

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW

Dissertação de Mestrado

Diferenças Estruturais em Nanopartículas de Ag e Au Coloidais

Marina Soares Leite

Orientadora: Daniela Zanchet

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual
de Campinas como requisito para a
obtenção do título de Mestra em Física

Campinas, 2003.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

L536d

Leite, Marina Soares

Diferenças estruturais em nanopartículas de Ag e Au coloidais / Marina Soares Leite. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Daniela Zanchet.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanoestrutura. 2. Prata coloidal. 3. Ouro coloidal. 4. Microscopia eletrônica – Transmissão. 5. Raios X - Espalhamento a baixo ângulo. 6. Raios X – Difração. I. Zanchet, Daniela. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

Para Fernando

Agradecimentos

Aos meus pais, Elisa e Francisco, por tudo.

A Fernando, pelo carinho e paciência nesses dois anos.

Aos meus tios Elza e Nelson, por todos os momentos agradáveis (e pelos ótimos banhos de piscina).

A toda turma da sala de estudos do DFMC, pela convivência. A Felix, Marcela e Maya, por dividirem várias noites e por todas as risadas.

Aos amigos de Recife, pela longa amizade.

À Daniela, pela orientação.

Ao grupo do LME (Daniel, Flavia, Jefferson, José Vargas, Juan Carlo, Paulinho e Sidnei), pelo ambiente de trabalho. Em especial à Flavia, por ter se tornado uma amiga (e por ter contado tantas partículas).

À Prof^a. Íris Torriani, pela atenção nos momentos em que a procurei e por disponibilizar o difractômetro do Laboratório de Cristalografia Aplicada e Difração de Raios X no IFGW – UNICAMP.

A Cristiano L. P. Oliveira, pelo programa de tratamento de dados e, principalmente, pelas discussões sobre as medidas de SAXS.

A Guinter Kellermann e Tomas Plivelic da linha SAS/LNLS.

A Stefan Kycia e Wilson Carvalho da linha XRD1/LNLS.

Ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do IFGW-UNICAMP. Em particular a Leandro Socolovsky, por me ajudar nas medidas de XRD.

A todos os funcionários do LNLS, que sempre se mostraram dispostos a ajudar. Em especial ao pessoal de projetos e da oficina pelos desenhos e por todas as peças.

A Douglas Galvão e Márcia Fantini, por aceitarem participar da banca examinadora deste trabalho e por todas as sugestões.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação do IFGW.

Aos Profs. Antônio Azevedo, Flávio Aguiar e Wellington Tabosa (DF-UFPE), pelas aulas de estrutura da matéria, eletro e mecânica quântica.

Ao LNLS, pela oportunidade.

À CAPES, ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo

O estudo do arranjo atômico em nanopartículas (NPs) é um problema interessante em metais nobres, como Ag e Au, devido às transições estruturais com o tamanho e tendo em vista sua influência nas propriedades do sistema. Nesse trabalho estudou-se NPs de Ag e Au sintetizadas quimicamente – com diâmetro entre 2 e 10 nm – recobertas por moléculas orgânicas (ligante). O principal objetivo desse projeto foi comparar estruturalmente NPs de Ag e Au, buscando entender os possíveis fatores que afetam a formação das NPs.

O trabalho foi dividido em duas etapas: a obtenção de amostras em diferentes condições experimentais e a caracterização estrutural das mesmas. As técnicas usadas na determinação do tamanho médio das NPs foram: Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS). No estudo da estrutura, utilizou-se TEM de Alta Resolução (HRTEM) e Difração de Raios X (XRD). A associação de técnicas de caracterização direta e local, como (HR)TEM, com técnicas que dão medidas estatísticas (SAXS, XRD) se mostrou fundamental no decorrer desse estudo.

Sintetizando NPs de Ag e Au nas mesmas condições experimentais verificou-se que o diâmetro das NPs de Ag são sempre maiores (aproximadamente 4 nm para Ag e 2 nm para Au). Uma possibilidade para explicar esse resultado é a ligação metal-ligante ser mais forte no Au-S, dificultando o crescimento das NPs. Outra hipótese é que os mecanismos envolvidos na formação das NPs de Ag e Au sejam diferentes; algumas evidências indicam que as NPs de Ag podem ser formadas a partir de micelas.

HRTEM mostrou que todas as amostras apresentam uma distribuição de estruturas. Mostrou-se que NPs de Ag e Au formam, preferencialmente, estruturas FCC com planos de defeito e decaedros (DEC), respectivamente. A formação dessas estruturas tem origens distintas. Nas NPs de Ag, a cinética de reação é responsável pelo caráter HCP das NPs, já que a estrutura FCC perfeita é esperada para NPs com mais de 4,0 nm. Nas NPs de Au os DEC são as estruturas mais prováveis, mostrando que a cinética tem um efeito menor.

Esse trabalho mostrou que sínteses em diferentes condições experimentais podem induzir a formação de estruturas distintas e que materiais similares podem se comportar de maneira diferente em escala nanométrica. O estudo da influência da estrutura nas outras características do sistema, como a morfologia, pode levar à obtenção de materiais com propriedades únicas e, conseqüentemente, o desenvolvimento de novas tecnologias.

Abstract

The atomic arrangement in nanoparticles (NPs) is an interesting problem in noble metals, such as Ag and Au, since structural transitions may occur in the nanoscale regime and influence system properties. Here, it is presented the results in the chemical synthesis of Ag and Au NPs, in the range of 2 - 10 nm in diameter, capped by organic molecules (ligand). The main goal of this project has been to compare Ag and Au NPs from the structural point of view, understanding the parameters that affect NP growth.

The project was realized in two steps: NP synthesis in different experimental conditions and their structural characterization. For the size distribution determination Transmission Electron Microscopy (TEM) and Small Angle X Ray Scattering (SAXS) have been used. High Resolution TEM (HRTEM) and X Ray Diffraction (XRD) have been applied for structural investigations. The association of local techniques, such as (HR)TEM, with statistical ones (SAXS, XRD) have been very important in this work.

Using the same synthesis conditions, Ag NP always present larger diameters than Au ones (approximately 4 nm for Ag and 2 nm for Au). A possible mechanism to explain this result is the metal-ligand interaction, which seems to be stronger in Au, slowing down their growth. Another hypothesis is that Ag and Au NPs formation follow different process. Some evidences suggest that Ag NPs may be formed inside micelles

HRTEM has shown that a structure distribution exist in all samples. However, Ag NPs have the tendency to form FCC with stacking faults whereas Au ones form preferentially decahedra (DEC). The distinct atomic arrangements in Ag and Au NPs have different origins. In Ag NPs, kinetics reaction induces the HCP character, since the perfect FCC structure is expected for NPs larger than 4.0 nm. DEC is the expected structures in Au NPs of approximately 2 nm, suggesting that kinetics plays a minor role.

This work has pointed out that different experimental conditions may lead to different structures and that similar bulk materials may be different at nanoscale. The study of structure effect in other NPs attributes, such as morphology, may lead to the generation of materials with unique properties and, as a result, the development of new technologies.

Lista de Figuras

1. (a) Efeito do tamanho em NPs de semicondutores (B.C. - banda de condução, B. V. - banda de valência); (b) Espectros de absorção para NPs de CdSe com tamanhos distintos. Note o caráter molecular dos picos com a diminuição do diâmetro das NPs	2
2. Exemplos de cristais de Wulff para estruturas FCC.....	4
3. Estruturas mais prováveis encontradas em NPs de metais nobres, como Au e Ag.....	6
1.1 Aparato experimental usado na síntese coloidal de NPs metálicas: (1) termômetro, (2) fluxo de água para resfriar o sistema, (3) linha de vácuo/argônio, (4) condensador, (5) seringa para adição dos reagentes, (6) balão de reação, (7) agitador.....	11
1.2 (a) e (b) Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão; (c) método de preparação das amostras para a TEM.....	16
1.3 Espalhamento de raios X por uma partícula	18
1.4 Esquema da instrumentação utilizada nos experimentos de SAXS	18
1.5 Curva de espalhamento para NPs esféricas (a) com 3,0 e 5,0 nm de diâmetro e (b) com 5,0 nm de diâmetro e diferentes dispersões em tamanhos (para distribuições gaussianas)	20
1.6 Gráficos de (a) Porod e (b) Guinier para NPs simuladas com 5,0 nm de diâmetro e dispersões em tamanho igual a 10 e 30 % ($d_P = 2R_P$, $d_G = 2R_G$)	22
1.7 Potencial projetado para (a) um cristal orientado e (b) um material amorfo	23
1.8 Imagem de HRTEM de uma NP de Ag: (a) orientada, (b) parcialmente orientada, (c) desorientada; visualização gráfica de uma NP: (d) orientada, (e) parcialmente orientada, (f) desorientada com relação ao feixe de elétrons	24
1.9 Imagem de HRTEM de NPs de Ag. Note que as NPs estão aleatoriamente orientadas com relação ao feixe de elétrons	24
1.10 Exemplo de uma rede quadrada bidimensional mostrando os vetores de onda incidente $\vec{s}_0$ e espalhado $\vec{s}$, a distância entre os planos atômicos L e o ângulo de espalhamento 2θ .	25
1.11 Difratogramas simulados para NPs de Ag FCC com tamanhos diferentes	28

1.12 Difractogramas simulados para NPs de Ag DEC com tamanhos diferentes. O tamanho equivalente indicado corresponde a uma esfera com o mesmo número de átomos.....	29
1.13 Difractogramas simulados para NPs de Ag ICO com tamanhos diferentes	29
2.1 Imagens de TEM e os correspondentes histogramas de tamanhos para (a) Ag-TA, (b) Ag-80°C, (c) Au-TA e (d) Au-80°C	37
2.2 Curvas de espalhamento para (a) Ag-TA, (b) Ag-80°C, (c) Au-TA e (d) Au-80°C.....	38
2.3 Gráficos de (a) Porod e (b) Guinier para Ag-TA; (c) Porod e (d) Guinier para Ag-80°C	39
2.4 Gráficos de (a) Porod e (b) Guinier para Au-TA; (c) Porod e (d) Guinier para Au-80°C	40
2.5 Comparação entre simulações das curvas de espalhamento usando distribuições gaussianas e os dados experimentais de (a) Ag-TA, (b) Ag-80°C, (c) Au-TA e (d) Au-80°C	41
2.6 Imagem de TEM e o correspondente histograma da amostra Ag-NH ₂	42
2.7 Imagem de TEM da amostra Ag-C ₁₆	43
2.8 Imagem de TEM da amostra Au-C ₆ . O histograma foi construído com as imagens de NPs que ficam nas bordas das grandes ilhas	43
2.9 Imagem de TEM da amostra Au-C ₁₆	43
2.10 Imagem de TEM da amostra Au-NH ₂ (a) sem e (b) com excesso de dodecanotiol ...	44
2.11 Imagem de TEM de NPs de Ag. Note a auto-organização das NPs maiores na região à esquerda.....	45
3.1 Imagens de HRTEM das amostras (a) Ag-TA e (b) Ag-80°C.....	48
3.2 Imagens de HRTEM das amostras (a) Au-TA e (b) Au-80°C	48
3.3 Visualização gráfica de três NPs com 5,1 nm de diâmetro com simetria (a) FCC perfeita, (b) FCC com 3 planos de deslizamento (indicados por setas) e (c) HCP. As representações são vistas pela direção (110).....	49
3.4 XRD das amostras (a) Ag-TA e Ag-80°C e (b) Au-TA e Au-80°C. As linhas pontilhadas indicam as posições dos picos para a simetria FCC	50

3.5 Simulação do padrão de difração de NPs de Ag encontradas por HRTEM na amostra Ag-TA: (a) FCC perfeito com 5,6 nm, (b) FCC - 1 plano de macla com 4,6 nm, o pontilhado se refere a um FCC perfeito com mesmo tamanho, e presentes na amostra Ag-80°C: (c) FCC perfeito com 6,3 nm, (d) FCC - 5 planos de deslizamento e uma macla com 5,2 nm, o pontilhado se refere a um FCC perfeito com mesmo tamanho	51
3.6 Simulação do padrão de difração de NPs de Au encontradas por HRTEM na amostra Au-TA: (a) FCC perfeito com 2,0 nm de diâmetro, (b) DEC com 2,0 nm de diâmetro, e presentes na amostra Au-80°C: (c) FCC perfeito com 3,0 nm de diâmetro, (d) DEC com 3,0 nm de diâmetro	52
4.1 Possível mecanismo de formação das NPs de Ag através de micelas reversas	55
4.2 XRD simulados para NPs de Ag com 4,0 nm de diâmetro e diferentes estruturas. Note a evolução do caráter HCP com o aumento do número de planos de deslizamento (dz)	57
A.1 (a) Amostra Ag-TA: (a) aproximação teórica dos dados experimentais usando o programa GNOM e (b) comparação entre a distribuição de tamanhos obtido pelo GNOM e as obtidas usando uma aproximação gaussiana. Amostra Ag-80°C: (c) aproximação teórica dos dados experimentais usando o programa GNOM e (d) comparação entre a distribuição de tamanhos obtido pelo GNOM e as obtidas usando uma aproximação gaussiana	64
A.2 (a) Au-TA: (a) aproximação teórica dos dados experimentais usando o programa GNOM e (b) comparação entre a distribuição de tamanhos obtido pelo GNOM e as obtidas usando uma aproximação gaussiana.....	65
B.1 (a) (a) Curvas de SAXS e (b) gráficos de Porod para Au-A (antes da PST), Au-B (após a primeira PST) e Au-C (após duas PST).....	67
B.2 Amostra Au-C (após duas PST). Note que as NPs não estão auto-organizadas na grade de TEM.....	67
C.1 Imagens de HRTEM da amostra Au-NH ₂ de (a) um DEC, (b) dois DEC compartilhando uma faceta	68

Lista de Tabelas

1.1 Nome e fórmula molecular dos ligantes usados nas sínteses de NPs de Ag e Au	13
1.2 Comparação entre os valores dos diâmetros de NPs simuladas (com diferentes tamanhos e simetrias) e os calculados pela fórmula de Scherrer	30
2.1 Comparação entre os d_m e σ obtidos por TEM e SAXS para as amostras da série 1. Os mínimos e máximos valores obtidos por TEM estão entre parênteses	42

Lista de Siglas

NP	Nanopartícula
MTP	Partícula Multi-Maclada (do inglês <i>Multiply-Twinned Particle</i>)
FCC	Corpo de Face Centrada (do inglês <i>Face-Centered Cubic</i>)
DEC	Decaedro
ICO	Icosaedro
HCP	Hexagonal (do inglês <i>Hexagonal Close-Packed</i>)
PST	Precipitação Seleccionada por Tamanho
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
SAXS	Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (do inglês <i>Small Angle X Ray Scattering</i>)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
XRD	Difração de Raios X (do inglês <i>X Ray Diffraction</i>)

Sumário

Introdução	1
Sistemas nanoestruturados	1
A estrutura cristalina em NPs metálicas	3
Organização da tese	7
Referências	8
 1. Abordagem do Problema	 10
1.1 Síntese coloidal.....	10
1.1.1 Formação das NPs.....	11
1.1.2 A função do ligante	12
1.1.3 Precipitação selecionada por tamanho	13
1.1.4 Vantagens da síntese coloidal.....	14
1.2 Métodos experimentais para caracterização.....	14
1.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	15
1.2.2 Espalhamento de raios X a Baixos Ângulos (SAXS).....	17
1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	22
1.2.4 Difração de Raios X (XRD)	25
1.2.5 Simulação computacional dos padrões de difração.....	27
1.3 Referências	31
 2. Obtenção das Amostras	 33
2.1 Preparação das amostras.....	33
2.2 Resultados de TEM e SAXS	36
2.3 Comparação detalhada entre TEM e SAXS	44

3. Caracterização Estrutural	47
4. Discussão	53
Referências	58
Conclusões	59
Perspectivas	61
Referências	62
Apêndice A	63
Dados de SAXS usando o programa computacional GNOM	63
Apêndice B	66
Precipitação selecionada por tamanhos	66
Apêndice C	68
Decaedros ligados.....	68

Introdução

Sistemas Nanoestruturados

Materiais nanoestruturados são formados por poucos átomos (1 - 100 nm corresponde a 10^2 - 10^7 átomos) e por isso se encontram numa escala intermediária entre as moléculas e o material massivo (*bulk*). São caracterizados por apresentar uma série de propriedades únicas, que têm origem em efeitos de superfície ou de confinamento [1].

Na escala nanométrica, a superfície passa a ter uma contribuição significativa na determinação das características dos nanossistemas. Por exemplo, em nanopartículas (NPs) esféricas a razão superfície/volume aumenta com o inverso do raio. NPs com 1 nm de diâmetro têm mais de 75 % dos átomos na superfície, enquanto que para uma partícula com 20 nm essa percentagem é menor que 0,5 %. Podemos antever que em domínios nanométricos, onde a superfície passa a ser determinante, as propriedades físicas e químicas do sistema irão depender fortemente do tamanho.

Uma consequência importante do tamanho reduzido em materiais nanoestruturados é o efeito de confinamento. Quando um cristal é muito pequeno, a

densidade de estados eletrônicos, antes contínua, apresenta níveis discretos de energia. Em semicondutores, como mostra a Figura 1 (a), a discretização dos níveis eletrônicos de energia com a diminuição do tamanho das NPs é acompanhada pelo aumento do *gap* entre as bandas de valência e de condução. Murray *et al.* observaram esse efeito em NPs de CdSe. Quanto menor as partículas mais definidos são os picos de absorção e deslocados para menores comprimentos de onda, como mostra a Figura 1 (b) [1].

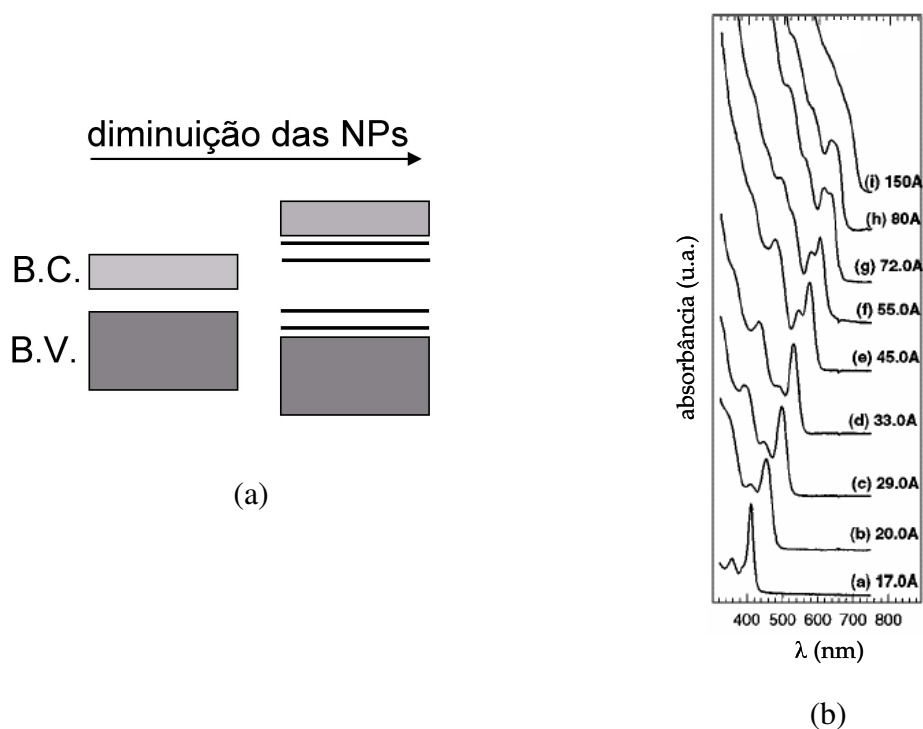


Figura 1: (a) Efeito do tamanho em NPs de semicondutores (B.C. - banda de condução, B. V. - banda de valência); (b) Espectros de absorção para NPs de CdSe com tamanhos distintos. Note o caráter molecular dos picos com a diminuição do diâmetro das NPs [1].

Em metais, os efeitos de quantização da energia só passam a ser importantes em partículas muito pequenas, com menos de 1 nm de diâmetro ou em temperaturas muito baixas (mK) [2]. Nos casos em estudo – NPs metálicas entre 2 e 10 nm – não há, portanto, efeitos de confinamento importantes a temperatura ambiente.

Outro exemplo interessante de como as características dos materiais podem ser fortemente afetadas em nanoescala são as propriedades ópticas dos metais. Amostras de NPs podem apresentar colorações variadas, dependendo do seu tamanho médio e

vizinhança. No caso do Au, NPs com 5 e 60 nm de diâmetro têm coloração vinho e rósea, respectivamente. Esse efeito tem origem clássica na excitação dos plasmons de superfície e não na quantização dos níveis eletrônicos, como nos semicondutores [3]. A coloração está associada à largura e ao deslocamento do pico de absorção do plasmon, que varia com o diâmetro médio das partículas.

Além do tamanho, outras características, como a forma e a estrutura cristalina, também afetam as propriedades dos materiais nanoestruturados. Na área de catálise, as reações dependem do tamanho e da forma dos catalisadores, que são em geral formados por NPs metálicas [4]. Esferas, discos, bastões, cubos e prismas são algumas das formas mais estudadas em NPs de diferentes metais (Au, Ag, Fe, Cu, Pt, Co, etc.). A forma das NPs pode influenciar, ainda, as propriedades magnéticas do material e a anisotropia da superfície [5].

No que diz respeito à estrutura cristalina, sua influência também é importante em vários sistemas. Em semicondutores ela está diretamente relacionada às propriedades ópticas [6], enquanto que em metais a estrutura influencia a reatividade [4]. Além disso, estrutura e forma estão intimamente relacionadas e é importante entender como controlar a primeira e, com isso, modificar a forma das NPs.

A estrutura cristalina em NPs metálicas

A maior motivação no desenvolvimento desse projeto foi o fato de metais nobres, como Au e Ag, apresentarem transições estruturais na fase nanométrica. Em escala macrométrica os dois metais são estruturalmente semelhantes: apresentam simetria FCC com parâmetros de rede muito próximos (0,406 – 0,408 nm). Num sistema nanométrico, por sua vez, uma quantidade significativa dos átomos se encontra na superfície do material, fazendo com que o termo da energia de superfície tenha uma contribuição importante para a energia total do sistema. A energia de superfície é definida como:

$$E_s = \int \gamma \, dA \quad (1)$$

onde γ é a tensão superficial em $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$, dA é um elemento de área e a integração é feita sobre toda a superfície do cristal [7]. A tensão superficial depende do arranjo atômico e tem um valor distinto para cada família de planos (hkl).

Para minimizar a equação (1) uma construção geométrica foi proposta por Wulff [8], onde as maiores áreas estão relacionadas às menores tensões superficiais. Em outras palavras, um cristal é termodinamicamente estável quando suas facetas possuem os menores γ possíveis, que geralmente estão associados a planos com baixos índices de Miller [7]. No caso de metais com estrutura FCC (com Au e Ag):

$$\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110} \quad (2)$$

Conseqüentemente, para minimizar a energia total o sistema tende a maximizar a área superficial nas direções (111) e (100), respectivamente, formando um cubo-octaedro (FCC truncado). É importante salientar que os cristais de Wulff mantêm a simetria do material massivo. Dois exemplos são apresentados na Figura 2. Considerando Au e Ag, a relação $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ da Ag é um pouco menor [7], indicando que esses dois metais podem se comportar estruturalmente diferente em escala nanométrica. Os valores de γ_{100} e γ_{111} são 0,705 e 0,620 para a Ag e 0,918 e 0,790 para o Au, respectivamente [9].

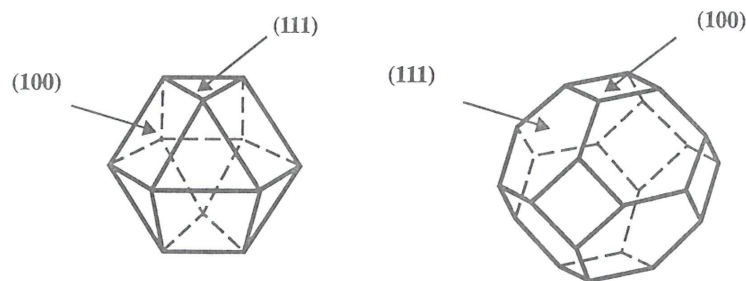


Figura 2: Exemplos de cristais de Wulff para estruturas FCC [7].

Além do facetamento esperado pela construção de Wulff, nanocristais podem apresentar arranjos atômicos diferentes do material massivo, com estruturas

energeticamente favoráveis. No caso de metais nobres, além de γ_{111} ser pequeno, a energia para formar planos de macla (do inglês *twin* ou estruturas geminadas) também o é.

Partículas multi-macladas (do inglês *Multiply Twinned Particles* - MTPs), como icosaedros (ICO) e decaedros (DEC), foram observadas pela primeira vez em 1966 por Ino [10]. Essas estruturas não-cristalográficas têm eixo de simetria 5, grupos pontuais bem definidos (romboedro - ICO e ortorrômbico centrado - DEC) e são formadas por 20 e 5 tetraedros, respectivamente [7]. A modificação do grupo pontual é necessária para que o espaço seja completamente preenchido pelos tetraedros que formam as MTPs [11]. Como os tetraedros das MTPs são compostos apenas por facetas (111), a energia de superfície é minimizada. Dessa maneira, a energia para formar as maclas que conectam os tetraedros é compensada pela diminuição de E_s , o que favorece a formação de ICO e DEC.

Cálculos de dinâmica molecular mostram que, em NPs de Au e Ag, existe uma dependência estrutural com o tamanho. Termodinamicamente, é esperado que com o aumento do diâmetro das partículas sejam favorecidas as estruturas ICO (~ 1 - 1,5 nm), DEC (~ 1,5 - 3 nm) e FCC (~ 3 - 4 nm), tendo em vista a competição entre a energia para formar as maclas e a minimização de E_s [12].

É importante ressaltar que, na prática, sempre há um comprometimento entre a termodinâmica e a cinética de formação das NPs. Apesar de ICO, DEC e FCC serem as estruturas mais prováveis, a cinética de reação pode levar à formação de partículas meta-estáveis, como ICO com diâmetro maior que 2 nm ou partículas defeituosas. Além disso, a diferença de energia entre as várias estruturas é pequena e em geral uma amostra apresenta mais de um tipo de estrutura. Nesse trabalho, serão consideradas “defeituosas” todas as NPs que possuírem mais de um domínio cristalino ou defeitos em geral, com exceção de ICO e DEC. A Figura 3 ilustra as estruturas mais prováveis encontradas em NPs de metais nobres.

Dois tipos comuns de falhas de empilhamento em cristais FCC são os planos de deslizamento e de maclas. Um plano de deslizamento é uma deformação causada pelo deslizamento de blocos do cristal, uns sobre os outros, ao longo de planos cristalográficos bem definidos (exemplo de empacotamento: ...ABCABCBCABC...). O resultado desse

tipo de defeito é um caráter HCP local. Os planos de macla, por sua vez, são defeitos caracterizados por uma simetria de um plano de espelho (exemplo de empacotamento: ...ABCABCBA...) [13].

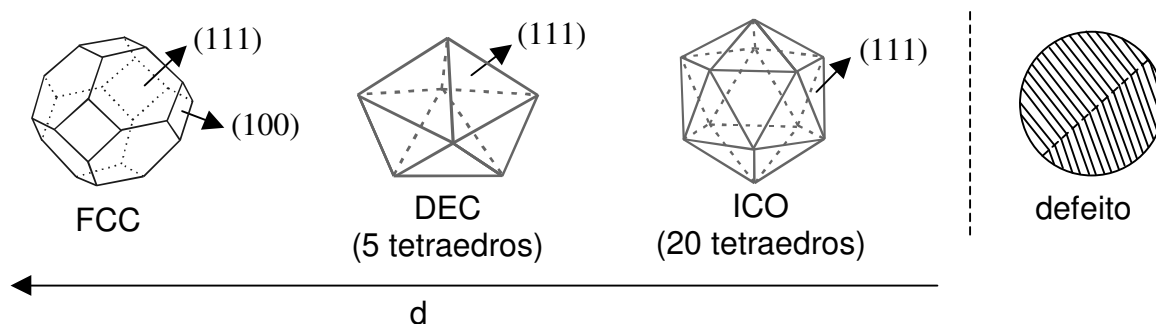


Figura 3: Estruturas mais prováveis encontradas em NPs de metais nobres, como Au e Ag, em função do seu diâmetro (d).

Independentemente da técnica utilizada na preparação das amostras, MTPs têm sido freqüentemente observadas. Um dos primeiros experimentos realizados foi feito com aglomerados (*clusters*) na fase gasosa, obtidos pela evaporação de um metal. O tamanho e a estrutura das NPs formadas depende de parâmetros como a pressão do gás inerte utilizado e seu peso molecular [14].

Outro método de obtenção de NPs é através da síntese coloidal, onde NPs metálicas de Au, Ag, Pt, entre outros, podem ser sintetizadas em solução. Brust *et al.* [15] publicaram a produção de NPs de Au através de uma reação de oxiredução bifásica, explorando os conhecimentos de física de superfície como a forte interação de tióis (-SH) com Au. A interação Au-S foi utilizada para dar mais estabilidade às NPs e controlar seu crescimento. Nesse caso, a existência de MTPs também foi observada.

Estudos sobre transições estruturais em metais nobres em função dos parâmetros de síntese podem ser encontrados na literatura. Rodriguez *et al.* estudaram a transição estrutural em NPs de Pt com 1,2 nm de diâmetro modificando as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície das mesmas [16]. Vogel *et al.* observaram modificações estruturais em NPs de Au submetidas a sucessivos tratamentos térmicos [17]. Zanchet *et al.* estudaram a evolução estrutural em NPs de Au com o aumento do diâmetro médio [18]. Poucos trabalhos, entretanto, conseguiram explicar os fatores determinantes na

formação das possíveis estruturas e as diferenças e semelhanças dos metais nobres em escala nanométrica.

O objetivo desse trabalho foi sintetizar NPs de Ag e Au e estudar as modificações estruturais devido aos parâmetros de síntese. As amostras foram obtidas por síntese coloidal, por ser um método bastante simples e versátil. Graças à presença de moléculas orgânicas que estão adsorvidas na superfície das NPs (ligante), pode-se dissolver, filtrar, secar e redissolver uma amostra sucessivas vezes sem que as partículas se aglomerem, permitindo a caracterização por várias técnicas. Parâmetros de síntese, como temperatura e ligante, puderam ser analisados detalhadamente. Um dos pontos abordados foi a comparação dos possíveis mecanismos de formação das NPs de Ag e Au e sua influência na estrutura.

Organização da tese

Como foi mencionado anteriormente, as propriedades das NPs dependem fortemente de seu tamanho, forma e estrutura; por isso é fundamental a obtenção de amostras de boa qualidade. A primeira etapa deste trabalho consistiu em obter amostras de Ag e Au entre 2 – 10 nm de diâmetro, através da síntese coloidal. Em seguida, usando diferentes técnicas experimentais, tentou-se compreender os mecanismos envolvidos na formação das NPs, bem como determinar a distribuição de tamanhos e a sua estrutura.

O capítulo 1 da tese trata da abordagem do problema. Inicialmente é descrito o método de obtenção das NPs e como elas são formadas. Em seguida, são descritas as técnicas de caracterização utilizadas – Microscopia Eletrônica de Transmissão (convencional - TEM e alta resolução - HRTEM), Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS), Difração de Raios X (XRD) – e suas aplicações em NPs coloidais.

No capítulo 2 são apresentados os resultados da síntese de amostras de Ag e Au variando alguns parâmetros de síntese (temperatura, ligante) para verificar sua influência

no tamanho e na estrutura das NPs formadas. São descritos, em particular, os resultados da distribuição de tamanhos obtidos por TEM e SAXS e sua comparação com os parâmetros de síntese.

Os resultados sobre a caracterização estrutural das NPs de Ag e Au estão no capítulo 3. São baseados na comparação detalhada de imagens de HRTEM e medidas de XRD, com o auxílio de simulações dos padrões de difração.

As discussões sobre todos os resultados estão concentradas no capítulo 4, onde são evidenciadas as diferenças e semelhanças entre os dois metais e os possíveis mecanismos de controle estrutural. Finalmente, as conclusões resumem os resultados obtidos, e perspectivas de trabalhos futuros são apresentadas.

-
- [1] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
 - [2] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
 - [3] S. Link, M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B.* **103**, 8410 (1999).
 - [4] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed. *Science*. **272**, 1924 (1996).
 - [5] T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada. *IEEE Trans. Magn.* **37**, 2223 (2001).
 - [6] S. H. Tolbert, P. Alivisatos. *Science*. **265**, 373 (1994).
 - [7] B. Hall. *An Installation for the Study of Unsupported Ultrafine Particles by Electron Diffraction with Application to Silver: Observation of Multiply Twinned Particles structures*. These n° 954. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíssa (1991).
 - [8] G. Wulff. *Z. Kristallog.* **34**, 449 (1901).
 - [9] D. Reinhard. *Croissance et Stabilité d'Agrégats d'Argent et de Cuivre, Étudiés en Jets Moléculaires par Diffraction d'Électrons à Haute Énergie*. Thèse n° 1445. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíssa (1995).
 - [10] S. Ino. *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 346 (1966).
 - [11] K. Kimoto, I. Nishida. *J. Phys. Soc. Japan.* **22**, 940 (1967).

-
- [12] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).
- [13] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Philadelphia (1976).
- [14] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot. *Phys. Rev. B.* **55**, 7868 (1997).
- [15] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801 (1994).
- [16] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M. J. Casanove, P. Lecante, J. Bradley. *Chem. Mater.* **8**, 1978 (1996).
- [17] W. Vogel, J. Bradley, O. Vollmer, I. Abraham. *J. Phys. Chem. B.* **102**, 10853 (1998).
- [18] D. Zanchet, B. D. Hall, D. Ugarte. *J. Phys. Chem. B.* **104**, 11013 (2000).

Capítulo 1

Abordagem do Problema

1.1 Síntese coloidal

Desde as primeiras observações de MTPs [1], o estudo da formação, do crescimento e da estabilidade dessas estruturas tem despertado grande interesse. Há vários métodos conhecidos na literatura para a obtenção de NPs metálicas e, recentemente, os métodos coloidais têm recebido destaque.

A metodologia usada nas sínteses das NPs neste trabalho foi a mesma proposta por Brust *et al.* [2], onde uma reação de oxiredução produz NPs metálicas de alguns nanômetros de diâmetro. Resumidamente, a síntese coloidal acontece da seguinte forma: o precursor metálico é inicialmente transferido da fase aquosa para uma fase orgânica através de um agente de transferência. Em seguida, é adicionado o ligante (moléculas

orgânicas que irão recobrir a superfície das NPs, impedindo sua aglomeração). Nesse ponto, adiciona-se o agente redutor, que promove a formação das partículas. Geralmente, as sínteses são feitas em atmosfera inerte para evitar a oxidação da superfície das partículas. A agitação constante durante a adição dos reagentes é essencial para a obtenção de amostras homogêneas. O aparato experimental usado nas sínteses coloidais é relativamente simples, como mostra a Figura 1.1. Detalhes experimentais sobre as sínteses de Ag e de Au realizadas nesse trabalho estão discutidos na sessão 2.1 do capítulo 2.

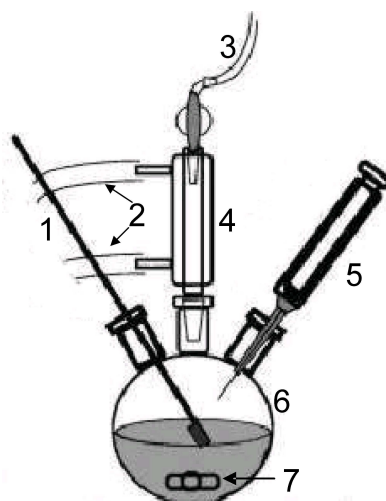


Figura 1.1: Aparato experimental usado na síntese coloidal de NPs metálicas: (1) termômetro, (2) fluxo de água para resfriar o sistema, (3) linha de vácuo/argônio, (4) condensador, (5) seringa para adição dos reagentes, (6) balão de reação, (7) agitador [3].

1.1.1 Formação das NPs

A formação das NPs de Au (Ag) envolve a redução de íons Au^{+3} (Ag^+) e a formação de núcleos com posterior crescimento. Pode-se separar o processo em duas etapas: nucleação e crescimento. Para que ocorra a nucleação é necessário atingir uma concentração crítica de átomos Au^0 (Ag^0) para superar a barreira de nucleação. Uma vez que ocorre a nucleação, a concentração dos átomos disponíveis diminui, podendo ficar abaixo da concentração crítica de nucleação; nessa etapa ocorre somente o crescimento dos núcleos pré-formados [3].

Para que uma amostra seja monodispersa (em geral, serão consideradas monodispersas amostras cujo desvio padrão do diâmetro médio seja menor que 5 %) é necessário que os núcleos formados sejam homogêneos e que a etapa de nucleação seja separada temporalmente da etapa de crescimento. Dessa maneira, os núcleos crescerão sem que haja a formação simultânea de novos ligantes. Na prática, a separação das etapas de nucleação e crescimento não é trivial e envolve a escolha dos reagentes corretos e do procedimento adequado. De uma maneira geral, uma redução rápida sob agitação vigorosa leva à formação de NPs homogêneas.

1.1.2 A função do ligante

A presença de moléculas orgânicas de cadeias longas (ligante) na superfície das NPs é essencial para sua estabilização e posterior manipulação. NPs em solução tendem a se aglomerar facilmente devido às interações de London. É a repulsão pelas moléculas do ligante na superfície das NPs que evitam sua coalescência [3]. A barreira de energia referente à agregação nesse tipo de sistema está diretamente relacionada com o tipo de ligante: com a força de ligação entre metal-ligante e com interações entre o ligante e o solvente. A solubilização das partículas em um meio orgânico ou aquoso é determinada pelo ligante.

O ligante também participa do processo de crescimento das NPs. Variando a relação molar entre o precursor metálico e o ligante pode-se, em alguns sistemas, sintetizar NPs com tamanhos diferentes. Quanto menor for a concentração do ligante, maior será o diâmetro médio das NPs formadas.

Outro efeito importante é que o tamanho da cadeia orgânica e o átomo ligado ao metal podem influenciar o facetamento do cristal. Logo, a superfície das NPs pode ser modificada de acordo com o ligante.

É possível, ainda, substituir o ligante expondo excessivamente a solução de NPs a um novo ligante. Mesmo que a ligação química do metal com o novo ligante seja menos favorecida, pode-se realizar a substituição com sucesso através de sucessivas repetições do procedimento citado [3].

Neste trabalho foram sintetizadas NPs de Ag e Au com diferentes ligantes, listados na Tabela 1.1.

Ligante	Fórmula molecular
hexanotiol	$C_6H_{13}SH$
dodecanotiol	$C_{12}H_{25}SH$
hexadecanotiol	$C_{16}H_{33}SH$
dodecilamina	$C_{12}H_{25}NH_2$
óxido de trioctilfosfina	$(C_8H_{17})_3PO$

Tabela 1.1: Nome e fórmula molecular dos ligantes usados nas sínteses de NPs de Ag e Au.

1.1.3 Precipitação selecionada por tamanho

A precipitação selecionada por tamanho (PST) é uma técnica muito usada para separar nanocristais com tamanhos distintos, com o objetivo de melhorar a distribuição de tamanhos das amostras. Em vários trabalhos com NPs de CdS, CdSe, CdTe, Ag e Ag₂S a técnica vem sendo aplicada com sucesso [4, 5]. O princípio é baseado na utilização de um par solvente/não-solvente que desestabiliza controladamente a solução coloidal, levando à precipitação preferencial das partículas maiores [6]. A adição gradual do não-solvente modifica a polaridade média do solvente e reduz a barreira energética para a floculação. Como a atração de London é maior para partículas maiores, elas tendem a flocular antes das menores. Há, portanto, uma tendência natural do sistema de excluir as partículas menores durante o processo de PST.

Para que a PST seja mais eficiente deve-se adicionar o não-solvente lentamente, até que a solução turve devido à presença de grandes aglomerados. Tanto o precipitado quanto o sobrenadante podem ser tratados sucessivas vezes para estreitar ainda mais a distribuição de tamanhos das alíquotas. Vários pares de solvente/não-solvente – como hexano/etanol, tolueno/etanol, tolueno/metanol, clorofórmio/metanol, hexano/piridina – podem ser usados numa PST [4].

Um dos problemas da PST é que a quantidade de amostra se torna cada vez menor em cada etapa do processo, inviabilizando alguns estudos. Outra desvantagem do método

é a possível perda de moléculas do ligante durante a precipitação, e conseqüente degradação da superfície das NPs.

1.1.4 Vantagens da síntese coloidal

Uma das principais vantagens do método da síntese coloidal é a sua versatilidade. Diferentes materiais podem ser sintetizados usando os mesmos princípios básicos. Além disso, os parâmetros de síntese podem ser variados de maneira relativamente simples. O estudo da cinética de reação, que pode ser realizado variando os parâmetro de síntese, é fundamental para entender a formação das NPs.

Outra vantagem é a manipulação posterior das NPs, que podem ser utilizadas como blocos de construção para sistemas mais complexos. A formação de super-cristais, por exemplo, formados pelo empacotamento espontâneo das NPs, pode ser induzida pela simples deposição da solução coloidal em substratos. Essa é uma maneira simples de estudar efeitos coletivos [3, 7].

Uma desvantagem das amostras coloidais é sua pouca estabilidade dependendo do tipo de sistema estudado. Nesses casos, a manipulação e armazenamento têm que ser feitos em condições criteriosas (atmosfera inerte, baixa temperatura, etc.).

1.2 Métodos experimentais para a caracterização

Para resolver um problema complexo como o da estrutura em NPs metálicas é necessário utilizar um conjunto de ferramentas poderosas e complementares. Como a estrutura pode depender do tamanho da partícula, é essencial a caracterização detalhada da distribuição de tamanhos nas amostras.

As principais técnicas experimentais usadas na determinação do tamanho médio das NPs foram: TEM e SAXS. Ambas dão informações sobre o tamanho médio e a forma

das NPs e são complementares. TEM dá uma medida direta mas local, enquanto SAXS dá uma medida estatística através da análise das curvas de espalhamento.

Para caracterizar a estrutura das NPs utilizou-se HRTEM e XRD. Com a primeira técnica obtém-se a imagem direta do arranjo atômico das NPs, e uma amostragem das estruturas presentes numa amostra. Através da XRD, uma medida estatística, pode-se identificar as populações dominantes, corroborando os resultados obtidos por HRTEM.

1.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O microscópio eletrônico de transmissão é um importante instrumento na caracterização de materiais nanoestruturados por ter uma resolução sub-nanométrica. TEM é uma técnica utilizada na análise da morfologia, do arranjo atômico e de defeitos de materiais, entre outros. No caso de NPs, quando operado no modo convencional, o microscópio é usado na determinação do tamanho médio e da forma das mesmas, enquanto imagens de alta resolução revelam detalhes a nível atômico.

As Figuras 1.2 (a) e (b) mostram o esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão: um canhão, que gera um feixe de elétrons de alta energia, 100 – 300 keV ($\lambda = 0,01\text{-}0,004\text{ nm}$); um conjunto de lentes condensadoras (C_1 , C_2 e C_3), que transmitem o feixe até a amostra; a lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; e um conjunto de lentes intermediárias que projetam a imagem em uma tela ou detector. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada [8].

Para que uma amostra possa ser analisada por TEM é necessário que ela seja muito fina (com alguns nanômetros de espessura), limpa, condutora e estável sob a ação do feixe. É importante, ainda, que a amostra de TEM seja representativa. O método de preparação de amostras de NPs coloidais para TEM é simples (ver Figura 1.2 (c)): basta depositar uma gota da solução em um filme de carbono amorfo (com 3-5 nm de espessura) sustentado numa grade de cobre com 3 mm de diâmetro (com 300-400 *mesh*), e esperar que o solvente evapore completamente. Em alguns casos, como em amostras

que sofreram PSTs, as grades depositadas podem ser limpas com alguns microlitros de etanol. A concentração da solução influencia fortemente o número de camadas de NPs depositadas e deve ser otimizada para que se obtenha imagens que permitam a determinação da distribuição de tamanhos. Por causa da rugosidade natural do filme de carbono e da diferença de contraste com a NP, o limite mínimo de detecção é em geral 1 nm de diâmetro.

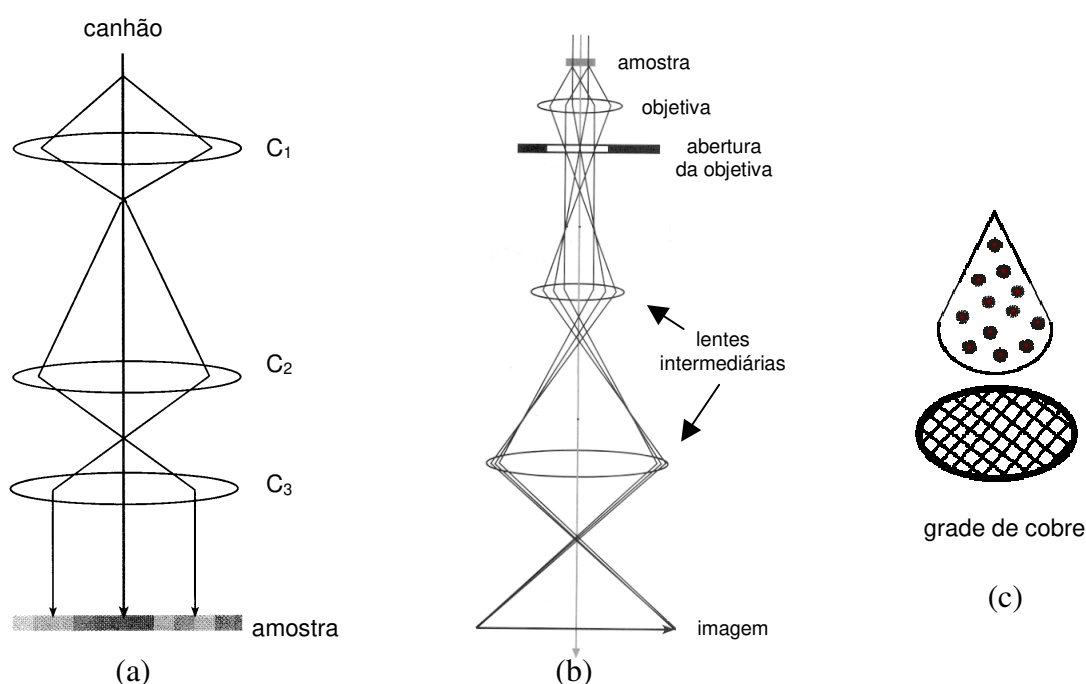


Figura 1.2: (a) e (b) Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão [8]; (c) método de preparação das amostras para a TEM.

O filme de carbono amorfo é preparado pela evaporação de carbono numa lâmina de mica e posterior transferência para as grades de cobre. A preparação das grades de microscopia recobertas com carbono amorfo foi feita no Laboratório de Filmes Finos/LME/LNLS.

Observando várias regiões de uma amostra adquirem-se imagens que são usadas na determinação do diâmetro médio das NPs. Através de um programa de tratamento de imagens (*Gatan Digital Micrograph*) é possível computar o diâmetro de cada partícula, formando histogramas com a distribuição de tamanhos de cada amostra. É importante salientar que a imagem formada é uma projeção bidimensional; perde-se,

conseqüentemente, a idéia da terceira dimensão (como num projetor de *slides*). A análise por TEM também revela a pureza da amostra, se ocorreu aglomeração, oxidação, etc.

Todo o estudo de caracterização usando TEM foi feito no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS, num equipamento JEM-300kV, com resolução igual a 0,17 nm.

Por TEM uma população relativamente pequena da amostra (algumas centenas de NPs) é geralmente analisada. Portanto, é importante utilizar uma técnica estatística para efeito de comparação. Como foi dito anteriormente, SAXS é o procedimento mais adequado para confirmar os resultados obtidos por TEM.

1.2.2 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

O espalhamento de raios X na região de baixos ângulos está relacionado com heterogeneidades na densidade eletrônica da amostra. Dessa maneira, é possível extrair informações sobre tamanho e forma das NPs em uma solução coloidal.

Através da técnica de SAXS registra-se a contribuição de todos os centros espalhadores (na medida da intensidade total espalhada pelos elétrons) em função do vetor de espalhamento q . O módulo desse vetor – que está relacionado com a transferência de momento durante os espalhamentos elásticos – é definido como:

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_o) \quad (1.1) \quad \text{e} \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.2)$$

onde $(\vec{s} - \vec{s}_o)$ é a diferença entre os vetores das ondas espalhada e incidente, λ é o comprimento da onda incidente e 2θ o ângulo de espalhamento. As deduções geométricas das equações acima podem ser vistas na Figura 1.3.

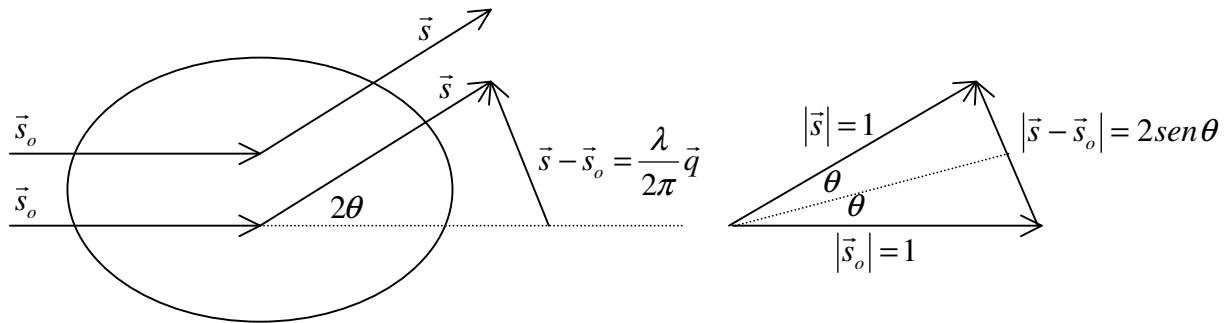


Figura 1.3: Espalhamento de raios X por uma partícula.

Como o λ usado é da ordem das distâncias interatômicas ($< 0,2$ nm), o espalhamento a baixos ângulos está relacionado a uma periodicidade grande, dando informações sobre a estrutura da matéria numa escala muito maior. SAXS é, portanto, uma técnica de baixa resolução na qual distâncias interatômicas em geral não são percebidas, como por exemplo no caso dos metais [9].

A Figura 1.4 mostra um esquema experimental típico: um feixe de raios X monocromático e colimado é espalhado por uma amostra. O feixe direto é bloqueado por um absorvedor (*beam-stopper*).

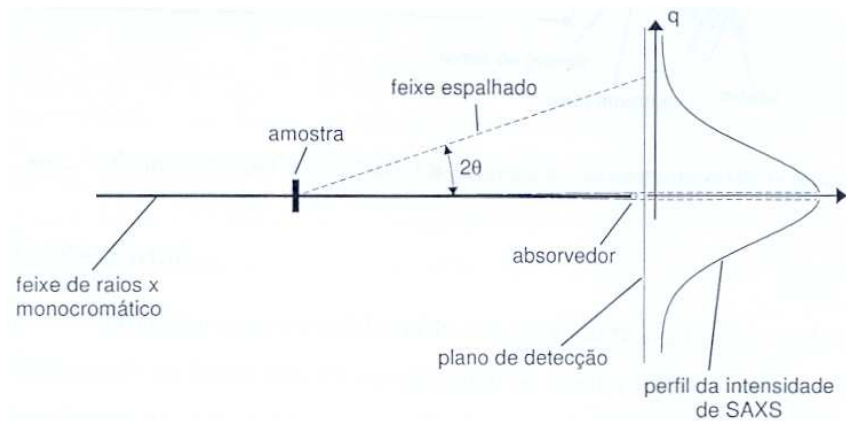


Figura 1.4: Esquema da instrumentação utilizada nos experimentos de SAXS [10].

Numa solução coloidal, a intensidade espalhada é uma função do contraste entre as densidades eletrônicas das partículas e do solvente. Considera-se um sistema diluído quando as partículas estão afastadas uma das outras de tal forma que os efeitos de interferência inter-partículas não sejam significativos [11, 12]. Nesse caso, a intensidade

de SAXS $I(q)$, espalhada por N partículas não-interagentes, com densidade eletrônica constante ρ , num meio homogêneo de densidade ρ_o é dada por:

$$I(q) = I_o N (\rho - \rho_o)^2 P^2(q) \quad (1.3)$$

onde I_o é a intensidade incidente e $P(q)$ é a transformada de Fourier da forma do objeto que está espalhando a radiação [13]. Para esferas de raio R , o fator de forma normalizado $P(q)$ pode ser expresso como [3]:

$$P(q) = \frac{4\pi}{3} R^3 \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right] \quad (1.4)$$

Para um sistema polidisperso sem interações, formado por partículas esféricas (caso em estudo), a intensidade total espalhada é a soma das intensidades espalhadas por todas as partículas individualmente. De acordo com as equações 1.3 e 1.4:

$$I(q) = I_o (\rho - \rho_o)^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \int_0^\infty \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 D(R) dR \quad (1.5)$$

onde $D(R)dR$ é uma função que indica o número de partículas com raio entre R e $R+dR$. Resolvendo a equação 1.5 numericamente a partir dos dados experimentais pode-se determinar o diâmetro médio das NPs [13]. Na prática, as partículas não têm densidade eletrônica uniforme, cada átomo produz uma modulação local que introduz uma atenuação no espectro de espalhamento [3].

O diâmetro médio (d_m) das NPs e a dispersão em tamanhos (σ) modificam a curva de espalhamento resultante. Algumas simulações de NPs com d_m e σ variados foram feitas para verificarmos como esses parâmetros afetam as medidas experimentais. A Figura 1.5 (a) mostra as curvas de espalhamento simuladas para NPs esféricas com 3,0 e 5,0 nm de diâmetro (monodispersas). O aumento do tamanho da partícula desloca o primeiro mínimo para valores menores de q . Na Figura 1.5 (b) são mostrados os

espalhamentos de NPs esféricas considerando uma dispersão de tamanhos gaussiana de 0, 10 e 30 % e d_m igual a 5,0 nm. Quanto menor o σ da amostra mais definidas são as oscilações da curva de espalhamento. A função gaussiana é definida como:

$$N(R)dR = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R_m} \exp\left[-\frac{(R - R_m)^2}{2(\sigma R_m)^2}\right] dR \quad (1.6)$$

onde N é o número de NPs com tamanho R e R_m é o raio médio.

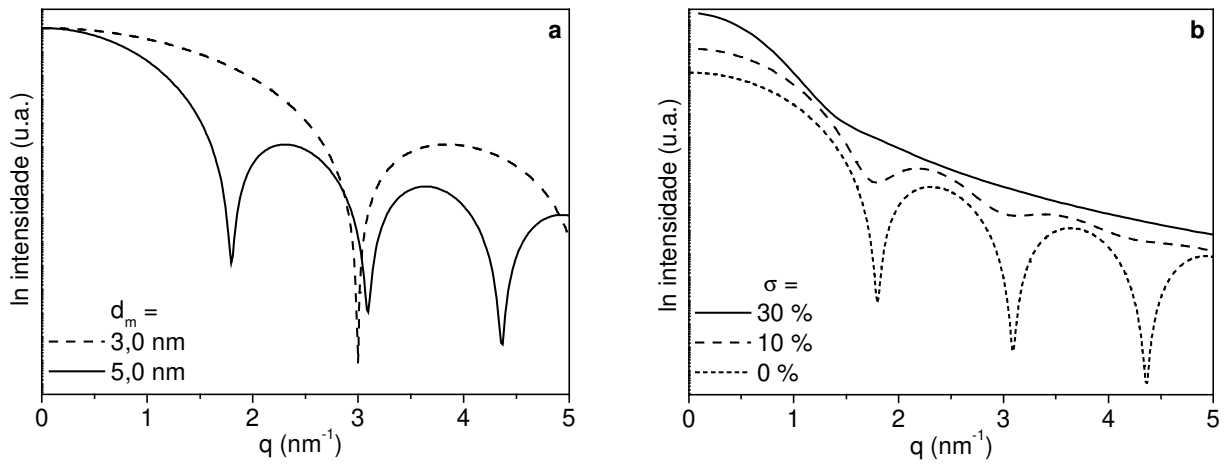


Figura 1.5: Curva de espalhamento simulada para NPs esféricas (a) com 3,0 e 5,0 nm de diâmetro e (b) com 5,0 nm de diâmetro e diferentes dispersões em tamanhos (para distribuições gaussianas).

Quando não há interação entre as partículas, pode-se estimar o seu raio de giro médio R_g , no limite em que q tende a zero. É a chamada aproximação de Guinier, em que o coeficiente angular da reta resultante do gráfico de $\ln I(q) \times q^2$ é igual a:

$$m = -\frac{R_g^2}{3} \quad (1.7)$$

Para partículas esféricas há uma relação direta entre R_g e o raio médio R_G (raio de Guinier), que é dada por:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R_G^2 \quad (1.8)$$

Através das equações (1.7) e (1.8) é possível obter uma estimativa do limite superior do diâmetro médio (d_G) das partículas na amostra de uma maneira bastante simples. A aproximação de Guinier é válida para sistemas formados por NPs num intervalo em que $R_g q_{max} < 1,2$ no caso de partículas esféricas [9].

Em regiões que correspondem a valores intermediários e grandes de q , pode-se definir o raio de Porod R_P através do gráfico de $I(q)q^4$ x q . Esse gráfico apresenta oscilações que estão relacionadas com a homogeneidade das amostras e nessa aproximação o primeiro máximo da curva, q_{max} , pode ser diretamente relacionado com raio médio das NPs [12]:

$$R_P = \frac{2,75}{q_{max}} \quad (1.9)$$

Com as análises de Porod e Guinier pode-se obter também uma estimativa de σ da amostra. A relação entre R_G , R_P e σ , para uma distribuição gaussiana, é dada por [12]:

$$\sigma \cong \sqrt{\ln\left(\frac{R_G}{R_P}\right)}/3,5 \quad (1.10)$$

Dessa maneira, através de uma análise simplificada, é possível obter uma estimativa do raio médio e dispersão das amostras. Entretanto, quanto maior for σ maior são os desvios, e a análise tem que ser feita com cuidado. A Figura 1.6 mostra o efeito de σ na estimativa de d_P e d_G ($d_i = 2R_i$) nas simulações apresentadas anteriormente. Vemos que um σ maior super-estima o raio médio da amostra.

As medidas de SAXS realizadas nesse trabalho foram feitas na linha de SAS do LNLS. O comprimento de onda do feixe usado foi $\lambda = 0,161$ nm e o intervalo das medidas foi $0,07 < 2\theta < 4,4$ °. As amostras foram medidas dispersas em tolueno, em diferentes concentrações para se ter o maior intervalo de informação possível. Foi

utilizado um porta-amostras para líquidos com janela de mica com $2 \times 30 \mu\text{m}$ [14]. O sistema foi selado para evitar a evaporação do solvente. Um pequeno volume de cada amostra (0,5 ml) foi suficiente para realizar as medidas.

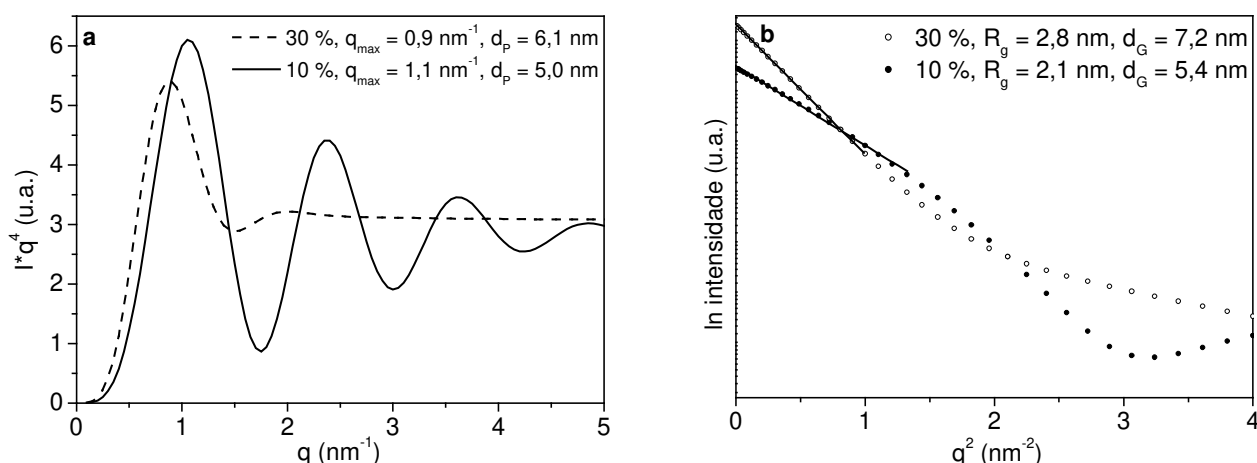


Figura 1.6: Gráficos de (a) Porod e (b) Guinier para NPs simuladas com 5,0 nm de diâmetro e dispersões gaussianas em tamanho igual a 10 e 30 %. ($d_p = 2R_p$, $d_G = 2R_G$)

Os experimentos de SAXS foram feitos como padrão: antes da medida de cada amostra mediu-se o espalhamento do parasita (solvente, fendas, janelas) para subtração de contribuições secundárias no espalhamento total [14]. A análise da curva de espalhamento foi realizada através das aproximações de Porod e Guinier, simulações de padrões de espalhamento de NPs esféricas com distribuições de tamanhos gaussianas e simulações utilizando o pacote computacional GNOM (ver apêndice A).

1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

HRTEM é uma técnica essencial no estudo da estrutura cristalina de NPs, que deve ser usada rotineiramente. A principal diferença para o modo TEM convencional é a resolução e o tipo de contraste que domina a formação da imagem. Em HRTEM, o principal processo de formação de contraste é a partir da diferença de fase que os elétrons do feixe sofrem ao passar pela amostra. Essa mudança na fase dos elétrons depende do tipo de átomo que está espalhando e o padrão de interferência depende da posição dos

átomos no material [8]. Pode-se entender esse processo de interação do feixe de elétrons considerando o potencial projetado da amostra.

A Figura 1.7 mostra o potencial projetado para um cristal e para um material amorfo. Se o cristal estiver orientado em relação ao feixe, o contraste resultante é bem definido e relacionado com as colunas atômicas. Num material amorfo ou num cristal desorientado, a variação do potencial projetado é muito pequena, equivalente à originada pela rugosidade do substrato.

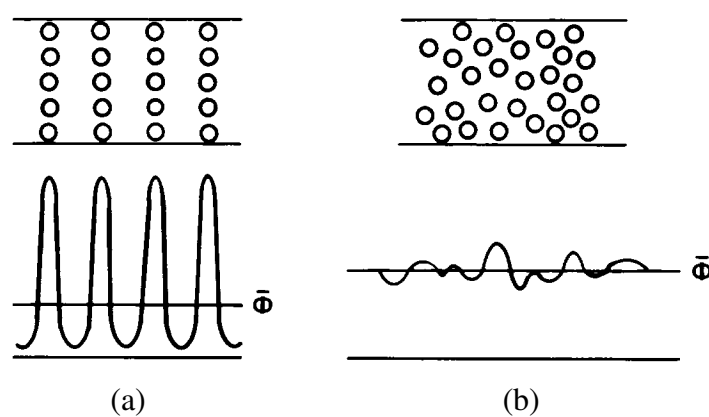


Figura 1.7: Potencial projetado para (a) um cristal orientado e (b) um material amorfo [15].

Só é possível determinar o arranjo atômico de NPs que estão bem orientadas com relação ao feixe de elétrons. Isso acontece aleatoriamente, uma vez que não há como controlar a orientação das NPs no momento da deposição da amostra no substrato de carbono amorfo. É fundamental, portanto, observar várias regiões da grade de microscopia e tentar registrar o maior número de NPs orientadas. A Figura 1.7 mostra imagens de HRTEM e representações gráficas de NPs de Ag orientada, parcialmente orientada e desorientada com relação ao feixe de elétrons.

Enquanto as NPs estão sendo observadas no microscópio de transmissão no modo de alta resolução é comum que elas se movimentem consideravelmente e até mesmo se reestruturam. Nesses casos, em que há efeitos de interação entre as NPs e o feixe de elétrons, é necessário irradiar a região com um feixe de baixa intensidade e trabalhar rápido. Além dessas interações, a degradação do material pode acontecer quando as amostras são formadas por átomos muito leves. As imagens de HRTEM foram obtidas

num microscópio eletrônico de transmissão com resolução de 0,17 nm (JEM-300kV do LME/LNLS).

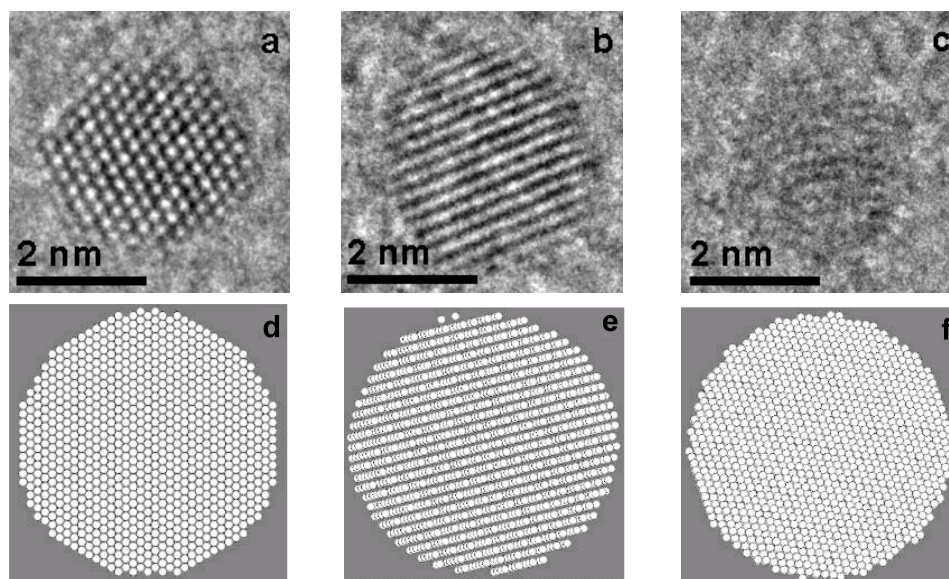


Figura 1.8: Imagem de HRTEM de uma NP de Ag: (a) orientada, (b) parcialmente orientada, (c) desorientada; visualização gráfica de uma NP: (d) orientada, (e) parcialmente orientada, (f) desorientada com relação ao feixe de elétrons.

A principal limitação da HRTEM está no fato de que apenas uma pequena população das NPs pode ser analisada (ver Figura 1.8). A fim de realizar um estudo completo sobre a caracterização estrutural de NPs de Ag e Au utilizou-se a técnica de XRD, que dá uma medida estatística das diferentes estruturas presentes numa amostra.

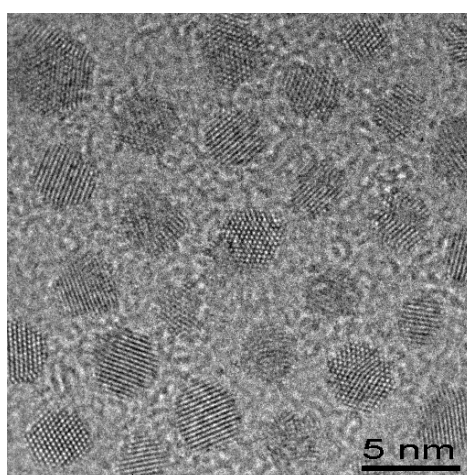


Figura 1.9: Imagem de HRTEM de NPs de Ag. Note que as NPs estão aleatoriamente orientadas com relação ao feixe de elétrons.

1.2.4 Difração de Raios X (XRD)

Para que o fenômeno da difração ocorra é necessário que a lei de reflexão de Bragg seja satisfeita, ou seja, que a diferença de fase entre duas ondas corresponda a uma interferência construtiva igual a:

$$n\lambda = 2L\sin\theta \quad (1.11)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento da onda incidente, L a distância entre dois planos atômicos e 2θ o ângulo de espalhamento [16]. Nas medidas de XRD a intensidade difratada é dada em função do vetor de espalhamento, agora definido como [16]:

$$|\vec{s}| = 2 \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (1.12)$$

A condição de Bragg pode ser deduzida com o auxílio da Figura 1.10:

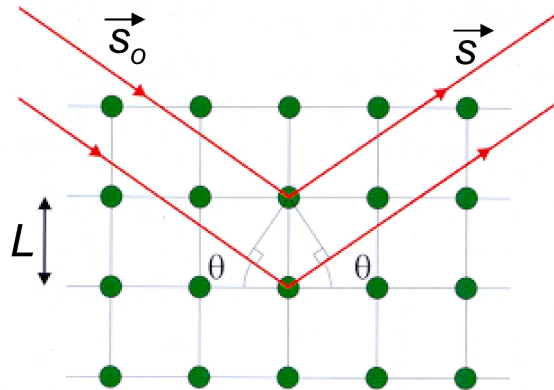


Figura 1.10: Exemplo de uma rede quadrada bidimensional mostrando os vetores de onda incidente $\vec{s}_o$ e espalhado $\vec{s}$, a distância entre os planos atômicos L e o ângulo de espalhamento 2θ [16].

A XRD é amplamente utilizada no estudo de estruturas cristalográficas em escala macroscópica. Através dela, é possível determinar a estrutura correspondente a um certo material, os domínios cristalinos e as fases presentes. Entretanto, na caracterização de nanoestruturas a interpretação dos difratogramas é mais complicada.

O número finito de planos cristalinos resulta num alargamento dos picos de difração, além de uma superposição dos mesmos. Quanto menor for o número de planos atômicos no espaço real, maior será o truncamento no espaço recíproco e, conseqüentemente, mais largo será o pico correspondente à direção dos átomos que estão espalhando. Por causa do número restrito de planos, a deslocalização e superposição dos picos faz com que suas posições e formas variem com o tamanho das NPs, o que dificulta a interpretação dos difratogramas. Uma NP (FCC) com 5,1 nm de diâmetro, por exemplo, tem apenas 22 planos atômicos na direção (111). A presença de mais de um tipo de estrutura complica ainda mais a análise.

Outra conseqüência do número limitado de planos atômicos é a baixa intensidade difratada. Durante os experimentos, é essencial que o feixe esteja bem alinhado e incidindo na maior região possível da amostra para que se obtenha uma boa relação sinal/ruído. Como a intensidade difratada é proporcional ao quadrado do número atômico Z é de se esperar que as amostras de Au ($Z = 79$) apresentem um sinal mais intenso do que as de Ag ($Z = 47$) [17].

As medidas de XRD foram feitas:

1. No Laboratório de Cristalografia Aplicada e Difração de Raios X (IFGW-UNICAMP): Rikagu X Ray Diffractometer Rint 2100, $\lambda = 0,154$ nm, $E = 8,0$ keV, $T = 30$ kV, $I = 20$ mA;
2. No Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (IFGW-UNICAMP): Philips PW3830 X Ray Generator, $\lambda = 0,154$ nm, $E = 8,0$ keV, $T = 40$ kV, $I = 30$ mA;
3. Na linha XRD1 do LNLS: $\lambda = 0,106$ nm, $E = 11,7$ keV;
4. No difrattômetro do LNLS: montagem experimental, $\lambda = 0,154$ nm, $E = 8,0$ keV, $T = 40$ kV, $I = 30$ mA.

Usando radiação síncrotron nas medidas de XRD pode-se variar a energia da radiação incidente. A energia usada nas medidas (na linha XRD1 do LNLS) foi 11,7 keV, pois maior energia permite coletar maior número de reflexões na mesma faixa angular. Outra vantagem de usar radiação síncrotron é o menor tempo de aquisição (cerca de 15 vezes menor).

Como o padrão de difração depende fortemente do tamanho e da estrutura, foram feitas simulações dos padrões de difração de partículas modelo, como FCC, DEC, ICO e

FCC com planos de defeito, para comparar com os dados experimentais obtidos por XRD.

1.2.5 Simulação computacional dos padrões de difração

A análise qualitativa dos dados de simulação é feita comparando os difratogramas experimentais com os teóricos. O padrão de difração de partículas aleatoriamente orientadas pode ser calculado pela fórmula de Debye, que considera a interferência dos pares de átomos. A partir do arranjo atômico da partícula é possível obter o padrão de difração da interferência resultante. A intensidade espalhada pela partícula por unidade de ângulo sólido $I(s)$ é dada pela seguinte equação:

$$I(s) = I_o N f^2(s) \left(1 + \frac{D}{N} \sum_{m \neq n}^N \frac{\sin(2\pi s x_{mn})}{2\pi s x_{mn}} \right) \quad (1.13)$$

onde I_o é a intensidade incidente, N é o número de átomos, $f^2(s)$ é o fator de espalhamento atômico, D é o fator Debye-Waller e x_{mn} é a distância entre dois átomos quaisquer m e n [18, 19].

O fator Debye-Waller, que está relacionado à desordem estrutural do cristal (devido a vibrações térmicas, por exemplo), induz uma atenuação nos picos de difração [18]. Nas simulações apresentadas D será sempre igual a 1. A equação 1.13 assume ainda que as partículas são uniformes e estão aleatoriamente orientadas com relação ao feixe incidente.

O fator de espalhamento atômico é definido como:

$$f(s) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left[-b_i \left(\frac{s}{2} \right)^2 \right] + c \quad (1.14)$$

onde a_i , b_i e c são coeficientes usados nas aproximações analíticas de f que dependem do metal. Seus valores podem ser facilmente encontrados em tabelas internacionais de

cristalografia (Ag: $a_1 = 19.28$, $b_1 = 0.64$, $a_2 = 16.69$, $b_2 = 7.47$, $a_3 = 4.80$, $b_3 = 24.66$, $a_4 = 1.05$, $b_4 = 99.82$, $c = 5.18$; Au: $a_1 = 16.88$, $b_1 = 0.46$, $a_2 = 18.59$, $b_2 = 8.62$, $a_3 = 25.56$, $b_3 = 1.48$, $a_4 = 5.86$, $b_4 = 36.39$, $c = 12.07$) [20].

As simulações computacionais dos padrões de difração foram feitas usando um programa em linguagem C++. Essa parte do trabalho foi desenvolvida em colaboração com o Dr. Varlei Rodrigues, pós-doutorando do LME/LNLS durante 2002.

Nas Figuras 1.11 – 1.13 são mostradas algumas simulações para partículas com simetria FCC, DEC e ICO com tamanhos diferentes (intensidades normalizadas pelo máximo). Nos gráficos, as linhas pontilhadas indicam as posições dos picos para a simetria FCC. Algumas características típicas do padrão de difração de partículas com um número finito de planos atômicos podem ser vistas nas Figuras a seguir. Há um alargamento e sobreposição significativa dos picos. Em alguns casos, nem todos os picos associados a uma determinada estrutura podem ser resolvidos. Os mínimos entre os picos de difração ficam melhor definidos à medida que o número de planos cristalinos aumenta.

Os padrões de difração das simetrias FCC e DEC são parecidos para NPs muito pequenas ($< 3,0$ nm). No entanto, com aumento do número de planos cristalinos, a intensidade relativa entre as reflexões (111) e (200) muda significativamente. Diferenças nas evoluções das reflexões (220), (311), (331) e (420) também são observadas. O padrão de difração para estruturas com simetria ICO é bem distinto e sua análise é complexa.

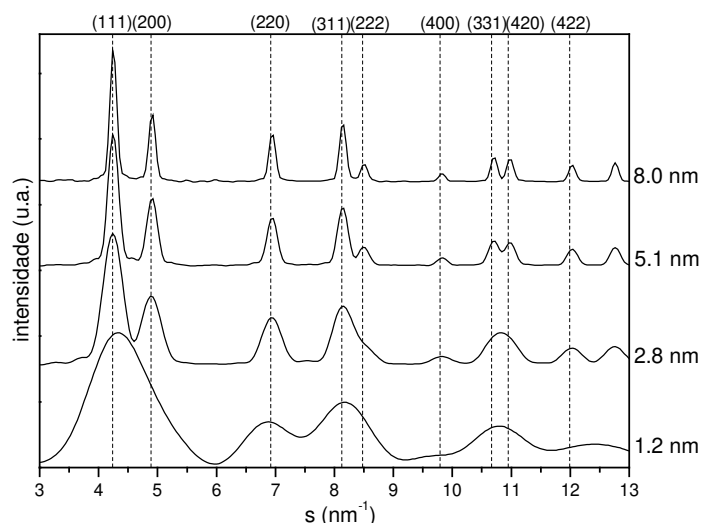


Figura 1.11: Difratogramas simulados para NPs de Ag FCC com tamanhos diferentes.

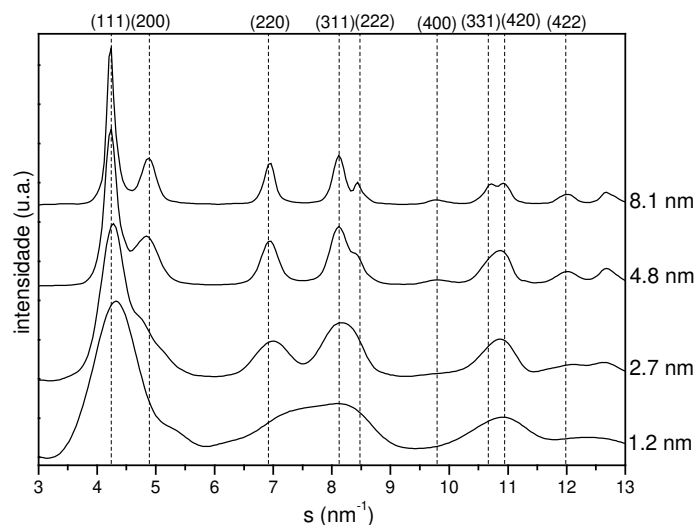


Figura 1.12: Difrátogramas simulados para NPs de Ag DEC com tamanhos diferentes. O tamanho equivalente indicado corresponde a uma esfera com o mesmo número de átomos.

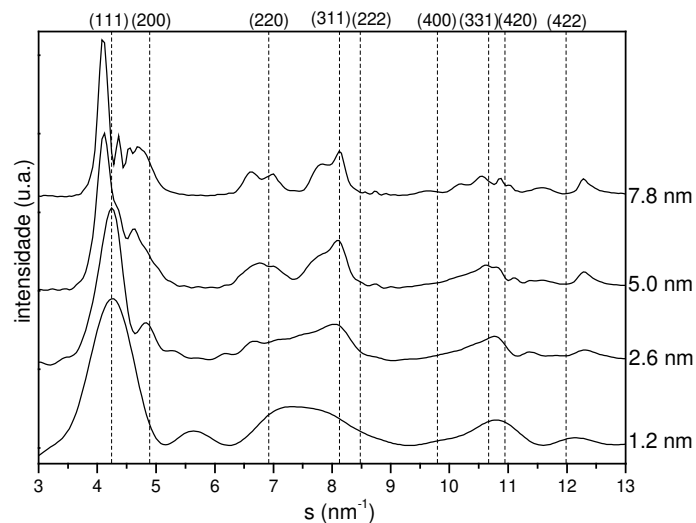


Figura 1.13: Difrátogramas simulados para NPs de Ag ICO com tamanhos diferentes.

Uma maneira simples e geralmente usada para estimar o diâmetro médio de partículas é usando a fórmula de Scherrer, que relaciona a largura-a-meia-altura de um pico de difração com o tamanho na direção correspondente (para NPs esféricas é igual ao diâmetro) [21, 22]:

$$\Delta_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{D_{ef} \cos \theta_{hkl}} \quad (1.15)$$

onde Δ_{hkl} é a largura do pico a meia altura, λ é o comprimento da onda incidente, D_{ef} é o diâmetro calculado e $2\theta_{hkl}$ o ângulo de espalhamento na direção correspondente ao pico. Através da equação 1.15 é possível estimar o diâmetro médio de uma NP. No entanto, quando existe uma distribuição de estruturas essa análise é apenas uma estimativa.

Os valores de D_{ef} calculados pela fórmula de Scherrer para as simetrias e tamanhos correspondentes aos padrões de difração das Figuras 1.11 - 1.12 são apresentados na Tabela 1.2.

FCC		DEC	
d (nm)	D_{ef} (nm)	d (nm)	D_{ef} (nm)
1,2	1,1	1,2	1,3
2,8	2,8	2,7	2,6
5,1	5,3	4,8	4,0
8,0	8,0	8,1	5,8

Tabela 1.2: Comparação entre os valores dos diâmetros de NPs simuladas (com diferentes tamanhos e simetrias) e os calculados pela fórmula de Scherrer.

Para simetrias como DEC a fórmula de Scherrer se torna bastante limitada, para ICO é dificilmente aplicada devido à grande variação dos picos com o tamanho da partícula. Nesses casos, o erro no cálculo pode ser muito grande. A fórmula de Scherrer deve ser usada com cuidado onde exista distribuição de estruturas, como no caso de metais nobres.

Além das comparações qualitativas entre os padrões de difração teóricos e experimentais, uma análise quantitativa pode ser feita através de um ajuste usando um conjunto de difratogramas teóricos, considerando diferentes tamanhos e estruturas-modelo (FCC, DEC e ICO). É importante salientar que este tipo de análise é bastante complexa e envolve métodos de minimização robustos, não tendo sido realizado nesse trabalho [18].

-
- [1] S. Ino. *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 346 (1966).
- [2] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801 (1994).
- [3] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [5] L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, M. P. Pileni. *Adv. Mater.* **8**, 1018 (1996).
- [6] A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni. *Chem. Mater.* **9**, 950 (1997).
- [7] D. Zanchet, M. S. Moreno, D. Ugarte. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5277 (1999).
- [8] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: a text book for material science*, Plenum Press, New York (1994).
- [9] A. Guinier, G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, New York (1955).
- [10] G. Kellermann. *Nanoagregados em matrizes Vítreas*. Tese de doutorado. IFGW-UNICAMP (2003).
- [11] H. Mattoussi, A. Cumming, C. B. Murray, M. G. Bawendi, R. Ober. *J. Chem. Phys.* **105**, 9890 (1996).
- [12] H. Mattoussi, A. Cumming, C. B. Murray, M. G. Bawendi, R. Ober. *Phys. Rev. B.* **58**, 7850 (1998).
- [13] O Glatter, O Kratky. *Small Angle X Ray Scattering*. Academic, London (1982).
- [14] I. L. Torriani. Notas do mini-curso *Introdução à Técnica de Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo*. LNLS (2002).
- [15] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. Oxford University Press, New York (1992).
- [16] J. Als-Nielsen, D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, Chichester (2001).
- [17] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 77th Ed. CRC Press, (1996).
- [18] B. D. Hall. *J. Appl. Phys.* **87**, 1666 (2000).
- [19] B. D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte. *J. Appl. Cryst.* **33**, 1335 (2000).

-
- [20] *International Tables for Crystallography*, edited by A. J. C. Wilson. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1992).
- [21] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover, New York (1994).
- [22] D. Zanchet. *Nanopartículas de Ouro Coloidais: Estudo de Modificações Estruturais e Formação de Super-cristais Auto-Organizados*. Tese de Doutorado. IFGW-UNICAMP (1999).

Capítulo 2

Obtenção das Amostras

2.1 Preparação das amostras

Nesta sessão é descrito o procedimento da preparação das amostras em detalhe e as diferenças entre as sínteses de NPs de Ag e Au. Foram preparadas 3 séries de amostras variando a temperatura da síntese e o tipo de ligante:

Série 1: diferentes temperaturas. Foram sintetizadas amostras de Ag e Au a temperatura ambiente (TA) e 80°C. Nas sínteses das amostras Ag-TA e Ag-80°C: AgNO₃ (15 ml de água, 0,4 mmols), N(C₈H₁₇)₄Br (40,5 ml de tolueno, 2,0 mmols), C₁₂H₂₅SH (0,2 mmols), NaBH₄ (12,5 ml de água, 1,6 mmols). Nas sínteses das amostras Au-TA e

Au-80°C: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15,0 ml de água deionizada, 0,4 mmols), $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ (40,5 ml de tolueno, 2,0 mmols), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ (0,2 mmols), NaBH_4 (12,5 ml de água, 5,0 mmols).

Série 2: Ag com diferentes ligantes. Todas as sínteses de NPs de Ag foram feitas à 80°C. Foram usadas as mesmas concentrações molares que nas sínteses de Ag da série 1. As amostras serão identificadas de acordo com o ligante correspondente à amostra: Ag- C_{16} (hexadecanotiol), Ag- NH_2 (dodecilamina), Ag-Ph (óxido de trioctilfosfina).

Série 3: Au com diferentes ligantes. Todas as sínteses de NPs de Au foram feitas à 80°C. Foram usadas as mesmas concentrações molares que nas sínteses de Au da série 1. As amostras serão identificadas de acordo com o ligante correspondente à amostra: Au- C_6 (hexanotiol), Au- C_{16} (hexadecanotiol), Au- NH_2 (dodecilamina).

As sínteses coloidais foram feitas sob agitação constante e temperatura controlada. As sínteses das NPs de Au a 80°C e de Ag foram realizadas em atmosfera inerte. À solução aquosa do precursor metálico (nitrato de prata - AgNO_3 ou ácido tetracloroáurico trihidratado - $\text{HCl}_4\text{Au} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) adicionou-se o agente de transferência de fase $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ (brometo de tetraoctilamônio - TOA) dissolvido em tolueno (solvente orgânico). Duas fases com polaridades distintas se formaram: uma aquosa (incolor) e outra orgânica (com coloração alaranjada no caso do Au e incolor, translúcida para a Ag). A função do TOA é transferir os íons (Ag^+ ou AuCl_4^-) da fase aquosa para a fase orgânica. Antes de adicionar o TOA foi preciso dissolvê-lo completamente em tolueno, o que demorou alguns minutos.

Após 5 minutos adicionou-se o ligante (dodecanotiol na série 1) que, além de evitar a aglomeração das NPs, controla seu crescimento. O dodecanotiol foi diluído em menos de 1,0 ml de tolueno para facilitar a manipulação. A solução orgânica ficou translúcida e esbranquiçada nos dois casos. Passados 2 minutos, sob agitação vigorosa, adicionou-se o agente redutor (NaBH_4) o mais rápido possível (solução aquosa, incolor, preparada minutos antes de ser usada para não comprometer sua eficiência). A função do NaBH_4 é reduzir os íons Ag^+ e Au^{3+} para Ag e Au metálico, respectivamente. A fase orgânica mudou rapidamente para marrom. Dependendo do ligante a tonalidade do

marrom variou um pouco, o que está relacionado com o tamanho das NPs. Houve uma forte liberação de H_2 , indicando a redução do metal. Após 3 horas a reação foi interrompida.

No caso do Au, uma vez que a reação terminou o produto da síntese foi tratado em atmosfera ambiente. À fase orgânica (contendo as NPs) foi adicionado 150 ml de etanol (não solvente) para que as partículas se depositassem no fundo do balão. A suspensão foi mantida num congelador comum ($T \cong -18^\circ\text{C}$) até o dia seguinte. A amostra foi filtrada a vácuo e lavada com alguns mililitros de etanol. Foi necessário usar uma membrana polimérica para filtrar a suspensão. As amostras foram armazenadas no congelador de uma caixa seca (aproximadamente -25°C) e se mostraram estáveis por vários meses.

Como a Ag é facilmente oxidável, o tratamento pós-síntese foi feito em atmosfera inerte para garantir maior estabilidade das amostras. A fase aquosa foi removida ainda no balão de reação. Em seguida foram adicionados 30 ml de etanol. Com o auxílio de uma seringa a suspensão foi transferida para tubos de vidro purgados e centrifugada à 2500 *rcf* por 5 minutos. A mistura dos solventes foi removida dos vidros, a amostra (decantada) foi secada e, finalmente, redissolvida em alguns mililitros de tolueno. As suspensões foram mantidas num congelador comum (-18°C), em solução.

Vários cuidados são importantes para se alcançar amostras de boa qualidade. Um ponto importante, principalmente no caso das NPs de Ag, foi o uso de atmosfera inerte durante a reação para evitar a oxidação da superfície das partículas. Uma linha de vácuo/gás inerte pode ser usada para inicialmente purgar o sistema e mantê-lo num ambiente inerte durante toda a reação. A linha de vácuo/gás inerte é composta por duas tubulações (uma com vácuo e outra com um fluxo contínuo de argônio) conectadas por uma válvula. Dessa forma, é possível alternar a atmosfera do balão de reação de acordo com o caminho da válvula que está aberto. Os reagentes foram adicionados com seringas (de vidro quando a solução era orgânica). Em particular, na adição do NaBH_4 foi usada uma seringa com agulha de calibre grosso (tipo BD 40x12, 18G1 $\frac{1}{2}$), que permitiu uma adição mais rápida. Nas sínteses a altas temperaturas foi utilizado um termopar ligado a uma manta aquecedora para controlar a temperatura da reação.

Como o $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é extremamente higroscópico e o AgNO_3 é fotossensível e sujeito à oxidação, eles foram armazenados em uma caixa seca sob atmosfera de argônio controlada (aproximadamente 1-2 ppm de O_2 e H_2O).

É importante lembrar que ao variar um parâmetro de síntese (temperatura, ligante) todos os outros (controláveis) foram mantidos constantes, para verificar o efeito desse na formação das NPs.

2.2 Resultados de TEM e SAXS

Para determinar o diâmetro médio (d_m) das NPs computamos o diâmetro de 300-500 partículas através das imagens de TEM e montamos os histogramas correspondentes. A dispersão de tamanhos (σ) é definida como o desvio padrão de d_m . Na Figura 2.1 são mostradas as imagens de TEM e os histogramas para a primeira série de amostras (Ag-TA, Ag-80°C, Au-TA e Au-80°C).

Como mencionado anteriormente, é importante corroborar os resultados de TEM com SAXS para verificar a representatividade dos resultados obtidos pela primeira técnica. As curvas de espalhamento para as amostras Ag-TA, Ag-80°C, Au-TA e Au-80°C são mostradas na Figura 2.2.

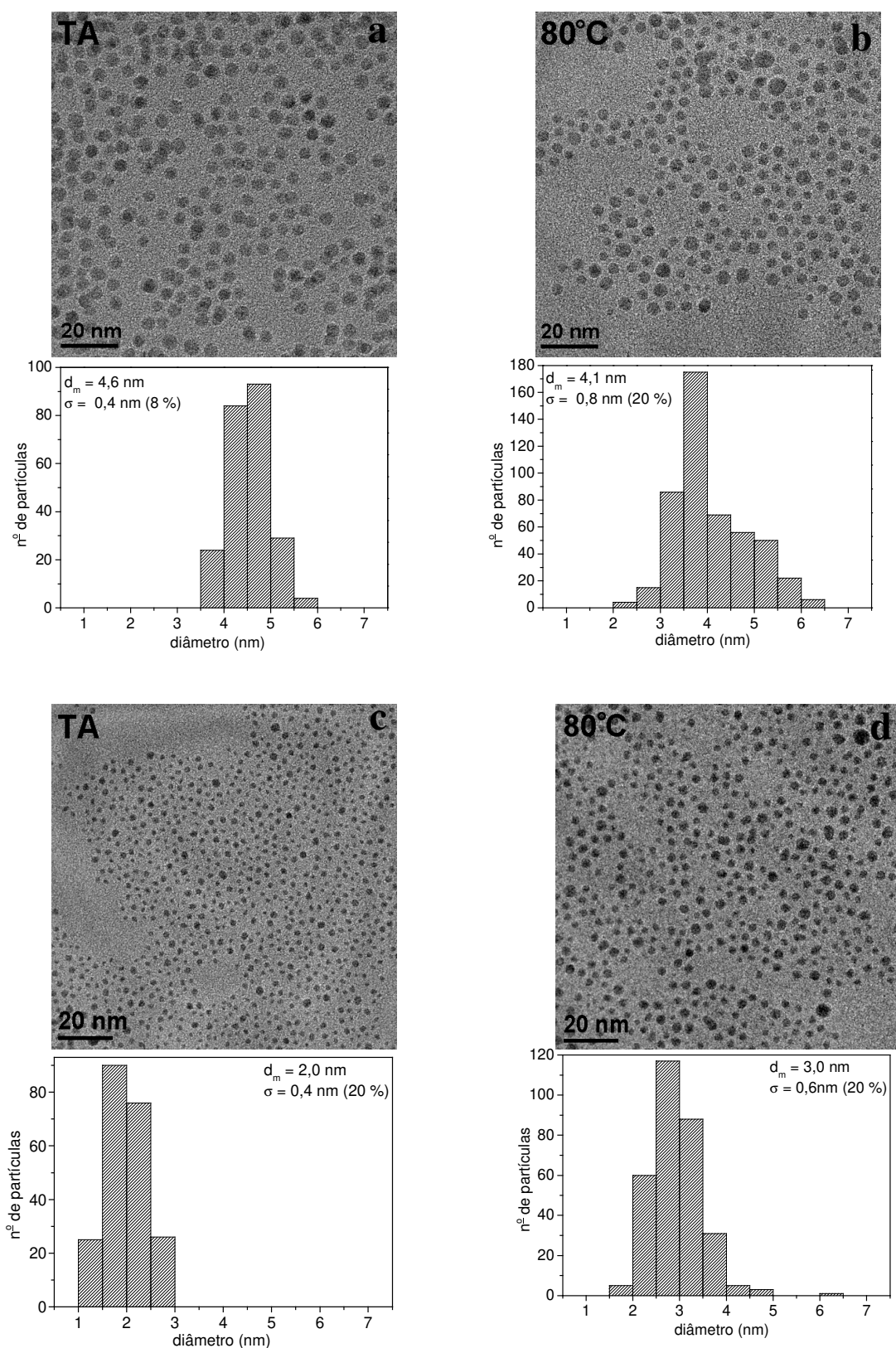


Figura 2.1: Imagens de TEM e os correspondentes histogramas de tamanhos para (a) Ag-TA, (b) Ag-80°C, (c) Au-TA e (d) Au-80°C.

Nas Figuras 2.2 (a) e (b), os mínimos em aproximadamente $2,2$ e $2,5 \text{ nm}^{-1}$ de Ag-TA e Ag- 80°C mostram que a primeira amostra tem um d_m maior do que a segunda. Nos gráficos das NPs de Au (Figuras 2.2 (c) e (d)), o fato de nenhuma oscilação ser identificada até $4,0 \text{ nm}^{-1}$ mostra que as amostras são essencialmente formadas por partículas muito pequenas (menor que $3,5 \text{ nm}$). Na Figura 2.2 (d) a informação útil é limitada (até $2,5 \text{ nm}^{-1}$) por causa da baixa relação sinal/ruído da medida. Comparando as curvas de espalhamento das amostras de Ag e Au observamos que as NPs de Ag são significativamente maiores do que as de Au, de acordo com resultados obtidos por TEM.

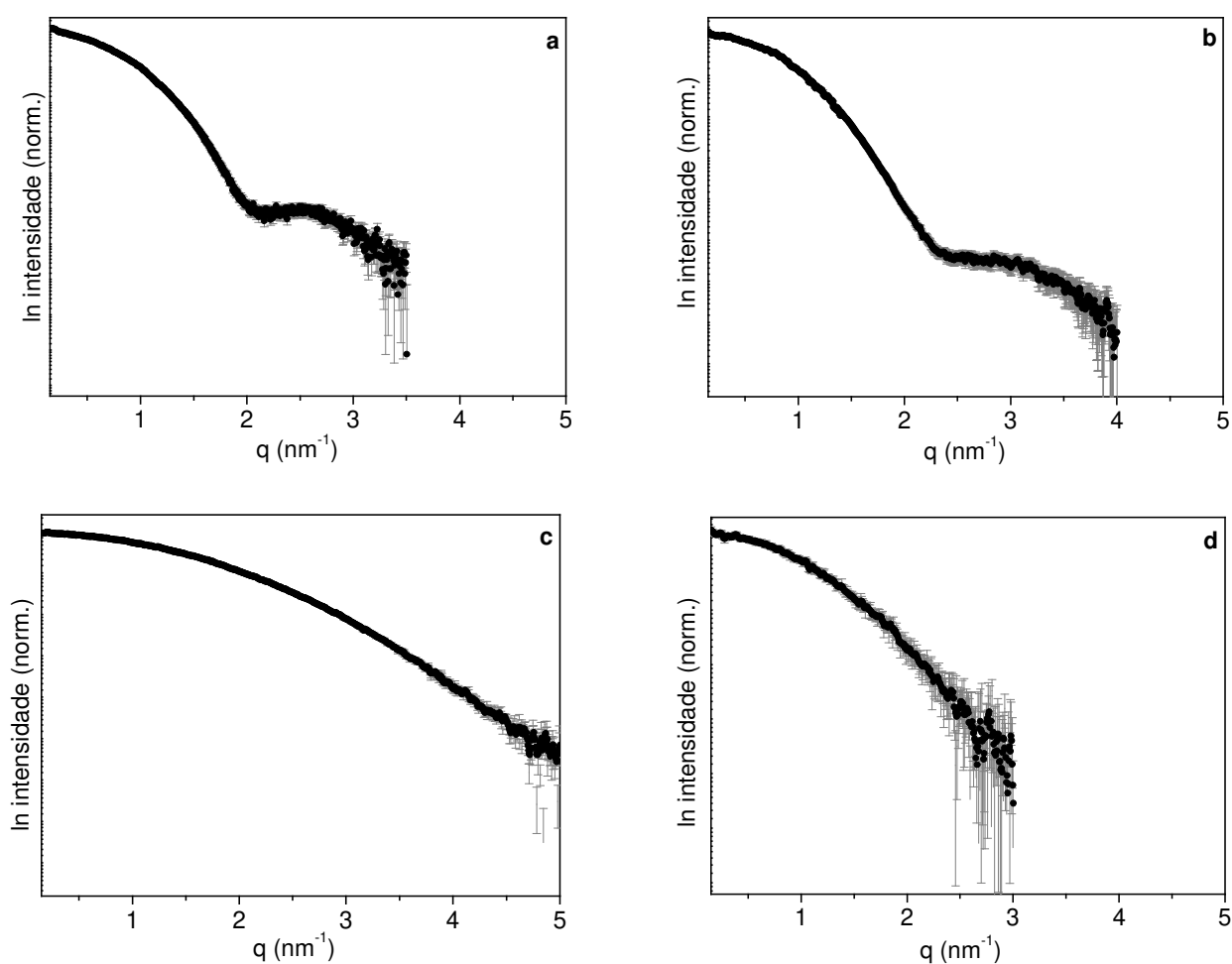


Figura 2.2: Curvas de espalhamento para (a) Ag-TA, (b) Ag- 80°C , (c) Au-TA e (d) Au- 80°C .

Nas Figuras 2.3 e 2.4 são mostrados os gráficos de Porod e Guinier das amostras Ag-TA, Ag-80°C, Au-TA e Au-80°C e os valores estimados para d_p e d_G .

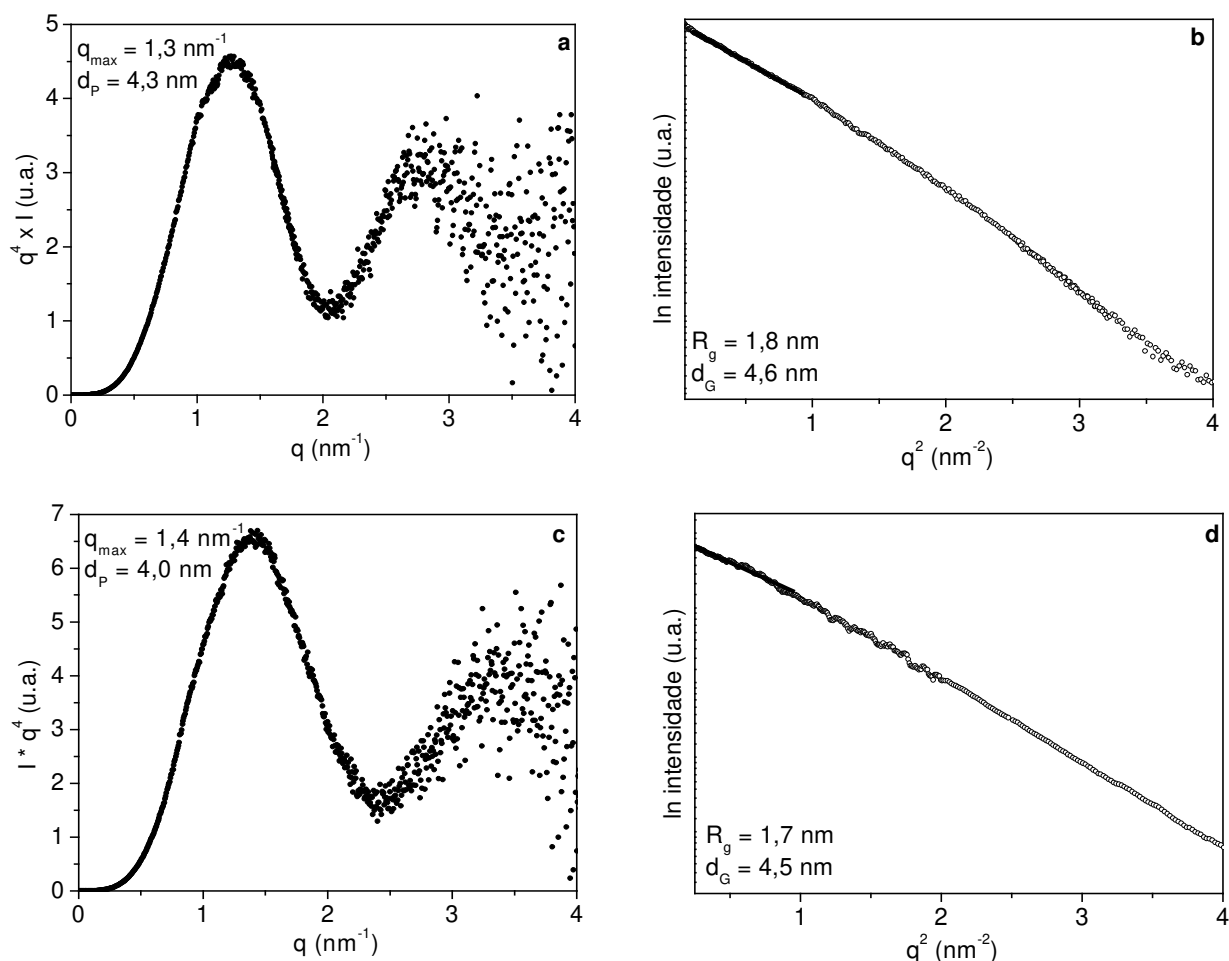


Figura 2.3: Gráficos de (a) Porod (b) Guinier para Ag-TA e (c) Porod e (d) Guinier para Ag-80°C.

As oscilações das curvas de Porod mostradas nas Figuras 2.3 (a) e (b) confirmam a boa homogeneidade das amostras de Ag. De acordo com as aproximações de Porod e Guinier os intervalos dos diâmetros das NPs que compõem as amostras Ag-TA e Ag-80°C são: 4,3 – 4,6 ($\sigma_{\text{Ag-TA}} = 14 \%$) e 4,0 – 4,5 nm ($\sigma_{\text{Ag-80°C}} = 18 \%$), respectivamente.

Através dos gráficos de Porod e Guinier da Figura 2.4, o intervalo de d_p - d_G e o σ obtidos para as amostras Au-TA e Au-80°C foram 1,9 - 2,1 ($\sigma_{\text{Au-TA}} = 17 \%$) e 3,0 - 3,3 nm ($\sigma_{\text{Au-80°C}} = 17 \%$), respectivamente. O comprometimento da estatística na medida de Au-

80°C se propaga nas aproximações de Porod e Guinier, como mostram as curvas das Figuras 2.4 (c) e (d).

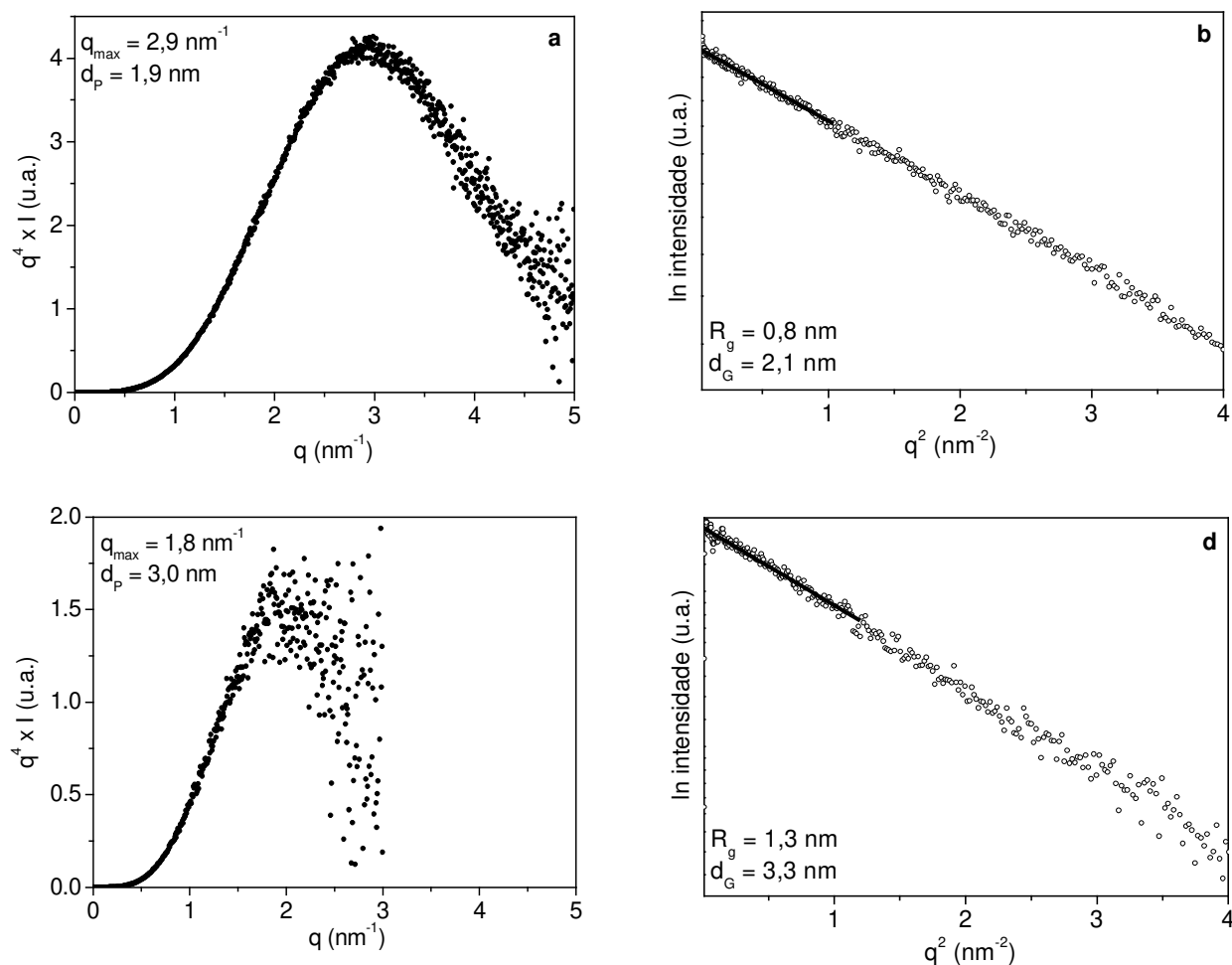


Figura 2.4: Gráficos de (a) Porod (b) Guinier para Au-TA e (c) Porod e (d) Guinier para Au-80°C.

A partir das estimativas dadas pelas aproximações de Porod e Guinier comparou-se as curvas experimentais com curvas simuladas para dispersões gaussianas de NPs esféricas. As simulações que mais se aproximam dos dados experimentais são apresentadas nas Figuras 2.5 (a) – (d). Também foram realizados ajustes compactes comerciais, como o GNOM (os resultados são apresentados no apêndice A).

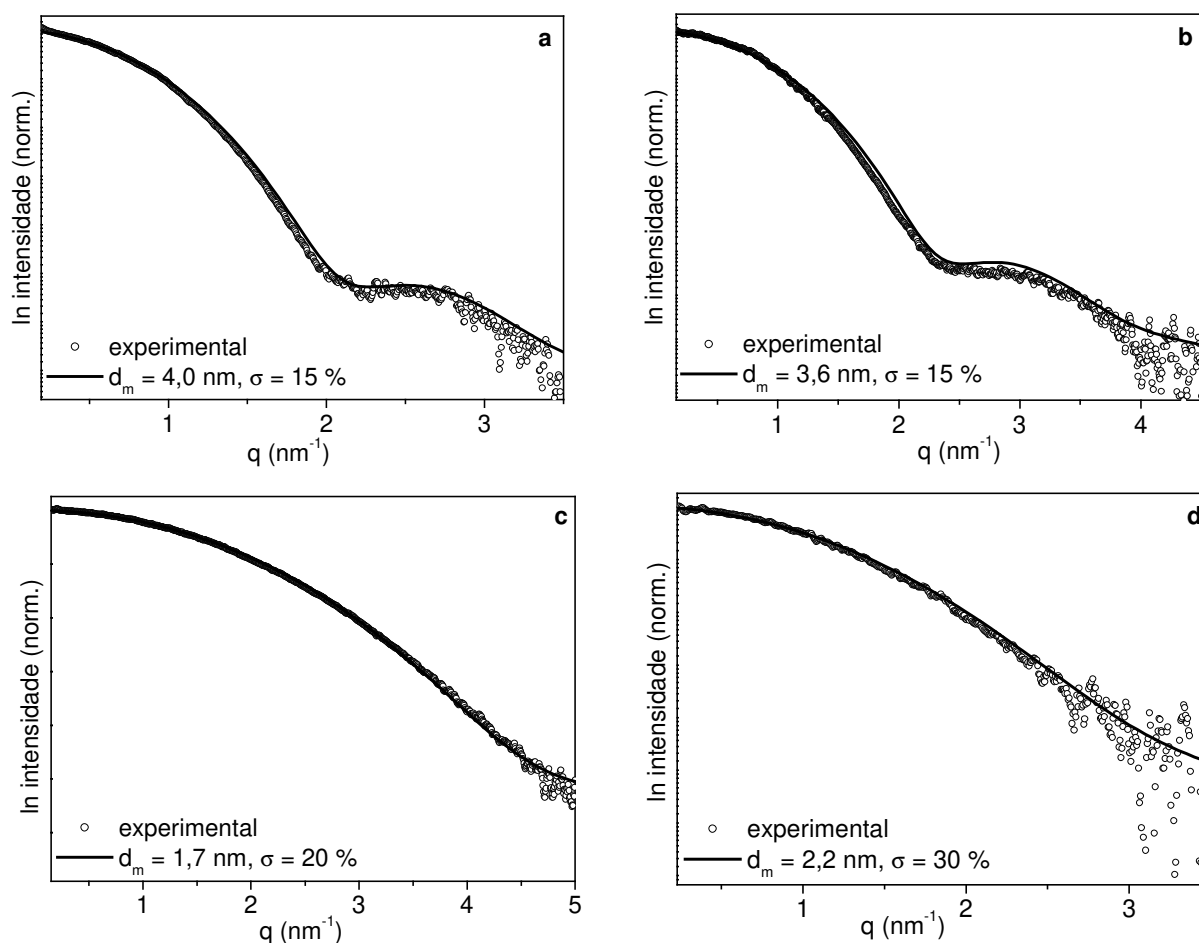


Figura 2.5: Comparação entre simulações das curvas de espalhamento usando distribuições gaussianas e os dados experimentais de (a) Ag-TA, (b) Ag-80°C, (c) Au-TA e (d) Au-80°C.

A tabela 2.1 sumariza os resultados obtidos por TEM e SAXS, as mesmas tendências são observadas: as NPs de Ag são maiores do que as de Au sintetizadas nas mesmas condições experimentais. Para Ag, o aumento da temperatura leva a uma pequena diminuição do tamanho médio, enquanto que no Au ocorre um aumento significativo. As larguras das distribuições também seguem as mesmas tendências, onde σ relativo é maior para as NPs de Au. As pequenas discrepâncias entre os valores de d_m obtidos por TEM e SAXS serão discutidas na sessão 2.3.

Amostra	TEM (nm)	σ_{TEM} (%)	SAXS (nm)	σ_{SAXS} (%)	d_p (nm)	d_G (nm)
Ag-TA	4,6 (3,5-6,0)	8	4,0	15	4,3	4,6
Ag-80°C	4,1 (2,0-6,5)	20	3,6	15	4,0	4,5
Au-TA	2,0 (1,0-3,0)	20	1,7	20	1,9	2,1
Au-80°C	3,0 (1,5-5,0)	20	2,2	30	3,0	3,3

Tabela 2.1: Comparação entre os d_m e σ obtidos por TEM e SAXS para as amostras da série 1. Os mínimos e máximos valores obtidos por TEM estão entre parênteses.

As amostras resultantes das sínteses usando ligantes diferentes (séries 2 e 3) foram analisadas apenas por TEM e os resultados foram menos satisfatórios. No caso da Ag, a amostra Ag-NH₂ apresentou a formação de NPs grandes (7,5 nm) com uma estreita distribuição de tamanhos ($\sigma = 9\%$), como mostra a Figura 2.6. Entretanto, o rendimento dessa síntese foi menor que 10 %. Na amostra Ag-C₁₆, por sua vez, houve a formação de vários aglomerados (Figura 2.7). No caso da Ag-Ph não houve formação de NPs de Ag, pois o metal precipitou completamente. No caso do Au, Au-C₆ e Au-C₁₆ apresentaram a formação de aglomerados (Figuras 2.8 e 2.9). Na amostra Au-NH₂ muitas das NPs formadas aparentaram estar coalescidas nas imagens de TEM, indicando pouca estabilidade da amostra. A adição de um excesso de dodecanotiol após a síntese, entretanto, ajudou a melhorar a sua estabilidade, evitando a coalescência das partículas nas grades de TEM (Figuras 2.10 (a) e (b)).

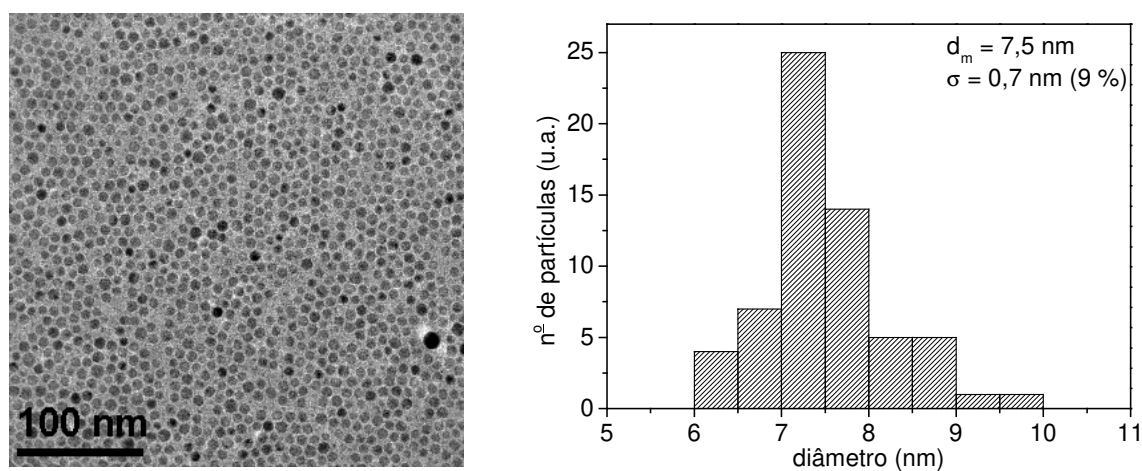
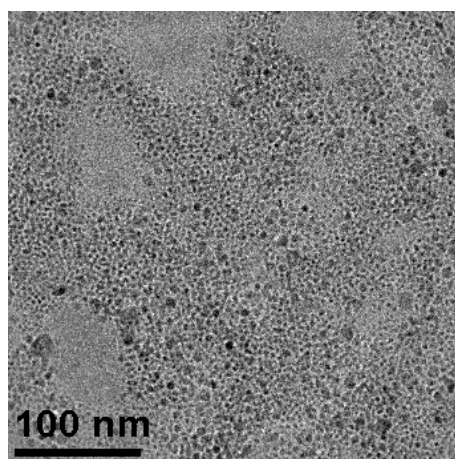
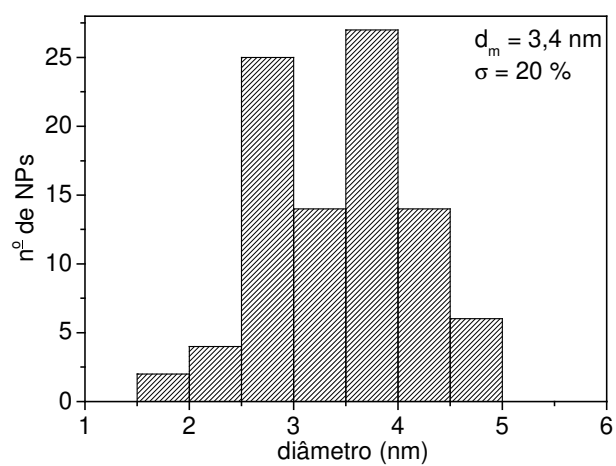
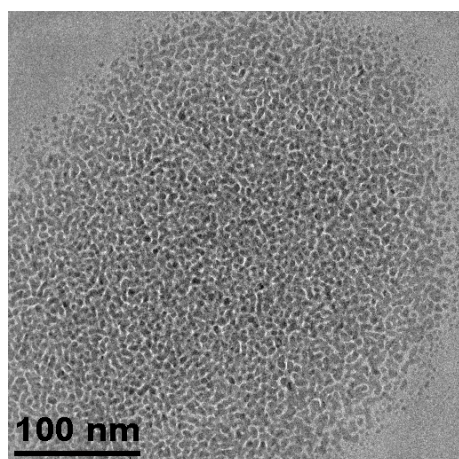
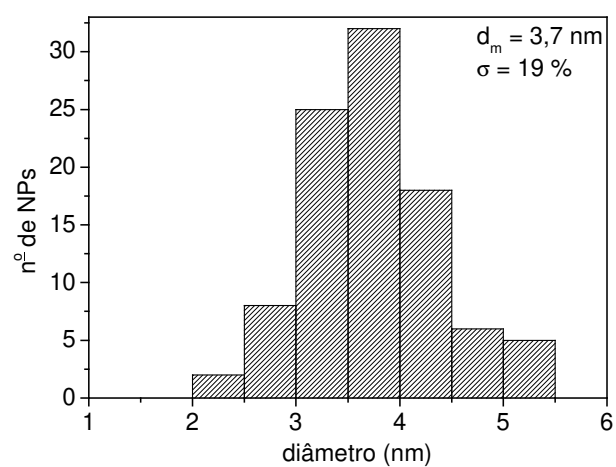
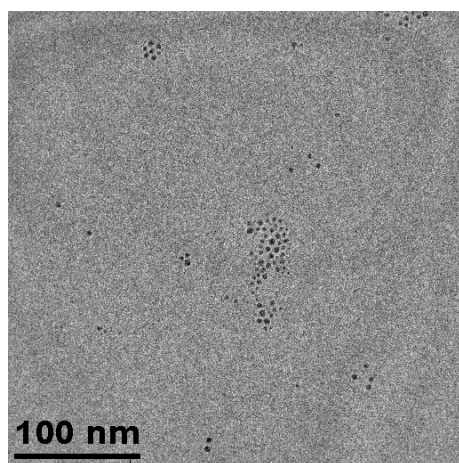


Figura 2.6: Imagem de TEM e o correspondente histograma da amostra Ag-NH₂.

Figura 2.7: Imagem de TEM da amostra Ag-C₁₆Figura 2.8: Imagem de TEM da amostra Au-C₆. O histograma foi construído com as imagens de NPs que ficam nas bordas das grandes ilhas.Figura 2.9: Imagem de TEM da amostra Au-C₁₆

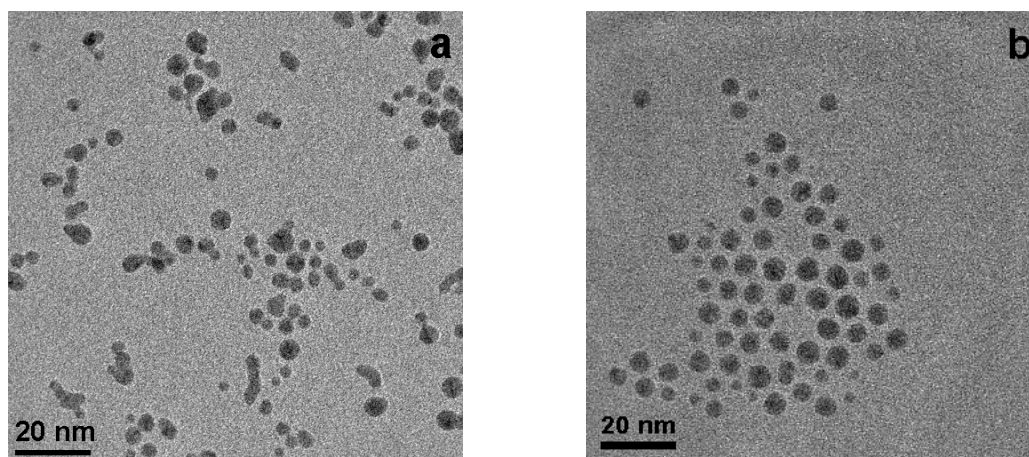


Figura 2.10: Imagem de TEM da amostra Au-NH₂ (a) sem e (b) com excesso de dodecanotiol.

2.3 Comparação detalhada entre TEM e SAXS

De acordo com a tabela 2.1, os resultados de TEM e SAXS mostraram as mesmas tendências, mas algumas discrepâncias existem. Em particular, TEM mostra um d_m um pouco superior ao de SAXS. Algumas possíveis razões para interpretar esses resultados estão relacionadas às análises das informações obtidas pelas duas técnicas. Considerando TEM, vários cuidados têm que ser tomados na elaboração do histograma, como a escolha de imagens representativas e contagem de todas as NPs. É mais difícil definir a borda de NPs muito pequenas ($< 1,0$ nm), principalmente no caso da Ag, devido ao menor contraste. Dessa forma, existe uma tendência natural de excluir partículas muito pequenas na contagem. A barra de erro associada à contagem das NPs usando as imagens de TEM é de aproximadamente 0,5 nm. Algumas tentativas de preparar as grades de TEM de maneiras diferentes foram feitas a fim de eliminar a possibilidade de que um simples efeito de preparação das amostras fosse a causa das diferenças entre as duas técnicas. Os resultados obtidos usando clorofórmio como solvente (que evapora mais rápido do que o tolueno), aquecendo a grade de TEM antes da deposição da amostra ou gotejando a

solução em água para em seguida recolher parte da amostra com a grade de TEM não foram conclusivos e um estudo mais detalhado deveria ser feito. Com relação aos histogramas é importante lembrar que o seu formato e os valores de d_m e σ dependem de como ele é montado, do intervalo usado no eixo que representa o diâmetro (em nm), mais um motivo para comparar os resultados obtidos por TEM com SAXS. Um ponto crítico é a própria auto-organização das NPs durante a deposição no filme de carbono amorfo. A auto-organização depende do tamanho das NPs, da homogeneidade e da camada do ligante. Há, portanto, uma segregação natural por tamanho na grade de TEM que dificulta uma boa estimativa do tamanho médio em algumas amostras. Isso pode ser visto claramente na Figura 2.11, que mostra duas regiões bem distintas: NPs grandes auto-organizadas e NPs aleatoriamente distribuídas. Esse é um problema existente na análise de TEM de amostras com σ entre 10 e 30 %, já que em amostras muito boas (< 5 %) ou muito ruins (> 30 %) esse efeito de auto-organização é minimizado.

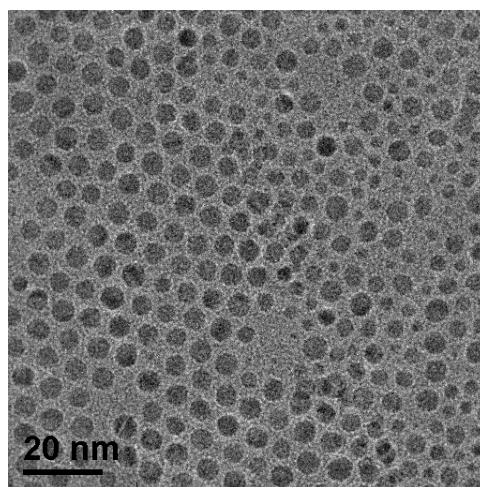


Figura 2.11: Imagem de TEM de NPs de Ag. Note a auto-organização das NPs maiores na região à esquerda.

No que diz respeito às medidas de SAXS, também pode-se identificar alguns pontos que devem ser considerados com cuidado. Primeiramente é essencial obter dados de boa qualidade para valores grandes de q (aproximadamente 10 nm^{-1}). Isso não foi possível nesse trabalho apesar de terem sido medidas amostras com diferentes concentrações. Questões intrínsecas das medidas, como medida do parasita a cada 20

minutos, contaminação da mica pelas amostras, etc., dificultaram a obtenção de melhores resultados. Um ponto que pode ser melhorado nas próximas medidas é a troca de solvente, hexano ao invés de tolueno, que deve ter um espalhamento parasita um pouco menor. Outra questão que indica que os dados podem ser melhorados é a distorção aparente da curva de espalhamento na amostra Ag-80°C para $q > 2 \text{ nm}^{-1}$ (ficam abaixo da curva simulada), pode haver algum problema na subtração do parasita dessa amostra (presença de sub-produtos, etc.).

Vários desses pontos podem ser melhor explorados num trabalho futuro. A comparação entre TEM e SAXS se mostrou bastante importante nesse tipo de amostra, identificando vantagens e limitações em ambas as técnicas. Apesar de pequenas diferenças, entretanto, as duas técnicas mostraram as mesmas tendências na análise comparativa entre as amostras.

A análise da distribuição de tamanhos é importante para uma interpretação correta dos padrões de XRD. Com essa técnica obtém-se informação sobre o domínio cristalino, que pode ser menor do que o tamanho da NP. Uma diferença significativa entre os dois pode indicar a presença de NPs com muito defeitos, por exemplo.

Capítulo 3

Caracterização estrutural

Como foi mencionado anteriormente, em escala nanométrica a estrutura é um problema complexo e pouco estudado em metais. Nesse capítulo, serão apresentados os resultados obtidos por HRTEM e XRD, e a comparação entre as duas técnicas. As simulações dos padrões de difração de NPs modelos foram utilizadas para interpretar os resultados de XRD e correlacionar com os dados de HRTEM.

Imagens selecionadas de HRTEM de NPs das amostras Ag-TA, Ag-80°C, Au-TA e Au-80°C são mostradas nas Figuras 3.1 e 3.2. Uma característica comum a todas as amostras é que elas apresentam uma distribuição de estruturas.

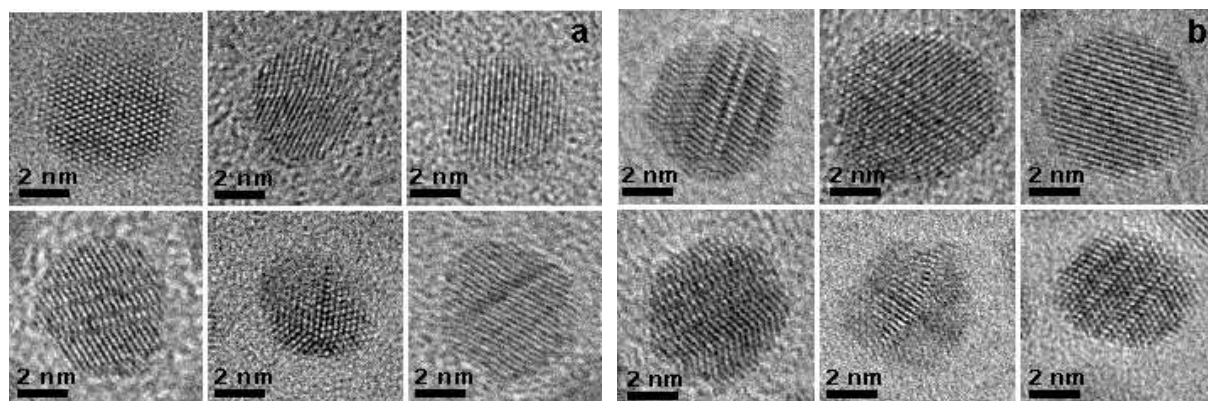


Figura 3.1: Imagens de HRTEM das amostras (a) Ag-TA e (b) Ag-80°C.

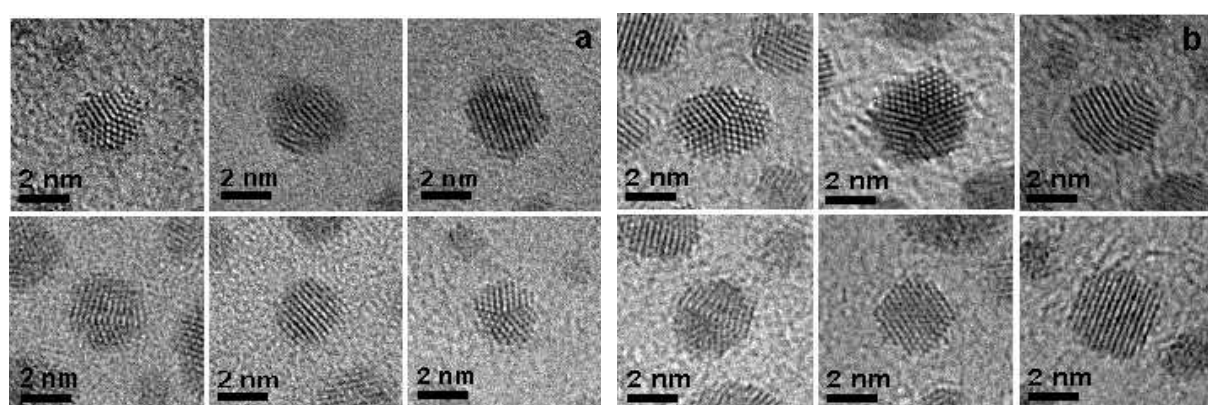


Figura 3.2: Imagens de HRTEM das amostras (a) Au-TA e (b) Au-80°C.

As imagens de HRTEM das amostras de Ag (Figura 3.1 (a) e (b)) indicaram a presença de partículas FCC, DEC, ICO e uma grande quantidade de partículas defeituosas, com vários planos de deslizamentos e algumas maclas. Aumentando a temperatura de síntese, verificou-se um aumento no número de planos de deslizamento nas NPs. Uma grande porcentagem das NPs de Ag-80°C que foram analisadas apresentaram vários planos de deslizamento conjugados.

Comparando as visualizações gráficas da Figura 3.3 fica fácil entender o efeito dos planos de deslizamento na organização dos átomos da partícula. As Figuras 3.3 (a), (b) e (c) mostram representações gráficas de um FCC perfeito, um FCC com 3 planos de deslizamento e um HCP – com 5,1 nm de diâmetro – respectivamente. À medida que o número de planos de deslizamento aumenta em uma NP FCC o caráter HCP é acentuado. Pode-se acompanhar essa evolução através da sequência apresentada (Figura a seguir).

Nas visualizações, as NPs estão orientadas na direção (110); as setas indicam os planos de defeito.

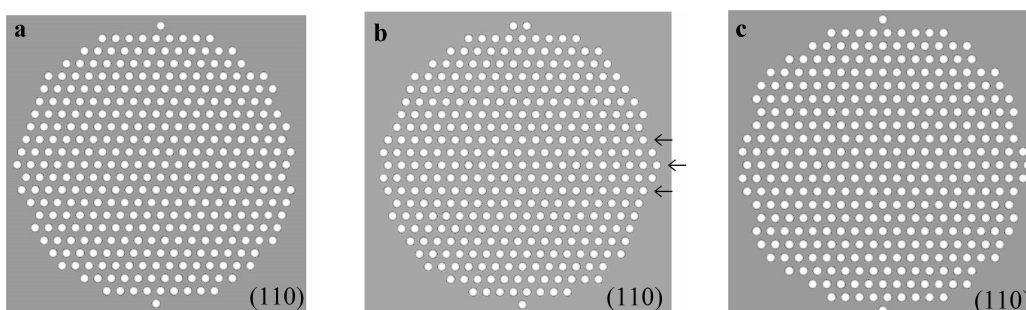


Figura 3.3: Visualização gráfica de três NPs com 5,1 nm de diâmetro com simetria (a) FCC perfeita, (b) FCC com 3 planos de deslizamento (indicados por setas) e (c) HCP. As representações são vistas pela direção (110).

No caso do Au identificamos NPs FCC, ICO e uma grande população de DEC. O aumento da temperatura induziu a formação de DEC maiores (ver Figura 3.2 (b)).

Para complementar os resultados obtidos por HRTEM foram feitas medidas de XRD. Como o resultado da XRD é uma média da contribuição de todas as NPs o resultado permite determinar quais das estruturas encontradas por HRTEM são determinantes.

Os difratogramas das amostras Ag-TA, Ag-80°C, Au-TA e Au-80°C são mostrados nas Figuras 3.4 (a) e (b). Uma característica comum a todos eles é o alargamento dos picos devido ao número finito de planos. As linhas pontilhadas correspondem às posições dos picos de difração para uma simetria FCC.

Analizando com cuidado os difratogramas das amostras de Ag identificou-se algumas diferenças (Figura 3.4 (a)). Enquanto os picos na amostra Ag-TA coincidem razoavelmente bem com as posições dos picos para a simetria FCC, na amostra Ag-80°C aparece um “ombro” em $4,4 \text{ nm}^{-1}$ e dois picos – pouco intensos – em $5,8$ e $7,5 \text{ nm}^{-1}$. A formação desses três picos indica a presença de uma população significativa de uma estrutura distinta.

Os resultados das medidas de XRD para as amostras Au-TA e Au-80°C são apresentados na Figura 3.4 (b). O pico único relativo às reflexões (111) e (200) na amostra Au-TA confirma a presença de partículas muito pequenas (aproximadamente 2

nm). O estreitamento e a melhor definição dos picos no difratograma de Au-80°C indicam a presença de partículas maiores.

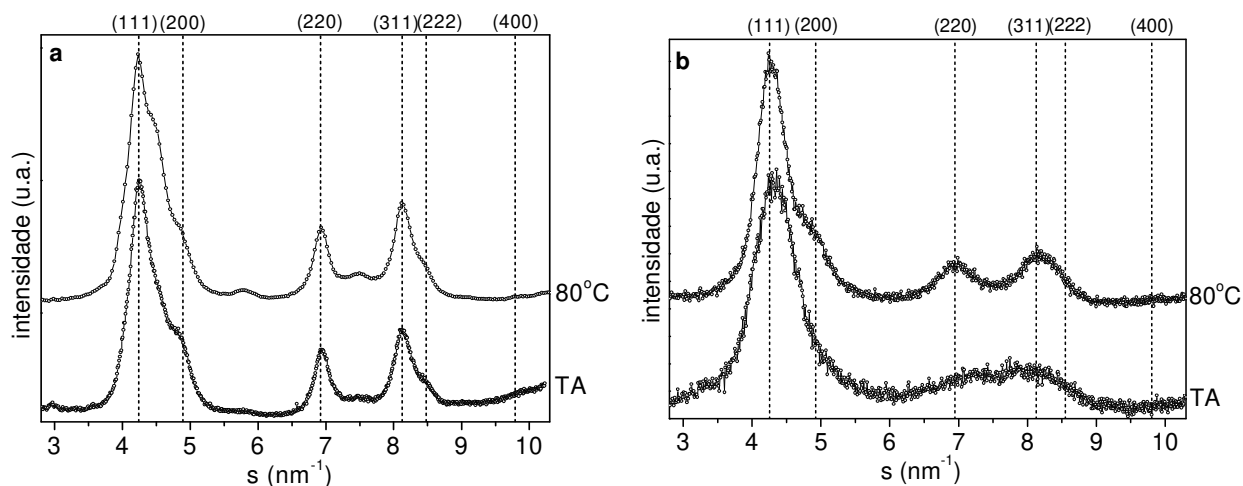


Figura 3.4: XRD das amostras (a) Ag-TA e Ag-80°C e (b) Au-TA e Au-80°C. As linhas pontilhadas indicam as posições dos picos para a simetria FCC.

As imagens de HRTEM mostraram que todas as amostras apresentam uma distribuição de estruturas. Para entender melhor como cada uma delas contribui para o padrão de XRD resultante, simulou-se o espalhamento referente a NPs de Ag e Au com diferentes tamanhos e estruturas, conforme descrito na sessão 1.2.5. Nas Figuras 3.5 e 3.6 são mostrados os padrões de difração simulados de algumas NPs identificadas por HRTEM.

Comparando os resultados experimentais da HRTEM e da XRD com as simulações podemos obter algumas informações importantes. No caso da Ag, os picos extras encontrados nos padrões de XRD estão relacionados à existência de estruturas FCC com vários planos de deslizamento e maclas. Na amostra Ag-80°C essa é a população dominante, enquanto que na amostra Ag-TA ela compete com FCC perfeito. No caso do Au, as simulações indicam a existência de uma grande população de DEC, conforme identificado por HRTEM. A diferença nos padrões de difração das amostras Au-TA e Au-80°C está originada no tamanho médio dos DEC. A principal diferença entre um FCC e um DEC é o desdobramento dos picos (220) e (311) e a intensidade relativa do pico (111), que no caso do DEC é maior.

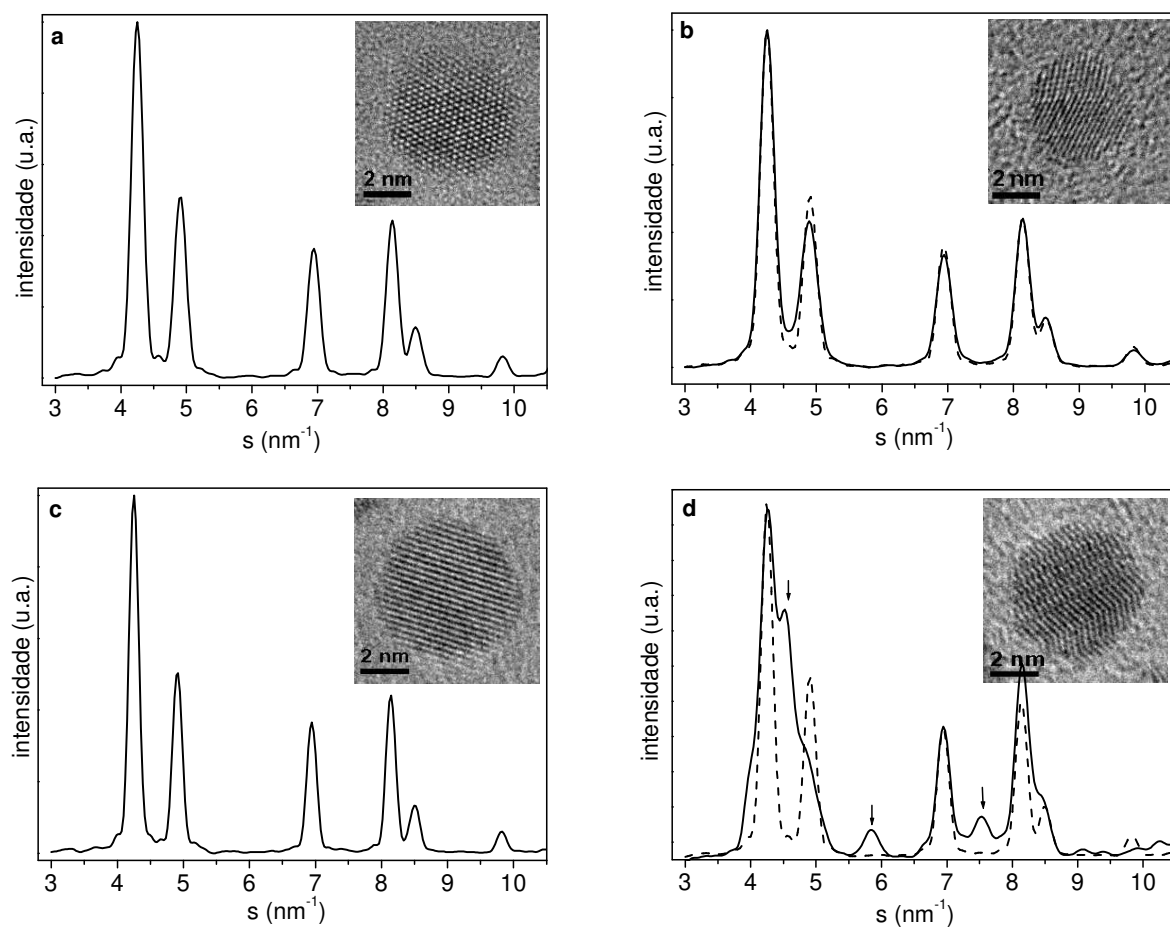


Figura 3.5: Simulação do padrão de difração de NPs de Ag encontradas por HRTEM na amostra Ag-TA: (a) FCC perfeito com 5,6 nm, (b) FCC - 1 plano de macla com 4,6 nm, o pontilhado se refere a um FCC perfeito com mesmo tamanho, e presentes na amostra Ag-80°C: (c) FCC perfeito com 6,3 nm, (d) FCC - 5 planos de deslizamento e uma macla com 5,2 nm, o pontilhado se refere a um FCC perfeito com mesmo tamanho.

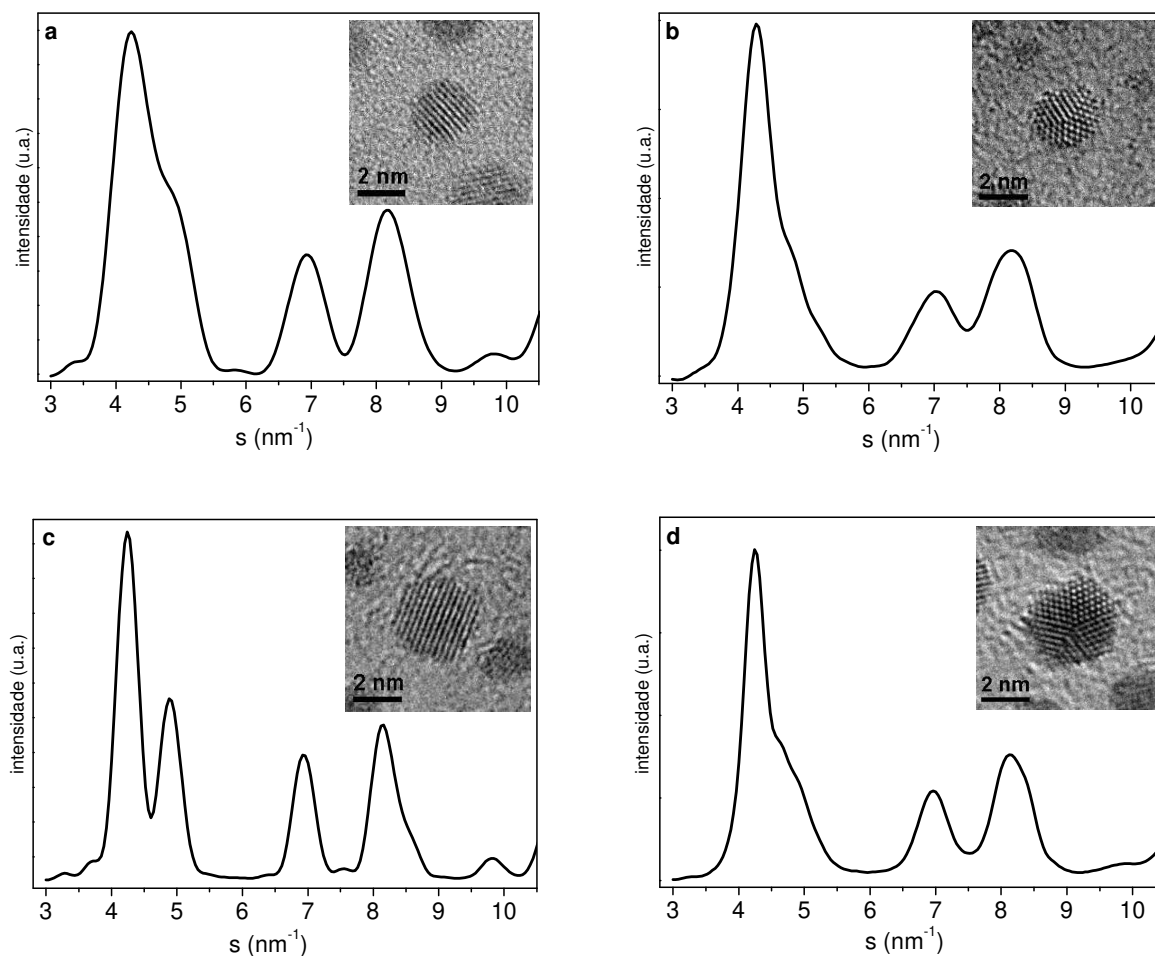


Figura 3.6: Simulação do padrão de difração de NPs de Au encontradas por HRTEM na amostra Au-TA: (a) FCC perfeito com 2,0 nm de diâmetro, (b) DEC com 2,0 nm de diâmetro, e presentes na amostra Au-80°C: (c) FCC perfeito com 3,0 nm de diâmetro, (d) DEC com 3,0 nm de diâmetro.

Capítulo 4

Discussão

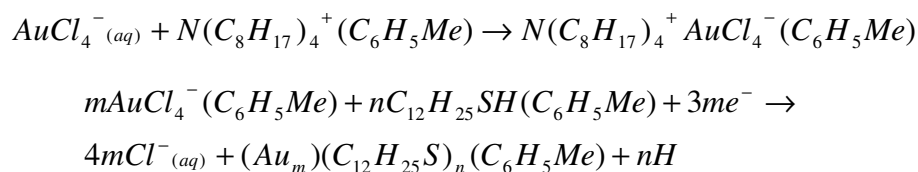
Nesse capítulo são discutidos os resultados obtidos na caracterização de tamanho e estrutural das amostras de NPs de Ag e Au. A análise conjunta dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas é explorada para propor a origem das diferenças encontradas entre a Ag e o Au nessas amostras.

De acordo com as imagens obtidas por TEM e as medidas de SAXS verificamos que as NPs de Ag têm d_m significativamente maior do que as de Au, sintetizadas nas mesmas condições experimentais.

Analisando as amostras sintetizadas a TA obtivemos um d_m de 4,6 nm para Ag e 2,0 nm para o Au, por TEM. Três mecanismos possíveis para explicar essa diferença são: a ligação química metal-ligante, os processos de formação das NPs e a reatividade dos metais. No que diz respeito à ligação metal-ligante, uma interação mais forte dificulta a chegada de novos átomos do metal à superfície e posterior incorporação, dificultando o crescimento das NPs. Estudos de monocamadas de tióis em superfícies de metais nobres

indicam que a interação entre os átomos da superfície e o S é forte [1, 2], mas similar para a Ag e o Au. Assim sendo, o crescimento das NPs de Ag e Au deveria ser semelhante, o que não justificaria uma diferença no d_m , como encontrado nesse trabalho. Entretanto, não se pode descartar que existam diferenças quando se considera a ligação de tióis em NPs esféricas. Além disso, o tipo e a força de ligação Au-S é uma questão ainda debatida, e há pouquíssima informação sobre a interação Ag-S. Dentro desse contexto, os resultados experimentais desse trabalho sugerem que a força de ligação Au-S é mais forte do que a ligação Ag-S, levando a um crescimento maior das NPs de Ag.

A outra possibilidade para explicar a diferença nos d_m dos dois metais é baseado no processo de formação das NPs de Ag e de Au. No caso das NPs de Au, Brust *et al.* [3] propuseram um mecanismo de complexação entre os íons metálico $[AuCl_4]^-$ e o TOA $[N(C_8H_{17})_4]^+$, seguido da reação de oxiredução:



onde a fonte de elétrons é o íon BH_4^- . A ligação entre S-H é quebrada e o átomo de S se liga à superfície da NP, de acordo com a reação descrita acima.

Nas sínteses de Au, após a adição do TOA, a coloração da fase orgânica da solução muda para um alaranjado intenso, indicando que houve a formação de um complexo. No caso da Ag, onde o íon metálico equivalente é Ag^+ (positivamente carregado), fica difícil fazer uma extrapolação direta desse mecanismo. Também não há mudança na coloração da fase orgânica da solução após a adição do TOA. Um possível mecanismo de transferência, nesse caso, é através da formação de micelas reversas de TOA, que confinariam os íons Ag^+ . Portanto, o tamanho das NPs de Ag poderia estar diretamente relacionado com o tamanho das micelas de TOA. O mecanismo de formação das NPs de Ag através de micelas reversas pode ser descrito de acordo com a Figura 4.1. Mesmo que as NPs de Au também sejam formadas a partir de micelas, poderíamos imaginar que a presença dos íons $AuCl_4^-$ e Ag^+ induziriam a formação de micelas com tamanhos distintos. O fato do $AuCl_4^-$ ser negativamente carregado faz com que a suposta

micela seja menor do que a formada com os íons Ag^+ , devido à blindagem das cargas positivas do TOA pelos íons AuCl_4^- .

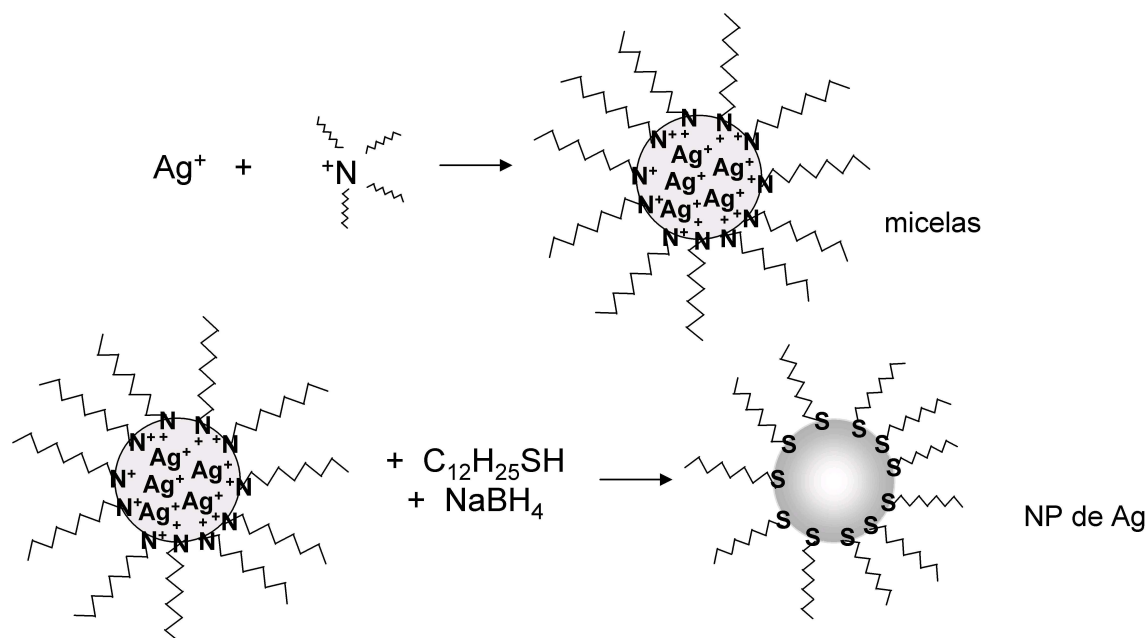


Figura 4.1: Possível mecanismo de formação das NPs de Ag através de micelas reversas.

A terceira possibilidade para explicar as diferenças entre as NPs de Ag e Au está relacionada às diferentes reatividades desses metais. Como a Ag é mais reativa do que o Au é de se esperar que as NPs sejam maiores, tendo em vista que as ligações metálicas Ag-Ag são mais favorecidas.

A identificação do real mecanismo de síntese é uma questão complexa, que poderia ser melhor explorada. Para acompanhar cada etapa da reação seria necessário, por exemplo, fazer um estudo usando espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta, buscando identificar as ligações químicas e os complexos formados tanto na fase orgânica quanto na aquosa.

Analisando as sínteses a 80°C verificou-se a formação de partículas maiores para o Au. No caso da Ag a influência da temperatura é menos significativa, a variação do diâmetro médio é muito próxima do erro da técnica experimental. Em geral, as ligações químicas são enfraquecidas a altas temperaturas, o que explicaria um crescimento das NPs, como no caso do Au. A pouca influência da temperatura no tamanho médio das NPs de Ag indica, entretanto, que o mecanismo envolvido na formação das NPs pode ser mais

complexo. Em particular, a temperatura pode afetar a redução dos íons AuCl_4^- e Ag^+ de maneira diferente, levando a uma cinética de reação distinta.

As sínteses usando outros ligantes – dodecilamina, hexanotiol, hexadecanotiol – produziram amostras instáveis, com vários aglomerados. Isso mostra que esses ligantes são mais fracos que o dodecanotiol, levando a uma passivação menos eficiente. Esse fato dificulta o estudo da influência das interações de superfície na estrutura das NPs. Nesses casos é necessário desenvolver rotas alternativas de síntese, que evitem a aglomeração das NPs ainda durante o processo de crescimento. Uma possibilidade é realizar sucessivos refluxos com um determinado ligante (dodecilamina, por exemplo) após a síntese das partículas com o dodecanotiol. Tentativas com diferentes condições experimentais (temperatura, intervalo de adição dos reagentes, etc.) também podem ser melhor exploradas para verificar as condições ótimas das sínteses usando ligantes diferentes.

No que diz respeito à caracterização estrutural, estudos por HRTEM mostraram que todas as amostras apresentam uma distribuição de estruturas. Através das medidas de XRD, entretanto, foi possível identificar as estruturas correspondentes às populações nas amostras, corroborando os resultados por HRTEM. No caso da Ag, este estudo revelou uma grande população de NPs FCC com planos de deslizamento nas amostras da série 1. A estrutura mais estável para que NPs de Ag e Au com diâmetro maior que 4,0 nm é FCC [4]. A grande frequência de planos de deslizamento parece ser determinada, portanto, pela cinética das reações. Uma informação importante é que o aumento da temperatura leva a uma maior porcentagem de planos de deslizamento. Na síntese a 80°C, após a adição do agente redutor, a solução mudou de cor em alguns segundos, enquanto na síntese a TA esse processo demorou aproximadamente 2 minutos. Isso sugere que o aumento da temperatura acelera a redução da Ag, podendo induzir a formação de defeitos. Outra possibilidade é que o aumento da temperatura favoreça a formação de NPs de Ag HCP, que pode ser visto como um FCC com sucessivos planos de deslizamento. Essa transição pode ser vista na Figura 4.2, que mostra a evolução do padrão de XRD de um FCC perfeito até um HCP.

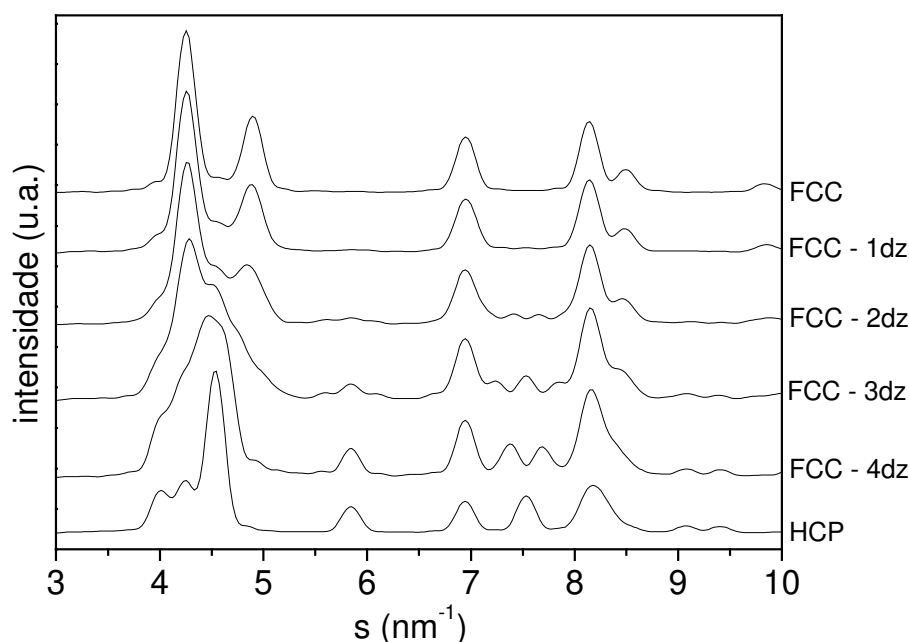


Figura 4.2: XRD simulados para NPs de Ag com 4,0 nm de diâmetro e diferentes estruturas. Note a evolução do caráter HCP com o aumento do número de planos de deslizamento (dz).

Pouquíssimos trabalhos tratam da formação de estruturas HCP em NPs de metais nobres [5], e geralmente estão relacionados ao crescimento do material em substratos com uma simetria similar. Para esclarecer como a cinética da reação influencia a estrutura das NPs e a possibilidade delas formarem HCP, seria interessante realizar simulações sobre a estabilidade da fase HCP em NPs e a influência dos parâmetros de crescimento.

Um exemplo de como as simulações auxiliam na compreensão da influência dos fatores cinéticos na existência de uma determinada estrutura em NPs é o trabalho de Baletto *et al.*, em que cálculos de dinâmica molecular foram usados para explicar uma questão há muito tempo em aberto: a formação de ICO > 2,0 nm (meta-estáveis) nas sínteses de Ag na fase gasosa [6, 7]. Introduzindo parâmetros cinéticos, como a taxa de resfriamento do núcleo, eles confirmaram que a estrutura final pode ser diferente da estrutura mais provável. Esses resultados teóricos estão de acordo com as observações experimentais de D. Reinhard *et al.* [8].

Viu-se que, diferentemente da Ag, o Au forma preferencialmente estruturas DEC. De acordo com cálculos de dinâmica molecular, DEC é a estrutura mais estável para NPs

na faixa de 2 nm [9]. A variação da temperatura de síntese ou do ligante utilizado não modificou o tipo de estrutura preferencialmente formada (apenas o d_m das NPs), sugerindo que no caso do Au, a cinética da reação tem menor efeito na determinação da estrutura da NP.

-
- [1] A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni. *Chem. Mater.* **9**, 950 (1997).
 - [2] W. Li, J. A. Virtanen, R. M. Penner. *Langmuir*. **11**, 4361 (1995).
 - [3] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801 (1994).
 - [4] B. Hall. An Installation for the Study of Unsuported Ultrafine Particles by Electron Diffraction with Apllication to Silver: Observation of Multiply Twinned Particles structures. These no 954. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suíssa (1991).
 - [5] M. José-Yacamán, R. Herrera, A. Gómez, S. Tehuacanero, P. Schabes-Retchkiman. *Surf. Sci.* **237**, 248 (1990).
 - [6] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5544 (2000).
 - [7] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando. *Phys. Rev. B.* **63**, 155408-1 (2001).
 - [8] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot. *Phys. Rev. B.* **55**, 7868 (1998).
 - [9] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).

Conclusões

O estudo da estrutura é um problema interessante em metais nobres em escala nanométrica tanto do ponto de vista fundamental, devido aos vários tipos de estruturas possíveis, como do ponto de vista tecnológico, para otimização desses materiais em diversas aplicações (por ex.: catálise). A síntese coloidal é uma boa alternativa para a obtenção de NPs metálicas, pois produz amostras de boa qualidade através de um processo relativamente simples. Isso nos permite usá-las como um sistema modelo no estudo da estrutura. Nesse trabalho, amostras de Ag e Au foram sintetizadas a TA e 80°C para estudarmos as diferenças entre os dois metais em escala nanométrica e a influência da temperatura e do ligante na formação das NPs.

Através da TEM e das medidas de SAXS verificamos que as amostras são formadas por partículas esferoidais com boa distribuição de tamanhos. A comparação entre as duas técnicas foi fundamental na caracterização do tamanho das NPs. Esse trabalho mostrou que NPs de Ag coloidais têm diâmetro médio maior do que as de Au, sintetizadas nas mesmas condições experimentais; e que a temperatura de síntese afeta o tamanho das NPs de Au. Alguns possíveis mecanismos para explicar a origem dessa

diferença foram discutidos com base na ligação química metal-ligante, no processo de transferência dos íons metálicos para a fase orgânica e reatividade dos metais.

Do ponto de vista estrutural, NPs de Ag e Au também se comportam de maneira diferente nessas amostras. Estudos por HRTEM mostraram que todas as amostras apresentam uma distribuição de estruturas. Entretanto, as estruturas preferencialmente formadas são diferentes: FCC com planos de defeitos para a Ag e DEC, para o Au. Esses resultados foram confirmados por XRD e a associação das duas técnicas se mostrou essencial na caracterização estrutural desses sistemas complexos. Vale ressaltar que a determinação do tamanho é uma etapa importante, uma vez que XRD dá informações sobre o domínio cristalino, que pode ser menor do que o tamanho das NPs.

A diferença encontrada na caracterização estrutural entre as NPs dos dois metais indica que os processos de formação são diferenciados. Na Ag a origem dos planos de defeito estão, provavelmente, relacionados com efeitos cinéticos, já que para partículas com diâmetro > 4 nm a estrutura esperada é FCC. No caso do Au, as NPs são menores (2 - 3 nm) e a estrutura esperada é o DEC, indicando menor influência da cinética na formação das NPs, como encontrado. Esse trabalho confirma que, em alguns sistemas, é possível variar as propriedades das NPs através da cinética de reação e que materiais similares na fase macroscópica podem se comportar de maneira diferente em escala nanométrica.

Perspectivas

Para complementar os resultados dessa tese, apresentamos, nessa sessão, algumas sugestões para trabalhos futuros que podem auxiliar no entendimento de algumas questões ainda em aberto. Como mencionado anteriormente, o problema da estrutura em NPs metálicas é muito importante em várias aplicações, tendo em vista que a estrutura está relacionada à forma e ao facetamento das NPs. Estudar detalhadamente as possíveis morfologias e estruturas existentes na Ag e no Au, bem como as diferenças entre os dois metais, é fundamental para a extensão dessa metodologia a outros sistemas.

Um ponto que vem merecendo especial destaque recentemente é a obtenção de NPs de Au e Ag com diferentes morfologias (como cilindros e prismas), para aplicações ópticas. Novamente, Ag e Au se comportam de maneira diferente: Ag tem uma tendência muito maior de formar cilindros e prismas [1, 2]. Kim *et al.* observaram também que a adição de uma pequena quantidade de Ag^+ durante a síntese de cilindros de Au favorece a sua formação. Os íons de Ag funcionam como um catalisador; na sua ausência são formadas NPs esféricas. A conversão de NPs esféricas de Ag em prismas por irradiação ultra-violeta foi demonstrada, e esse mecanismo não funciona para o Au [3]. Os mecanismos envolvidos na formação dessas NPs anisotrópicas e a função da Ag na

formação dos cilindros de Au ainda não foram esclarecidos. Um dos possíveis mecanismos ainda não explorados é fato da Ag ter maior tendência a formar planos de deslizamento, o que poderia levar a um crescimento anisotrópico mais facilmente.

Sínteses em diferentes condições experimentais, em particular a mais altas temperaturas, podem ser realizadas para verificar a possibilidade de formação de Ag com simetria HCP. Sintetizar NPs de Ag menores variando determinados parâmetros de síntese (como a razão metal/ligante, por exemplo) pode esclarecer um pouco mais a questão da formação dos planos de deslizamento e maclas em NPs de Ag.

Com relação ao Au, é interessante tentar sintetizar NPs com mais de 5,0 nm de diâmetro para comparar os resultados com algumas informações da literatura. D. Reinhard *et al.* observaram ICO em NPs de Ag com mais de 10,0 nm, favorecidos pela cinética de formação [4].

Investir em rotas alternativas de síntese, com diferentes ligantes, pode resolver alguns dos problemas discutidos no capítulo 4 e permitir o estudo da influência do átomo ligado à superfície do metal na estrutura e forma finais das NPs. Moléculas de ligantes com pares de elétrons desemparelhados (como aminas) e anéis aromáticos podem modificar a morfologia e o facetamento das NPs. A associação com cálculos teóricos e simulações poderia trazer resultados bastante interessantes sobre a influência das interações de superfície nas estruturas de NPs metálicas. Vários estudos envolvendo super-cristais e as interações das NPs com diferentes substratos (propriedades coletivas) podem ser abordados, uma vez que as propriedades individuais do sistema são compreendidas.

[1] F. Kim, J. H. Song, P. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14316 (2002).

[2] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy. *Chem. Commun.* 617 (2001).

[3] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schartz, J. G. Zheng. *Science*. **294**, 1901 (2001).

[4] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot. *Phys. Rev. B*. **55**, 7868 (1998).

Apêndice A

Dados de SAXS usando o programa comercial GNOM

Neste apêndice são mostrados os tratamentos dos dados de SAXS das amostras da série 1, usando o GNOM [1]. Resumidamente, o GNOM funciona da seguinte maneira: inicialmente uma curva teórica é ajustada aos dados experimentais (*input* do programa), em seguida é calculada a função de distribuição de volumes $D(R)$ a partir da curva teórica. Dividindo $D(R)$ por R^3 obtém-se o gráfico da distribuição de tamanhos. As Figuras B.1 e B.2, a seguir, mostram a aproximação teórica da curva de espalhamento e a comparação da distribuição de tamanhos obtida pelo GNOM e as simulações na sessão 2.2 usando gaussianas. Alguns problemas foram encontrados nas simulações com o GNOM, principalmente na amostra Ag-TA. Por exemplo, uma análise detalhada da região $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ sugere que existe um pequeno sinal originado da interação entre as partículas (detalhe da Figura A.1 (a)), o que distorce o ajuste pelo GNOM. Entretanto, de

um modo geral, os resultados obtidos pelo GNOM têm a mesma tendência das curvas gaussianas.

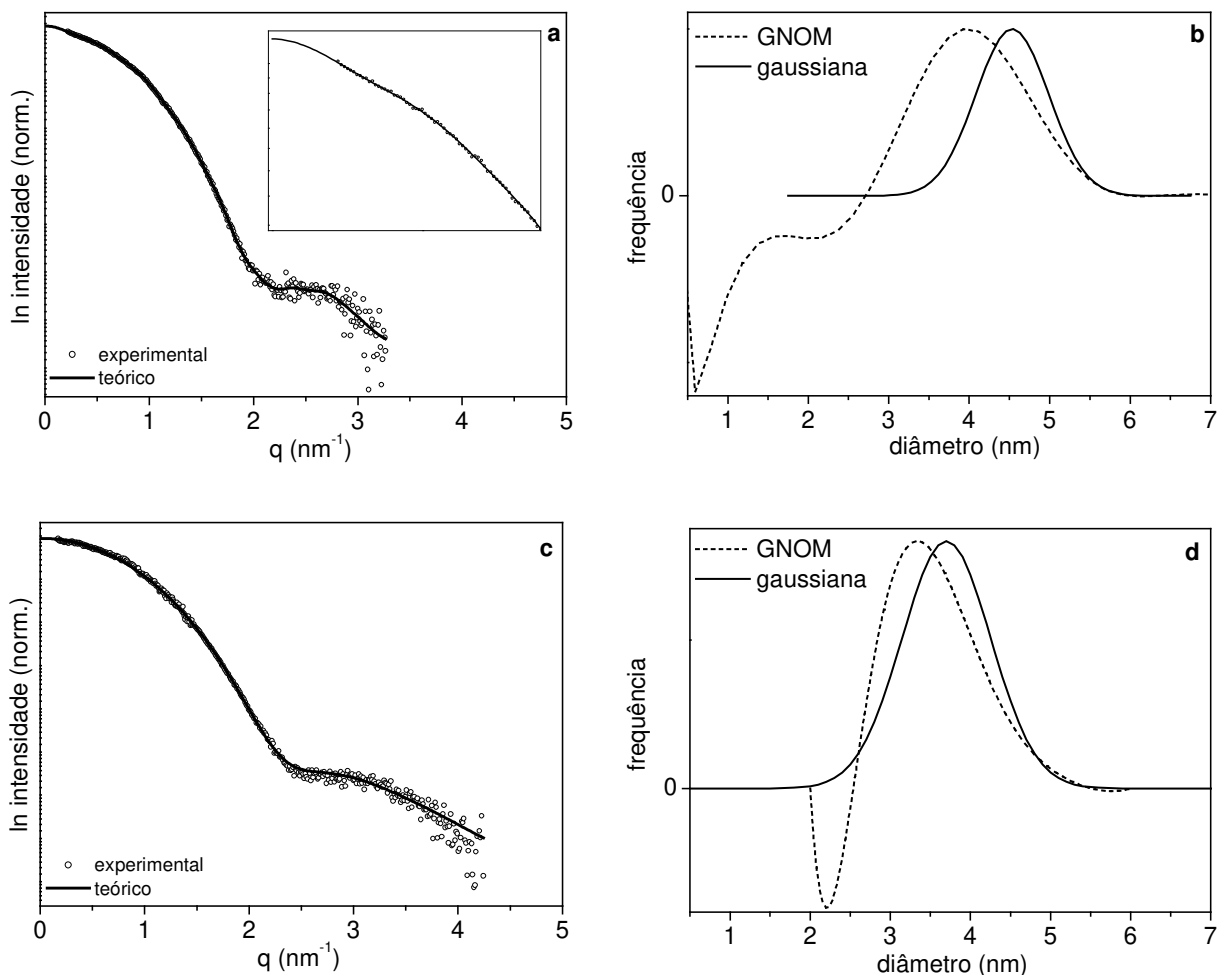


Figura A.1: Amostra Ag-TA: (a) aproximação teórica dos dados experimentais usando o programa GNOM e (b) comparação entre a distribuição de tamanhos obtido pelo GNOM e as obtidas usando uma aproximação gaussiana. Amostra Ag-80°C: (c) aproximação teórica dos dados experimentais usando o programa GNOM e (d) comparação entre a distribuição de tamanhos obtido pelo GNOM e as obtidas usando uma aproximação gaussiana.

Como a estatística das medidas de Au-80°C não está boa, o programa GNOM não conseguiu aproximar uma curva real para a função $D(R)$.

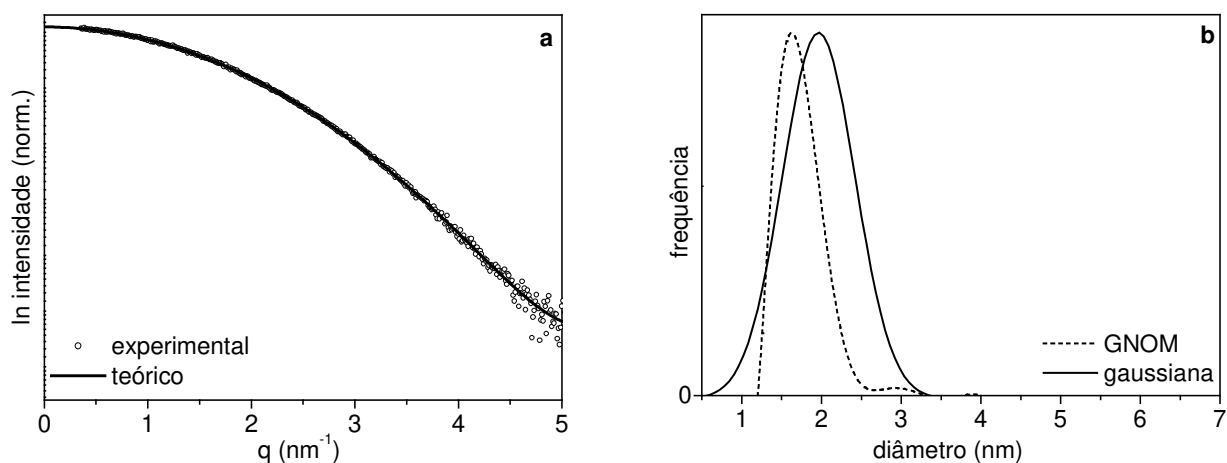


Figura A.2: Au-TA: (a) aproximação teórica dos dados experimentais usando o programa GNOM e (b) comparação entre a distribuição de tamanhos obtido pelo GNOM e as obtidas usando uma aproximação gaussiana.

[1] Programa GNOM para sistemas polidispersos e diluídos, desenvolvido por D. Svergun. Distribuição gratuita em <http://w.w.w.embl.desy.de>

Apêndice B

Precipitação selecionada por tamanhos

A precipitação selecionada por tamanhos (PST) foi testada com numa amostra de Au sintetizada a 80°C. As medidas de SAXS da amostra antes e depois das sucessivas PSTs são mostrados nas Figuras B.1.

De acordo com as curvas de SAXS à medida que as PSTs são feitas o d_m da amostra aumenta. Os valores de d_m obtidos para a amostra após as sucessivas PST foram 2,9, 3,4 e 3,6 nm, respectivamente.

A Figura B.2 mostra uma extensa região da amostra após duas PST consecutivas (Au-C). As NPs não se auto-organizam mais na grade de TEM e pequenas ilhas de aglomeração são formadas. Durante as sucessivas precipitações a camada de ligante é deteriorada, podendo afetar a superfície das NPs se forem feitas em excesso. Uma forma de minimizar esse problema é adicionar um excesso de ligante antes de cada etapa da PST.

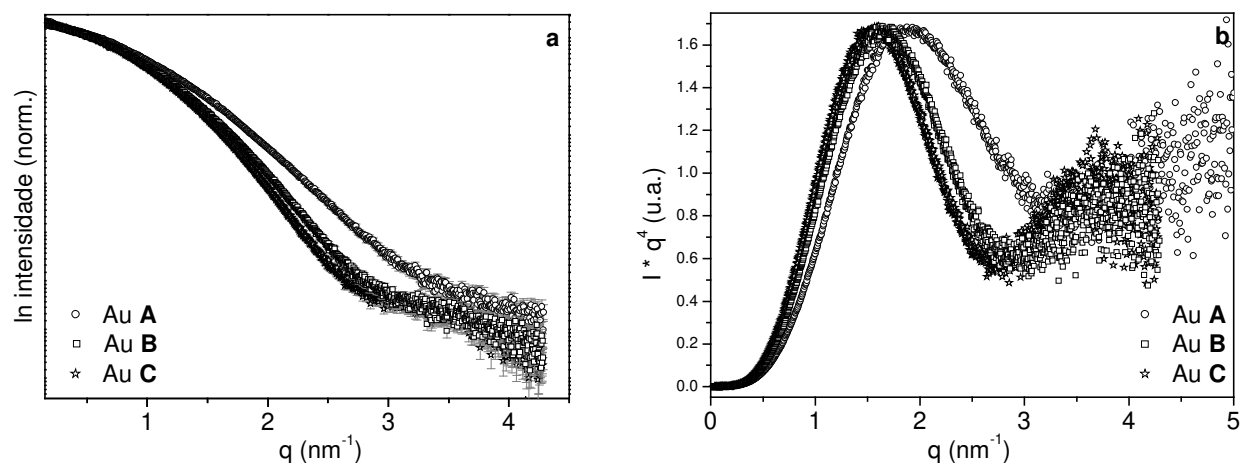


Figura B.1: (a) Curvas de SAXS e (b) gráficos de Porod para Au-A (antes da PST), Au-B (após a primeira PST) e Au-C (após duas PST).

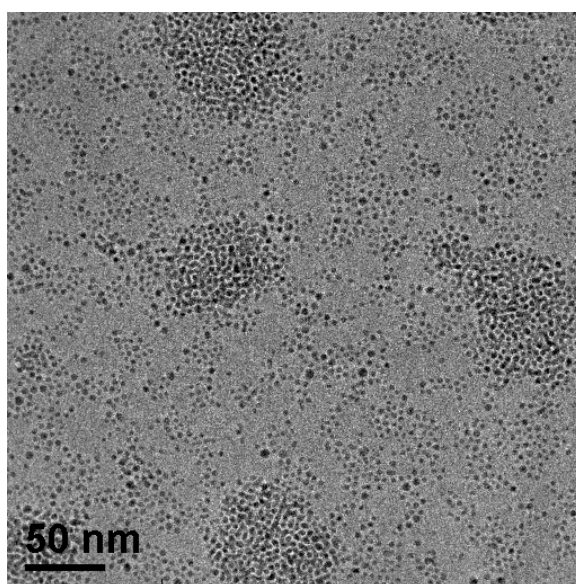


Figura B.2: Amostra Au-C (após duas PST). Note que as NPs não estão auto-organizadas na grade de TEM.

Apêndice C

Decaedros ligados

Na amostra Au-NH₂ vários DEC e alguns ICO foram identificados por HRTEM, e a presença de DEC ligados também foi detectada. Na Figura C.1 são mostrados alguns exemplos.

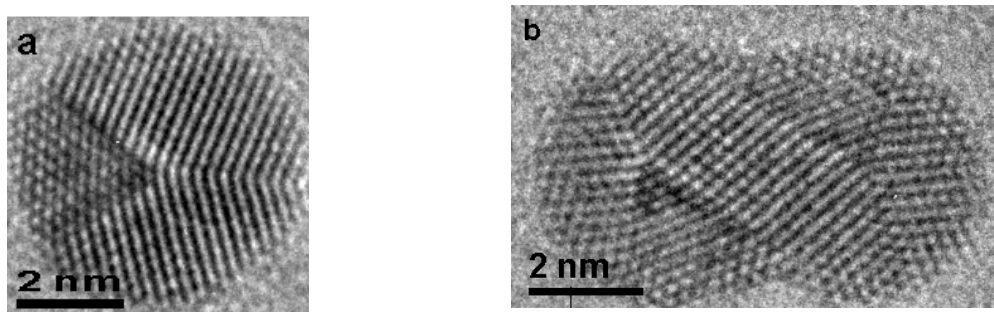


Figura C.1: Imagens de HRTEM da amostra Au-NH₂ (a) um DEC, (b) dois DEC compartilhando uma faceta.

Uma possível explicação para a formação dessas estruturas ligadas está relacionada com a força de interação entre o metal e o ligante. No caso da amostra Au-NH₂, a ligação entre o Au e o nitrogênio (através do ligante C₁₂H₂₅NH₂) parece ser fraca e há a tendência de coalescência das NPs. Isso acontece porque há uma competição entre a força de ligação entre os átomos de Au e a força de ligação entre o Au e o N. O que chama a atenção nesses DEC ligados é a orientação cristalográfica entre eles, o que pode sugerir uma passivação diferenciada dependendo da faceta cristalina.

Estes resultados ainda são pré-liminares. É necessário fazer um estudo detalhado usando HRTEM para entender o que favorece a formação desse tipo de coalescência nessas amostras.