

Grandi Selene¹, Roodney Carrillo², Fernando Javier Arévalo¹, Gabriela Valeria Porcal¹

¹ Grupo de Fotoquímica. Departamento de Química Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales, UNRC. IITEMA, CONICET-UNRC, Agencia Postal No. 3 (5800), Río Cuarto, Argentina. email: gporcal@exa.unrc.edu.ar

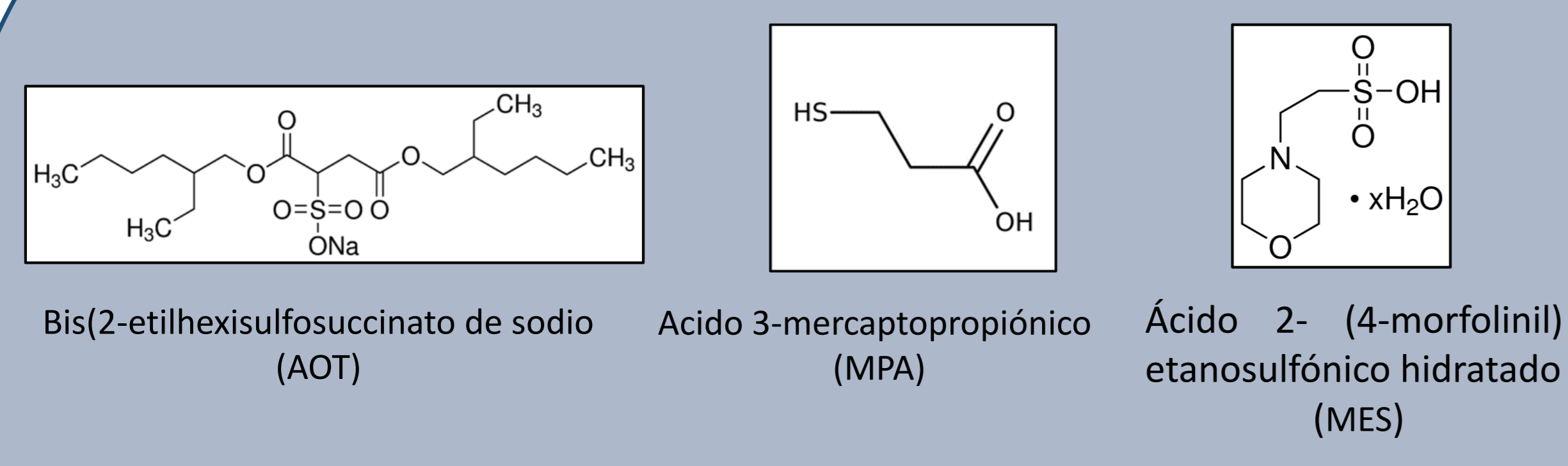
² Grupo de electroanalítica (GEANA). Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales, UNRC. IDAS, CONICET-UNRC, Agencia Postal No. 3 (5800), Río Cuarto, Argentina.

INTRODUCCIÓN

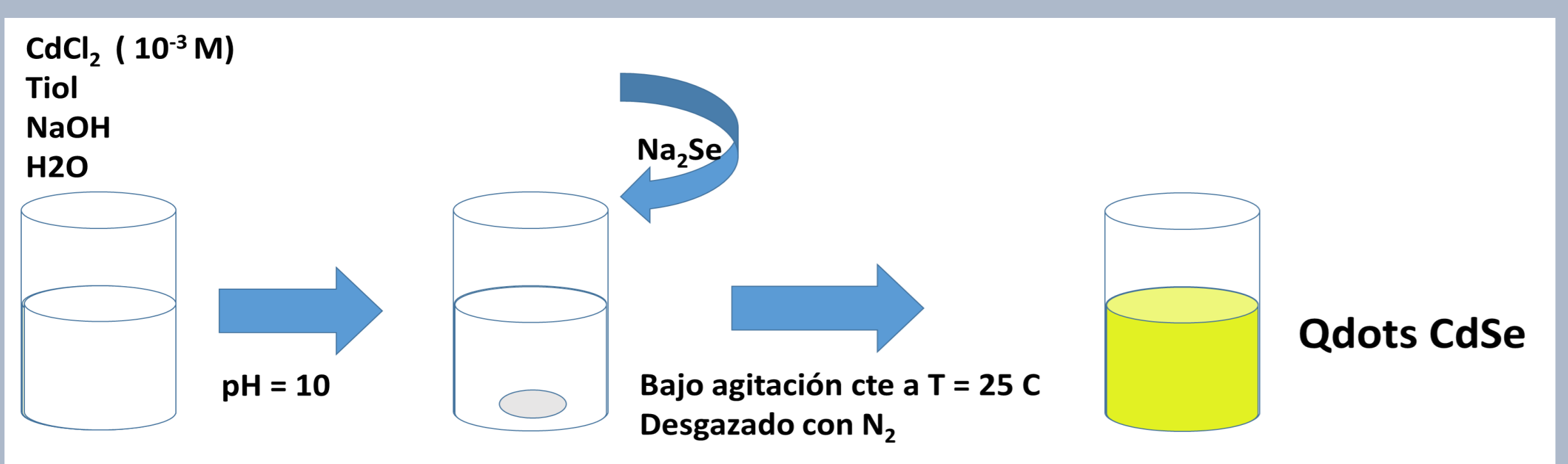
Las nanopartículas semiconductoras o puntos cuánticos (Qdots) presentan propiedades fotofísicas muy interesantes debido a su tamaño nanométrico y el subsecuente efecto de confinamiento cuántico. Los Qdots de los grupos II-VI presentan grandes coeficientes de extinción molar, alta fotoestabilidad, espectros de absorción amplios y espectros de emisión estrechos sintonizables con su tamaño, lo que los hace atractivos para su estudio en diversas aplicaciones como sensores químicos, fotocatalisis, optoelectrónica y marcado celular, entre otras. Debido a su alta relación superficie/volumen, las propiedades de la superficie afectan significativamente las propiedades ópticas de las nanopartículas. En este trabajo se presenta una síntesis sencilla de Qdots de CdSe en solución acuosa y en micelas inversas de AOT. Se estudió el efecto de la encapsulación orgánica sobre las propiedades fotofísicas de las mismas.

SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CdSe Y SU CARACTERIZACIÓN

Estructura del surfactante y agentes de recubrimiento utilizados



Esquema representativo de síntesis en solución acuosa



Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia

$$\phi F = \left(\frac{\text{area muestra}}{\text{area referencia}} \times \frac{\text{Abs ref}}{\text{Abs muestra}} \right) \left(\frac{\eta_{\text{muestra}}}{\eta_{\text{ref}}} \right)^2 \phi_{\text{ref}} \left(\frac{1 - 10^{-\text{Abs ref}}}{1 - 10^{-\text{Abs muestra}}} \right)$$

- Se utilizó Sulfato de Quinina en H₂SO₄ 0,1 N como estándar cuyo $\phi = 0,546$

Determinación del tamaño por medidas de absorción

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41,57$$

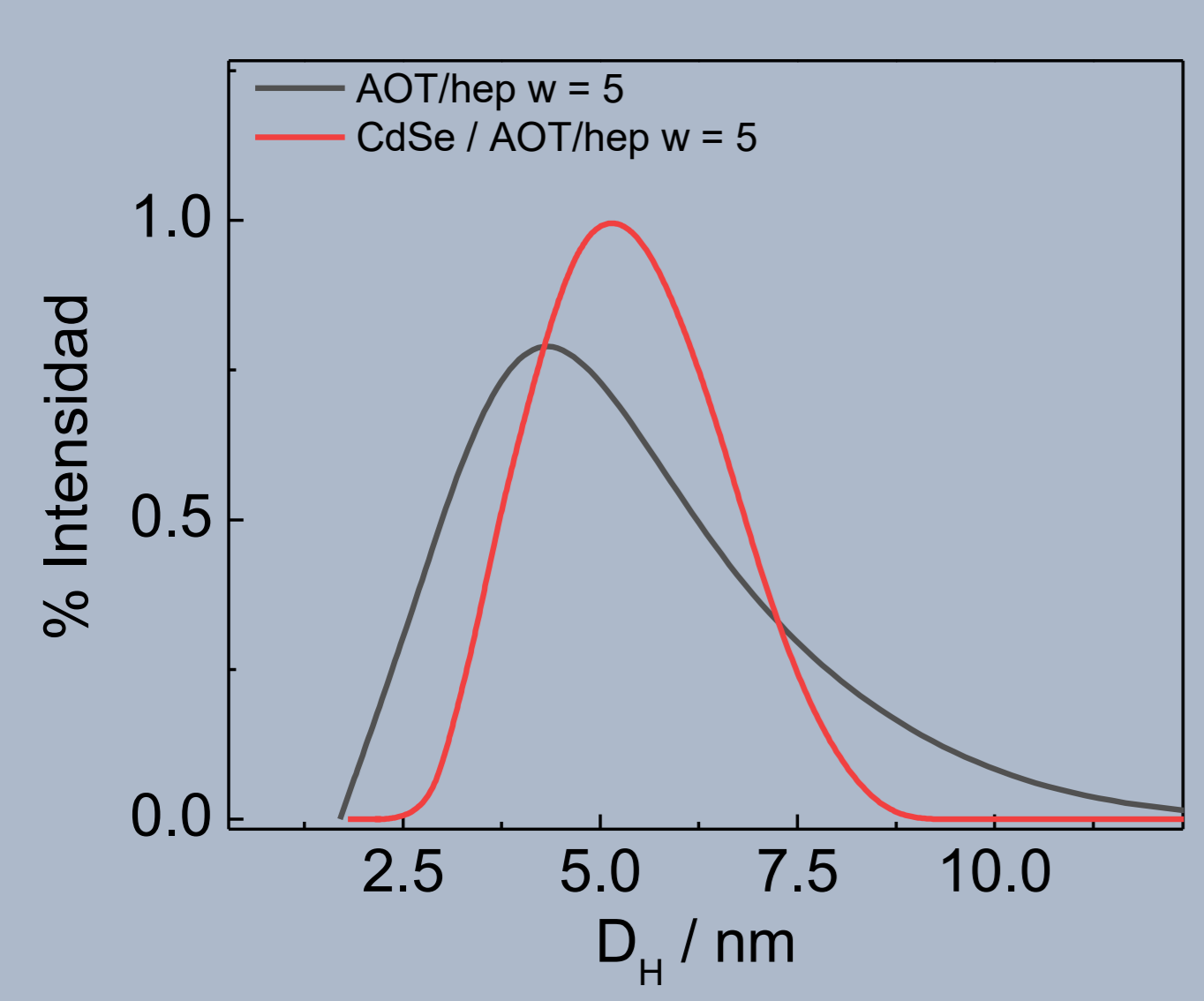


Figura 4: Distribución de tamaño de Qdot en AOT w =5 mediante DLS. ...

Tabla 2: Parámetros fotofísicos de los Qdots [Cd]/[Se] 2:1 en solución acuosa con MPA / MES.

	MPA/MES 50/50	MPA/MES 70/30	MPA/MES 30/70	MPA
λ (nm) máx. de absorción	455	430	450	400
Rendimiento cuántico (ϕF)	0,3	0,15	0,11	1,40
Diámetro (nm)	2,0	1,80	1,94	1,55
Coefficiente de extinción molar (L/mol.cm)	36374	28343	33917	1870
λ (nm) máx. de emisión	567	552	570	564

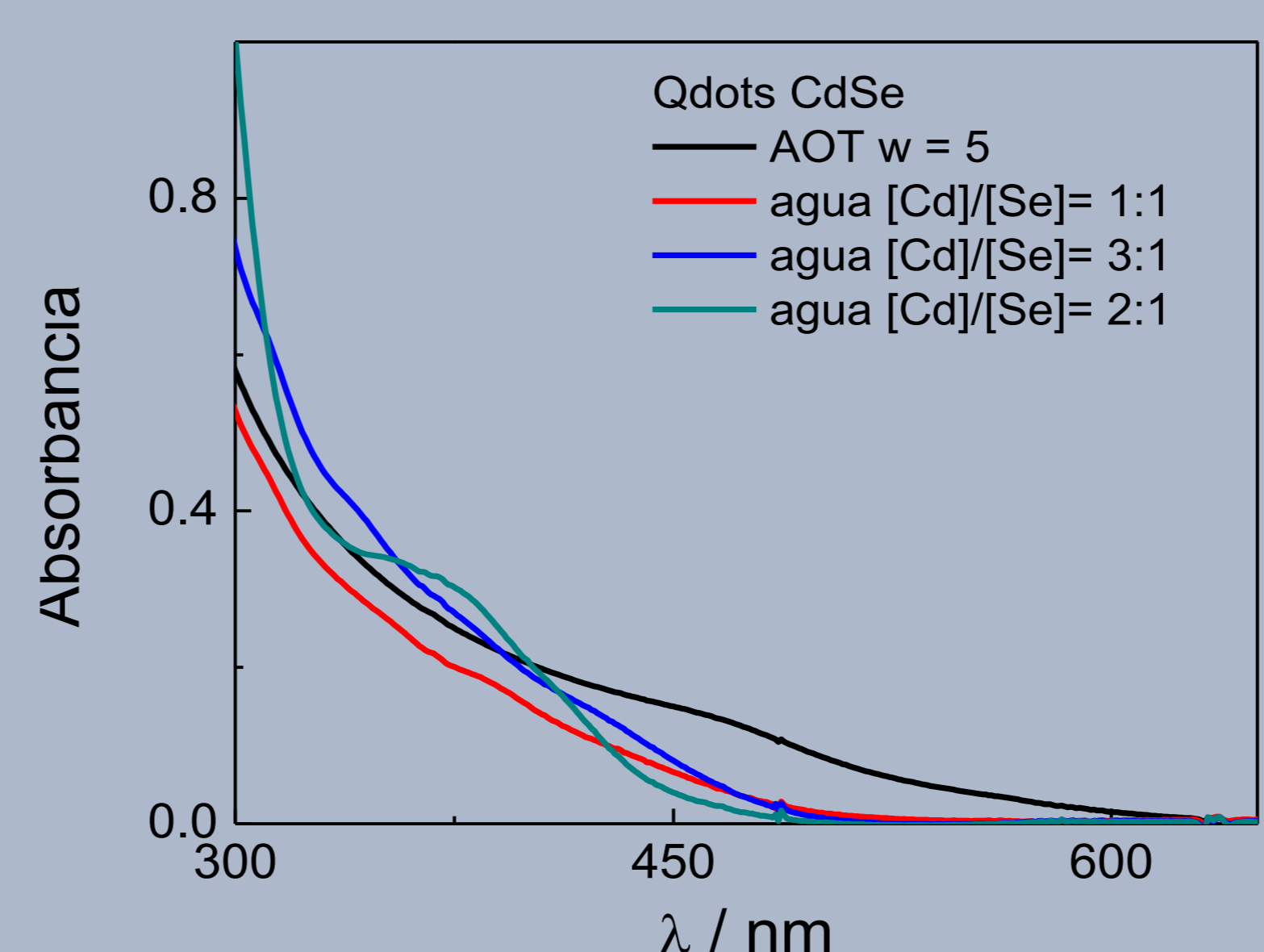


Figura 1: Espectros de absorción de Qdots en agua estabilizados con MPA a diferentes relación molar de Cd²⁺ y Se²⁻ y en AOT/n-heptano 0,1 M w = 5.

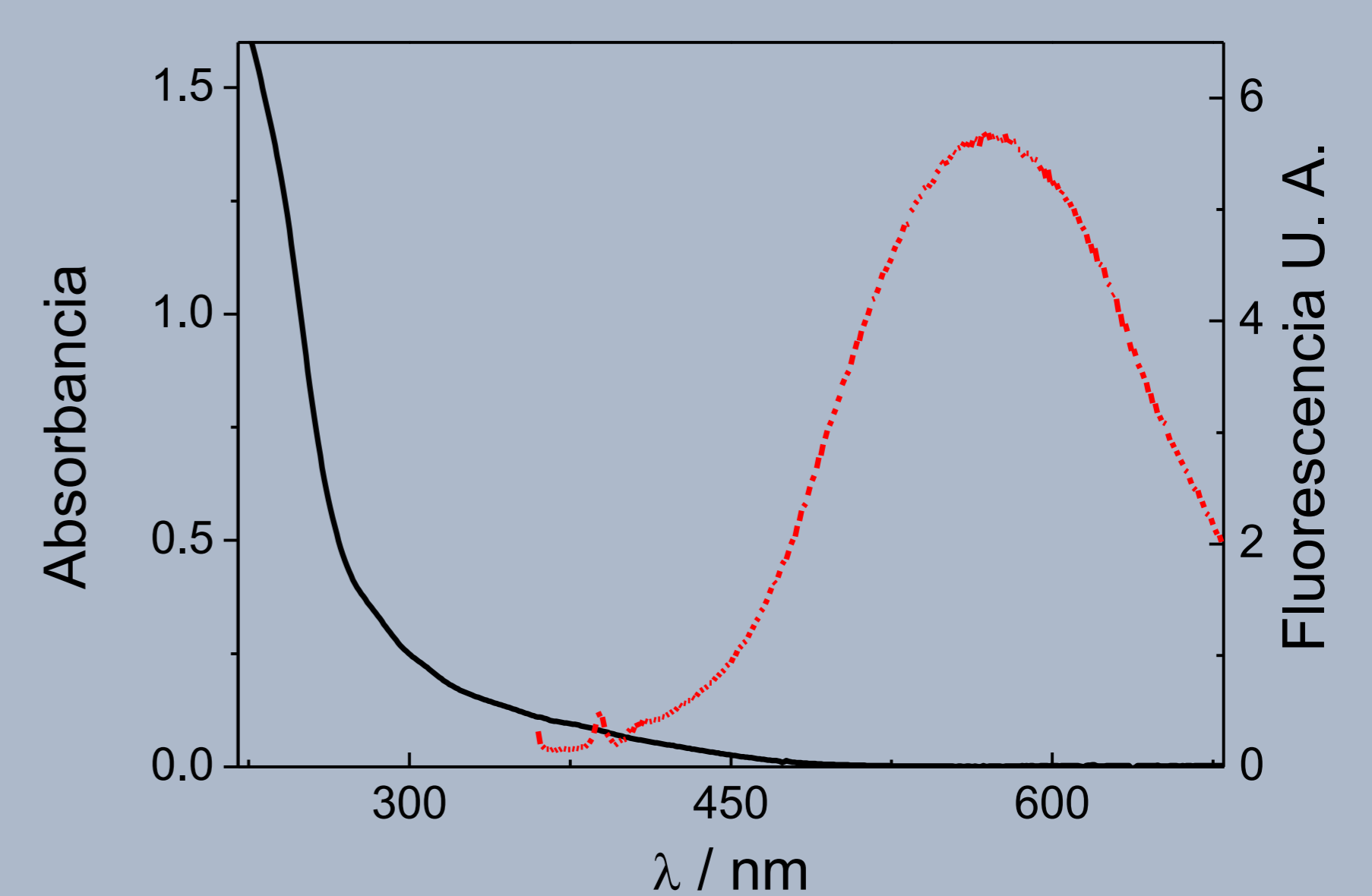


Figura 2: Espectro de absorción y emisión de Qdots CdSe / MPA, [Cd²⁺]/[Se²⁻] 1:1. ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm).

Tabla 1: Parámetros fotofísicos de los Qdots en solución acuosa con MPA y micelas inversas AOT.

	[Cd]/[Se] 1:1	2:1	3:1	AOT/hep. W = 5
λ (nm) máx absorción	390	400	410	460
Diámetro (nm)	1,47	1,55	1,64	2,25
Coefficiente de extinción molar (L/mol.cm)	16108	18848	21741	37936
λ (nm) máx de emisión	570	564	569	572
ϕ_n (%)	0,85	1,4	0,9	0,75

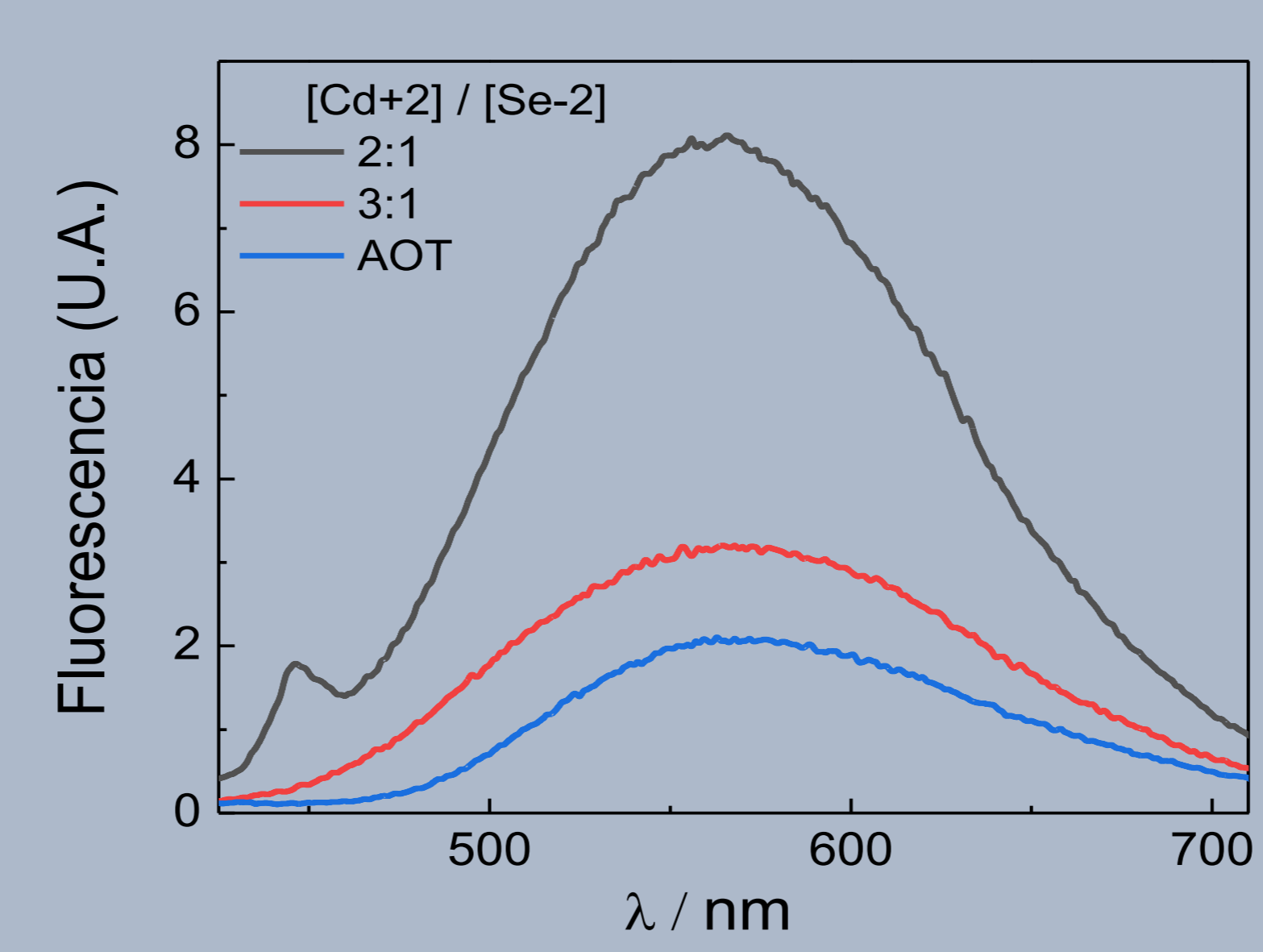


Figura 3: Espectro de fluorescencia de Qdots en agua ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) y AOT w =5 ($\lambda_{\text{ex}} = 460$ nm).

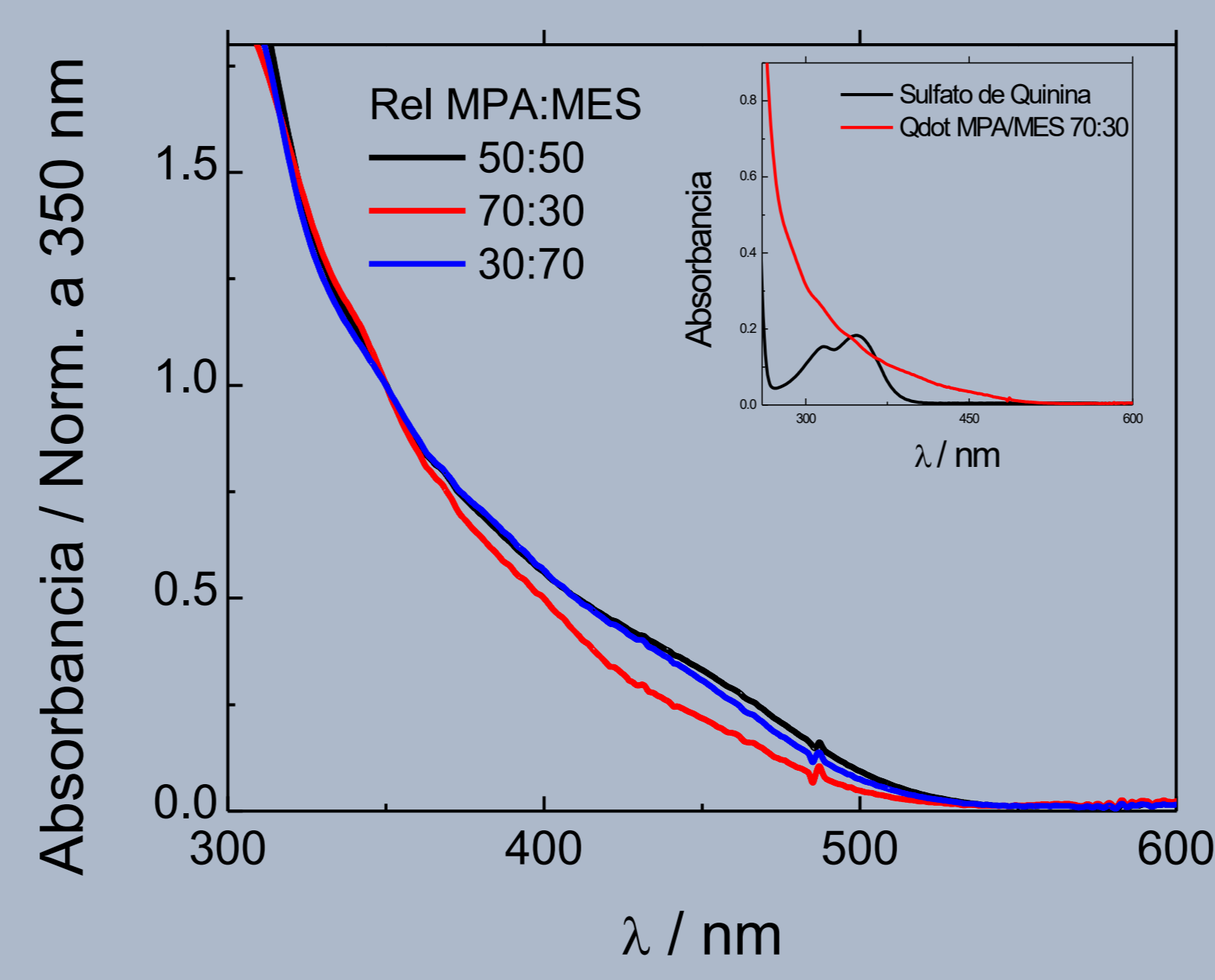


Figura 5: Espectros de absorción de Qdots en agua estabilizados con MPA y MES a [Cd] / [Se] = 2:1.

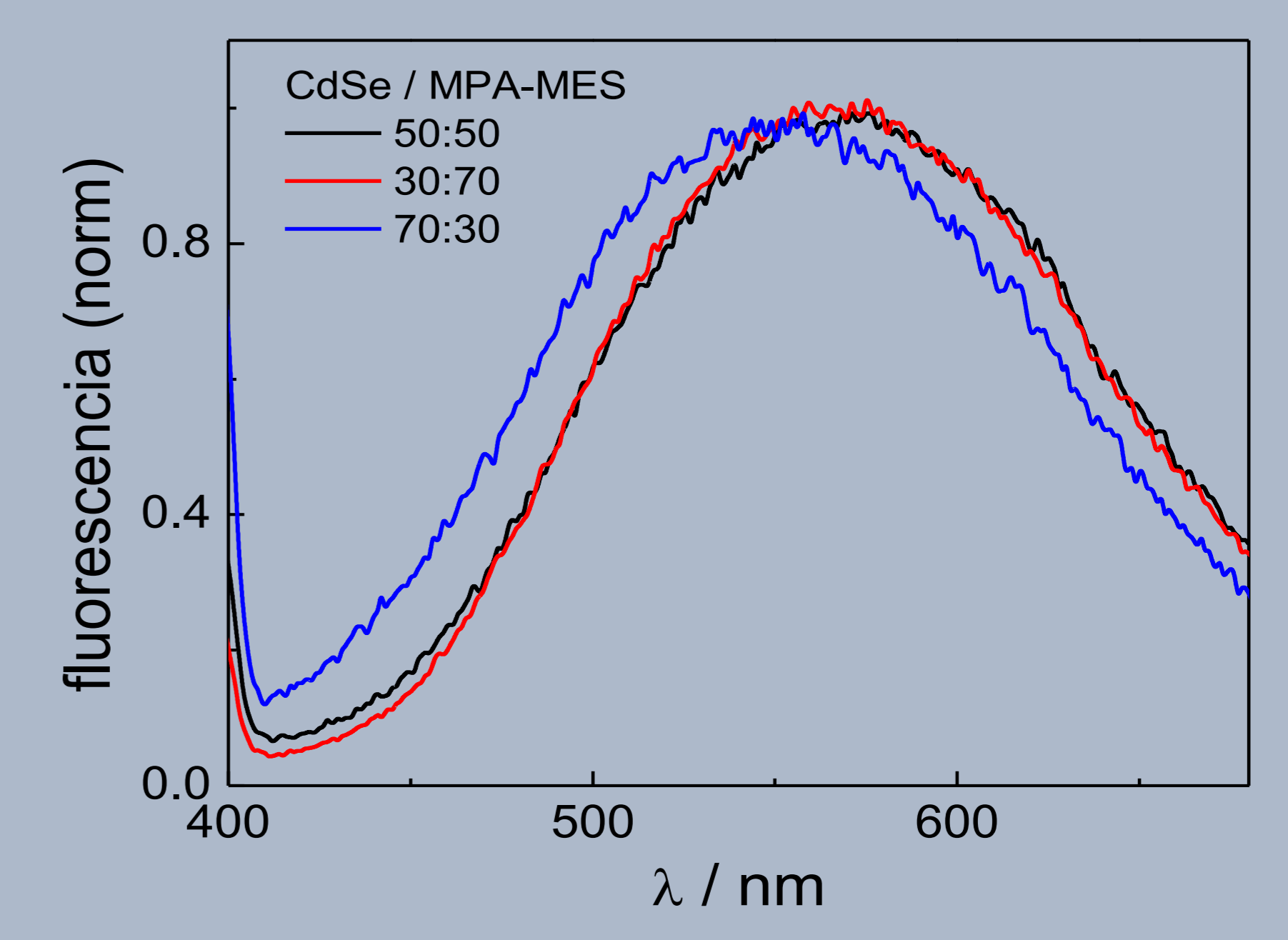


Figura 6: Espectros de emisión de Qdots en agua estabilizados con MPA y MES a [Cd] / [Se] = 2:1.

CONCLUSIONES

Se lograron obtener suspensiones de Qdots muy estables en agua y en micelas inversas de AOT. Se observó un corrimiento en la emisión hacia el azul indicando un menor tamaño de las Qdot a mayor contenido de MPA. Efecto de confinamiento típico de estos nanocristales. Los nanoclusters presentan un máximo de absorción debido al plasmón entre 380-450 nm siendo coincidente con el hallado en la literatura. Los espectros de emisión de fluorescencia presentan una banda ancha atribuida a la fluorescencia desde estados trampa en la superficie. Se obtuvo un rendimiento cuántico de fluorescencia mayor cuando se utilizó [Cd]/[Se] = 2/1 y con relación MPA/MES 50:50. Los tamaños oscilan entre 1,5 – 2 nm de diámetro. En el medio micelar se obtuvieron Qdots de tamaño controlado y más monodispersos.

GRACIACIONES

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y técnicas (CONICET), Secretaría de Ciencia y Técnica, UNRC.