



Efectos Espectroscopicos de Plasmones Superficiales

J. Gómez¹, O. Aya-Ramírez¹

¹Laboratorio de Espectroscopia Atomica-Molecular (LEAM), Universidad Industrial de Santander
Bucaramanga - Colombia

Recibido 23 de Oct. 2007; Aceptado 6 de Mar. 2009; Publicado en línea 30 de Abr. 2009

Resumen

La generación de plasmones, como resultado de interacción de micro-nanoestructuras periódicas de metales nobles, con el campo electromagnético, ha generado interesantes posibilidades tanto para la manipulación y transferencia de señales electrónicas como en el campo de la espectroscopía atómico-molecular. El estudio de éstos ha dado lugar a una nueva y dinámica área de investigación: La Plasmónica. En general podemos identificar dos posibilidades: Manipulación de los procesos de fluorescencia por interacción de los fluoróforos con micro-nanoestructuras metálicas de tamaños y a distancias controladas, en donde a distancias muy cortas (0-20 nm) se observa apagamiento de la fluorescencia y a mayores distancias (25-100 nm) intensificación, este último es el objetivo de la Fluorescencia Intensificada por efecto Superficial SEF. Manipulación de los procesos de dispersión Raman; la interacción a bajas distancias genera intensificación de la dispersión Raman, con factores de hasta 10^4 , y a esto se suma el apagamiento de fluorescencia que facilita la observación de señales Raman, este es el objetivo de la Espectroscopía Raman Intensificada por Efecto Superficial SERS. Dentro del programa de Espectroscopía Láser del LEAM, estamos desarrollando la implementación experimental de éstos dos procedimientos: SEF y SERS, con base en nuestras posibilidades instrumentales. Aquí reportamos resultados iniciales de éstos desarrollos.

Palabras claves: Plasmones superficiales, SEF, SERS.

Abstract

Plasmons generation by interaction of electromagnetic field with periodic micro-nanostructures of noble metals, opens interesting possibilities both for handling of electronic signals as well as in atomic and molecular spectroscopy. Plasmon interactions and effects has evolved to a new and dynamic area of investigation: Plasmonics. Two interesting spectroscopy possibilities are identified: Handling of fluorescence process in fluorophore interaction with metallic nanostructures by controlled size and distance; observation shows fluorescence quenching at short distances (0-20nm), and fluorescence enhancement at large distances (25-100nm); last effect is the objective of Surface Enhanced Fluorescence, SEF. By Raman scattering process; low distance interactions generates Raman scattering enhancement (as high as 10^4 times); additionally fluorescence quenching at these distances facilitates Raman signals observation. This effect is the objective of Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS. As one of the activities of the Laser Spectroscopy program of our group, LEAM, we are developing the experimental implementation of these two procedures: SEF and SERS, based on our instrumental possibilities; here we report initial results of these developments.

Key Words: Plasmons surface, SEF, SERS

©2009 Revista Colombiana de física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Los efectos de los plasmones superficiales sobre el comportamiento espectroscopico de fluoróforos abre interesantes posibilidades de aplicación en campos tales como: ciencias analíticas, del medio ambiente, biotecnología y ciencias biomédicas.

Cuando un fluoróforo interacciona con una partícula metálica, ocurren diferentes efectos espectroscopicos dependiente del tamaño de las estructuras y de la distancia fluoróforo- nanopartícula. A distancias entre 25-100nm, puede ocurrir aumento en el rendimiento cuántico y disminución del tiempo de vida media, que se traducen en

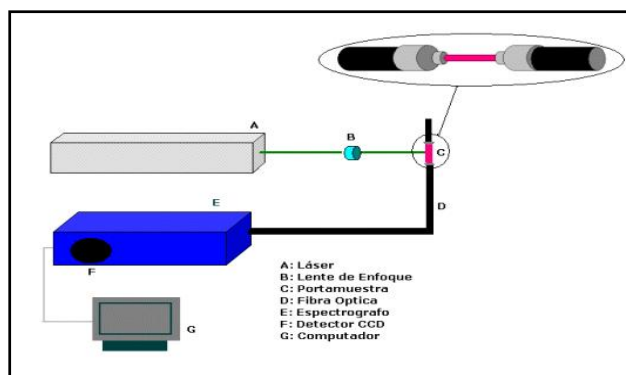


Fig.1 Montaje experimental.

intensificación de la fluorescencia. A cortas distancias (0-20nm) puede ocurrir apagamiento de la fluorescencia por transferencia de energía con las nanoestructuras. El efecto SEF es el resultado de una delicada interacción de varios procesos, sin embargo, es atribuido principalmente al campo electromagnético local. Se sabe que la radiación electromagnética interactuando con la superficie metálica periódica genera plasmones superficiales (oscilaciones en la densidad electrones de conducción). Una molécula de fluoróforo a una distancia apropiada de una nanopartícula metálica, puede sufrir adicionalmente a la polarización generada por el campo incidente una polarización debido a los plasmones superficiales [1-3].

Un fenómeno similar ocurre en SERS, en donde se ha observado intensificación del espectro Raman de determinadas moléculas en presencia de nanoestructuras metálicas especialmente preparadas; se han observado intensificaciones entre 10^4 - 10^6 . La intensificación depende de la naturaleza del metal empleado y su morfología; así como de la naturaleza de la molécula a estudiar y otras variables experimentales. Se identifican dos contribuciones principales al efecto: un mecanismo de intensificación electromagnético (EM) basado en la generación de plasmones superficiales que es el más importante y un mecanismo de transferencia de carga (CT) o mecanismo químico [4].

La actividad de investigación alrededor de los efectos de plasmones superficiales es muy intensa. Se han utilizado diferentes tipos de substratos nanoperiodicos para observar el efecto (electrodos, películas depositadas al vacío, películas "isla", coloides, etc). Estos efectos presentaran interes y aplicabilidad, tanto para estudios estructurales como en aplicaciones analíticas de elevada sensibilidad.

2. Método Experimental

Para el estudio de SEF y SERS se utilizaron Sulforodamina B y Antraceno, y para el caso Raman moléculas tales como Tetracloruro de Carbono, Benceno y Piridina. Como nanoestructura metálicas, se prepararon coloides de plata por reducción química, métodos Lee-Meisel [5] y Creighton[6], y coloides de oro y plata por ablación láser de placas metálicas

comerciales en diferentes solventes (agua, etanol, solución acuosa de sulfato de dodecilsodio).

La figura 1 muestra un esquema del montaje utilizado para la observación SEF y SERS. La fuente de radiación es el láser de Nd-YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) con frecuencia de 10Hz y duración de pulso de 10ns, energía por pulso de aproximadamente 120mJ, longitud de onda 532nm (segundo armónico). La muestra se puso en un capilar acoplado con las fibras ópticas colectoras de la radiación. Se utilizó un espectrómetro tipo Czerny-Turner de 0.5m de distancia focal (Digikröm 740, Spectral Products equipado con rejillas de difracción de 1200 surcos por mm) y un detector tipo CCD (128H, Princeton Instruments). Para la adquisición de los espectros se hacen dos tomas sucesivas irradiando la muestra durante dos segundos (20 pulsos), los espectros obtenidos se almacenan y procesan en un computador, se les resta el ruido de fondo y posteriormente se analizan utilizando para ello el software WinSpec.

3. Resultados y Discusión

La figura 2 muestra el espectro de fluorescencia de Antraceno $1 \times 10^{-3}M$ en presencia y en ausencia de coloide de plata; el espectro exhibe las bandas típicas del antraceno en solución; estructura vibracional, con 4 máximos relativos, localizados en 389.57, 408.05, 436.43 y 464.15nm, resultado de transiciones desde el nivel más bajo del primer estado excitado hacia los diferentes niveles vibracionales del estado fundamental. En presencia de coloide de plata no se observa fluorescencia, esta es completamente apagada por las nanopartículas; este apagamiento, se atribuye a la proximidad de los fluoróforos a las superficies metálicas; en estas condiciones, se produce transferencia de energía desde el nivel electrónico excitado del fluoróforo a la superficie metálica que conduce a la desaparición de los picos de fluorescencia.

La figura 3 muestra espectros Raman de Benceno, en presencia de coloide de plata de diferentes concentraciones, producto de la dilución del coloide obtenido por ablación láser a la mitad y a una cuarta parte de su concentración inicial (C); la concentración final de Benceno en todos los casos fue de 1M. Aunque estamos observando la señal Raman en el compuesto y en mezcla con los coloides, no ha

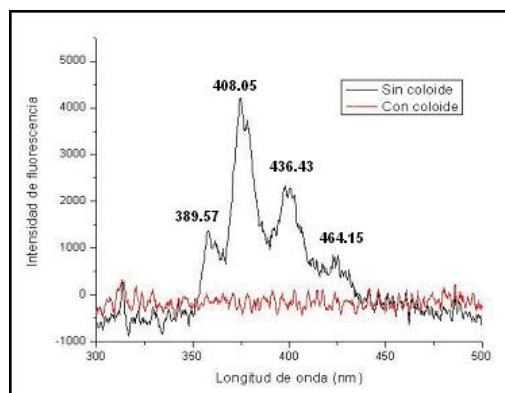


Fig.2 Espectro de fluorescencia de Antraceno $1 \times 10^{-3}M$ en presencia y ausencia de coloide de plata

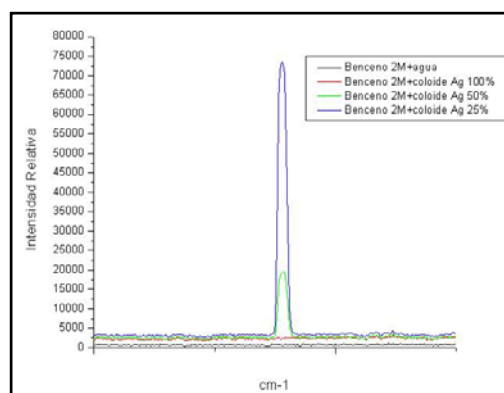


Fig.3 Espectro Raman de Benceno 1M en presencia y ausencia de coloide de plata de diferentes concentraciones

sido posible hasta ahora verificar el efecto de intensificación debido a la interacción de analitos con nanoestructuras metálicas. Consideramos que en estas circunstancias interviene una importante limitación impuesta por nuestro detector CCD, que por una parte no es intensificado, y por otra, por un daño instrumental, carece de refrigeración. Bajo estas condiciones la elevada señal de fondo impide la detección de señales débiles y limita el tiempo de registro en nuestros experimentos; de tal manera, que solo es posible obtener la señal Raman en concentraciones relativamente elevadas comparadas con las que normalmente son reportados los efectos SEF y SERS (10^{-6} - $10^{-10}M$), concentraciones en las cuales la interacción fluoróforo-nanopartícula debe ser detectable. Bajo nuestras concentraciones (1 y 2M) seguramente el número de moléculas de analito se aglomeran de tal manera sobre las nanopartículas, que es imposible esperar ver el efecto de la interacción.

Otro factor que distorsiona notablemente nuestras señales espectroscópicas es la falta de filtros antes de la excitación para garantizar una línea láser pura, y de filtro para la línea Rayleigh en el sitio de detección. En nuestro trabajo aunque sintonizamos el detector en ventanas espectrales que no cubren la línea Rayleigh; esta sin embargo, ingresa al espectrómetro y probablemente esto también afecta la observación de señales espectroscópicas.

Conclusiones

Se ha montado un sistema experimental que permite en forma simultánea observar los espectros de Fluorescencia Inducida por láser, Raman, SEF y SERS utilizando para ello la instrumentación disponible en el laboratorio.

Se prepararon superficies metálicas para la generación del

efecto SEF y SERS, que exhibieron en el espectro UV-Vis las bandas características para los plasmones superficiales.

No se logró observar de manera repetible el efecto de intensificación esperado de la interacción plasmónica para fluorescencia (SEF) ni para Raman (SERS). Se considera que el efecto de intensificación está enmascarado por el excesivo número de moléculas aglomeradas sobre las nanopartículas, asociados con molaridades relativamente elevadas en nuestro caso. El uso de un detector CCD de elevada sensibilidad deberá conducir a los resultados esperados.

Referencias

- [1] LAKOWICZ, J.R. et al, Journal of Fluorescence, 14 (4), 425-441, 2004.
- [2] LAKOWICZ, J.R. Analytical Biochemistry, 337, 171-194, 2005.
- [3] ASLAN, K. et al. Current opinion in Biotechnology, 16, 55-62, 2005.
- [4] GARCIA-RAMOS, J., Óptica pura y aplicada, 37 (2), 17-22, 2004.
- [5] LEE, P.C. and MEISEL, D, Journal of Physics Chemistry, 86, 3391-3395, 1982.
- [6] CREIGHTON, J.A.; BLATCHFORD, C.G. and ALBRECHT, M.G, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 75, 790-798, 1979.