. Escalada, Valeria B. Arce, Luciano Carlos, Gabriela V. Porcal, M. Alicia Biasutti, Susana Criado, Norman A. García and Daniel O. Mártire

Revista: Environmental science: Processes & Impacts

Abstract

Some organic contaminants dissolved in natural waters tend to adsorb on suspended particles and sediments. In order to mimic the photodegradation routes in natural waters of bromoxynil (BXN) adsorbed on silica, we here prepare and characterize silica nanoparticles modified with BXN (NP-BXN). We measure the direct photolysis quantum yield of aqueous BXN at 307 nm (0.064 ± 0.001) and detect the formation of bromide ions as a reaction product. Under similar conditions the photolysis quantum yield of BXN bonded to NP-BXN is much lower (0.0021 ± 0.0004) and does not lead to formation of bromide ions. The rate constant of the reaction of NP-BXN with the excited triplet states of riboflavin, a molecule employed as a proxy of chromophore dissolved organic matter (DOM) was measured in laser flash-photolysis experiments. The rate constants for the overall (k_t) and chemical interaction (k_r) of singlet oxygen with NP-BXN were also measured. Kinetic computer simulations show that the relevance of the direct and indirect (through reactions with reactive species generated in photoinduced processes) photodegradation routes of BXN is very much affected by sorption on silica. Immobilization of the herbicide on the particles, on one hand, affects the photolysis mechanism and lowers its photolysis quantum yield. On the other hand, the results obtained in aqueous suspensions indicate that immobilization also lowers the rate of collisional encounter, which affects the quenching rate constants of excited triplet states and singlet oxygen with the herbicide.

Participación

En este trabajo he sintetizado las nanopartículas modificadas con el plaguicida bromoxinil. Para esto se utilizó una modificación del método de condensación reportados para la síntesis de nanopartículas funcionalizadas con alcoholes. He realizado la caracterización de las nanopartículas por diferentes métodos, como FTIR, BET, TG, DLS y espectroscopía UV-vis, como también el análisis de los resultados.

He participado de la discusión de los resultados y de la redacción del trabajo.

2- Título: The effect of dichlorophen binding to silica nanoparticles on its photosensitized degradation in water.

Autores: Juan P. Escalada, Valeria B. Arce, Gabriela V. Porcal, M. Alicia Biasutti, Susana Criado, Norman A. García and Daniel O. Mártire

Revista: Water Research

Abstract

The production of dichlorophen (2,20-methylenebis(4-chlorophenol), DCP) and its use as an anthelmintic and in pesticide products result in its direct release to the environment. To the purpose of modelling the possible photodegradation routes of DCP sorbed on sediments or suspended particles, the synthesis and characterization of silica nanoparticles modified with DCP (NP-DCP) is reported. The reactivity of NP-DCP with the excited states of riboflavin, a sensitizer usually present in natural waters, and with singlet oxygen were investigated. Comparison of the kinetic results obtained here to those previously reported for irradiated aqueous solutions of DCP allowed the discussion of the effect of adsorption of the pesticide on its photodegradation. We show with the aid of computer simulations that in natural waters the relevance of the different photodegradation routes dichlorophen is very much affected by attachment to sediments.

Participación

En este trabajo he sintetizado las nanopartículas modificadas con el plaguicida diclorofen. Para esto se utilizó una modificación del método de condensación

reportados para la síntesis de nanopartículas funcionalizadas con alcoholes. He realizado la caracterización de las nanopartículas por diferentes métodos, como FTIR, BET, TG, DLS y espectroscopía UV-vis, como también el análisis de los resultados.

He participado de la discusión de los resultados y de la redacción del trabajo.

7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

7.5 COMUNICACIONES. *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS. *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

8.2 PATENTES O EQUIVALENTES. *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.

9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS. *Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.*

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

10.2 DIVULGACIÓN

11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES. *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*

12. DIRECCION DE TESIS. *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS. *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

Evento: VII Encuentro sobre Aplicaciones Ambientales de Procesos Oxidativos Avanzados y I Congreso Iberoamericano de Procesos Oxidativos Avanzados.

Presentación: Poster: Foto-reducción de HgCl_2 por irradiación anaeróbica con luz UV-A.

Autores: Valeria B. Arce, Julia Cillero, Carla R. Mucci, Mariano Cipollone, Daniel O. Mártire.

Lugar y fecha: Recife (Brasil) 15 al 18 de octubre de 2013.

Participación:

En este trabajo he realizado los experimentos fotoquímicos de foto-reducción de HgCl_2 . Se realizaron experiencias con diferentes concentraciones de HgCl_2 , en soluciones de 1,4-naftoquinona o de ácidos fúlvicos, en presencia de ácido fórmico. Se realizó una actinometría con soluciones de ferrioxalato de potasio.

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster.

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO. *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO. *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO. *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

Cargo: Ayudante Diplomado

Dedicación: Dedicación Exclusiva

Cátedra: Introducción a la Química y Química General. Facultad de Ciencias Exactas. U.N.L.P.

Carácter: Ordinario, obtenido por concurso

Periodicidad: 1-04-2012 hasta 10-02-2014

En este cargo he cumplido 9 horas semanales frente a alumnos, demandando aproximado un 10% de mi tiempo.

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES. *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

Supervisión de estudiantes:

Supervisión de las actividades de las estudiantes de grado Florencia Ortega, Virginia Romañano en la síntesis de nanopartículas de sílice modificada y su aplicación en la extracción de metales tóxicos y de las estudiantes Julia Cillero y Carla Mucci en el estudio de la foto-reducción de HgCl_2 por irradiación anaeróbica con luz UV-A. Estas investigaciones fueron iniciadas con anterioridad.

Proyectos de investigación de los cuales forma parte:

1- Efecto de Nanomateriales Metálicos en la Generación y Decaimiento de Oxígeno Singlete. Aplicaciones Biológicas. ANPCyT, PICT 2012- 1817.

Director: Daniel O. Mártire

Participación: grupo responsable

Fecha de participación: 05-2013 a la fecha

2- Interacción de nanomateriales con sustancias húmicas, especies reactivas y la radiación solar. Efecto sobre sus propiedades fisicoquímicas. ANPCyT, PICT 2012 – 2359.

Director: Mónica C. Gonzalez

Participación: grupo responsable

Fecha de participación: 05-2013 a la fecha

3- Desarrollo en la obtención de nuevos materiales a partir de la síntesis y derivatización de nanopartículas de silicio y sílice. UNLP

Director: Paula Caregnato

Fecha de participación: 1-08-2012 a la fecha

4- Síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice y sílice mesoporosa con aplicaciones ambientales. ANPCyT, PICT 2008- 686

Director: Daniel O. Mártire

Fecha de inicio y finalización del Proyecto: 1-10-2010 al 1-10-2013

Evaluador en revistas científicas

Evaluador de la revista *Journal of Physics D: Applied Physics* en el año 2013.

21. TÍTULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO. *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

TÍTULO: Síntesis de nanopartículas metálicas simples o core-shell fabricadas con química húmeda o por ablación láser de pulsos cortos. Estudio y caracterización de las propiedades ópticas de las mismas.

PLAN DE TRABAJO

Se propone como plan de trabajo continuar con la línea iniciada al ingresar a la carrera de investigador.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este plan contempla la fabricación y estudio de propiedades ópticas de nanopartículas (Nps) metálicas pequeñas, de radios menores que 10 nm, de diferentes materiales y formas (esferas, cilindros, esferoides) como así también el análisis de los procesos ultrarrápidos involucrados en la fabricación de las mismas por ablación láser.

Dentro de este marco general, resultan de interés las partículas conformadas por un núcleo metálico y un recubrimiento dieléctrico (estructuras core-shell) por sus aplicaciones en el área de las ciencias biológicas. Asimismo, son de interés las estructuras core-shell con núcleo dieléctrico y recubrimiento metálico por su potencial uso en caracterización de superficies por espectroscopía Raman, guiado de luz por acoplamiento de plasmones y en el desarrollo de nuevos materiales de interés en comunicación fotónica.

La caracterización de las propiedades ópticas se encarará tanto a través del estudio teórico como experimental.

En cuanto al análisis experimental, se utilizarán técnicas de espectroscopía de extinción de Nps en solución, complementadas con microscopía electrónica de transmisión y técnicas de espectroscopía de campo.

OBJETIVOS PARTICULARES

A) Fabricación y fragmentación de nanopartículas metálicas por procesos físicos: ablación con pulsos ultracortos intensos de luz (utilizando un láser de femtosegundos de Ti:Za). Análisis de mecanismos.

B) Síntesis de partículas metálicas, bimetálicas y con estructuras core-shell conformadas por un núcleo metálico y un recubrimiento dieléctrico o con núcleo dieléctrico y recubrimiento metálico.

C) Caracterización de tamaño de nanopartículas metálicas simples o core-shell en solución fabricadas con química húmeda o por ablación, utilizando extinción espectral en el rango óptico extendido, espectroscopía de partícula simple y espectroscopía de plasmones superficiales, complementadas con TEM y AFM.

MÉTODOS Y TÉCNICAS A EMPLEAR

A-1: Fabricación de nanopartículas metálicas por ablación con pulsos ultracortos de alta potencia: utilización de distintos metales de transición y aleaciones en solución. Parametrización de los procesos involucrados [1,2]. Se efectuarán estudios sistemáticos de fabricación de nanopartículas de distintos metales por ablación láser para caracterizar su distribución de tamaño. La metodología a utilizar en este caso se basa en la caracterización de distintos parámetros, tales como fluencia, energía por pulso, duración de pulso (fs y ps), que permitan obtener nanopartículas pequeñas (típicamente de radio menor que 10 nm).

También se explorará la ablación de muestras de aleaciones con el objeto de estudiar la fabricación de Nps que permitan caracterizar la ubicación de la resonancia de plasmón para diversas aplicaciones. Se analizarán y parametrizarán los procesos involucrados en la fabricación de Nps y su relación con variables del láser como longitud de onda, energía por pulso, etc.

El equipo consiste en un sistema láser CPA (chirped pulse amplification) basado en un cristal de Ti:Zafiro emitiendo en 800 nm con una repetición de 1 kHz, 120 fs de ancho pulso y con energía de pulso de hasta 1 mJ.

A-2: Fragmentación de nanopartículas metálicas generadas por ablación con pulsos ultracortos de alta potencia. Estudio de los mecanismos involucrados.

La distribución de tamaños de Nps de diferentes metales obtenida por ablación láser con pulsos ultracortos, mencionada en A-1 puede ser modificada en una segunda etapa por fragmentación de las mismas. Este procedimiento produce Nps de radios menores que los obtenidos en la primera etapa.

En este sentido se realizará una caracterización de la distribución de tamaños de Nps de diferentes metales obtenidas por fragmentación. La metodología se basa en un análisis sistemático de la variación de distintos parámetros experimentales tales como tiempo de fragmentación, enfoque, duración del pulso y longitud de onda que permita relacionar los mismos con los tamaños de partículas obtenidos. Se estudiarán de los principales mecanismos involucrados en la fragmentación de Nps y su dependencia con parámetros experimentales tales como fluencia, medio circundante, etc.

A-3: Estudio y comparación de los espectros de extinción de nanopartículas generadas y fragmentadas. Determinación de radio medio. Comparación con TEM. Se analizarán los espectros de extinción correspondientes a las muestras de Nps de diferentes metales fabricadas y fragmentadas descritas en los puntos A-1 y A-2.

A partir de la teoría de Mie [3] se reproducirán los espectros de extinción utilizando el radio como parámetro de ajuste y se determinarán los radios medios de cada caso particular.

B-1: Las nanopartículas de Au y Ag pueden ser sintetizadas por diferentes métodos, entre los que se destacan aquellos en solución por su versatilidad, elevada monodispersión y por la posibilidad de controlar el tamaño cambiando la proporción de reactivos [4-7]. Es posible funcionalizar las NPs con diferentes moléculas (o biomoléculas) durante o después de la síntesis [4,8]. En este sentido, durante mi trabajo de tesis doctoral he adquirido experiencia en la modificación de nanopartículas de sílice, con moléculas orgánicas, su caracterización y empleo en experimentos fotoquímicos [9-11].

Alternativamente al método de ablación láser del tipo top-down se empleará la síntesis por vía húmeda (bottom-up). Las nanopartículas de oro se sintetizarán mezclando HAuCl_4 junto con la solución de surfactante (NaAOT), luego se agregará la solución del agente reductor (NaBH_4) en etanol. Las nanopartículas de plata y cobre se pueden sintetizar mediante el mismo procedimiento utilizando como reactivos AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Las nanopartículas bimetálicas pueden sintetizarse a partir de una solución que contenga $\text{Au}(\text{AOT})_3$ y $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$, en presencia de NaBH_4 como reductor. Se obtienen nanopartículas Au-Ag de composiciones diferentes cuando se trabaja en diferentes relaciones molares [12].

Las nanopartículas de Au-Cu pueden obtenerse de la misma manera pero en este caso la solución de HAuCl_4 se mezcla con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

B-2: Se sintetizarán nanopartículas de SiO_2 recubiertas con metales. Se utilizarán nanopartículas de sílice pirógena o "fumed" (Sigma-Aldrich, 99,8 %, área superficial $390 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro de partícula 7 nm). La primera etapa consiste en la modificación superficial de las nanopartículas de sílice con (3-aminopropil)-trimetoxi-silano (APTMS). Esto se realiza en un balón, donde se adicionan nanopartículas de sílice, tolueno y APTMS, se coloca en un manto calefactor de manera de controlar la velocidad de calentamiento para que la mezcla entre en reflujo, condición que se debe mantener por 24 horas.

La segunda etapa es la deposición de nanopartículas de oro sobre la superficie de la sílice modificada, por dos métodos: Poniendo en contacto con una solución que contenga las nanopartículas de Au o colocando HAuCl_4 y produciendo luego la reducción del oro. En ambos casos para estabilizar las nanopartículas de oro se utiliza Polyvinylpirolidone (PVP) [13]. Esta misma técnica puede utilizarse para la preparación de nanopartículas de SiO_2 recubiertas con otros metales como Ag o Cu.

B-3: Se prepararán nanopartículas de Ag recubiertas con SiO_2 . Se sintetizan previamente nanopartículas de plata. Para el recubrimiento se agrega un tetraalcoxisilano (TEOS o TBOS) sobre la solución que contiene nanopartículas de plata y se adiciona inmediatamente una solución de dimetilamina (DMA), la mezcla se mantiene con agitación por 30 minutos [14]. Con el mismo procedimiento se pueden realizar nanopartículas con diferentes metales.

C-1: Implementación de técnicas de espectroscopía de campo oscuro:

La microscopía de campo oscuro es una variante de la microscopía óptica que permite realizar detalles pequeños de la muestra. Se basa en el fenómeno de reflexión total interna frustrada. La metodología a seguir para lograr este objetivo consiste en la adaptación de un microscopio óptico de campo brillante para convertirlo en campo oscuro con el fin de medir espectros de partícula simple a través de la observación de la emisión plasmónica de Nps metálicas únicas.

La muestra se coloca sobre el lado mayor de un prisma trapezoidal invertido y es iluminada a través de éste en configuración de reflexión total interna. Los dispositivos del microscopio tradicional deben adaptarse adecuadamente para recibir las ondas propagantes generadas por las Nps de la muestra sobre el prisma.

C-2: Implementación de espectroscopía de resonancia de plasmones

Esta técnica es complementaria de la anterior y se puede desarrollar con una adaptación similar a la descrita en el punto anterior. Consiste en la adaptación de un sistema de microscopía óptica convencional para medición de resonancia de plasmones en superficies [15]. Permite determinar índices de refracción de películas nanoestructuradas, como así también sus espesores.

Bibliografía

- [1] L. B. Scaffardi and J. O. Tocho, Nanotechnology, 17, 1309 (2006)
- [2] L. B. Scaffardi, M. Lester, D. Skigin and J. O. Tocho, Nanotechnology, 18, 315402-8 (2007)
- [3] G.Mie, Ann.Phys (Leipzig) 25, 377 (1908)
- [4] Daniel, M. C.; Astruc, D., 2004, Chem. Rev., 104, 293-346.
- [5] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J., 2004, Chem. Rev., 104, 3893-3946.
- [6] Dahl, J.A.; Maddux, B.L.S.; Hutchison, J.E. 2007, Chem. Rev., 107, 2228-2269.
- [7] Masala, O.; Seshadri, R., 2004, Annu. Rev. Mater. Res., 34, 41-81.
- [8] Niemeyer, C., 2001, Angew. Chem. Int., 40, 4128.

- [9] Ruiz, A.; Caregnato, P.; Arce, V.B.; Schiavoni, M.M.; Mora, V.C., Gonzalez, M.C.; Allegretti, P.E.; Mártire, D.O., 2007, J. Phys. Chem. C., 111, 7623-7628.
- [10] Arce, V.B.; Bertolotti, S.G.; Oliveira, F.J.V.E.; Airolti, C.; Gonzalez, M.C.; Allegretti, P.E.; Mártire, D.O., 2009, Spectrochimica Acta A, 73, 54-60.
- [11] Arce, V.B.; Rosso, J.A.; Oliveira, F.J.V.E.; Airolti, C.; Soria, D.B.; Gonzalez, M.C.; Allegretti, P.E.; Mártire, D.O., 2010, Photochem. Photobiol., 86, 1208-1214.
- [12] Kim, M. J.; Na, H. J.; Lee, K. C.; Yoo, E.; Lee, M., 2003, J. Mater. Chem., 13, 1789–1792.
- [13] Choma, J.; Dziura, A.; Jamiola, D.; Nyga, P.; Jaroniec, M., 2011, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 373, 167–171.
- [14] Niitsoo, O.; Couzis, A., 2011, Journal of Colloid and Interface Science, 354, 887–890.
- [15] U.Kreibig and P. Zacharias, Z. Physik 231, 128 (1970)

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
- Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período"
 - Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
- Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: ininvest@cic.gba.gob.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.
- C. Sistema SIBIPA:
- Se deberá petitionar el informe en la modalidad on line, desde el sitio web de la CIC, sistema SIBIPA (ver instructivo).

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.