

Tese de Doutorado

***Nanopartículas de Ouro Passivadas
com Tiois:
Caracterização Estrutural
e
Formação de Supercristais
Auto-Organizados***

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado
defendida pela Aluna Daniela Zanchet e aprovada pela
Comissão Julgadora
10 de janeiro de 2000



Daniela Zanchet^{1,2}

Orientador:
Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Adalberto Fazzio
Prof. Dr. Aldo Félix Craievich
Prof. Dr. Walter Alexander de Heer
Prof. Dr. Alex Antonelli

⁽¹⁾ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
⁽²⁾ Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP

UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Z15n
V.	410.48
P.A.	278/00
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	27/04/00
N.º CPD	

1F/1217

CM-00140565-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Z15n

Zanchet, Daniela

**Nanopartículas de ouro passivadas com tiois :
caracterização estrutural e formação de
supercristais auto-organizados / Daniela Zanchet. --
Campinas, SP : [s.n.], 1999.**

Orientador: Daniel Mario Ugarte.

**Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Ouro coloidal. 2. Nanoestrutura. 3. Espectroscopia
de raio X. 4. Raios X - Difração. I. Ugarte, Daniel
Mario. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165

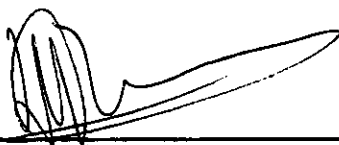
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil

Tel: (019) 788-5305

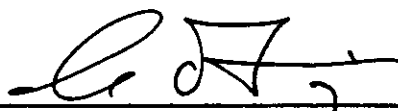
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DANIELA ZANCHET NELSON CRUZ APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 03/09/99.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte (Orientador da Candidata) –LNLS-Campinas



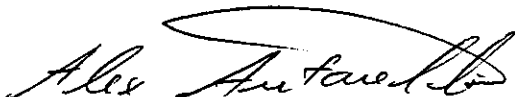
Prof. Dr. Adalberto Fazzio – IF/USP



Prof. Dr. Aldo Félix Craievich – IF/USP



Prof. Dr. Walter Alexander de Heer – School of Physics – Georgia Institute of Technology - USA



Prof. Dr. Alex Antonelli – IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos membros da banca: Profs. Drs. Aldo Craievich, Aldaberto Fazzio, Alex Antonelli e Márcia Fantini, por aceitarem prontamente o convite para participar da avaliação desta tese. Em especial, agradeço a disponibilidade do Prof. Dr. Walt De Heer em vir ao Brasil e participar desta banca.

Na minha opinião, escrever os agradecimentos de uma tese, quer seja de mestrado ou de doutorado, sempre pareceu ser uma tarefa bastante difícil. Em particular, eu sempre tive a sorte de contar com o apoio de várias pessoas, que foram em muitos aspectos fundamentais para o dinamismo do trabalho, tanto na parte de suporte técnico como na parte científica, e, portanto, citar todas elas seria quase impossível.

Entretanto, posso identificar um motivador constante em tudo isso, que é o ambiente extremamente contagiante do LNLS. Em especial, gostaria de expressar meu reconhecimento ao Profs. Cylon, Ricardo e Aldo, que fizeram com que o LNLS crescesse dentro dessa filosofia. E eu tive a sorte de poder contar com o apoio e incentivo desses três grandes mestres, desde a época do meu primeiro estágio de verão no LNLS em 1992.

Acredito também, que o doutorado é uma etapa crítica no amadurecimento profissional e por isso o papel do orientador é fundamental. Muito mais pelo exemplo e postura de trabalho do que realmente pela orientação do tema de pesquisa. Nisto eu tenho que agradecer muito ao Daniel, que sempre fez tudo para que eu tivesse todas as condições de aprender e crescer junto com esse trabalho.

Gostaria também de agradecer aos coordenadores das linhas XAS, SAXS e XRD do LNLS, por se esforçarem na resolução dos vários problemas que surgiram no decorrer dos experimentos e da análise de dados, que não foram poucos! Em especial ao Hélio e a Maria pelo apoio e colaboração no trabalho de EXAFS. Agradeço ainda ao Dr. Blair pela colaboração e discussões calorosas nos estudos de XRD.

Nas etapas iniciais desse projeto, não dispúnhamos em muitos aspectos, da infra-estrutura necessária para o avanço do trabalho. Foi essencial poder contar com o apoio de outros grupos de pesquisa, que colocaram seus laboratórios de pesquisa à nossa disposição. Em particular cito o Prof. Dr. Paulo Fitchner, que colocou o Centro de Microscopia Eletrônica da UFGRS à nossa disposição e onde pude aprender a trabalhar com um TEM e os Profs. Drs. Cláudio Donnicci, Oswaldo Alves e Maria Cecília Salvatori.

Acredito ainda que a motivação no trabalho também é consequência do ambiente pessoal que temos ao nosso redor, e por isso, os amigos são também participantes de todas as nossas conquistas. Obrigado Júlio, Tamura, Noêmia, Varlei e Montserrat que além do companheirismo, compartilharam das alegrias e dificuldades deste trabalho. Em especial, Varlei e Montse; nunca duvidem do quanto vocês foram importantes para mim nesse período.

Em finalmente, gostaria de expressar minha gratidão aos meus pais, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões. Somos frutos de nossas

famílias e todas as minhas conquistas são consequência do que vocês me ensinaram.

Agradeço à FAPESP (Proc. 96/12550-8, 97/04235-4) pelo suporte financeiro deste projeto.

Resumo

Partículas nanométricas (1-100 nm) têm atraído grande atenção devido às novas propriedades físicas e químicas originadas pela sua elevada relação superfície/volume. Elas podem ser usadas como tijolos de construção na obtenção de sólidos nanoestruturados ideais (*cluster-assembled materials* – CAMs), o que envolve basicamente três etapas: síntese, caracterização das propriedades individuais das nanopartículas e arranjo num sólido. Uma classe interessante de CAMs são os supercristais auto-organizados de nanopartículas passivadas. Nosso objetivo foi a implementação de uma metodologia para obtenção de CAMs, em particular trabalhamos com nanopartículas de ouro passivadas com tióis, sua caracterização estrutural e formação de supercristais auto-organizados. Modificações estruturais, como presença de estruturas não-cristalográficas (*Multiple Twinned Particles* (MTPs): decaedro e icosaedro) e contração nas distâncias interatômicas foram estudadas em função do tamanho das partículas (diâmetro médio entre 2 e 4 nm). O primeiro tópico foi estudado por Difração de Raios X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) enquanto que o segundo assunto foi abordado por *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). O difratograma de raios X de uma amostra formada por nanopartículas contém informações superpostas sobre estrutura e tamanho das partículas e requer um método especial para análise, baseado num conjunto de perfis de difração teóricos, que inclui distribuição de tamanhos e diferentes estruturas (fcc, MTPs). Os resultados indicam que as todas as amostras contém uma alta proporção de nanopartículas imperfeitas ou com estrutura complexa, que foi confirmado por imagens de HRTEM. Mesmo assim, uma dependência estrutural com o tamanho, prevista teoricamente, pôde ser claramente identificada neste sistema. Com relação à contração nas distâncias interatômicas, a análise de EXAFS revelou uma dependência suave com o tamanho médio das nanopartículas, e nas três amostras o valor encontrado foi menor que 1%. A análise também revelou uma ligação metal-ligante curta, sugerindo uma interação forte na superfície; essa interação levaria à compensação parcial da contração esperada em clusters livres. Portanto ela pode ser suficientemente importante mesmo para partículas formadas por 200-1000 átomos ($\approx 2-3$ nm em diâmetro), e não deve ser desconsiderada na associação de propriedades com tamanho das partículas. Em supercristais auto-organizados de nanopartículas, estudamos a cristalização em filmes finos submetidos a um tratamento térmico por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Em particular, estudos em supercristais formados por poucas camadas (1 a 3) revelaram um empacotamento anômalo: expansão da primeira camada sobre o substrato e ocupação de sítios de simetria dois pelas nanopartículas da segunda camada (regiões ordenadas de micrômetros); a terceira camada recupera o empacotamento convencional compacto. Esse empilhamento anômalo pôde ser entendido com base num modelo teórico simples, baseado em forças de van der Waals e evidenciou a importância das interações com o substrato no ordenamento das nanopartículas.

Abstract

Nanometer-sized particles (1-100 nm) have attracted great interest since their high surface-to-volume ratio may lead to novel physical and chemical attributes. In particular, they can be used as building blocks to produce ideal nanostructured solids (cluster-assembled materials – CAMs), which involves three steps: synthesis, characterization of individual properties and nanoparticle assembly. One of the most interesting classes of CAMs is the self-assembled supercrystals. The aim of this work was to carry out in somehow all these steps, and for that we have mainly dealt with thiol-passivated gold nanoparticles, their structural characterization and self-assembly in 2D or 3D arrangements. Structural modifications, such as the existence of non-crystallographic structures (Multiple Twinned Particles (MTPs): decahedron and icosahedron) and inter-atomic distance contraction, have been studied as function of particle size (mean particle diameter from 2.0 - 4.1 nm). The former subject was addressed by X-Ray Diffraction (XRD) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) while the latter was studied by Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS). Nanoparticle diffraction pattern contains superposed information on structure and particle size that requires a special fitting procedure, including a set of theoretical diffraction profiles (Debye-Scherrer formula) considering size dispersion and different structures (fcc, MTPs). The results indicate a high proportion of imperfect or more complex nanoparticle structures, fact that was confirmed by HRTEM imaging. Nevertheless, a clear structural tendency with particle size, expected theoretically, could be found in this system. Concerning nearest-neighbor distance determination, a slight contraction was pointed out in EXAFS analysis as a function of particle diameter, but for all sizes it was less than 1%. The analysis also revealed a short metal-ligand bond, which suggests a rather strong surface interaction. We have inferred that the ligand interaction partially compensates the expected lattice contraction for free clusters. Our study indicates that the surface interaction may be still significant enough to generate structural modifications even in particles formed by 200-1000 atoms ($\approx$ 2-3 nm in diameter) and cannot be neglected when analysing particle properties in this size range. As for the self-assembled nanoparticle supercrystals, we have studied the crystallization thin films subjected to a soft thermal treatment by Transmission Electron Microscopy (TEM). In particular, nanoparticle films composed by a few layers (1 to 3 layers) have shown an anomalous packing: expansion of the first layer lying on amorphous carbon substrate and an ordered second layer sitting on two-fold saddle points (regions of micrometer size); the third layer recovers the conventional close-packed staking. This anomalous packing could be explained by means of a simple theoretical model based on dispersional forces and it pointed out the importance of the substrate interaction on the particle arrangement.

Índice

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Obtenção de sistemas nanoestruturados ideais: de nanopartículas à formação de um sólido.....	5
2.1 Gerando nanopartículas.....	6
2.1.1 Escolha do sistema.....	7
2.2 Caracterização estrutural.....	7
2.2.1 Distribuição de estruturas: fcc x MTPs.....	8
2.2.2 Contração nas distâncias interatômicas.....	9
2.3 Formação de um sólido.....	10
2.4 Sumário.....	11
Capítulo 3 – Nanossistemas: técnicas de caracterização e métodos de análise	13
3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	16
3.1.1 Instrumento.....	16
3.1.2 Preparação de amostras.....	16
3.1.3 Imagens de alta resolução.....	17
3.2 Caracterização de nanopartículas por raios X: Difração e Espectroscopia de Absorção.....	19
3.2.1 Difração de raios X.....	20
3.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X.....	22
3.2.3 Publicação associada: <i>X-ray Characterization of Nanoparticles</i>	23
3.3 Sumário.....	49
Capítulo 4 – Síntese química de nanopartículas de ouro.....	51
4.1 Partículas passivadas por tiol.....	52
4.1.1 Procedimento experimental.....	53
4.2 Sumário.....	54
Capítulo 5 – Modificações estruturais em função do tamanho.....	55
5.1 Determinação das estruturas presentes nas amostras.....	56
5.1.1 HRTEM.....	56
5.1.2 XRD.....	58
5.1.3 Sumário da análise da distribuição de estruturas.....	66
5.2 Contração nas distâncias interatômicas.....	66

5.2.1 Publicação associada: <i>Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles</i>	68
5.2.2 Sumário da análise da contração nas distâncias interatômicas.....	80
5.3 Conclusões da caracterização estrutural.....	80

Capítulo 6 – Supercristais auto-organizados.....81

6.1 Ensaio inicial.....	82
6.2 Filmes finos.....	85
6.2.1 Publicação associada: <i>Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals</i>	89
6.3 Sumário.....	94

Capítulo 7 – Conclusões.....95

Apêndice I – Técnicas de caracterização complementares.....99

Apêndice II – Métodos de Síntese Química.....103

Referências.....111

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias e processos exige cada vez mais a fabricação de materiais com propriedades preestabelecidas, e que são dificilmente encontradas em materiais convencionais. Nesse contexto, sistemas nanoestruturados têm atraído grande interesse já que a redução de tamanho (em dimensões da ordem de alguns nanômetros) pode ocasionar mudanças importantes nas propriedades físicas e químicas de um sólido [1-5].

Uma classe importante de materiais nanoestruturados são os sólidos granulares, nos quais nanopartículas ficam imersas numa matriz e as propriedades dependem tanto de suas características individuais (ex.: tamanho da partícula) como de atributos coletivos (ex.: interação entre as partículas ou das partículas com a matriz) [6-10]. Como exemplo, podemos citar as ligas granulares magnéticas (ex.: cobre-cobalto) que possuem um alto potencial tecnológico por apresentarem o fenômeno da magneto-resistência gigante (grande redução na resistência elétrica devido à aplicação de um campo magnético externo) [7,8]. A origem deste efeito está no espalhamento dos elétrons dependente do *spin* que ocorre dentro das nanopartículas magnéticas e nas interfaces com a matriz não-magnética. Outros exemplos importantes de sólidos nanoestruturados são vidros contendo nanopartículas de semicondutores, que apresentam propriedades óticas não-lineares [9], e os catalisadores [10].

O planejamento e a síntese de materiais com propriedades predeterminadas exigem o entendimento profundo das interações existentes. Em

particular, materiais nanoestruturados representam um caso difícil de ser estudado, pois em muitos sistemas a distribuição de tamanhos da fase nanométrica é grande e os mecanismos de interação são bastante complexos. Para auxiliar à compreensão destes materiais e possibilitar maior exploração de suas propriedades, seria altamente desejável a obtenção de um sistema nanoestruturado modelo no qual fosse possível variar independentemente cada parâmetro e controlar as respostas individuais (da fase nanométrica) e coletivas (fig. 1.1). Além disto, esses sistemas poderiam revelar propriedades novas que são muitas vezes mascaradas pela dispersão de tamanhos e heterogeneidades das amostras em geral.

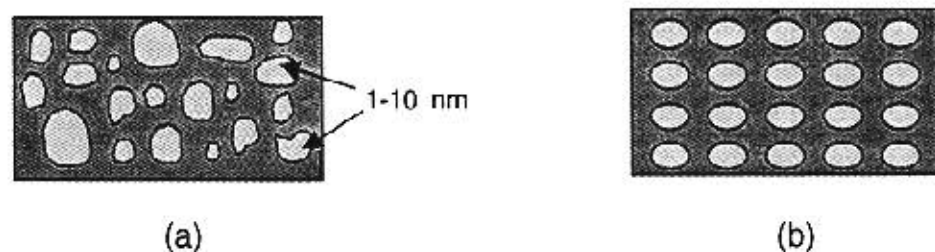


Fig.1.1. (a) Representação típica de um material nanoestruturado; (b) Sistema modelo.

Nos últimos anos, várias técnicas foram aprimoradas e os resultados obtidos são bastante promissores [11-15]. Em particular, nanopartículas têm sido usadas como unidades ou tijolos na formação de arranjos bi e tridimensionais, ou para incorporação posteriormente em uma matriz (*cluster-assembled materials* - CAMs) [15]. Da mesma forma que as propriedades de um sólido convencional dependem do tipo atômico e do seu arranjo espacial, nesses novos sólidos as propriedades dependem das características individuais de cada partícula e do seu acoplamento. Uma classe de CAMs que vem sendo bastante estudada são os supercristais auto-organizados de nanopartículas quimicamente sintetizadas. Em um trabalho pioneiro, Bawendi et al. [11] obtiveram supercristais macroscópicos de nanopartículas de CdSe de 2 nm de diâmetro, onde o parâmetro de rede era definido por uma camada orgânica que protegia a superfície das partículas. Desde lá, outros materiais têm sido sintetizados controladamente na forma de nanopartículas, como ouro, prata, óxido de cobalto entre outros, o que possibilitou a obtenção de vários supercristais e a descoberta de novos fenômenos [15-20]. Por exemplo, Collier et al. [21] identificaram uma transição metal-isolante em nanopartículas de prata, utilizando a pressão para variar a distância entre as partículas num filme de Langmuir-Blodgett.

A longo prazo, deverá ser possível obter um sólido com uma dada propriedade, escolhendo corretamente as nanopartículas utilizadas e sua distribuição espacial. Entretanto, para que isso venha a acontecer, é necessário primeiro resolver progressivamente os diferentes problemas, desenvolvendo e

otimizando as várias etapas, como síntese controlada de diferentes materiais, manipulação e organização das partículas.

Esse trabalho de tese teve como objetivo implementar uma metodologia para a produção e caracterização de sistemas nanoestruturados modelos. Seguimos a abordagem da formação de um sólido a partir do arranjo de nanopartículas e escolhemos o ouro como sistema a ser estudado. Obtivemos nanopartículas de diferentes tamanhos (2-4 nm) passivadas com dodecanotiol, realizamos sua caracterização estrutural e estudamos a formação de supercristais.

Sobre este manuscrito

Este manuscrito foi escrito seguindo a filosofia de uma tese de artigos, onde o material publicado (ou submetido à publicação) forma a base do texto, sendo incorporado como parte dos capítulos. Além disto, como o objetivo desta tese foi o de implementar uma metodologia de produção e caracterização de sistemas nanoestruturados modelos, ela aborda diferentes assuntos (síntese química, caracterização estrutural e obtenção de supercristais) em diferentes níveis de profundidade, de acordo com as necessidades do trabalho de pesquisa. Durante a elaboração deste manuscrito não foi nossa intenção descrever todos os detalhes associados a cada técnica utilizada, mas sim expor as informações mais relevantes de cada etapa, e sua importância para o projeto como um todo.

Brevemente, este texto contém: apresentação das etapas para obtenção de CAMs e dos tópicos abordados neste trabalho (capítulo 2); descrição das técnicas de caracterização utilizadas e peculiaridades associadas a nanossistemas (capítulo 3); métodos de síntese química e amostras utilizadas (capítulo 4); estudo de modificações estruturais em função do tamanho (capítulo 5); obtenção de arranjos ordenados de nanopartículas (capítulo 6) e conclusões (capítulo 7).

Capítulo 2

Obtenção de sistemas nanoestruturados ideais: de nanopartículas à formação de um sólido

Em um sistema nanoestruturado modelo (ideal), é essencial o controle e manipulação tanto das propriedades individuais da fase nanométrica (tamanho, forma, composição, estrutura das partículas, etc.), como das propriedades coletivas (distribuição espacial, acoplamento, etc.). Por esta razão, escolhemos como candidatos a sistemas modelos os sólidos formados a partir do arranjo de nanopartículas, o que envolve essencialmente [1]:

- síntese das nanopartículas;
- caracterização individual das partículas;
- obtenção de um arranjo (ordenado ou não).

Durante este trabalho, nos preocupamos em abordar estas diferentes etapas, em maior ou menor grau de detalhe, em função da evolução e da dinâmica de nossa pesquisa. Em particular, utilizamos os métodos de química úmida para a obtenção de nanopartículas, estudamos a evolução das distâncias interatômicas e da estrutura com o tamanho e, finalmente, o mecanismo de formação de supercristais finos (1-3 camadas) auto-organizados.

2.1 Gerando nanopartículas

O primeiro passo na fabricação de um CAM é a escolha de um método reprodutível que possibilite a obtenção de nanopartículas de diferentes materiais de maneira controlada. Uma das alternativas mais simples e versáteis é a síntese via química úmida, onde as nanopartículas são obtidas em solução pela decomposição/redução de compostos precursores. Neste caso, as nanopartículas podem ser posteriormente manipuladas, e utilizadas para obtenção de sólidos através de sua incorporação numa matriz (ex.: polimérica) ou de auto-organização. Além de extremamente versátil, este método representa uma opção simples e de baixo custo comparado com outros processos, como feixe molecular ou técnicas de aerosol (baseadas na formação de *clusters* por resfriamento da fase vapor) [2-4].

Nanopartículas em solução também são conhecidas como soluções coloidais. Na realidade, o termo colóide é mais amplo, sendo usado para sistemas compostos por pequenas partículas dispersas homogeneamente num meio contínuo, que pode ser gás, líquido ou sólido. A palavra “pequena” é utilizada geralmente para partículas com tamanhos de até 1 μm em pelo menos uma das dimensões. Em nosso trabalho, em particular, solução coloidal se refere a partículas com tamanhos de 1-5 nm dispersas num solvente.

É importante lembrar que as condições de preparo de uma solução coloidal devem ser bem controladas para evitar o desencadeamento do processo de aglomeração entre as partículas. Existem dois mecanismos básicos de estabilização da solução [5] (fig. 2.1): 1) os *clusters* repelem-se por estarem carregados eletricamente (ex.: ferrofluidos); 2) as partículas são neutras e sua aproximação é limitada por uma camada protetora de outro material, conhecida como passivadora (efeito estérico).



Fig. 2.1.: Mecanismos de estabilização de uma solução coloidal: (a) partículas estabilizadas por carga; (b) estabilização por efeito estérico.

Colóides passivados apresentam muitas vantagens pois geralmente são mais estáveis em solução, podem ser filtrados, secados, e redissolvidos sem perda da característica de dispersão. Além disto, a camada passivadora desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais das partículas (solubilidade, estrutura) como sua distribuição espacial (formação de arranjos quando o solvente é evaporado).

Apesar das soluções coloidais serem conhecidas e estudadas a muito tempo, nos últimos anos muitos métodos de síntese química foram desenvolvidos e aprimorados, possibilitando a obtenção controlada de vários materiais (metais,

semicondutores, óxidos) na fase nanométrica [6-12]. Em particular, através de técnicas de separação de tamanhos pós-síntese, como cristalização fracionada [11,13], precipitação seletiva [8,12] e eletroforese [14] é possível obter amostras quase-monodispersas a partir de uma amostra com larga distribuição de diâmetros.

2.1.1 Escolha do sistema

A obtenção de partículas por síntese química apresenta um certo grau de simplicidade (não envolve alto-vácuo, altas temperaturas, etc.), mas exige alguns cuidados especiais, principalmente quanto à oxidação da superfície da partícula durante a síntese. Em vários casos, são necessários os mesmos cuidados requeridos na manipulação de reagentes sensíveis ao ar como trabalhar em *dry-box* ou em atmosfera de argônio (linha de Schlenk) [15]. Por essa razão, escolhemos inicialmente a síntese de nanopartículas de ouro, por este ser um metal de difícil oxidação e pode ser manipulado em atmosfera aberta.

Deve-se notar que colóides de ouro são conhecidos a muito tempo (desde Faraday [16]), e existem diversos métodos bem estabelecidos de preparação. Handley [17] compilou mais de doze marchas analíticas para obtenção de nanopartículas de ouro com diâmetros variando entre 0.82 nm e 64 nm. Um dos métodos de maior sucesso na década de 80 foi desenvolvido por Schmid e colaboradores [18] na síntese de *clusters* de ouro de 55 átomos (Au_{55}). Atualmente, o método mais difundido para obter nanopartículas de ouro passivadas é a síntese com tiol [6]. Neste método, o tamanho das partículas é controlado pela relação molar dos reagentes (precursor : passivante), o que permite gerar partículas de tamanhos diferentes usando o mesmo procedimento experimental.

Neste trabalho, testamos vários métodos de síntese de partículas de ouro (passivadas ou não) com o objetivo de selecionar aqueles mais apropriados para obtenção de amostras com distribuição de tamanhos estreita, e que permitisse ainda variar o diâmetro médio e a camada passivadora.

2.2 Caracterização estrutural

Para que seja possível entender as propriedades dos sólidos nanoestruturados é necessário primeiro compreender e controlar as propriedades individuais das partículas. Neste aspecto, existem muitos tópicos a serem abordados, como propriedades estruturais, óticas, elétrica, magnéticas, etc.

Neste trabalho, nos restringimos à caracterização estrutural das amostras de nanopartículas, o que para metais como o ouro pode ser bastante complexo. Algumas características deste metal (fcc) são: a) alta tensão superficial (γ), b) baixa energia de macla (falha no empilhamento dos átomos do tipo ...cabacbac....) e c) baixa energia de superfície dos planos compactos (111) [19]. Essas peculiaridades associadas ao aumento da relação superfície/volume em partículas nanométricas, podem levar a modificações estruturais significativas.

Em particular, podemos citar dois efeitos: existência de estruturas não-cristalográficas (com eixos de simetria cinco), como decaedros e icosaedros, conhecidas como partículas multi-macladas (*Multiple-Twinned Particles - MTPs*) [19,20] e contração nas distâncias interatômicas [21]. O primeiro caso pode ser entendido como uma tentativa de minimização de energia pelo sistema, através da formação de partículas com todas as faces constituídas de planos compactos (111) às custas de pequenas distorções na rede cristalina (introdução de maclas). Por sua vez, a contração nas distâncias interatômicas é explicada por efeito de tensão superficial, como numa pequena gota de líquido [21], que para partículas de alguns nanômetros (1-5 nm) passa a ser bastante importante. Em ambos os casos, é esperado uma dependência tanto com o tamanho das partículas, como com as interações na superfície (camada passivadora).

2.2.1 Distribuição de estruturas : fcc x MTPs

A redução do diâmetro das partículas a alguns nanômetros pode alterar profundamente o balanço energético do sistema gerando estruturas diferentes daquelas encontradas em sólidos massivos. Além disto, a tensão superficial, diferente para cada família de planos ($\gamma_{111} \neq \gamma_{100} \neq \gamma_{110}$) induz o facetamento da superfície de pequenos cristais [22]. Na figura 2.2, apresentamos três estruturas esperadas para nanopartículas de ouro: cubo-octaedro truncado, icosaedro e decaedro. É importante ressaltar que o cubo-octaedro truncado pode ser visto com um pedaço facetado de ouro massivo, isto é, mantém o arranjo atômico da estrutura fcc.

A unidade básica, tanto no decaedro como no icosaedro, é um tetraedro ligeiramente distorcido; o icosaedro é formado pela junção de 20 tetraedros, enquanto que o decaedro é formado de cinco tetraedros. Essas estruturas possuem eixos de rotação de ordem cinco e, portanto, não apresentam ordem de longo alcance (estruturas não-cristalográficas). Entretanto, cada unidade tetraédrica possui um grupo pontual definido, que no caso do decaedro é o ortorrômbico centrado e para o icosaedro é o romboédrico.

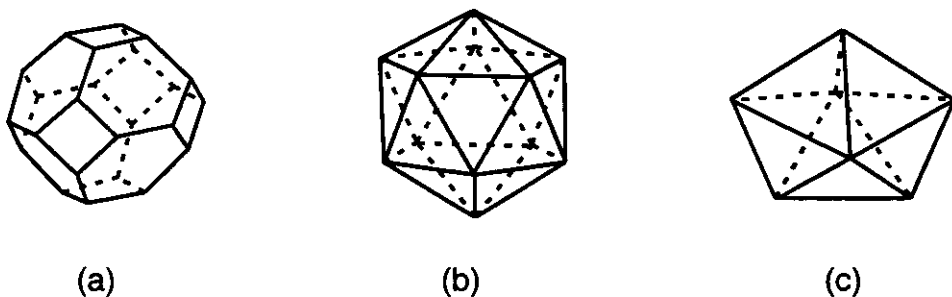


Fig. 2.2. Representação esquemática de três possíveis estruturas para nanopartículas de ouro: (a) cubo-octaedro (cristal fcc truncado nos planos atômicos (100) e (111)); (b) icosaedro e (c) decaedro.

Portanto, além da distribuição de tamanhos, uma amostra de nanopartículas de ouro pode apresentar diferentes estruturas e a sua caracterização detalhada pode ser bastante complexa. Em geral, nestes estudos é aconselhável associar experimentos de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e de difração de pó de raios X (XRD). Por HRTEM, podemos obter uma imagem direta do arranjo atômico, mas apenas um número pequeno de partículas é sondado (as que estão orientadas em relação ao feixe de elétrons). Por outro lado, XRD fornece um sinal que é a média estatística de um volume maior ($\approx \text{mm}^3$) e pode dar informações sobre a distribuição de estruturas na amostra. Entretanto, a análise dos dados de XRD de nanopartículas requer um procedimento específico, pois os picos de difração (forma e posição) além de bastante alargados, variam tanto com o tamanho da partícula como com o tipo de estrutura [23].

Apesar da dificuldade de obter informações sobre a distribuição de estruturas em amostras complexas como nanopartículas de ouro, esta é uma etapa importante a ser realizada já que a estrutura está intimamente ligada às propriedades do sistema. Neste trabalho, implementamos e otimizamos uma metodologia para caracterizar a distribuição de estruturas em amostras de diferentes tamanhos médios utilizando um tratamento de dados de XRD específico para nanossistemas e imagens de HRTEM.

2.2.2 Contração nas distâncias interatômicas

A tensão superficial (γ) tanto em líquidos como em sólidos faz com que pequenas partículas (ou gotas) estejam comprimidas. Se considerarmos γ independente do tamanho da partícula, a pressão interna deve ser inversamente proporcional ao seu raio [21]. Esse efeito torna-se importante para partículas menores que 5 nm e se reflete na variação do seu parâmetro de rede. Analisando a dependência das distâncias interatômicas com o inverso do raio da partícula é possível calcular a tensão superficial do material (ex.: para partículas de ouro imersas em uma matriz de *mylar* a tensão superficial é da ordem de 3.6 N/m [24]).

A variação nas distâncias interatômicas com a redução do tamanho da partícula é, em geral, bastante pequena ($\approx 1\text{-}3\%$) e por isso, difícil de medir. Em particular, as técnicas estruturais geralmente disponíveis, como XRD, HRTEM e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) estão no limite de aplicabilidade para tais medidas e podem levar a conclusões erradas se não forem utilizadas com cuidado [25-27]. Atualmente, a técnica mais amplamente aceita para medir este efeito é EXAFS, pois permite a determinação das distâncias interatômicas com precisão (menor que 0.01 Å) e não requer ordem de longo alcance.

Um problema particularmente interessante a ser considerado é a influência da camada passivadora na tensão superficial do sistema, pois a princípio não podemos desconsiderar a interação metal-ligante em partículas onde uma grande porcentagem dos átomos está na superfície. Neste trabalho, estudamos a evolução da contração nas distâncias interatômicas do ouro em função do

tamanho médio das partículas por EXAFS e o papel da camada passivadora (dodecanotiol).

2.3 Formando um sólido

A geração de um sólido nanoestruturado ideal, após a obtenção de uma amostra de nanopartículas com distribuições de tamanhos e estruturas controladas, requer métodos que permitam manipular a distribuição espacial das partículas. Um exemplo é a técnica de microscopia de tunelamento (STM) que possibilita deslocar partículas (fulerenos, nanotubos, etc.) na superfície de um substrato [28]. Entretanto, esta é uma técnica bastante limitada já que o número de partículas que podem ser manipuladas é bastante restrito. Outro exemplo de técnica utilizada em nanomanipulação (aplicada principalmente em amostras biológicas) são as pinças óticas, que foram recentemente utilizadas para fazer um nó numa molécula de DNA [29].

Em amostras de nanopartículas passivadas com estreita distribuição de tamanhos, a formação de arranjos ordenados bi ou tridimensionais (conhecidos como supercristais) ocorre, em geral, espontaneamente (auto-organização) pela simples remoção do solvente [1]. Nestes sistemas, a camada passivadora também é um fator importante pois além de determinar a distância de mínima aproximação entre as partículas, evita o processo de aglomeração e participa diretamente do processo de auto-organização.

Do ponto de vista da cristalização, nanopartículas passivadas podem ser consideradas como esferas rígidas com um diâmetro efetivo (a_e) dado pelo diâmetro do *cluster* metálico (d_m) mais a contribuição da camada orgânica (t_{th}) [30]. Desta maneira, é esperado que o empilhamento seja do tipo compacto (fcc, hcp), com distância mínima entre as partículas dada por a_e (fig. 2.3). É importante mencionar, porém, que alguns estudos indicam que o facetamento das partículas pode influenciar o tipo de ordenamento [13,31,32].



Fig. 2.3: (a) Definição de diâmetro efetivo (a_e) de um colóide passivado (d_m = diâmetro do *cluster* metálico; t_{th} = espessura do passivante); (b) formação de um empilhamento compacto de nanopartículas pela remoção do solvente. Note que a distância entre partículas é dada por a_e .

Outros fatores determinantes na formação dos supercristais são: tamanho, forma e tipo das partículas ou mistura delas, tipo da camada passivadora (ex. moléculas com grupos funcionais -OH, -NH₂, etc.), substrato, taxa de evaporação do solvente, molhabilidade da solução no substrato, temperatura, etc. Apesar do grande número de possibilidades na manipulação da auto-organização das partículas e dos esforços que vêm sendo realizados nesta área, a maior parte dos resultados obtidos até o momento ainda são experimentais e baseados em procedimentos empíricos. Um resultado interessante foi obtido por Korgel e Fitzmaurice [33], que conseguiram induzir a formação preferencial de arranjos 2D ou 3D, modificando a polaridade do solvente da solução inicial.

Em particular, apesar da temperatura ser um parâmetro amplamente utilizado na cristalização de materiais, seu efeito não tem sido explorado na formação de supercristais. O motivo está em algumas restrições destes sistemas, como a fraca ligação entre as partículas (principalmente do tipo van de Waals). Porém, o principal problema está na estabilidade da camada passivadora (para sistema ouro-dodecanotiol a temperatura não pode exceder 100 °C [34]), essencial para que as partículas não aglomerem.

O nosso trabalho neste tópico esteve baseado em estudos de supercristais de nanopartículas por microscopia de transmissão eletrônica (TEM), onde desenvolvemos um tratamento térmico suave ($T < 80$ °C em atmosfera de solvente) que melhora sensivelmente o ordenamento das partículas. Em particular, estudamos os primeiros estágios do crescimento de um supercristal (1-3 camadas) sobre um filme de carbono amorfo, revelando um empacotamento anômalo. Esse efeito não tinha sido observado até o momento, pois as amostras geralmente obtidas são formadas por uma ou muitas camadas (de cinco a dez).

2.4 Sumário

Neste capítulo, descrevemos as etapas para obtenção de CAMs e os métodos selecionados neste trabalho. Em particular, optamos por sintetizar nanopartículas de ouro utilizando métodos de química úmida, e estudar modificações estruturais como formação de diferentes estruturas e contração nas distâncias interatômicas. No que se refere à formação de supercristais, exploramos a propriedade de auto-organização de partículas passivadas. No próximo capítulo, descreveremos em detalhes as técnicas de caracterização necessárias no desenvolvimento de cada etapa e as peculiaridades associadas à sua aplicação ao estudo de nanossistemas.

Capítulo 3

Nanossistemas: Técnicas de Caracterização e Métodos de Análise

Neste capítulo discutiremos brevemente as técnicas utilizadas e as peculiaridades associadas às suas aplicações em sistemas nanométricos. Em especial, existem algumas dificuldades experimentais intrínsecas a esse tipo de amostra, como por exemplo o baixo sinal em alguns experimentos (XRD, EXAFS, etc.) devido ao tamanho reduzido das partículas, e a dificuldade de manipulação (geralmente pequenas quantidades, poucos mg). Além disto, alguns dos conceitos e aproximações usualmente utilizados na análise de materiais convencionais não podem ser diretamente aplicados e metodologias especiais tem que ser desenvolvidas ou otimizadas. A aplicação das técnicas e os resultados obtidos nas várias etapas deste trabalho serão discutidas nos próximos capítulos.

O estudo de um material genérico requer, em geral, a associação de diversas técnicas, dependendo da propriedade a ser analisada (ótica, elétrica, magnética, mecânica, etc.) e do objetivo final a ser alcançado (define o refinamento necessário). Em sistemas nanoestruturados, em particular, as propriedades dependem de um conjunto de parâmetros individuais (relacionados somente à fase nanométrica) e coletivos. Uma das principais questões a serem respondidas é a homogeneidade da amostra, tanto do ponto de vista das nanopartículas (tamanho, estrutura, etc.) quanto da sua distribuição espacial.

Neste trabalho, o sistema escolhido foi nanopartículas de ouro obtidas quimicamente. Do ponto de vista da caracterização, os objetivos principais foram:

determinar a distribuição de tamanhos das partículas, obter informações estrutural detalhadas e analisar o arranjo de supercristais auto-organizados. Inicialmente, trabalhamos com diferentes técnicas com o intuito de selecionar o conjunto mais adequado aos nossos objetivos. Abaixo, descrevemos sucintamente as técnicas utilizadas:

- *Espectroscopia de infravermelho (IR)*: permite identificar a presença de diferentes grupos funcionais (SH, C=C...) existentes no composto através da análise de seu espectro vibracional. Esta técnica é utilizada para verificar a presença do passivante na superfície das partículas.
- *Espectroscopia de ultravioleta/visível (UV/VIS)*: o espectro de absorção de partículas metálicas de alguns nanômetros apresenta uma intensa banda alargada, não encontrada nos metais massivos. Esta banda corresponde a um plasmon de superfície que aparece devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta a excitação ótica [1]. Quando o diâmetro da partícula se torna menor que o livre caminho médio eletrônico no sólido macroscópico, o espalhamento dos elétrons livres pela superfície intensifica o amortecimento das oscilações alargando o pico. Pela análise qualitativa do espectro podemos ter uma estimativa grosseira do tamanho médio das partículas.
- *Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)*: utilizado amplamente para estudar sistemas formados por nanoestruturas (partículas ou poros) com tamanhos entre 1 e 50 nm. A origem do espalhamento está na diferença de densidade eletrônica das diversas fases que compõem a amostra. Essa técnica pode fornecer informações sobre distribuição de tamanhos das partículas, forma, etc.
- *Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), modo baixa resolução*: permite a visualização direta da projeção da partícula e com isso, é possível determinar o histograma da distribuição de tamanhos, a estrutura de supercristais e a distância média em monocamadas desordenadas.
- *Microscopia de tunelamento (STM)*: técnica muito utilizada na caracterização de superfícies. Tem sido aplicada na determinação das dimensões externas de colóides passivados (metal + camada orgânica) [2], complementando as técnicas já citadas (TEM, SAXS e UV/VIS), que são sensíveis somente ao *cluster* metálico.
- *Microscopia Eletrônica de Transmissão, modo alta resolução (HRTEM)*: pode revelar a estrutura do material no espaço real, através da projeção do arranjo atômico em um dos seus eixos de zona.
- *Difração de Pó de Raios X (XRD)*: técnica básica na determinação da estrutura cristalina dos sólidos. O difratograma de materiais nanoestruturados (altos ângulos) apresenta picos bastante alargados, mas através de uma análise detalhada podemos identificar e quantificar as diferentes estruturas presentes na amostra [3]. Também podemos obter uma estimativa do diâmetro das partículas, através da fórmula de Scherrer [4] ou da transformada de Fourier do difratograma [3]. Por sua vez, a análise dos dados de XRD a baixos ângulos fornece informações sobre o ordenamento espacial das nanopartículas.
- *Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)*: ferramenta aplicada com bastante sucesso no estudo de diversos materiais (de cristais a sistemas

desordenados) pois fornece informações sobre a ordem local em torno de um determinado tipo de átomo. O espectro da borda de absorção pode ser dividido em duas regiões: XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) na faixa de ≈ 0 -50 eV acima da energia da borda e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) entre ≈ 50 e 1000 eV. Através do estudo da região de XANES podemos extrair informações sobre a simetria e o estado de oxidação do átomo absorvedor. Com a análise das oscilações encontradas após a borda (EXAFS) obtemos informações sobre o número e a distância de átomos vizinhos e o grau de desordem do sistema. Também pode-se obter uma estimativa do diâmetro médio das partículas através da análise da redução do número de coordenação médio.

O primeiro ponto a ser abordado é a caracterização da distribuição de tamanhos das amostras. Esta etapa é essencial tanto no aprimoramento dos métodos de síntese como na escolha das amostras a serem utilizadas em outros estudos. É importante lembrar que as propriedades estão intimamente relacionadas com o tamanho das partículas e, portanto, a determinação e o controle do tamanho médio e da largura da distribuição são essenciais em qualquer estudo de nanossistemas. Por exemplo, partículas de 1 nm são formadas por aproximadamente 100 átomos enquanto que esse número para partículas de 5 nm é de quase 2000. Isto significa passar de um regime quase-molecular para massivo do ponto de vista de muitas propriedades (ex.: eletrônicas), mesmo que a variação em diâmetro não pareça tão significativa.

Das técnicas abordadas, várias delas (UV/VIS, XRD, EXAFS, SAXS e TEM) podem fornecer uma estimativa do diâmetro médio das partículas. Porém, destacam-se SAXS e TEM que podem fornecer também informações sobre a distribuição de diâmetros.

A diferença básica entre TEM e SAXS é que a primeira técnica permite a visualização direta (espaço real) da projeção da partícula, enquanto que no segundo caso, a informação do tamanho da partícula é obtida indiretamente, através da análise do espalhamento de raios X (medida no espaço recíproco). Para amostras obtidas por química úmida, TEM é a técnica mais amplamente utilizada, pois fornece a distribuição de tamanhos diretamente¹ e a preparação da amostra é bastante simples (ver seção 3.1.2). A grade de microscopia é preparada a partir de uma solução coloidal e por isso não deveremos ter problemas de heterogeneidades entre diferentes regiões². Desta maneira, apesar de TEM sondar apenas um pequeno número de partículas (da ordem de milhares), os dados obtidos são representativos. Em outros sistemas, como nanopartículas imersas numa matriz a preparação da amostra pode ser complexa ou modificar o sistema, e a associação das técnicas de SAXS e TEM é muito positiva.

Do ponto de vista da caracterização estrutural das amostras de nanopartículas, existem técnicas que fornecem principalmente informações da

¹ Para obter a distribuição de tamanhos por SAXS é necessário utilizar modelos que considerem a forma das partículas. [5].

² A distribuição de tamanhos de uma amostra de nanopartículas por TEM é obtida medindo-se o diâmetro de aproximadamente 200 - 500 partículas, utilizando programas convencionais (ex. CorelDraw), e a precisão é de cerca de 2-3 Å (amostras de 2-5 nm).

ordem de longo/médio alcance (como estrutura) e da ordem local (distância entre primeiros vizinhos). No primeiro caso podemos citar duas técnicas, XRD e HRTEM, e no segundo EXAFS. É importante ressaltar que apesar de XRD fornecer ambas as informações em cristais macroscópicos, em nanopartículas a determinação de distâncias interatômicas pode levar a sérios erros, como descrito na seção 3.2.3. Por isso a associação/correlação de diferentes técnicas é fundamental no estudo de nanossistemas.

A seguir, descrevemos com mais detalhe as técnicas TEM (convencional e alta resolução), XRD e EXAFS que foram utilizadas mais amplamente neste trabalho, em particular na determinação da distribuição de tamanhos das partículas (cap. 4), no estudo de modificações estruturais (cap. 5) e no estudo de supercristais (cap.6). Os resultados obtidos com as técnicas de IR, UV/VIS e STM, descritas anteriormente, estão apresentados no Apêndice I.

3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão em seus vários modos de operação (baixa e alta resolução ou analítica) é uma técnica poderosa no estudo de materiais, podendo fornecer uma gama enorme de informações com resolução subnanométrica sobre: estrutura, defeitos, campos de estresse, dimensões de fases, porosidade, composição química, natureza química (estados de oxidação, etc.) [6,7].

Na caracterização de materiais nanoestruturados, em particular, a microscopia é uma ferramenta essencial de trabalho, que deve ser usada rotineiramente. Em nanopartículas passivadas, ela é utilizada principalmente na determinação da distribuição de tamanhos e do seu arranjo espacial (baixa resolução - TEM), e no estudo de sua estrutura (alta resolução - HRTEM).

3.1.1 Instrumento

Um microscópio de transmissão, pode ser visto como um projetor de *slides* que gera a imagem (projeção 2D) de uma amostra delgada. Isto é conseguido quando um feixe de elétrons de alta energia (>100 kV), produzido por um canhão de elétrons, atravessa uma amostra fina e interage através de vários processos (como espalhamento elástico, inelástico, absorção, etc.). Numa visão simplificada, o feixe transmitido (diretamente) pela amostra e os espalhados (principalmente difratados para cristais) se recombina através de uma lente (objetiva) formando a imagem [6]. A resolução do microscópio é determinada principalmente pela aberração esférica desta lente, que geralmente é da ordem de milímetros [7].

3.1.2 Preparação de amostras

O ponto crucial para o sucesso da microscopia eletrônica é a preparação da amostra, já que esta deve ter espessura de, no máximo, algumas dezenas de nanômetros. Além disto, a amostra tem que ser suficientemente homogênea (dentro de alguns micrômetros) para que a região analisada seja representativa.

Para cada tipo de sistema as melhores condições tem que ser encontradas para que não haja problemas de contaminação, alteração da composição, amorfização, durante o processo de preparação.

Nanopartículas passivadas obtidas quimicamente podem ser solubilizadas em um solvente apropriado (que depende da camada passivadora), o que torna a preparação da grade de microscopia relativamente simples. Utiliza-se geralmente uma grade de cobre (300-400 mesh) onde é depositado um filme fino de carbono amorfo (3-5 nm). Sobre esse filme depositamos uma gota da solução de nanopartículas e deixamos o solvente evaporar. A presença da camada passivadora evita que as partículas aglomerem quando o solvente seca.

Entretanto, é importante ressaltar que alguns cuidados têm de ser tomados quanto à espessura e qualidade do filme de carbono amorfo. Para podermos fazer a imagem de um objeto de 2-3 nm, o filme de carbono deve ter espessura compatível (da mesma ordem). Por outro lado, se o filme for muito fino, torna-se muito frágil e rompe-se ou ainda, vibra muito com o feixe. Esta questão é bastante crítica nas imagens de alta resolução onde trabalhamos com aumentos da ordem de 400 a 800 mil vezes. Além disto, o filme tem que ser bastante limpo para que não se contamine na presença do feixe. Essas especificações dificilmente são encontradas em filmes de carbono amorfo disponíveis comercialmente e, por esse motivo, tivemos que produzir os filmes utilizados neste trabalho³.

A rugosidade natural do carbono amorfo (≈ 1 nm) faz com que o limite de detecção de partículas de ouro seja da ordem de 1-1.5 nm [3]. Porém, é importante ressaltar que este limite está diretamente relacionado à espessura do filme.

3.1.3 Imagens de alta resolução

Uma imagem de alta resolução é o resultado da mudança de fase sentida pelos elétrons espalhados ao passar pela amostra (que pode ser aproximada pelo seu potencial projetado). A mudança na fase de um elétron depende tanto do potencial de interação como do ângulo de espalhamento e, por consequência, do tipo de átomo espalhador. Para átomos leves, essa mudança é quase desprezível.

Através de imagens de HRTEM podemos obter a visualização direta da estrutura atômica da partícula, mas existem alguns pontos a serem ressaltados quanto à sua interpretação. O primeiro deles é que na microscopia obtém-se a projeção das colunas de átomos e somente será possível identificar o arranjo atômico de uma dada partícula se ela estiver orientada em relação ao feixe. A figura 3.1 mostra o potencial projetado de um cristal orientado e de um material amorfo (similar para um cristal desorientado) mostrando este efeito. Enquanto no primeiro caso o contraste resultante é bastante definido, no segundo a variação é pequena (rugosidade).

³ Os filmes de carbono amorfo são produzidos sobre uma superfície limpa de mica, pela evaporação de carbono por um canhão de elétrons (Lab. Filmes Finos/ LME/ LNLS). O filme é descolado da mica num recipiente com água e depositado diretamente nas grades de cobre (diâmetro de 3 mm) para TEM.

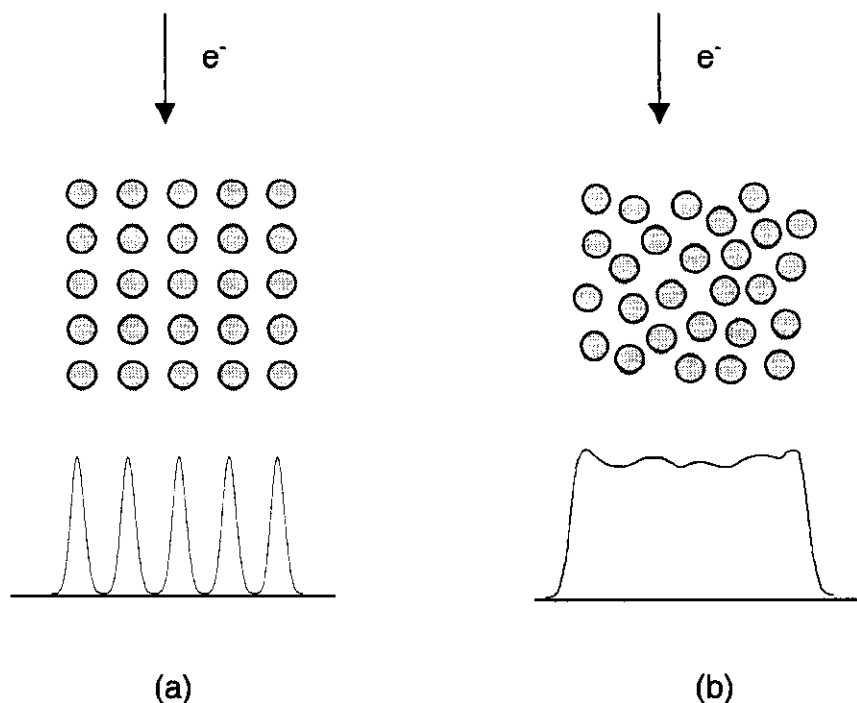


Fig. 3.1. Potencial projetado pela interação com o feixe de elétrons: (a) cristal orientado, (b) sólido amorfo.

O segundo ponto a considerar, é que a identificação de uma partícula está diretamente relacionada ao número de eixos de simetria da sua estrutura e do tipo de contraste associado. Flueli [8] realizou um estudo minucioso em nanopartículas de ouro e prata, simulando os contrastes obtidos para várias estruturas orientadas em seus eixos de simetria. A simulação de uma imagem de alta resolução é um processo complexo pois o contraste depende do tipo de estrutura, da orientação da partícula em relação ao feixe, da focalização e do coeficiente de aberração esférica do microscópio. Em particular, este trabalho e outros subsequentes [9], chamam a atenção para vários cuidados necessários na interpretação de imagens de alta resolução devido aos efeitos da difração dinâmica dos elétrons e variações na espessura da partícula. Há alguns autores, porém, que também tentam interpretar imagens de alta resolução de partículas desorientadas (ou parcialmente orientadas) [10]. Isto pode ser bastante problemático já que diferentes estruturas em diferentes orientações podem levar ao mesmo tipo de contraste (principalmente na presença de partículas imperfeitas).

A figura 3.2 mostra uma imagem onde é possível associar o contraste diretamente com um decaedro orientado no seu eixo de simetria cinco (o decaedro só tem um) e portanto fica clara a sua identificação. Por outro lado, um decaedro possui dez eixos de simetria dois (probabilidade maior de estar nesta orientação), mas sua identificação com o contraste da imagem não é tão clara [8]. O mesmo ocorre para outras estruturas (icosaedro, fcc): a sua identificação depende da

probabilidade da partícula estar orientada em relação ao feixe (proporcional ao número de eixos de simetria) e do tipo de contraste gerado.

Outro problema comum associado à HRTEM é o dano por radiação do material. Em amostras de átomos leves como nanotubos de carbono, a degradação se dá em minutos, mesmo trabalhando com baixa intensidade. No caso de nanopartículas de ouro muito pequenas (≈ 2 nm), a interação com o feixe pode levar à reorientação das partículas, reconstrução ou mesmo fusão, dependendo da dose utilizada [11]. Por exemplo, o facetamento do decaedro da figura 3.2 foi gerado após a exposição da partícula por alguns minutos ao feixe de elétrons. Para partículas da ordem de 2 nm, a determinação de sua estrutura exige muito mais cuidado.

Devido à esses vários efeitos (número pequeno de partículas sondadas, quantidade de eixos de simetria diferente para cada estrutura, dano por radiação para partículas menores), a obtenção de dados estatísticos da distribuição de estruturas por HRTEM é uma tarefa difícil. Para complementar as informações obtidas pelas imagens, é aconselhável associar outras técnicas de caracterização estrutural, como por exemplo, XRD.

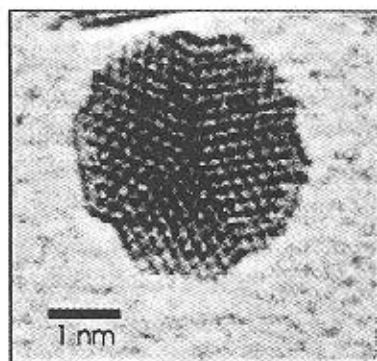


Fig. 3.2. Imagem de alta resolução de um decaedro de ouro de 3.4 nm orientado no seu eixo de simetria cinco. Os pontos pretos correspondem ao potencial projetado de uma coluna de átomos. Note o facetamento da superfície.

3.2 Caracterização de nanopartículas por raios X:

Difração e Espectroscopia de Absorção

A utilização de raios X na caracterização de materiais vem sendo amplamente explorada desde sua descoberta no final do século passado. Em particular, experimentos de difração convencional fazem parte do estudo cotidiano de materiais cristalinos em inúmeros laboratórios de pesquisa.

Com o desenvolvimento de fontes de luz síncrotron nas últimas décadas, foi possível gerar um feixe de raios X contínuo e de alta brilhância. Isto possibilitou a realização de experimentos mais complexos (pequenos volumes, amostra mais

diluídas) e estimulou o desenvolvimento de outras técnicas, como Espectroscopia de Absorção de Raios X [12].

A seguir, relatamos sucintamente as principais características das técnicas de XRD e EXAFS aplicadas a nanopartículas. Maiores detalhes e um exemplo de análise estão descritos no capítulo "*X-ray Characterization of Nanoparticles*", D. Zanchet, B.D. Hall e D. Ugarte, do livro "*Characterization of Nanophase Materials*", ed. Z.L. Wang, VCH-Wiley, Weinheim, 1999. A prova de galé está incluída na seção 3.2.3.

3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada na determinação da estrutura cristalográfica de sistemas macroscópicos. Sua aplicação em materiais nanocristalinos, porém, está restrita geralmente à obtenção de uma estimativa do diâmetro médio das partículas através da largura do pico de difração (fórmula de Scherrer) [4]. Entretanto, é importante ressaltar que informações estruturais estão contidas no difratograma de raios X e que uma análise detalhada pode revelar a estrutura das nanopartículas.

Num difratograma de pó de partículas de poucos nanômetros, os picos estão superpostos devido ao alargamento originado pelo número limitado de planos atômicos (nanopartículas de 2.0 nm contém apenas 9 planos (111)). O número finito de planos também leva à deslocalização dos picos (existem máximos secundários), o que pode alterar sua forma e posição com o tamanho das partículas. Podemos concluir, que a análise convencional, como por exemplo pelo Método de Rietvel [13], não deverá produzir resultados satisfatórios.

Portanto, o perfil de um difratograma de pó de raios X de nanopartículas (posição e largura dos picos) não depende somente da estrutura das partículas, mas também de seu tamanho. Como uma amostra de nanopartículas de ouro geralmente contém distribuição de tamanhos e de estruturas (fcc, MTPs), sua análise pode ser bastante complexa. Por exemplo, a tentativa de relacionar diretamente a posição de um pico com a distância dos planos atômicos pode levar a conclusões errôneas de efeitos de contração/dilatação [3].

Na realidade, o problema pode ser ainda mais complexo pois até agora consideramos que o tamanho da partícula é igual ao domínio de difração, o que muitas vezes não é verdade. Partículas podem apresentar estruturas complexas e serem compostas por mais de um domínio, como por exemplo, dois domínios fcc desorientados ou partículas com vários núcleos decaédricos [14]. Com relação aos MTPs (decaedro e icosaedro), neste trabalho são considerados como um domínio, apesar de não serem estruturas cristalográficas. Esta definição se justifica pois ambas estruturas são formadas por um conjunto de tetraedros distorcidos que mantêm uma relação angular (orientação) bem definida, gerando um padrão de difração próprio.

Na análise dos dados de raios X das amostras de nanopartículas de ouro foi utilizado um procedimento que considera uma superposição linear de difratogramas teóricos de diferentes estruturas e tamanhos. Esses difratogramas são obtidos a partir da fórmula de Debye [4], que calcula a intensidade dos picos como um somatório da contribuição de cada par de átomos na estrutura. Através

de um processo de minimização (*simulated annealing*) do erro quadrático entre o difratograma experimental e a média teórica, é possível determinar as distribuições de tamanho dos domínios das diversas estruturas [3,15-18]. Este procedimento foi inicialmente utilizado no estudo de *cluster* livres (feixe molecular) por difração de elétrons [3]. Devido a efeitos de difração dinâmica, a interpretação dos resultados neste caso é mais difícil [19].

Ressaltamos o fato de que a análise descrita acima fornece informações sobre as distribuições de tamanhos dos domínios das estruturas consideradas (icosaedro, decaedro e fcc) e que estes podem ser menores que o diâmetro das partículas (que pode ser medido por TEM). Entretanto, sabemos que a informação sobre o tamanho das partículas também está contida no difratograma de XRD e pode ser extraída para confirmar os resultados obtidos por TEM.

O método mais amplamente utilizado para obter o diâmetro médio de pequenas partículas é a fórmula de Scherrer, que relaciona a largura-a-meia-altura de um pico de difração com o tamanho médio naquela direção [4]. Porém, para partículas de 1-5 nm, os picos estão superpostos e a medida de sua largura não é direta. Além disto, como mencionado anteriormente, não se pode desconsiderar a deslocalização dos picos e a existência de máximos secundários.

Nesta faixa de diâmetros, a maneira mais apropriada de obter uma estimativa do tamanho médio das nanopartículas é através da transformada de Fourier do difratograma [3,20]. Isto pode ser mais facilmente entendido se lembrarmos que o difratograma de pó de nanopartículas pode ser interpretado como uma somatória das contribuições de pares de átomos e, portanto, depende da distribuição das distâncias interatômicas (a maior delas corresponde ao diâmetro da partícula).

Para obter com sucesso uma estimativa do diâmetro por este método, alguns pontos tem que ser destacados já que os dados de difração são coletados num intervalo finito do parâmetro de espalhamento s ($s = 2 \sin(\theta) / \lambda$ e em geral $3 \leq s \leq 13 \text{ nm}^{-1}$). Em particular, o truncamento de dados a baixos ângulos, faz com que a inversão direta do difratograma experimental resulte em grandes distorções na distribuição de distâncias interatômicas. O procedimento otimizado para esta análise [3,20] simula analiticamente os dados a baixos ângulos (usando por exemplo a fórmula para partículas esféricas) e tem como estimativa inicial o diâmetro da partícula obtido por TEM. Através de um ajuste sistemático (diâmetro da partícula e perfil da distribuição de distâncias interatômicas resultante), é possível obter uma estimativa do diâmetro médio das partícula dos dados de XRD. A precisão depende muito da qualidade dos dados, principalmente do perfil da linha de fundo [20].

Do ponto de vista experimental, o estudo de nanopartículas por XRD apresenta algumas dificuldades, como a baixa intensidade difratada devido ao número reduzido de planos atômicos que compõem as partículas. Neste caso, a subtração da linha de fundo pode ser bastante complexa se não forem tomados alguns cuidados durante o experimento (eliminação do feixe espalhado, etc.). A obtenção simultânea de dados de difração a baixos e altos ângulos também é recomendável, pois desta maneira, obtém-se de um mesmo experimento dados sobre o tamanho das partículas e dos domínios de difração.

A caracterização das amostras por XRD foi feita em colaboração com o Dr. Blair de Hall (que fez a análise dos dados), através da adaptação do programa inicialmente desenvolvido em sua tese de doutorado (utilizado na análise de difração de elétrons em feixe molecular de *clusters* [3]). Dr. Blair esteve no Brasil em novembro de 1998 por três semanas participando de alguns experimentos de XRD, quando analisamos em conjunto parte do dados apresentados nesta tese.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) é uma técnica poderosa no estudo da vizinhança de um determinado tipo atômico. Quando um fóton de raios X incide sobre um material, pode provocar a excitação de um elétron de um nível profundo a um nível desocupado resultando numa descontinuidade no coeficiente de absorção da amostra, conhecida como borda de absorção [21].

Quando este processo ocorre na matéria condensada, o fotoelétron excitado no processo de absorção interage com a vizinhança atômica, resultando numa modulação do coeficiente de absorção após a borda (conhecida como oscilações de EXAFS). Analisando estas oscilações obtemos informações sobre o número de coordenação, distâncias interatômicas e distorções na rede em relação ao átomo absorvedor. Na região próxima à borda (XANES) obtemos informações sobre estado de oxidação e simetria. Como cada elemento possui energias de ligação características, é possível obter informações estruturais na vizinhança de cada tipo atômico separadamente. É importante ressaltar que XAS sonda a ordem local sendo utilizada com sucesso tanto em materiais cristalinos quanto amorfs.

Aplicada a nanopartículas, a técnica de EXAFS pode fornecer informações sobre a redução do número de coordenação médio (diretamente relacionada com o diâmetro da partícula), modificações nas distâncias interatômicas em função do tamanho da partículas, desordem estrutural e propriedades vibracionais [22].

Devido à sua característica local, a utilização de EXAFS em nanopartículas não deveria ser diferente do procedimento adotado em sistemas convencionais; porém, alguns aspectos devem ser destacados. Em particular, em pequenos volumes, grande parte dos átomos está na sua superfície e é caracterizada por um potencial assimétrico. Esta situação pode gerar importantes efeitos anarmônicos, que se não forem considerados na análise podem resultar numa redução fictícia do número de coordenação e contração nas distâncias interatômicas [23]. Neste caso, ao invés de utilizar a análise convencional, que assume uma distribuição de probabilidade Gaussiana de distâncias interatômicas, é necessário considerar uma distribuição assimétrica, o que introduz parâmetros adicionais no ajuste e aumenta a correlação entre eles (ex. método dos cumulantes) [21]. Neste tipo de análise a dependência entre os parâmetros tem que ser corretamente avaliada para confirmar sua validade.

Do ponto de vista experimental, o estudo de nanopartículas por EXAFS apresenta algumas dificuldades, como por exemplo o baixo sinal. Um espectro típico na borda L_3 do ouro (11912 eV) na linha XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, requer várias horas de aquisição para apresentar boa relação sinal/ruído. Desta forma, a estabilidade do feixe e da instrumentação são imprescindíveis para uma análise confiável. Outro ponto importante é a

temperatura da amostra. Como as oscilações de EXAFS são bastante atenuadas devido ao tamanho reduzido das partículas, medidas à baixa temperatura são aconselháveis já que eliminamos a contribuição da desordem térmica (que atenua as oscilações em alta energia). Além disto, a baixa temperatura evita que efeitos anarmônicos na vibração dos átomos se tornem dominantes [23].

3.2.3 Publicação associada: *X-ray Characterization of Nanoparticles*

Prova de galé da contribuição para o livro "*Characterization of Nanophase Materials*", ed. Z.L. Wang, VCH-Wiley, Weinheim, 1999 (Autores: D. Zanchet, B.D. Hall, D. Ugarte).

2 X-ray Characterization of Nanoparticles

Daniela Zanchet, Blair D. Hall, and Daniel Ugarte

2.1 Introduction

The hunt for new applications of nanostructured systems is now a major area of research in materials science and technology. To exploit the full potential that nano-systems offer, it is important that novel methods of manipulation and fabrication be developed, in addition to extending current techniques of sample characterization to smaller sizes. Success in devising and assembling systems on the scale of nanometers will require a deeper understanding of the basic processes and phenomena involved. Hence, one of the current key objectives is to adapt and develop a range of techniques that can characterize the structural, electronic, magnetic and optical properties of nanostructured systems. High-resolution techniques, that provide local information on the nanometer scale (such as, electron or scanning probe microscopies), as well as those that provide only ensemble-average measurements, are all important in obtaining a complete picture of material properties.

One of the most fundamental characteristics of nanometer-sized particles is their very high surface-to-volume ratio. This can lead to novel and unexpected atomic arrangements, and may also have dramatic effects on other physical or chemical attributes. Because of this, the precise determination of nanoparticle structure, both medium-range order and/or the existence of local distortion, is a fundamental issue. Methods of structure determination can be broadly classified in two categories, depending on the use of real or reciprocal space data. Direct space methods allow the visualization of the atomic arrangement in nanometer-sized regions; the most vivid examples are: High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Scanning Probe Microscopies (Scanning Tunneling Microscopy; Atomic Force Microscopy; etc). Reciprocal space-based methods exploit interference and diffraction effects of photons or electrons, to provide sample-averaged information about structure. For most bulk material-related studies, reciprocal space methods are much easier to apply than direct methods, disposing of numerous, flexible, mathematical tools to fully exploit the experimental data.

In fact, it must be recognized that X-ray diffraction (XRD), based on wide-angle elastic scattering of X-rays, has been the single most important technique for determining the structure of materials characterized by long-range order [1]. However, for other systems, such as disordered materials, XRD has been of limited use, and other experimental techniques have had to be developed. A particularly powerful example is the technique of EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [2], which probes the local environment of a particular element. Although this method is, as XRD, reciprocal space-based, it is essentially a spectroscopic technique, exploiting the energy-dependence of X-ray absorption due to interference effects in the individual photoelectron scattering process. This fact allows precise measurement of a local environment without the necessity of long-range order in the material.

Small-angle elastic X-ray scattering (SAXS) can provide direct information about the external form of nanoparticles or macromolecules, by measuring the typical size of the electron density variations [3]. For example, SAXS measurements can be used

to estimate the radius of gyration of particles, giving information related to the average particle diameter. The applicability of this technique depends on both detection range and X-ray beam divergence: in general, it can be applied to determine the size, or even size distribution, of nanoparticles in the 1–200 nm range.

This chapter will discuss structural characterization of nanostructured materials using X-rays. Many techniques, of varying degrees of complexity, could be presented here, however, it is not our intention to review all available experimental methods. Instead, we wish to highlight problems that can arise when well-established methods of measurement, or treatment of data, for the bulk are applied to nanosystems. To do this, we will analyze the structure of a sample of 2 nm gold particles using both XRD and EXAFS. SAXS studies are not included in our discussion as their size-range of applicability is already well suited to nanoparticle studies; readers are referred to existing texts describing this technique [3, 4].

XRD and EXAFS are both reciprocal space-based methods usually applied to comparatively large amounts of sample ($\sim \text{mm}^3$). They are both capable of providing information on the average behavior of nanoparticle samples, however, they differ in the nature of X-ray interaction with matter (elastic or inelastic), and give two relatively complementary types of information (long-to-medium range, versus local order, respectively). We will concentrate on the application of these techniques to nanosystems, and the special considerations that must be taken into account when doing so. The discussion should enable the reader to get an idea of the general aspects involved in characterizing nanosized-volumes of matter, and thereby understand how to optimize experiments and data processing to fully exploit the capacities of these powerful techniques.

2.2 X-ray sources

Since their discovery, at the end of last century, X-ray tubes have not changed in their basic principle of operation. A beam of energetic electrons is directed onto a solid target (Copper, Molybdenum, etc), generating X-ray photons. The resulting X-ray energy spectrum is made up of intense narrow fluorescent lines (white lines), characteristic of the target material, and a less intense continuous spectrum (Bremsstrahlung) [1].

This simple type of device has allowed the development of extremely powerful crystallographic methods that have been used extensively to determine material structure by diffraction experiments. As already mentioned, XRD involves the elastic scattering of photons; it requires a collimated, and rather monochromatic, incident X-ray beam. These conditions can be reasonably well met by using the characteristic lines of X-ray tubes. For many years, experimental methods have been limited by the discrete nature of the energy distribution of the conventional X-ray tubes. However, in the last few decades, synchrotron facilities characterized by high intensity, enhanced brightness, and a continuous energy spectrum, have been developed. Such sources, combined with efficient and flexible X-ray optics (mirrors, monochromators, slits, etc.), can supply a monochromatic beam of X-rays for which continuous variation of the energy is possible. This has stimulated the emergence of new techniques of analysis, among them spectroscopic techniques, such as EXAFS [5].

Usually, in nanophase materials or nanoparticles, the actual amount of matter constituting the nanometric sized volumes is extremely small. As a consequence, most experimental techniques used for characterization are limited by the poor quality of

signal that can be obtained. For X-ray methods, this becomes critical and the use of the modern synchrotron sources is almost a prerequisite to obtain good quality data. In the sections that follow, we describe the results of experiments performed at the Brazilian National Synchrotron Laboratory (LNLS), where conventional X-ray optics and experimental set-ups for powder diffraction, and X-ray absorption spectroscopy were used; no special apparatus was employed for these measurements on nanosystems.

2.3 Wide-angle X-ray diffraction

2.3.1 Diffraction from small particles

The distribution of X-ray intensity scattered by a finite-sized atomic aggregate takes on a simple form, provided that aggregates within the sample are uniformly and randomly oriented with respect to the incident beam. Under these conditions, a radially symmetric powder diffraction pattern can be observed.

Powder diffraction patterns for individual particle structures can be calculated using the Debye equation of kinematic diffraction [6]. For aggregates containing only one type of atom, the Debye equation is expressed as:

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

where I_o is the intensity of the incident beam and $I_N(s)$ is the power scattered per unit solid angle in the direction defined by $s = 2 \sin(\theta) / \lambda$, with θ equal to half the scattering angle and λ the wavelength of the radiation. The scattering factor, $f(s)$, determines the single-atom contribution to scattering, and is available in tabulated form [7]. N is the number of atoms in the cluster and r_{mn} is the distance between atom m and atom n . The Debye-Waller factor, D , damps the interference terms and so expresses a degree of disorder in the sample. This disorder may be dynamic, due to thermal vibrations, or static, as defects in the structure. A simple model assumes that the displacement of atoms is random and isotropic about their equilibrium positions. In this case,

$$D = \exp\left(- (2\pi s \Delta x)^2\right) \quad (2-2)$$

where Δx is the rms atomic displacement from equilibrium along one Cartesian coordinate [6].

The Debye equation is actually in the form of a three dimensional Fourier transform, in the case where spherical symmetry can be assumed. As such, some feeling for the details of powder diffraction patterns can be borrowed from simple one-dimensional Fourier theory. Firstly, at very low values of s , the reciprocal space variable, one can expect to find the low-frequency components of the scatterer's structure. This is the small-angle scattering region, in which information about the particle's size and external form is concentrated. No details of the internal atomic arrangements are contained in the small-angle intensity distribution (see [6] for a description of small-angle diffraction). Secondly, beyond the small angle region, intensity fluctuations arise from

interference due to the internal structure of the particle, or domains of structure within it. The size of domains and the actual particle size need not be the same, so small-angle and wide-angle diffraction data can be considered as complementary sources of information. Thirdly, the finite size of domains will result in the convolution of domain-size information with the more intense features of the internal domain structure. This domain size information will tend to have oscillatory lobes that decay slowly on either side of intense features (examples will be shown below).

2.3.2 Distinctive aspects of nanoparticle diffraction

The very small grain size of clusters in nanophase materials gives their diffraction pattern the appearance of an amorphous material. Of course they are not amorphous: the problem of accurately describing nanoparticle structure is one of the central themes of this text. The difficulty in determining their structure by X-ray diffraction, however, is imposed at a fundamental level by two features of these systems: the small size of structural domains that characterize the diffraction pattern; and the occurrence of highly symmetric, but, non-crystalline structures. In short, the common assumption that there exists some kind of underlying long-range order in the system under study does not apply to nanophase materials. This is most unfortunate because the wealth of techniques available to the X-ray crystallographer must largely be put aside.

Size-dependent and structure-specific features in diffraction patterns can be quite striking at in nanometer-sized particles. Small particles have fairly distinct diffraction patterns, both as a function of size and as a function of structure type. In general, regardless of structure, there is a steady evolution in the aspect of diffraction profiles: as particles become larger, abrupt changes do not occur, features grow continuously from the diffraction profile and more detail is resolved. These observations form the basis for a direct technique of diffraction pattern analysis that can be used to obtain structural information from experimental diffraction data. This will be outlined in Section 2.3.3 below.

2.3.2.1 Crystalline particles

Single crystal nanoparticles exhibit features in diffraction that are size-dependent, including slight shifts in the position of Bragg peaks, anomalous peak heights and widths [8]. Figure 2-1 shows the diffraction patterns for three sizes of crystalline (fcc) particles, spanning a diameter range of 1.6–2.8 nm, and containing from 147 to 561 atoms. The intensities have been normalized, so that the first maximum in each profile has the same height, and shifted vertically, so that the features of each can be clearly seen. Also shown are the positions of the bulk (Bragg) diffraction lines for gold, indexed at the top.

It should be immediately apparent from Fig. 2-1 that there is considerable overlap in the peaks of the particle profiles. In fact, the familiar concept of a diffraction peak begins to lose meaning when considering diffraction from such small particles. On the contrary, Eq. 2-1 shows the diffraction from a small body to be made up of a combination of continuous oscillating functions. This actually has several important consequences, which have been known for some time [8]:

- not all peaks associated with a particular structure are resolved in small crystalline particles;

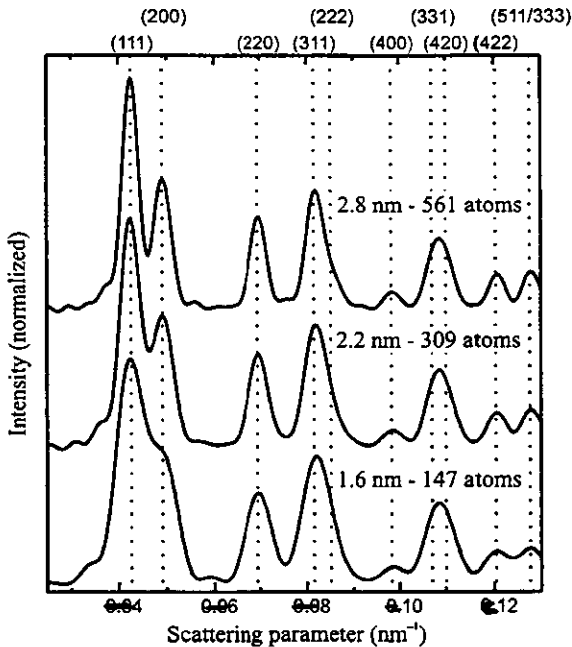


Figure 2-1. Calculated diffraction pattern of three successive sizes of cuboctahedral (fcc) particles. The intensities of the main (111) peak have been normalized to the same value for display, in reality their intensity increases rapidly with size. The baselines of the profiles have also been shifted vertically. At the top of the figure the indices for the Bragg diffraction peaks are shown. The number of atoms per model and the approximate diameters are inset.

- those peaks that are resolved may have maxima that do not align with expected bulk peak positions;
- peak shapes, peak intensities and peak widths may differ from extrapolated bulk estimates;
- few minima in intensity between peaks actually reach zero;
- small, size-related, features appear in the diffraction pattern.

Clearly, to extract quantitative information based on size-limited bulk structure formulae is fraught with difficulty. It means, for example, that an apparent lattice contraction, or expansion, due to a single peak shift may be size related. Also, the familiar Scherrer formula [6], relating particle-size to peak-width, will be difficult to apply accurately [9].

2.3.2.2 Non-crystalline structures

In many metals, distinct structures can occur that are not characteristic of the bulk crystal structure. For most face-centered-cubic (fcc) metals, the preferred structures of sufficiently small particles exhibit axes of five-fold symmetry, which is forbidden in crystals. These Multiply-Twinned Particles (MTPs) were first identified in clusters of gold [10], and have since been well documented in a range of metals [11] (see schematic representation in Fig. 2-2). Although MTPs exhibit distinct diffraction patterns, the interpretation of diffraction data can not be made by applying conventional methods of analysis because they lack a uniform crystal structure (e.g.: the location of the maximum in the diffraction peak does not give precise information about the nearest-neighbor distances within the particles [12]. Furthermore, MTPs often co-exist with

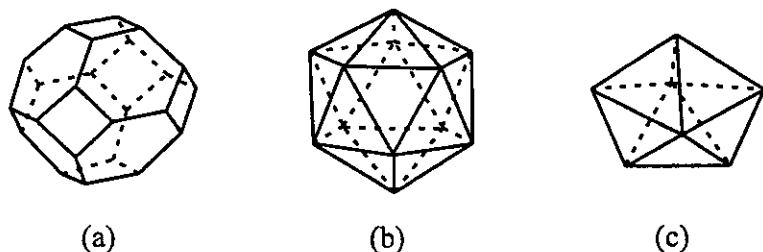


Figure 2-2. Schematic representation of the three possible structures of metal nanoparticles: a) cuboctahedron, formed by a fcc crystal truncated at (100) and (111) atomic planes; b) icosahedron and c) decahedron. b) and c) are known as Multiply-Twinned-Particles (MTPs), characterized by five-fold axes of symmetry.

small fcc particles in a single sample. This greatly complicates the problem of determining nanoparticle structure because, in general, it will not be possible to characterize an experimental diffraction pattern by a single particle structure.

The extent to which size and structure can impact on the MTP diffraction patterns can be seen in Fig. 2-3 and Fig. 2-4. These figures show the two distinct MTP structures: the icosahedron (ico) [13, 14] and the truncated decahedron (dec) [14, 15]. Both of these can be constructed by adding complete shells of atoms to a basic geometry. Individual shells repeat the geometrical form, but with an increasing number of atoms used in the construction. The models below used the inter-atomic distance in bulk gold, with the MTP structures given a uniform relaxation as prescribed by Ino [14]. No Debye-Waller factor was included.

Figure 2-3 shows three sizes of icosahedral particles, in a similar presentation to Fig. 2-1 above. The icosahedral structure cannot be considered as a small piece of a crystal lattice. However, an icosahedron can be assembled from twenty identical tetra-

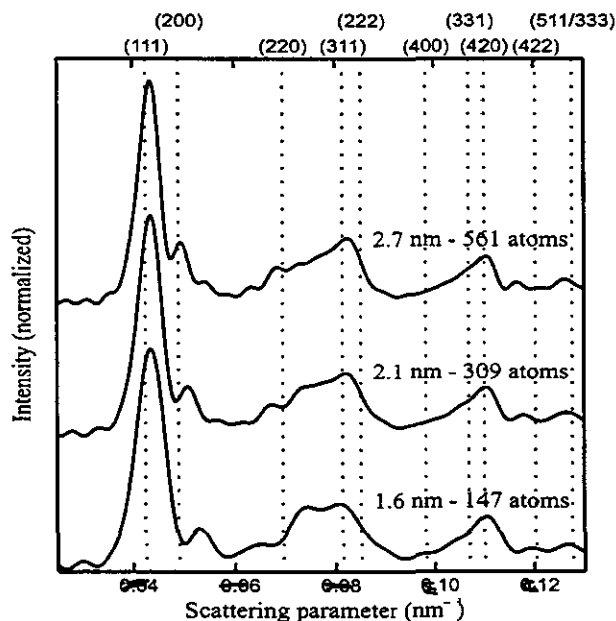


Figure 2-3. The diffraction patterns of three successively larger icosahedra. The intensities of the main peak have been normalized to the same value for display, and the profile baseline shifted. The Bragg indices, that apply to the bulk fcc structure, are shown here only for reference.

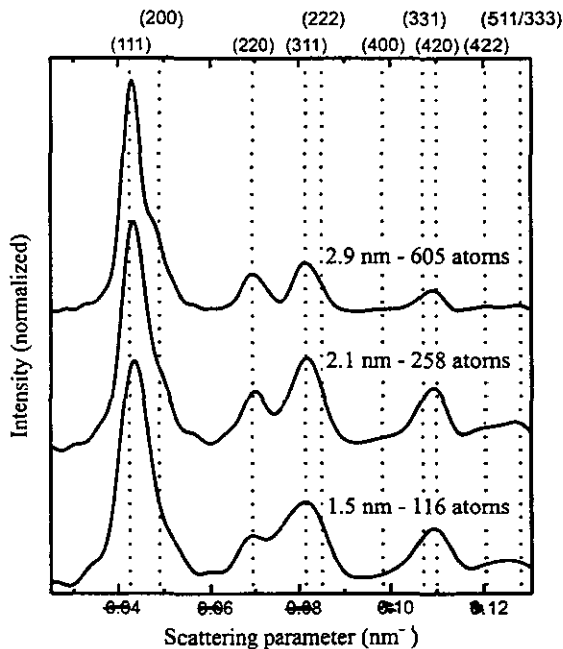


Figure 2-4. Three diffraction patterns from successive sizes of decahedral particles. The fine edges of the decahedra are truncated with {100} planes as suggested by Ino [14].

hedral units, brought together at a common apex in the center of the particle. These tetrahedra are arranged as twins with their three immediate neighbors, so that the complete structure contains thirty twin planes. The individual tetrahedra are exact sub-units of a rhombohedral lattice [16], although it is common to regard them as slightly distorted fcc tetrahedra.

The oscillatory features in Fig. 2-3 (clearly visible at $s \approx 0.03$ and $s \approx 0.06 \text{ nm}^{-1}$) are size-related. In particular, the illusive, shoulder peak, to the right of the diffraction maximum, carries no internal-structure information [17]. It is clear in Fig. 2-3 that these oscillations increase in frequency as the particle size increases. As a result, the prominent shoulder peak moves in, towards the diffraction maximum, as the particle size increases. These size-effects are most obvious in the icosahedral diffraction profiles but occur for each structure type. In general, it is important to consider the consequences of a sample size distribution (something that in practice is almost impossible to avoid) when interpreting diffraction data.

In Fig. 2-3 the bulk fcc Bragg peak locations have been reported for reference again. It can be seen that, in a mixture of structures, an icosahedral component may not clearly distinguish itself, because its contributions to the diffracted intensity profile will be most important in the same regions in which fcc peaks occur. This will be exacerbated by a distribution of sizes: the feature on the right of the main peak will broaden and may form a shoulder on the principle peak, making the latter appear as a single asymmetrical diffraction peak.

Given that the tetrahedral structure of the icosahedral sub-units is crystalline, one might expect the diffraction pattern of icosahedra to be characteristic of that structure. This does happen, but only at much larger sizes: when much larger models are constructed, the rhombohedral lattice peaks start to be resolved [18].

The last in this series of figures shows the diffraction patterns of three truncated decahedral particles (Fig. 2-4). The decahedral structure is the one originally proposed by Ino [14]. The decahedron can be considered as five tetrahedral sub-units, arranged to share a common edge, which forms the five-fold axis of the particle. The five component tetrahedra are in fact perfect sub-units of an orthorhombic crystal, and can be derived from a slightly distorted fcc structure [16]. The narrow external edges formed by the tetrahedra of a perfect geometrical structure are unfavorable energetically. Here, these edges have been truncated by (100) planes according to Ino [14], the more complex surface features proposed by Marks have not been modeled, as they cannot be observed by diffraction [11].

While the general remarks made previously in relation to Figs. 2-1 and 2-3 apply here too, it is apparent that the degree to which Fig. 2-4 differs from Fig. 2-1 is not as great as in the icosahedral case. This is because on the one hand, the distortion of the tetrahedra from fcc to orthorhombic involves less change than does the distortion in the icosahedral structure. On the other hand, there are only five twin planes in the decahedral structure, meaning that the sub units are relatively larger, compared to the particle diameter, and their structure is more apparent in the diffraction profile.

2.3.3 Direct analysis of nanoparticle diffraction patterns

The Debye equation shows that the diffracted intensity depends on the distribution of inter-atomic distances within the scattering volume. While the internal structure can be used to calculate a set of inter-atomic distances, the converse is not necessarily true. This is a ubiquitous problem in diffraction, but it is worth drawing attention to in the present context: if a model diffraction pattern agrees well with observed data, then there is strong evidence that the structure represented by the model characterizes the actual structure of the sample. However, if more than one model structure actually have very similar distributions of inter-atomic distances then diffraction measurements will not be able to distinguish between them.

With this in mind, a direct approach can be used to analyze experimental diffraction data from nanoparticles. We have seen above that quite distinct features are associated with both particle size and structure. Here there is an opportunity to extract both the structure type and the domain size distribution from an experimental diffraction profile. This is achieved by comparing combinations of model structure diffraction patterns with the experimental data, until a satisfactory match is obtained. Such a procedure neatly handles the problem of sample size dispersion and makes only such assumptions about particle structure as are necessary to construct a series of trial model structures. This method was originally proposed as a way to interpret electron diffraction data of unsupported silver particles [19, 20]. It has come to be known as Debye Function Analysis (DFA) and has been applied since by two groups independently [21–24]. A more complete description of DFA can be found in [25].

It is important to realize that the DFA does not alter the structure of the models in any way: it does not attempt to refine nanoparticle structure. The DFA uses a finite set of fixed-structure diffraction patterns to assemble the best possible approximation to an experimental diffraction pattern. If the physical sample differs significantly in structure from the models, for example because of lattice contraction or other relaxation, then the results of the DFA will show this up in the quality of the fit.

DFA analysis is sensitive to the domain structure within the (often) imperfect forms of the particles. Because of this, it does not necessarily allow identification of whole particles as belonging to single structural types. It remains an open question as to how particle imperfections will contribute to a diffraction pattern: it has been suggested that certain defects can form domains with local atomic arrangements similar to small icosahedra or decahedra, while the particle as a whole may not appear to have this structure [26].

To illustrate DFA, we apply it to a diffraction pattern obtained from a sample of gold particles. These nanoparticles have been synthesized by chemical methods [27] and consist of gold clusters covered by thiol molecules ($C_{12}H_{25}SH$), which are attached to the surface by the sulfur atom. From transmission electron microscopy, the size distribution was estimated to have a mean diameter of 2 nm and a half width of 1 nm [28]. Powder X-ray diffraction studies were realized using 8.040 keV photons. As nanoparticles diffraction peaks are rather large (FWHM $\approx$ 5 degrees for the [111] peak of 2 nm particles), we used a 2 mm detection slits before the scintillation detector. To set up the DFA, complete-shelled models for the three structure types (fcc, ico, dec) were used to calculate diffraction patterns. A total of twelve diffraction patterns were prepared, covering the diameter range between approximately 1 and 3 nm for each structure type (see Table 2-1). In addition, two parameters were assigned for background scattering: one to the substrate contribution, the other a constant offset. The Debye-Waller parameter was kept fixed during optimization, however the rms atomic displacement (see Eq. 2-2) was estimated to be $19 \pm 3 \cdot 10^{-12}$ m, by repeating the fitting procedure with a range of values.

Table 2-1. Numerical values associated with the fit of Fig. 2-4. Note that the proportions of each structure have been rounded to integers, and when estimated values round to zero the associated uncertainties are not reported. The quoted diameter values are obtained from the distribution of inter-atomic distances.

Struct.	No atoms	Diam. (nm)	Percentage by number	Percentage by weight
fcc	55	1.2	0	0
fcc	147	1.6	0	0
fcc	309	2.2	0	0
fcc	561	2.8	0	0
ico	55	1.1	40 ± 14	29 ± 10
ico	147	1.6	7 ± 7	14 ± 13
ico	309	2.1	0	1 ± 1
ico	561	2.7	0	1 ± 1
dec	39	1.0	30 ± 3	15 ± 2
dec	116	1.5	20 ± 14	31 ± 21
dec	258	2.1	0	0
dec	605	2.9	1 ± 2	8 ± 14

The results of the DFA are presented in Table 2-1 summarizing both the models used and the values estimated for each parameter. In particular, relative proportions are reported both as a number fraction and as a fraction of the total sample weight. This is done because the intensity of diffraction from particles increases in proportion

to the number of atoms, and hence larger particles will dominate an observation. The upper window in Fig. 2-5 shows the experimental data (dotted line) superimposed on the DFA best-fit (solid line), and once again, fcc peak positions are indicated for reference. The lower window shows the difference between the two curves. The almost complete absence of structure in the difference curve indicates that a good fit has been obtained.

The uncertainties reported in Table 2-1 are obtained by collecting statistics from repeated runs. These runs simulate the variability of the measurement process by adding a random component (noise) to the experimental data before each fit starts. The random noise is added here assuming a Poisson process with a rate close to that of the actual measurement conditions. The uncertainty estimates here are obtained from the standard deviations of individual parameters by analyzing values from ten runs. A more complete discussion of this approach to estimating uncertainty in parameters is given by Press, et al. [29].

Table 2-1 shows that the sample is composed only of MTP structures with a roughly equal split between icosahedra and decahedra, both types of structure have sizes mainly less than 2 nm. A greater proportion of the icosahedra are the smallest size in the fit, while the decahedral contribution is dominated by the second smallest (1.5 nm) size domains. This is not immediately apparent from a visual inspection of the raw data. Certainly, comparing the profiles of Fig. 2-3 with the experimental diffraction pattern in Fig. 2-5 one would not necessarily expect small icosahedra to be present. Nevertheless, the quality of the fit is definitely made worse if icosahedral structures are excluded. Another remarkable fact is the total absence of fcc nanoparticles. This probably indicates a high proportion of imperfect structures in the sample, which may be showing up as MTPs in the fit.

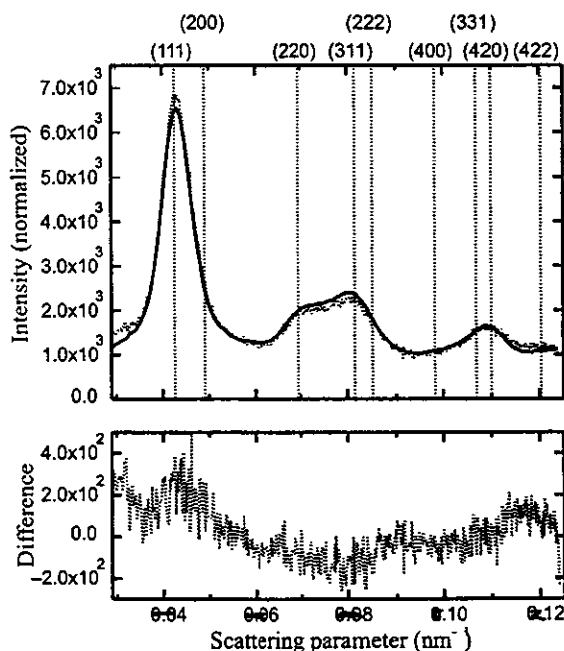


Figure 2-5. Fitting results of the DFA on a sample of 2 nm gold particles. The upper window shows the experimental data (dotted line) superimposed on the fit (solid line). The lower window shows the simple difference between the two curves. Intensity values are arbitrary, but close to the actual count rates that occurred during the experiment.

While the uncertainty associated with the relative proportions of each model is rather high, it must be remembered that these parameters are not independent: at each run the balance of individual structure types is being varied – a little less of one structure means a little more of another – and this correlation is not captured by our simple calculation of the statistics from several runs. Also, it is important to understand that the parameters estimated by DFA are describing the *shape* of domain size distributions. It should not be surprising, therefore, that in the tails of the distributions (where parameter values are small) the relative uncertainty is higher than near the distribution centers. What these results do show is that it is becoming difficult to distinguish clearly between the smallest decahedra and icosahedra. Improving the signal to noise ratio, accounting better for systematic contributions (background, and gas, scattering), and extending measurements to higher values of scattering parameter, s , would all help to alleviate this problem.

We conclude that DFA analysis has clearly identified the presence of MTP structures, and strongly suggests that both icosahedral and decahedral domains are contained in the particles of the sample. Furthermore, given the closeness in size of the decahedral domains to the size observed by TEM, we are confident that single-structure decahedral particles are present in this sample.

2.3.3.1 *Technical considerations*

The measurement of diffraction patterns from nanoparticle samples differs somewhat from standard powder diffraction work. The intensity of scattering per atom is weak, and the amount of sample material is often limited, so the detection of a low level of diffraction signal can be critical. It is important to reduce unwanted sources of diffraction, such as scattering from gas in the diffraction chamber, and diffraction from the substrate material. Also, because diffraction features are very broad, only low angular resolution is required at the detector and very broad collection angle should be used, increasing the intensity and improving the statistical uncertainty of readings. It must also be remembered that the entire diffraction profile contains structural information about the nanoparticles and therefore that good quality data should be collected for the whole profile, not just in the more intense regions (peaks) of the diffraction pattern.

If good results are to be obtained by DFA, it is important account for all systematic contributions to the diffraction pattern. DFA tries to recreate an exact match to the experimental data, and is therefore quite sensitive to effects that change the profile shape or components that introduce some structure of their own. It is hard to predict how such systematic errors will show up in the results of the analysis. We therefore recommend that careful measurement of background scattering terms and careful determination of the origin for the diffraction pattern ($s = 0$) be carried out.

An implementation of DFA requires a certain effort in the development of software. A more interactive approach may be valuable in preliminary work, and has sometimes been used in the past [18]. This can usually be done with any general purpose computer mathematical package with graphics. The process is, surprisingly, reasonably quick; indeed, it is an excellent manner in which to convince oneself of the necessity to both incorporate size distributions and include MTP structures in the analysis of metal nanoparticle structure.

An interactive method cannot, provide convincing, unbiased results, nor estimate uncertainties in a large number of parameters: some form of automatic optimization is desirable. Unfortunately, the problem to be solved is not easy. Experience has

shown that a technique suitable for global optimization is necessary, as one can easily be trapped in local minima. In the work presented here, a simple form of the simulated annealing algorithm is used and found to be quick and reliable [22, 29], the code used for this work is written in C and it runs on a desktop PC.

2.4 Extended X-ray absorption spectroscopy

2.4.1 X-ray absorption spectroscopy

The technique of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) explores variations in the absorption coefficient of matter with photon energy. When a monochromatic X-ray beam passes through a material, its intensity is reduced by various interaction processes (scattering, absorption etc.). For hard X-rays (more than 1000 eV), the photoelectric effect dominates, in which a core atomic electron is ejected by photon absorption. The absorption coefficient, μ , can be defined as [2, 30]:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2-3)$$

where I is the transmitted intensity, t is the material thickness traversed and I_0 is the incident beam intensity. The coefficient μ depends both on material properties and photon energy ($h\nu$).

In general, as photon energy increases, the absorption coefficient will decrease gradually until critical energies are attained, whereupon it changes abruptly. These discontinuities, known as absorption edges, occur when the photon energy corresponds to a threshold (E_0) for core electron excitation. The energy of the absorption edge is specific to each chemical element, since it corresponds to the binding energy of the photoelectron.

When this absorption process occurs in condensed matter, the ejected photoelectron interacts with atoms in the immediate neighborhood, resulting in a modulation of the absorption coefficient beyond the edge. These modulations can easily be identified in an experimental spectrum, for example that shown in Fig. 2-6a. Based on the energy of the ejected electron ($E = h\nu - E_0$), it is possible to divide the absorption spectrum in two regions, according to different interaction regimes with the surrounding atoms:

- XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure): ~ 0 –40 eV above E_0 , where multiple scattering events take place, yielding information about symmetries and chemical state.
- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure): ~ 40 –1000 eV where single scattering events dominate, providing structural information such as the coordination number and inter-atomic distance.

To understand and model the XANES spectral region usually requires heavy, and complicated, multiple scattering calculations. On the other hand, EXAFS oscillations, dominated by single scattering, can be handled in a simpler mathematical treatment. The availability of reliable and simplified data processing has transformed EXAFS into a widely used structural characterization technique, which explains why most XAS studies of size-limited systems have used this spectral region. In particular, EXAFS has been used as an alternative (and sometimes a complement) to XRD,

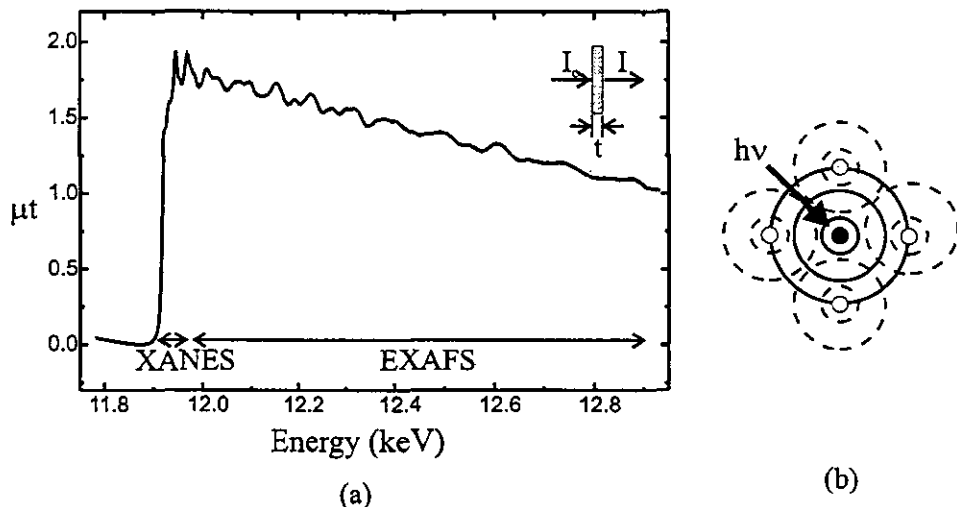


Figure 2-6. a) X-ray absorption spectrum of Au- L_3 edge of a gold film. Note the modulation of the absorption coefficient above the edge. b) Pictorial representation of the interference process between ejected (solid line) and backscattered (dashed line) photoelectron waves that gives rise to the EXAFS oscillations. See text for explanations.

since it probes the local environment of the excited atom. Indeed, EXAFS can be seen as a low-energy electron diffraction process, where the photoelectron comes from an energy-selected atomic element. Concerning nanostructured materials, many authors have tackled the problem of determining the distribution of inter-atomic distances by EXAFS [31–33]. This measurement is rather difficult to obtain in these systems by other means, due to the intrinsic lack of long-range order in small particles. In the following sections we describe the basic process and the special features of EXAFS experiments on nanoparticles, and illustrate these with a particular example.

2.4.2 EXAFS

In order to understand the physical origin of EXAFS oscillations, we must first remember that the probability for a core electron to absorb a X-ray photon depends on both the initial and final states. Above the edge, the final state can be described by an outgoing spherical wave, originating at the absorbing atom. This wave may be scattered by neighboring atoms, resulting in an interference pattern (see Fig. 2-6b). The final state will depend on both (outgoing and scattered) wave phases, which in turn will depend on the electron wave-vector (k), or equivalently on the ejection energy (E). Hence, the exact position of neighboring atoms can affect the probability of exciting a core electron and gives rise to the oscillatory behavior of the absorption coefficient as a function of photoelectron energy.

Mathematically, the interference term arising from scattering by a single neighbor can be expressed as $A(k)\sin[2kr + \phi(k)]$, where k is the modulus of the wavevector, r is the distance between absorbing and neighbor atoms, and ϕ represents the total photoelectron phase shift and depends on both photoabsorber and scattering atoms. $A(k)$ is the backscattering amplitude and is mainly a characteristic of the scatterer atom. The

total EXAFS signal consists of the superposition of individual pair-wise contributions from all neighboring atoms; these can be grouped into coordination shells composed of atoms found at similar distances from the absorbing atom.

The EXAFS oscillations, $\chi(k)$, are given by [30]:

$$\chi(k) = \sum_j S_o^2(k) \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2\frac{r_j}{\lambda(k)}} A_j(k) \sin[2kr_j + \phi_j(k)] \quad (2-4)$$

where

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_o)} \quad (2-5)$$

- k = wavevector modulus;
- j = coordination shell index;
- r = distance between the absorbing atom and a neighbor;
- N = number of identical atoms in the same coordination shell;
- $A(k)$ = backscattering amplitude;
- σ = total Debye-Waller factor (including static and dynamic contributions);
- $\phi(k)$ = total phase shift;
- $\lambda(k)$ = photoelectron mean free path;
- $S_o^2(k)$ = amplitude reduction factor due to many-body effects;
- E = photoelectron energy;
- m = electron mass;
- E_o = threshold energy.

The structural parameters involved in the EXAFS equation are the coordination number (N), the inter-atomic distance (r), and the Debye-Waller factor (σ). The latter includes two contributions: dynamic, arising from atomic vibration, and static, which is caused by structural disorder in a given coordination shell. This expression also includes atomic parameters such as $\lambda(k)$, $A(k)$, $\phi(k)$, $S_o^2(k)$. The EXAFS equation supposes that a harmonic approximation applies to atomic vibrations and that the pair-distribution function for interatomic distances, $P(r)$, is assumed to be Gaussian. The term $\exp(-2r_j/\lambda_j(k))$ accounts for the finite photoelectron lifetime and represents the probability for the photoelectron to travel to, and from, the backscatterer without additional scattering and before the core hole is filled.

Since it has been assumed that $\chi(k)$ can be represented by a linear combination of sine waves from each coordination shell, it is possible, in principle, to separate each contribution by applying a Fourier transform. By extracting and analyzing the EXAFS signal we can obtain estimates for the structural parameters: N_j , r_j and σ_j for each shell, however, this requires, prior knowledge of the atomic parameters: $\lambda(k)$, $A(k)$, $\phi(k)$, $S_o^2(k)$. To obtain the required set of atomic parameters, two approaches are possible: they can be either calculated theoretically, or determined experimentally by using a standard reference compound; in principle both methods seem to have the same limits of accuracy [2].

2.4.2.1 Special features of EXAFS in nanoparticle systems

The wide use of EXAFS in materials research has led to the development of robust procedures for the use of the technique for bulk systems. As mentioned in Section 2.4.2, the origin of EXAFS oscillations lies in the interaction of the ejected photoelectron with the neighboring atoms. Since only the local environment of the excited atom is probed, both experimental methods and data analysis procedures can be applied to nanostructured systems. However, as might be expected, the structural parameters (N , r , σ) one obtains depend on the characteristic size of the system.

Intuitively, the very small size of particles will lead to a decrease in the mean coordination number, and an absence of higher order coordination shells. Deviation in the measured value of N , from the bulk, may be used as a rough estimate of the mean particle diameter [34, 35], however other factors may also influence this measurement, such as size-induced modification of the particle structure.

One of the main results that can be obtained by EXAFS is a precise determination of inter-atomic distance (in practice, to better than 0.002 nm). EXAFS is well suited to this measurement because it does not require long-range order and can be used to directly determine changes to the nearest-neighbor distance in disordered or finite systems.

EXAFS can also provide valuable information on nanoparticle structure. Although structure cannot be fully determined, it has been proposed that through the analysis of the first and second coordination shell distances, and in particular the ratio r_I/r_{II} (I – first and II – second shells), it should be possible to distinguish between MTPs and bulk-like structures in metals [36]. In other systems, such as semiconductors, a careful comparison among the parameters has been used to differentiate between hexagonal or cubic structures [35].

Experimental measurements of the Debye-Waller factor can be used to obtain further structural information. Firstly, the stiffening or softening of the chemical bonds due to the modification of the surface atomic potential can be observed, because of modifications in the atomic vibrations [32, 37]. Secondly, we expect, based on surface studies, that the large surface-to-volume ratio will result in a higher structural disorder in nanosystems. It is well known that the lack of translational symmetry in surfaces leads to atomic rearrangement, changing the bond distribution. In nanostructured materials, this effect will tend to grow bigger as the particle diameter decreases and will enhance the average static contribution to the Debye-Waller factor. Careful analysis of EXAFS data at different temperatures can be used to separate the dynamic and static contributions to the Debye-Waller factor and hence measure the structural disorder and deduce vibrational properties (such as the Debye temperature [35, 36, 38]).

In summary, structural information can be obtained by the EXAFS through the parameters N , r and σ . When dealing with nanosystems, these parameters are dependent on the size of the system. One of the key measurements that EXAFS can perform is an accurate estimate of nearest neighbor distance. The technique can also provide indirect information on: particle dimensions; vibrational properties; and structural defects.

2.4.3 Data analysis applied to nanoparticles

We now present an example of an EXAFS study that shows the main aspects of interest in nanomaterials research. We have selected a system where it is possible to observe most of the advantages and some specific difficulties of the technique. The experimental sample consists of the same thiol-capped 2 nm gold nanoparticles described in Section 2.3.3. The experiment set out to investigate the possibility of changes in interatomic distances, since a contraction is expected for metal clusters due to surface stress [39]. Measurements were performed on the Au-L₃ edge (11.919 keV), at low temperature (8 K), in transmission mode and with an energy resolution of 1.8 eV. Detection used two gas ionization chambers.

From a qualitative point of view, we can expect to observe certain differences between an absorption spectrum from a bulk sample and one from a thiol-capped sample of gold nanoparticles (Fig. 2-7). Firstly, a stronger attenuation in the EXAFS oscillations is expected. The reduction of the mean coordination number, and the absence of higher order coordination shells, results in a homogeneous attenuation of the EXAFS oscillation amplitude. In addition, higher structural disorder and the surface metal-ligand bonds contribute to the damping of the EXAFS oscillations at high k -values. It must be remembered that due to the passivation by thiol molecules, surface gold atoms are coordinated with both sulfur and gold. The metal-ligand damping can be understood because the EXAFS interference term is multiplied by the back-scattering amplitude factor, $A(k)$, which strongly depends on the atomic number of the scatterer atom. For heavy atoms, $A(k)$ has a significant contribution over the whole k -range of interest, whereas for light elements, such as sulfur, it decreases monotonically at high k -values.

Secondly, the characteristic frequency of the EXAFS oscillations may be expected to change if the nearest-neighbor inter-atomic distance does so. A shorter distance would give rise to a lower frequency, and consequently the existence of a contraction, and the presence of the Au-S bonds (shorter than Au-Au), should decrease the oscilla-

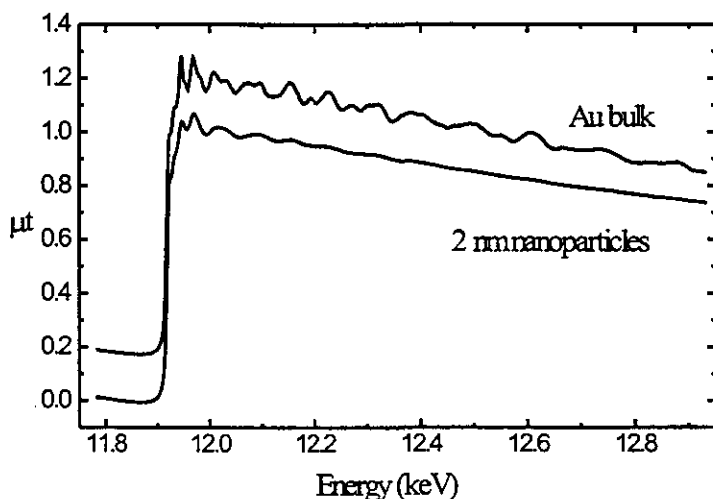


Figure 2-7. Comparison of the absorption spectrum of 2 nm thiol-capped gold nanoparticles and bulk gold. The attenuation and damping of the nanoparticle EXAFS oscillations can be clearly observed. Measurements were performed at low temperature (8K).

tion frequency in the k -space. Although it is not easy to see this effect directly in the EXAFS spectrum, it becomes visible when the signal from the first coordination shell is isolated.

In the remainder of this section, we present an example of practical EXAFS data analysis in some detail, the individual steps have been assigned to subsections [2, 30, 40].

2.4.3.1 Extraction of EXAFS signal

The absorption spectrum is composed of EXAFS oscillations superposed on a smooth background, which comes from the other absorption edges and from the other elements in the sample. In terms of the measured signal, $\mu(E)$, the EXAFS oscillations $\chi(E)$ are defined as:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_o(E)}{\Delta\mu(E)} \quad (2-6)$$

where $\mu(E)$ is the absorption coefficient associated with a particular edge (Au-L₃, in this case) and $\mu_o(E)$ is the absorption coefficient of an isolated gold atom. $\Delta\mu(E)$ is the change in the atomic absorption across the edge, and provides normalization. Consequently, the first step in the analysis involves (see Fig. 2-8):

- subtraction of the pre-edge background: obtained by a least squares fit with a straight line or Victoree-like function ($a\lambda_p^3 - b\lambda_p^4$, λ_p = X-ray wavelength);
- subtraction of the atomic absorption coefficient (μ_o): estimated by a polynomial fit in the EXAFS region, by cubic-splines or other interpolation functions;
- normalization: difference between μ_o and the extrapolation of the pre-edge region. This extrapolation is usually performed by fitting a standard analytical function, it requires an estimate of the threshold value, E_o . The choice of this parameter is arbitrary, as it is refined during the fitting procedure. Usually it is chosen as a characteristic point in the absorption curve, for example, the first inflection point.

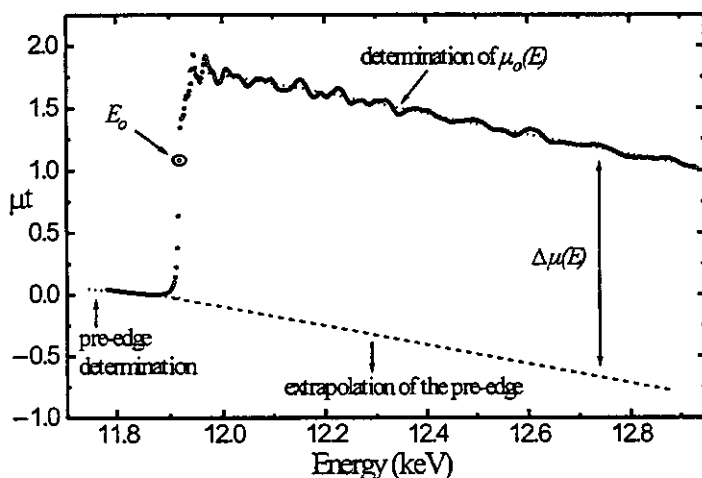


Figure 2-8. Representation of the EXAFS signal extraction from the X-ray absorption spectrum ($\mu(k)$ = absorption coefficient; $\mu_o(k)$ = atomic absorption coefficient, $\Delta\mu(k)$ = normalization). See text for explanations.

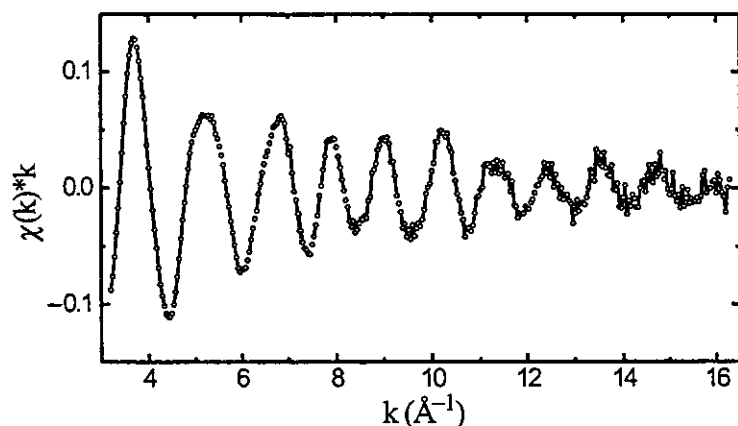


Figure 2-9. EXAFS oscillations of 2 nm gold nanoparticles.

Because the absorption spectrum is measured as a function of energy, but the photoelectron interference is better described in terms of k , a change of variable is made to transform from E - to k -space using Eq. 2-5.

A check on the quality with which the EXAFS signal has been extracted can be made by verifying that the oscillations are symmetrically distributed about zero. Another point to check is that the function representing the atomic absorption coefficient does not match the EXAFS oscillations, this can be seen by taking its derivative. Finally, we obtain the EXAFS oscillations shown in Fig. 2-9.

2.4.3.2 Fourier Transform

To separate the EXAFS contributions from individual coordination shells, we can Fourier Transform (FT) $\chi(k)$ into r -space. The FT of the EXAFS oscillations corresponds to a pseudo-radial function, where peak positions, R , are related to inter-atomic distances (although they also include phase-shift effects), and the area under peaks

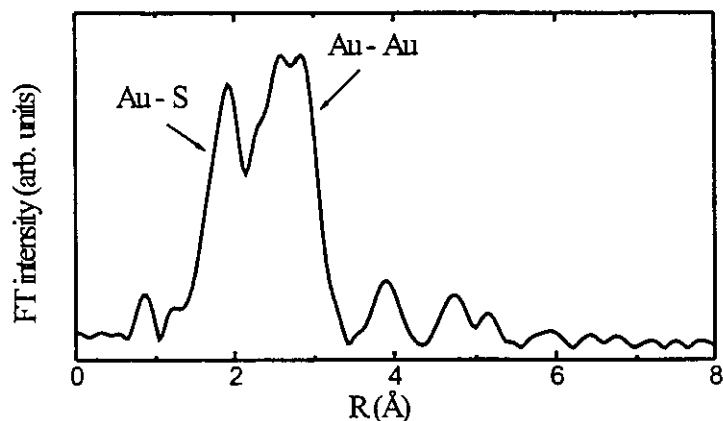


Figure 2-10. Fourier transform of the EXAFS signal using $\Delta k = 12.6 \text{ \AA}^{-1}$; $k_{\min} = 3.4 \text{ \AA}^{-1}$. Note the contribution of Au-S at $R = 2 \text{ \AA}$, where R is the raw inter-atomic distance, not corrected by phase shift.

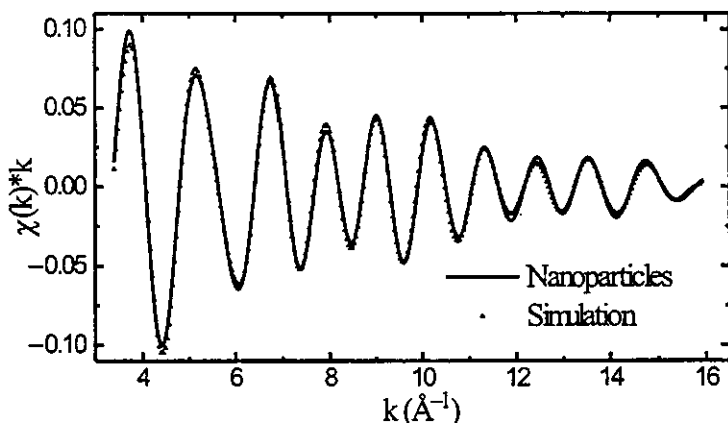


Figure 2-11. Fourier filtering of the nanoparticles first coordination shell and corresponding simulation, which includes both Au-Au and Au-S contributions ($\Delta R = 1.85 \text{ \AA}$, $R_{min} = 1.55 \text{ \AA}$).

can be associated with the number and type of backscatterers. It is usual to truncate the FT at a lower limit $\sim k_{min} = 3 \text{ \AA}^{-1}$, in order to avoid the contamination by multiple scattering effects (XANES region). Figure 2-10 shows the resulting FT curve; in this particular case, only the first coordination shell can be clearly identified due to the small size of particles (2 nm).

2.4.3.3 Isolation of a specific coordination shell

A selected r -space range can be transformed again, from r -space to k -space. This has been done in Fig. 2-11, where the k -space signal now refers to what is the first coordination shell. In this particular case, the difference between Au-Au and Au-S inter-atomic distances is too close to separate out the two contributions by FT, as a result, it will be necessary to treat the two shells together.

2.4.3.4 Fitting procedure

The last step consists of a procedure to estimate the structural parameters (N , r , σ) by least-squares. Values for the atomic parameters: $\lambda(k)$, $A(k)$, $\phi(k)$ and $S_0^2(k)$ must be provided. Because there are two contributions (Au-Au, Au-S) to be modeled, two sets of atomic parameters are necessary. We have used a thin gold film to derive the Au-Au shell atomic parameters ($N = 12$, $r = 2.865 \text{ \AA}$, $\sigma = 0$), whereas Au-S parameters were obtained theoretically (McKale tables [41], $r_{Au-S} = 2.32 \text{ \AA}$). In the first case, an identical EXAFS procedure is applied to experimental data of the standard compound however now, in the fit, the known parameters are the structural ones. The resulting parameters are presented in Table 2-2; uncertainty estimates were obtained by doubling the residual at the minimum [42].

Table 2-2. Fit results of EXAFS spectrum for 2.0 nm nanoparticles. Bulk gold structural parameters are: $r_{\text{Au-Au}} = 2.865 \text{ \AA}$ and $N_{\text{Au-Au}} = 12$; $\sigma_{\text{Au-Au}}$ is assumed to be equal zero. ΔE_o takes into account the threshold energy refinement.

	Au-Au	Au-S
$r [\text{\AA}]$	2.843 ± 0.007	2.34 ± 0.02
N	7.2 ± 0.8	0.8 ± 0.2
$\sigma [\text{\AA}]$	0.078 ± 0.004	0.06 ± 0.02
$\Delta E_o [\text{eV}]$	0.0 ± 0.6	10 ± 2

In this example, the EXAFS analysis reveals two important effects: the existence of a slight Au-Au inter-atomic distance contraction of about 0.8% ($r_{\text{Au-Au}} = 2.843 \text{ \AA}$) and a short Au-S distance ($r_{\text{Au-S}} = 2.34 \text{ \AA}$), comparable to other gold-sulfur systems [43]. These results indicate that the expected contraction, verified in gold particles immersed in a weakly interacting matrix ($\sim 1.4\%$ [37]), may be partially compensated for by the bonding with thiol molecules. It has already been established that the presence of sulfur on (100) surfaces of fcc metals induces an expansion between surface planes [44]. As for the coordination number (N), the estimated value (7.2) is smaller than the expected one (≈ 9.3) for an ideal 2 nm fcc particle formed by ≈ 200 atoms. Several experimental factors, such as thickness variations in the sample, may affect the determination of N , and account for this discrepancy. However, it is important to realize that the error in N is usually quite large (10–20%) and its relationship to other sample parameters (such as nanoparticle size) needs to be handled with care.

2.4.4 Troublesome points in the data treatment

In the example above, we have chosen to use the conventional method of analysis (Eq. 2-4), by Fourier transforms, because of its mathematical simplicity, which makes it easier to understand the processes involved. Although we have only analyzed the first coordination shell, it is also possible to treat higher order coordination shells in systems where these can be easily identified, such as bigger particles or when the Debye-Waller factor is small enough. However, the analysis of higher-order shells is usually more complex, because of possible multiple scattering processes (ex. focusing); also, additional care must be taken to account for possible mean free path effects [2].

The formulation of the EXAFS spectrum presented in Section 2.4.2 is valid in the small structural disorder limit, or the harmonic approximation, where the Debye-Waller factor is given by $\exp(-2\sigma^2k^2)$. However, this expression is not valid for systems with a high degree of disorder or high-temperature experiments, where anharmonic contributions are no longer negligible. In fact, for nanosystems, due to the intrinsic asymmetry of the surface atomic potential, the temperature effect can be much more pronounced than in bulk materials. In many cases, it is necessary to use a more general equation, where the probability of finding the j th species in the range r_j to $r_j + dr_j$ is represented by the distribution function $P(r)$, which may be asymmetric. However, in such cases the data treatment becomes more complex due to the inclusion of additional free parameters in the fitting procedure [2, 45, 46]. It is worth pointing out that the existence of an asymmetric distribution function, if not properly taken into

account, leads to serious errors in calculated structural parameters. In general, the main consequences will be a reduction in the coordination number and a fictitious inter-atomic distance contraction [46].

One alternative to solving the more general EXAFS problem is to use the method of cumulants, which involves the expansion of a function associated with $P(r)$ in a moment-series; deviations from a Gaussian distribution are represented by the higher-order terms of the expansion [2]. Unfortunately, the inclusion of these extra terms may lead to trouble in the data analysis, such as strong correlations among the parameters [37]. In addition, for the system where two types of atom constitute the first shell, as studied here, this method is not appropriate.

Another approach is to analyze the absorption coefficient directly, instead of just the EXAFS oscillations. In this method, the background and all the coordination shells are fitted simultaneously. This provides a more complete description of the absorption phenomenon but requires more complex theoretical calculations. In particular, it is necessary use a cluster model that is close to the actual structure. This method has been implemented in a software package called GNXAS, which was initially developed for disordered structures and it has also been applied to nanosystems [45, 47]. The EXAFS technique, as presented above, has been used widely in materials research because of its relatively straightforward data treatment. The use of more sophisticated packages, although essential in particular cases, make it more difficult to ascribe physical meaning to the additional parameters included in an analysis. In general, in a first attempt, one should try to analyze and evaluate possible sources of asymmetry in the distribution function. In particular, performing measurements at low temperature avoids problems with anharmonic terms [48]. In our example, this was clearly demonstrated: room temperature experiments suggested an inter-atomic distance ($2.82 \pm 0.01 \text{ \AA}$) shorter than the one measured at 8 K ($2.843 \pm 0.007 \text{ \AA}$). Another source of problems is high structural disorder, it is prudent to use complementary techniques, such as XRD and HRTEM to evaluate the importance of this in a particular study.

As in all experimental data analysis, results from the EXAFS fits should be qualified with uncertainty estimates for each parameter, as well as the correlations between them. There are some well-established and specific guidelines for EXAFS analysis that must be considered in the data treatment [42]. In particular, it is necessary to take care about the correlation between N and σ (related to the oscillation amplitude) and r and E_0 (related to the oscillation frequency).

In this section, we have attempted to give a basic introduction to EXAFS as well as the treatment of data when applied to nanosystems. There are, however, new analytical procedures have been implemented and it was not intended to cover all possible methodologies here. Readers will find ample details in the specialized literature, where there are many other examples related to nanostructured materials [31–38, 47, 48].

2.5 Conclusions

X-ray methods of characterization represent a powerful approach to the study of nanophase materials. The advantage of these techniques is to provide meaningful ensemble-averaged information about both medium range, and local, atomic structure

in nanosystems. By characterizing the sample as a whole, they are an essential complement to other high-resolution methods which provide rather detailed information on only a few particles.

In particular, we have discussed the application of two of the most popular X-ray based structural probes: diffraction and EXAFS. We have shown that it is possible to acquire detailed information about the structure of very small gold particles (2 nm in diameter), identifying and characterizing non-crystallographic atomic arrangements in the sample, as well as making a precise measurement of the nearest neighbor distance in the clusters.

We do not wish the reader to conclude that the application of EXAFS and XRD are limited by the parameters of our two examples. Concerning EXAFS, we have only discussed the details of inter-atomic distance determination in small metal clusters. However, in favorable cases, a more extensive study, could yield reliable estimates of other parameters, such as structure [32, 35, 36], mean particle diameter [34] and structural disorder [32, 35, 36]. It is important to note that our examples dealt with gold, where the very interesting occurrence of MTP structures greatly complicates the analysis. MTPs are multi-domain structures in which the constituent units represent slight distortions of the fcc lattice. Both EXAFS or the XRD methods could be expected to perform much better in systems of nanoparticles where the structural variety of clusters is better differentiated, such as semiconductors (e.g.: the transition between wurzite and zinblende structures [35]).

In dealing with nanoparticle samples, it must be stressed that results of high-quality can only be acquired if very careful attention is paid to both the measurement of raw data and its subsequent processing and interpretation. Synchrotron radiation sources are virtually a necessity to obtain measurements of sufficient quality; such data can then be subjected to detailed analysis, and valuable information derived. Modern optics and the existence of special devices, such as wigglers allow measurements of small quantities of sample material at good signal levels.

For EXAFS in particular, the association of more intense sources with an optimized setup for low temperature measurements would allow inclusion of the additional structural information in the high k -range ($> 16 \text{ \AA}^{-1}$); thereby improving the precision in parameter estimates through the use of the Fourier transform in EXAFS analysis.

For diffraction, it would be desirable to include a greater range of scattering parameter in future studies. The range should be extended to collect data both at larger values of s , and in the low-angle region. The latter provides direct information about particle size and shape, complementing the results of DFA. This would allow a more definitive statement to be made about the numbers of defective structures in the sample, by allowing comparison of particle size information (from small-angles) with domain size information (from wide angles). Experiments performed with higher energy photons would permit measurements to be extended out to higher values of s . Such measurements would capture more structural information and thus improve the selectivity of the DFA method. If the range of s can be made sufficiently great, then it is also possible to use Fourier techniques to invert the diffraction pattern, thereby obtaining the distribution of interatomic distances in the clusters. This information could be compared directly with estimates of nearest neighbor distance determined by EXAFS.

We hope that the examples presented will have shown the reader the possibilities offered by X-ray techniques in probing nanosystems, and that the information provided may assist in the correct application of the methods described.

Acknowledgement

The authors acknowledge the invaluable help of the LNLS staff, and thank H. Tolentino for stimulating discussions. DZ. and DU are indebted to FAPESP (Contracts 96/12550-8, 97/04236-4) and CNPq for funding. BDH gratefully acknowledges financial support for travel under the NZ/BRAP STC Agreement Programme (99-BRAP-11-HALL).

References

- [1] B. D. Cullity, *Element of X-Ray Diffraction*, ■, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1978.
- [2] D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-Ray Absorption: Principle, Applications, Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York, John Wiley & Sons, 1988, Chapters 1, 6 and 9.
- [3] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, New York, Wiley, 1955.
- [4] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, ■, Academic Press, 1982.
- [5] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, ■, Oxford University Press, 1988, Chapter 1.
- [6] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Dover, New York, ■, 1994.
- [7] A. J. C. Wilson (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic, 1992.
- [8] C. W. B. Grigson and E. Barton, *Brit. J. Appl. Phys.* **1967**, *18*, 175.
- [9] J. B. Cohen, *Ultramicroscopy* **1990**, *34*, 41.
- [10] S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan* **1966**, *21*, 346; S. Ino and D. Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan* **1967**, *22*, 1365; J. G. Allpress and J. V. Sanders, *Surf. Sci.* **1967**, *7*, 1.
- [11] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 603.
- [12] C. L. Briant and J. J. Burton, *Surf. Sci.* **1975**, *51*, 345.
- [13] A. L. Mackay, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 916.
- [14] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *26*, 1559; S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *27*, 941.
- [15] B. G. Bagley, *Nature* **1965**, *208*, 674.
- [16] C. Y. Yang, *J. Cryst. Growth* **1979**, *47*, 274.
- [17] J. W. Lee and G. D. Stein, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2450.
- [18] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, and R. Monot, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 7868.
- [19] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot and J.-P. Borel, *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 97.
- [20] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, and J.-P. Borel, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 3906.
- [21] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti and R. Monot, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1459.
- [22] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti and R. Monot, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 4917.
- [23] V. Gnatzmann and W. Vogel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4991.
- [24] W. Vogel, B. Rosner and B. Tesche, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11611; W. Vogel, D. A. H. Cunningham, K. Tanaka and M. Haruta, *Catal. Lett.* **1996**, *40*, 175.
- [25] B. D. Hall, *in preparation*.
- [26] B. W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1083.
- [27] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [28] D. Zanchet et al., *European J. Phys. D*, submitted.
- [29] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge, Cambridge UK, 1992.
- [30] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Heidelberg, Springer-Verlag, 1986.
- [31] P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, W. Schulze and J. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2076.
- [32] M. A. Marcus, M. P. Andrews, J. Zegenhagen, A. S. Bommannavar and P. Montano, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 3312.
- [33] A. Balerna et al., *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 5058.
- [34] M. Borovsky, *J. Phys. IV* **1997**, *7*, C2-259.
- [35] J. Rockenberger et al., *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2691.
- [36] A. Balerna et al., *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 206; S. Kakar et al., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1675.
- [37] A. Pinto et al., *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 5315.
- [38] A. Balerna and S. Mobilio, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2293.

- [39] C. W. Mays, J. S. Vermaak and D. Kuhlmann-Wilsorf, *Surf. Sci.* **1968**, *12*, 134.
- [40] We have used the software packaged "EXAFS pour le MAC" developed by A. Michailowitz, Ph.D. Thesis, Université Paris Val de Marne 1990.
- [41] McKale, A. G., *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3763.
- [42] F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern, *Phys. B* **1989**, *158*, 701.
- [43] R. C. Elder et al., *ACS Sym. Ser.* **1983**, 209.
- [44] F. Sette, T. Hashizume, F. Comin, A. A. MacDowell and P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 1384.
- [45] A. Filipponi, A. Di Cicco and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15122; A. Filipponi and A. Di Cicco, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15135; A. Di Cicco, *Phys. B* **1995**, *208&209*, 125.
- [46] P. Eisenberg and G. S. Brown, *Solid State Commun.* **1979**, *29*, 481.
- [47] R. E. Benfield et al., *Phys. B* **1995**, *208&209*, 671.
- [48] Hansen, L.B. et al., *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 3155.

3.3 Sumário

Neste capítulo descrevemos as técnicas utilizadas neste trabalho, em especial, as peculiaridades associadas às técnicas de XRD e EXAFS aplicadas a nanopartículas. Nos próximos capítulos, apresentaremos os resultados obtidos na síntese, caracterização estrutural e auto-organização de nanopartículas de ouro.

Capítulo 4

Síntese química de nanopartículas de ouro

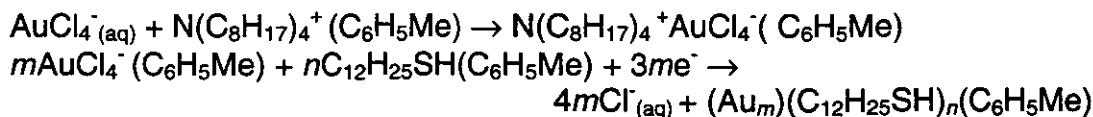
O sucesso na obtenção de sistemas nanoestruturados modelos começa pela obtenção de amostras de nanopartículas de alta qualidade. O primeiro aspecto é a uniformidade de tamanhos pois tanto no estudo de suas propriedades individuais como nos atributos coletivos, o controle deste parâmetro é fundamental. Entretanto, outras características são também muito importantes, como a distribuição de formas e de estruturas, pois podem influenciar profundamente as propriedades do sistema. Uma propriedade onde a forma da partícula é um fator fundamental, é o magnetismo. Enquanto partículas esféricas nanométricas estão geralmente no estado superparamagnético, partículas cilíndricas podem manter a característica ferromagnética, devido à anisotropia de forma, mesmo neste regime de tamanhos [1].

Neste capítulo, descrevemos os métodos que foram utilizados para obter amostras de nanopartículas de ouro. Não foi nosso objetivo desenvolver novos métodos de síntese, mas sim determinar aqueles mais adequados para obter amostras de partículas de diferentes tamanhos médios e recobertas por diferentes moléculas. Testamos basicamente dois procedimentos: formação de partículas passivadas com tiol [2,3] e síntese de nanopartículas não passivadas (estabilização por carga) [4,5]. Os resultados mais positivos foram obtidos pelo método do tiol e estão descritos abaixo. Informações básicas sobre os outros métodos estão apresentados no Apêndice II.

4.1 Partículas passivadas por tiol

A síntese de nanopartículas de ouro passivadas com tiol foi desenvolvida por Brust et al. [2], baseada na conhecida tendência de adsorção e auto-organização de moléculas de tiol em superfícies de ouro. Estas moléculas são caracterizadas por um grupamento -SH (que tem grande afinidade com o ouro) ligado a uma cadeia carbônica (linear ou não). A presença de moléculas de tiol no meio de reação influencia o mecanismo de formação das nanopartículas, pois os tióis participam diretamente na estabilização do seu diâmetro médio.

Basicamente, nesta síntese os íons de ouro (na realidade íons tetracloroáuricos) são transferidos de uma solução aquosa para uma fase orgânica (tolueno) contendo as moléculas de tiol (dodecanotiol), através de um agente de transferência (brometo de tetraoctilamônio). Adiciona-se um agente redutor (boreto de sódio) que provoca a redução dos íons tetracloroáuricos a ouro metálico, formando as partículas. As reações envolvidas são (a fonte de elétrons é o agente redutor):



Como as etapas de crescimento e passivação ocorrem simultaneamente, o tamanho médio das nanopartículas está diretamente relacionado com a relação ouro/tiol utilizada: quanto menor essa proporção menor o tamanho médio obtido. Leff et al. [6] sintetizaram amostras de partículas de ouro com diâmetros médios de 1.5 a 20.2 nm e sugeriram que o mecanismo de estabilização pelo tiol é termodinâmico. Entretanto, neste trabalho a caracterização foi feita somente por XRD e não foi avaliada a distribuição de tamanhos das partículas, o que pode levar a conclusões errôneas devido à presença de aglomerados. Posteriormente, Brust et al. [7] demonstraram através de imagens de TEM que a reação descrita acima, realizada sem a presença de tiol, leva à formação de partículas de diâmetro médio de 8 nm. Quanto ao limite inferior de tamanhos, estudos posteriores [8,9] levaram ao aprimoramento do método e à obtenção controlada de partículas na faixa de 1-2 nm.

Nesta síntese, é possível usar tipos diferentes de tióis, como vários alcanotióis (butanotiol, hexanotiol, etc.) e tióis modificados (aminotiofenol, benzenotiol, etc.) [3], alterando algumas das propriedades da amostra (ex.: solubilidade).

Em resumo, a síntese com tiol representa uma possível via para a produção de amostras de partículas de diferentes tamanhos médios e diferentes camadas passivadoras.

4.1.1 Procedimento experimental

Na síntese de nanopartículas de ouro pelo método do tiol seguimos a marcha analítica descrita inicialmente por Brust [2]. Resumidamente, misturamos 30 ml de solução aquosa (30 mmol/l) de HAuCl_4 ¹ com 80 ml de solução de $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}]$ em tolueno (50 mmol/l) sob agitação magnética. Completada a transferência dos íons tetracloreáuricos (após alguns minutos) para a camada orgânica, a fase aquosa ficou transparente (antes tinha coloração amarelo claro) e a camada orgânica passou a ter coloração laranja. Adicionamos então o dodecanotiol (para partículas de 2 nm foi utilizado um volume de 0.4 ml), ocorrendo uma mudança na coloração da fase orgânica para branca. Sob agitação vigorosa, adicionamos vagarosamente uma solução aquosa recém-preparada de boro-hidreto de sódio (0.4 mol/l). A coloração da fase orgânica mudou para marrom escuro em poucos segundos, havendo uma grande liberação de hidrogênio. Após 3 horas de agitação a fase orgânica foi separada, evaporada a aproximadamente 10 ml em um evaporador rotatório e misturada a 400 ml de etanol. A mistura foi mantida por 12 horas à -18°C onde ocorreu a formação de um precipitado marrom escuro. É importante ressaltar que a filtração do precipitado tem que ser feita em sistema especial que utiliza membranas poliméricas (polipropileno, PVDF), pois o precipitado adere ao papel de filtro comum e não é possível recuperá-lo. O produto final apresentou coloração escura brilhante com aspecto oleoso, sendo de fácil dissolução em solvente apolares como tolueno e hexano.

Outras sínteses foram realizadas seguindo o mesmo procedimento mas variando-se a proporção ouro/tiol (aproximadamente 2:1, 1:2 e 1:4). Como resultado desta etapa, conseguimos obter partículas de ouro passivadas com dodecanotiol com diferentes diâmetros médios. A figura 4.1 apresenta as distribuições de tamanhos das três melhores amostras (diâmetros médios de 2.0, 3.2 e 4.1 nm e largura-a-meia-altura de ≈ 1 nm) e que foram utilizadas no estudo de modificações estruturais das nanopartículas em função do tamanho (descrito no próximo capítulo).

Entretanto, é importante ressaltar que algumas sínteses resultaram em amostras com distribuições de tamanhos mais largas. A explicação para este fato não está clara, mas parece estar relacionada com a velocidade de adição do agente redutor. Mesmo sendo um método muito empregado atualmente, a dependência da largura da distribuição de tamanhos com os parâmetros da síntese ainda não está bem compreendida [10].

Realizamos também, alguns ensaios com outros tióis (butanotiol, aminotiofenol, benzenotiol). Entretanto, as amostras obtidas não apresentaram distribuição de tamanhos satisfatória e não prosseguimos com este projeto (ver Apêndice II).

¹A manipulação do composto HAuCl_4 tem que ser feita em atmosfera seca (N_2 , Ar) por que se trata de um produto altamente higroscópico.

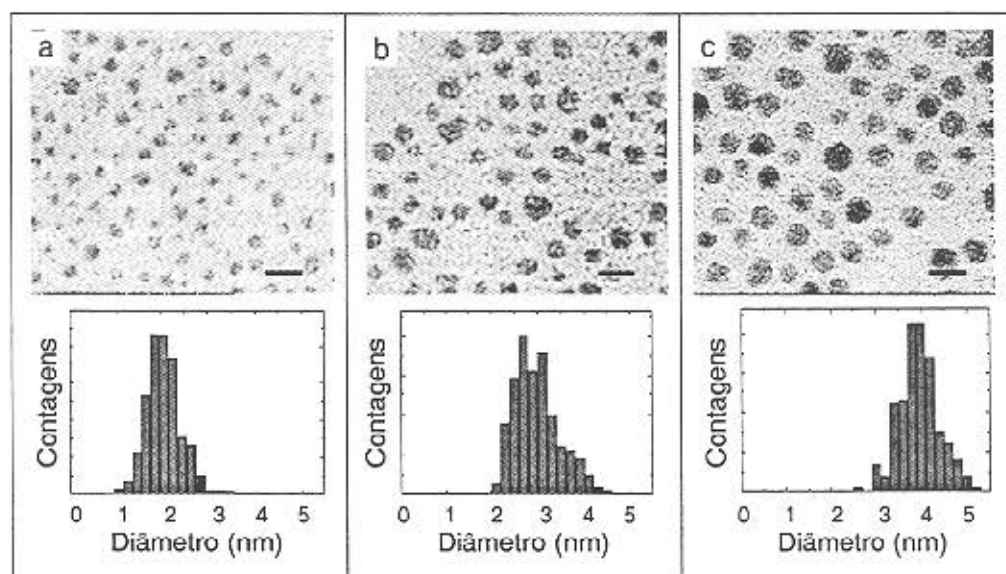


Fig. 4.1. Imagens de TEM e distribuições de tamanhos para amostras de nanopartículas de ouro passivadas com dodecanotiol: (a) $d_{\text{médio}} = 2.0$ nm; (b) $d_{\text{médio}} = 3.2$ nm; (c) $d_{\text{médio}} = 4.1$ nm. Largura-a-meia-altura das três distribuições ≈ 1 nm. A escala indicada nas micrografias é de 5 nm.

O desenvolvimento desta etapa, bem como a implementação de métodos de separação por tamanhos pós-síntese (eletroforese [11], precipitação par-solvente [12]) não tiveram o dinamismo inicialmente planejado, pois naquela época não tínhamos acesso rotineiro a um TEM. A caracterização das amostras dependia de viagens a Porto Alegre ou ao exterior (Centro de Microscopia da UFRGS – Porto Alegre e CIME/ EPFL – Lausanne, Suíça). É importante ressaltar, porém, que apesar das limitações, a qualidade apresentada pelas amostras obtidas possibilitou o andamento do projeto, resultando num estudo das modificações estruturais em função do tamanho neste sistema e obtenção de arranjos ordenados, que eram os objetivos iniciais.

4.2 Sumário

Neste capítulo descrevemos o método do tiol que foi utilizado para a obtenção de nanopartículas de ouro passivadas. As três melhores amostras (diâmetros médios entre 2-4 nm) foram utilizadas no estudo da caracterização estrutural deste sistema (próximo capítulo) e na formação de supercristais (capítulo 6).

Capítulo 5

Modificações estruturais em função do tamanho

A caracterização estrutural detalhada é uma etapa fundamental no estudo de qualquer material, pois muitas propriedades estão diretamente relacionadas à sua estrutura. Em materiais nanoestruturados, e em especial para o caso de nanopartículas de ouro (e metais nobres em geral), o tamanho reduzido pode induzir modificações significativas, como a formação de MTPs. Devido à dificuldade de obter amostras controladas em quantidades macroscópicas e da difícil caracterização destes sistemas, pouco ainda se sabe sobre o papel das diferentes estruturas, como por exemplo, na atividade de um catalisador.

Em qualquer método de produção de nanopartículas (síntese química, evaporação, deposição, etc.) a cinética de crescimento é um parâmetro importante na determinação das estruturas formadas. Em alguns tipos de amostra, é possível promover um tratamento térmico, *in situ* ou posterior, que favorece o rearranjo dos átomos e a formação de configurações termodinamicamente mais estáveis. Um exemplo são partículas obtidas por técnicas de aerosol, onde um feixe molecular gerado a partir da vaporização de um metal é resfriado posteriormente, levando à formação dos *clusters*. Através do controle dos parâmetros deste tipo de experimento, Harfenist et al. [1,2] conseguiram modificar a distribuição de estruturas em amostras de nanopartículas de prata. Entretanto, é importante ressaltar que existem algumas limitações experimentais neste tipo de método no que se refere à obtenção de nanopartículas de diferentes materiais. A principal delas é a alta temperatura envolvida na evaporação (para a Ag a temperatura de

trabalho é de $\approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que para o Au é de $\approx 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$.) [3]. Outros sistemas que podem ser submetidos à tratamento térmico são os pontos quânticos auto-organizados obtidos em amostras crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE). Entretanto, neste caso, a limitação está na manipulação posterior da amostra, já que os *clusters* estão imersos ou depositados sobre um substrato [4].

Conforme mencionado no capítulo 2, a síntese química representa uma alternativa simples e versátil para obter amostras de nanopartículas passivadas de vários materiais. Entretanto, existem também neste caso, uma dependência do tipo de estrutura formada com a cinética da reação, principalmente no que diz respeito ao processo de formação das partículas. Em particular, a velocidade e modo de adição do agente redutor associado à agitação do meio pode ter grande influência na distribuição de estruturas das amostras (principalmente para metais, onde o número de estruturas possíveis é bastante grande). Isto pode ser bastante crítico já que as partículas são geralmente obtidas à baixa temperatura e a utilização de um tratamento térmico posterior neste tipo de amostra é limitada pela estabilidade da camada passivadora.

Esta discussão tem como objetivo chamar a atenção para a potencialidade da utilização de amostras produzidas quimicamente na obtenção de sistemas nanoestruturados ideais, mas destacando a necessidade de uma caracterização estrutural cuidadosa das amostras utilizadas devido ao grande número de estruturas que podem ser geradas, principalmente para sistemas como o ouro. Este estudo é fundamental para a otimização de métodos de síntese que levem à obtenção de amostras homogêneas, não só quanto ao tamanho mas também quanto à estrutura.

Outro ponto importante a ser estudado na caracterização estrutural de nanopartículas passivadas é a influência da camada passivadora já que uma grande parcela de seus átomos estão na superfície (ex.: partículas de 1 nm possuem $\approx 75\%$ do átomos na superfície, 3 nm $\rightarrow \approx 40\%$ e 5 nm $\rightarrow \approx 25\%$) [5].

Neste trabalho, estudamos as modificações estruturais das amostras de nanopartículas de ouro passivadas com dodecanotiol (diâmetros médios de 2.0, 3.2 e 4.1 nm) sob duas abordagens: médio/longo alcance, através de XRD e HRTEM; e ordem local, por EXAFS. O objetivo do primeiro estudo foi o de determinar a distribuição de estruturas nas amostras, enquanto que no segundo trabalho estudamos a variação nas distâncias de primeiros vizinhos e o papel da camada passivadora.

5.1 Determinação das estruturas presentes nas amostras

5.1.1 HRTEM

Quando um feixe de elétrons passa por um cristal fino orientado (eixo de zona paralelo à direção do feixe), o contraste da imagem reproduz, em primeira aproximação, a periodicidade e simetria do potencial da amostra naquela orientação. Estes por sua vez, estão diretamente relacionados com a estrutura do cristal. Num material amorfo ou num cristal desorientado, o potencial projetado

não tem periodicidade definida, não sendo possível obter informação estrutural da imagem (ver seção 3.1.3).

Uma grade de microscopia preparada a partir de uma solução coloidal, apresenta partículas aleatoriamente orientadas e, portanto, somente algumas delas contribuirão para um estudo estrutural. A figura 5.1 apresenta uma foto típica de alta resolução da amostra de nanopartículas de ouro de 4.1 nm, mostrando claramente esta característica. Enquanto em algumas partículas é possível visualizar claramente a projeção da coluna de átomos, em muitas outras somente um conjunto de linhas é visível (correspondem aos planos atômicos de uma partícula parcialmente desorientada). Em outros casos, ainda, não é possível identificar nenhuma periodicidade no contraste, o que não significa, entretanto, que se tratam de partículas amorfas.

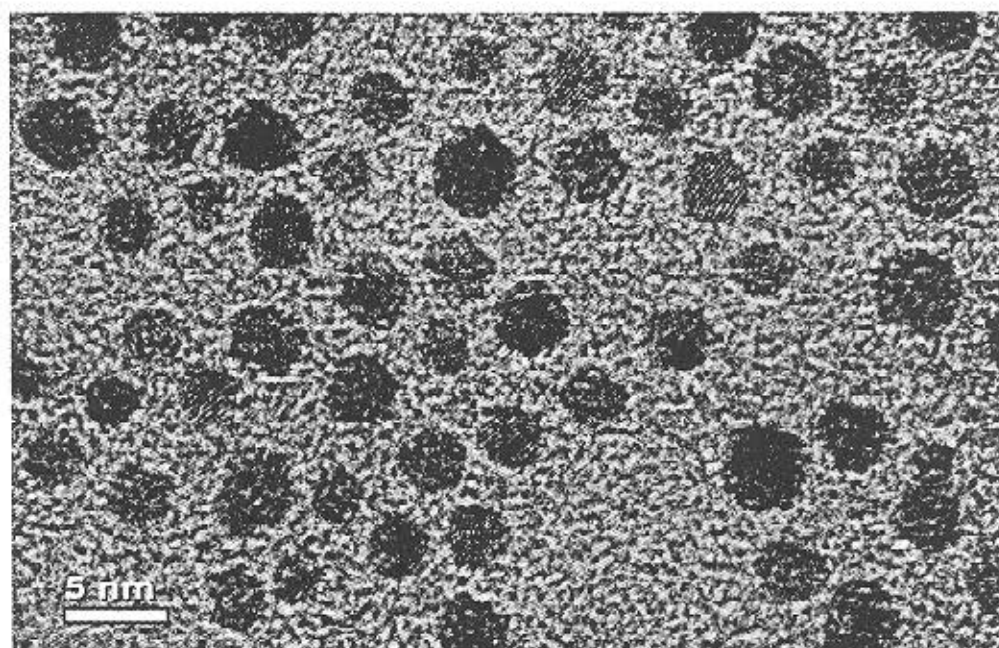


Fig. 5.1 Imagem típica de alta resolução da amostra de 4.1 nm obtida num microscópio de 300 kV (JEM-3010 ARP, LME/LNLS).

A figura 5.2 apresenta um conjunto de seis imagens selecionadas da mesma amostra. A figura 5.2a mostra a projeção típica de uma partícula fcc orientada na direção [110], enquanto que o eixo de simetria cinco de um decaedro pode ser visto nas figuras. 5.2b e 5.2c (em 5.2c, o decaedro está parcialmente desorientado). Essas três primeiras imagens indicam a presença de partículas fcc e decaedros na amostra, onde o tamanho do domínio coincide com o tamanho da partícula (lembramos que neste trabalho uma partícula MTP perfeita é considerada como um só domínio, seção 3.2.1).

Por outro lado, as imagens mostradas nas figuras 5.2d-f revelam partículas que possuem pelo menos dois domínios, com diferentes orientações em relação

ao feixe de elétrons, indicando a presença de partículas imperfeitas ou com estrutura mais complexas. Note que a figura 5.2e mostra uma imagem onde o arranjo atômico pode ser identificado em apenas uma parte da partícula.

O estudo realizado indica que esta amostra é caracterizada por uma distribuição de estruturas bastante grande, contendo partículas decaédricas e fcc monodomínios, e uma grande porcentagem de partículas imperfeitas ou com estrutura complexa.

As amostras de 3.2 e 2.0 nm não foram estudadas em detalhe por esta técnica devido à dificuldade crescente de uma amostragem representativa das diversas estruturas em partículas menores (mais difícil visualização, mais sensíveis a danos por radiação, reconstrução, etc.).

Para complementar esta análise e permitir uma interpretação mais conclusiva, realizamos experiências de XRD nas três amostras. Esta técnica sonda um número bem maior de partículas e pode fornecer informações quantitativas da distribuição de estruturas.

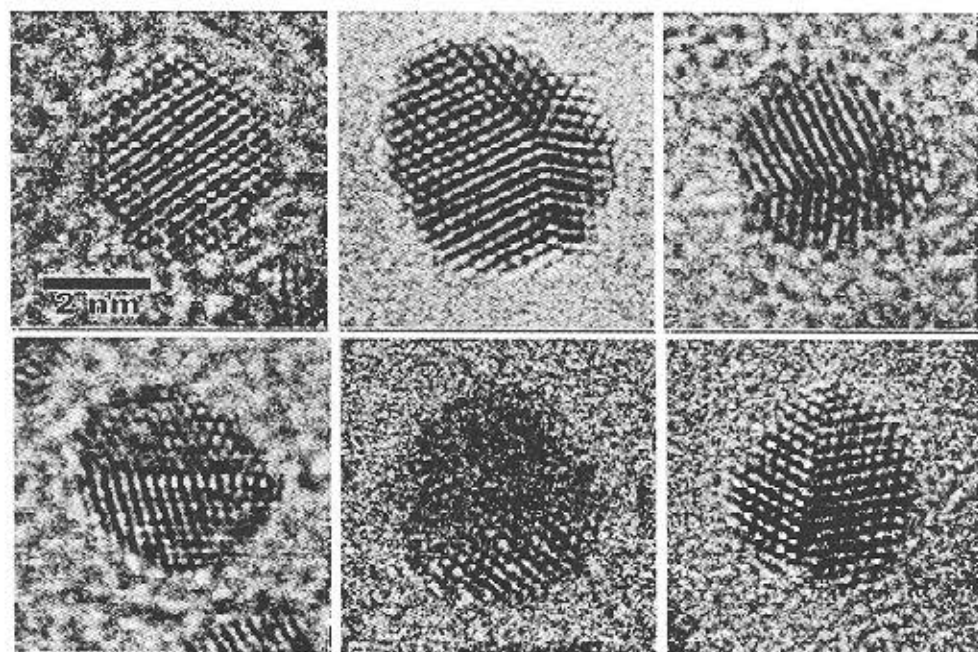


Fig. 5.2 Imagens selecionadas da amostra de 4.1 nm: (a) fcc; (b) e (c) decaedros; (d)-(f) partículas com mais de um domínio (macla).

5.1.2 XRD

As experiências de difração de pó foram realizadas na linha XRD do LNLS [6], utilizando fótons de 8040 eV (monocromador duplo cristal, Si (111)). Utilizamos como detector um cintilador, com fenda de entrada de 2 mm (os picos de difração de nanopartículas têm largura de alguns graus e, portanto, não é necessária alta resolução experimental). A geometria utilizada foi $\theta - 2\theta$, e a varredura foi feita

entre $20^\circ < 2\theta < 145^\circ$ (máximo possível para as condições experimentais). As amostras foram preparadas pressionando-se o pó contra um substrato de vidro.

Os difratogramas de pó das amostras de 2.0, 3.2 e 4.1 nm estão apresentados na figura 5.3. A posição dos picos para as três amostras coincide aproximadamente com as reflexões do ouro massivo (indicado na parte superior do gráfico) e a largura depende fortemente do tamanho médio das partículas.

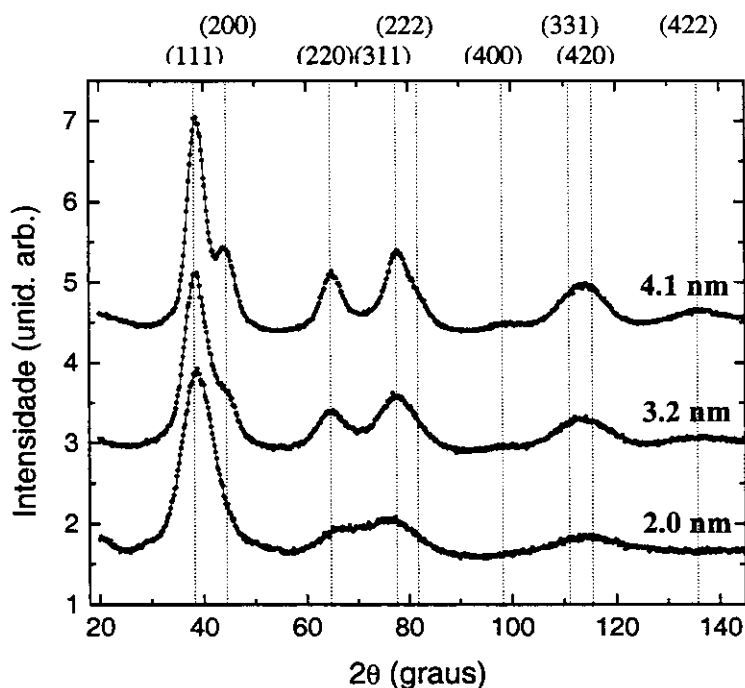


Fig. 5.3 : Difratograma de pó das amostras de nanopartículas de ouro. A normalização foi feita pela altura do pico (111). As linhas pontilhadas indicam a posição dos picos do ouro (massivo).

A análise destes difratogramas foi feita através do procedimento descrito no capítulo 3 (seções 3.2.1 e 3.2.3) considerando três estruturas geometricamente perfeitas (fcc, decaedro e icosaedro) na faixa de 1 a 5 nm. Na figura 5.4 apresentamos os resultados obtidos no ajuste com os dados experimentais (em função do parâmetro de espalhamento $s = 2 \sin(\theta) / \lambda$). Através da diferença entre o difratograma calculado e o experimental (gráfico inferior para cada amostra) podemos verificar a boa concordância obtida com esse procedimento.

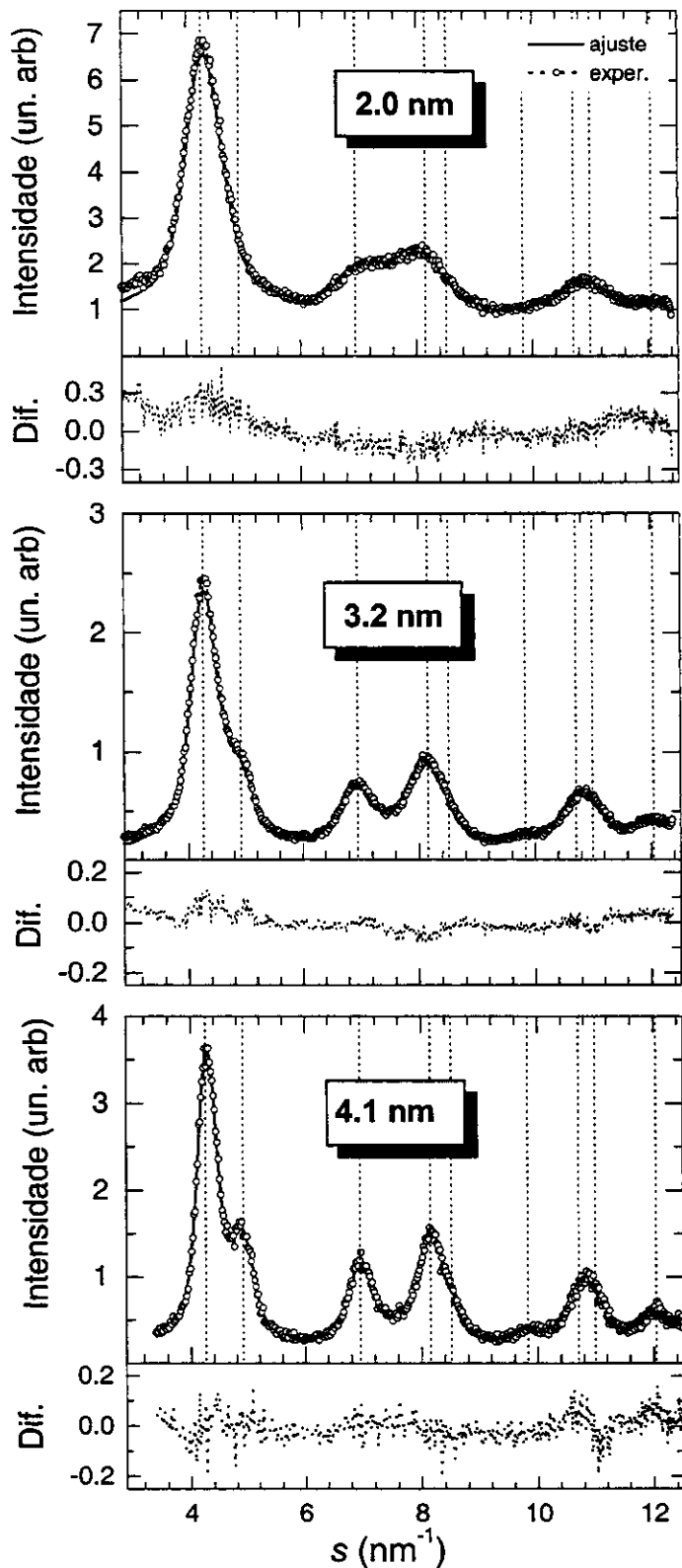


Fig. 5.4 Comparação dos difratogramas de pó experimental e derivados do ajuste para as três amostras e a diferença. As linhas pontilhadas indicam a posição das reflexões do ouro massivo.

Os dados quantitativos derivados do ajuste são as porcentagens de cada estrutura em função do tamanho do domínio e os resultados obtidos e os erros associados estão listados na Tabela 5.1. Para facilitar a interpretação dos resultados, é conveniente expressá-los na forma de histogramas para cada estrutura e compará-los com o histograma obtido por TEM (medida da distribuição de diâmetros), como apresentado na figura 5.5.

Tabela 5.1.: Resultados da análise dos difratogramas de raios X. A porcentagem é calculada em relação ao número de partículas. Os erros estão indicados entre parênteses.

Estrutura	Diam. (nm)	Porcentagem		
		2.0 nm	3.2 nm	4.1 nm
fcc	1.2	0	0	0
	1.6	0	0	0
	2.2	0	1 (1)	1 (2)
	2.8	0	3 (1)	3 (2)
	3.3	0	1 (1)	8 (3)
	3.9	0	0	2 (2)
ico	1.1	40 (14)	5 (4)	0
	1.6	7 (7)	0	0
	2.1	0	12 (1)	4 (3)
	2.7	0	0	7 (2)
	3.2	0	0	0
	3.8	0	0	0
dec	1.0	30 (3)	11 (7)	0
	1.5	20 (14)	40 (7)	0
	2.1	0	18 (4)	43 (5)
	2.9	1 (2)	9 (1)	23 (6)
	3.4	0	0	3 (3)
	4.0	0	0	3 (3)
	4.9	0	0	2 (1)

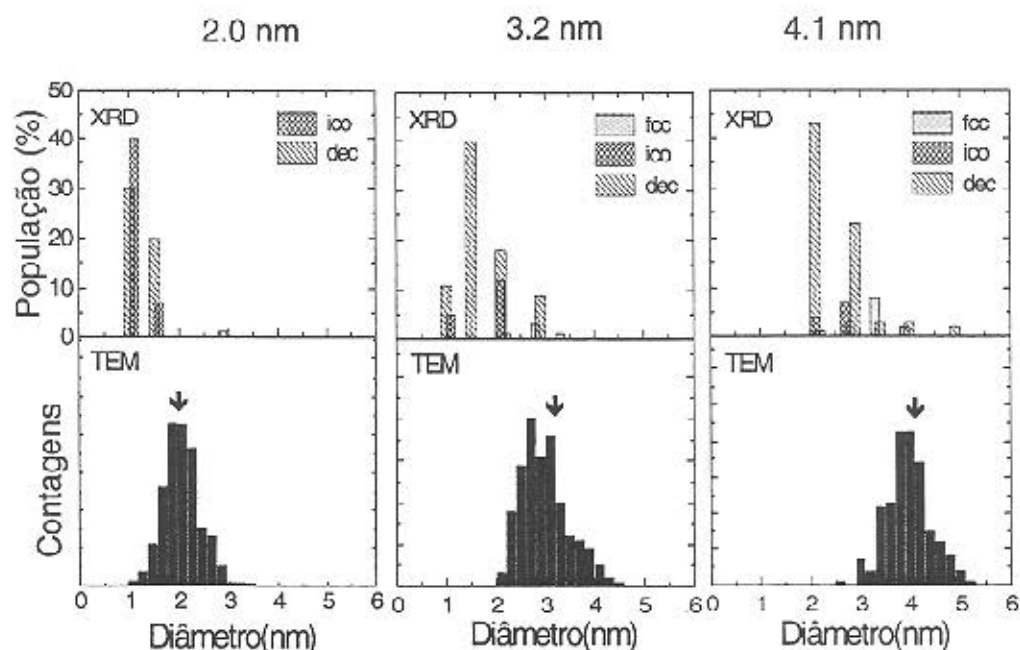


Fig. 5.5 Comparação dos resultados obtidos por XRD (histogramas das distribuições de estruturas) e por TEM (distribuição de tamanhos). As setas indicam o diâmetro médio de cada amostra.

Um resultado revelado nesta análise, comum nos três casos, é a presença de domínios MTPs menores que o diâmetro médio derivado por TEM. Outra característica é a presença de partículas monodomínios (diâmetro derivado da estrutura coincide com o diâmetro da partícula), principalmente fcc e decaedros, nas amostras de 3.2 e 4.1 nm. Para a amostra de 4.1 nm, a presença destas partículas já tinha sido evidenciada nas imagens de HRTEM.

É importante ressaltar que XRD e TEM fornecem informações diferentes e que os resultados são compatíveis. Por TEM, obtemos a visualização direta da projeção do *cluster* de ouro (a camada passivadora não é vista), ou seja do seu diâmetro. Por outro lado, o método utilizado para a análise do difratograma de XRD dá informações sobre o tamanho dos domínios que contribuem para difração. Num primeiro momento, podemos então concluir que a maioria das partículas deve possuir uma estrutura complexa formada por mais de um domínio (provavelmente as partículas contêm núcleos decaédricos e icosaédricos combinados com regiões fcc). Entretanto, antes de fazer tais afirmações é necessário chamar a atenção para alguns pontos cruciais na interpretação dos dados derivados deste tipo de análise. É importante notar que XRD e TEM estão fornecendo informações sobre as mesmas amostras (isto é, os diâmetros obtidos por TEM são representativos), e que os valores obtidos pela inversão dos

difratogramas nos três casos coincide muito bem com os valores obtidos por TEM (ver fig. 5.6 para amostra de 4.1 nm).

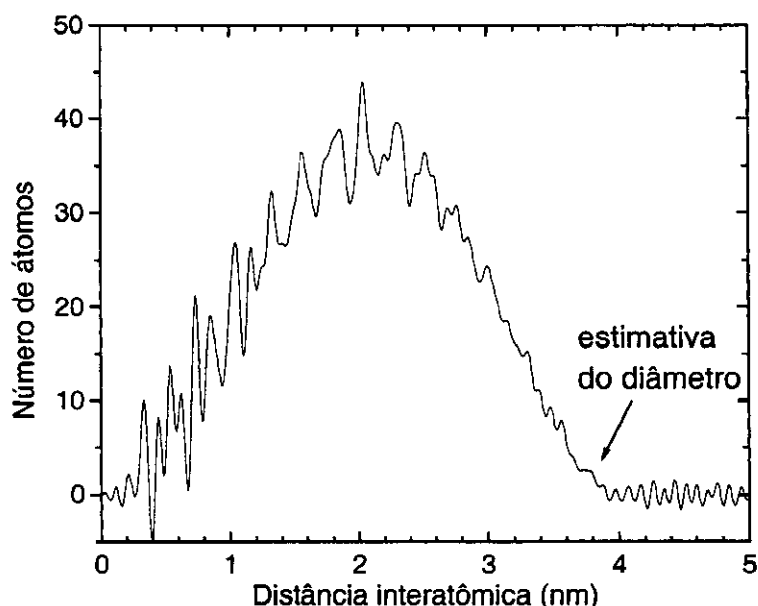


Fig. 5.6 Distribuição de distâncias interatômicas da amostra de 4.1 nm obtida a partir da inversão do difratograma de pó de raios X.

O primeiro ponto a ser abordado na interpretação dos resultados deste tipo de ajuste é a unicidade das soluções obtidas. Rescrevendo a fórmula de Debye em termos de funções de Bessel, é possível mostrar que uma amostra contendo um só tipo de estrutura, pode ser unicamente determinada pelo seu difratograma se o modelo escolhido for o correto [7]. Da mesma maneira, a análise de um conjunto de estruturas levará a uma solução única se todos os modelos forem incluídos na análise. Entretanto, em amostras reais sempre há uma distribuição de tamanhos e de estruturas, perfeitas ou com defeitos e, portanto, para garantir a unicidade da solução, teríamos que encontrar os modelos estruturais que reproduzissem exatamente as estruturas presentes na amostra, uma tarefa quase impossível na prática. Geralmente, utiliza-se um número limitado de modelos, que melhor representem as estruturas esperadas.

A próxima questão a ser analisada é como o uso de poucos modelos se revela no ajuste. Para isso, é importante lembrar que um difratograma de pó de raios X de uma nanopartícula pode ser visto como a transformada de Fourier da distribuição de distâncias interatômicas de sua estrutura [8]. Sob este ponto de vista, o ajuste do difratograma experimental com um conjunto de modelos significa obter o peso de cada contribuição para melhor representar a distribuição distâncias interatômicas da amostra. Em particular, é importante destacar que MTPs são estruturas não-cristalográficas (formadas por vários tetraedros distorcidos mas com grupo pontuais definidos), nos quais a dispersão de

distâncias interatômicas é maior do que numa partícula cristalina, por exemplo fcc. Isto faz com que os MTPs (principalmente de pequeno diâmetro) possam simular melhor defeitos e estruturas que não estejam sendo incluídas na análise do difratograma de uma amostra de nanopartículas.

Neste trabalho foram utilizadas três estruturas geometricamente perfeitas (fcc, decaedro e icosaedro) e, desta maneira, a presença de defeitos ou de estruturas mistas na amostra não serão bem reproduzidas pelos modelos. Portanto, o fato da análise revelar uma grande porcentagem de MTPs com diâmetros menores que o tamanho médio das partículas pode estar associado não só à presença de partículas com estruturas complexas, formadas por mais de um domínio (predominantemente MTP), mas também com à presença de partículas defeituosas, como um fcc com várias maclas. Neste ponto é importante confrontar os resultados obtidos com as imagens de alta resolução, que também a presença de várias partículas com mais de um domínio. Deve-se ressaltar ainda que devido aos diversos aspectos citados anteriormente, a comparação dos resultados obtidos por XRD com imagens de HRTEM é fundamental para uma interpretação mais conclusiva.

No que se refere à evolução das estruturas com o diâmetro médio das partículas, apesar de todas as amostras revelarem a presença de uma grande porcentagem de partículas com estruturas complexas ou defeituosas, existe uma dependência com o diâmetro. Em particular, a porcentagem de partículas fcc aumenta para partículas maiores, o que é concorda com a teoria que prevê que MTPs sejam estáveis para pequenos tamanhos (< 2 nm) enquanto que a estrutura fcc deve ser favorável para diâmetros maiores [9-11]. Cálculos recentes indicam, ainda, que estruturas amorfas concorreriam com MTPs em partículas pequenas [12]. Entretanto, a comparação direta dos resultados experimentais de nanopartículas passivadas com os modelos previstos teoricamente ainda tem que ser feita com bastante cautela pois os cálculos geralmente são feitos para *clusters* livres, isto é, um pedaço de sólido maciço sem moléculas ligadas a sua superfície. Somente recentemente, foram realizados os primeiros cálculos teóricos em nanopartículas de ouro incluindo a camada passivadora (foi estudado o *cluster* $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ [13]) e os resultados revelaram alterações na estrutura eletrônica, carga, etc. devido à interação ouro-enxofre na superfície.

Cleveland et al. [10,11], estudaram nanopartículas de ouro passivadas com tiol num intervalo de diâmetros relativamente menor (1-2.5 nm) e sugeriram uma evolução estrutural com o tamanho através de XRD. A análise do difratograma de raios X foi realizada, neste caso, através de uma comparação qualitativa (visual) entre os dados experimentais e difratogramas gerados a partir de estruturas calculadas considerando facetamento e relaxação. Esse tipo de análise só pode ser feito para amostras monodispersas e não leva em consideração a presença de estruturas metaestáveis, que podem ser gerados por fatores cinéticos da reação. É importante ressaltar que até o presente momento, somente este grupo (liderado pelo Prof. Whetten) é capaz de obter com sucesso amostras de ouro com estreita distribuição de tamanhos (as amostras são preparadas e selecionadas por tamanho através de cristalização fracionada). No que diz respeito às nossas amostras, a distribuição de tamanhos não é suficientemente estreita para permitir esse tipo de análise comparativo, e a aplicação da metodologia descrita nesta

seção se torna imprescindível na sua caracterização estrutural. Apesar da evolução estrutural ser similar nos dois trabalhos, as amostras que estudamos apresentaram uma alta porcentagem de estruturas complexas ou defeitos. Isto pode estar relacionado ao processo de formação das partículas na síntese química, pois pouco se conhece dos efeitos da cinética de crescimento. Isso significa que a similaridade de amostras geradas, tanto no que diz respeito a tamanho como estrutura, não pode ser garantida até o momento para experimentos realizados em diferentes laboratórios. De forma geral, estes resultados indicam que o controle da síntese de partículas metálicas não tem sido suficientemente efetivo para assumir que as estruturas geradas são as termodinamicamente mais estáveis, e conseqüentemente, poder ser comparadas com modelos teóricos estruturais refinados.

Como uma questão a ser respondida, na figura 5.7 comparamos os resultados de XRD obtidos com nanopartículas de ouro de 3.2 nm passivadas com diferentes moléculas: dodecanotiol e butanotiol. Pela inspeção visual dos perfis dos difratogramas fica evidente que existe uma diferença significativa entre as duas amostras. A análise quantitativa da amostra passivada com butanotiol revelou somente a presença de MTPs, com total ausência de partículas fcc. Porém, como esta amostra possui distribuição de tamanhos mais larga que a amostra passivada com dodecanotiol (ver fig. II.1b, Apêndice II) não foi possível correlacionar estes resultados com o tipo de camada passivadora. Entretanto, a possibilidade de controlar ou mesmo alterar a distribuição de estruturas através da mudança da camada passivadora é um ponto muito interessante a ser ainda explorado.

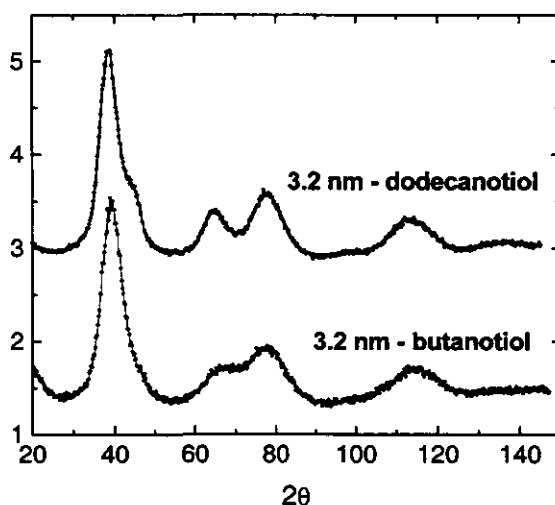


Fig. 5.7 Difratogramas de raios X para amostras de nanopartículas de ouro passivadas por diferentes ligantes (dodecanotiol e butanotiol). Ambas as amostras apresentam diâmetro médio de 3.2 nm mais larguras diferentes das distribuições de tamanhos.

5.1.3 Sumário da análise da distribuição de estruturas

Análise detalhada dos difratogramas de pó das amostras de nanopartículas de ouro de 2.0, 3.2 e 4.1 nm revelou a presença de partículas monodomínio e uma grande porcentagem de partículas com estruturas complexas ou com defeitos. Imagens de alta resolução da amostra de 4.1 nm confirmam estes resultados.

A análise não indicou uma dependência clara da distribuição de estruturas com o tamanho médio da partícula o que pode estar relacionado com o processo de crescimento na síntese química, ainda pouco compreendido.

5.2 Contração nas distâncias interatômicas

Nestas mesmas amostras (2.0, 3.2 e 4.1 nm) estudamos a evolução das distâncias interatômicas com o diâmetro e a influência da camada passivadora através de EXAFS. As experiências foram realizadas na linha de XAS do LNLS [14], na borda Au-L₃ (11912 eV). As medidas foram realizadas a 8K para obter dados de melhor qualidade (em aquisições de 3-4 h de duração), principalmente longe da borda de absorção ($\approx > 600$ eV) onde as oscilações são bastante atenuadas. A análise da evolução da contração nas distâncias entre primeiros vizinhos em função do tamanho médio das partículas está apresentada no artigo "*Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles*", D. Zanchet, H. Tolentino, M.C. Martins Alves, O.L. Alves, D. Ugarte; submetido ao *Journal of Physical Chemistry B* (seção 5.2.1).

Resumidamente, a análise de dados de EXAFS revelou um fraca dependência da contração das distâncias entre primeiros vizinhos com o diâmetro, diferente de outros sistemas (ex.: nanopartículas de ouro imersas numa matriz de *mylar* [15,16], onde esse efeito é aproximadamente duas vezes maior. A figura 5.8 mostra a dependência da contração com o inverso do raio da partícula para as amostras passivadas com dodecanotiol em comparação com sistema ouro-*mylar* (*mylar* é uma matriz fracamente interagente e os *clusters* de ouro podem ser considerados como livres). No aspecto global, podemos ver que a passivação com tiol modifica a contração nas distâncias interatômicas, principalmente na amostra de 2.0 nm onde a proporção enxofre-ouro é maior (partícula de 2 nm possui cerca de 200 átomos sendo que ≈ 60 % deles estão na superfície). Isto já tinha sido posto em evidência na análise qualitativa da transformada de Fourier dos espectros (fig. 5, seção 5.2.1), que mostra uma importante contribuição da interação Au-S.

Outro dado importante derivado da análise é a distância curta Au-S (2.34 Å), comparável àquela encontrada em outros sistemas Au-S [17]. Esse valor indica uma forte interação na superfície, o que poderia ocasionar mudanças estruturais no sistema. Também é sabido que a adsorção de enxofre em superfícies metálicas fcc (Cu, Ni) enfraquece a ligação metal-metal entre as primeiras camadas [18]; desta maneira podemos inferir que a presença de moléculas de tiol na superfície das partículas tende a expandir as distâncias Au-Au, compensando o efeito de contração devido à redução de tamanho. Esse efeito é maior nas partículas de 2.0 nm (devido à menor razão Au/S), mas ainda pode ser vista nas

amostras de 3.2 nm e 4.1 nm, como indicado na figura 5.8. Entretanto, é importante lembrar que por EXAFS obtém-se uma média das distâncias interatômicas e, portanto, a princípio não é possível deduzir se a contração neste sistema é homogênea ou não. Isto poderia ser explorado através de simulações do sinal de EXAFS para diferentes modelos de contrações e pela análise da região de XANES. Porém, para partículas de 2-4 nm esse cálculo é bastante complexo e até o momento não pode ser realizado através de programas comerciais convencionais (ex.: FEFF [19]). Além disto, introduzir uma dispersão de tamanhos neste tipo de análise, também é uma tarefa complicada.

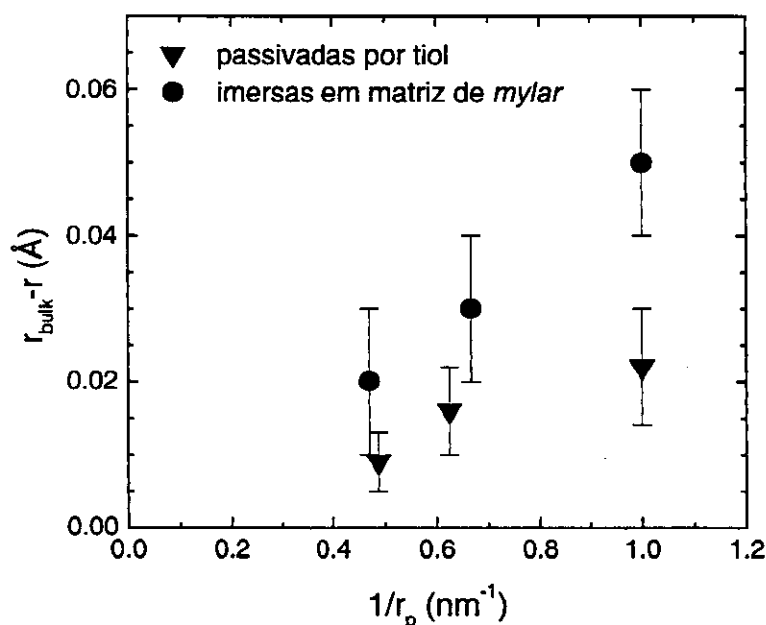


Fig. 5.8. Comparação da dependência da contração nas distâncias interatômicas do ouro (r) com o inverso do raio da partícula (r_p) para nanopartículas passivadas com dodecanotiol e imersas numa matriz de mylar [15].

Como consequência indireta deste estudo, fica evidente a importância da camada passivadora mesmo em partículas formadas por 200-1000 átomos (2-3 nm de diâmetro), levando à modificação na contração esperada para *clusters* livres. Devido à complexidade de descrever e incluir a interação metal-ligante em partículas passivadas (ex.: cálculo de estrutura), ela tem sido geralmente desconsiderada. Porém, estes resultados chamam a atenção para o fato de que efeitos puramente relacionados com a redução de tamanho das partículas podem, na realidade, depender fortemente do tipo de camada passivadora, principalmente para partículas com tamanhos de até 2 nm.

Considerações sobre a análise de dados

De um modo geral, a análise de dados destas amostras foi bastante trabalhosa devido à complexidade intrínseca de se trabalhar com nanossistemas associada a peculiaridades do sistema ouro-tiol. O primeiro ponto a destacar é a necessidade de fazer o ajuste de duas esferas de coordenação simultaneamente, o que aumenta a correlação entre os parâmetros e dificulta a análise. Outro problema é a diferença entre a amplitude de retroespalhamento do Au-Au e Au-S, que faz com que os parâmetros da esfera de coordenação do Au-Au dominem o ajuste e os erros na esfera de coordenação Au-S sejam grandes.

Quanto às contribuições anarmônicas (ver seção 3.2.3), sua inclusão no ajuste também é delicada, devido à superposição das contribuições Au-Au e Au-S. Por exemplo, o método da diferença de fases não pode ser aplicado neste caso enquanto que a utilização do método dos cumulantes introduz uma correlação muito forte entre os parâmetros [20]. A realização de medidas à baixa temperatura é, portanto, essencial para excluir a principal fonte de contribuições anarmônicas (vibrações térmicas).

Esta questão ficou evidente nas medidas realizadas a temperatura ambiente na amostra de 2.0 nm A análise revelou basicamente dois efeitos: baixa qualidade do ajuste e uma contração maior do que aquela obtida com dados coletados a 8K ($r_{\text{Au-Au}} = 2.82 \text{ \AA}$ a 300K e $r_{\text{Au-Au}} = 2.843 \text{ \AA}$ a 8K). Esses problemas estão relacionados tanto com a diferença na qualidade dos dados, principalmente à alta energia onde a atenuação das oscilações é maior (mesmo coletando dados por mais de 12 horas nas medidas a temperatura ambiente), como com as contribuições anarmônicas à alta temperatura que alteram a fase de retroespalhamento do Au-Au. Apesar de não podermos excluir uma origem física para a diferença na distância interatômicas em função da temperatura, isso parece pouco provável já que um efeito oposto seria esperado (contração maior nas distâncias interatômicas para temperaturas menores).

5.2.1 Publicação associada: *Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles*

Artigo submetido ao *Journal of Physical Chemistry B* em julho de 1999. (Autores: D. Zanchet, H. Tolentino, M.C. Martins Alves, O.L. Alves, D. Ugarte).

Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles

D. Zanchet^{1,2}, H. Tolentino¹, M.C. Martins Alves¹, O.L. Alves³, D. Ugarte^{1,*}

¹Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13083-970, Campinas SP, Brazil.

²Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas SP, Brazil.

³LQES, Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6154, 13081-970, Campinas SP, Brazil.

Abstract

Size-dependent inter-atomic distance contraction was investigated by Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) in thiol-capped gold nanoparticles with diameters in the 2-4 nm range. A slight nearest-neighbor distance reduction was observed as a function of particle diameter, but for all sizes it was less than 1%. This value contrasts with the much larger effect found in other systems, especially for the smallest particles (2 nm) where this effect is twice as small. The analysis also points out a short metal-ligand bond, which suggests a rather strong surface interaction. We then infer that the metal-ligand interaction partially compensate the expected lattice contraction for free clusters. As a result, even in particles formed by 200-1000 atoms ($\approx$ 2-3 nm in diameter), the role of surface interactions may be still significant and cannot be neglected when associating nanoparticle properties with size.

PACS: 61.46.+w, 61.10.Ht, 68.10.Cr

*Corresponding Author:

Daniel Ugarte

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS/CNPq

C. P.: 6192, CEP:13083-970

Campinas - SP BRAZIL

Phone: +55 19 287 4520

FAX: +55 19 287 4632

e-mail: ugarte@lnls.br

1 Introduction

Nanostructured materials are characterized by the existence of particles/phases in the 1-10 nm range where size reduction effects may originate either unusual or different properties from corresponding bulk materials [1-2]. Indeed, many physical and chemical attributes may be tuned and controlled by the nanophase size making these systems suitable candidates for applications in new devices and technologies. In addition to their potential applications, fundamental aspects represent also a fascinating issue to be tackled.

From a practical point of view, the correlation of the chemical/physical properties with the nanometric phase size has challenged material science researchers due to the broad size distribution shown by typical samples. Moreover, the involved interactions are barely known and difficult to describe precisely. For the understanding of the basic aspects of nanostructured materials, it is desirable to be able to produce ideal samples with controlled size distribution where it would be possible to differentiate the contributions from individual-, inter-cluster- or cluster-matrix interactions.

An efficient and versatile route to generate model systems in the 1-10 nm range is wet chemical synthesis that allows the production of nanoparticles (NPs) of a great variety of materials [3-6]. These methods produce NPs with a narrow size distribution where the diameter dispersion can be still improved by post-synthesis separation methods [3, 7, 8]. Besides, NP surface may be protected by different surface ligands, avoiding particle agglomeration and determining interparticle distance.

One of the basic fundamentals of a generic system characterization is the determination of structural parameters, and in particular, NPs may show unique atomic arrangements as a result of size reduction. A well-known case is the appearance of non-crystallographic structures, such as decahedra and icosahedra in noble metal particles [9]. Furthermore, these systems also display a high surface tension that associated to a reduced particle size induces an inter-atomic distance contraction [10].

Several techniques can be used in structural studies of nanophase materials, the most common being Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD). An alternative tool is X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), a technique that does not require long-range order and has been successfully applied from crystals to liquids and amorphous solids. The first part of a XAS spectrum, just above the absorption edge ($\approx 0 - 50$ eV), is known as XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) and provides mainly information on oxidation state and symmetries. A second region ($\approx 50 - 1000$ eV), known as EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), carries information on inter-atomic distances, coordination numbers and lattice distortion [11].

In this work, we report the structural characterization of thiol-capped gold NPs by XAS. In particular, we have studied gold nearest-neighbor (NN_{Au}) atomic distance as a function of particle size (2 - 4 nm) and analyzed the passivating layer influence on this parameter. We have found that the NN_{Au} contraction is less pronounced in this system suggesting that the ligand role is quite important. The NP surface interaction is an essential issue for nanophase materials, as it may be crucial in determining material properties and may be exploited to modify and control them.

2 Materials and methods

Thiol-passivated gold NPs were prepared by the method proposed by Brust et al. [5] in which a gold precursor ($HAuCl_4$) is reduced with simultaneous passivation by

dodecanethiol molecules ($\text{CH}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$). As shown by Leff et al. [12], using the same protocol it is possible to change the NP size distribution by modifying the gold/sulfur molar ratio. We have obtained three different samples by this method; Au:S molar ratio approximate values: 1:2 (1), 2:1 (2) and 4:1 (3). Fig. 1 shows typical TEM images and the diameter histograms; sample (1) is characterized by mean diameter of 2.0 nm, while for (2) and (3) the values are 3.2 nm and 4.1 nm respectively. Despite the different mean particle diameter, the size distribution keeps approximately the same width (FWHM $\approx$ 1 nm).

XAS experiments at Au- L_3 edge (11.919 keV) were performed at the Brazilian Synchrotron Light Facility (LNLS-Campinas, Brazil) [13]. A Si (220) channel-cut crystal has been used providing an energy resolution of about 1.8 eV. At least three spectra of each sample (in the XANES and EXAFS regions) were collected at temperature of 8 K in transmission mode using two gas ionization chambers. Samples were prepared by pressing the dried NP powder onto a kapton film; a 10 μm thick gold film was used as a standard.

EXAFS analysis was performed using the software package "EXAFS pour le MAC" [14]. EXAFS oscillations were extracted from the total spectra following the standard procedure for all the data presented here, i.e., background removal (first-order polynomial in the pre-edge region and four-polynomial spline above the edge) and normalization (Lengeler-Eisenberger). The energy scale was converted into photoelectron wave-vector (k) values by using the threshold energy (E_0) at the inflection point of the edge. We have analyzed both the average and the individual spectra, what yielded identical results.

3 Results and Data Treatment

Fig. 2 shows the comparison of the absorption spectra of NP with bulk in order to reveal the peculiarities of nanostructured systems. An overall attenuation and broadening of spectral features can be easily observed for NPs. Near to the absorption edge (XANES region), the attenuation of the characteristic bulk gold peaks at 11.945 and 11.967 keV (Fig. 2, see inset) points out the absence of higher order coordination shells [15]. In the EXAFS region, the oscillation reduction is also related to particle size, and it is originated mainly by the decrease of the mean coordination number. In the case of capped NPs, as studied in this work, the ligand may also play an important role and contribute to the EXAFS oscillation damping at high energy values.

A close inspection of the XANES spectra (fig. 3) reveals that the three samples show similar features to the bulk and no detectable energy shift (< 0.2 eV). Comparison of the derivatives from 2.0 nm particle and bulk spectra stresses that all the features are present, and that only attenuation occurs. This allows us to conclude that the NP structure and gold oxidation state resemble the bulk one. Qualitatively, XANES may be also used as a rough estimate of NP size.

EXAFS oscillations ($k \chi(k)$) as a function of the k are presented in fig. 4, where the stronger attenuation with decreasing particle size can be easily identified. The oscillations are presented as function of wave-vector (k) It is worth to point out that EXAFS experiments at low temperature are recommended when dealing with NPs [16]. Firstly, to increase the data analysis accuracy it is worth to recover information at high k values by getting rid of the thermal disorder. Secondly, anharmonic vibrations may lead to erroneous results if not properly taken into account [17]; this issue is more critical for NPs due to the high surface/volume ratio and the intrinsic asymmetry in the surface atom potential.

Fourier transform (FT) of the three NP EXAFS spectra and bulk are presented in fig. 5, as a function of the raw distance, R (not corrected by the phase shift); a Δk range between 3.4 - 16.0 $\text{\AA}^{-1}$ was used for data analysis. As expected, we can observe an overall reduction of the FT amplitude as a function of NP size, as well as the absence of higher order coordination shells.

In contrast to the bulk FT showing well-determined peaks up to the fifth coordination shell, the NP FT features are less defined. Although the lower order coordination shells can be still recognized, they are more difficult to be distinguished as the particle size decreases. An additional feature starts to become clearer at low R values (< 2 $\text{\AA}$), showing comparable intensity to the NN_{Au} peak in the case of 2.0 nm particles. This new trait corresponds to an inter-atomic distance that is too short to be attributed to other Au-Au bond, and it can only be explained by the metal-passivant interaction on the cluster surface, as we discuss in detail below (thiol molecules attach to gold surface by sulfur atoms). We must note that the observed split in the NN_{Au} peak ($R \approx 2.3$ $\text{\AA}$) is characteristic of heavy atoms and it is originated by an inversion in the backscattering phase.

The R region between 1.55 - 3.40 $\text{\AA}$ was back-transformed into the k space and compared with a theoretical simulation (see fig. 6). Two shells were taken into account, the first one to describe the interaction of gold atoms with other gold neighbors and the second one to consider the interaction of surface gold atoms with sulfur. The Au-Au backscattering amplitude and phase shift were determined from the bulk spectrum whereas Au-S parameters were obtained theoretically (McKale tables [18], $r_{\text{Au-S}} = 2.32$ $\text{\AA}$). For the sake of completeness, we have also checked the suitability of this procedure by using both Au-Au and Au-S theoretical backscattering amplitude and phase, without modification of the derived results [19]. The parameters derived from the fit are presented in Table 1; the errors bars were obtained by doubling the residual at the minimum [20].

The inclusion of the average gold-sulfur interaction is crucial for 2.0 nm NP fit, and it does produce a better agreement for all simulations, even for NPs as large as 4.1 nm in diameter. But, it must be emphasized that the fit quality improvement can not be attributed to the inclusion of additional parameters, since the introduction of a second Au-Au shell does not generate any significant gain.

A quick inspection of Table 1 indicates the existence of a trend in the NN_{Au} distance ($r_{\text{Au-Au}}$) that can be associated to a contraction as a function of particle size; a second important result is a short Au-S distance ($r_{\text{Au-S}} = 2.34$ (3) $\text{\AA}$, for 2 nm particles). As for the mean Au-Au coordination number ($N_{\text{Au-Au}}$), the values are smaller than the bulk one as expected for limited size systems. The Au-S coordination numbers ($N_{\text{Au-S}}$) are low (< 1) owing to the low Au:S proportion in the studied systems [5]. The Au-Au Debye-Waller ($DW_{\text{Au-Au}}$) factor indicates that the system disorder increases as expected for the larger surface/volume ratio in small particles.

Discussion

Inter-atomic distance modification in metal NPs has been the subject of many studies [15, 21-25]. For example, a simple model based on macroscopic concepts, such as surface tension, has been proposed relating particle diameter and lattice contraction (liquid drop model [10]). Gold NPs have been the most studied case in this field and in several configurations, such as passivated clusters (Au_{55} [21]) or immersed in a matrix (mylar [15, 22], organosilicon polymer [23]). In all cases, an important size-dependent NN_{Au}

contraction was detected, which may attain 2-4 % for particles up to 2 nm in diameter. As for bigger particles, such as those formed by more than one thousand of atoms (≈ 3 nm in diameter), the contraction becomes very small (for 4 nm particles, this effect is expected to be less than 1 %) [15].

Looking at our results (Table 1), a slight contraction that depends on particle size can be deduced. However, the magnitude of this effect is much smaller than the one found in the systems mentioned above. Indeed, 4.1 nm particles present similar reduction for both NP thiol-capped or immersed mylar-matrix, but 2.0 nm passivated particles show a contraction twice as small [22]; 3.2 nm particles are in an intermediary position. Based on XRD experiments, Cleveland et al. [26] have also reported a smaller NN_{Au} contraction in thiol-capped gold NPs.

As for the mean coordination number, N_{Au-Au} , the simulated values are smaller than the theoretically expected ones (for example, a mean value of ≈ 9.3 is calculated for an ideal 2 nm fcc particle formed by ≈ 200 atoms; measured value = 7 (1)). It is important to point out that several factors may affect the determination of coordination numbers and account for the discrepancy in the Au-Au shell; for example EXAFS experiments in transmission mode are quite susceptible to thickness variations and inhomogenities in the sample [11]. Another explanation would be the presence of small particles (< 1.0 nm), which would not be detected by TEM. All the samples prepared in this work display a well shaped bell distribution, and no bimodal distribution was found, so that this hypothesis can be discarded.

Related to N_{Au-S} , the values are quite small (< 1), as expected due to the low sulfur/gold ratio [5], leading to a natural low accuracy in this parameter. Another point to be remarked is the larger Au-Au backscattering amplitude compared to the Au-S one, then the former dominates the fit. As a result, we have not been able to derive quantitative information on the Au/S ratio from N_{Au-S} .

The precedent discussion aimed to clarify the limitation of our study for the determination of coordination numbers. However, we must remark that our work deals with the precise measurement of inter-atomic distances, a fitting parameter that presents a weak correlation with the N determination (this was checked during our study). Then summarizing, our experiments and subsequent data processing do allow a reliable determination of inter-atomic distance contraction.

In order to understand the weaker size-dependent contraction in thiol-capped particles, we discuss in detail the more extreme case in our experiments (2.0 nm NPs). From the EXAFS analysis (see Table 1), we have derived a reduction of less than 1% in the NN_{Au} inter-atomic distance for this particles ($r_{Au-Au} = 2.843$ (8) Å). For the sake of comparison, Pinto et al. [22] have studied gold NPs with similar size distribution (1 - 4 nm, $d_{mean} = 1.7$ nm) but immersed in a mylar-matrix and they have reported a reduction of ≈ 2 % ($r_{Au-Au} = 2.81$ (1) Å). This difference could be understood if we think that the ligand (Au-S surface bonds) somehow partially compensates the expected lattice contraction in free clusters (or immersed in a non-interacting matrix). It is interesting to consider that it has already been observed that sulfur chemisorption induces a bond weakening in metal surfaces, leading to an expansion of the metal-metal interlayer distance, as determined by Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure (SEXAFS) [27]. It is then natural to extrapolate these results to our system and infer that the thiol molecules would act in a similar way, partially counterbalancing the expected surface compression stress.

Our analysis provides some additional arguments that reinforce this hypothesis, the main one being the short Au-S inter-atomic distance value ($r_{\text{Au-S}} = 2.34(3) \text{ \AA}$), which suggests a rather strong surface interaction. Although the metal-ligand interaction may be quite unlike on clusters, this value is close to the one that is found in other sulfur-gold systems [28, 29]. It is worth to point out that an important metal-ligand interaction was somewhat indicated by a significant contribution at $R \approx 2 \text{ \AA}$ in the NP FT (see fig. 5). This result contrasts to the case of NP immersed in mylar (supposed a non-interacting matrix), where no ligand-metal peak was observed at low R values [22].

Another important point is the slight Au-Au static distortion revealed by the Debye-Waller factor, which might indicate an inhomogeneous contraction/expansion of the NN_{Au} distance depending on the atom position in the cluster. It should be noted that it is in fact the distortion on the Au-Au shell that makes the Au-S interaction more evident. Theoretical simulations for a geometrically perfect 2 nm gold cluster covered by sulfur atoms shows that the Au-S signal would be hardly visible due to the larger backscattering amplitude of the Au-Au shell. However, the distortion of the gold lattice damps this contribution and reveals the Au-S interaction.

It is important to point out that the type of gold-sulfur interaction on particle surface is still an open question. Indeed, even the case of thiol molecules adsorbed on flat gold substrate this issue has not been fully understood [29, 30]. From our analysis, we have found a short Au-S inter-atomic distance that indicates a rather strong bond. Even though we have not determined the type of sulfur-gold interaction, we infer that this interaction is not negligible even for cluster in the range of 2.0 - 3.0 nm, affecting the particle inter-atomic distance distribution.

Conclusions

We have shown that thiol-passivated gold NPs present a size dependent inter-atomic distance contraction by using EXAFS at low temperature.

The contraction is rather small ($< 1 \%$) even for 2.0 nm particles. Comparing to other systems (NPs immersed in mylar [15, 22]), thiol-capped particles show an effect twice as small for a diameter of 2.0 nm, while 4.1 nm particles present a similar inter-atomic distance reduction. We interpreted that the presence of passivant molecules on the particle surface compensates partially the expected lattice contraction for a free cluster. This is supported by the short Au-S bond that indicates an important metal-ligand interaction. Since the surface/volume ratio decreases for bigger particles, the passivating effect becomes less important for 3.2 and 4.1 nm particles.

We have found that even for particles formed by 200-1000 atoms ($\approx 2\text{-}3 \text{ nm}$ in diameter), the role of surface interactions may be still significant enough to modify the NN_{Au} contraction expected for free clusters. We must emphasize the importance of ligand effects that cannot be neglected when studying properties of NPs in this size range.

Acknowledgements

The authors acknowledge the invaluable help of LNLS staff. Electron microscopy studies were performed at LME/LNLS - Campinas (JEM - 3010 ARP), CIME-EPFL - Lausanne (Philips EM - 430T) and Centro de Microscopia Eletrônica - UFRGS - Porto Alegre (JEM - 2010 ARP). We thank CNPq and FAPESP (Contracts: 96/12550-8, 97/04236-4) for financial support.

References

- [1] Alivisatos, A.P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226 and reference therein.
- [2] Schmid, G.; Chi, L.F. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 515 and reference therein.
- [3] Murray, C.B.; Norris, D.J.; Bawendi, M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [4] Greenham, N.C.; Peng, X.; Alivisatos, A.P. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17628.
- [5] Brust, M. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [6] Motte, L.; Billoudet, F.; Pileni, M.P. *J. Mater. Science* **1996**, *31*, 38.
- [7] Whetten, R.L. et al. *Adv. Mater.* **1995**, *8*, 428.
- [8] Guzelian, A.A. et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212.
- [9] Ino, S. *J. Phys. Soc. Japan* **1966**, *21*, 346.
- [10] Mays, C.W.; Vermaak, J.S.; Kuhlmann-Wilsdorf, D. *Surf. Science* **1968**, *12*, 124.
- [11] Koningsberger, D.C.; Prins, R. *X-Ray Absorption: Principle, Applications, Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Jonh Wiley & Sons, **1988**.
- [12] Leff, D.V. et al. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036.
- [13] Tolentino, H. et al. *J. Synchrotron Rad.* **1998**, *5*, 521.
- [14] Michalowicz, A. *Logiciels pour la Chimie*, Paris: Societé Française de Chimie, 1991; p. 102-122.
- [15] Balerna, A. et al. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 5058.
- [16] Zanchet, D.; Hall, B.D.; Ugarte, D. in *Characterization of Nanophase Materials*, edited by Z.L. Wang VCH-Wiley, accepted.
- [17] Hansen, L.B. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 3155.
- [18] McKale, A.G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3763.
- [19] We have also used theoretical backscattering phase and amplitude from FEFF6 (see Mustre, J.L. et al. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 4146) associated to the software package WinXAS v. 1.0 (Resler, T. *J. Synchrotron Rad.* **1998**, *5*, 118); no significant difference was observed.
- [20] Lytle, F.W.; Sayers, D.E.; Stern, E.A. *Phys. B* **1989**, *158*, 701.
- [21] Marcus, M.A. et al. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 3312.
- [22] Pinto, A. et al. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 5315.
- [23] Vogel, W. et al. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10853.
- [24] Benfield, R.E. et al. *Physica B* **1995**, *208&209*, 671.
- [25] Bradley, J.S. et al. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1895.
- [26] Cleveland, C.L. et al. *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 503.
- [27] Sette, F. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 1384.
- [28] Elder, R.C. et al. *ACS Sym. Ser.* **1983**, *209*, 385.
- [29] Fenter, P. et al. *Surf. Science* **1998**, *412/413*, 213.
- [30] Dubbois, L.H.; Nuzzo, R.G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.

Figure captions

Figure 1. TEM images of thiol-passivated gold NPs and corresponding diameter histograms: a) sample (1); b) sample (2); c) sample (3). The scale bar indicates 5 nm. Up to 1000 particles were measured to yield a reliable histogram for sample (1) while not less than 200 particles were considered for (2) and (3).

Figure 2. X-ray absorption spectra of 2.0 nm particles and bulk gold. Note the overall attenuation of the NP spectrum due to reduced size effects. Inset: XANES region; small arrows indicate the characteristic bulk structures at 11.945 and 11.967 keV (see text for explanations).

Figure 3. XANES spectra (normalized) of the three NP samples (continuous lines) and bulk (dotted line). Inset: Comparison between 2.0 nm and bulk derivatives. Note that the peaks are at same position.

Figure 4. EXAFS oscillations ($k \chi(k)$) of NPs (continuous lines) and bulk (dotted line). Measurements performed at 8 K.

Figure 5. Fourier transform of the EXAFS signal of NPs (continuous lines) and bulk (dotted line). Note the contribution of Au-S at $R \approx 2 \text{ \AA}$ that is clearly identifiable for the 2.0 nm NPs, but not for 4.1 nm particles. Bulk FT has been multiplied by a 0.2 factor for clarity.

Figure 6. Fourier filtering of the 'first coordination shell' of NPs, which includes Au-Au and Au-S contributions, and simulation ($\Delta R = 1.85 \text{ \AA}$, $R_{\min} = 1.55 \text{ \AA}$). Note the good quality of the fits.

Table Captions

Table 1. EXAFS fit results for 2.0 nm, 3.2 and 4.1 nm particles. Debye-Waller factor ($DW_{\text{Au-Au}}$) has been considered equal zero. ΔE_o is the threshold energy difference between sample and standards.

Au-Au				
	r (Å)	N	DW (Å)	ΔE_o (eV)
bulk*	2.865	12	-	-
4.1 nm	2.856 (4)	9.7 (5)	0.042 (4)	0.0 (6)
3.2 nm	2.849 (6)	6 (1)	0.050 (5)	0.0 (7)
2.0 nm	2.843 (8)	7 (1)	0.078 (5)	0.0 (6)

Au-S				
	r (Å)	N	DW (Å)	ΔE_o (eV)
4.1 nm	2.35 (7)	0.4 (3)	0.05 (9)	10 (5)
3.2 nm	2.33 (6)	0.5 (3)	0.05 (7)	10 (4)
2.0 nm	2.34 (3)	0.8 (2)	0.05 (5)	10 (3)

* fixed parameters

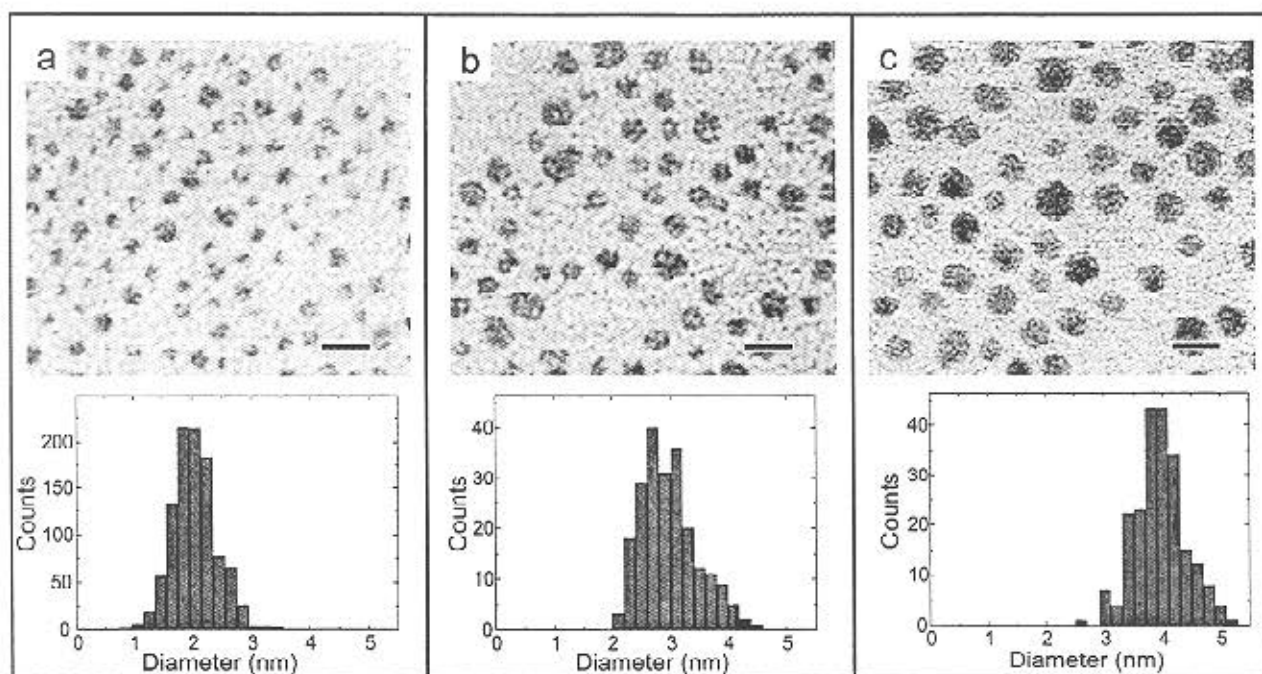


Fig. 1

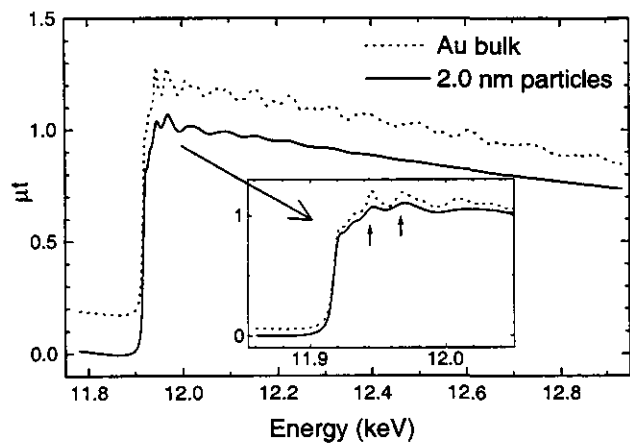


Fig. 2

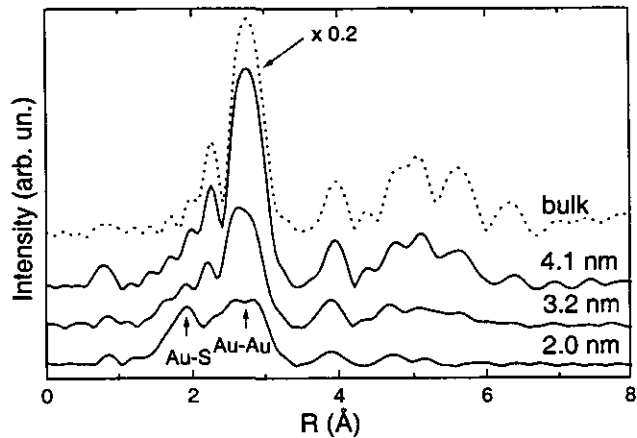


Fig. 5

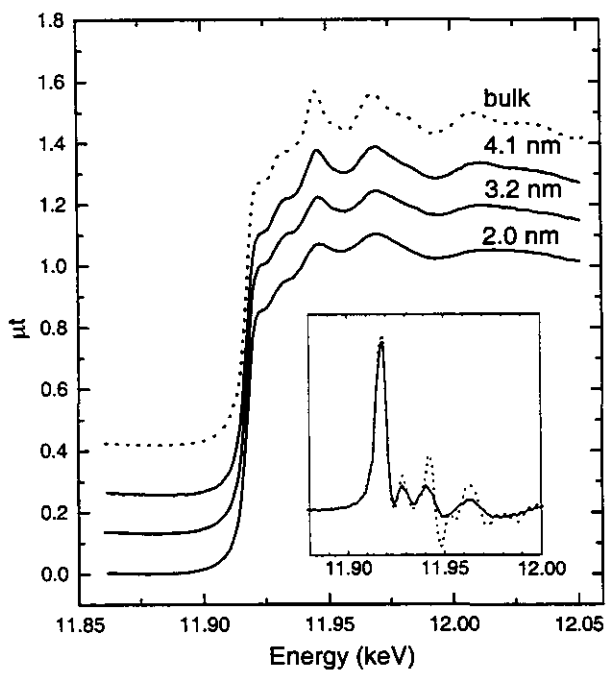


Fig. 3

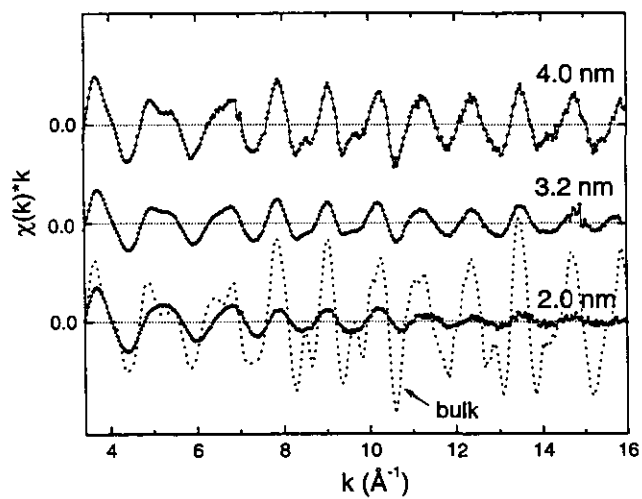


Fig. 4

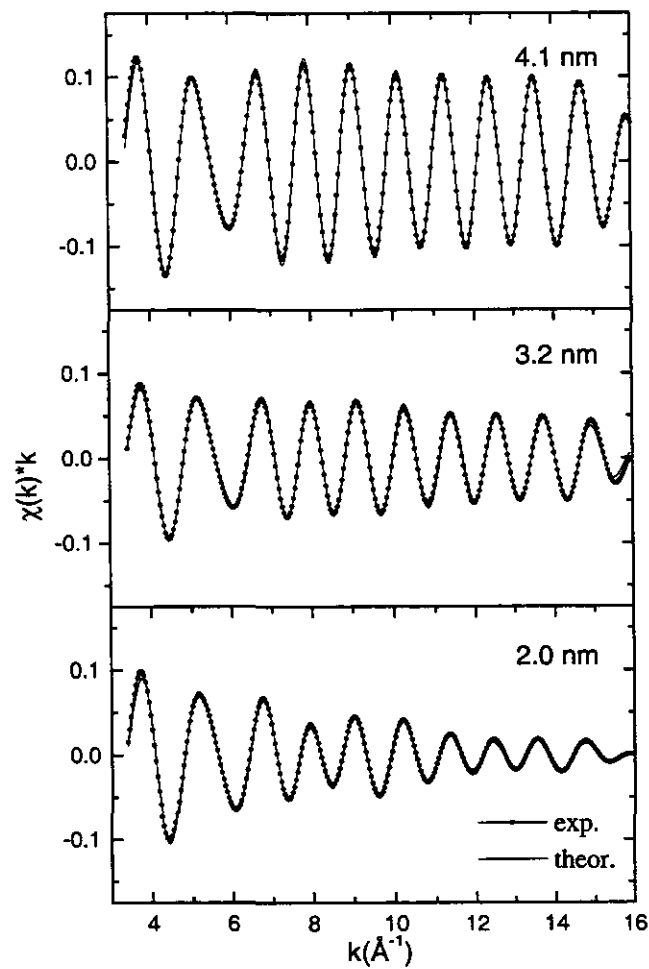


Fig. 6

5.2.2 Sumário da análise da contração nas distâncias interatômicas

No estudo da contração das distâncias entre primeiros vizinhos, verificamos uma pequena dependência com o tamanho (menor que 1% em todas as amostras). Este resultado contrasta com o obtido em outros sistemas [15,16], especialmente para partículas de 2.0 nm onde este efeito é aproximadamente duas vezes maior. A análise também indicou uma curta ligação metal-ligante o que sugere uma interação forte na superfície, e que levaria a uma compensação parcial da contração esperada em *clusters* livres.

5. 3 Conclusões da caracterização estrutural

O estudo de nanopartículas de metais nobres (1-5 nm) é um dos casos mais críticos do ponto de vista estrutural, devido à grande variedade de estruturas possíveis nesta faixa de tamanhos. Por outro lado, o acesso a este tipo de informação é fundamental para a otimização dos métodos de síntese, visando, por exemplo, determinar as condições favoráveis para o crescimento predominante de um tipo de estrutura.

Nosso esforço foi direcionado à implementação e desenvolvimento de uma metodologia, através das técnicas de HRTEM e XRD, que permitisse avaliar as tendências estruturais em amostras de nanopartículas, de uma maneira objetiva (quantitativa). Particularmente, os resultados encontrados não revelaram uma dependência estrutural como o tamanho médio, mais indicaram uma grande porcentagem de partículas imperfeitas ou com estrutura complexa.

No estudo da contração nas distâncias interatômicas, a análise de EXAFS revelou o importante papel da interação metal-ligante (Au-S) neste sistema, mesmo em partículas formadas por 200-1000 átomos (diâmetro de $\approx 2-3$ nm).

Ambos os aspectos estruturais abordados evidenciam de alguma maneira o papel dos passivantes e a cinética de reação na síntese química de nanopartículas de ouro. Certamente muito trabalho tem que ser ainda desenvolvido, tanto do ponto de vista teórico como experimental, para que possamos compreender os aspectos fundamentais envolvidos, e poder concretizar nosso objetivo de controlar e manipular completamente a geração de partículas.

No próximo capítulo apresentamos os resultados obtidos na obtenção de supercristais auto-organizados de nanopartículas de ouro, que corresponde a etapa final para obtenção de CAMs.

Capítulo 6

Supercristais auto-organizados

Após a produção e caracterização de uma amostra de nanopartículas, o objetivo final é a obtenção de CAMs, se possível com ordenamento das partículas (super cristal). No capítulo 2, discutimos a potencialidade da característica de auto-organização de nanopartículas passivadas na obtenção controlada de sólidos nanoestruturados. Entretanto, como enfatizamos, existem várias questões a serem abordadas no processo de formação (crescimento, interações, etc.), tanto do ponto de vista experimental como teórico. Em particular, apesar de existirem inúmeros grupos de pesquisa trabalhando com síntese e caracterização de nanopartículas atualmente, poucos conseguem obter com sucesso a formação de supercristais auto-organizados. Isto pode ter origem em vários fatores experimentais, o principal deles a utilização de amostras com estreita distribuição de tamanhos (da ordem de alguns porcentos). Porém, muitos outros aspectos ainda não foram plenamente identificados ou compreendidos, como por exemplo, o fato que nanopartículas de prata passivadas cristalizam com muito mais facilidade que em amostras de nanopartículas de ouro nas mesmas condições.

Um tópico essencial a ser abordado para o controle e manipulação de supercristais de nanopartículas é a análise das interações envolvidas. Neste aspecto, muitos trabalhos já foram realizados com partículas submicrométricas de polímeros (látex por exemplo), onde o empacotamento é governado por efeitos entrópicos [1]; nestes sistemas, o decréscimo da

entropia devido ao ordenamento das partículas é compensada por entropia vibracional. No que se refere a nanopartículas passivadas, alguns resultados sugerem que o processo dominante na formação de arranjos auto-organizados é guiado por interações do tipo London-van der Waals [2,3], apesar do número de trabalhos teóricos/experimentais ainda ser bastante limitado. Neste caso, a atração mútua entre as partículas é maior que os efeitos entrópicos (a auto-organização é mais fácil), mas débil o suficiente para gerar configurações de equilíbrio (as partículas não aglomeram). Um destes trabalhos [3] atribui a formação de opals em amostras polidispersas (partículas maiores rodeadas pelas menores) à dependência da energia de London-van der Waals com o tamanho das partículas. Entretanto, num trabalho experimental realizado recentemente, Kiely et al. [4] mostraram que a escolha correta da relação entre tamanhos em amostras bimodais de nanopartículas leva à formação espontânea de uma rede mista; este efeito já tinha sido observado em colóides de látex e interpretado através de fatores puramente entrópicos [5].

Desta maneira, muitos pontos ainda tem que ser estudados para que possamos entender o mecanismo de formação arranjos auto-organizados de nanopartículas. Esta análise é muito importante tanto do ponto de vista fundamental como em aplicações tecnológicas (ex.: utilização de filmes de nanopartículas em nanoeletrônica).

A nossa atividade nesta área concentrou-se principalmente na obtenção de filmes finos (supercristais de poucas camadas) que foram analisados por TEM¹. Embora vários grupos estejam trabalhando atualmente no estudo de supercristais [6-10], poucos até o momento conseguiram obter amostras macroscópicas que puderam ser caracterizadas por difração de raios X a baixos ângulos (o parâmetro de rede dos supercristais é de vários nanômetros). Com relação à amostras de nanopartículas de ouro, em particular, somente Whetten [7] e colaboradores conseguiram obter supercristais com tamanhos da ordem de 40 μm .

6.1 Ensaios iniciais

As amostras estudadas foram preparadas depositando-se uma gota da solução concentrada de nanopartículas em tolueno sobre um filme de carbono amorfo (suportado em uma grade de cobre para TEM) e deixando-a secar naturalmente. Nestes estudos, utilizamos principalmente a amostra de nanopartículas de ouro de 4.1 nm (d_m) passivadas com dodecanotiol já que a cristalização ocorre mais facilmente para partículas maiores (maior atração entre elas). A contribuição da camada orgânica (t_h) para o dodecanotiol é de aproximadamente de 1.5 – 1.8 nm [11], o que resulta num diâmetro

¹ Alguns experimentos de difração de raios X a baixos ângulos foram realizados na linha de SAXS do LNLS. Entretanto, em todas as amostras testadas, não identificamos ordem de longo alcance.

equivalente de esfera rígida (a_e) de 5.6 – 5.9 nm para este sistema (ver seção 2.3).

As primeiras grades obtidas revelaram a formação de extensas regiões amorfas formadas por várias camadas de nanopartículas. O motivo mais provável está relacionado com a distribuição de tamanhos da amostra, que possivelmente não era suficientemente estreita (sobre este tópico, ainda não existe um dado quantitativo) para que ocorresse a formação espontânea de supercristais. Buscando uma alternativa para melhorar o ordenamento das partículas, começamos a utilizar a temperatura (na deposição e como tratamento térmico posterior da grade) como um parâmetro de estudo. Entretanto, como mencionado anteriormente, existe uma limitação nestas amostras: a camada passivadora começa a se desorver da superfície das partículas ao redor de 100 °C e por isso, acima desta temperatura as partículas se aglomeram [12]. A solução encontrada foi promover um tratamento térmico a baixa temperatura ($\approx 70 - 80$ °C) em atmosfera de solvente (tolueno). A presença do solvente durante o tratamento térmico auxiliaria a mobilidade das partículas sobre o filme de carbono e dentro dos cristais e levaria à organização.

Através deste procedimento obtivemos os primeiros resultados positivos numa amostra submetida a ≈ 3 h de tratamento térmico em vapor de tolueno². A figura 6.1 mostra uma região ordenada extensa (≈ 300 nm), de simetria quadrada. Medindo-se na imagem os ângulos e as distâncias entre as partículas podemos concluir que o supercristal (formado por várias monocamadas) é do tipo fcc e possui parâmetro de rede de 6.2 nm (distância entre partículas de 4.4 nm). Difratogramas de elétrons desta e de outras regiões confirmam esta interpretação.

Entretanto, os valores derivados da imagem indicam que as partículas estão mais próximas do que o previsto, se considerarmos o valor do diâmetro efetivo esperado (≈ 5.6 nm) como a distância de mínima aproximação deste sistema. Uma possível explicação para este efeito seria uma mudança configuracional da camada passivadora durante o tratamento térmico (talvez muito rigoroso neste experimento), que resultaria num decréscimo do espaçamento das partículas (fig. 6.2). Kotov et al. [13] detectaram efeito similar em partículas de TiO_2 passivadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio. Porém, é importante ressaltar que esse tipo de ordenamento foi obtido durante os primeiros testes que efetuamos e sem muito controle dos parâmetros experimentais³.

² Nesta amostra, a grade foi depositada num suporte dentro de um vidro contendo tolueno. O aquecimento foi feito com uma placa aquecedora convencional e portanto sem controle de temperatura.

³ A grade era bastante heterogênea, com a presença de extensas regiões amorfas.

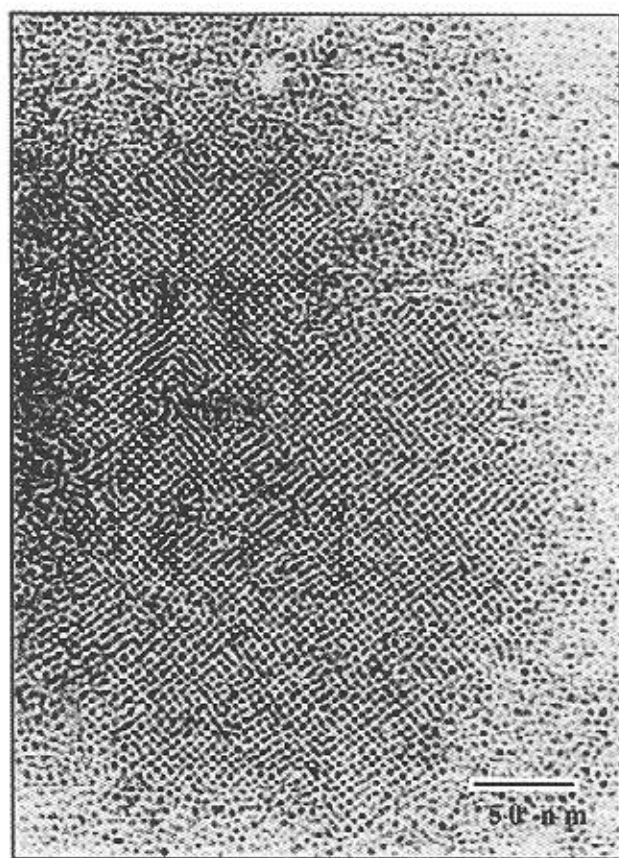


Fig. 6.1. Supercristal de nanopartículas formado por várias monocamadas. Cada ponto equivale ao potencial projetado de uma coluna de nanopartículas.

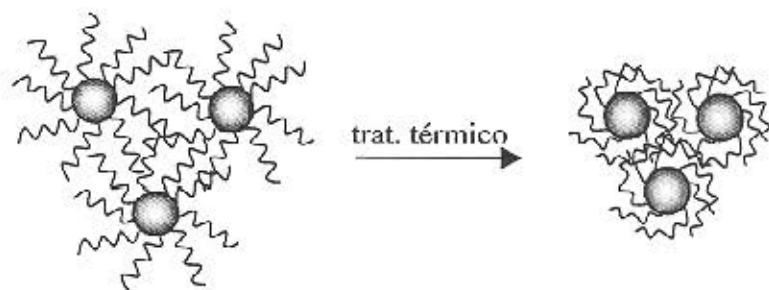


Fig. 6.2. Representação esquemática de uma possível mudança configuracional da camada passivadora devido ao tratamento térmico.

6.2 Filmes finos

Motivados pelos resultados preliminares precedentes, refizemos este experimento de forma mais controlada e aprimoramos o tratamento térmico. Um resultado extremamente interessante revelado durante este trabalho foi o empilhamento anômalo de nanopartículas em filmes finos, formados por até três camadas. Estes resultados foram publicados no artigo "*Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals*", D. Zanchet, M.S. Moreno, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5277 (1999) (seção 6.2.1). Abaixo, descrevemos de uma maneira sucinta os resultados obtidos.

A amostra estudada foi obtida depositando-se uma gota da solução concentrada numa grade aquecida e submetida posteriormente a um tratamento térmico longo em estufa (± 12 h a 70°C em atmosfera de tolueno). A figura 6.3 mostra uma imagem típica de baixa resolução, onde podemos identificar extensas regiões (da ordem de micrômetros) formadas por arranjo hexagonais de anéis brancos. O aspecto geral desta grade é bastante peculiar: as partículas se reagruparam em ilhas compactas deixando extensas regiões descobertas do filme de carbono amorfo. Isto indica que o tratamento térmico de alguma maneira permitiu que as partículas migrassem e se reordenassem.

Analisando com mais detalhe regiões mais espessas desta grade, pudemos identificar em algumas ilhas uma evolução progressiva do contraste da borda em direção ao centro, que associamos com o empilhamento de uma, duas e três monocamadas de nanopartículas (1-, 2- e 3-L) (ver fig.1 seção 6.2.1) Analisando em detalhe o contraste desta imagem pudemos determinar os parâmetros de rede e simetrias de cada região (1-, 2- e 3-L), e estudar as regiões de transição. Isto nos permitiu analisar o empilhamento sucessivo das primeiras camadas de um supercristal de nanopartículas de ouro sobre substrato de carbono amorfo, e de onde pudemos deduzir que:

- a camada em contato com substrato (parâmetro de rede $a_1 = (6.2 \pm 0.3)$ nm) está expandida ($\approx 15\%$) em relação ao diâmetro de esfera rígida esperado para este sistema ($a_e = 5.6$ nm);
- a segunda camada pode ser descrita por uma reconstrução do tipo $(\sqrt{3}/2 \times \sqrt{3}/2) R30^\circ$, onde as partículas ocupam sítios de simetria dois ($a_2/a_1 = \cos 30^\circ$; $a_2 = 5.4 \pm 0.2$ nm);
- a terceira camada mantém o parâmetro de rede da segunda ($a_3 = a_2 = 5.4$ nm) e segue o empacotamento compacto esperado.

Para entender o mecanismo de estabilização desta configuração anômala (expansão da primeira camada (1-L) com ocupação de sítios de simetria dois pela segunda (2-L)), calculamos sua energia e comparamos com a do empilhamento convencional (ocupação dos sítios de simetria três pela 2-L). Neste cálculo utilizamos o potencial de Hamaker [14], que descreve a interação entre colóides (integral da atração de London-van der Waals entre os átomos de duas partículas) que já foi utilizado anteriormente para descrever a segregação por tamanhos de nanopartículas passivadas [3].

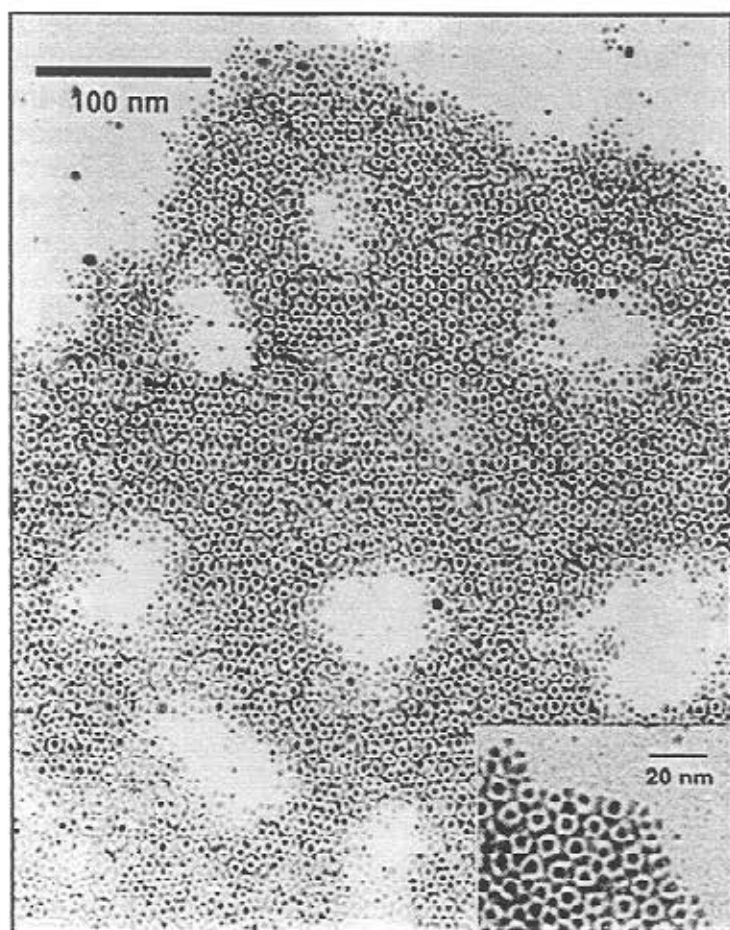


Fig. 6.3. Imagem de baixa resolução de um filme fino de nanopartículas. Note o contraste de anéis brancos com simetria hexagonal. Em algumas regiões (canto inferior), é possível notar o facetamento do supercristal.

O potencial de Hamaker (E) descreve a interação entre duas partículas (1 e 2) de densidade ρ (átomos/cm³) através de um meio:

$$E = -A \frac{1}{12} \left(\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right)$$

onde

$x = d/D_1$ (d = menor distância entre as duas partículas medida a partir de suas superfícies, D_1 diâmetro da esfera 1)

λ = constante de London-van der Waals (depende da polarizabilidade e do potencial atômico).

Neste cálculo, consideramos duas configurações (mostradas na fig. 6.4): **A** - ocupação de sítios de simetria dois pelas partículas de 2-L, e **B** - ocupação de sítios de simetria três (utilizamos arranjos formados por dez partículas: sete na 1-L e três na 2-L). A energia do sistema foi obtida em função da distância entre as partículas da 1-L e graficado em função de α (α é um parâmetro variável e $d_{1L} = \alpha a_e$ - fig. 6.5).

Fig. 6.4. **A** - empilhamento anômalo adotado pelo sistema de duas camadas; **B** - empacotamento compacto convencional.

Fig. 6.5. Representação da configuração utilizada no cálculo do potencial. O espaçamento entre as partículas da 1-L (d_{1L}) é variado (com relação a_e) enquanto as partículas da 2-L se mantêm em contato com a 1-L. Para configuração **A** (sítios de simetria 2), $\alpha_{\min} = 1.15$ e $\alpha_{\max} = 2$, enquanto que para configuração **B** (sítios de simetria 3), $\alpha_{\min} = 1$ e $\alpha_{\max} = 1.73$. Em **A**, $\alpha_{\min} = 1.15$ pois nesta distância relativa as partículas da 2-L se tocam.

Lembrando que o potencial de Hamaker considera o somatório entre as contribuições de pares de partículas, podemos avaliar os principais fatores para a estabilização da configuração **A**, considerando dois casos: a) interação das partículas da 2-L com as partículas da 1-L (isto é, a energia da partícula na 2-L só depende da sua interação com as partículas da 1-L), e b) interação das partículas da 2-L com as partículas da 1-L mais a interação entre elas (a partícula da 2-L “sente” a presença de outras partículas nesta mesma camada) (fig. 6.6).

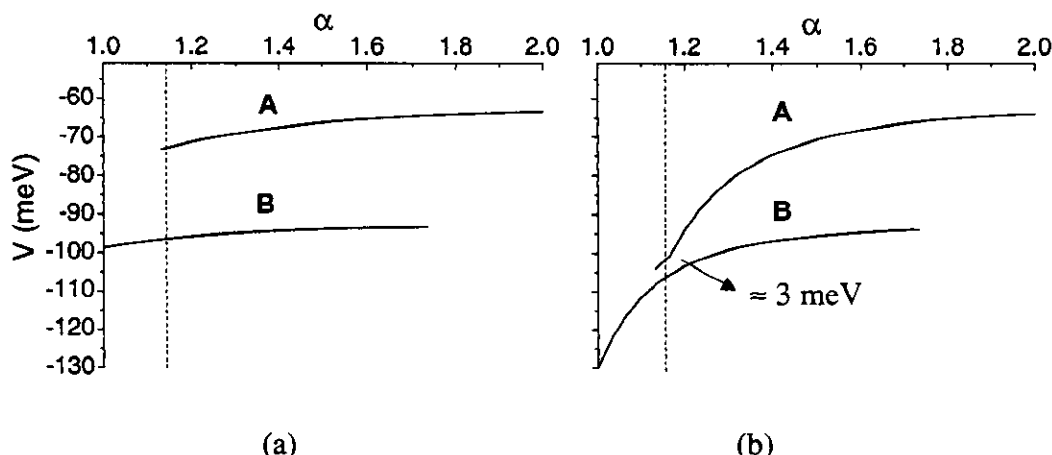


Fig. 6.6 Energia calculada através do potencial de Hamaker para as duas configurações mostradas na fig. 6.3 (**A** - sítios de simetria dois; **B** - sítios de simetria três) considerando: a) interação das partículas da 2-L com as partículas da 1-L, e b) interação das partículas da 2-L com as da 1-L mais a interação entre elas.

A análise do primeiro caso (o potencial de atração entre as partículas da 2-L está “desligado”) revela que o sítio de simetria três é sempre mais favorável, independentemente de d_{1L} . Entretanto, se “ligarmos” a interação entre as partículas da 2-L (segundo caso), temos que em $\alpha \approx 1.15$ (onde as partículas da 2-L estão na sua distância de mínima aproximação) as duas configurações são energeticamente similares (diferença < 0.1 kT). Isto significa que se as partículas da 1-L estão $\approx 15\%$ dilatadas em relação ao seu espaçamento mínimo, a ocupação dos sítios de simetria dois e três são equivalentes. Isto ocorre devido à energia ganha pela aproximação das partículas da 2-L na primeira configuração (se ocupassem o sítio de simetria três a 2-L manteria a distância interpartículas da 1-L e, portanto, manteria a expansão de $\approx 15\%$ em relação ao diâmetro de esfera rígida esperado para este sistema). Isso explicaria também, por que a terceira camada retoma o empilhamento convencional.

Este modelo permite explicar, apesar de sua simplicidade, a estabilização dessa configuração anômala de duas camadas frente ao

empacotamento convencional compacto. Entretanto, ele não explica o que produz a expansão da primeira camada, e provavelmente está relacionado com a interação com o substrato e/ou efeito de temperatura.

6.2.1 Publicação associada:

Anomalous Packing in Thin Nanoparticle Supercrystals

Artigo publicado em 28 de junho de 1999:

D. Zanchet, M.S. Moreno, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5277 (1999).

Anomalous Packing in Thin Nanoparticle Supercrystals

D. Zanchet,^{1,2} M. S. Moreno,¹ and D. Ugarte^{1,*}

¹*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), C.P. 6192, 13083-970 Campinas-SP, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, C.P. 6165, 13081-970 Campinas-SP, Brazil*

(Received 28 January 1999)

We report a structural study of gold nanoparticle supercrystals formed by a few layers and of micrometer size, where the long-range order has been stimulated by a soft thermal annealing. We have clearly identified an expansion of the first layer lying on amorphous carbon substrate and an ordered second layer sitting on twofold saddle points. The third nanoparticle layer recovers the conventional close-packed stacking. This anomalous packing has been explained by means of a simple theoretical model based on dispersive forces. [S0031-9007(99)09432-6]

PACS numbers: 61.46.+w, 81.05.Ys

Nanosystems allow the generation of an extremely rich family of advanced materials of great technological significance. Among them, nanoparticles (NPs) are particularly interesting as they can be used as building blocks for novel functional materials. Mesoscopic systems, constituted by a regular assembly of clusters, are attractive because they would allow the control and exploitation of both individual and collective responses, although some complicated procedures may be required due to intrinsic difficulties of manipulating matter at nanometer scale.

Colloidal nanoparticles are very well suited for such application, since they can be easily synthesized with high yield and narrow size distributions [1–4], showing a tendency to form two-dimensional (2D) or three-dimensional (3D) crystals (NSCs). Many studies have already reported these remarkable properties for a wide range of materials, covering metals, oxides, semiconductors, etc. [5–14].

Although a great deal of scientific and technological work is at present being addressed to the generation of self-assembled NSCs, the experimental approach remains highly empirical. An interesting procedure relies on the use of external constraints such as the formation of Langmuir-Blodgett films [15,16]. A few studies have dealt with the basic interactions governing a self-assembly process, such as van der Waals particle interaction [17], polarizability of the solvent [18], thiol bundling [19], etc. In spite of these efforts, achieved crystal sizes are still in the sub- or micron range, frequently requiring transmission electron microscopes (TEM) or scanning probe microscopes to be studied. It is likely that technological applications will also require a controlled deposition of nanoparticle arrays formed by a few layers, where the substrate could play an essential role on the deposition, structure, and growth of NSCs [20].

In this Letter, we report structural studies of NSCs formed by an increasing number of NP layers (1–3). We have analyzed the case of dodecanethiol-passivated gold particles lying on amorphous carbon subjected to a soft thermal treatment. TEM images have revealed the formation of anomalous NP packing: expansion of

the first layer and occupancy of saddle points by the second one; the third nanoparticle layer recovers the conventional close-packed (CP) stacking. The detection of these effects may have been hindered by the fact that previous studies dealt mainly with single-layer or thick (≈ 5 –10 layers) NSCs, where cubic CP structure (fcc) is usually favored [5]. We anticipate that these results will allow a more precise control of NP arrays for application on nanoelectronics.

Thiol-capped gold nanoparticles have been synthesized by the method proposed by Brust [21] with Au:S molar ratio of 4:1, yielding a mean particle diameter of 4.1 nm (FWHM ≈ 1.1 nm, determined by TEM [22]). Although the diameter distribution seemed to be quite narrow, spontaneous formation of ordered arrays was not observed when solution drops were deposited and dried at ambient conditions. In contrast, drying the colloid on a hot substrate (70–100 °C) has given rise to 2D and 3D ordered NP arrangements. We have limited the temperature to less than 100 °C, since above this value thiol molecules start to desorb from gold surfaces [23].

In order to enhance particle diffusion and organization, we have performed a further annealing process (12–24 h at 80 °C in toluene vapor). In this case, low magnification TEM inspection revealed that the NP arrangement had been substantially modified. The induced changes may be briefly described as an important reduction of the area covered by NP monolayers (2D), and the appearance of compact islands formed by the stacking of several layers. An example is presented in Fig. 1, where the progressive darkening from the border to the island center indicates an increasing thickness.

The outer and brighter island region (noted 1-L) displays the typical hexagonal CP array expected for a NP single layer, with an interparticle distance of $a_1 = (6.2 \pm 0.3)$ nm. This 1-L region is rather reduced (≈ 10 –20 nm), being formed by just 2–4 clearly visible individual NPs. Moving to the island center, it is possible to distinguish two different regular and well-defined contrast patterns. First, we can identify a hexagonal arrangement of white

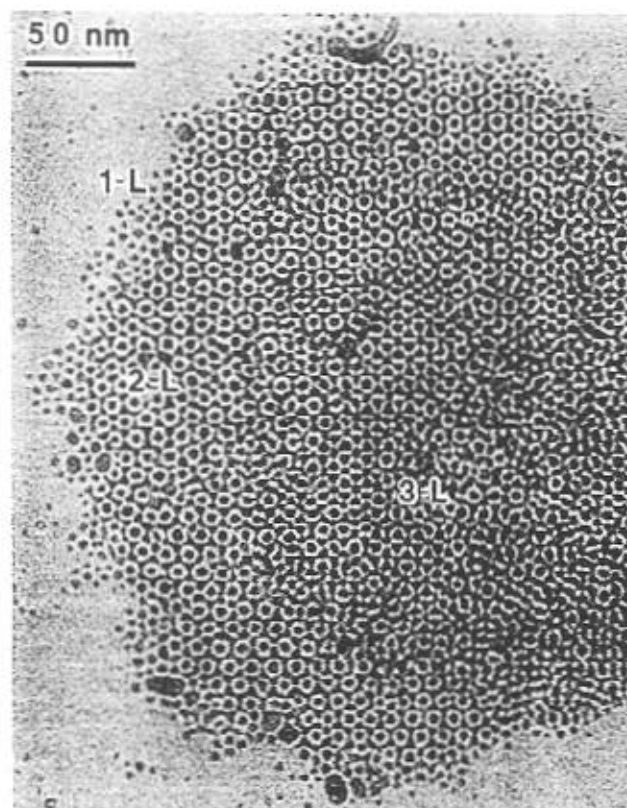


FIG. 1. TEM image of dodecanethiol-passivated gold nanoparticles on amorphous carbon film. Note the ordered arrangement and different regular contrast patterns that are easily discernible (1-, 2-, and 3-L regions).

rings (2-L zone) with a center-to-center distance $b_2 = (10.8 \pm 0.2)$ nm. Second, the island center displays another hexagonal pattern (3-L zone) composed of black dots surrounded by six dark triangles with an interdot distance (b_3) identical to the interring one (b_2).

Since three distinct ordered zones are observed going from the border to the island center, we infer that the image represents a NSC formed by a progressive superposition of 1, 2, and 3 layers. However, this assignment leads to a troublesome point: the usual CP NSCs (hexagonal or cubic) cannot account for the observed image contrast. In order to understand the NP packing generating the experimental image, we analyzed in detail both homogeneous and transition regions (Fig. 2).

The first and simplest feature, which we can derive from Fig. 2(a), is the existence of a 30° rotation between the hexagonal patterns of the 1-L and the larger hexagons of the 2-L region. Here, we indicate an extrapolation of the 2-L lattice (marked with arrows) into the 1-L region in order to emphasize the existence of a register between both motifs. As for the thicker regions, it is possible to observe that the 2-L and 3-L show hexagonal patterns of identical periodicity and orientation [Figs. 2(b) and 2(c)], but slightly shifted [$\Delta x \approx 3$ nm, Fig. 2(d)].

At this point, it is worth looking at the already reported NP ordered structures. Several groups have performed

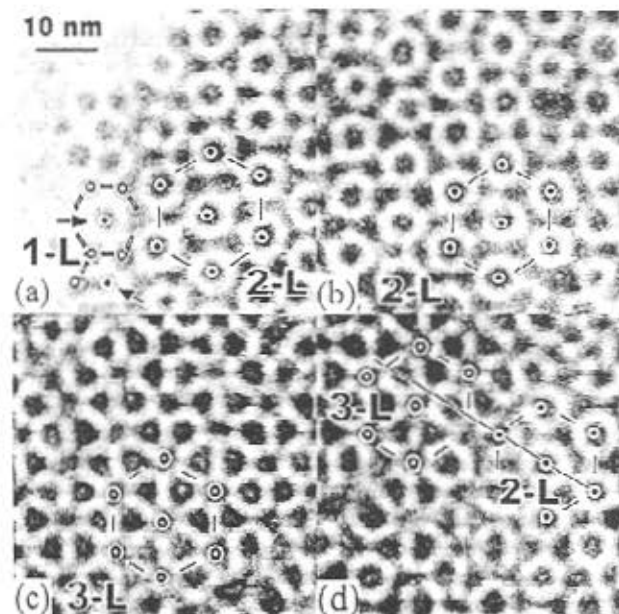


FIG. 2. Closer view of selected regions from Fig. 1: (a) NSC border showing the transition from the 1-L to 2-L regions; (b) 2-L zone; (c) central and thickest region (3-L); (d) transition between the 2-L and 3-L domains. Note that both hexagonal patterns in (d) have the same orientation and lattice parameter but are not aligned (a black line was drawn for comparison). See text for explanations.

extensive studies of NSC [1,5-8,24,25] composed of thiol-capped noble metal particles. At present, it is well accepted that these NPs form hexagonal CP 2D layers, and the 3D NSCs display most frequently a fcc structure [Fig. 3(a)]. From these facts, it is inferred that NSCs can be approximately described in terms of hard spheres [24]. However, CP structures can explain neither the observed bright ring contrast [Fig. 2(b)] nor the measured rotation of hexagonal patterns from 1-L and 2-L regions [Fig. 2(a)]. It has also been reported that in a few cases, particles in a second stacked layer sit in twofold saddle points [marked *D* in Fig. 3(b)] instead of occupying the threefold hollow sites expected for CP structures [marked *B* or *C* in Fig. 3(a)]. However, for this case, no long-range order has yet been observed [25]. Indeed, a closer inspection of the 2-L region (Fig. 4) demonstrates unambiguously that the observed bright rings are generated by an ordered arrangement of NPs at twofold saddle points. The present experimental results indicate that the provided soft thermal treatment has allowed the formation of extended ordered 2-L regions, typically with several microns in size. Consequently, it follows that these saddle sites should be energetically favored in the studied system (two NP layers on *a-C*), in contrast to what is expected for hard spheres.

From a structural point of view, the suggested structure could be described as a $(\sqrt{3}/2 \times \sqrt{3}/2)R30^\circ$ reconstruction, implying a second layer interparticle distance $a_2 = a_1 \cos 30^\circ$ (≈ 5.4 nm). A structural model for the

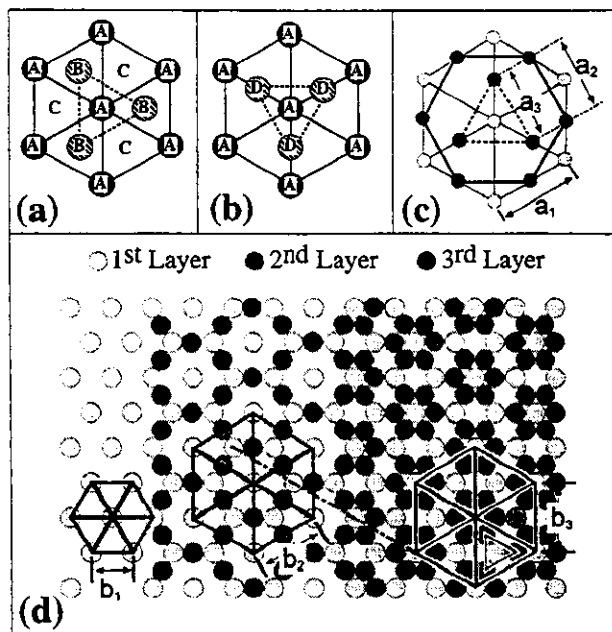


FIG. 3. Model structure for the 3-layer NSCs: (a) typical stacking sequence for CP structures; (b) alternative stacking sequence, where second layer particles occupy twofold saddle points (D); (c) 3-layer NSC stacking and corresponding interparticle distance for each layer; (d) bidimensional projection of the deduced thin crystal NP arrangement. In (d), the hexagonal patterns that can be directly associated to the experimental image are indicated by solid lines (lattice parameters b_1 , b_2 , and b_3). The dashed line has been drawn to indicate the shift between the two larger hexagons.

2-L region is presented in Fig. 3(d); for simplicity we have not included in this schema the NP sitting in an on-the-top position in the ring center. Although we do not dispose of experimental evidence to exclude these particles, intuitively, this position should be much less energetically favorable than the saddle or hollow sites.

Neglecting diffraction and focusing effects, the image contrast can be approximately associated to the projected

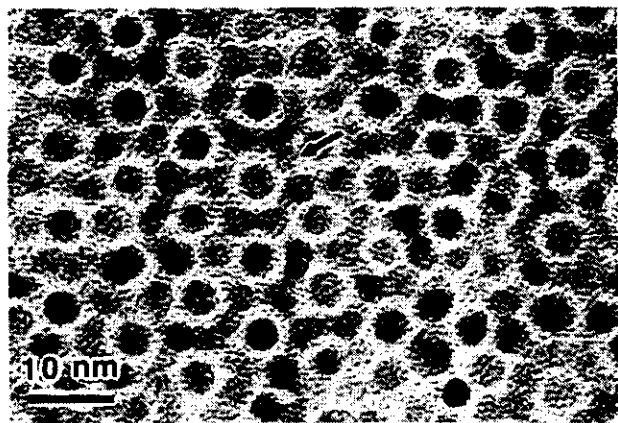


FIG. 4. Higher magnification TEM view of the NP positions in the 2-L region, where we can observe the occupancy of twofold saddle points (a clear example is marked with an arrow).

potential of the sample, or even more easily to the thickness traversed by the electrons. The understanding of the 1-L contrast is straightforward with black dots representing the NP positions ($b_1 = a_1$). As for the two stacked layers in Fig. 3(d), the NP distribution leaves an uncovered substrate area with a ring shape, which has a periodicity ($b_2 = 2a_1 \cos 30^\circ$; calculated value 10.7 nm) and a hexagonal arrangement in very good agreement with the experimental image. The proposed packing also reproduces the rotation of the hexagonal networks from 1-L and 2-L regions [Fig. 2(a)]. We remark that this rotation cannot be reproduced by an inversion of the first and second layers, resulting in an unambiguous determination of lattice parameters ($a_1 > a_2$) for the NP successive layers.

It must be emphasized that the model discussed above implies that the interparticle distances in the first and second layers are quite different ($a_2/a_1 = \cos 30^\circ$). Recently, Korgel *et al.* [24] have proposed an effective hard sphere diameter (a_e) for thiol-capped metal particles as $a_e = d_m + t_{th}$ (d_m , metal core diameter; t_{th} , thiol thickness). The shorter interparticle distance, a_2 , is in very good agreement with these results, since dodecanethiol contributes with an effective thickness of 1.5–1.8 nm. This enables us to adopt a_2 as the effective NP diameter, and, as a consequence, it reveals a lattice expansion of 15.5% of the NP layer in contact with the substrate.

The observation of an ordered NP array generated by the twofold saddle sites occupation raises a natural question about how this is related to the frequent observation of thicker NSCs displaying CP structure. It is very interesting to look at sites occupied by the third NP layer, which, however, requires a more detailed analysis. The contrast in the 3-L region displays two kinds of local 2D symmetries: threefold and sixfold that should be reproduced by the projected potential of the proposed model. Based on the fact that thicker NSCs should present a fcc structure, a reasonable estimate would be a third layer with a lattice parameter identical to the second one ($a_3 = a_2$) and CP stacking [Fig. 3(a)]. This simple approach produces a NP arrangement in very good accordance with the experiments. The final model is presented in Fig. 3(d), and the interparticle distances (a_1 , a_2 , and a_3) and the consecutive layer orientations are presented in Fig. 3(c). Although in this case it is certainly more difficult to make a straightforward association with the image contrast, the structural model does reproduce all the basic image characteristics: (a) local symmetries; (b) lattice parameters, $b_3 = b_2$; (c) hexagonal network orientation and shift ($\Delta x = a_1 \sin 30^\circ$; calculated value 3.1 nm). In brief, despite the anomalous stacking of the second layer, the third one recovers the expected stacking. Extrapolating these results, we estimate the deposition of further NP layers will generate a fcc NSC of interparticle distance $a_3 (= a_2)$ that we have already deduced as the effective hard sphere diameter.

The quantitative understanding of the energetics involved in the assembly and self-organization of

NSCs is still in its early stages [17,18], and a detailed analysis of the involved energetic factors would illuminate important issues for nanotechnology. Recently, Ohara *et al.* [17] have shown that size segregation (formation of opals) in dodecanethiol-stabilized gold nanocrystals is due to van der Waals interaction between particles described by the Hamaker potential [26]. Based on these results, we have used this potential (Hamaker constant of 1.95 eV [17]) to estimate the energy of saddle and hollow sites on a hexagonal CP NP layer using the simple configurations shown in Figs. 3(a) and 3(b). The particle size for steric repulsion was taken as the effective hard sphere size ($a_e = a_2$), and we included all intra- and interlayer interactions between particles. Calculations show that the occupation of hollow sites is favored by only ≈ 3 meV (0.1 kT) when compared with saddle sites. Considering the elementary approximations used, the results are very encouraging. It must be emphasized that the internal interaction between the second layer particles is the most relevant fact leading to a reduction of the system energy. In other terms, as the first layer is expanded (interparticle distance $> a_e$), the second layer can reduce the total energy by avoiding hollow sites that keep NPs farther apart than their effective diameter. Then, the twofold saddle point allows NPs to be closer and reduces the system energy; this fact has been verified by performing lattice dependent calculations.

We must point out that, in a strict sense, the NSCs studied in this work are quite different from previous ones, as we have subjected our NSCs to a thermal annealing. We may deduce that this treatment modifies in some way the NP-substrate interaction (e.g., NP mobility, adhesion, etc. [20]) giving the necessary conditions for the NP rearrangement and generating the unexpected long-range ordering of NPs in saddle sites.

In summary, we have been able to reveal and model the anomalous NP stacking during the first growth steps of NSCs on *a*-C substrates subjected to a soft thermal treatment. We have clearly identified two effects: (a) first layer expansion leading to a lattice parameter larger than effective NP hard sphere diameter; (b) second layer twofold saddle sites become energetically favored. We

expect that these new results may be used to tune the NP array parameters by means of an appropriate modification of substrate properties.

We thank FAPESP (Contracts No. 96/12550-8, No. 97/4236-4, and No. 98/6667-5), CNPq, and LNLS for financial support. Electron microscopy studies were performed at CIME-EPFL, Lausanne, Switzerland (Phillips EM-430T) and Centro de Microscopia Eletrônica-UFRGS, Porto Alegre, Brazil (JEM-2010 ARP).

*To whom correspondence should be addressed.

Electronic address: ugarte@lnls.br

- [1] R. L. Whetten *et al.*, *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996).
- [2] M. M. Alvares *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 91 (1997).
- [3] A. A. Guzelian *et al.*, *J. Phys. Chem.* **100**, 7212 (1996).
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [5] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **10**, 13 (1998).
- [6] S. A. Harfenist *et al.*, *J. Phys. Chem.* **100**, 13 904 (1996).
- [7] S. A. Harfenist *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 817 (1997).
- [8] Z. L. Wang *et al.*, *Adv. Mater.* **10**, 808 (1998).
- [9] J. S. Yin and Z. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2570 (1997).
- [10] L. Motte *et al.*, *Adv. Mater.* **8**, 1018 (1996).
- [11] L. Motte *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **101**, 138 (1997).
- [12] J. R. Heath, *Science* **270**, 1315 (1995).
- [13] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science* **270**, 1335 (1995).
- [14] C. J. Kiely *et al.*, *Nature (London)* **396**, 444 (1998).
- [15] J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **8**, 161 (1996).
- [16] J. R. Heath *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **101**, 189 (1997).
- [17] P. C. Ohara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3466 (1995).
- [18] B. A. Korgel and D. Fitzmaurice, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3531 (1998).
- [19] Z. L. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3068 (1998).
- [20] W. D. Luedtke and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **100**, 13 323 (1996).
- [21] M. Brust *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801 (1994).
- [22] D. Zanchet *et al.* (to be published).
- [23] E. Delamarche *et al.*, *Langmuir* **10**, 4103 (1994).
- [24] B. A. Korgel *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8379 (1998).
- [25] J. Fink *et al.*, *Chem. Mater.* **10**, 922 (1998).
- [26] H. C. Hamaker, *Physica (Utrecht)* **IV 10**, 1058 (1937).

6.3 Sumário

Os resultados deste trabalho mostraram que um tratamento térmico brando ($\approx 70-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) em atmosfera de solvente induz o ordenamento de partículas em amostras não ideais (distribuição de diâmetros da ordem de 10-20%). Apesar de simples e relativamente lógico, este processo não havia sido previamente explorado na área de supercristais de nanopartículas.

Em particular, pudemos estudar os primeiros estágios na formação de supercristais sobre filmes de carbono amorfo onde detectamos uma expansão da camada em contato com o substrato e a ocupação de sítios de simetria dois pela segunda. Os resultados sugerem que o cristal formado pelo empilhamento de mais camadas levaria à formação do supercristal fcc esperado. O fenômeno responsável pela estabilização da ocupação de sítios anômalos pelas partículas da segunda camada pôde ser explicado através de um modelo simples baseado em interações do tipo London - van de Waals.

Outro ponto interessante derivado destes resultados é a indicação do efeito do substrato na determinação da distância interpartículas na camada em contato, e sua conseqüente influência na estrutura de filmes finos de nanopartículas. Este é mais um dos parâmetros que pode ser explorado para modificar e controlar a formação de supercristais.

Capítulo 7

Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado na dificuldade geralmente associada à caracterização e compreensão de muitos materiais nanoestruturados e teve como idéia básica obter sistemas modelos que auxiliassem o estudo e possibilitassem maior exploração de suas propriedades. Para que isso fosse possível, era necessário primeiro implementar uma metodologia de produção e caracterização desses sistemas. A abordagem utilizada foi a obtenção de um sólido a partir do arranjo de nanopartículas e envolveu várias etapas: síntese das partículas, caracterização das propriedades individuais (neste trabalho enfocamos a estrutura) e finalmente a formação do sólido nanoestruturado com um alto grau de ordenamento (super-estruturas).

Da contribuição científica

Trabalhamos com amostras de nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos médios (2-4 nm) passivadas com dodecanotiol. Este sistema apesar de estar sendo amplamente utilizado, tanto no estudo das propriedades de nanopartículas de ouro em função do tamanho como na obtenção de novos arranjos ordenados, apresenta ainda várias questões em aberto, tanto na parte estrutural como na formação de supercristais auto-organizados.

No decorrer deste trabalho, implementamos com sucesso um procedimento para obter informações sobre a distribuição de estruturas neste tipo de amostra através de HRTEM e XRD. Em particular, encontramos em todas as amostras uma

grande porcentagem de partículas com estruturas complexas ou altamente defectivas. Estudando a variação nas distâncias entre primeiros vizinhos em função do diâmetro médio das partículas, evidenciamos que a camada passivadora modifica a contração esperada para *clusters* livres, mesmo em amostras de 2-3 nm, formadas por 200-1000 átomos.

Num contexto global, existe ainda um conhecimento limitado no que se refere a efeitos associados à cinética da síntese química e à camada passivadora, e como eles se manifestam na distribuição de tamanhos e estrutura das amostras geradas. Este fato está certamente relacionado com a alta porcentagem de partículas defeituosas em todas as amostras estudadas, mesmo com partículas de tamanho médio diferentes. Entretanto, deve-se destacar que o primeiro passo para poder obter informações que levem a uma correlação entre os diferentes fatores (ex.: cinética x distribuição de estruturas), depende da existência de metodologias de análise específicas, como as que nos esforçamos em desenvolver neste trabalho. Esperamos que a utilização delas permita concretizar futuramente nosso objetivo de controlar e manipular completamente a geração de nanopartículas.

O sistema estudado (nanopartículas de ouro passivadas por dodecanotiol) está intimamente relacionado com o conhecido fenômeno de auto-ordenamento de moléculas de tiol em superfícies de ouro. Mesmo com o grande número de trabalhos nesta área, muitos aspectos da ligação Au-S ainda não foram entendidos (caráter da ligação, etc.). Esta interação é um fator determinante na estabilização das partículas de ouro nanométricas, onde a superfície representa, ainda, um sistema mais complexo (cantos, e facetas finitas). Nossos estudos revelaram uma distância Au-S curta indicando uma interação forte e que explicaria sua influência importante na distância interatômica média de partículas de vários nanômetros. Esta informação vem de encontro à preocupação atual de introduzir seu efeito na modelização de nanopartículas metálicas passivadas.

Na obtenção de arranjos de nanopartículas (etapa final na obtenção de sólido nanoestruturado modelo), exploramos a formação de supercristais auto-organizados. Desenvolvemos um tratamento térmico simples e de fácil implementação, mas que tem um efeito notável no ordenamento/rearranjo das partículas. Com isto, pudemos estudar pela primeira vez os estágios iniciais na formação de supercristais de nanopartículas sobre filmes de carbono amorfo, onde identificamos uma estrutura anômala com expansão da camada sobre o substrato e ocupação de sítios de simetria dois pela segunda. Este resultado é muito relevante já que evidenciou reestruturações em filmes finos (através das interações com o substrato, por exemplo) e que podem ser exploradas para modificar e induzir novos arranjos e manipular o acoplamento entre as partículas (ótico, magnético).

Da formação

Um dos pontos mais positivos deste trabalho quanto à formação, é o fato de ser um tópico multidisciplinar. Além de poder trabalhar com vários assuntos e interagir com diversos grupos, também foi necessário montar a infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste tipo de trabalho no LNLS. A experiência adquirida nas várias etapas foram muito positivas. Em particular, a caracterização

de nanopartículas com técnicas de luz síncrotron evidenciou diversos pontos críticos, exigindo a otimização de diversas etapas, tanto na parte experimental como na análise de dados.

O resultado global mais importante foi que apesar de ser uma área nova no grupo, em menos de três anos obtivemos amostras de nanopartículas, realizamos a caracterização estrutural e conseguimos obter resultados extremamente interessantes na formação de supercristais. Sabemos que muito ainda tem a ser feito para a compreensão destes sistemas e para a obtenção de um sólido ideal. Entretanto, neste trabalho pudemos obter resultados importantes cientificamente, mas acima de tudo pude adquirir uma ampla visão do trabalho científico como um todo.

Considerações finais

Com relação ao nosso objetivo a longo prazo de obtenção de sistemas nanoestruturados modelos, vale destacar que seguindo a metodologia utilizada neste trabalho, é possível obter partículas de diferentes materiais, formas, tamanhos etc. e utilizá-los (ou mistura deles) para formação de uma variedade enorme sólidos. Esta área de pesquisa é relativamente nova e apresenta inúmeras opções e questões para serem investigadas. Por exemplo, poderíamos tentar formar uma rede mista de partículas magnéticas e não-magnéticas, como óxido de ferro e ouro, através da auto-organização das partículas e posteriormente aquecer o supercristal e obter um sólido granular controlado.

Outro aspecto que está despertando bastante interesse da comunidade científica e que certamente mostra uma grande potencialidade é a utilização de moléculas biológicas, como proteínas e DNA como espaçadores das nanopartículas. A propriedade de complementariedade dessas moléculas pode ser explorada para fazer o endereçamento dos sítios de ligação, e com isso controlar, durante a auto-organização, a posição das partículas num substrato, por exemplo.

Devido à sua potencialidade tanto na compreensão e descoberta de novas propriedades como em aplicações tecnológicas, materiais nanoestruturados obtidos a partir de um arranjo de nanopartículas adquiriram rapidamente um alto interesse, representando atualmente uma linha de pesquisa extremamente interessante e competitiva, com um grande potencial a ser explorado.

Apêndice I

Técnicas de caracterização complementares

Inicialmente, utilizamos várias técnicas para determinar o melhor conjunto para caracterizar nossas amostras. Em particular, descrevemos a seguir os resultados obtidos com uma amostra de 2.0 nm, com as técnicas de IR, UV/VIS e STM.

IR

O espectro de IR da solução de nanopartículas de 2.0 nm é bastante similar àquele do dodecanotiol (fig. I.1). Isto indica a presença de grupos –SH na amostra que associamos com a formação da camada passivadora na superfície das partículas.

Na etapa de desenvolvimento de um método de síntese, está é uma técnica que deve ser usada rotineiramente. Neste trabalho, onde estamos utilizando um procedimento de síntese já estabelecido, a presença da camada passivadora é indicada indiretamente pelas propriedades de solubilidade da amostra.

UV/VIS

O espectro da amostra de partículas de 2.0 nm apresenta uma banda larga em torno de 520 nm similar ao espectro obtido para hidrosóis de ouro com tamanho médio de 1.5 nm (fig. I.2) [1]. Entretanto, a estimativa do diâmetro médio das partículas obtida por esta técnica é bastante grosseira devido à largura da banda.

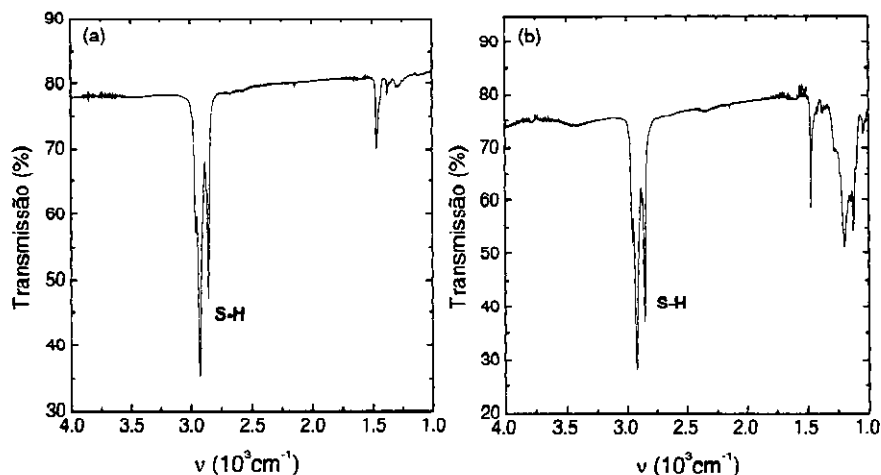


Fig. I.1. Espectros de IR: a) dodecanotiol; b) nanopartículas passivadas. O espectro (b) foi obtido com janela de Csl e dispersões da amostra em Fluorolube.

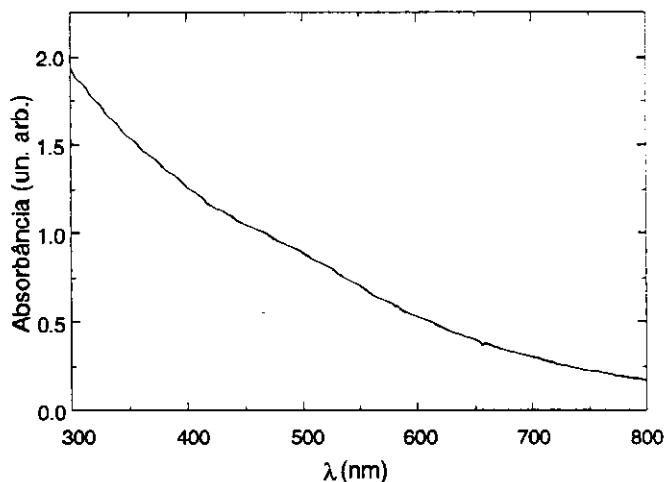


Fig. I.2. Espectro de UV/VIS da solução de nanopartículas em tolueno.

STM

A aplicação desta técnica para obter informações sobre a dimensão total de nanopartículas (*cluster* metálico mais camada orgânica) é experimentalmente difícil. Realizamos alguns testes preliminares onde conseguimos visualizar algumas partículas (fig. I.3), mas devido à complexidade envolvida e os interesses do projeto, essa técnica não foi posteriormente utilizada. Em particular, as partículas são depositadas sobre um filme de ouro (111) e dependendo das condições de operação do microscópio, a ponta de prova pode arrastá-las durante a observação. Além disto, a medida precisa do diâmetro também é complicada.

pois a ponta de prova pode comprimir a camada passivadora (já que ela é formada por longas moléculas lineares).

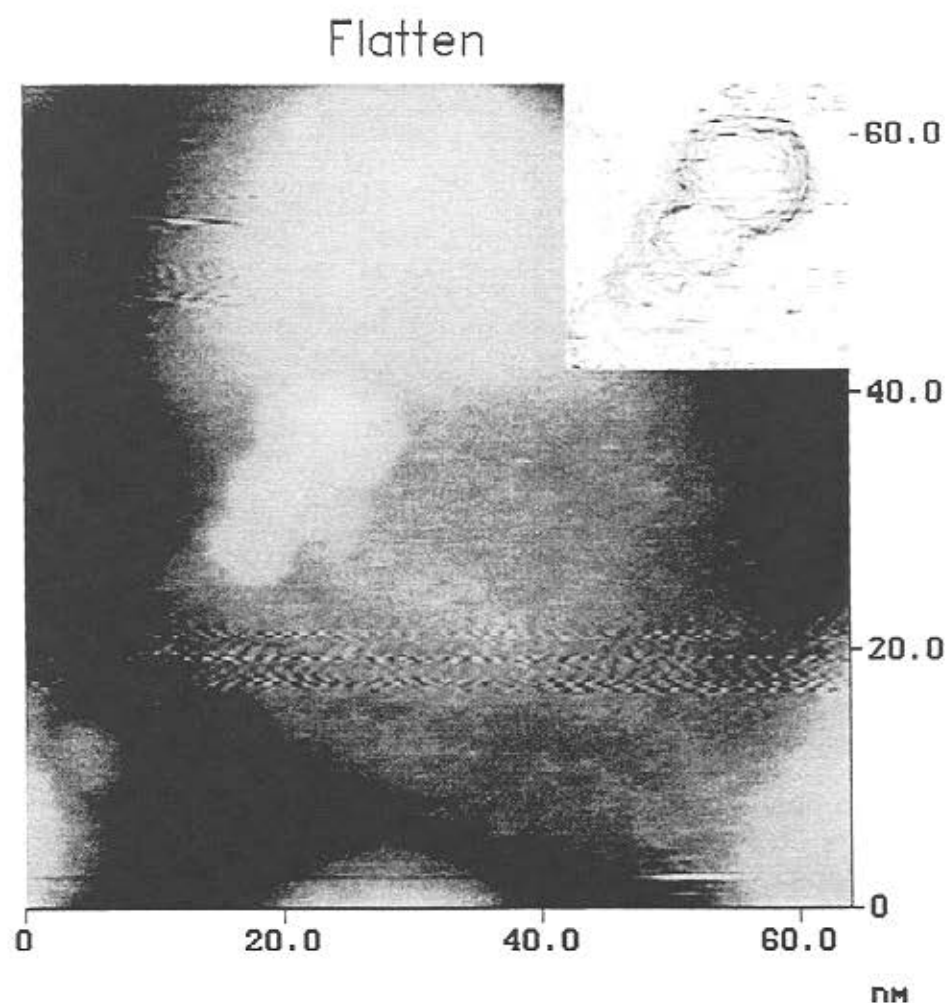


Fig. I.3. Imagem de STM das nanopartículas sobre substrato de ouro.

Apêndice II

Métodos de Síntese Química

No capítulo 4 descrevemos o método do tiol e a obtenção de amostras de diferentes tamanhos com dodecanotiol. Durante os trabalhos de síntese, também realizamos alguns ensaios utilizando outros tióis, com cadeia mais curta (butanotiol) ou funcionalizados (aminotiofenol e benzenotiol). Realizamos, ainda, a síntese de nanopartículas estabilizadas por carga, através do método do THPC (tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium chloride).

Abaixo descrevemos brevemente esses métodos de síntese e os resultados obtidos.

II.1 Método do tiol

Butanotiol

A síntese de nanopartículas passivadas por butanotiol é idêntica àquela descrita no capítulo 4 para o dodecanotiol. Basicamente, realizamos dois testes seguindo o mesmo procedimento, onde utilizamos um grande excesso deste reagente na tentativa de estabilizar partículas de menor diâmetro. O produto final foi obtido na forma de um pó preto muito fino, com aspecto bastante diferente das partículas passivadas com dodecanotiol (aspecto oleoso e pegajoso).

As figuras II.1a e b apresentam as imagens de TEM para as duas amostras obtidas (BUT1, $d_{\text{médio}} = 2.5 \text{ nm}$ e $\text{FWHM} \approx 1.1 \text{ nm}$; b) BUT2, $d_{\text{médio}} = 3.2 \text{ nm}$ e $\text{FWHM} \approx 1.4 \text{ nm}$). Apesar do procedimento utilizado ser o mesmo, tanto o

tamanho médio como a largura da distribuição são muito diferentes. Sínteses posteriores resultaram novamente em amostras com uma larga distribuição de tamanhos. Estes resultados podem indicar que a passivação com butanotiol é mais difícil (as moléculas podem estar mais fracamente adsorvidas na superfície da partícula) e pode depender fortemente de alguma das etapas da reação.

Tióis modificados

A principal modificação na síntese com tióis funcionalizados é a utilização de um meio de reação monofásico (neste caso, o agente de transferência de fase não é mais necessário). Utilizamos dois tipos de reagentes: benzenotiol (grupo $-OH$) e aminotiofenol (grupo $-NH_2$).

A síntese com benzenotiol transcorreu normalmente, resultando num precipitado de cor escura, de aspecto oleoso, facilmente solúvel em solventes polares (metanol, etanol, etc.). As imagens de TEM mostraram que esta amostra contém um número grande de nanopartículas pequenas ($\approx 1-1.5$ nm), com a presença de algumas partículas maiores (4 nm).

Por outro lado, a síntese com aminotiofenol não demonstrou resultado satisfatório, já que durante a reação ocorreu a formação de um precipitado insolúvel. Neste caso, a explicação mais provável é que o processo de passivação não ocorreu e formaram-se aglomerados de ouro.

II.2 Método do THPC

A síntese com THPC produz nanopartículas em solução aquosa com diâmetro médio entre 0.9 e 1.5 nm [1]. O objetivo de utilizar este método foi o de promover a passivação posterior das nanopartículas (no método do tiol este processo ocorre simultaneamente com a formação das partículas) [2].

Nesta síntese, o ácido tetracloroáurico é reduzido por uma solução aquosa de THPC parcialmente hidrolisada, que é feita pela mistura de soluções aquosas de THPC e NaOH. A formação das partículas é evidenciada pela coloração salmão da solução, correspondente a partículas na faixa de 1 nm [3].

Analizamos duas amostras por TEM: recém-preparada (THPC1) e após armazenagem da solução por dois dias em geladeira (THPC2). As figuras II.2a e b mostram as imagens e as distribuições de tamanhos para as duas amostras (THPC1, $d_{\text{médio}} = 1.4$ nm e FWHM ≈ 0.4 nm; THPC2, $d_{\text{médio}} = 3.2$ nm e FWHM ≈ 1.3 nm). A identificação das nanopartículas (THPC1) foi bastante difícil devido ao seu pequeno tamanho, e provavelmente esta amostra contém muitas partículas abaixo do limite de detecção de TEM (~ 1 nm).

Esses resultados indicam que a distribuição de tamanhos continua a evoluir com o tempo. O fato das partículas crescerem mas não aglomerarem poderia ser explorado para obter amostras de diferentes tamanhos, embora seja difícil avaliar e controlar essa evolução. Testes visando a promover a passivação posterior das partículas não deram resultados positivos pois a solução gera na síntese é bastante diluída e a quantidade de amostra muito pequena.

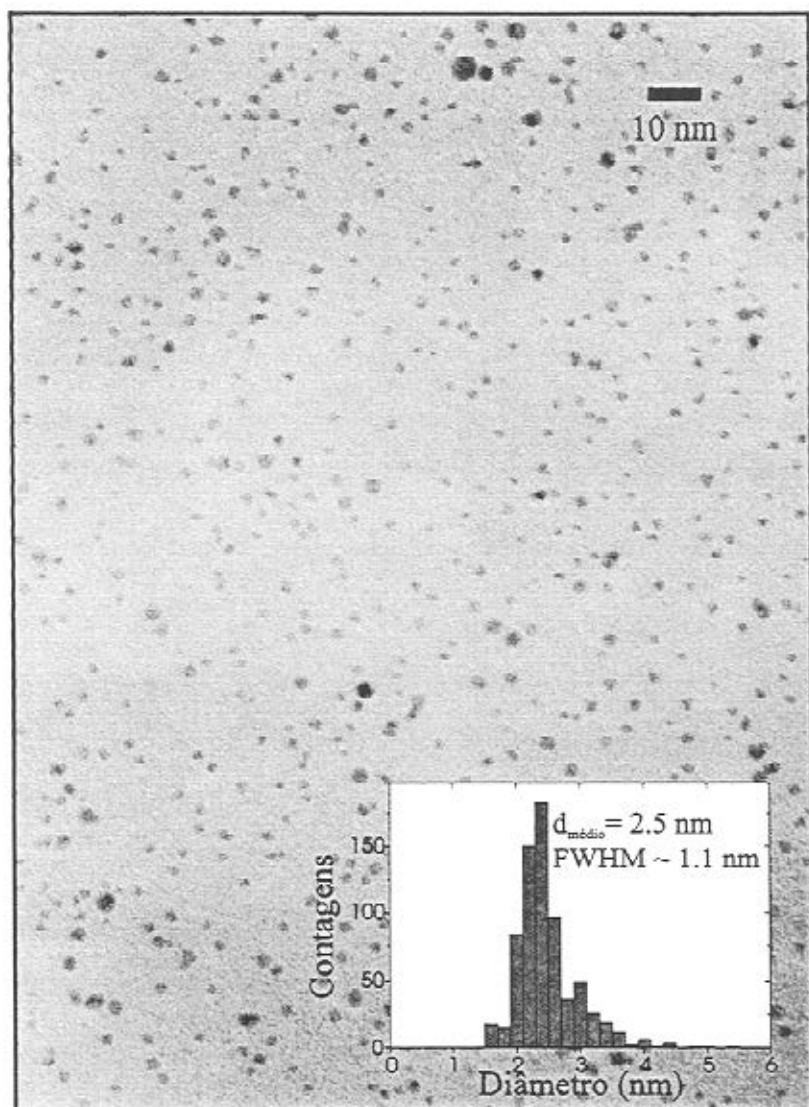


Fig. II.1a. Imagem de TEM e distribuição de tamanhos da amostra BUT1.

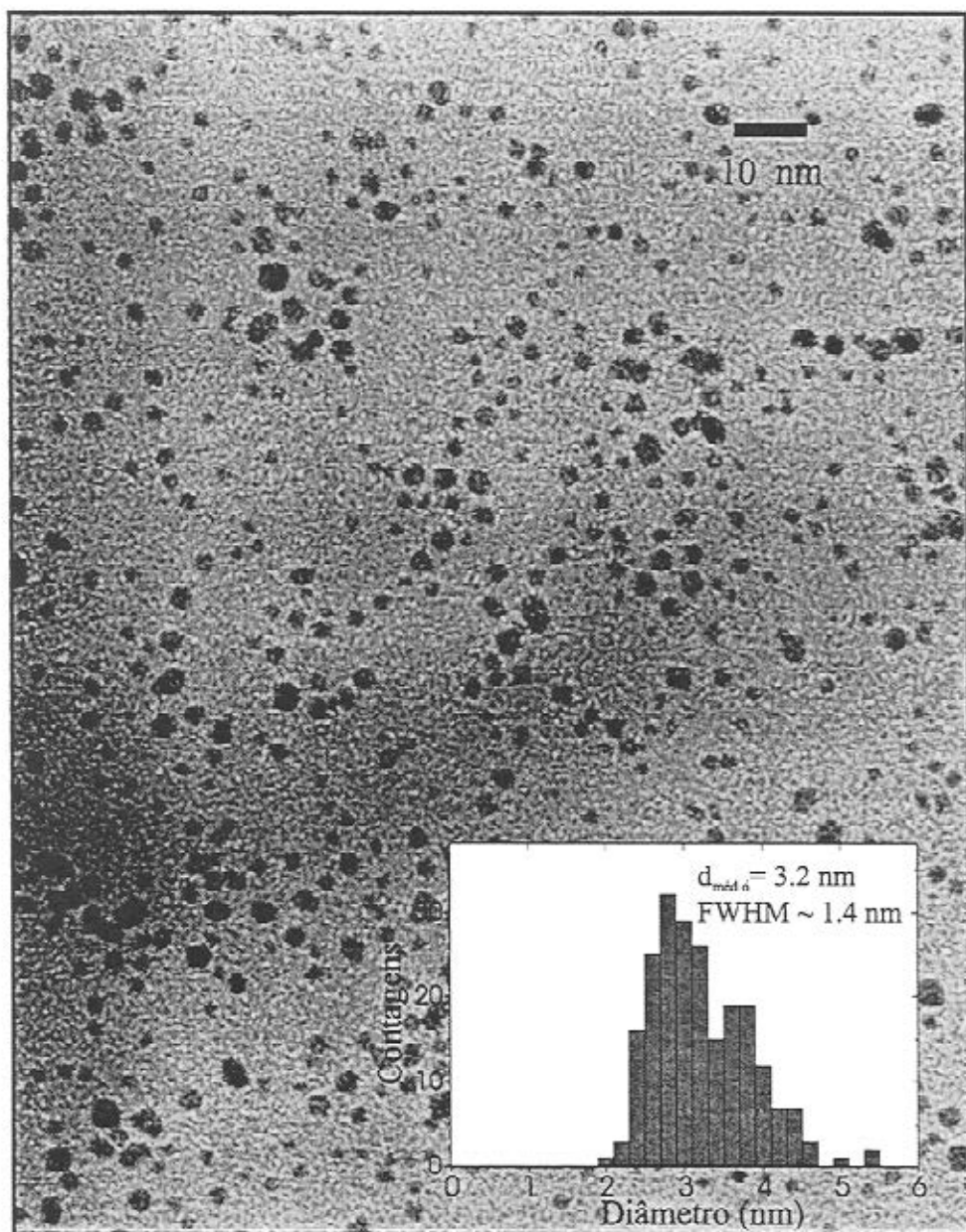


Fig. II.1b - Imagem de TEM e distribuição de tamanhos da amostra BUT2.

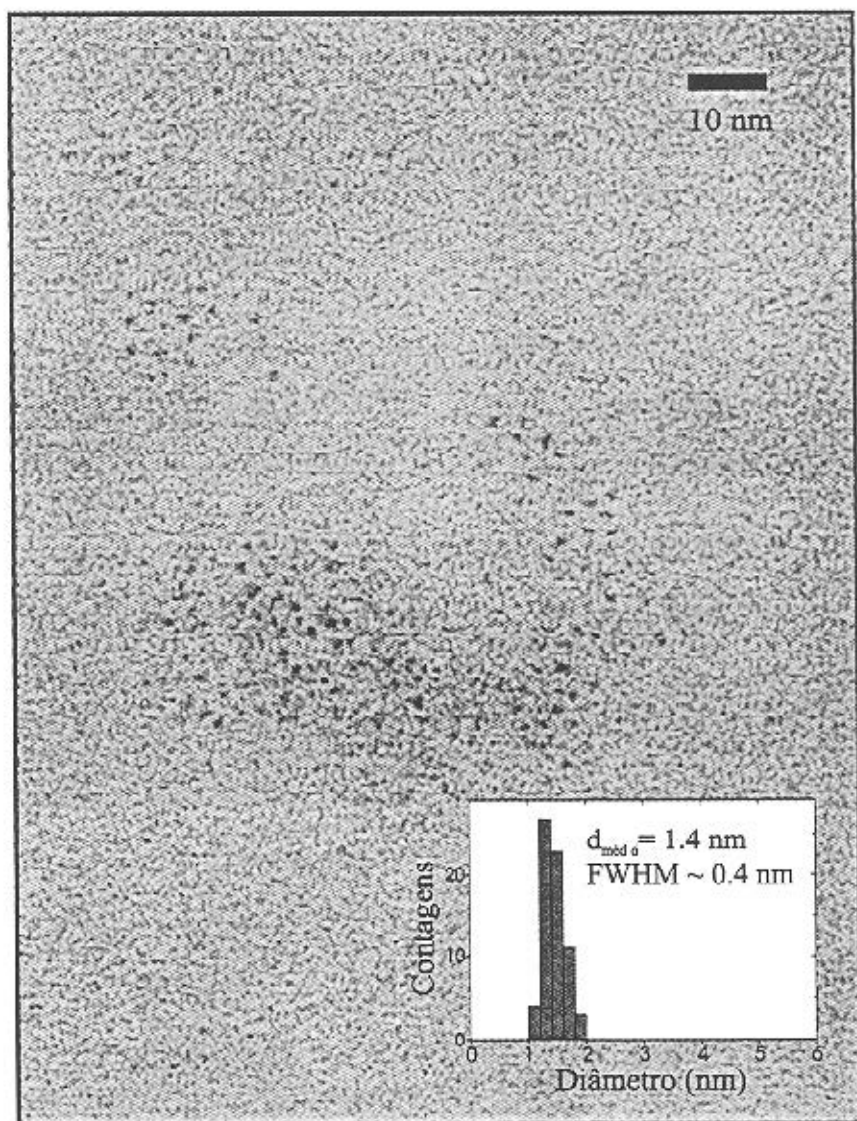


Fig. II.2a -.Imagem de TEM e distribuição de tamanhos da amostra THPC1 (nanopartículas em solução).

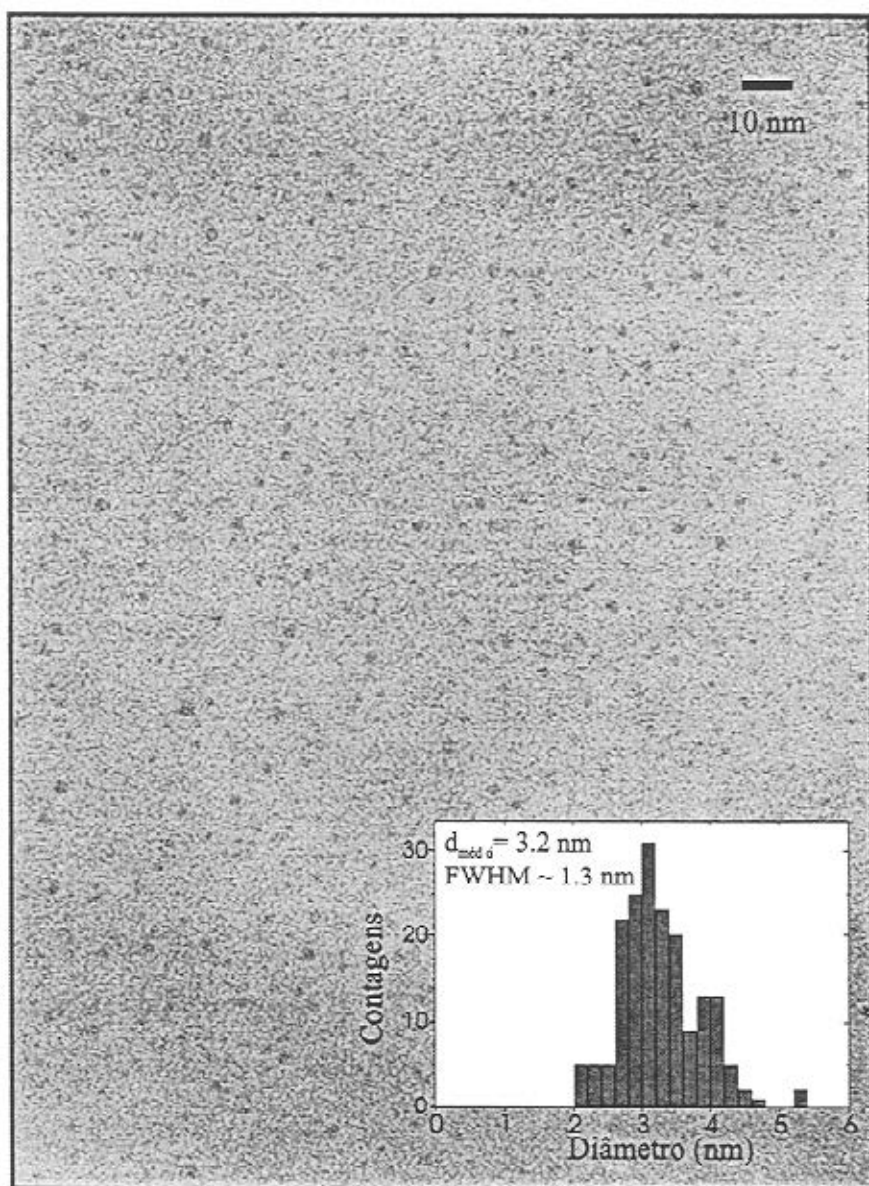


Fig. II.2b - Imagem de TEM e distribuição de tamanhos da amostra THPC2 (solução armazenada em geladeira por 2 dias).

II.3 Conclusão

Os resultados descritos anteriormente, principalmente no que se refere à utilização de outros tióis, não invalidam a aplicação desses métodos na obtenção de nanopartículas de ouro com diferentes passivantes. A implementação de métodos de química úmida envolve vários detalhes que só são identificados através de um trabalho sistemático e uma caracterização rotineira da distribuição de tamanhos. Isto não foi feito durante este trabalho e, portanto, muitos aspectos ainda podem ser aprimorados e explorados positivamente.

Referências

Capítulo 1

- [1] L.T. Caham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046, (1992).
- [2] R.F. Service, *Science* **271**, 920 (1996).
- [3] T.G. Shaaff, M.N. Shafigullin, J.T. Khoury, I. Vezmar, R.L. Whetten, W.G. Cullen, P.N. Fist, C. Gutierrez-Wing, J.A. Ascencio, M. Jose-Yacaman, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7885 (1997).
- [4] A.P. Alivisatos, *MRS Bulletin*. **23** (2), 18 (1998).
- [5] A. Thiaville, J. Miltat, *Science* **284**, 1939 (1999).
- [6] S.T. Selvan, J.P. Spatz, H.A. Klok, M. Moller, *Adv. Mater.* **10**, 132 (1998).
- [7] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [8] J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 4749 (1992).
- [9] R.K. Jani, R.C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 647 (1983).
- [10] L.N. Lewis, *Chem. Rev.* **93**, 2693 (1993).
- [11] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Science* **270**, 1335 (1995).
- [12] P. Venezuela, J. Tersoff, J.A. Floro, E. Chason, D.M. Follstaedt, F. Liu, M.G. Lagally, *Nature* **397**, 678 (1999).
- [13] P.M. Petroff, G. Medeiros-Ribeiro, *MRS Bulletin* **21** (4), 50 (1998).
- [14] G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.* **10**, 515 (1998).
- [15] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **10**, 13 (1998) e referências citadas.
- [16] R.L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996).
- [17] S.A. Harfenist, Z.L. Wang, M.M. Alvarez, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **100**, 13904 (1996).
- [18] J.S. Yin, Z.L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2570 (1997).
- [19] L. Motte, Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **101**, 138 (1997).
- [20] J.R. Heath, *Science* **270**, 1315 (1995).
- [21] C.P. Collier, R.J. Saykally, J.J. Shiang, S.E. Henrichs, J.R. Heath, *Science* **277**, 1978 (1997).

Capítulo 2

- [1] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **10**, 13 (1998).
- [2] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin, *Science* **273**, 1690 (1996).
- [3] M. Flueli, *Observation des Structures Anormales de Petites Particules D'Or et D'Argent par Microscopie Eletronique a Haute Resolution et Diffraction D'Electrons par un Jet D'Agregats D'Argent*, These No 769, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suíça (1989).
- [4] M.M. Alvarez, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Aerosol Sci.* **29**, 115 (1998).

- [5] R.J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications, Oxford (1994).
- [6] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801 (1994).
- [7] M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 91 (1997).
- [8] J.R. Heath, C.M. Knobler, D.V. Leff, *J. Phys. Chem. B* **101**, 189 (1997).
- [9] J. van Wontherghem, S. Morup, S.W. Charles, S. Wells, *J. Colloid Interf. Sci.* **121**, 558 (1988).
- [10] A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A.V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A.P. Alivisatos, R.H. Wolters, C.C. Arnold, J.R. Heath, *J. Phys. Chem.* **100**, 7212 (1996).
- [11] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [12] M.P. Pileni, *Langmuir* **13**, 3266 (1997).
- [13] R.L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996).
- [14] A. Eychmuller, L. Katsikas, H. Weller, *Langmuir* **6**, 1605 (1990).
- [15] O.L. Alves, *Quím. Nova* **9**, 276 (1986).
- [16] M. Faraday, *Phylos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145 (1857).
- [17] D.A. Handley in *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications.*, v.1, ed. M. A. Hayat, Academic Press, San Diego, (1989)
- [18] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G.H.M. Calis, W.A. van der Velden, *Chem. Ber.* **11**, 3634 (1981).
- [19] S. Ino, *J. Phys Soc. Jpn.* **26**, 1559 (1969).
- [20] S. Ino, *J. Phys Soc. Jpn.* **27**, 941 (1969).
- [21] C.W. Mays, J.S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Science* **12**, 124 (1968).
- [22] G. Wulff, *Z. Kristallog.* **34**, 449 (1991).
- [23] B.D. Hall, *An Installation for the Study of Unsupported Ultrafine Particles by Electron Diffraction with Application to Silver: Observation of Multiply Twinned Particle Structures*, These no. 954 Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suíça (1991).
- [24] A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Butattini, S. Mobilio, *Surf. Science* **156**, 206 (1985).
- [25] H.J. Wasserman, J.S. Vermaak, *Surf. Science* **22**, 164 (1970).
- [26] J.-O. Malm, M.A. O'Keefe, *Ultramicroscopy* **68**, 13 (1997).
- [27] L.B. Hansen, P. Stoltze, J.K. Norskov, B.S. Clausen, W. Niemann, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3155 (1990).
- [28] P.J. Durston, R.E. Palmer, J.P. Wilcoxon, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 176 (1998).
- [29] Y. Arai, R. Yasuda, K. Akashi, Y. Harada, H. Miyata, K. Kinoshita, H. Itoh, *Nature* **399**, 446 (1999).
- [30] B.A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8379 (1998).
- [31] S.A. Harfenist, Z.L. Wang, M.M. Alvarez, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **100**, 13904 (1996).

- [32] S.A. Harfenist, Z.L. Wang, R.L. Whetten, I. Vezmar, M.M. Alvarez, *Adv. Mater.* **9**, 817 (1997).
- [33] B.A. Korgel, D. Fitzmaurice, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3531 (1998).
- [34] E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber, *Langmuir* **10**, 4103 (1994).

Capítulo 3

- [1] M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 3706 (1997).
- [2] M.T. Reetz, W. Helbig, S.A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **267**, 367 (1995).
- [3] B.D. Hall, *An Installation for the Study of Unsupported Ultrafine Particles by Electron Diffraction with Application to Silver: Observation of Multiply Twinned Particle Structures*, These No. 954 Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suíça (1991).
- [4] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Dover, New York (1994).
- [5] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York (1955).
- [6] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: a textbook for material science*, Plenum Press, New York (1996).
- [7] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Science, v. 36, ed. Peter W. Hawkes, Springer, New York (1997).
- [8] M. Flüeli, *Observation des Structures Anormales de Petites Particules D'Or et D'Argent par Microscopie Eletronique a Haute Resolution et Diffraction D'Electrons par un Jet D'Agregats D'Argent*, These No 769, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suíça (1989).
- [9] J.-O. Malm, M.A. O'Keefe, *Ultramicroscopy* **68**, 13 (1997).
- [10] J.A. Ascencio, C. Gutierrez-Wing, M.E. Espinosa, M. Marin, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. Jose-Yacaman, *Surf. Science* **396**, 349 (1998).
- [11] P.M. Ajayan, L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 585 (1988).
- [12] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, Oxford (1988), cap. 1.
- [13] H.M. Rietvel, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [14] B. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1083 (1996).
- [15] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, J.-P. Borel, *Z. Phys. D* **12**, 97 (1989).
- [16] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, J. -P. Borel, *Phys. Rev. B* **43**, 3906 (1991).
- [17] V. Gnutzmann, W. Vogel, *J. Phys. Chem.* **94**, 4991 (1990).
- [18] W. Vogel, D.A.H. Cunningham, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. Lett.* **40**, 175 (1996).
- [19] D. Reinhard, B.D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Phys. Rev. B* **55**, 7868 (1997).
- [20] B.D. Hall, *J Appl. Phys.*, *aceito*.
- [21] J. Rockenberger, J. Troger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **101**, 2691 (1997).
- [22] L.B. Hansen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, W. Niemann, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3155 (1990).

- [23] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principle, Applications, Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, New York(1988), cap. 1,6,9.

Capítulo 4

- [1] M.G. Bawendi, *comunicação interna*.
[2] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801 (1994).
[3] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1655 (1995).
[4] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* 96 (1993).
[5] K.C. Grabar, K.J. Allison, B.E. Baker, R.M. Bright, K.R. Brown, R.G. Freeman, A.P. Fox, C.D. Keating, M.D. Musick, M.J. Natan, *Langmuir* **12**, 2353 (1996).
[6] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath, W.M. Gelbart, *J. Phys. Chem* **99**, 7036 (1995).
[7] M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *Adv. Mater.* **7**, 795 (1995).
[8] M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *Chem Phys. Lett.* **266**, 91 (1997).
[9] T.G. Schaaff, G. Knight, M.N. Shafigullin, R.F. Bokman, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10646 (1998).
[10] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans, R.W. Murray, *Langmuir* **14**, 17 (1998).
[11] A. Eychmuller, L. Katsikas, H. Weller, *Langmuir* **6**, 1605 (1990).
[12] J.R. Heath, C.M. Knobler, D.V. Leff, *J. Phys. Chem. B* **101**, 189 (1997).

Capítulo 5

- [1] S.A. Harfenist, Z.L. Wang, M.M. Alvarez, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **100**, 13904 (1996).
[2] S.A. Harfenist, Z.L. Wang, R.L. Whetten, I. Vezmar, M.M. Alvarez, *Adv. Mater.* **9**, 817 (1997).
[3] J.M. Lafferty, *Foundation of Vacuum Science and Technology*, John Wiley & Sons, INC., New York (1997).
[4] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams, *Science* **279**, 353 (1998).
[5] M. Flueli, *Observation des Structures Anormales de Petites Particules D'Or et D'Argent par Microscopie Eletronique a Haute Resolution et Diffraction D'Electrons par un Jet D'Agregats D'Argent*, These No 769, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suíça (1989).
[6] C. Cusatis, M.K. Franco, E. Kakuno, C. Giles, S. Morelhao, V. Mello, I. Mazzaro, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 491 (1998).
[7] B.D. Hall, *J. Appl. Phys.*, aceito..
[8] B.D. Hall, R. Monot, *Computer Phys. Comm.* **61**, 239 (1991).

- [9] L.D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- [10] C.L. Cleveland et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).
- [11] C.L. Cleveland, U. Landman, M.N. Shafigullin, P.W. Stephens, R.L. Whetten, *Z. Phys. D.* **40**, 503 (1997).
- [12] I.L. Garzon, K. Michaelian, M.R. Beltran, A. Posada-Arillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, J.M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1600 (1998).
- [13] H. Hakkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3264 (1999).
- [14] H. Tolentino, J.C. Cezar, D.Zanchet Cruz, V. Compagnon-Caihol, E. Tamura, M.C. Martins Alves, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 521 (1998).
- [15] A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini, S. Mobilio, *Phys. Rev. B* **31**, 5058 (1985).
- [16] A. Pinto, A.R. Pennisi, G. Faraci, G. Dagostino, S. Mobilio, F. Boscherini, *Phys. Rev. B* **51**, 5315 (1995).
- [17] R.C. Elder, M.K. Eidsness, M.J. Heeg, K.G. Tepperman, C.F. Shaw. N. Schaeffer, *ACS Sym. Ser.* **209**, 385 (1983).
- [18] F. Sette, T. Hashizume, F. Comin, A.A. Macdowell, P.H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1384 (1988).
- [19] J.M. Deleon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, *Phys. Rev. B* **44**, 4146 (1991).
- [20] D.C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principle, Applications, Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Jonh Wiley & Sons, New York (1988), cap. 1,6,9.

Capítulo 6

- [1] P.N. Pusey, W.C. Poon, S.M. Ilett, P.Bartlett, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, A29 (1994) e referências citadas.
- [2] W.D. Luedtke, U. Landman, *J. Phys. Chem.* **100**, 13323 (1996).
- [3] P.C. Ohara, D.V. Leff, J.R. Heath, W.M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3466 (1995).
- [4] C.J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, *Nature* **396**, 444 (1998).
- [5] M.D. Eldridge, P.A. Madden, D. Frenkel, *Nature* **365**, 35 (1993).
- [6] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **10**, 13 (1998).
- [7] R.L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996).
- [8] M. Brust, D. Bethell, C.J. Kiely, D.J. Schiffrin, *Langmuir* **14**, 5425 (1998).
- [9] M.P. Pileni, *Langmuir* **13**, 3266 (1997).
- [10] C. Gutierrez-Wing, J.A. Ascencio, M. Perz-Alvarez, M. Marin-Almazo, M. Jose-Yacamán, *Int. J. Cluster Science* **9**, 529 (1998).
- [11] B.A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8379 (1998).
- [12] E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber, *Langmuir* **10**, 4103 (1994).
- [13] N.A. Kotov, F.C. Meldrun, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **98**, 8827 (1994).
- [14] H.C. Hamaker, *Physica IV* **10**, 1058 (1937).

Apêndice I

[1] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* 96 (1993).

Apêndice II

[1] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* 96 (1993).

[2] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *Langmuir* **9**, 2301 (1993).

[3] K.V. Sarathy, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.* 537 (1997).