



Gradu Amaierako Lana

Kimikako Gradua

Urrezko nanozilindroen funtzionalizazioa molekula fluoreszenteekin: sintesia eta karakterizazioa

Egilea:

PRIETO ELORDUY, AGER

Zuzendaria:

INSAUSTI PEÑA, MAITE



GRADU AMAIERAKO LANA

KIMIKAKO GRADUA

**Urrezko nanozilindroen funtzionalizazioa
molekula fluoreszenteekin: sintesia eta
karakterizazioa**

AGER PRIETO ELORDUY-K AURKEZTUTAKO MEMORIA

MATRIKULAZIO DATA: 2016eko Otsailaren 23an

ZUZENDARIA: Maite Insausti Peña

SAILA: Kimika Ez-organikoa

Laburpena

Nanozientziak bizitzaren zirrikitu guztiak astintzeko ahalmena izango dituelakoan, zientzilariak nanopartikulen ikerkuntza helburu nagusitzat jarri dute eta horren ondorioz, eskala nanometrikoko partikulek aplikazio ugari izatea espero da hurrengo hamarkadetan.

Interes handiko nanopartikulen artean urrezko nanozilindroak (GNR) aurkitzen dira, hori izanda lan honen helburua, nanozilindroen sintesia optimizatzea hazien metodoa erabiliz. Hain zuzen, 49 ± 9 nm-ko luzera eta 22 ± 4 nm-ko zabalera duten urrezko nanopartikula dispersatuak lortu dira. Polimerizazio erreakzio baten bitartez urrezko nanozilindroak silizez (GNR@SiO_2) estali dira eta lur arraroen proportzio desberdinekin dopatu egin dira, propietate fluoreszenteak izateko.

Sintetizatutako laginen karakterizazioa burutu da transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa, UM-Ikus-NIR espektroskopia eta espektroskopia fluoreszenteaz. Modu honetan urrezko nanozilindroen forma, propietate optikoak eta propietate fluoreszenteak aztertu dira.

Hitz-gakoak: Urrezko nanozilindroak, hazien bidezko hazkuntza metodoa, transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa, UM-Ikus-NIR espektroskopia, fluoreszentsia.

Abstract

As nanoscience shows the potential to shake life's foundations, the aim of scientists is focused to the research of nanoparticles, being expected that particles in nanoscale could present many applications in the next decades.

Gold nanorods (GNR) are found among the most interesting particles, and taking this fact into account, in this memory it is described the optimization of a synthesis method based on the Seed-Mediated strategy in order to prepare gold nanorods (GNR). Well dispersed gold nanorods with 49 ± 9 nm length and 22 ± 4 nm width have been achieved. Using polymerization reaction gold nanorods have been recovered with silica (GNR@SiO₂) and different quantities of rare earth metals have been incorporated, to study the fluorescent effect.

The characterization of the synthesized samples has been performed by transmission electron microscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy and fluorescent spectroscopy. In this way the morphology, structure, optical and fluorescent properties have been analyzed.

-Keywords: Gold nanorods, Seed-Mediated Synthesis, Transmission electron microscopy, Ultraviolet-Visible-Near infrared spectroscopy, Fluorescence spectroscopy

AURKIBIDEA

1. Sarrera	1
1.1. Nanozientzia eta aplikazioak.....	1
1.2. Urrezko nanoegituren kimika	5
1.3. Urrezko nanozilindroen sintesi-metodoak.....	9
2. Helburua	12
3. Metodo esperimentalak	13
3.1. Erreaktiboak.....	13
3.2. Sintesia.....	14
3.3. Karakterizazio Teknikak.....	18
4. Emaitzak eta eztabaidak	20
4.1. Transmisio bidezko mikroskopio elektronikoa	20
4.2. UM-Ikus-NIR espektroskopia	25
4.3. Espektroskopia fluoreszentea.....	30
5. Ondorioak eta etorkizuneko helburuak	34
6. Bibliografia	36

1. SARRERA

1.1. NANOZIENTZIA eta APLIKAZIOAK

Nanozientziak, eta azken finean nanoteknologiak, atomo eta molekulak era independente batean kontrolatzea ahalbidetzen du. Lur planetan dena dago atomoez osatuta, gure arropa, gure elikagaiak, baita gu geu ere. Nano mundua betidanik egon izan da ingurugiroan, ez da sortu teknologiarekin. Izan ere, ADN-aren helize helikoidalaren zabalera 3 nm-koa da eta indioilar baten lumak edota xaboiaren ponpak dituzten berebiziko kolore polit horiek, egitura nanometrikoek argiarekin topo egiterakoan sortzen dira.

Nanozientziaren hazia Richard Feynman-ek landatu zuen 1959. urtean "There's Plenty of Room at the Bottom" hitzaldi ospetsua eman zuenean American Physical Society-n. Hitzaldi horretan, Feynman estatu batuarrak aurreratu zuen zientzialariak gai izango zirela atomo eta molekulak bere nahiera maneiatzeko etorkizunean^[1]. Hamarkada bat beranduago Norio Taniguchi-k nanoteknologia terminoa sortu zuen bere prezisio altuko prozedura azaltzeko asmoz. Taniguchi-k berak asmatutako terminoa honela deskribatu zuen: "Nano-technology mainly consists of the processing of separation, consolidation, and deformation of materials by one atom or one molecule."^[2]

"Nano" aurrizkia erabiltzen denean, 10^{-9} m-ko tamainako eskalan dauden egiturak adierazten dira. Baina gure ikusmenetik at daude tamaina horiek, hala ere, gure bizitza ahalbidetzen dute. Dena den, nanoegitura hauek ezin dira behatu mikroskopio arruntekin, horretarako erabiltzen diren mikroskopioak orain dela gutxi asmatu dira, 35 urte inguru. Zientzialariek tresna egokiak, hau da, tunel efektu bidezko mikroskopioa (Scanning Tunneling Microscope, STM) eta indar atomikoko mikroskopioa (Atomic Force Microscopy, AFM) izan zituztenean nanoteknologiaren aroa hasi zen garatzen. Aro berri hau 1981. urtean hasi zen, tunel efektu bidezko mikroskopioaren laguntzaz, atomo bat lehen aldiz antzeman zenean^[3].

Dena den, nanoteknologiaren aplikazioak tamaina txikiko egiturei lotuta egoteaz gain, eskalan nanometrikoan agertzen diren materialen propietate berriekin ere erlazionatuta daude. Sortzen diren propietate ezberdinak gainazal/bolumen erlazioan

eta elektroi askeen konfinamendu kuantikoan dautza. Izan ere, nanokristalek gainazal/bolumen erlazio handia dutenean, lotura ahalmena handitzen da eta horrekin batera, nanokristalen erreaktibitate kimikoa^[4]. Nanoegituretan, atomo kopurua gutxiagotzean elektroik mailak konfinatuta agertzen dira, ezaugarri berezi batzuk sortuz, hala nola, energia mailen arteko etenen aldaketa^[5], deslokalizaturiko erantzun dielektrikoa^[6,7] edo transmisio optikoaren probabilitatea handiagoa^[8]. Ezaugarri guzti hauek munduko ikerketa lerro berriak sustatu dituzte bai hazkuntzaren prozesuan bai karakterizazioan eta baita beraien aplikazioan ere^[9-14].

Nanoteknologiaren garapenean, sintesi-metodo fisikoek eta kimikoek ekarpen nabarmena egin diete nanoegitura berrien agerpenari. Modu honetan, nanoegitura metalikoak, erdieroaleak, oxidoak edo polimerikoak oso sakonki aztertu dira, material berriak sortuz. Nanomaterialen artean urreak izugarritzko nabarmena dauka bere aplikazio elektroniko, optiko, biomediko eta magnetikoak direla medio^[15-17].

Urre solidoaren erabilera egiaztatuta dago orain dela 4000 urte baino aurrerago, hain zuzen ere, K.A. 2500. urtean Txinan erabilera medikoa ematen zioten. Historian zehar urrearen deribatuak helburu terapeutiko ezberdinetarako erabili izan dira (epilepsian, sifilisean, tuberkulosian...)^[18-19]. Gaur egun urrearen erabilera tratamendu horietatik baztertuta izan arren, hainbat aplikazio biomediko ditu, hala nola, artritis erreumatoidean, psoriasisaren kontrako tratamenduetan edo efektu antimikrobianoetan^[20].

Urre masiboaren aplikazio medikoak ugari izanda, urre nanopartikulen etorkizuna biomedikuntzaren esparruan oparoa izatea ere espero da eta horren ondorioz urrezko nanopartikulak tamaina eta forma ezberdinekin sintetizatu dira, estekatzaila mota ezberdinekin funtzionalizatzeko, hala nola, antigorputzak, polimeroak, farmakoak edota material genetikoak. Ondorioz, urrezko nanopartikulen aurkikuntzak interes handia sortu du biomedikuntzan.

Urrezko nanopartikulek (AuNP) agente fototerapeutiko bezala garrantzi handia dute minbiziaren kontrako tratamenduan. Honez gain, nanopartikulek terapia genetikoaren barruan garraiorako erabilgarriak diren nanoegituren sorkuntzan eta bektorizazio selektiboan parte hartzen dute. Adibidez, plasmido, ADN edota ARN-aren garraiatze prozesuan urrezko nanopartikulak erabiltzen dira^[21-23].

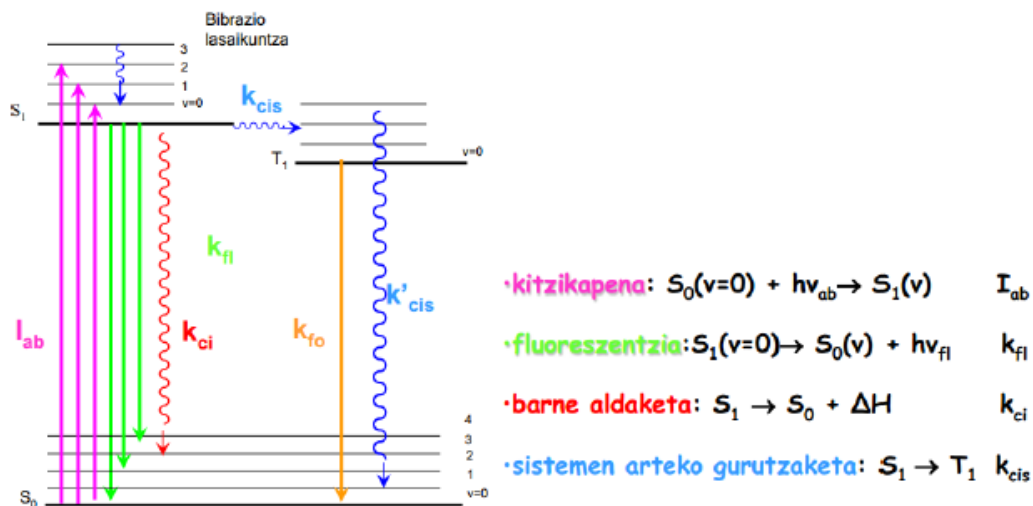
Zelula tumoraletikiko selektibotasun maximoa lortzeko nanogarraiatazailen batzuk sortu nahi dituzte zientzialarien laguntzarekin. Prozesu honen izena bektorizazioa da eta momentu eta espazio konkretu batean konposatu terapeutiko askatzeko ahalmena dute, bai barneko kitzikapen biologiko baten ondorioz^[24], bai kanpo kitzikapen, hala nola laser, baten ondorioz^[25]. Egindako ikerketetan, hazkuntza errezeptore (epidermal growth factor receptor, EGFR) bat erabiliz urrezko nanopartikulen bektorizazioa egiten da. Egiaztatu izan dute zitratoarekin egonkortuta eta anti-EGFR-ez estalitako 30 nanometroan urrezko nanopartikulak hogeita hiru aldiz eraginkorragoak direla terapia fototermikorako^[26]. Azken urteotan, ikerketa asko bideratu dira minbiziaren detekzio, diagnosi eta tratamendu azkarrerako.

Selektiboki markaturiko zelula tumoralak laser batekin irradiatzen dira. Laser horren frekuentzia urrezko nanopartikularen absorzio maximoa doituta dago. Ondorioz, kaltetutako zeluletan laserraren laguntzaz beroketa selektiboa (40-46°C) gertatzen da eta zelula suntsitzen da^[27].

Hala ere, aplikazio biomedikoez aparte, bestelako aplikazioak ere badituzte nanopartikulek, hala nola, propietate optikoen ondorioz sor daitezkeen aplikazioetan. Eguzki energia biltzeko erabiltzen diren zelula fotoboltaikoetan etekina handitzeko asmoz, koloratzaileak zelula fotoboltaikoak erabiltzen hasi dira. Izan ere, zelula hauetan koloratzaileek eragiten duten molekulen absorzio bandaren maximoa 500-600 nm bitartean agertzen da. Hau horrela izanda, beste nanoegitura batzuk erabiltzen ari dira absorzio-bandaren zabalera handitzeko, xurgatutako dentsitate fotoelektrikoa handitzeko^[28]. Nanoegitura hauen artean oso interesgarriak ohi dira urrezko nanozilindroak (urrezko nanorods, AuNR), zeren tamaina eta formaren arabera plasmoiaren banda bidera daiteke.

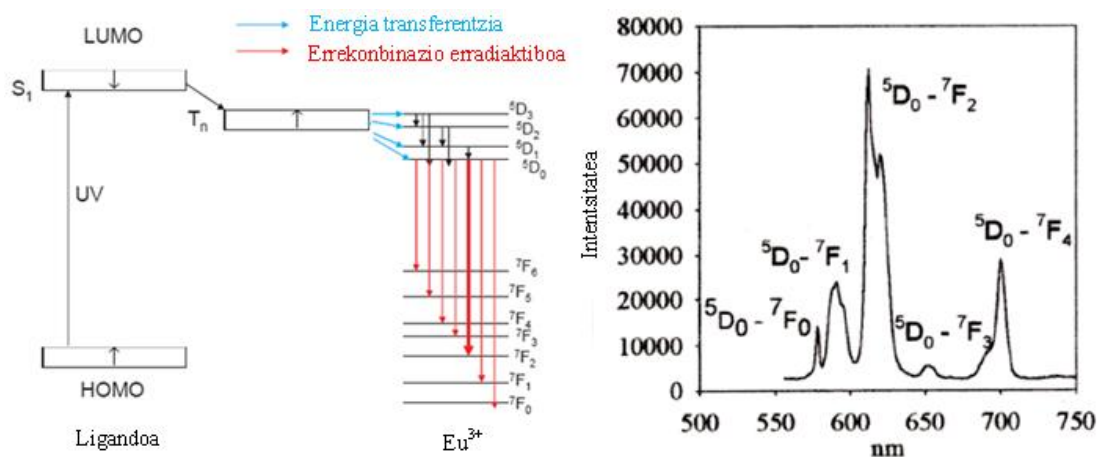
Horrez gain, nanozilindro hauek molekula fluoreszenteekin estali daitezke aplikazioak areagotzeko, gailu elektroluminisenteetan edo sistema biologikoetako proba fluoreszenteetan^[29-30]. Fluoreszentiaren fenomenoan, elektroia egoera kitzikatutik oinarritzko egoerara bueltatzen deneko prozesua oso arin suertatzen da. Trantsizioa baimendua izateko, molekularen momentu dipolarra aldatu behar da. Fluoreszentziaz aparte, bestelako prozesuak ere badaude. Hala nola, barne aldaketa, zeinetan $S_1 \rightarrow S_0$ trantsizioa gertatzen den fotoirik igorri gabe. Kasu honetan

lasaikuntza ez erradiatzailearen prozesua suertatuko litzateke. Singeletik tripletera jauzia balego sistemen arteko gurutzaketa moduan ezagutzen den trantsizio debekatua sortuko litzateke, zeina probabilitate gutxikoa den. Fotoia igortzen bada, fosforeszentziaren fenomenoaren suertatzen da. Aipatutako guztia, Jabloski diagraman adierazten da era eskematiko batean (1.1.-Irudian).



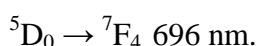
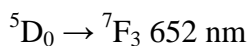
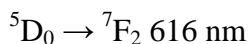
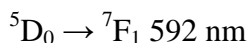
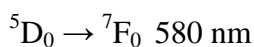
1.1.-Irudia. Jabloski-ren diagrama. Sistema kromoforoek egoera elektronikoko desberdinen artean izan ditzaketen trantsizioak.

Fluoreszentzia sortzen duten elementuen artean europioa dago. Europio (III) konplexuetan, energi transferentzia ligandoaren tripletetik (7F_n) europio atomoaren 5D_n energi mailara gertatzen da (1.2.-Irudia). Hau gertatzeko tripletearen energia handiagoa izan behar da 5D_n energia mailarekin konparatuz.



1.2.- Irudia. Europioaren luminiszentzia mekanismoa (ezkerrean) eta Eu^{3+} -aren emisio espektroa 245 nm-an kitzikatzean (eskuinean).^[31]

Lasaikuntza erradioaktiboa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ mailen artean gertatzen da, ondorengo bost trantsizio behatzen direlarik:



Hauen artean, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ trantsizioa 616nm-tan agertzen dena intentsuena da.

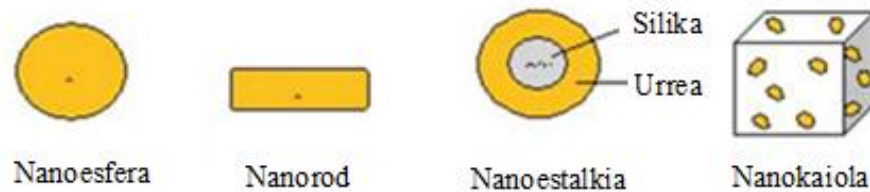
Hala ere, hainbat arazo erakusten dute lantanidodun material fluoreszenteen erabilera, hala nola, luminiszentziaren intentsitate eta erabilera denbora baxuak eta etekin kuantiko txikia^[32]. Dena den, metal nobleen erabilerak (Au, Ag) ekarpen nabarmena eragin dakioke fluoreszentiaren intentsitateari eta etekin kuantikoari. Fluoroforo eta metalaren arteko distantziak berebiziko garrantzia du intentsitate handipen horretan^[33].

Testuinguru honetan kokatzen da memorian deskribatutako lana, itxura zilindrikodun urrezko nanopartikulen prestakuntzan, molekula fluoreszenteekin funtzionalizatzeko. Modu horretan, eguzkitako zelula fotoboltakoietan aplikazioak izan liratekeen nanomaterialak sortuko dira.

1.2. URREZKO NANOEGITUREN KIMIKA

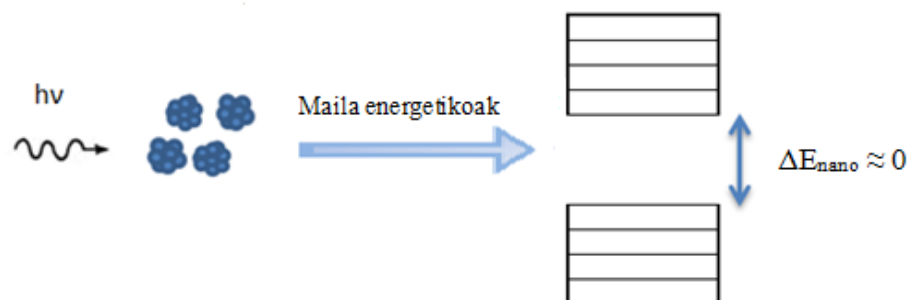
Urrezko nanokristalen itxura parametro oso garrantzitsua da beraien propietate fisiko eta kimikoak definitzeko. Forma ez-esferikodun urre nanokristalak konparatzen badira forma esferikoa dutenekin, anisotropia optiko eta elektronikoa erakusten dute beraien topologiaren ondorioz^[34]. 1.3.-Irudian, urrearen kasuan sortzen diren nanoegiturak ikus daitezke. Forma esferikoa edota zilindroa duten partikulak era daitezke. Hala ere, beste sustantzia batzuen presentzian, nanoestalkiak edota nanokaiolak ere eratzen dira. Urrezko nanokristal ez-esferiko guztien artean, arreta handia jarri zaio zilindro itxura duen formari, urrezko nanozilindroei hain zuzen ere. Beraien aplikazioak gailu optikoetan, sentso biomedikoetan, edota

nanomedikuntzan zabal daitezkeenez, nanorods-en hazkuntza, karakterizazioa eta propietateak asko ikertu da 1991. urtetik hona^[35-37], etekina, forma, erlazioa eta nanorods-en erregulartasuna helburu bezala edukitzeko.



1.3.-Irudia. Urrezko nanoegitura desberdinak.

Urrezko nanokristalen kasuan, gainazal/bolumen erlazioaren eta elektroien askeen konfinamendu espazialaren ondorioz propietate ezberdinak sortzen dira. Egoera makroskopikoan dagoen urrearen kasuan, banden teoriak agerian uzten du kondukzio bandan dauden ez lokalizaturako elektroien^[38]. Hau da, elektroien ez daude konfinatuta. Beraz, energi mailak oso hurbil daudenez elkarren artean, elektroien hauek ahalmena izango dute erradiazio elektromagnetikoa xurgatzeko energi maila desberdinetan. Aldiz, urrearen tamaina eskala nanometrikoan aztertzen denean, partikulen tamaina hain den txikia non elektroien konfinamendu kuantikoa pairatzen duten (1.4.-Irudia).

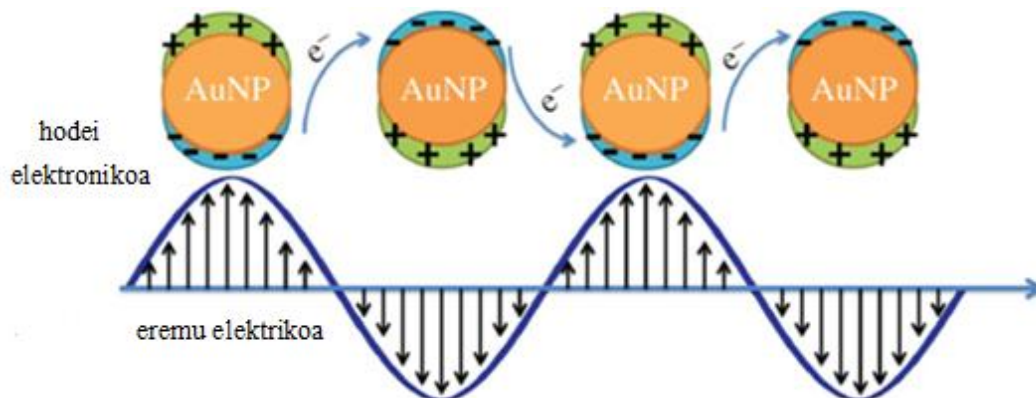


1.4.-Irudia. Nanopartikuletan sortzen den konfinamendu kuantikoaren fenomenoak.

Efektu hau gertatzen da, partikulen tamaina eta elektroien uhin-luzera orden berekoa denean. Izan ere, orden berekoak direnean bi aldagai hauek, partikulek potentzial-putzu kuantiko bezala jokatzen dute eta elektroien harrapatuta geratzen dira. Beraz, partikulen tamaina txikitzeak energia etenaren balioa, alegia “gap” balioa, handitzea sortaraziko luke, ondoz ondoko maila energetikoen balio diskretuak hartuz.

Ondorioz, zenbat eta elektroientzako baimendutako espazioaren tamaina txikiagoa izan, orduan eta baimendutako energi mailen arteko banaketa handiagoa izango da konfinamendu kuantikoaren erruz^[39].

Konfinamendu honek eraginda, hainbat propietate berri ager daitezke. Argiak, nanopartikulekin talka egitean, erradiazioaren eremu elektrikoak kondukzio elektroiak kitzikatzen ditu. Fenomeno hau 1.5.-Irudian beha daiteke.



1.5.-Irudia. *Nanopartikulen kondukzio elektroiaren eta argiaren eremu elektrikoaren arteko elkarrekintzaren irudikapen eskematikoa.*

Nukleoarekiko alde egiten duten elektroiek dipolo bat eratzen dute, non elektroien eta nukleoaren arteko oreka-indar berreraikitzaileak Coulombiar motako indarrak diren. Gainazaleko elektroiak era koherentean hasten dira oszilatzen argiak sortzen duen eremu elektrikoarekiko eta gainazaleko erresonantzia plasmonikoa (Surface Plasmon Resonance, SPR) sortzen da. Hau dela eta, nanopartikulen gainazalak argia xurgatzeko gaitasuna izango du, gaitasun horri banda plasmoniko deritzo^[40]. Fenomeno hau, eskala nanometrikotan agertzen diren konfinatutako elektroien askeen oszilazio kolektiboaren ondorioz sortzen da, kanpoko eremu elektromagnetikoaren eraginez^[41,42]. Erresonantzia honen uhin-luzerak partikularen tamainaz, formaz, egituraz, metalaren propietate dielektriko eta ingurumenearen menpe dago, izan ere, faktore guzti hauek partikularen gainazaleko elektroien kargen dentsitatean eragina dute. Hau da, banda plasmonikoaren posizioa eta zabalera partikularen morfologiaren arabera da.

Fenomeno hori teorikoki azaltzen saiatu zen lehen zientzialaria, Mie izan zen 1908. urtean, absortzioa eta partikula esferikoen erradiazio elektromagnetikoaren

dispertsioaren Maxwell-en ekuazioa ebatziz^[43]. Teoria honek nanopartikula esferikoen espektroak aurreikustea ahalbidetzen du, izan ere, erradiazioaren uhin - luzera nanopartikulak baino handiagoa delako.

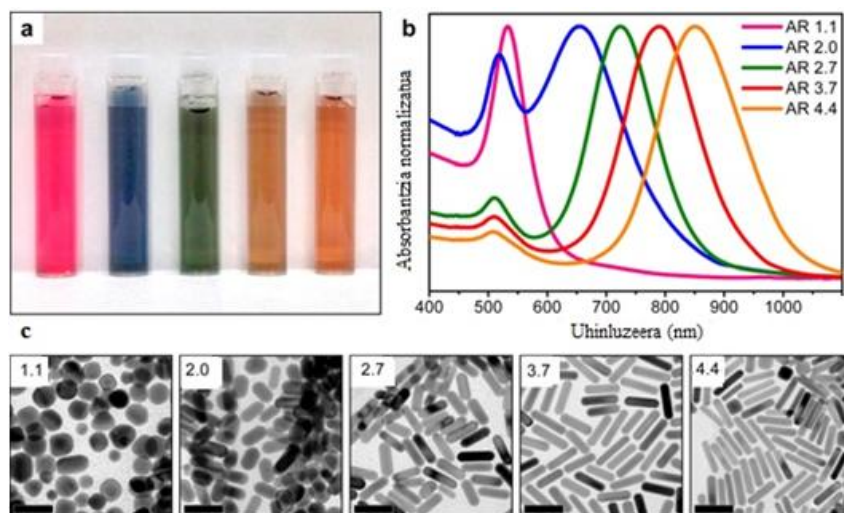
Nanozilindroen propietate optikoak desberdinak dira. Urrezko nanopartikula esferikoen kasuan, 520 nm-an absorbatzen duten dipoloak eratzen dira. Baina nanozilindroek bere anisotropiaren ondorioz bi banda dituzte, bata zeharkako ardatzaren erruz (Transversal Surface Plasmon Resonance, TSPR) eta bestea luzerako ardatzaren ondorioz (Longitudinal Surface Plasmon Resonance, LSPR) (1.6.-Irudia). Kasu honetan, espektroak auresateko Mie-ren teoria garatu behar zen nanopartikula elipsoideetarako. Lan hau, Richard Gans-ek burutu zuen^[44]. Berak lortutako emaitzekin azaldu zuen UV-Ikus espektroan agertzen den plasmoi bandaren desdoblamendua.



1.6.-Irudia. Luzerako nahiz zeharkako oszilazioaren noranzkoa.

Zeharkako ardatzaren ondorioz agertzen den bandak, 520 nm inguruan, ez dauka erlaziorik urrezko nanozilindroen morfologiarekin. Gainera, partikula hauetan gainazalaren ondoriozko dispertsioa gertatzen da, izan ere, kondukziozko elektroien ibilbidea nanometro askotakoa da. Aldiz, luzerako ardatzaren ondorioz agertzen den banda, ikuskor aldetik infragorri hurbilerako aldera mugitzen da luzera/zabalera erlazioa handitzen den heinean. Nanozilindroetan dipoloak sortu ordez, kuadrupoloak sortzen dira eta 600-900 nm zonaldean banda bat agertzen da morfologiaren eraginez.

Arestian azaldu den bezala, kolorea nanopartikulen tamainaren arabera aldatzen da. Denengatik da ezaguna urrezko lingoteen kolorea horixka dela, baina disoluzioan dagoenean urre partikulen tamainarekiko menpekotasuna erakusten du. Izan ere, argiaren interakzioaren ondorioz sortzen da kolorea (1.7.-Irudian).^[45]



1.7.-Irudia. (a) Urrezko nanorods-en disoluzioak ratio handiagoarekin (ezkerretik eskuinera) (b) Absorbantzia espektroak UM-Ikus zonaldean (c) Nanorods-en TEM argazkiak (Eskalaren marra = 50nm).

1.3. URREZKO NANORODS-EN SINTESEI-METODOAK

Urrezko nanozilindroak prestatzeko sintesi-metodo ugari agerian daude bibliografian. Hala nola, elektrokimikaren esparruan aitzindaria Svedberg izan zen 1921. urtean. Prozesu horretan, urrezko anodo eta zilarrezko katodoa disoluzio elektrolitiko batean kokatzen dira, non hexadeziltrimetilamonio bromuro (CTAB) eta tetradodezilamonio bromuro (TOAB) surfaktanteak dauden. Oxidazio-erredukzio erreakzioak burutzeko, 3 mA-ko korronea erabiltzen da 30 minutuz. Au nanozilindroak katodotik banatzen dira sonikazioz^[46].

Fotokimikaren esparruan, fotoerredukzioa erabil daiteke urrezko nanorods-ak lortzeko. Ultramore argiak HAuCl_4 -a erreduzitzen du, mizela kationikoen laguntzaz^[47]. Zilindro itxura duten surfaktantezko mizelak Au^{3+} -arekin lotzen dira. Ondoren, ultramore-ikuskorreko 235 edota 300nm-ko argiarekin kitzikatzean, Au^{3+} -tik Au^0 -ra erreduzitzen da^[48]. Prozesu honek metalaren agregazioa dakar, horrela partikula primarioak lortzen dira eta ondoren, partikula primarioak euren artean elkartuz nanorods-ak lortzen dira. Pausu bakarreko sintesia izateko, prozesu honek etekin handia dauka.

Txantiloi bidezko sintesiak ere badaude, urrezko geruza bat silika nanoesferen gainean gehituz. Estrategia honen bitartez, urre geruzaren tamaina kontrola daiteke. Hala ere, hazien %15-a bakarrik bilakatzen da nanozilindro, beste hazi guztiak esferikoak geratuz. Ondorioz, etekin gutxiko prozedura da^[49].

Aldaketa galbaniko deritzon metodoa ere erabilia izan da urrezko nanorods-ak sintetizatzeke. Urre (III) katioia metal baten presentzian erreduzitzean datza, termodinamikoki eta zinetikoki berezko erreakzio batean. Metalaren eta urrearen arteko potentzial diferentziak erreakzioa ahalbidetzen du^[50].

Dena den azkenengo urteetan, urrezko hazien bidezko metodoa oso erabilia izan da nanorods-ak sortzeko. Metodo hau, 1857. urtean Faraday-k “Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light” aurkeztutako artikuluan oinarritzen da. Zoritxarrez, Faraday-ren lana 40 urtez ahaztuta egon zen, Richard Zsigmondy kimikari austriarrak birmoldatu zuen arte. Zsigmondy-k bere sintesi teknika eta Faraday-en metodoa bateratu zituen^[51-53]. Urteek zientzialariek eman dioten eraldaketa logikoaren ondorioz, metodoa aldatu da eta gaur egun “Seed mediated” izenez ezagutzen da. Faraday eta Zsigmondy-ren antzera, Svedberg-ek ere ekarpen handia egin zion urrearen sintesi koloidalaren esparruari. Berak diseinatutako ultrazentrifugatzailean, nanopartikulak tamainaren arabera banatzeaz gain, formaz ere banatzeko gai zen^[54-56]. Garai horretan ere, Mie-k urrezko disoluzio koloidalaren kolorea azaltzeko bere teoria garatu zuen^[43].

Hazien bidezko sintesian, nanopartikulak egonkortzeko surfaktante bat erabili behar da. Aurretik aipatutako hexadeziltrimetilamonio bromuro surfaktanteak, garrantzi handia izan du nanopartikulen prestakuntzan. Izan ere, nanopartikulak euren artean aglomeratzea ekiditen du. Bestalde, Au (III)-ren aintzindariak, kasurako H₂AuCl₄-ak, erredukzioa jasan behar dute. Horretarako erreduzitzaile ezberdinak erabili dira, hala nola, azido 2-merkaptosukzinikoa eta hidrokinona. Nukleazioak gutxitu arren, erredukzio denbora luzea dutenez ez dira konposatu egokiak. Horretaz gain, agente erreduzitzaileak sulfurozko gainazala eratzen zuen eta ondorioz nanopartikulak funtzionalizatzeke askoz zailago bilakatzen zen^[57-58]. Beraz, gaur egun NaBH₄-a erabiltzen da. Zilar nitratoaren presentzia ere ezinbestekoa da, izan ere, haziko diren nanozilindroen tamaina kontrolatzen ahalbidetzen du.

H₂AuCl₄-ren erredukzioa azido askorbikoaren presentzian egiten da, eta disoluzioaren kolore horitik gardenera igarotzen da. Kolore aldaketa horrek, erredukzioa era egokian eman dela ziurtatzen du.

Nanozilindroak sintetizatzeko bi disoluzio prestatzen dira, bata hazien disoluzioa, non urrezko nanopartikulak sortzen diren eta bestea hazkuntza disoluzioak, non hazien adizioaren ondoren zilindro itxurako nanoegirutak sortzen diren. Modu horretan lortutako nanozilindroak era desberdinetan funtzionaliza daitezke. Askotan oso lagungarria da molekulak erantsi aurretik, SiO₂-zko geruzaz estaltzea, geroago SiO₂-ari nahi den konposatua gehitzeko^[59]. Nanopartikulak estaltzeko, tetraetilortosilikatoa (TEOS) erabili ohi da, ingurune basikoan zein azidoan polimerizazioa gertatzeko. Izan ere, pH neutroan hidrolisia oso astiro gauzatzen da. Stöber prozesua katalizazio basikoa eragiten duen metodorik ezagunena da^[60]. Aipatu behar da urrezko nanopartikulek ez dutela oxidozko geruzarik eratzen beraien gainazalean eta ondorioz ezinezkoa dela modu egokian silizea hauspeatzea. 1996. urtean Liz-Marzan-ek frogatu zuen nola urrearen eta silizearen artean bestelako gainazal bat sortuz baliteke silizeaz ondo estaltzea. Hain zuzen, urrearen gainazala egonkortzeko zitratoa erabili zuen^[61].

Iler-ek esan bezala urrearen estalketan bi parametro erabakigarri daude^[62]. Alde batetik, pH-a 8-10 bitartean edukitzea, disoluzioan dagoen silikato espeziaren disolbagarritasuna gutxitzeko. Beste aldetik, silikatoaren kontzentrazioak berebiziko garrantzia izango du silikatozko geruza azkar bat lortzeko. Horretarako, silikatoaren kontzentrazioa soberan egon behar da, urrearekiko hamar aldiz kontzentratuagoa ($[\text{SiO}_2]/[\text{Au}] \approx 10$).

Azkenik, aipatu behar da silizezko geruzaren gainean molekula fluoreszenteak gehitzeko metodo batzuk agerian daudela bibliografian. Askotan, lantanidoen disoluzioak, gure kasuan bezala, karbonato modura gehitzen dira. Horretarako deskonposizio termikoa beharrezkoa da. Bibliografikoki 180°C lau orduz ikusi dugun arren^[63], 90°C-an bi orduz tratatuko ditugu disoluzioak^[64]. Hala ere, deskonposizio termikoaz aparte, badaude bestelako metodoak lantanidoak urre nanozilindroak estaltzeko. Hala nola, tratamendu solbotermala^[65] edota hidrotermala^[66].

Orain dela 65 urte Feynman-ek erein zuen hazi hartatik sortzen ari dira XXI. mendean milaka aplikazio ezberdin esparru askotan. Hazi horrek gugan ernalduta balu bezala, hemen gabiltza urrezko nanopartikulen sintesia eta karakterizazio ikerketak pausu bat haratago eramanez. Horretarako nanozilindroak eratzeko sintesi bide aurrera eraman da, lortutako nanopartikulak silikatoz estaliz eta molekula fluoreszentez funtzionalizatu dira. Ondoren, transmisio bidezko mikroskopia elektronikoaz baliatu gara nanozilindroak behatzeko asmoz. Propietate optikoak aztertzeke ultramore-ikuskor-infragorri hurbileko zonaldean espektroskopia burutu da eta molekula fluoreszenteen eragina aztertzeke asmoz, espektroskopia fluoreszentea burutu da.

2. HELBURUA

Lan honen helburua urrezko nanopartikulak sintetizatzea izan da, hain zuzen ere, zilindro itxura duten nanozilindroak sintetizatzea. Sintesian zehar hainbat parametro aldatu dira AuNR-en sintesia optimizatzeko asmoz. Ondoren, lortutako produktuak silikatoz estali dira baldintza ezberdinak aplikatuz. Prozesuaren amaieran, lur arraroen proportzio ezberdinak erabiliz nanopartikulak funtzionalizatu dira. Horrez gain beste helburu batzuk izan ditugu sintesiaz aparte, izan ere, sintesiaren fase guztietan konposatuen karakterizazioa burutu da bere propietateak aztertzeke asmoz.

3. METODO ESPERIMENTALA

3.1. ERREAKTIBOAK

Urrezko nanozilindroak silizez inguraturik prestatu dira, geroago Y(III) eta Eu(III) ioiak gehitzeko. Prozesua urrats ezberdinetan aurrera eraman da eta metodo esperimentalak osoan erabili diren erreaktiboaren zerrenda 1.1.-Taulan adierazi da.

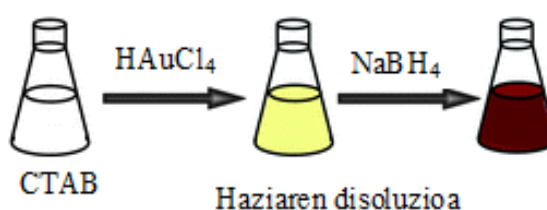
1.1.-Taula. *Prozedura esperimentalean erabili diren erreaktiboaren formula kimikoa, etxe komertziala (EK), beraien Chemical Abstract Service-ko erregistro zenbakia (CAS), purutasuna (Pur.) eta pisu molekularra (PM).*

Konposatua	Formula	EK	CAS	Pur. (%)	PM (g/mol)
Sodio hidroxido	NaOH	Sigma-Aldrich	1310-73-2	97	39,99
Zilar nitrato	AgNO ₃	Panreac	7761-88-8	99,8	169,87
Sodio borohidruro	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	16940-66-2	98	37,83
Azido Askorbiko (L) Hezadeziltrimetilamonio bromuro (CTAB)	C ₆ H ₈ O ₆	Sigma-Aldrich	50-81-7	99	176,12
	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Sigma	57-09-0	99	364,45
Tetraetilortosilikato (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Acros organics	78-10-4	98	208,33
Metanol	CH ₄ O	Sigma-Aldrich	67-56-1	99,8	32,04
Urea	N ₂ H ₄ CO	Alfa Aesar	57-13-6	99,3	60,06
Itrio (III) nitrato hexahidratatua	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Alfa Aesar	13494-98-9	99,99	381,01
Europio (III) trikloruro hexahidratatua	EuCl ₃ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	13759-92-7	99,99	366,41
Europio(III) nitratoa hexahidratatua	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	63026-01-7	99,9	428,06

3.2. SINTESIA

Urrezko nanopartikula zilindrikoen sintesia hazien hazkuntzaren metodoaren bidez burutu da, bi urratsetan aurrera eramanez. Alde batetik, hazien prestakuntza burutu da, non urrezko nanopartikulak eraten diren eta bestetik hazkuntza-disoluzioaren eraketa, non sortu diren nanopartikulei haziaren bolumen konkretu bat gehitzen zaien, horrela, urrearen agregazioa suertatzen da eta nanorods itxurako nanopartikulak sintetizatzen dira. Prozedura esperimental guztian zehar, errektiboan pisaketa Mettler Toledo AG 135 balantza analitiko elektronikoa egin da. Ondoren, AuNR-ak sintetizatzeko prozedura orokorra azalduko da.

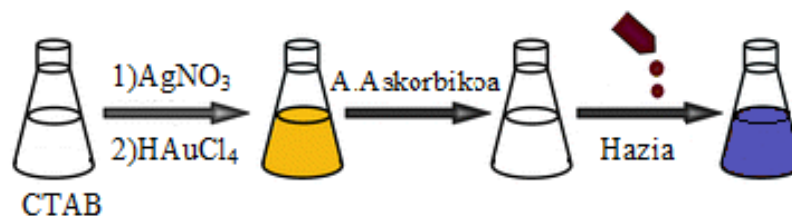
Hasieran, 0,2 M hezadeziltrimetilamonioaren (CTAB) 10 ml-ko disoluzioa (0,7289 g) prestatu da. Beste aldetik, 0,05 M den $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disoluzio aitzindaria (0,0944 g) prestatu da. Disoluzio honetatik 100 μl hartu dira urrearen 10 ml-ko 0,5 mM disoluzioa prestatzeko. CTAB eta urrearen disoluzioak elkartu dira 100 ml-ko hauspeakin ontzi batean eta irabiatzen jarri dira 5 minutuz 27°C-an 460 rpm-ko baldintzetan. Disoluzioak kolore horia du. Ondoren, 0,5 M den sodio borohidruoaren 2 ml disoluzio (0,0387 g) bat prestatu da eta hortik 24 μl gehitu zaio aurreko disoluzioari. Disoluzioa 5 minutuz irabiatu da lehenengo baldintza berdinetan, marroi kolorea hartuz. Hamar minutuz utzi da irabiatzen berotu gabe eta hazien disoluzioa lortu da. 1.8.-Irudian, hazien disoluzioaren sintesi urratsak adierazi dira.



1.8.-Irudia. Haziaren disoluzioaren bilakaera eskematikoa.

Hazkuntzaren disoluzioa egiteko, 0,2 M den CTAB-ren 10 ml-ko beste disoluzio bat (0,7289 g) prestatu da. Bestalde, 0,04 M den zilar nitratoaren 5 ml-ko disoluzio bat (0,0339 g) egin da, bertatik 40 μl hartu dira CTAB disoluzioaren gainean gehitzeko. Disoluzio kolorgea 27°C-an eta 460 rpm-an irabiatzen ipini da. Lehen prestatutako 0,05 M den $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disoluzio aitzindaritik 200 μl hartu dira eta 1 mM den 10

ml-ko urre disoluzioa prestatu da, hau da, haziak sintetizatzeko erabili den disoluzioaren kontzentrazio bikoitza. Ondoren, 10 ml-ko urrearen disoluzioa CTAB-aren gainean irauli da, disoluzioaren kolorea laranja bilakatuz. Geroago, 0,08M den azido askorbikoaren 5 ml-ko disoluzio (0,0703 g) prestatu da eta honetatik, 140 μ l hartu eta disoluzio laranja gehitu zaizkio. Segundo gutxi igaro ondoren, disoluzioak kolorea galtzen du kolorege bilakatuz. Azkenik, hazien disoluziotik 12 μ l hartu dira eta aurreko disoluzioari erantsi ondoren, 20 minutuz irabiatzen utzi da. Denbora hori aurrera joan ahala, disoluzioa kolorege izatetik urdin izatera igaro da. Hazkuntza prozesua bukatzeko, parafilm-ez eta aluminiozko paperaz estali da eta hozkailuan (8°C) sartu da 24 orduz. 1.9.-Irudian, hazkuntza disoluzioaren pausuak modu eskematikoan agertzen dira.

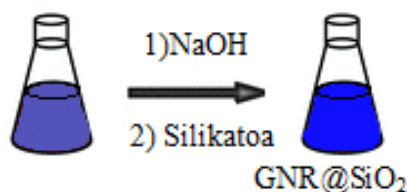


1.9.-Irudia. Hazkuntza disoluzioaren eskema.

Disoluzioa hozkailuan egon ondoren, irabiagailu magnetikoan utzi da 10 minutuz berdisolbatzeko eta garbiketa-fasea ahalbidetzeko. Horretarako, disoluzioa 2 ml-ko plastikozko ependorf-etan banatu eta 14000 rpm-an 20 minutuz zentrifugatu da. Erabilitako zentrifugatzailea Hettich mikro 220 izan da. Ondoren, ependorf-etan geratzen den goiko fase gardena kendu da, eta urez birdisolbatu da azpian dagoen solido ilunagoa. Noizbait ultrasoinuaz baliatu gara dispersioa eta, ondorioz, garbiketa-prozesua hobeagoa izan dadin. Berriz zentrifugatu da baldintza berdinetan, goiko zatia arbuizatu. Urez birdisolbatu ostean, urrezko nanozilindroen disoluzioa prest dago urrats desberdinetan estalketak burutzeko.

Lehenengo estalketa, silizez egin da eta horretarako ondorengo prozedura jarraitu da. Sodio hidroxidoaren 0,1 M den 10 ml-ko disoluzioa (0,04 g) prestatu da, eta bertatik 100 μ l bota zaizkio 500 rpm-an eta 25°C-an dagoen 10 ml urrezko nanozilindroen disoluzioari. Ondoren, %20 tetraetilortosilikato (TEOS) metanoletan prestatu da (0,5 ml TEOS + 2,5 ml MeOH) eta silikato disoluziotik 20 μ l-ko 3 disoluzio erantsi zaizkio AuNR-eko disoluzioari. Adizio bakoitza 30 minutuko tartean gauzatu da, eta

amaieran 24 orduz utzi da temperatura horretan irabiatzen. Kolore aldaketa urdin ilunetik urdin argiago batera behatu da, 1.10.-Irudia agertzen den bezala.



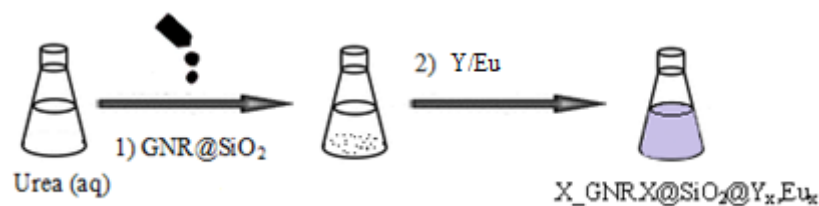
1.10.-Irudia. Urrezko nanorods-en silize estalketaren eskema.

Aipatu beharra dago silizearen adizioaren arteko denborak optimizatu nahi izan direla 30, 45, 60 minutuko tartekak uzten baina, kasu guztietan antzeko emaitzak lortu direnez, 30 minutuko tarte adostu da. Silikatoaren adizioa egin ondoren, komentatu da 24 ordu utzi dela irabiatzen. Parametro hau ere, optimizatzen saiatu da ordu gehiago utziz. Hala ere, ez denez aldaketarik behatu, prozedura guztietan 24 ordu utzi dira.

Silikatoaren estalketa bukatzeko, silizez inguratutako NR-ak garbitu dira. Horretarako, zentrifugatu eta berdisolbatu dira aurretik aipatu den bezala. Kasu honetan, garbitzeko azken urratsean, urrezko nanorods-ak pisatu dira eta ondoren 1 ml uretan berdisolbatu da.

Azkenik, silizez inguratutako urrezko nanozilindroak lur arraroekin dopatu dira. Horretarako, 10 mg AuNR 1 ml uretan disolbatu dira eta disoluzio horri, uretan disolbatutako 0,4 g urea gehitu zaizkio 20 ml disoluzio izateko.

Bestalde, lur arraroen disoluzioak prestatu dira: Itrio (III) nitrato hexahidratatuaren 0,1 M den 25 ml-ko disoluzioa eta europio (III) kloruro hexahidratatuaren 0,1 M den 25ml-ko disoluzioa (0,9160 g). Bi metal arraroen disoluzioak (1.2.-Taula) silizez estalitako AuNR-ak eta urea dituen 20 ml-ko disoluzioari gehitu zaizkio. 1.11.-Irudian era eskematikoan ikus daitezke lur arraroen dopaketaren prozesua eta sortutako kolore aldaketak. Dopatutako AuNR-ak aurreko eran garbitu dira, hau da, urarekin eta zentrifugatzailean 20 minutuz 14000 bira minutuko baldintzetan. Modu horretan $X_1_GNRX_2@SiO_2@Y_{x3},Eu_{x4}$ izendatutako konposatuak eratu dira.



1.11.-Irudia. *Silizez estalitako urrezko nanorods-en lantanidoen funtzionalizazioaren eskema.*

1.2.-Taula. *Sintetizatutako konposatuak, sintesian erabili diren aldagai desberdinekin.*

Produktuaren izena	Hazia (μL)	Silikatoa (μL)	Y (%)	Eu (%)
1_GNR24@SiO ₂	24	3x30		
2_GNR32@SiO ₂	32	3x30		
4_GNR60	60			
3_GNR24@SiO ₂	24	3x30		
24_GNR24@SiO ₂	24	3x20		
19_GNR12@SiO ₂	12	3x15		
20_GNR24@SiO ₂	24	3x15		
9_GNR12@SiO ₂	12	3x15		
13_GNR12@SiO ₂ @Y ₅₀ ,Eu ₅₀	12	1x15	50	50
14_GNR12@SiO ₂ @Y ₅₀ ,Eu ₅₀	12	2x15	50	50
15_GNR12@SiO ₂ @Y ₅₀ ,Eu ₅₀	12	3x15	50	50
16_GNR12@SiO ₂ @Y ₂₅ ,Eu ₇₅	12	3x20	25	75
17_GNR12@SiO ₂ @Y ₅₀ ,Eu ₅₀	12	3x20	50	50
18_GNR12@SiO ₂ @Y ₇₅ ,Eu ₂₅	12	3x20	75	25
21_GNR12@SiO ₂ @Y ₂₅ ,Eu ₇₅	12	3x20	25	75
22_GNR12@SiO ₂ @Y ₅₀ ,Eu ₅₀	12	3x20	50	50
23_GNR12@SiO ₂ @Y ₇₅ ,Eu ₂₅	12	3x20	75	25
25_GNR12@SiO ₂ +Y ₂₅ ,Eu ₇₅	12	3x20	25	75
26_GNR12@SiO ₂ +Y ₅₀ ,Eu ₅₀	12	3x20	50	50
27_GNR12@SiO ₂ +Y ₇₅ ,Eu ₂₅	12	3x20	75	25

*(*Taulako produktuaren nomenklaturan azalpena hurrengoa da: $X_1\text{-GNRX}_2\text{@SiO}_2\text{@Y}_{x3}\text{,Eu}_{x4}$ agertzen diren X-ak kasuan kasuko produktuen arabera aldatuko dira, hala nola, X_1 sintesiaren zenbakia, X_2 hazi μL kopurua eta $x3$ Itrio eta $x4$ Europio proportzioak).*

Deskribatutako prozesua orokortzat hartuta, kasuan kasuko parametroak aldatu dira sintesi-prozesuan nanozilindroen tamaina eta itxura kontrolatzeko asmoz. 1.2 Taulan, sintesian zehar aldatu diren parametroak bildu dira. Hiru multzotan banatu dira, alde batetik, zenbat hazi erabili den hazkuntza-disoluzioari eransteko. Lau bolumen desberdin erabili dira, hain zuzen, 12, 24, 32 eta 60 μL hazi. Bestetik, silikatoaren optimizazioa egiteko bolumen ezberdinak erabili dira, hala nola, 15 μL dopaketa bakarra eginez, bi dopaketa eginez eta hiru dopaketa eginez. Honez gain, hiru aldiz dopatu da 30 μL -rekin eta baita 20 μL -rekin ere. Azkenik, lur arraroekin dopatzean metalen arteko proportzioen aldaketak. Europio eta itriozko estalketak egiteko, hiru proportzio desberdin erabili dira: %25Y-%75Eu, %50Y-%50Eu, %75Y-%25Eu, zein proportzioetan gertatzen den estalketa hoberena aztertzeke asmoz.

3.3. KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK

Sintetizaturiko nanopartikulen karakterizazioa teknika ezberdinez burutu da. Horrela lortutako produktuen propietateak aztertu dira. Lehengo eta behin, sintesiaren urrats desberdinetan transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa gauzatu da nanorods-en tamaina eta morfologia behatzeko asmoz. Bigarrenik, nanozilindroen propietate optikoak aztertzeke, UM-Ikus-NIR absortzio espektroa egin da. Azkenik, lur arraroek nanozilindroen gainean sortarazten duten fluoreszentzia efektua aztertzeke espektroskopia fluoreszentea burutu da. Ondoren, saioak nola egin diren eta karakterizazio teknika bakoitza zertan datzan azalduko da.

3.3.1. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa

Transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa (Transmission electron microscopy, TEM) nanopartikulen forma eta tamainak behatzea du helburu. Mikroskopia elektronikoa elektroien sortak materialekin talka egitean igorritako erradiazioak sortarazten du argazkia. Mikroskopia arruntekin konparatzen badugu, irudia amplifikatzeko gaitasuna handiagoa da, izan ere, 100 kV-ean elektroien uhin luzera

(0,004 nm) fotoiarena (800-200 nm) baino txikiagoa denez milioi bat aldiz amplifikatzeko gaitasuna du TEM-ak.

TEM-aren irudiak Philips CM200 mikroskopio elektronikoan lortu dira, 200 mV-ko tentsio pean, 0.235 nm-ko puntutik punturako bereizmena eta $\pm 40^\circ$ -ko inklinazio maximoa duena. Wolframio edo LaB_6 -ak sortzen ditu elektroï sortak, geroago lente magnetikoek azeleratuta bideratuko dituenak. Elektroï sorta eta laginaren artean, mota ezberdineko elkarrekintzak gerta daitezke, hala nola:

- 1) Elektroïek lagina zeharkatzea energia galdu gabe.
- 2) Interakzioan zehar energia aldaketarik ez suertatzea.
- 3) Partikula azpi atomikoekin talka egitea eta energia galtzea bai X izpien erradiazio modura bai elektroï sekundario modura.

Irudia lortzeaz gain, mikroskopio honi X izpien energiaren dispersioa (Energy Dispersive X-Ray, EDX) edota X izpien uhin luzeraren dispersioaren (Wavelength Dispersive X-Ray, WDX) detektagailuak gehitzen bazaizkio, materialen konposizioa aztertu daiteke.

Laginak prestatzeko, dispersatutako partikulen tanta batzuk kobre eta karbonozko saretxo baten gainean gehitu dira. Geruza polimerikoaren gainean jartzen diren tantak, elektroïekiko gardenak izan behar dira, izan ere, elektroï sortak zeharkatu egin beharko ditu. Laginaren 5-10 tanta saretxoan (Electron microscopy sciences, EMS) gainean jarri dira. Ura lurruntzeko infragorri lanpararen argiaz baliatzen gara, horrela nanopartikulak itsatsita geratzen dira aipatutako saretxoan.

3.3.2. UM-Ikus-NIR espektroskopia

Ultramore ikuskor espektroskopia burutu da nanorods-en banda plasmonikoa karakterizatzeko. Izan ere, plasmoi banda nanopartikulen morfologia eta tamainarekin erlazionatuta dago. Teknika burutzeko erabili den tresna Shimadzu UV mini 1240 espektrofotometroa da, zeina ordenagailuari konektatuta dagoen eta UVProbe[Spectrum] software-a erabiltzen den. Neurketak 1nm-ko erresoluzioarekin egin dira, abiadura motelean eta erabilitako uhin luzera 200-1000 nm-ko tartean egon da. Ultramore zonaldean jardun denez, kuartzozko kubeta erabili da zeinak 1cm-ko bide optikoa duen. Nanopartikulak uretan disolbatuta daudenez, uraren oinarri-lerroa egin da, urak sor ditzakeen interferentziak ezabatzeko.

3.3.3. Espektroskopia fluoreszentea

Teknika honen bitartez disoluzioen propietate optikoak aztertu dira. Zehazki fluoreszentsia prozesua neurtu da, izan ere, nanozilindroen azken pausuan lur arraoen bitartezko dopaketa burutu da. Teknika burutzeko erabili den tresna Shimadzu RF-5301 modelokoa. Espektrofluorofotometroa ordenagailuari konektatuta erabili da, RF-5301 PC software-a duelarik. Neurketak egiteko 1 cm-ko kuartzozko kubetak erabili dira. Analisia burutzeko erabilitako parametroak hurrengoak dira; kitzikatzeko uhin luzera 250 nm-koa eta aztertu den uhin-luzera tartea 525-750 nm-koa izan da. Detekzio altuko neurketak egiteko kitzikapeneko monokromadorearen zirrikituak 20 nm-koa izan dira, hau da, zirrikitu zabalak. Aldiz, emisioko monokromadorearen zirrikituak 5 nm-koak izan dira. Neurketaren abiadura ertaina izan da.

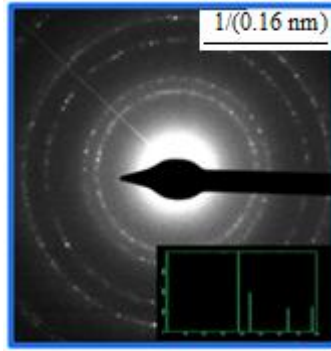
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDAK

Funtzionalizatutako nanozilindroak prestatzeko aurretik deskribatutako sintesiaren optimizazioa burutu da, 20 lagin desberdin lortuz. Lagin guztiak karakterizatu dira aipatutako tekniken bidez eta lortutako emaitzak ondoren deskribatuko ditugu.

4.1.- TRANSMISIO BIDEZKO MIKROSKOPIOA ELEKTRONIKOA

Arestian esan bezala, transmisio bidezko mikroskopio elektronikoak ahalbidetzen du nanorods-en morfologia eskala egoki batean behatzea. Honen bidez, sintesiaren optimizazioa egitea errazagoa da.

Urrearen presentzia ziurtatzeko elektroien difrakzio patroiak neurtu ziren. 4.1.- Irudian 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ laginaren patroia agerian da. Zirkulu bakoitzak [h k l] plano talde bat adierazten du eta zirkuluak bat datoz urrearen FCC (aurpegietan zentratu-rikoko egitura) egiturarekin.



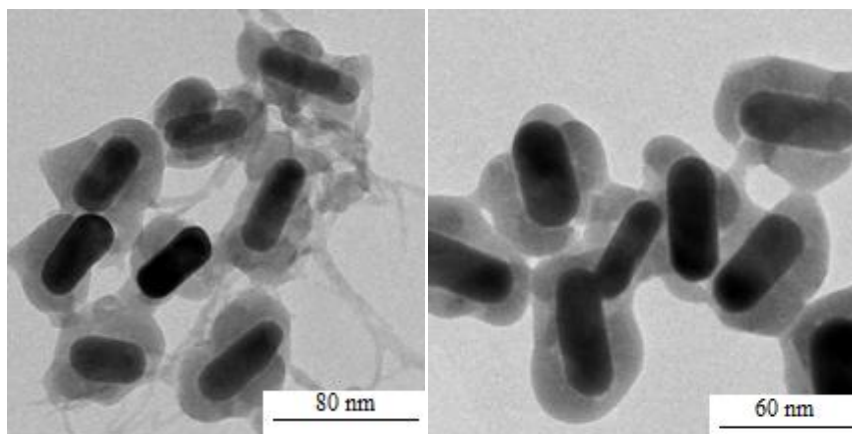
4.1.-Irudia. *22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ laginaren elektroien difrakzioaren patroien TEM argazkia.*

Urrearen determinazio burutzeko eraztun desberdinen diametroak neurtu dira eta horretarako eraztun txikiena, hurbilen dauden eraztunekin erlazionatu dira. Balio horiek datu bibliografikoekin konparatu dira^[67]. Eraztunen diametroaren alderantzizkoa, hau da D^{-1} , urrearen (talde espaziala F m3m, PDF n° 040784) d distantzia tartearreko proportzionala da. d parametroa, laginaren egitura kristalinoaren distantzia interplanarra, Bragg-en formulatik lortua eta D parametroa, elektroien difrakzio patroien zirkuluen diametroak. Beraz, erlazio horiek aztertuz ziurtatu daiteke urrezko nanozilindroak sintetizatu direla (1.3.-Taulan beha daiteken moduan).

1.3.-Taula. *22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ laginaren elektroien difrakzioaren parametroak.*

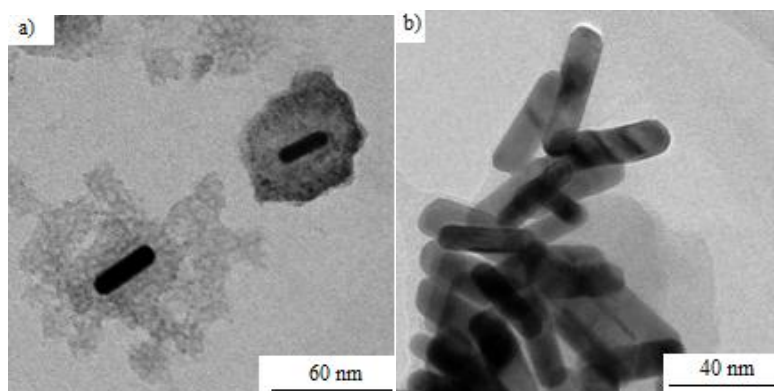
	hkl indizea	111	200	220	311
Esperimentala	D_{exp}^{-1} (cm ⁻¹)	0,182	0,156	0,111	0,093
	$D_{[111]}^{-1}/D'^{-1}$	1,000	1,164	1,636	1,945
Teorikoa	d / Å	2,355	2,039	1,442	1,230
	$d_{[111]}/d'$	1,000	1,155	1,633	1,915

Urrezko nanozilindroak direla TEM mikroargazkietan egiaztatu daiteke. Hala nola, 4.2.- Irudian nanozilindroak ikus daitezke, tamainaren aldetik nahiko uniformeak direnak. Luzera 48-52nm -ko tartean daude eta euren zabalera 17-22 nm-ko tartean daude. Urrezko nanorods-ak errez agertzen direnez, euren sintesia optimizatuta geratzen da aurretik aipatutako prozedura erabiliz.



4.2.-Irudia. 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ laginetan dauden urrezko nanozilindroen TEM argazkiak.

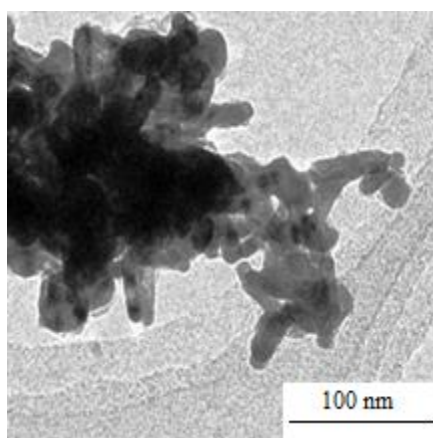
Aldiz, silikatoaren estalketa optimizatzeko hainbat aldaketa egin dira SiO₂-zko geruza homogeneoa izateko asmoz. Bibliografian dagoen informaziotik abiatuta^[64], estalketa egiteko hiru aldiz 30 μL TEOS gehitzea komenigarria da baina lortutako nanozilindroak, silizez ondo inguratuta egon arren, silize soberan geratzen da, 4.3.a.-Irudian agertzen den moduan. Horretarako bi neurri desberdin proposatu ziren, alde batetik garbiketa prozesua areagotzea eta bestalde, gehitutako silikatoen kantitatea murriztea. Hau dela eta, hiru sintesi burutu dira silikatoen kantitateak aldatuz. Hala nola, silikatoaren 15 μL-ko adizio bakarra egitea, 15 μL-ko bi adizio egitea, eta 15 μL-ko hiru adizio egitea. Hiru kasu hauetan, 15 μL, 30 μL eta 45 μL gehituta hurrengo partikulak lortu dira, 13_GNR12@SiO₂, 14_GNR12@SiO₂, 15_GNR12@SiO₂, hurrenez hurren.



4.3.-Irudia. a) 3_GNR24@SiO₂ b) 13_GNR12@SiO₂-aren TEM argazkiak.

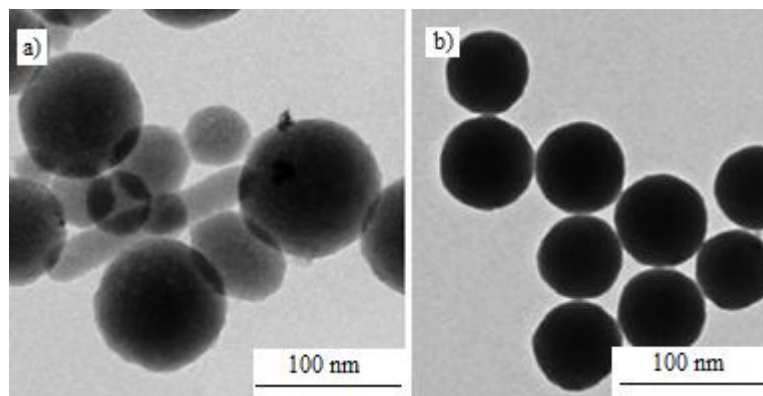
4.3.b-Irudian 13_GNR12@SiO₂ nanopartikulen kasuan beha daitekeen bezala, silikatoaren kantitatea oso eskasa izan da. Nahiz eta nanorods-ak aglomeratuta egon, ez dira zonalde guztiak era homogeneoan estali. Hau ikusirik, silikatoaren kantitatea handitzea adostu da. Izan ere, nanorods-aren estalketa homogeneoagoa lortzeko, 18_GNR12@SiO₂ sintesian hiru aldiz 20µL gehitu da TEOS/metanol disoluziotik.

4.4.-Iruditik ondoriozta daiteke silikato estalketa egokia izan dela, nahiz eta lagina oso aglomeratuta egon. Modu honetan, aglomerazioa ekiditeko, disoluzioak pausu guztietan diluitzea erabaki da. Honen emaitzak, aurrerago behatuko dira.



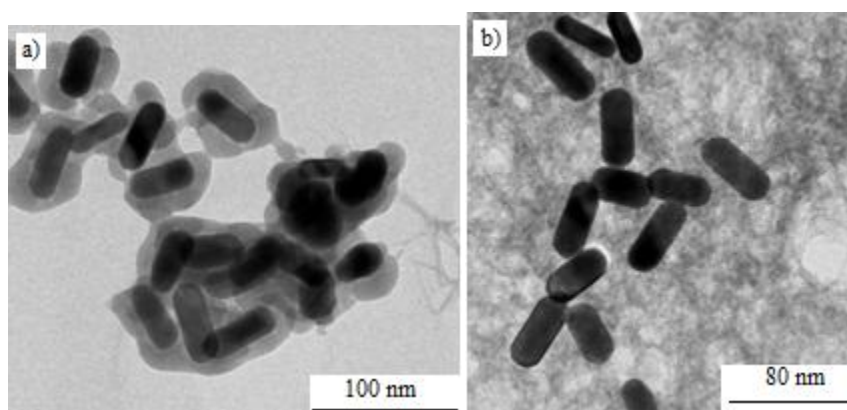
4.4.-Irudia. 18_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅-aren TEM argazkia.

Hurrengo urratsa, nanozilindroak lur arraroez estaltzea da. Horretarako, aurretik estandarizatutako prozeduran lortutako nanorods-ei itrio eta europio kantitate desberdinak gehitu dira eta 16_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅, 17_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ eta 18_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅ laginak sintetizatu dira. 16_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ disoluzioaren kasuan, 4.5.-Irudian agertzen den TEM-aren argazkian, ez dira ia nanorods-ak eratu eta, horren ordez, esfera handi batzuk ageri dira. Bibliografian ere sintesi batzuetan horrelako esferak agerian daude. Urre kantitate gutxi dagoenean, itrioa eta europio nukleoak elkartzen dira "hollow nanoshells"-ak sortuz. Nanoesferak Y(OH)CO₃:Eu³⁺ fasearekin bat datorrela^[31]. Horren arrazoia garbiketa fasea izan daiteke, arreta handiz ez egiteak urrearen galera dakar. Bestalde EDX neurketan, behatu da 100 nm-tako nanoesfera horietako batzuk %90 itrioz eta %10 europioz osatuta daudela. Era berean, beste nanoesfera batzuk %10 itrioz eta %90 europioz osatuta daudela. Beraz, 16_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ laginaren kasuan, lur arraroen banaketa ez da gertatu era homogeneoan.



4.5.-Irudia. *16_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅-aren TEM argazkia(ezkerrean) eta Y(OH)CO₃:Eu³⁺ "hollow nanoshells" (eskuinean).^[68]*

Beraz, eta urrezko nanozilindroen galera saihesteko asmoz, garbiketa prozesua murriztu egin da eta estalketa homogeenoa izateko disoluzioen bolumenak handitu eta ultrasoinu bainuan sartu dira. Gainera, silikatoaren geruza egonkortzeko asmoz ingurune basikoagoa bilatu da. Sodio hidroxidoa gehitu zaio, azken disoluzio hauetan, 1 M-eko 1 ml NaOH hain zuen. Modu honetan hurrengo laginak sintetizatu dira: 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅, 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ eta 23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅. Parametroen aldaketa txiki hauek, eragina handia izan dute nanopartikulen dispersioan (4.6.a-Irudia). Silikatoaren estalketari dagokionez, 20 µL-ko hiru adizioen ondoren estalketa oso homogeenoa izan da, eta ez da silizerik soberan geratu. 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ nanorods-en batazbesteko luzeera 49±9 nm-ko eta zabalera 22±4 nm-ko da. Hala ere, silikatoaren geruzaren tamaina ezin da zehaztu dugun informazioarekin. b)



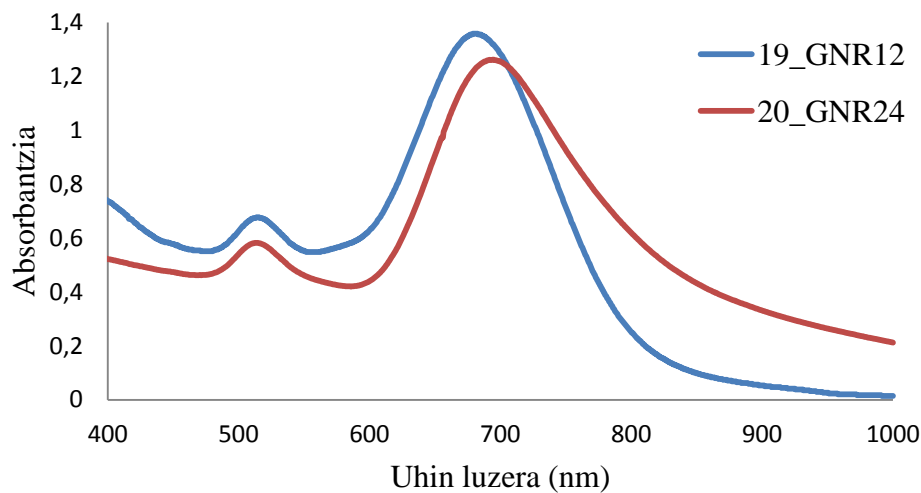
4.6.-Irudia. a) *22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀* b) *26_GNR12@SiO₂+Y₅₀,Eu₅₀-aren TEM argazkiak.*

Azkenik, beste saiakuntza bat egin da silikatoaren adizioa eta lur arraroen adizioaren arteko denbora murriztuz. 25_GNR12@SiO₂+Y₂₅Eu₇₅, 26_GNR12@SiO₂+Y₅₀Eu₅₀ eta 27_GNR12@SiO₂+Y₇₅Eu₂₅ laginak 12 µL-ko haziekin eta 20 µL-ko silikatoaren 3 adizioekin aurrera eraman dira. Dena den, beste berezitasun bat dute, silikatoak bota ondoren 24 ordu uzten dira irabiatzen inguru tenperaturan estalketa gauzatzeko, baina kasu honetan, denbora hori utzi beharrean, lur arraroen dopaketa jarraian gauzatu da. Eta ondorioz, silikato eta lur arraroen dopaketa ez da selektiboa izan. Nanopartikuletan hondakin asko topatu da dena batera gehitzearen ondorioz (4.6.b-Irudia).

4.2.- UM-IKUS-NIR ESPEKTROSKOPIA

Ultramore, ikuskor eta infragorri hurbileko zonaldean burutu da espektroskopia. Teknika honi esker, nanopartikulen propietate optikoak azter daitezke. Horren ondorioz, laginak sintesi urrats desberdinetan neurtu dira. Kasuan kasuko, parametroen aldaketek izandako eragina aztertuz.

Estalketa prozesua burutu aurretik urrezko nanozilindroen espektroak neurtu dira, erabilitako haziaren kantitatearen eragina (12 eta 24 µL) optimizatzeko asmoz. 4.7.-Irudian ikusi daiteke 19_GNR12 eta 20_GNR24 laginetan agertzen diren bi banda, 514, 681 nm eta 513, 694 nm-an, hurrenez hurren. Uhin-luzera baxuetan agertzen den banda bi laginetan oso antzekoa da eta erlazioa daiteke zeharkako ardatzaren erresonantziaren plasmoi bandarekin^[64]. Honez gain, hazkuntza disoluzioan geratu diren haziek ere erakarpena egin dakiokete maximo horri. Banda hau nanopartikularen gainazalean dauden elektroien askeen oszilazioaren ondorioz sortzen da.

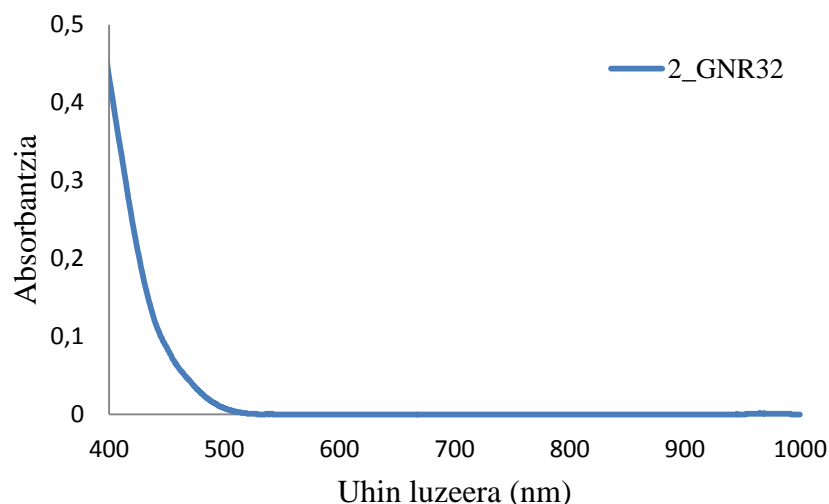


4.7.-Irudia. 19_GNR12 eta 20_GNR24 disoluzioen espektroak.

Bigarren banda, uhin-luzera altuagoetan agertzen dena ardatz luzearen erresonantzia-plasmoiarekin erlazionatzen (LSPR) da. LSPR maximoa 681 nm eta 694 nm-an agertzen da, 19_GNR12 eta 20_GNR24 disoluzioen kasuan, hurrenez hurren. Kontutan hartuz luzera/zabalera erlazioa handitzean banda hau infragorriantz mugitzen dela, 24 μ L hazidun disoluzioan tamainen erlazioa handiagoa duten nanopartikulak daudela ondoriozta zitekeen. Hala ere, 12 μ L hazidun disoluzioek luzera eta zabalerearen arteko erlazioa 2 edo handiagoak izan arren, 24 μ L hazidun disoluzioarenak bi baino txikiagoak dira. (4.3.-Irudia). Gauzak horrela, espektroetan behatutakoa printzipioz ez dator bat mikroskopian kalkulaturako erlazioarekin. Erlazio handiagoak lortzen dira 12 μ L-rekin 24 μ L-rekin baino. Beraz esan genezake, mikroskopian behatzen diren nanopartikulak ez direla guztiz adierazgarriak, izan ere oso nanozilindro gutxi beha daitezke argazkietan. Horrez gain, 20_GNR24 disoluzioaren LSPR-a 19_GNR12 baino zabalagoa dela. Banden zabalera erlazionatuta egon liteke disoluzioa dauden nanopartikulen tamaina desberdinekin. Izan ere, disoluzioan milaka nanorods desberdin daude, horren ondorioz, nanozilindro bakoitzak bere LSPR propioa izango du. Beraz, LSPR banda horien batukariak LSPR banda zabala eragin lezake.

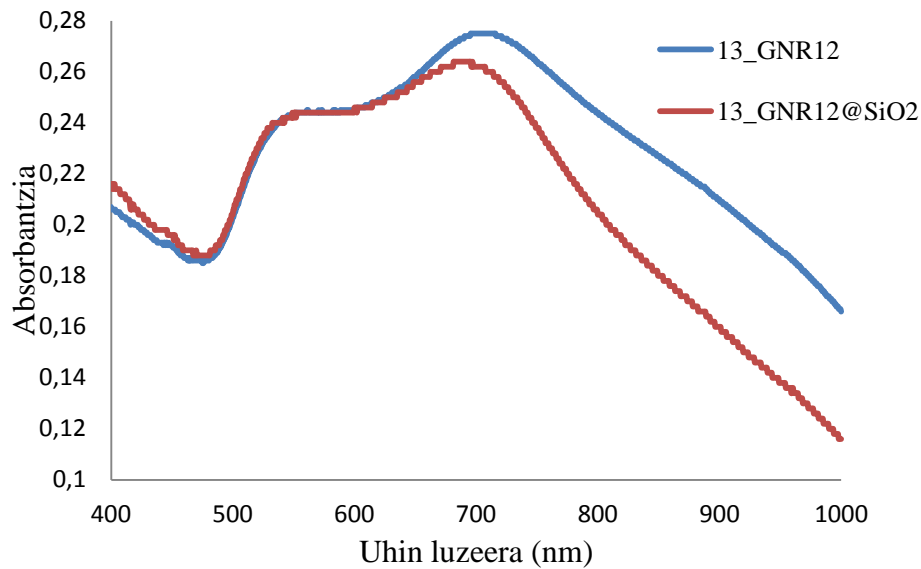
Aurreko disoluzioez gain, 32 eta 60 μ L hazidun disoluzioak ere aztertu dira nanozilindroak lortzeko. Dena den, kasu honetan nanozilindroak eratu beharrean urrezko konplexuak eratu dira. Horren arrazoia, CTAB-a ondo ez disolbatzea ultrasoinu bainuan izan da, ondorioz, H_{Au}Cl₄-a gehituzekoan, urrea CTAB-ari lotu

zaio Au-CTAB konplexua eratuz. Konplexua hain den egonkorra, non urrezko nukleoak ez diren eratzen eta plasmoiaren banda ez da agertzen UM-Ikus-NIR espektroan (4.8.-Irudian). Horren ondorioz, 32 zein 60 μL hazidun disoluzioak baztertuak izan dira.



4.8.-Irudia. 2_GNR32 disoluzioaren UM-Ikus-NIR espektroa.

Hau horrela izanda, 12 μL -dun disoluzioak aukeratu izan dira silikato eta lur arraroen estalketak egiteko eta sintesiaren optimizazioaren bigarren fasean, silikatoaren estalketan aritu izan gara estalketa optimizatzeko asmoz. Horretarako, 13_GNR12 disoluzioa sintesiaren bi urrats desberdinetan neurtu da UM-Ikus-NIR espektroa. Analisiak burutu diren uneak hurrengoak izan dira; alde batetik, hazkuntza disoluzioa garbitu denean, eta beste aldetik, silikatoaren adizioa egin eta garbiketaren zatia burutu denean. Gehitutako silikatoaren bolumen guztia, 15 μL -koa izan da. 4.9.-Irudian ikusi daitekeen moduan, zeharkako ardatzaren plasmoi banda (TSPR) sintesiaren bi urratsetan oso antzekoa da, 515 eta 518 nm-an. Beraz, esan dezakegu silikatoak ez duela inolako eraginik maximo horretan. Aldiz, LSPR banda, 705 nm-tik 688 nm-ra jaisten da silikatoz estali denean. Hau da, 17 nm-ko jaitiera eragin du silizearen presentziak. 4.3.-Irudian 13_GNR12@SiO₂ laginaren kasuan TEM argazkian ikusten den bezala.

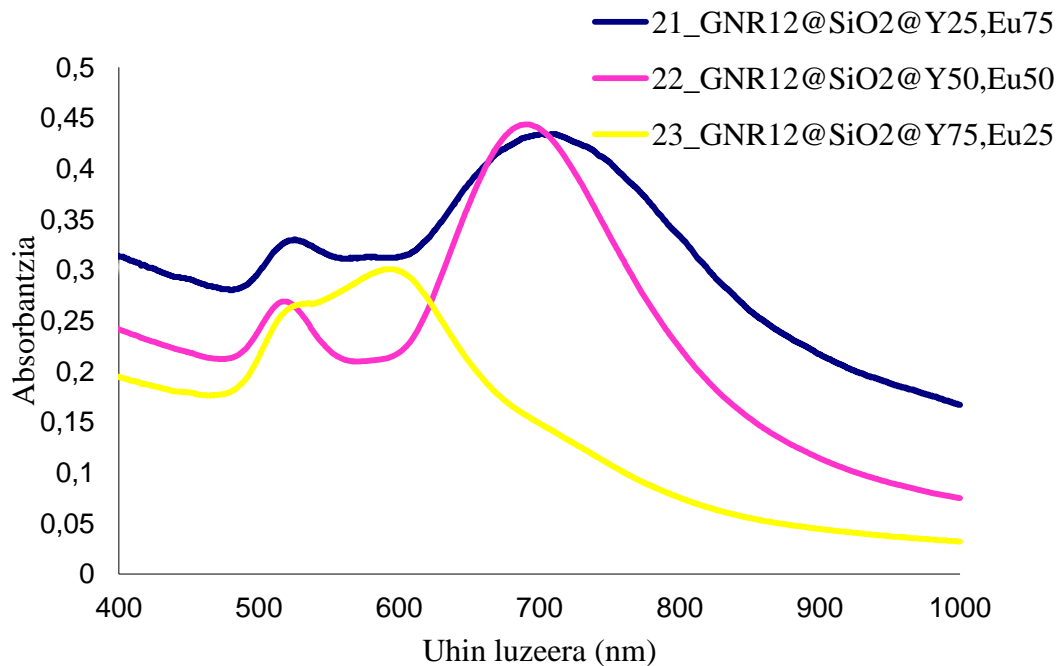


4.9.-Irudia. *13_GNR12 disoluzioaren UM-Ikus-NIR espektroa silikatoarekin eta silikato gabe.*

Azkenik, urrezko nanozilindroak lantanidoz estalita espektroskopiaren bidez aztertu dira. 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅, 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ eta 23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅ partikulak hazi beretik sintetizatu dira, hirurak 12µL hazidun laginak izanik. Aldi berean, hirurei 20 µL silikato 3 aldiz gehitu zaizkie. Orduan, izan duten aldaketa bakarra lur arraroen portzentaiak dira. Hasteko, 4.10.-Irudia aztertuz aurrean daiteke 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ disoluzioan 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ disoluzioan baino aglomerazioa handiagoa dagoela. Hala ere, aglomerazioa ez da handia izango, izan ere, 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ disoluzioan ia ez dago nanorods-en pilaketarik.

Beste alde batetik, 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅Eu₇₅ eta 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ laginetan LSPR-aren plasmoi-banda ez da desitxuratu, 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ disoluzioan 710 nm-an agertzen da eta 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ partikulen kasuan, 691 nm-an dago. Aldiz, 23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅ laginean LSPR-aren bandaren intentsitatea guztiz txikiagotzen da, 710 nm inguruan banda oso txiki bat beha daiteke bandaren sorbalda gisa. Honez gain, itrio %75 duen disoluzioan beste banda berri bat behatzen da 593 nm-an. Hau da, luzerako banda plasmonikoan aldaketak agertzen dira. Horrek suposatuko luke, estalketak burutzerakoan

aglomerazio prozesua sortu dela eta horren ondorioz banda mugitu dela uhin-luzera txikiagoetara.

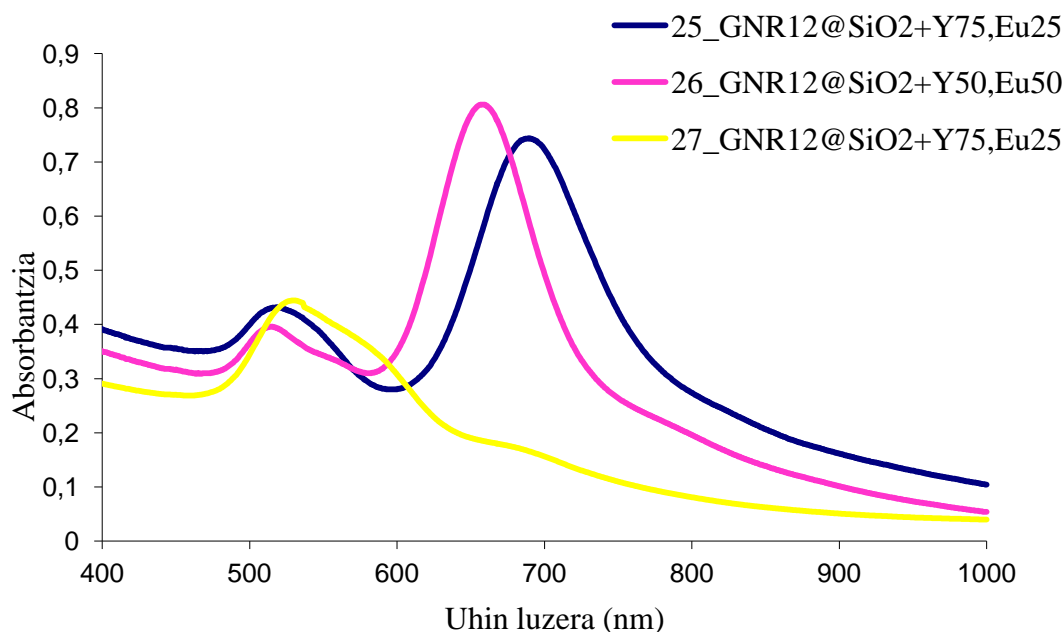


4.10.-Irudia. *21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅, 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀, 23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅ disoluzioen UM-Ikus-NIR espektroa.*

UM-Ikus-NIR espektroskopiarekin bukatzeko, 25_GNR12@SiO₂+Y₂₅,Eu₇₅, 26_GNR12@SiO₂+Y₅₀,Eu₅₀ eta 27_GNR12@SiO₂+Y₇₅,Eu₂₅ disoluzioen espektroak aztertu dira. Lagin hauetan dagoen desberdintasun bakarra aurrekoekin konparatuz, silikatoak eta lur arraroen dopaketak bata bestearen atzean egin direla izan da, inolako garbiketa-pausorik egin gabe. 4.6.b.-Irudian TEM-aren argazkian ikusten den bezala, soberakin asko behatzen da nanopartikuleen artean. Hala ere, oso banda garbi agerian daude espektroetan, hain zuzen, TSPR banda hiru kasuetan 518 nm-ren ingurutik dago.

25_GNR12@SiO₂+Y₂₅,Eu₇₅ eta 26_GNR12@SiO₂+Y₅₀,Eu₅₀ laginetan LSPR-aren plasmoi-banda ez da desitxuratu, 25_GNR12@SiO₂+Y₂₅,Eu₇₅ disoluzioan 689nm-an agertzen da eta 26_GNR12@SiO₂+Y₅₀,Eu₅₀ nanopartikulen kasuan, 658nm-an dago. Baina, berriro ere, itrioaren %75 duen laginaren kasuan, LSPR-aren banda oso ahula 687 nm-an agertzen da, aurrekoren berdina eta 588 nm-an sorbalda moduko banda bat ere behatzen da. Lehengo kasuan, 23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅, 593 nm-ra

desplazatu da. Beraz, itrio kantitatea asko handitzen denean, LSPR banda plasmonikoa 100 nm-an gutxi gorabehera desplazatzen da ultramornerantz, bien arteko korrelazio bat behatuz.



4.11.-Irudia. *25_GNR12@SiO₂+Y₂₅,Eu₇₅, 26_GNR12@SiO₂+Y₅₀,Eu₅₀, 27_GNR12@SiO₂+Y₇₅,Eu₂₅ disoluzioen UM-Ikus-NIR espektroak.*

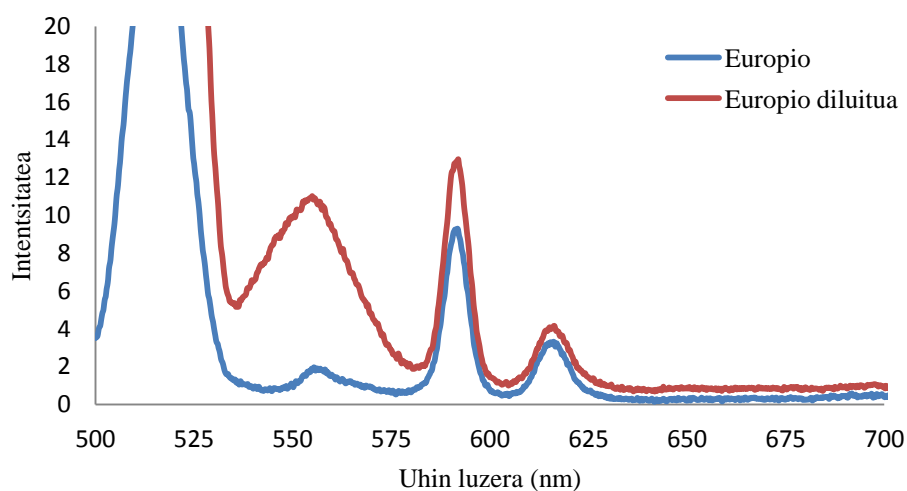
4.3.- ESPEKTROSKOPIA FLUORESZENTEA

Karakterizazio teknika honen bitartez, molekula fluorezenteen propietate optikoak aztertu dira. Seinalearen intentsitate oso baxua denez, mugako baldintzak erabiltzea beharrezkoa da. Hala ere, baldintza horietan lan egitean arazoak sortzeko probabilitatea handiagoa da. Izan ere, seinalea amplifikatzeko asmoz erradiazio gehiago ahalbideratzen denez, detektagailuak neurtuko duen zarata handiagoa da. Horri monokromadorearen argi parasito deritzo.

Arestian aipatu bezala, europioaren seinale baino ez da aztertu emisio-espektroak burutzeko. Lehenengo eta behin, 0,1 M den europio nitratoaren disoluzio ezagun baten emisio-espektroa egin da, bibliografian lortu den kitzikapen uhin-luzera erabiliz^[68]. Modu honetan, kontzentrazio ezaguneko disoluzioa neurtuta, europioaren berezko zarata kalkulatu da. 4.12.-Irudian, europio (III) nitratoaren bi neurketa

ezberdin beha daitezke. Alde batetik, europio(III) nitrato disoluzioaren emisio-espektroa, eta bestetik, disoluzio beraren 1:2 diluzioaren emisio-espektroa.

Espektro guztietan, kitzikapen uhin-luzeraren bikoitz, hirukoitz edo bestelako uhin-luzera anizkoitzetan seinale bat agertzen da. Horri monokromadorearen bigarren ordenako efektua deritzo. Kitzikapenezko uhin-luzera 245 nm izan da. Oro har, monokromadorearen efektua dela eta 490, 735, 980 nm-an seinaleak agertuko dira beti.



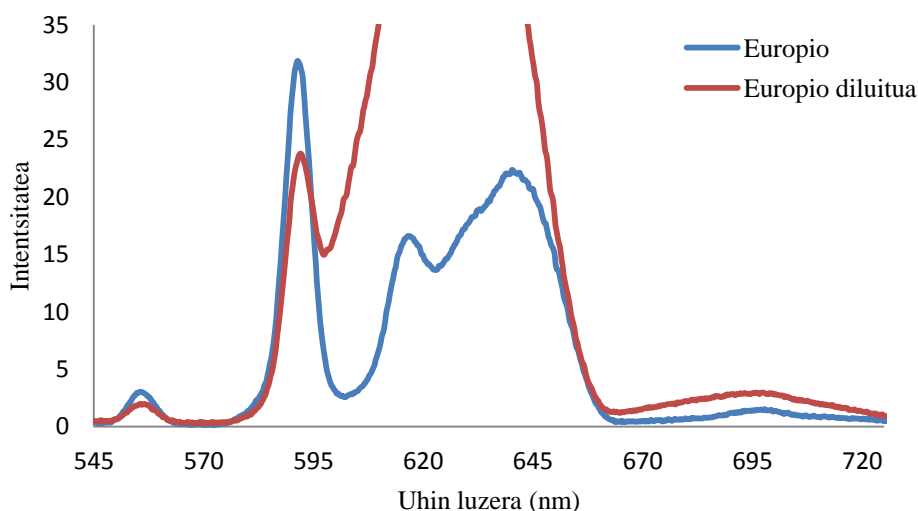
4.12.-Irudia. *Europio(III) nitratoaren disoluzioaren emisio-espektroa (245 nm-an kitzikatua).*

Emisio-espektroa behatzean, arraroa badirudi ere, disoluzio kontzentratuaren emisioa baxuagoa da. Disoluzio kontzentratuetan barneko iragazkia izeneko efektua gertatzen da. Kubetan dauden partikula guztiek, argiaren dispersioa eragingo dute. Ondorioz, fotoiak ez dira bertikalki kokatutako detektagailura helduko disoluzioan zehar sakabanatzen direlako eta seinalearen intentsitatea txikiagoa izan da. Hala ere, disoluzio diluituan seinaleak intentsuagoak izateak eragiten du monokromadorearen bigarren ordenako efektua bortitzagoa agertzea.

Espektroskopia fluoreszentean europio(III)-an 5 elektroi trantsizio espero dira. Hain zuzen, lehen trantsizioa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 580 nm-an, bigarrena ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 592 nm-an, ondoren ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 616 nm-an, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 652 nm-an eta azkena, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 696 nm-an. Bibliografian agerian dagoenez, 616 nm-ko ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ trantsizioa intentsuena omen da^[31]. Hala ere, europio(III) nitratoaren emisio espektroan 3 banda soilik

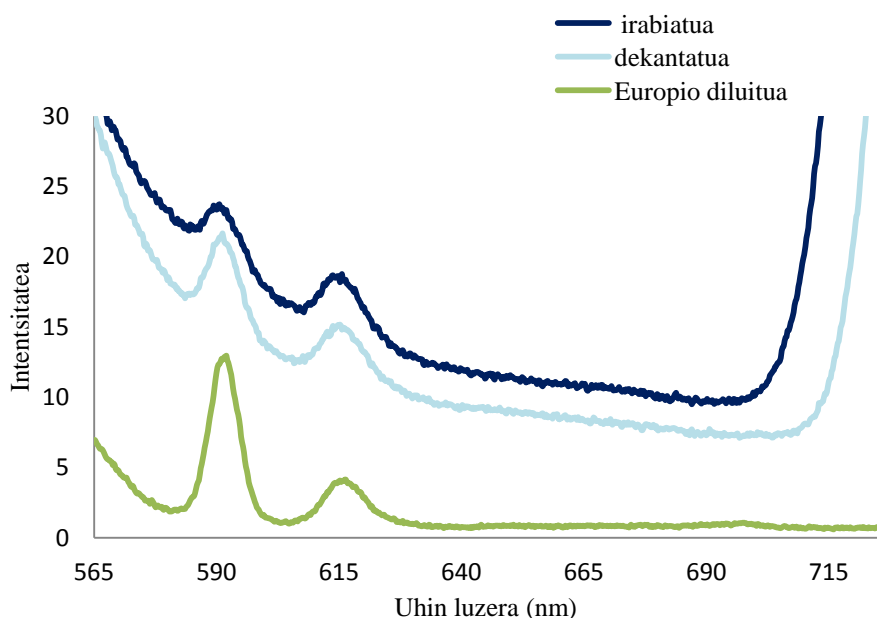
agertzen dira: 555 nm-an banda txiki bat, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ trantsizioari dagokion banda 592 nm-an eta $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ trantsizioari dagokiona 616 nm-an (4.12 irudia). Aipatu beharra dago, hauetariko seinalerik intentsuena 592 nm-an agertzen dena izanik, bibliografian aipatzen denaren kontra.

Dena den, gure nanopartikulen espektroak burutu aurretik eta kitzikapen uhin-luzerarik egokiena kalkulatzeko asmoz UM-Ikus absorbantzia espektroak neurtu dira. Espektro horietan absorbantzia maximoa 310 nm-ko uhin luzeran behatu da. Hori dela eta, emisio espektroa egiteko uhin-luzera hori aukeratu da, bai disoluzio kontzentratu bai diluituan espektroak lortzeko. Kitzikapen uhin-luzera hori hobeagoa da 245 nm-koa baino, baina monokromadorearen bigarren ordenako efektua dela eta, 620 nm inguru seinale oso intentsua behatzen da. Hau horrela izanda, europio (III) nitratoaren espektroak berriz neurtu dira (4.13.-Irudia), eta kitzikapen uhin-luzera honetan 5 banda bereizten dira: 555 nm-an piku txikia ageri da, 592 nm-an $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ trantsizioa, 616 nm-an $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ trantsizioa, 642 nm-an $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ trantsizioa eta 696 nm-an $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ trantsizioa. Dena den, disoluzio diluituan seinalea intentsuagoa denez, 616 eta 642 nm-ko trantsizioak ez dira behatzen gainezarri egiten direlako monokromadorearen seinalearekin. Hau horrela izanda, aukeratutako kitzikapen uhin-luzera 245 nm-ko izan da, izan ere, 310 nm-ko emisio espektroa kalitate txikikoa da.



4.13.-Irudia. *Europio(III) nitratoaren disoluzioaren emisio-espektroa (310 nm-an kitzikatua).*

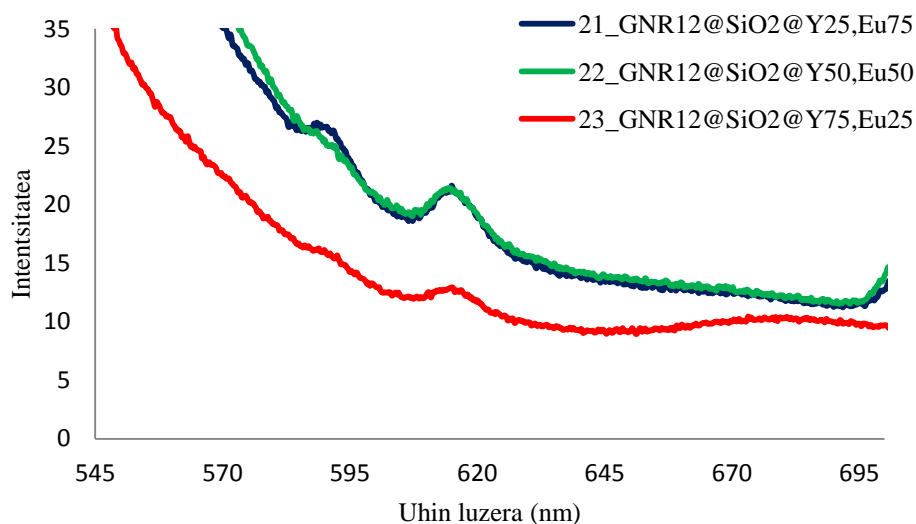
21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ disoluzioaren emisio-espektroa 4.14.-Irudian agertzen da 245 nm-an kitzikatutakoa. Disoluzioan dauden nanozilindroek hauspeatzeko joera dutenez, neurketa desberdin egin dira, alde batetik disoluzioa irabiatu ondoren eta bestetik, dekantatu eta gero. 245 nm-ko kitzikapen uhin-luzera erabilita, 500 nm aldera eta 700 nm aldera, oso seinale intentsoak agertzen dira aurretik aipatutako monokromadorearen bigarren mailako efektuaren eraginez. Horrez gain, behatzen diren trantsizio bakarrak, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ trantsizioa 592 nm-an eta $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ trantsizioa 616 nm-an dira. Dekantatutako disoluzioa neurtu da mugako baldintzetan eta seinalea garbiago da. Irabiatzen deneko kasuan, nanopartikulak suspentsioan egotean, ingurumeneko zarata handitzen da eta seinalea ez da dekantatutakoaren bezain garbia ikusten.



4.14.-Irudia. *21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ disoluzioaren emisio-espektroa (245 nm-an kitzikatua).*

Azkenik, 4.15.-Irudian *21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅*, *22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀* eta *23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅* disoluzioen emisio-espektroak 245 nm-an kitzikatuta agertzen dira. Hiru laginetan, banda berdinak antzeman daitezke. Alde batetik, 592 nm-an $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ trantsizioa, eta beste aldetik, 616 nm-an $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ trantsizioa. Kasu honetan, mugako baldintzak eragiten dute zarata handia sartzea detektagailuan, eta ondorioz, bandak desitxuratuta agertzea. Logikoa den bezala, europio proportzio txikiena duen laginak, alegia, *23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅*

disoluzioak intentsitate baxuena erakusten du. Hala ere, 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅ eta 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀ disoluzioek antzeko intentsitateak erakusten dituzte, nahiz eta europio proportzio desberdinak izan. Horren arrazoia, nanozilindroaren gainazalean kokatzen diren europio (III) ioiaren kantitate desberdinak izan daitezke.



4.15.-Irudia. 21_GNR12@SiO₂@Y₂₅,Eu₇₅, 22_GNR12@SiO₂@Y₅₀,Eu₅₀, 23_GNR12@SiO₂@Y₇₅,Eu₂₅ disoluzioen emisio-espektroak (245 nm kitzikatuta).

5. ONDORIOAK eta ETORKIZUNEKO HELBURUA

Ikerketa experimental honetan, esparru desberdinetan hainbat aplikazio izan dezaketen urrezko nanozilindroen prestakuntza eta karakterizazioa aurrera eraman da arrakasta handiz. Bibliografian deskribaturiko sintesi orokorrean oinarrituz, sintesiaren baldintzak optimizatu dira. Alde batetik, tamaina antzekoa duten urrezko nanozilindro lortzeko haziaren disoluziotik 12 µL hartu behar dira. Modu honetan prozeduraren errepikakortasuna lortzen da, izan ere, 49±9 nm-ko luzera eta 22±4 nm-ko zabalera duten urrezko nanorods-ak agertzen dira. Beste alde batetik, silizearen estalketa burutzeko, TEOS/metanol nahastearen 20 µL hiru aldiz gehitzean estalketa homogeenoa lortzen da. Hala ere, adizio tartekak eta irabiatzeko denborak aldagai inportanteak izan dira, ondo dispersaturiko nanozilindroak prestatzeko. Disoluzioa beti ere pH =10 inguruan izatea beharrezkoa da nanopartikulen pilaketa ekiditeko.

Silizearen adizioak eragin zuzena izan du nanozilindroen luzerako ardatzaren plasmoi banda, izan ere, silizerik gabeko urrezko nanorods-en kasuan, 515 nm eta 705 nm-ko bandak lortu dira UM-Ikus-NIR espektroan. Ordea, silizez estalitako nanozilindroen kasuan, 518 nm eta 688 nm-ko bandak erakutsi dituzte.

Azkenik, nanozilindroak europioz eta itrioz dopatu dira proportzio desberdinetan. Metodo esperimental guztian zehar antzeman da zenbat eta errektiboen adizioak motelagoak izan, orduan eta partikula-tamaina txikiagoak eta dispartsoagoak lortzen direla. Silizearen adizioa pausoka egiteak ahalbidetu du soberakin gutxiagoa agertzea. Izan ere, silizearen adizioa eta lur arraroaren adizioa urrats berean egitean ezpurutasun ugari behatu da TEM argazkietan.

Europioak baimentzen du fluoreszentzia behatzea %50-eko kantitatea baino handiagoko disoluzioetan, hala ere, lur arraroen proportzio altuek nanozilindroen propietate optikoak aldatzen dituela behatu da. Izan ere, %50-eko kantitatea baino gutxiagoko disoluzioetan LSPR-a 700 nm inguru aurkitzen da, hala ere, %75-eko itrio portzentaietan banda berri bat agertzen da 593 nm-tan. 245 nm-an kitzikaturiko emisio-espektroetan, lagin diluituak erabiltzea gomendatzen da barneko iragazkia ekiditeko. Era berean, disoluzio dekantatuak erabiltzea asko ere aproposagoa izan dira emisio-espektro garbiak lortzeko.

Etorkizuneko ikerketetan beste parametro batzuk optimiza zitezkeen. Hala nola, nanozilindroen eta baita silizeaz estalitako nanozilindroen tamaina aztertzea. Optimizatu beharko lirartekeen beste baldintzen artean, bestelako lur arraroak erabiltzea. Hari beretik, lur arraroen zenbateko kantitateak estali dituen nanozilindroak kalkulatzeko oso interesgarria izango litzateke, eta horretarako ICP-MS teknika oso lagungarria litzateke.

Etorkizuneko erronka nagusien artean aurkezten da sintesi metodo honetan nanozilindroen kontzentrazio altuak lortzea. Egindako prozeduran errektiboen kontzentrazio baxuak erabiltzen dira eta etekin baxuko prozesua da. Izan ere, garbiketa-prozesuak pausu anitz dituen bezala, lortu daitekeen nanozilindroen masa maximoa oso txikia da. Noizbait, arestian azaldutako aplikazioei zuzenduta era industrial batean ekoitzi nahi izanez gero, arazo ekonomiko ugari ekarriko luke kontzentrazio baxu horren erabilerak.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Feynman, R. "There's plenty of room at the bottom". *Engineering and Science*, 1959, 22-36.
- [2] Taniguchi N. "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'". *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo. Part II*, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, 1974.
- [3] Martin-Gago J.A.; Briones C; Casero E.; Serena P.; "El nanomundo en tus manos. Las claves de la nanociencia y la nanotecnología", Editorial Planeta, Mexico, 2014.
- [4] Narayanan R. , El-Sayed M. A.,"Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability"; *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 12663-12676.
- [5] Häberlen O. D., Chung S.C., Stener M. , Rösch N., "From clusters to bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters" *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 5189.
- [6] de Abajo F. J. G., Sobhani A., Cao Y., McClain M. J. . "Pronounced Linewidth Narrowing of an Aluminum Nanoparticle Plasmon Resonance by Interaction with an Aluminum Metallic Film" *Nano Lett.* 2015, 15, 6946–6951.
- [7] McMahon J. M., Gray S. K., Schatz G. C., "Calculating Nonlocal Optical Properties of Structures with Arbitrary Shape" *Phys. Rev.*, 2009, 103, 97-127.
- [8] Alvarez M. M., Khoury J. T., Schaaff T. G., Shafiqullin M. N., Vezmar I. , Whetten R. L., "Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules" *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 3706-3712.
- [9] Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M., Mulvaney P., "Gold nanorods: synthesis, characterization and applications"; *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1870-1901.
- [10] Giannini V., Fernández-Domínguez A. I., Heck S. C., Maier S. A., "Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters"; *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3888-3912.

- [11] Halas N. J., Lal S., Chang W.S., Link S., Nordlander P. "Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures"; *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3913-3961.
- [12] Mayer K. M., Hafner J. H., "Localized surface plasmon resonance sensors"; *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3828-3857.
- [13] Eustis S., El-Sayed M. A., "Gold and silver nanoparticles: characterization of their interesting optical properties and the mechanism of their photochemical formation"; *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 209-225.
- [14] Grzelczak M., Perez-Juste J., Mulvaney P., Liz-Marzán L. M. "Shape control in gold nanoparticle synthesis"; *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 1783-1791.
- [15] Dykman L. , Khlebtsov N. "Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives" *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 2256-2282.
- [16] Rana S., Bajaj A., Mout R., Rotello V.M. "Monolayer coated gold nanoparticles for delivery applications"; *Advanced drug delivery Rev.*, 2012, 64, 200–216.
- [17] Llevot A., Astruc D. "Applications of vectorized gold nanoparticles to the diagnosis and therapy of cancer"; *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 242-257.
- [18] Mahdihassan, S. "Colloidal gold as an alchemical preparation". *Janus*. 1971, 58, 112-118.
- [19] Higby, G.J. "Gold in medicine: a review of its use in the West before 1900". *Gold Bull*. 1982, 15, 130-140.
- [20] Gielen, M. , Tiekink E.R.T. , Hoboken N.J. "Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: The use of metals in medicine"; John Wiley and Sons. New York, 2005.
- [21] Bhattacharya, R., Mukherjee, P. "Biological properties of «naked» metal nanoparticles"; *Advanced Drug Delivery Rev.*, 2008 ,60, 1289-1306.
- [22] Chen, P.C., Mwakwari, S., Oyelere, A.K. "Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing". *Nanotechnology, Science and Applications*, 2008, 3, 45-66.
- [23] Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H., El-Sayed, M.A. "Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging,

sensing, biology and medicine”; *Accounts of Chemical Research*. 2008, 41, 1578-1586.

[24] Hong, R., Han, G., Fernández, J.M., Kim, B.J. Forbes, N.S., Rotello, V.M. “Glutathione-mediated delivery and release using monolayer protected nanoparticle carriers.” *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1078-1079.

[25] Han, G., You, C.C., Kim, B.J., Turingan, R.S., Forbes, N.S., Martin, C.T., Rotello, V.M. “Light-regulated release of DNA and its delivery to nuclei by means of photolabile gold nanoparticles”; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3165-3169.

[26] Cai W., Gao T., Hong H., Sun J. “Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology”; *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2008, 17-32.

[27] El-Sayed M. A., Huang I.H., “Selective laser photo-thermal therapy of pithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles”; *Cancer Lett* . 2005, 239, 129-35.

[28] Chang S., Li Q., Xiao X., Wong K. Y., Chen T. "Enhancement of low energy sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells using plasmonic gold nanorods"; *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 9444-9448.

[29] Wu W.N., Tang N., Yan L., “Syntheses, characterization and fluorescent properties of six novel lanthanide complexes with N, N-diphenyl-2-(quinolin-8-yloxy) acetamide”; *J. Fluoresc.* 2008, 18, 101–107.

[30] Azab H.A., El-Korashy S.A., Anwar Z.M., Hussein B.H.M., Khairy G.M., “Molecular and Biomolecular Spectroscopy”; *Spectrochim. Acta A*, 2010, 75, 21–27.

[31] Wakefield G., Keron H.A., Dobson P.J., Hutchison J.L. ”Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles”; *J. of Colloid and Interface Science*, 1999, 215, 179-182.

[32] Wang A.L., Wei X.Y., Zhang H.X., Yue B., Qu Y.R., Kang J., Wang Z.X, Chu H.B., Zhao Y.L., “Au@Y₂O₃:Eu³⁺ rare earth oxide hollow sub-microspheres with encapsulated gold nanoparticles and their optical properties”; *Dalton Trans.* 2014, 43, 2620–2628.

- [33] Aslan K., Previte M.J.R., Zhang Y.X., Geddes C.D. “Metal-enhanced fluorescence from thermally stable rhodium nanodeposits”; *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 18368–18375.
- [34] Sau T. K., Rogach A. L., Jackel F., Klar T. A., Feldmann J., “Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles”; *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1805-1825.
- [35] Pontifex G. H., Zhang P., Wang Z., Haslett T. L., AlMawlawi D., Moskovits M., “STM imaging of the surface of small metal particles formed in anodic oxide pores”; *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9989-9993.
- [36] Gole A., Murphy C. J. “Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed”; *Chem. Mater.*, 2004, 16, 3633-3640.
- [37] Nikoobakht B., El-Sayed M. A. “Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods Using Seed-Mediated Growth Method”; *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1957-1962.
- [38] El-Sayed M. A. “Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes”; *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 257–264.
- [39] Daniel M.C., Astruc D. “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology”; *Chem. Rev.* 2004, 104, 293–346.
- [40] Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz, G.C. “The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment”; *J. Phys. Chem.* 2003, 107, 668–677.
- [41] Zijlstra P., Orrit M. ”Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications”; *Rep. Prog. Phys.*, 2011, 74, 55-78.
- [42] Stockman M. I. ”Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future”; *Phys. Today*, 2011, 64, 39.
- [43] Mie G., “Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions”; *Annalen Der Physik.* 1908, 25, 377–445.

- [44] Gans R. "The form of ultramicroscopic gold particles"; *Ann. Phys.* 1912, 37, 881–900.
- [45] Nardine S. , Marshall R. , William L., Catherine J. "Distance and plasmon wavelength dependent fluorescence of molecules bound to silica-coated gold nanorods"; *United States*, 2014, 8, 8392-8406.
- [46] Yu Y.Y., Chang S.S., Lee C.L., Wang C.R.C. "Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties"; *J. Phys. Chem.* 1997,101, 6661-6664.
- [47] Esumi K., Matsuhisa K., Torigoe K. "Preparation of rodlike gold particles by UV irradiation using cationic micelles as a template" ; *Langmuir.* 1995, 11, 3285-3287.
- [48] Kim F., Song J.H., Yang P.D."Photochemical synthesis of gold nanorods"; *J.Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14316-14317.
- [49] Chandra S.T., Balamurugan N.B. "Performance analysis of silicon nanowire transistors considering effective oxide thickness of high-k gate dielectric"; *J. Semicond.* 2014, 35, 044001-1 - 044001-4.
- [50] Mikolajick T., Specht M., Nagel N., Mueller T., Riedel S., Beug F., Melde T., Kusters K.H."The future of charge trapping memories"; *Proceedings VLSI-TSA*, 2007, 130-133.
- [51] Faraday M. "Experimental relations of gold (and other metal) to light" ; *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1857, 147, 145-181.
- [52] Zsigmondy R. "The Chemistry of Colloids"; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1917.
- [53] Zsigmondy R. "Colloids and the Ultramicroscope"; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1909.
- [54] Svedberg T."The Formation of Colloids"; D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1921.
- [55] Svedberg T., Tiselius A. "Colloid Chemistry"; The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1928.

- [56] Svedberg T., Pedersen K.O. "The Ultracentrifuge", Oxford University Press, Oxford, 1940.
- [57] Jiali N., Tao Z., Zhongfan L. "One-Step Seed-Mediated Growth of 30–150 nm Quasispherical Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid as a New Reducing Agent"; *Nanotechnology*, 2007, 18, 1-7.
- [58] Perrault S.D., Chan W.C.W. "Synthesis and surface modification of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of 50-200 nm"; *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 134-146.
- [59] Gorelikov I., Matsuura N. "Single-step coating of mesoporous silica on cethyltrimethyl ammonium bromide capped nanoparticles"; *Nano lett.* 2008, 8, 369-373.
- [60] Stöber W., Fink, A., Bohn, E. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range"; *J. of Colloid and Interface Science*, 1968, 26, 62-69.
- [61] Liz-Marzán L. M., Giersig M., Mulvaney P. "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles"; *Langmuir*, 1996, 12, 4329–4335.
- [62] Iler, R. K. U.S. Patent No. 2,885366, 1959
- [63] Hongqi C., Fei Y., Yiyan Z., Shaozhen W. "Aptamer based sensing for thrombin in red region via fluorescence resonant energy transfer between NaYF₄:Yb:Er upconversion nanoparticles and gold nanorods"; *Biosensors and bioelectronics*. 2013, 43, 19-25.
- [64] Vetrone F., Yue H. "A single multifunctional nanoplatfrom based on upconversion luminescence and gold nanorods"; *Nanoscale*. 2015, 7, 5178-5185.
- [65] Liang X., Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y.D. "Branched NaYF₄ nanocrystals with luminescent properties"; *Inorg Chem* 2007, 46, 6050-6055.
- [66] Zhuang J., Liang L., Sung H., Yang X., Wu M., Williams I. "Controlled hydrothermal growth and up-conversion emission of NaLnF₄ (Ln = Y, Dy-Yb)"; *Inorg Chem*. 2007, 46, 5404-5410.
- [67] Jenkins, R., Snyder, R.L. "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry"; John Wiley & Sons: New York, 1996.