

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW

Tese de Doutorado

**Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas:
Mecanismos de Formação e Aplicações Ópticas**

Túlio Costa Rizuti da Rocha

Orientadora: Daniela Zanchet

Co Orientador: José Antônio Brum

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

Campinas, Março de 2008.

*Este exemplar corresponde
à versão final da
tese de doutorado defendida
pelo aluno Túlio Costa
Rizuti da Rocha e
aprovada pela comissão
 julgadora
02/04/2008
Zanchet*

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Rocha, Túlio Costa Rizuti da
**R582n Nanopartículas metálicas anisotrópicas : mecanismos de
formação e aplicações ópticas / Túlio Costa Rizuti da Rocha. –
Campinas, SP : [s.n.], 2008.**

Orientadores: Daniela Zanchet e José Antônio Brum.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Prata.
4. Colóides. 5. Plásmons (Física). 6. Raman, Efeito de.
7. Materiais - Nanoestrutura. 8. Metais. I. Zanchet, Daniela.
II. Brum, José Antônio. III. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Anisotropic metal nanoparticles : formation mechanisms and optical applications
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Nanotechnology
 2. Nanoparticles
 3. Silver
 4. Colloids
 5. Plasmons (Physics)
 6. Raman effect
 7. Nanostructure materials
 8. Metals
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof^a Daniela Zanchet
 - Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin
 - Prof^a Liane Márcia Rocha
 - Prof. Leandro Russovski Tessler
 - Prof. Richard Landers
- **Data da defesa:** 12.03.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **TÚLIO COSTA RIZUTI DA ROCHA - RA 992532**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12/03/2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Profª. Drª. Daniela Zanchet – LNLS
(Orientadora do Candidato)

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin – DQ/UFPR

Profª. Drª. Liane Márcia Rossi – IQ/USP

Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Richard Landers – DFA/IFGW/UNICAMP

Nunca estamos sozinhos

Muito mais se realiza
quando os objetivos são compartilhados

Dedico esta tese à minha esposa Karine,
e a todos que estiveram ao meu lado.

Agradecimentos

À FAPESP, pelo apoio financeiro, sem o qual a realização deste trabalho seria impossível.

Aos Dr. Harry Westphal, Prof. Dr. Daniel Ugarte, antigo colega de grupo Prof. Dr. Herbert Winnischofer e ao Prof. Dr. José A. Brum pelas frutíferas discussões científicas e ensinamentos.

Aos integrantes do grupo LSQ, em especial, Fábio, Flávia e Simone que tanto contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. E de maneira geral agradeço a toda a equipe do LNLS, que sempre esteve disponível.

À Dra. Daniela Zanchet pela orientação e decisiva contribuição na minha formação científica.

Aos amigos de longa data, Davi, Pedro, Rafael e Sergio.

À meus familiares, em especial a Rosana e Vanderlei pelo apoio e por todos os momentos agradáveis e também ao Tio André que inspirou meu apreço pela ciência na infância.

À minha esposa Karine, alegria constante em minha vida, pelo carinho, companheirismo, paciência e apoio, que foram determinantes para esse trabalho.

Finalmente, agradeço a meus pais, Sonia e Jusemar, e irmãos, Théo e Thiago, pelo amor incondicional, compreensão e apoio constante desde que decidi iniciar minha carreira nessa área.

RESUMO

Nanopartículas de metais nobres têm atraído uma renovada atenção nos últimos anos devido às novas aplicações científicas e tecnológicas explorando suas propriedades ópticas únicas. No regime nanométrico, é bem conhecido que a resposta óptica de metais, associada aos plásmons de superfície, depende fortemente do tamanho e também da forma. De fato, grande parte das aplicações ópticas de nanopartículas de ouro e prata baseia-se na exploração dos efeitos de forma. Porém, apesar dos esforços realizados, os processos que levam à formação de morfologias anisotrópicas ainda não são bem compreendidos e a formulação de um mecanismo geral ainda é um desafio. Nesse trabalho, foram abordados os mecanismos de formação e crescimento de nanoprismas triangulares de prata produzidos por métodos de síntese coloidal. Uma combinação de diferentes técnicas experimentais foi utilizada para estudar diversos aspectos da síntese fotoquímica, dentre eles, a evolução morfológica, a cinética da reação e a estrutura cristalina das nanopartículas. As sólidas evidências experimentais obtidas associadas a outras observações da literatura foram utilizadas na formulação de um modelo fenomenológico para explicar a formação e crescimento dos nanoprismas de prata em métodos fotoquímicos. Esse modelo baseia-se na influência dos defeitos cristalográficos, que induzem a formação dos nanoprismas nos momentos iniciais da síntese, e na excitação de plásmons de superfície, que ocorre em estágios avançados, sendo responsável pela definição do tamanho final dos nanoprismas. Adicionalmente, cálculos teóricos indicaram que aspectos energéticos podem ter um papel ativo nesse sistema, favorecendo o crescimento dos nanoprismas em relação às nanopartículas esféricas durante os estágios iniciais da síntese. Finalmente, os nanoprismas triangulares de prata produzidos foram aplicados ao estudo de efeitos de intensificação do espalhamento Raman de moléculas. Medidas espectroscópicas de moléculas depositadas na superfície de nanoprismas com diferentes tamanhos foram realizadas e a comparação quantitativa dos resultados indicou a presença de um tamanho ótimo, que é determinado por processos de perda de energia dos plásmons de superfície.

ABSTRACT

Noble metal nanoparticles have attracted a recent renewed interest due to the new scientific and technological applications exploiting their unique optical properties. At nanometric scale, it is well known that the optical response of metals, related to the excitation of surface plasmons, strongly depends not only on the size of the particles but also on their shape. Several methodologies to produce silver and gold nanoparticles with different shapes are available in the literature. However, notwithstanding the efforts that have been made, the process that lead to the formation of anisotropic morphologies has not been fully understood yet and a general mechanism is still a challenge. In this work, we address the formation and growth mechanisms of silver triangular nanoprisms produced by photochemical methods. A set of characterization tools was used to study different aspects of the photochemical synthesis, namely, the morphological evolution, the reaction kinetics and the crystalline structure of the nanoprisms. The solid experimental evidences obtained here were used to build a phenomenological model that explains the formation and growth of silver triangular nanoplates in photochemical methods. This model was based on the influence of crystallographic defects, which induce the formation of the nanoprisms in the initial stages of the synthesis, and on the excitation of surface plasmons, which occurs in advanced stages and it is responsible for the definition of the final size of the nanoprisms. Additionally, theoretical calculations indicate that energetics might play an important role in this system, favoring the growth of nanoprisms relative to spheres. Finally, the silver triangular nanoprisms were used to study enhancement effects in the Raman scattering of molecules. We performed spectroscopic measurements for nanoplates with different sizes and the quantitative comparison of the curves indicated the existence of an optimum size that is dictated by surface plasmon energy losses.

Índice

Introdução	24
1.1 <i>Nanopartículas metálicas coloidais</i>	24
1.2 <i>Objetivos do Trabalho</i>	26
1.3 <i>Organização da Tese</i>	26
Síntese de nanopartículas.....	29
2.1 <i>Nanopartículas metálicas coloidais</i>	30
2.2 <i>Controle de forma</i>	33
2.3 <i>A síntese fotoquímica</i>	37
Propriedades Ópticas	41
3.1 <i>Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas</i>	42
3.2 <i>Resposta óptica de metais</i>	45
3.3 <i>Aproximação quase-estática</i>	45
3.4 <i>Efeitos de Tamanho</i>	49
3.5 <i>Nanopartículas anisotrópicas</i>	58
3.6 <i>Campos Próximos e SERS</i>	61
Métodos	64
4.1 <i>Síntese dos nanoprismas de prata</i>	65
4.2 <i>Espectros de extinção</i>	67
4.3 <i>Potenciometria</i>	69
4.4 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	70
4.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	72
4.6 <i>Microscopia de força atômica</i>	74
4.7 <i>Difração de raios X</i>	75
4.8 <i>Espectroscopia Raman</i>	78
4.9 <i>Deposição em superfícies</i>	80

4.10	<i>Quantificação da concentração</i>	81
4.11	<i>Cálculos atomísticos</i>	83
Nanoprismas de prata		86
5.1	<i>Introdução</i>	87
5.2	<i>Evolução Morfológica</i>	88
5.3	<i>Correlação Cinética e Morfologia</i>	98
5.4	<i>Aspectos Estruturais e a Origem da Anisotropia</i>	109
5.5	<i>Energética e crescimento anisotrópico</i>	125
5.6	<i>Considerações Finais</i>	132
Aplicações ópticas		135
6.1	<i>Introdução</i>	135
6.2	<i>Espectros SERS em nanoprismas de prata</i>	136
6.3	<i>Efeitos de tamanho na intensificação</i>	138
6.4	<i>Considerações finais</i>	147
Conclusão		150
7.1	<i>Conclusões</i>	150
7.2	<i>Perspectivas</i>	153
Apêndices		155
Referências		159

Lista de Figuras

<i>Figura 1. (a) Formas de equilíbrio para nanopartículas com diferentes razões entre energias de superfície para as facetas {100} e {111}, $\Sigma_{100}/\Sigma_{111}$. (b) decaedro e icosaedro resultantes de estruturas não-cristalográficas.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2. Representação dos dois regimes importantes para interação da luz com nanopartículas metálicas dependendo das escalas envolvidas.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3. Funções dielétricas experimentais na região do espectro visível⁷⁷. (a) ouro e (b) prata. Em ambos os casos os círculos pretos representam a parte real da função dielétrica e os quadrados brancos, a parte imaginária.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4. Parte real e parte imaginária da função dielétrica para o ouro e espectros de extinção experimentais para nanopartículas esféricas de 12 e 42 nm de diâmetro.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 5. Seções de choque de extinção de Mie calculadas para partículas de prata com diâmetros de 10 a 100 nm.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 6. Seções de choque de extinção de extinção para nanopartículas esféricas de prata com 100 nm de diâmetro. (a) Decomposição em termos das seções de choque de espalhamento e absorção. (b) Decomposição em termos das contribuições multipolares.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 7. Espectros de extinção experimentais de nanopartículas de ouro em água de aproximadamente 4 e 12 nm, mostrando o alargamento do pico de ressonância com a redução do tamanho.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 8. (a) Espectros de extinção para nanopartículas esferoidais de diferentes razões de aspecto. (b) Decomposição em modos longitudinais e transversais</i>	<i>60</i>
<i>Figura 9. Mecanismo da reação fotoquímica na síntese de nanoprismas proposto por Maillard⁷⁴. A radiação incidente é representada por $h\nu Ag_n$ representa a semente de Ag com n átomos.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 10. (a) Esquema do procedimento de quantificação da concentração. (b) Curvas de extinção e (c) imagem de SEM ilustrativas para uma amostra de nanoprismas de prata.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 11. Caracterização morfológica das sementes. Espectro de extinção (a), imagem representativa de TEM (b) e correspondente histograma de distribuição de tamanhos (c).</i>	<i>89</i>

<i>Figura 12. Evolução temporal da síntese em 500 nm acompanhada por espectroscopia. Espectros de extinção em função do tempo para 42 min, com espectros a cada 2 min. A parte superior mostra a curva de transmitância do filtro utilizado.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 13. Imagens representativas de ADF-SEM e histogramas de distribuição de tamanhos para síntese em 500 nm. (a, b) Para alíquotas retiradas em 16 min e (c, d) para 42 min.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 14. Imagens de AFM e histogramas de distribuição de espessuras para a população NP2 na síntese em 500 nm. (a,b) Aliquota em 16 min, (c,d) aliquota em 42 min.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 15. Espectros de extinção em função do tempo para 0, 40, 100, 110 e 120 min para síntese em 600 nm. A parte superior mostra a curva de transmitância do filtro utilizado.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 16. Caracterização Morfológica para amostra irradiada em 600nm. (a, b) Imagens representativas de TEM e AFM e (c, d) histogramas de distribuição de tamanho e espessura.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 17. (a) Espectros de extinção de nanoprismas sintetizados com luz de diferentes comprimentos de onda. (b) Tamanho médio dos nanoprismas obtido por ADF-SEM em função do comprimento de onda da luz incidente.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 18. Monitoração cinética e morfológica da síntese em 600 nm. (a) Espectros de extinção em função do tempo e curva de transmitância do filtros utilizado (parte superior). (b) Curva de concentração de Ag⁺ (círculos) e valor da extinção do pico de plasmon longitudinal (quadrados pretos) em função do tempo de irradiação.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 19. Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanhos correspondentes em função do tempo de irradiação. A escala é a mesma para todas as imagens.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 20. Evolução do volume médio das partículas em solução estimado pelos tamanhos médios obtidos por TEM com uma espessura de 12,4 nm.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 21. Monitoração cinética e morfológica da síntese em 500nm. (a) Espectros de extinção em função do tempo e curva de transmitância do filtro utilizado (parte superior). (b) Curva de concentração de Ag⁺ (círculos) e extinção do pico longitudinal (quadrados pretos) em função do tempo de irradiação.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 22. Espectros de extinção durante o estágio I da síntese fotoquímica para radiações incidentes de (a) 600 nm e (b) 700 nm. A parte superior de cada gráfico mostra a curva de transmitância dos filtros utilizados.....</i>	<i>105</i>

- Figura 23. Imagens de TEM durante o estágio I para síntese em 600 nm. (a) I-20 e (b) I-40. Em ambos os estágios partículas com facetamento indicando crescimento anisotrópico são destacadas pelas setas 106
- Figura 24. Representação esquemática para o crescimento de uma única partícula. (a) evolução morfológica e (b) curvas de extinção simuladas..... 108
- Figura 25. Caracterização estrutural por TEM dos nanoprismas formados após a irradiação com 500 nm. Imagem de HRTEM com imagem de baixa magnificação na inserção (a) e imagem de SAD correspondente ao mesmo nanoprisma (b)..... 111
- Figura 26. Imagem de HRTEM das sementes antes da irradiação. (a) nanopartícula orientada na direção $\langle 111 \rangle$ apresentando distância de 2,49 Å. (b) nanopartícula orientada na direção $\langle 110 \rangle$ mostrando diversos defeitos planares (planos de macla e falhas de empilhamento) 112
- Figura 27. Caracterização estrutural por XRD. Nanoprismas após a irradiação (a) e sementes esféricas (b). Os círculos destacam a presença da reflexão “proibida”. ... 113
- Figura 28. Geometria dos defeitos planares em estruturas compactas, fcc a esquerda e hcp a direita. (a) Projeções 2D $\langle 110 \rangle$ (fcc) e $\langle 11-10 \rangle$ (hcp) mostrando região lamelar introduzida pelos defeitos. (b) Projeção 2D $\langle 111 \rangle$ (fcc) e $\langle 0001 \rangle$ (hcp) mostrando as distâncias interplanares. 114
- Figura 29. Difractogramas de raios X simulados por meio da equação de Debye, para nanopartículas esféricas de 10 nm com estrutura fcc e hcp perfeitas e estrutura hcp com defeitos planares 116
- Figura 30. Imagens de HRTEM nos estágios iniciais da reação para amostra Ag500 (a) e Ag600 (b-c) e representação esquemática da posição das partículas em relação ao feixe de elétrons. A escala é a mesma para todas as imagens. A inserção em (c) mostra um aumento da região demarcada, no qual é possível visualizar diversos defeitos planares. 117
- Figura 31. Geometrias possíveis da superfície lateral das partículas devido à presença de defeitos planares paralelos às faces $\{111\}$ (topo e base). Estruturas em projeção 2D na direção $\langle 110 \rangle$ 119
- Figura 32. (a) Difractogramas para sementes de prata sintetizadas na presença de N_2 (quadrados pretos) e O_2 (círculos brancos) e (b) espectros de extinção correspondentes ao produto final obtido pela irradiação destas amostras Note o maior rendimento obtido para o caso da amostra com maior número partículas defeituosas (AgO_2). 121

<i>Figura 33. Caracterização da síntese por crescimento fotoquímico com sementes de ouro. (a) Espectros de extinção e (b) imagem de TEM.</i>	122
<i>Figura 34. Caracterização estrutural da síntese por crescimento fotoquímico com sementes de ouro. Imagens de HRTEM das sementes iniciais (a), mostrando uma lata população de partículas com defeitos e partículas do tipo casca-caroco Ag-Au (b), formadas após a irradiação.</i>	123
<i>Figura 35. Modelos estruturais utilizados nos cálculos energéticos. (a) esfera, (b) disco, (c) cilindro e (d) prisma.</i>	126
<i>Figura 36. Energias calculadas em função de $u = N^{-1/3}$.</i>	128
<i>Figura 37. Diferenças em energia por átomo (ganho energético Δe) para partículas de diferentes tamanho em função do aumento do número de átomos.</i>	129
<i>Figura 38. Visão esquemática do crescimento de nanoprismas comparado ao de esferas sob o ponto de vista energético.</i>	130
<i>Figura 39. Efeito da densidade superficial de partículas no sinal de Raman. (a-c) Espectros Raman e (d-f) Imagens SEM correspondentes.</i>	137
<i>Figura 40. Espectros de extinção normalizados das amostras de nanoprismas de prata.</i>	140
<i>Figura 41. (a) Espectro SERS para a amostra C2 utilizando radiação excitante de 570 nm. O asterisco marca a banda do padrão interno. (b) Perfil de SERS para a amostra C2, construído com a intensidade da banda em 1288 cm^{-1}.</i>	140
<i>Figura 42. Imagens representativas de SEM e histogramas de distribuição de tamanhos para as amostras de nanoprismas C1-C5.</i>	142
<i>Figura 43. Espectros de extinção e perfis de SERS normalizados para as amostras C1-C5 com a banda 1280 cm^{-1} da ANP.</i>	144
<i>Figura 44. Intensidade Raman máxima em função do tamanho dos nanoprismas.</i>	146

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Dados estatísticos da caracterização por ADF-SEM para alíquotas retiradas em 16 e 42 min da síntese em 500 nm. Tamanho médio (μ), desvio padrão normalizado (σ_n) e fração relativa (f) para cada uma das populações.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 2. Dados estatísticos da caracterização por TEM. Tamanho médio (μ) e desvio padrão normalizado (σ) em função do tempo de irradiação</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 3. Tamanho, número de átomos e energias calculadas ($eVatom^{-1}$) para cada modelo estrutural. Para partículas anisotrópicas, as dimensões são dadas como eixo maior x eixo menor.</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 4 . Resultados dos ajustes lineares nas curvas de energia</i>	<i>129</i>
<i>Tabela 5. Densidades superficiais de nanoprismas sobre o silício e intensidades SERS medidas</i>	<i>138</i>
<i>Tabela 6. Parâmetros obtidos pelos ajustes de duas curvas gaussianas (G1 e G2) aos histogramas de distribuição de tamanhos das amostras C1-C5. Tamanho médio (m), desvio padrão normalizado (s) e área das curvas (A).....</i>	<i>143</i>
<i>Tabela 7. Número médio de nanoprismas por unidade de volume (concentração) para as amostras C1-C5</i>	<i>143</i>
<i>Tabela 8. Grandezas comumente utilizadas para expressar medidas experimentais das propriedades ópticas de nanopartículas coloidais.....</i>	<i>155</i>
<i>Tabela 9. Nomenclatura usual e fórmulas estruturais e químicas dos principais reagentes utilizados neste trabalho.....</i>	<i>156</i>

Siglas e Notação

ADF	Campo Escuro Anular (do inglês <i>Annular Dark Field</i>)
AFM	Microscopia de Força Atômica (do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>)
BF	Campo Claro (do inglês <i>Bright Field</i>)
fcc	cúbico de face centrada (do inglês <i>face centered cubic</i>)
hcp	hexagonal compacta (do inglês <i>hexagonal closed packed</i>)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPR	Ressonância de Plásmon de Superfície (do inglês <i>Surface Plasmon Resonance</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
XRD	Difração de Raios X (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)
Σ_{nnn}	energia de superfície para facetas com índice de Miller nnn
{nnn}	faceta cristalina
[nnn]	plano cristalino com índice nnn
<nnn>	direção cristalográfica
ω	frequência angular

$\varepsilon(\omega)$	função dielétrica complexa
$\varepsilon_1(\omega)$	parte real da função dielétrica
$\varepsilon_2(\omega)$	parte imaginária da função dielétrica
ε	constante dielétrica
ε_m	constante dielétrica do meio
R	raio da nanopartícula
\mathbf{E}	vetor campo elétrico
E	módulo do vetor campo elétrico
Φ	potencial escalar
\mathbf{p}	momento de dipolo elétrico
α	constante de polarizabilidade estática
ω_p	freqüência de plasma do metal
Γ	constante de amortecimento fenomenológica do modelo de Drude
ω_l	freqüência de ressonância de plasmon de superfície
I	intensidade transmitida
I_0	intensidade incidente
N	números de centros de espalhamento/extinção
l	caminho óptico na amostra
σ_{ext}	seção de choque de extinção
σ_{esp}	seção de choque de espalhamento
σ_{abs}	seção de choque de absorção
\mathbf{H}	vetor campo magnético

H	módulo do vetor campo magnético
M, N	harmônicos esféricos vetoriais
k	módulo do vetor de onda no meio
k_l	módulo do vetor de onda na partícula
ψ_n, ξ_n	funções de Bessel-Ricatti cilíndricas
j_n e h_n	funções de Bessel esféricas
P_{ext}	potência de extinção
a_n e b_n	coeficientes que determinam as seções de choque de extinção e espalhamento
λ_l	comprimento de onda da ressonância de plasmon de superfície
ℓ	livre caminho médio dos elétrons no metal
v_F	velocidade de Fermi
RA	razão de aspecto
η	excentricidade
R_1, R_2	eixos maior e menor de um elipsóide de revolução
$P_{R1, R2, R3}$	fatores de despolarização
γ	coeficiente de extinção
V	potencial elétrico
V^0	potencial padrão
\mathcal{R}	constante universal dos gases
T	temperatura
n	número de mols
F	constante de Faraday

I_N	intensidade de raios X espalhada
s	módulo do vetor de espalhamento
x_{nm}	distancia entre os átomos “n” e “m” da nanopartícula.
D	fator de Debye Waller D
$f(s)$	fator de espalhamento atômico
c	constante cinética da reação
N	número total de átomos em uma nanopartícula
E	energia total de uma nanopartícula
e	energia por átomo
u	inverso da raiz cúbica do número de átomos

1

Introdução

1.1 Nanopartículas metálicas coloidais

Nos últimos anos, materiais nanoestruturados têm atraído um crescente interesse devido às suas propriedades únicas que diferem dos materiais massivos e ao seu potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias.

No regime nanométrico, é bem conhecido que as propriedades físicas e químicas dos metais (magnéticas, ópticas, catalíticas e de transporte) dependem fortemente da morfologia, isto é, do tamanho e forma. Enquanto os efeitos de tamanho foram intensivamente estudados nas últimas décadas, a dependência com a forma passou a ser explorada apenas recentemente, devido à dificuldade intrínseca de produzir nanoestruturas com formas bem definidas e em grandes quantidades. No entanto, nos últimos anos, o aprimoramento de métodos de produção, em especial a síntese coloidal de nanopartículas, propiciou a produção de amostras de alta qualidade, motivando o estudo experimental sistemático dos efeitos de forma e o desenvolvimento de novas aplicações^{1, 2}.

Particularmente, nanopartículas anisotrópicas de metais nobres (ouro e prata) vêm recebendo muita atenção devido às novas aplicações científicas e tecnológicas explorando

suas propriedades ópticas^{1, 3, 4}. Em geral, essas aplicações baseiam-se em três características fundamentais da resposta óptica de nanoestruturas metálicas: a alta sensibilidade a mudanças na vizinhança química local, a localização dos campos eletromagnéticos da radiação incidente abaixo do limite de difração e a subsequente geração de campos próximos de altas intensidades. A alta sensibilidade a mudanças na vizinhança química tem sido utilizada para construir sensores de gases⁵ ou moléculas em solução⁶ de alto desempenho, com baixíssimos limites de detecção⁷. Além disso, o recobrimento das partículas por receptores moleculares tem permitido a fabricação de sensores específicos para diferentes biomoléculas (proteínas e DNA)⁸ ou mesmo bactérias e vírus⁹, com desempenho superior aos métodos de detecção tradicionais (maior velocidade e menor quantidade de amostra necessária). Os efeitos de localização têm sido explorados, por exemplo, para desenvolver guias de onda¹⁰ e outros dispositivos ópticos em escala nanométrica¹¹. A manipulação da luz abaixo do limite de difração por meio de nanoestruturas metálicas tem se consolidado como uma nova área denominada plasmônica¹². Uma das grandes perspectivas da plasmônica é a integração de componentes fotônicos nanométricos com as fontes de radiação macroscópicas convencionais e também a atuação como interface entre dispositivos fotônicos e eletrônicos¹³. Por último, altas intensidades dos campos próximos têm sido exploradas na intensificação de fenômenos ópticos que geram sinais pouco intensos como o efeito Raman¹⁴, fluorescência de moléculas¹⁵, a geração de segundo harmônico¹⁶ e o efeito Kerr magneto-óptico¹⁷. As altas intensificações permitiram recentemente a obtenção de espectros Raman e de fluorescência de moléculas individuais depositadas na superfície de nanopartículas¹⁸.

Por outro lado, as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas têm sido recentemente exploradas como uma ferramenta para controlar o tamanho e forma das partículas produzidas por síntese coloidal. O uso de métodos fotoquímicos tem permitido a produção de nanoprismas triangulares de prata em grandes quantidades e com o tamanho controlado pelo comprimento de onda da radiação incidente¹⁹.

O primeiro trabalho explorando a síntese fotoquímica para produzir nanoprismas de prata foi realizado em 2001 pelo grupo de C. Mirkin²⁰. Nesse caso, nanopartículas esféricas de prata de 8 nm de diâmetro foram irradiadas por luz branca por cerca de 72 hs. Ao final

da irradiação, foram observados nanoprismas triangulares com aproximadamente 10 nm de espessura e 70 nm de tamanho lateral, todos eles monocristais com estrutura fcc. Esse trabalho atraiu grande atenção da comunidade científica que trabalhava com aplicações ópticas de nanopartículas metálicas devido ao potencial desta morfologia não usual em processos de intensificação, associado a efeitos de concentração de campos nas pontas dos nanoprismas. Além disso, a intrigante transformação de esferas em prismas triangulares monocristalinos não bem compreendida associada ao método simples de preparação, atraiu o interesse de diversos grupos que trabalhavam com síntese coloidal. Desde então, diversos resultados sobre o controle morfológico nesse sistema foram obtidos e alguns modelos de crescimento foram propostos. Entretanto, várias questões relativas ao papel da luz nesse processo, o controle de tamanho e, principalmente, a origem do crescimento anisotrópico ainda ficaram em aberto e requerem estudos mais aprofundados tanto experimentais quanto teóricos.

1.2 Objetivos do Trabalho

Os objetivos gerais deste trabalho consistiram na obtenção de nanoprismas triangulares de prata por métodos coloidais e identificação dos principais processos envolvidos no mecanismo de crescimento anisotrópico, através da correlação de informações morfológicas, estruturais e cinéticas. Além disso, estudos das propriedades ópticas de nanopartículas metálicas foram realizados, particularmente a excitação de plásmons de superfície, sua dependência com a morfologia e, principalmente, influência no processo de crescimento anisotrópico. Efeitos de intensificação de medidas de espectroscopia Raman em moléculas depositadas na superfície de nanopartículas anisotrópicas também foram abordados.

1.3 Organização da Tese

Esta tese é constituída por sete capítulos, divididos em duas partes. A primeira parte (capítulos 1 a 4) compreende conceitos básicos sobre a formação, crescimento e propriedades ópticas de nanopartículas metálicas coloidais, juntamente com uma revisão

bibliográfica e uma descrição dos métodos experimentais de produção e caracterização utilizados neste trabalho. No capítulo 1, é feita uma breve introdução aos sistemas nanoestruturados com ênfase em nanopartículas metálicas coloidais, destacando sua relevância em alguns desenvolvimentos científicos e tecnológicos recentes explorando suas propriedades ópticas. No capítulo 2 são discutidos alguns aspectos envolvidos na formação e crescimento de nanopartículas coloidais bem como no controle de forma. O capítulo 3 compreende uma revisão sobre as propriedades ópticas de nanoestruturas metálicas. As principais características da resposta óptica de metais na escala nanométrica são revisadas, enfatizando efeitos de tamanho e a dependência com a forma. Além disso, destaca-se a relação das propriedades ópticas com a intensificação do espalhamento Raman de moléculas em superfícies metálicas nanoestruturadas. No capítulo 4, os procedimentos de síntese coloidal são descritos em maiores detalhes. Os princípios básicos das técnicas de caracterização utilizadas são brevemente revisados com especial atenção às peculiaridades e aproximações específicas ao estudo de nanopartículas coloidais. Na última seção, são descritos brevemente os fundamentos dos cálculos atomísticos realizados, bem como as aproximações associadas.

A segunda parte (capítulos 5 a 7) compreende os principais resultados científicos decorrentes desse trabalho sobre os mecanismos de crescimento anisotrópico de nanoprismas de prata e sua aplicação em medidas ópticas. No Capítulo 5, são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos relativos à formação e crescimento de nanoprismas triangulares de prata produzidos por métodos fotoquímicos. Aspectos da síntese fotoquímica, como a evolução morfológica, a cinética da reação e a estrutura cristalina dos nanoprismas de prata são abordados pela associação de diversas técnicas experimentais e correlacionados com modelos propostos na literatura. As sólidas evidências experimentais obtidas são utilizadas na formulação de um modelo fenomenológico único para explicar a formação das nanopartículas anisotrópicas bem como seu crescimento, baseado na influência dos defeitos cristalográficos e na excitação de plásmos de superfície. Além disso, são apresentados os resultados de cálculos atomísticos para nanopartículas de diferentes formas e tamanhos que indicam que a energética pode ser um fator adicional impulsionando o crescimento anisotrópico. No

capítulo 6, são descritos as aplicações ópticas dos nanoprismas de prata em medidas de espectroscopia Raman de moléculas. Particularmente, os efeitos de tamanho na intensificação são abordados e correlacionados com as propriedades ópticas das nanopartículas. Finalmente, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões gerais da tese, enfatizando a contribuição científica do trabalho na melhor compreensão dos mecanismos de crescimento anisotrópico e intensificação Raman, através da obtenção de evidências experimentais sólidas associadas a modelos da literatura. Por fim, são discutidas as possíveis extensões desse trabalho e aplicações em outras áreas.

Nos apêndices, são apresentados alguns dados e informações complementares. São descritos também alguns trabalhos realizados em colaboração com outros grupos, aplicando as métodos de caracterização desenvolvidas nesse trabalho em sistemas nanoestruturados cujos materiais ou motivação científica principal não estão diretamente relacionados ao tópico principal desta tese.

2

Síntese de nanopartículas

Neste capítulo, são apresentados e discutidos alguns aspectos gerais relacionados à síntese coloidal, que foi o método escolhido para a preparação de amostras nesse trabalho. Uma breve revisão da literatura é apresentada, destacando os processos de formação e crescimento e, principalmente, os avanços recentes na compreensão do controle de forma que é o tema central dessa tese. As informações aqui apresentadas são retomadas no capítulo 5 em conjunto com a discussão das observações experimentais sobre os mecanismos de crescimento de nanoprismas triangulares de prata.

2.1 Nanopartículas metálicas coloidais

Síntese coloidal

Na síntese coloidal, ou síntese química, as nanopartículas metálicas são produzidas por uma reação química que ocorre em fase líquida. A síntese coloidal de nanopartículas metálicas já é conhecida há dezenas de anos, sendo que a primeira síntese documentada foi realizada em meados do século XIX por Faraday²¹. Nestes 150 anos desde os primeiros trabalhos, foi desenvolvido um amplo conjunto de métodos para a produção de nanopartículas coloidais. Porém, foi apenas nos últimos 30 anos, que os aprimoramentos dos modernos métodos sintéticos e das técnicas de caracterização possibilitaram a obtenção de amostras de nanopartículas de diferentes materiais com alta qualidade e controle fino sobre suas características, tais como composição química, tamanhos (1 nm – 100 nm) e principalmente formas (prismas, bastões, cubos, cilindros, discos e etc.)²²⁻⁴⁰.

A síntese coloidal é um método extremamente versátil, de custo relativamente baixo comparado a outros métodos de produção de nanoestruturas metálicas (litografia de elétrons, crescimento epitaxial) e que pode, a princípio, ser adaptado para produção em larga escala. Uma das grandes vantagens da produção de nanopartículas em fase líquida é o controle das propriedades individuais e a possibilidade de manipulação pós-síntese, como a deposição controlada sobre uma superfície ou a formação de arranjos ordenados, nos quais efeitos coletivos originados na interação entre as nanopartículas podem ser estudados detalhadamente⁴¹.

Hoje em dia, há na literatura diversos métodos para sintetizar nanopartículas em fase líquida. Apesar de cada método possuir características específicas, a síntese coloidal, de uma maneira geral, baseia-se em quatro componentes: meio, precursor, agente redutor e estabilizante. O meio é a fase líquida onde a reação química irá ocorrer. O precursor é o composto químico que irá fornecer o material para formar as partículas. No caso de nanopartículas metálicas, em geral, utiliza-se um sal do metal. Nesse caso, é necessária a utilização de um agente redutor para reduzir o íon transformando-o na espécie metálica. Os agentes redutores podem ser compostos químicos que fornecem elétrons por meio de uma reação química diretamente ou sob efeito de algum agente externo, que pode ser luz,

temperatura ou mesmo raios gama. O estabilizante, também conhecido como ligante, é uma molécula que recobre a superfície das nanopartículas, mantendo-as afastadas umas das outras e dispersas no meio.

Estabilidade das nanopartículas em solução

A estabilidade de soluções coloidais depende intimamente da natureza e magnitude da interação entre as partículas constituintes e com o meio. Basicamente, existem dois mecanismos de estabilização de nanopartículas coloidais: a estabilização eletrostática, na qual as nanopartículas se repelem devido à presença de moléculas carregadas na superfície e a estabilização estérica, na qual a presença de moléculas de cadeias longas ou polímeros impede a aproximação das nanopartículas. A primeira teoria para explicar a estabilidade de partículas coloidais carregadas, proposta por Landau⁴², baseia-se nas mudanças de energia quando duas partículas se aproximam uma das outras através de um potencial efetivo construído pelos potenciais de atração de van der Waals (curto alcance) e a repulsão eletrostática (longo alcance) em função da distância entre as partículas. Todas as nanopartículas estudadas neste trabalho são estabilizadas eletrostaticamente.

Formação e crescimento

O mecanismo de formação e crescimento das nanopartículas coloidais varia de acordo com o sistema específico e para alguns casos ainda há ampla discussão na literatura. Porém, para parte considerável dos sistemas, a formação de nanopartículas pode ser explicada pelo mecanismo de nucleação e crescimento demonstrado experimentalmente por La Mer^{43, 44}.

Nesse mecanismo, quando a concentração de monômeros em solução (átomos, íons ou complexos moleculares que irão formar a nanopartícula) ultrapassa certo limite, conhecido como concentração crítica de nucleação, flutuações estatísticas levam a formação de pequenos aglomerados de átomos denominados de núcleos ou sementes. Uma vez que ocorre a nucleação, a concentração dos monômeros disponíveis diminui, podendo ficar abaixo da concentração crítica de nucleação; a partir deste ponto ocorre somente o crescimento dos núcleos pré-formados pela incorporação dos monômeros, denominando-se

essa fase de etapa de crescimento. Em alguns casos, após essa etapa, quando a concentração de monômeros torna-se menor que o valor crítico de crescimento, pode ocorrer também o processo de *Ostwald ripening* que promove a dissolução das partículas menores e crescimento das maiores, ou mesmo o crescimento por incorporação de outros núcleos (aglomeração e coalescência).

O tamanho médio final das nanopartículas pode ser controlado pelo ligante. Além de sua importante função na estabilização, o ligante também pode ser utilizado para controlar o tamanho médio das nanopartículas. Através da variação da razão entre as quantidades de precursor e ligante, pode-se obter nanopartículas de diferentes tamanhos. Isso está intimamente relacionado com a relação superfície-volume. Para altas quantidades de ligante (superfície) em relação ao precursor (volume), a área superficial total que pode ser estabilizada é alta, sendo que são formadas muitas nanopartículas pequenas. Por outro lado, se há pouco ligante disponível em relação ao precursor, a área total estabilizada será menor e, portanto, serão formadas menos nanopartículas de maior tamanho. Dessa forma quanto maior a razão molar precursor-ligante, menor o tamanho médio das nanopartículas. Outro fator que influencia o tamanho das partículas é a magnitude da interação entre o ligante e metal. Ligantes que interagem fortemente tendem a formar partículas menores, pois dificultam a incorporação de monômeros ou mesmo os processos de dissolução e aglomeração das partículas.

O controle da distribuição de tamanhos depende da separação temporal das etapas de nucleação e crescimento. Desta forma, os núcleos crescem sem que haja a formação simultânea de outros núcleos. Experimentalmente, a separação das etapas de nucleação e crescimento não é trivial e envolve a escolha correta dos reagentes e do procedimento de síntese mais adequado. A homogeneidade da nucleação também é importante para obtenção de nanopartículas com distribuição de tamanhos estreita. Por isso a síntese coloidal é realizada sob agitação da solução para minimizar gradientes de concentração.

Tipicamente, uma redução rápida, com um agente redutor forte, sob agitação vigorosa leva a uma nucleação homogênea e, conseqüentemente, à produção de nanopartículas com uma distribuição de tamanha relativamente estreita. A largura da distribuição pode ser reduzida consideravelmente através de métodos pós-síntese, como

por exemplo, precipitação seletiva². Porém, na maioria dos casos, as nanopartículas assim produzidas são pequenas e o controle do tamanho médio é limitado (2-10 nm). Uma alternativa que vem sendo muito utilizada hoje em dia é a síntese mediada por sementes⁴⁵. Nesse método, nanopartículas pequenas previamente formadas (sementes) são adicionadas à solução inicial contendo o precursor e o ligante. Utiliza-se então um agente redutor fraco, incapaz de romper a barreira de nucleação, mas que irá promover o crescimento das nanopartículas iniciais. Essa abordagem também vem sendo amplamente utilizada para o controle de forma.

2.2 Controle de forma

A forma pode ser um parâmetro adicional para controlar as propriedades dos materiais em escala nanométrica. No entanto, produzir nanopartículas anisotrópicas de metais nobres de maneira controlada não é trivial. As morfologias mais comumente obtidas são aproximadamente isotrópicas variando de quase-esferas a partículas muito facetadas, como octaedros ou mesmo cubos. Porém recentemente, diversos trabalhos têm reportado a produção de nanopartículas anisotrópicas de prata e ouro com altas razões de aspecto, tanto alongadas (nanocilindros, nanobastões pentagonais e nanofios)^{23, 46-48}, quanto planares (nanodiscos e nanoprismas triangulares ou hexagonais)^{20, 49-51}. Para entender e controlar a formação destes tipos morfológicos é necessário identificar quais são os fatores que podem influenciar o crescimento anisotrópico

Termodinâmica e Estrutura Cristalina

Para nanopartículas livres (apenas metal em vácuo), um argumento termodinâmico de minimização de energia de superfície pode ser aplicado para explicar a formação de nanopartículas quase-esféricas, já que essa morfologia apresenta a menor área de superfície. Porém, é preciso levar em conta que os metais apresentam uma estrutura cristalina bem definida, o que torna a energia de superfície uma função da direção cristalográfica. Para metais fcc, as energias de superfície para facetas de baixos índices seguem a seqüência: $\Sigma_{111} < \Sigma_{100} < \Sigma_{110}$ ^{52, 53}. A origem física dessa seqüência é a diferença de densidade de átomos nessas superfícies.

Para formar nanopartículas pequenas (raio de curvatura grande) mantendo uma simetria esférica perfeita é preciso expor planos cristalinos de altos índices na superfície externa, o que resulta em um aumento substancial na energia de superfície. Assim, para nanopartículas pequenas, facetas tendem a se formar para aumentar a quantidade de planos de menores índices expostos na superfície externa. A forma de menor energia (ou de equilíbrio) que as nanopartículas irão assumir pode ser determinada pela construção de Wulf⁵³. Representando a energia de superfície como uma função da direção cristalográfica por vetores de módulo Σ_i , a forma de menor energia para um volume constante é dada pelo envelope interno formado pelas normais a estes vetores. Assim, a área de uma determinada faceta será inversamente proporcional à sua energia de superfície.

A superfície externa das formas de menor energia para metais fcc é constituída por uma combinação de facetas $\{111\}$ e $\{100\}$. A figura 1a apresenta as formas de equilíbrio para nanopartículas com diferentes razões $\Sigma_{100}/\Sigma_{111}$. Observa-se a transição entre um cubo, onde apenas facetas $\{100\}$ estão expostas e um octaedro que apresenta apenas facetas $\{111\}$. Para prata a razão de equilíbrio é de 1,15⁵⁴ e a forma de equilíbrio é um cubo-octaedro, com facetas hexagonais $\{111\}$ de maior área que as facetas quadrangulares $\{100\}$. É importante ressaltar que a construção de Wulf pode não fornecer a forma de equilíbrio para partículas muito pequenas ($< 3\text{nm}$), pois não considera as energias associadas a arestas e vértices que podem ser importantes⁵⁵.

Para atingir um recobrimento superficial apenas com facetas $\{111\}$ de menor energia, nanopartículas pequenas podem sofrer uma transição estrutural formando um decaedro ou um icosaedro (Figura 1c). Essas formas são compostas por um conjunto de tetraedros fcc distorcidos (5 para decaedros e 20 para icosaedros) conectados uns aos outros de forma especular através de planos de macla. Elas apresentam estruturas não-cristalográficas com um eixo de simetria 5 e grupos pontuais bem definidos, sendo comumente denominadas de MTP (do inglês *multiple twinned particles*).^{53, 56, 57}

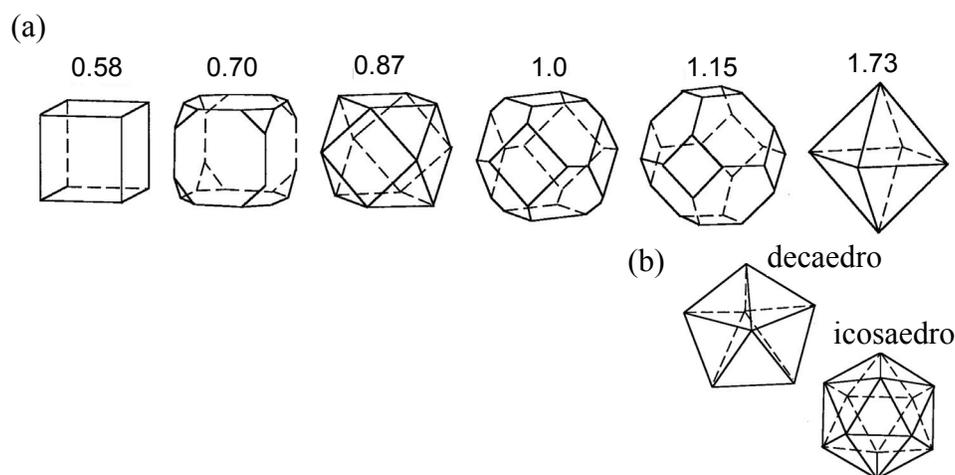


Figura 1. (a) Formas de equilíbrio para nanopartículas com diferentes razões entre energias de superfície para as facetas $\{100\}$ e $\{111\}$, $\Sigma_{100}/\Sigma_{111}$. (b) decaedro e icosaedro resultantes de estruturas não-cristalográficas⁵⁵.

Cinética e química da superfície

Embora a termodinâmica tenha um papel fundamental na determinação da forma de nanopartículas livres, a química de superfície e a cinética da reação são geralmente fatores críticos no caso de nanopartículas coloidais.

A cinética de uma reação de síntese coloidal pode ser dominada pela incorporação dos átomos à nanopartícula em formação. Neste caso, as taxas de crescimento em diferentes direções serão determinadas pela probabilidade de incorporação dos átomos nas diferentes facetas cristalinas. A morfologia final determinada pela cinética será dominada por facetas de crescimento mais lento.

Outro fator importante a se considerar é que nanopartículas coloidais em solução são estabilizadas por moléculas que revestem a sua superfície. É um fato bem estabelecido que a quimisorção de moléculas sobre superfícies metálicas têm um efeito dramático na energia de superfície. Isto foi demonstrado experimentalmente, por exemplo, para superfícies de platina usadas para a decomposição catalítica de amônia e oxidação de monóxido de carbono⁵⁸. Além disso, a interação do ligante com o metal pode ser diferente para os vários planos cristalinos, o que levaria a estabilização preferencial de algumas facetas. Esse efeito tem sido reportado no caso de sólidos semicondutores do grupo II-IV e

óxidos onde há grandes diferenças de carga de superfície entre as diferentes facetas. No caso de metais, essa interação diferenciada deve-se somente à diferença de densidade superficial de átomos nas diferentes facetas, sendo muito menos pronunciada. Desta forma, a presença do ligante pode alterar o balanço de energia entre diferentes facetas e influenciar termodinamicamente a morfologia da nanopartícula ou pode dificultar/favorecer a incorporação de átomos em diferentes facetas cristalinas alterando a cinética do crescimento.

Na literatura, a ligação preferencial de moléculas surfactantes (moléculas com regiões polares e apolares) em diferentes facetas no caso de metais tem sido mencionada para explicar o crescimento dos nanobastões e nanofios pentagonais⁴⁷. No caso dos nanocilindros de ouro obtidos tanto por meios eletroquímicos^{59, 60} quanto fotoquímicos⁶¹, foi observado que a razão de aspecto pode ser controlada pela adição de diferentes quantidades de íons prata. Liu et al.⁶² propõem que a deposição destes íons sobre a superfície das nanopartículas de ouro em formação causaria uma estabilização preferencial de facetas {110} e seria responsável pela formação deste tipo morfológico. No caso de nanopartículas planares de prata, Wiley et al.²⁸ sugerem que a estabilização preferencial de facetas {111} pelo ligante seja responsável pela formação de nanoprismas triangulares de prata.

Defeitos Cristalográficos

A presença de defeitos cristalográficos planares também pode ter um efeito importante no crescimento de estruturas anisotrópicas. Nos metais fcc, os defeitos planares, como planos de macla e falhas de empilhamento, ocorrem paralelos aos planos [111] e introduzem quinas e sulcos na superfície lateral das nanopartículas. No caso de partículas micrométricas de halletos de prata, muito estudadas na década de 70 e 80 devido à sua importância no processo fotográfico, simulações computacionais⁶³ e algumas observações experimentais indiretas⁶³⁻⁶⁷ indicaram que a presença de defeitos causa a formação de degraus e sub-degraus nas facetas laterais que perpetuam-se durante o crescimento. Estas regiões constituem sítios de maior coordenação, sendo preferenciais para a incorporação de novos átomos, favorecendo assim o crescimento anisotrópico.

Gai et al.⁶⁸ sugerem que a formação de nanobastões pentagonais de ouro ocorre através do crescimento em uma direção preferencial, devido aos defeitos cristalográficos presentes nas partículas MTP (decaedros) utilizadas como sementes. Para os nanofios pentagonais de prata, Willey et al.^{69, 70} demonstraram elegantemente esta influência dos defeitos através de um “*etching*” seletivo de sementes de prata defeituosas, o que inibiu o crescimento dos nanofios. No caso das nanopartículas planares, Germain et al.⁷¹ sugerem que a presença de falhas de empilhamento observada nos nanoprismas de prata esteja relacionada à formação deste tipo morfológico, recentemente, Lofton et al.⁷² e Elechiguerra et al.⁷³ propuseram a utilização do modelo dos haletos de prata para explicar o crescimento anisotrópico induzido por defeitos em diferentes sistemas. No entanto, em todos os casos, poucas evidências experimentais foram apresentadas para comprovar essas hipóteses.

2.3 A síntese fotoquímica

Como mencionado na seção 2.1, a radiação eletromagnética associada a determinadas moléculas, pode ser utilizada como promotor da redução do precursor na síntese coloidal de nanopartículas. Usualmente, utiliza-se radiação gama ou ultravioleta^{61, 74}, mas recentemente a luz visível tem sido empregada, fornecendo ótimos resultados.

A principal vantagem de métodos fotoquímicos em relação à síntese convencional, que utiliza apenas agentes redutores químicos, é que a velocidade da reação (redução do precursor e formação da partícula) pode ser facilmente controlada através da intensidade da radiação incidente. Isto permite estudos detalhados dos processos que ocorrem durante o crescimento das nanopartículas e em alguns casos, até mesmo durante a etapa de nucleação. Além disso, a síntese fotoquímica pode ser interrompida a qualquer momento, o que permite o estudo detalhado de estágios intermediários por técnicas de microscopia. Por exemplo, Belloni et al.⁷⁵ realizaram um estudo detalhado do processo de nucleação na síntese de nanopartículas de prata com redução por raios gama através de espectroscopia ultravioleta-visível e microscopia de tunelamento.

Nesse trabalho, particular atenção foi dada à síntese fotoquímica de nanoprismas triangulares de prata. Esta síntese consiste na irradiação com luz visível de uma solução contendo nanopartículas de prata esféricas, previamente formadas, um precursor de prata e

um estabilizante. A radiação incidente promove a redução do precursor e as nanopartículas esféricas agem como sementes para o crescimento dos nanoprismas triangulares.

O primeiro trabalho de impacto explorando métodos fotoquímicos para a síntese de nanoprismas foi realizado por Jin et al. em 2001²⁰. No método proposto, que ficou conhecido como *Conversão Fotoinduzida*, sementes de prata revestidas por citrato[§] (molécula contendo três grupos funcionais -COOH e um grupo -OH) em solução aquosa foram irradiadas por luz na região do ultravioleta-visível (branca) por longos períodos de tempo (72 hs tipicamente), levando à formação de nanoprismas triangulares. O mecanismo proposto baseou-se no crescimento do tipo *Ostwald ripening* induzido pela luz. Primeiramente, pequenos nanoprismas (5-10 nm) e partículas menores (2-4 nm) de prata são formados pela dissolução ou fragmentação das sementes iniciais (8 nm). Em seguida, os nanoprismas crescem, em detrimento das partículas esféricas pequenas que são digeridas, até um tamanho final de 100 nm e espessura de 16 nm. Em um trabalho posterior¹⁹, a dependência da síntese fotoquímica com o comprimento de onda da luz incidente foi explorada. Quando a solução de sementes foi irradiada com luz em diferentes comprimentos de onda, nanoprismas com uma distribuição bimodal foram obtidos. Um processo de aglomeração e coalescência ordenada pelas bordas, no qual quatro prismas pequenos se juntam para formar um prisma maior, foi proposto para explicar a distribuição bimodal (70 e 150 nm de tamanho e mesma espessura 9,8 nm), no entanto nenhum modelo foi proposto para explicar a formação dos primeiros prismas. Com o uso de irradiação com dois comprimentos de onda ao mesmo tempo, amostras com distribuição unimodal e controle de tamanho puderam ser obtidas (40-100 nm). Foi sugerido que a excitação de diferentes modos de ressonância de plásmon de superfície fosse o fator responsável pela seleção do tamanho e pelo caráter da distribuição.

Usando uma abordagem similar, em 2003, Sun et al.⁷⁶ explorou a síntese fotoquímica utilizando outras moléculas para estabilizar as sementes. Foi observado que o citrato é fundamental para a formação dos prismas. Mais tarde, este mesmo grupo obteve sucesso na preparação de nanoprismas triangulares de prata apenas pelo aquecimento, em

[§] Os compostos químicos são citados por siglas ao longo do texto. Nomenclaturas completas em inglês e fórmulas estruturais estão apresentadas na tabela A2, no apêndice A.

refluxo, de uma solução de nanopartículas esféricas. Porém também neste caso, a luz ambiente foi apontada como um fator decisivo para a formação dos prismas.

Explorando, ainda, este mesmo método, Callegari et al.⁷⁷, também em 2003, estudaram a dependência da síntese com comprimento de onda da radiação incidente, utilizando filtros para selecionar partes do espectro e observaram a formação de partículas de diferentes tamanhos e mesma espessura (7 nm). Eles propuseram um mecanismo de crescimento, no qual os prismas iniciais são formados pela agregação e coalescência de sementes esféricas e crescem, posteriormente, pela incorporação de outras partículas. Este modelo foi baseado em dados espectroscópicos e nas observações por microscopia nos instantes iniciais da irradiação de algumas sementes coalescidas e partículas disformes e, também, partículas com múltiplos defeitos (decaedros e icosaedros) ao final da reação. Mais recentemente, em 2006, Bastys et al.⁷⁸ estudaram a síntese fotoquímica utilizando diferentes diodos emissores de luz como fonte de radiação. O tamanho final dos nanoprismas (também bimodal) foi correlacionado com o comprimento de onda da radiação incidente, como nos outros estudos, porém nanoprismas maiores foram obtidos neste caso (110-240 nm de tamanho e 10,5 nm de espessura). Foi observada uma dependência do tempo de reação com a temperatura, porém sem alterações no tamanho ou forma das partículas em crescimento. Devido a esta dependência, o *ripening* foi descartado e um mecanismo extremamente similar ao previamente descrito foi proposto, com nanoprismas formados pela agregação inicial e posterior incorporação de outras partículas induzida pela luz incidente.

Utilizando um método de síntese diferente, Maillard et al.⁷⁹ propuseram um modelo de reação fotoquímica e crescimento anisotrópico baseado na excitação de plásmons de superfície. Este método, que ficou conhecido como *Crescimento Fotoquímico*, diferenciava-se do anterior pelo fato de que as sementes de prata, também revestidas por citrato, são irradiadas na presença de um excesso de íons de prata e citrato adicional. Neste caso, após a irradiação por apenas 90 min com um laser em 457 nm foi observado o crescimento de nanoprismas triangulares de pontas arredondadas e 38 nm de tamanho e 10,7 nm de espessura. O mecanismo proposto baseia-se na foto-oxidação catalítica do citrato, a transferência dos elétrons liberados para a semente e posterior redução dos íons de prata na

superfície das mesmas. A anisotropia é atribuída a inhomogeneidades no processo de deposição dos átomos de prata que induzem a formação de partículas ligeiramente elipsoidais (alongadas ou achatadas). Este crescimento anisotrópico causa a separação do pico de ressonância inicial em dois novos picos (longitudinal e transversal). Assumindo que a taxa de reação fotoquímica seja proporcional à absorção de luz, a forma que tiver maior seção de choque de extinção, considerando uma média orientacional (achatadas), passa a crescer mais rapidamente, sendo cineticamente favorecida.

Apesar dos esforços realizados para entender ambos os métodos, várias questões continuam em aberto, principalmente em relação ao mecanismo de crescimento e controle de tamanho, a origem do crescimento anisotrópico e a influência da luz no processo. Os modelos propostos para explicar o processo são controversos, baseados mais em suposições do que observações, e as evidências experimentais obtidas até o momento não são suficientes para comprovar ou descartar nenhum deles. Há também a questão da interpretação da evolução morfológica com medidas espectroscópicas que, em geral, não é unívoca. Assim, estudos mais detalhados e dados experimentais consistentes são necessários para compreender este sistema.

3

Propriedades Ópticas

Este capítulo compreende uma revisão sobre as propriedades ópticas de nanoestruturas metálicas. As principais características da resposta óptica de metais na escala nanométrica são apresentadas, enfatizando efeitos de tamanho e a dependência com a forma. Estes conhecimentos são aplicados no Capítulo 5, na interpretação das medidas ópticas realizadas para caracterizar a evolução morfológica da síntese fotoquímica e também na formulação de um modelo que explica o controle de tamanho dos nanoprismas nesta síntese. Além disso, discute-se a relação das propriedades ópticas com a intensificação do espalhamento Raman de moléculas em superfícies metálicas nanoestruturadas, que é abordada experimentalmente no Capítulo 6.

3.1 Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas

Uma característica marcante de nanopartículas coloidais de metais nobres é a forte coloração da solução. Enquanto soluções de nanopartículas esféricas de ouro variam do vermelho-vinho ao violeta quando as partículas constituintes aumentam de tamanho, soluções de prata apresentam uma variação do amarelo ao marrom. As cores das soluções coloidais tem sido objeto de interesse por séculos e a pesquisa científica remonta as investigações de Faraday²¹. Essas variações de coloração devem-se a extinção da luz incidente (absorção e/ou espalhamento) em faixas de comprimentos de onda específicas, que dependem fortemente do tamanho, forma, e vizinhança química das nanopartículas.

Hoje em dia, esse comportamento distinto tem sido explorado na marcação de células e DNA⁸⁰. Porém a aplicação das propriedades ópticas das nanopartículas metálicas não está restrita a coloração. Como mencionado anteriormente, os campos próximos tem sido explorados na intensificação de processos ópticos de baixa eficiência e no desenvolvimento da óptica em escala nanométrica.

As propriedades ópticas de nanopartículas e sua dependência com o tamanho e forma podem ser descritas por teorias baseadas na eletrodinâmica clássica, que datam do início do século passado, e também por modelos baseados em teorias quânticas⁸¹. Porém, na prática, a abordagem quântica é restrita apenas aos efeitos de tamanho para partículas muito pequenas (< 4 nm de diâmetro), como será discutido a seguir.

O problema geral da absorção e espalhamento de luz por uma única esfera de material arbitrário foi resolvido pela primeira vez, com um formalismo matemático rigoroso, por Mie em 1908⁸², dentro da eletrodinâmica clássica. Ele obteve uma solução das equações de Maxwell, recém publicadas na época, em coordenadas esféricas, aplicando uma expansão em multipolos dos campos elétricos e magnéticos incidentes e condições de contorno adequadas. Esta solução ficou conhecida como Teoria de Mie.

A teoria de Mie divide o problema da resposta óptica das nanopartículas em duas partes: a eletromagnética, que é tratada por “primeiros princípios” e a parte do material, que é abordada introduzindo uma função dielétrica externa, a qual pode ser obtida experimentalmente ou a partir de um modelo microscópico. A teoria de Mie é, portanto,

restrita por este caráter fenomenológico, não fornecendo informações sobre as propriedades microscópicas do material, tais como estados eletrônicos e movimento dos elétrons.

Foi apenas depois de aproximadamente 60 anos que as ressonâncias de Mie foram interpretadas seguindo o conceito moderno de excitações coletivas de diferentes ordens multipolares, os chamados plásmons⁸³. Nos modelos quânticos, as excitações coletivas surgem naturalmente e as propriedades ópticas resultantes concordam com as previsões das teorias clássicas no limite de tamanhos de 6 a 10 nm de diâmetro. No caso de nanopartículas metálicas, as excitações coletivas têm sido comumente denominadas de *plásmons de superfície*, ou mais especificamente de *plásmons de superfície localizados* (ou *de partículas*) para distinguir dos plásmons livres excitados em materiais massivos. Os picos nos espectros ópticos de nanopartículas metálicas são denominados de ressonâncias de plásmon de superfície (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*).

De uma maneira geral, podemos dividir a interação da luz com nanopartículas metálicas em dois regimes dependendo das escalas de tamanho envolvidas: 1) quando o diâmetro da nanopartícula é muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente, conhecido como regime quase-estático ou 2) o caso geral, quando o diâmetro é apenas menor ou da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda. Para a região óptica ($\lambda \sim 300-1100$ nm), o tamanho de corte entre estes dois regimes é aproximadamente 10 nm de diâmetro. Para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação entra-se no regime bem conhecido da óptica geométrica.

No caso geral, a dependência da posição dos picos de ressonância com o tamanho das nanopartículas é determinada pelas mudanças de fase da onda incidente no interior das nanopartículas (efeitos de retardo) que causam inhomogeneidades da polarização e excitações multipolares. Estes efeitos de tamanho ficaram conhecidos como *efeitos extrínsecos*, já que não dependem de características específicas do material. No caso quase-estático, podemos considerar que os campos elétrico e magnético sentidos pela nanopartícula apresentam uma fase espacialmente constante, porém dependente do tempo. Os efeitos de tamanho, neste caso, provêm de uma dependência da própria função

dielétrica com o tamanho e por isso são conhecidos por *efeitos intrínsecos*. Estes dois regimes e suas principais características estão representados na figura 2.

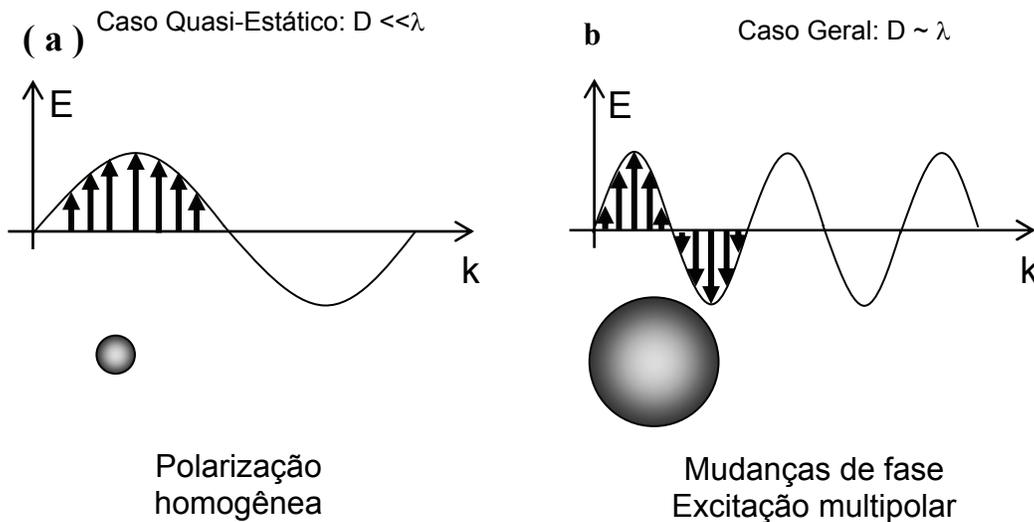


Figura 2. Representação dos dois regimes importantes para interação da luz com nanopartículas metálicas dependendo das escalas envolvidas.

Os efeitos de tamanho extrínsecos, que têm maior relevância nas aplicações ópticas recentes e principalmente os efeitos de forma que são o tópico de estudo deste trabalho são mais bem descritos através da eletrodinâmica clássica. As mudanças de fase e as condições de contorno que levam aos efeitos de forma são difíceis de serem tratados dentro de uma abordagem quântica. As teorias quânticas são mais apropriadas para descrever os efeitos intrínsecos embora também existam modelos clássicos para explicá-los. Assim, neste trabalho, maior atenção será dada a abordagem clássica, porém, vale destacar que ambas as abordagens descrevem o mesmo fenômeno físico.

A seguir é feita uma revisão dos principais conceitos e resultados que descrevem as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas dentro da eletrodinâmica clássica.

3.2 Resposta óptica de metais

Como mencionado anteriormente, a teoria de Mie depende das constantes dielétricas do metal e do meio dielétrico para descrever a resposta óptica das nanopartículas, assim o primeiro passo é estudar a interação da luz com os metais.

A resposta linear dos materiais a campos eletromagnéticos em frequências ópticas pode ser descrita pela função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$. Para alguns metais, como os alcalinos, $\varepsilon(\omega)$ é dominada por transições dentro da banda de condução enquanto que para outros metais contribuições relevantes vêm de transições inter-bandas. No caso dos metais nobres ouro e prata, ambos os fenômenos estão presentes.

Os elétrons d têm um efeito drástico nas funções dielétricas do ouro e prata. A frequência de plasma para a prata é reduzida em aproximadamente 5 eV em relação ao valor previsto no modelo de Drude-Sommerfeld. A figura 3 mostra as funções dielétricas complexas do ouro e prata determinadas experimentalmente para a região do espectro visível de 300 a 800 nm⁸⁴.

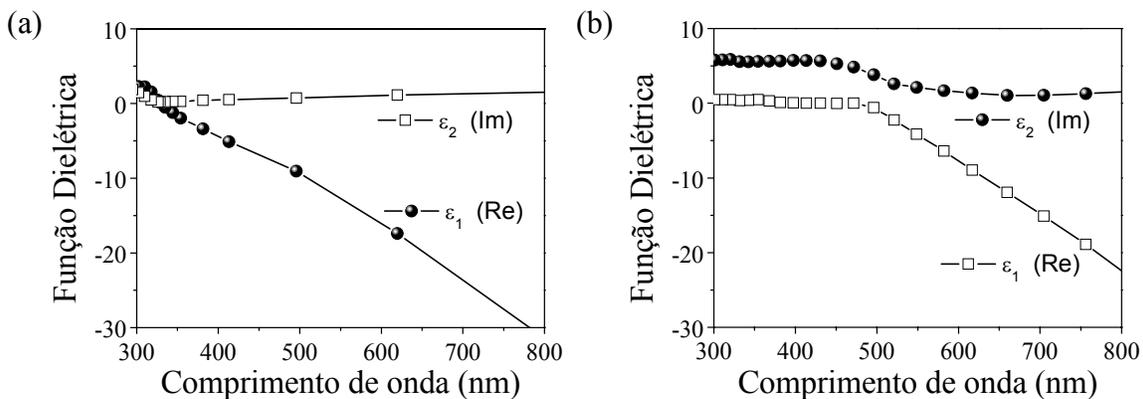


Figura 3. Funções dielétricas experimentais na região do espectro visível⁸⁴. (a) prata e (b) ouro. Em ambos os casos os círculos pretos representam a parte real da função dielétrica e os quadrados brancos, a parte imaginária.

3.3 Aproximação quase-estática

Usualmente as propriedades ópticas de nanopartículas coloidais são expressas em termos de espectros de extinção que descrevem a perda de intensidade de um feixe incidente devido à absorção ou espalhamento elástico, dada por:

$$\text{Ext} = \log (I_0/I) \quad (1)$$

sendo I_0 a intensidade da luz incidente e I a intensidade após amostra.

Porém, diversas grandezas redundantes são utilizadas na literatura para expressar medidas de extinção para dispersões coloidais. Algumas destas grandezas e suas definições são apresentadas na Tabela A1, no apêndice A. Particularmente os termos extinção e absorvância são utilizados indistintamente, pois, como será demonstrado a seguir, para nanopartículas abaixo de 30 nm, a seção de choque de espalhamento é pequena (ou desprezível) e os espectros de extinção são dominados pela absorção.

Uma seção de choque de extinção pode ser definida, de modo que, a intensidade resultante após a amostra pode ser expressa de acordo com a lei de Beer-Lambert por:

$$I(l) = I_0 e^{-C \sigma_{ext} l} \quad (2)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \quad (3)$$

sendo I_0 a intensidade incidente, I_{ext} a intensidade após a amostra, C o número de centros de espalhamento/absorção por unidade de volume (concentração), l a espessura da amostra (caminho óptico), σ_{ext} a seção de choque de extinção, σ_{abs} a seção de choque de absorção e σ_{esp} a seção de choque de espalhamento.

Antes de passarmos a teoria de Mie, que descreve dependência da seção de choque de extinção em termos das funções dielétricas do metal e do tamanho da nanopartícula, é interessante considerar o caso especial do regime quase-estático, para o qual temos a interação da luz com uma nanopartícula esférica de diâmetro muito menor que seu comprimento de onda. Neste caso, a posição das ressonâncias para partículas de diferentes materiais pode ser facilmente obtida através de um cálculo eletrostático simples.

Considere uma esfera metálica homogênea de raio R e constante dielétrica ϵ colocada em um meio dielétrico no qual existe um campo elétrico uniforme $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{z}$. Os campos elétricos dentro \mathbf{E}_1 e fora \mathbf{E}_2 da esfera podem ser obtidos pelos potenciais escalares

Φ_1 e Φ_2 que satisfazem a equação de Laplace $\nabla^2 \Phi = 0$ em todo espaço. Aplicando as condições de contorno na interface, obtém-se:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \left(\frac{-3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) E_0 r \cos \theta & r < R \\ \Phi_2 &= -E_0 r \cos \theta + R^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) E_0 \frac{\cos \theta}{r^2} & r > R\end{aligned}\quad (4)$$

sendo R o raio da partícula, E_0 a amplitude do campo elétrico incidente, ε constante dielétrica do metal, ε_m a constante dielétrica do meio e Φ os potenciais escalares

Se o potencial externo é comparado com o potencial produzido por um dipolo ideal

$$\Phi_d = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_m r^3} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\varepsilon_m r^2} \quad (5)$$

nota-se que o campo externo é uma superposição do campo aplicado com o campo produzido por um dipolo na origem, com momento de dipolo $\mathbf{p} = \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$, sendo α , uma polarizabilidade estática para a esfera, definida por:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_m R^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (6)$$

Esta solução pode ser estendida para partículas em campos elétricos oscilatórios no tempo $\mathbf{E}_0 = E_0 e^{-i\omega t} \hat{\mathbf{z}}$, porém com fase espacialmente constante. Assim o dipolo induzido e os campos elétricos interno e externo passam a ter uma dependência temporal. Nesta aproximação, ε é substituído por sua forma complexa e dependente da frequência $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ e ε_m é usualmente tomado como uma constante real no espectro visível. Desta forma, um comportamento ressonante torna-se possível para determinadas frequências. A polarizabilidade e o campo elétrico interno apresentam uma ressonância para frequências tais que:

$$\begin{aligned}|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| &= \text{Mínimo} \\ [\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega) &= \text{Mínimo}\end{aligned}\quad (7)$$

sendo ε_1 a parte real da função dielétrica do metal, ε_2 a parte imaginária.

Para os casos em que a parte imaginária da função dielétrica é pequena, a frequência de ressonância pode ser determinada pela relação:

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (8)$$

Utilizando a expressão de Drude-Sommerfeld⁸⁵ para a função dielétrica do metal, aproximada para frequências altas comparadas à constante de amortecimento ($\omega \gg \Gamma$)

$$\varepsilon(\omega) \approx \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) + i \left(\frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3}\right) \quad (9)$$

podemos obter um valor para a frequência de ressonância da partícula em função da

frequência de plasma do metal massivo, $\omega_p = \left(\frac{n_e q_e^2}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{1/2}$:

$$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (10)$$

sendo, n_e a densidade de elétrons, q_e e m_e a carga e massa de um elétron respectivamente

A frequência ω_1 é conhecida como a ressonância de plásmon de superfície para uma nanopartícula esférica.

A figura 4 apresenta dois espectros de extinção experimentais para nanopartículas de ouro de 12 e 42 nm de diâmetro. Pode-se observar que para as partículas menores, a posição da ressonância é bem descrita pela equação 10, marcada pelas linhas tracejadas no gráfico, enquanto que para as partículas maiores esta aproximação quase-estática não é boa.

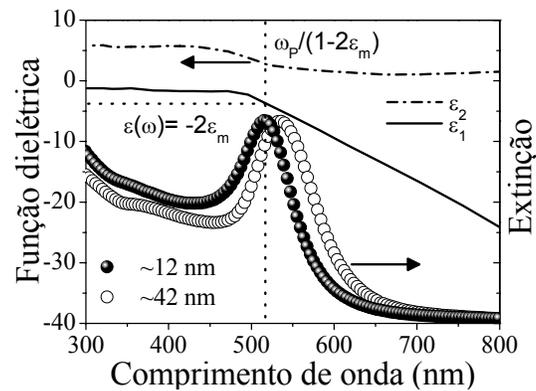


Figura 4. Parte real e parte imaginária da função dielétrica para o ouro e espectros de extinção experimentais para nanopartículas esféricas de 12 e 42 nm de diâmetro.

3.4 Efeitos de Tamanho

A discussão anterior, no regime quase-estático, serve como uma primeira aproximação para descrever a resposta óptica das nanopartículas, válida para partículas suficientemente pequenas (< 20 nm). Para obter a dependência das frequências de ressonâncias com o tamanho, e incluir efeitos de distribuição de tamanhos é necessário considerar as mudanças de fase, dentro de uma abordagem eletrodinâmica, conhecida como Teoria de Mie.

O objetivo dessa seção é descrever a seção de choque de extinção σ_{ext} em termos do tamanho da nanopartícula e das funções dielétricas do meio e do metal. Não será feita uma derivação detalhada, já que esta pode ser encontrada em livros e artigos⁸⁶. Apenas as equações de maior relevância para a compreensão do problema serão mencionadas. A notação utilizada segue o livro de Bohren e Huffman⁸⁷ e não o trabalho original de Mie⁸².

Seção de choque de extinção

A obtenção da seção de choque de extinção pode ser separada em algumas etapas descritas a seguir:

1) Definição dos campos eletromagnéticos em todo o espaço, dentro e fora da nanopartícula (incidente, interno e espalhado):

Região 1 : $r < R$ (nanopartícula)

Campos internos

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_1 \\ \mathbf{H}_1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Região 2 : $r > R$ (Meio externo)

Campos incidente e espalhado

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_2 \\ \mathbf{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{inc} \\ \mathbf{H}_{inc} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{esp} \\ \mathbf{H}_{esp} \end{pmatrix} \quad (12)$$

2) Aplicação das equações de Maxwell, obtendo equações de onda vetoriais para os campos elétrico $\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0$ e magnético $\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0$, sendo k o módulo do vetor de onda.

3) Construção funções vetoriais $\mathbf{M} = \nabla \times (rf(r))$ e $\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}$, de forma que as equações de onda vetoriais tornem-se uma equação escalar $\nabla^2 f + k^2 f = 0$. Resolução da equação em coordenadas esféricas, obtendo \mathbf{M} e \mathbf{N} em termos de harmônicos esféricos vetoriais (multipolos), com a dependência radial dada por funções de Bessel esféricas $z_n(kr)$. Por

$$\text{exemplo: } \mathbf{M}_{mn}^p = -\frac{m}{\sin\theta} \sin(m\varphi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \hat{\theta} - \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(kr) \hat{\varphi}$$

Sendo P_n^m polinômios de Legendre.

4) Expansão da onda plana incidente e dos campos internos e espalhados em termos dos harmônicos esféricos vetoriais (multipolos).

$$\mathbf{E}_{inc} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{ln}^i - i\mathbf{N}_{ln}^p) \quad (13)$$

$$\mathbf{E}_{esp} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ia_n \mathbf{N}_{ln}^p - b_n \mathbf{M}_{ln}^i) \quad (14)$$

5) Aplicação das condições de contorno na interface com as funções de Bessel adequadas para cada região para determinação dos coeficientes da expansão dos campos a_n e b_n através de um sistema de equações.

$$a_n = \frac{k_l \psi_n(k_l R) \psi'_n(kR) - k \psi_n(kR) \psi'_n(k_l R)}{k_l \psi_n(k_l R) \zeta'_n(kR) - k \zeta_n(kR) \psi'_n(k_l R)} \quad (15)$$

$$b_n = \frac{k \psi_n(k_l R) \psi'_n(kR) - k_l \psi_n(kR) \psi'_n(k_l R)}{k \psi_n(k_l R) \zeta'_n(kR) - k_l \zeta_n(kR) \psi'_n(k_l R)} \quad (16)$$

Sendo $\psi_n(x) = x j_n(x)$ e $\zeta_n(x) = x h_n(x)$ funções de Bessel–Ricatti cilíndricas, k e k_l os módulos dos vetores de onda no meio e na partícula respectivamente, dados por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0}} \quad (17)$$

$$k_l = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_0}} \quad (18).$$

6) Expressão a seção de choque de extinção em função dos campos, através do cálculo da potência retirada do feixe incidente utilizando o vetor de Poynting $\sigma_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_i}$, sendo a potência de extinção dada por:

$$P_{ext} = -\frac{I}{2} \int_A \text{Re}[(\mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{esp}^* + \mathbf{E}_{esp} \times \mathbf{H}_{inc}^*) \cdot \hat{r}] dA \quad (19)$$

7) Substituição dos campos na expressão anterior de forma a determinar a seção de choque de extinção e espalhamento em termos dos coeficientes a_n e b_n

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (20)$$

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2] \quad (21)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{esp} \quad (22)$$

Assim a resposta óptica das nanopartículas metálicas pode ser descrita por uma soma de ondas parciais. O índice do somatório indica a ordem da onda parcial descrita pelo harmônico esférico vetorial correspondente para o campo elétrico ou magnético e também refere-se a ordem da excitação multipolar na nanopartícula. Desta forma, $n=1$ corresponde a campos de dipolo, $n = 2$ quadrupolo, $n = 3$ octupolo e assim sucessivamente, com as respectivas excitações coletivas multipolares nas partículas.

Posição e forma das ressonâncias

Antes de usar a expressão da seção de choque de Mie para calcular alguns espectros para nanopartículas, é interessante fazer algumas aproximações e estudar seu comportamento geral.

Para $kR, |k_l| R \ll 1$, podemos fazer uma expansão em série das funções de Bessel esféricas. Após algumas manipulações obtemos que $a_n \sim (kR)^{2n+1}$ e $b_n \sim (kR)^{3n+1}$. Assim em ordem mais baixa, obtemos que:

$$\sigma_{ext} = 12 \pi k R^3 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (23)$$

Essa seção de choque de extinção é dominada pela contribuição da absorção dipolar. A seção de choque de espalhamento depende do quadrado dos coeficientes e torna-se desprezível nessa escala. Por exemplo, o modo dipolar torna-se proporcional a $\frac{(kR)^6}{k^2}$.

A equação 23 apresenta um pico de ressonância para frequências onde o denominador $[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)$ é mínimo. Esta condição de ressonância é a mesma que a obtida na seção anterior, no regime quase-estático.

No caso geral, pode-se demonstrar que o denominador dos coeficientes a_n vai a zero, no limite de kR pequeno, para $\left(\frac{k_l}{k}\right)^2 = \frac{n+1}{n}$, assim, utilizando as equações 15, 16 e 20, e as expressões do modelo de Drude, chegamos a uma expressão para a posição da ressonância para qualquer ordem multipolar

$$\omega_n = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{n+1}{n} \varepsilon_m}} \quad n = 1, 2, 3 \quad (24)$$

Dessa maneira, as posições das ressonâncias para diferentes metais podem ser obtidas pela frequência de plasma do respectivo metal.

A forma aproximada da curva de extinção dipolar na vizinhança da frequência de ressonância pode ser obtida inserindo as expressões aproximadas para as funções dielétricas do modelo de Drude⁸⁵ na equação da seção de choque (23) e aproximando $\omega \sim \omega_1$. Assim, na vizinhança da ressonância, a curva pode ser descrita por uma função Lorentziana

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma}{1 + 2\varepsilon_m} \right) \frac{1}{(\omega - \omega_1) + (\Gamma/2)} \quad (25)$$

sendo a largura da ressonância determinada pela constante de amortecimento fenomenológica do modelo de Drude, que se realciona a processos dissipativos na oscilação dos elétrons.

Cálculo de curvas de extinção para ouro e prata – efeitos de tamanho extrínsecos

A seguir serão apresentados alguns resultados do cálculo da seção de choque de extinção utilizando a Teoria de Mie. Como sistema modelo para analisar os efeitos de tamanho, foram escolhidas nanopartículas de prata.

Para obter as seções de choque é necessário calcular os coeficientes a_n e b_n por meio das funções cilíndricas de Bessel-Ricatti, o que pode ser feito através das relações de

recorrência. Estes cálculos foram implementados em um programa desenvolvido em *Mathematica* (versão 5.2, Wolfram Research Inc.). A figura 5 mostra o resultado destes cálculos para nanopartículas monodispersas de 10 a 100 nm. As funções dielétricas do metal, obtidas da literatura, são mostradas na figura 3 e a constante dielétrica do meio foi tomada como 1,77, equivalente a água.

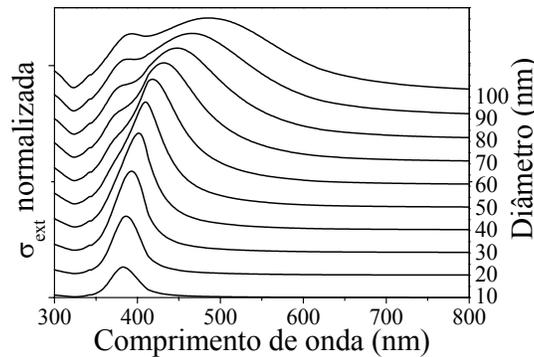


Figura 5. Seções de choque de extinção de Mie calculadas para partículas de prata com diâmetros de 10 a 100 nm.

Como pode ser observado na figura 5, para as nanopartículas de 10 nm o pico de ressonância está localizado em $\lambda_1 = 385$ nm e apresenta um perfil simétrico, aproximadamente lorentziano, sendo que não sofre deslocamento considerável para partículas de até 20 nm. Neste caso, contribuições multi-polares são desprezíveis e a extinção é dominada por absorção dipolar. Porém quando o diâmetro da partícula aumenta para 40 nm, observa-se um deslocamento de λ_1 de aproximadamente 18 nm, um alargamento e uma assimetria do pico na região de menores comprimentos de onda. Estes efeitos relacionam-se a influência das mudanças de fase e dos multipolos. Este exemplo mostra claramente a importância de um cálculo eletrodinâmico completo, mesmo para partículas com raio de apenas 5% do comprimento de onda, observamos mudanças não desprezíveis seção de choque de extinção.

Com o aumento do diâmetro há um deslocamento ainda maior, um alargamento do pico inicial e o aparecimento de um novo pico em torno de 365 nm, que se desloca até 382 nm para partícula de 100 nm. O novo pico relaciona-se ao modo quadrupolar, como mostrado na figura 6 que apresenta a seção de choque para nanopartículas de 100 nm decomposta em termos das contribuições de absorção e espalhamento e das componentes

multipolares. O alargamento drástico das curvas acima de 60 nm e a dominância da componente dipolar devem-se ao espalhamento que passa a dominar o espectro de extinção.

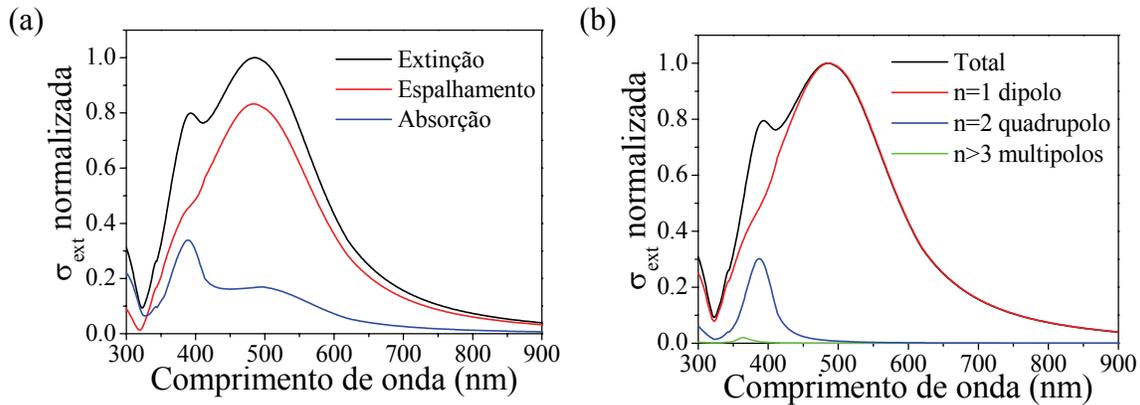


Figura 6. Seções de choque de extinção para nanopartículas esféricas de prata com 100 nm de diâmetro. (a) Decomposição em termos das seções de choque de espalhamento e absorção. (b) Decomposição em termos das contribuições multipolares.

Efeitos Intrínsecos

Cálculos da seção de choque de Mie para nanopartículas com diâmetros abaixo de 10 nm indicam que a posição e largura da ressonância não se alteram, como esperado pelas aproximações para $R \ll \lambda$. A descrição teórica dos efeitos de tamanho observados experimentalmente nessa escala é feita de duas formas na literatura⁸¹:

1) Para nanopartículas de 4-10 nm de diâmetro, impõe-se uma função dielétrica dependente do tamanho $\epsilon(\omega, R)$ para extrapolar a expressão da seção de choque aproximada (equação 23). Esta função dielétrica é calculada por meio de teorias clássicas ou quânticas.

2) Para nanopartículas abaixo de 4 nm, cálculos quânticos diretos são utilizados para obter a resposta óptica.

Um dos modelos clássicos para $\epsilon(\omega, R)$ baseia-se na limitação do livre caminho médio. No contexto da condutividade clássica, a constante de amortecimento fenomenológica do modelo de Drude-Sommerfeld para materiais massivos é dada por:

$$\Gamma = v_F / \ell \quad (26)$$

sendo v_F a velocidade de Fermi dos elétrons no metal e ℓ o livre caminho médio dos elétrons no metal.

Fisicamente, a constante de amortecimento descreve o espalhamento inelástico dos elétrons de condução por fônons, outros elétrons, impurezas e defeitos da estrutura cristalina. Usando valores conhecidos para a velocidade de Fermi e tempos de relaxação para a prata, obtém-se $\ell = 34$ nm. Assim, para nanopartículas com diâmetros abaixo deste valor, um fenômeno adicional de colisão dos elétrons com a superfície das nanopartículas torna-se importante. Existem diferentes modelos para descrever o espalhamento dos elétrons pela superfície, porém para todos obtém-se uma dependência linear do livre caminho médio efetivo com o raio da nanopartícula. Assim obtemos uma constante de amortecimento proporcional a $1/R$, $\Gamma(R) = c \frac{v_F}{R}$, sendo que a constante de proporcionalidade c é da ordem de 1 e depende da teoria utilizada. Esses efeitos de tamanho resultam em um aumento da magnitude da parte imaginária da função dielétrica do metal, que, conseqüentemente, torna-se dependentes do tamanho⁸¹.

O maior efeito nas curvas de extinção é o alargamento do pico de ressonância, à medida que as nanopartículas diminuem. O deslocamento do pico é pequeno e não observado experimentalmente, devido à presença de uma distribuição de tamanhos. A figura 7 mostra espectros de extinção experimentais normalizados para nanopartículas de ouro de aproximadamente 12 e 4 nm de diâmetro, onde o alargamento pode ser claramente observado.

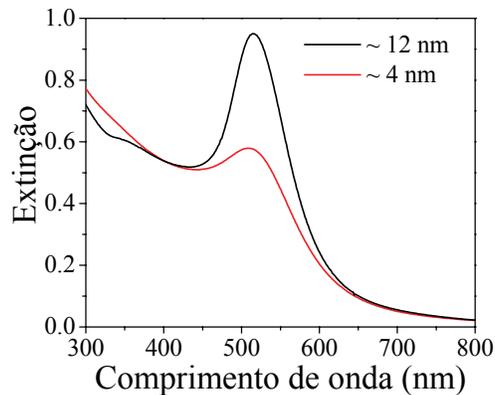


Figura 7. Espectros de extinção experimentais de nanopartículas de ouro em água de aproximadamente 4 e 12 nm, mostrando o alargamento do pico de ressonância com a redução do tamanho.

Os modelos quânticos para determinação de $\varepsilon(\omega, R)$ baseiam-se no fato de que presença das superfícies leva a determinação de autoestados discretos de energia devido ao confinamento. O ponto de partida de todos os modelos é o poço de potencial 3-D preenchido com elétrons livres e perturbado pelo campo elétrico externo, descrito por um potencial escalar em aproximação de dipolo. Este problema foi resolvido de várias maneiras⁸¹, por exemplo, através de teoria de resposta linear⁸⁸, obtendo expressões para a condutividade óptica em função do raio, a qual se relaciona com a parte imaginária da função dielétrica. Estas diferentes abordagens quânticas resultaram em uma dependência de $1/R$ da largura da ressonância em acordo com os resultados clássicos. De fato a dependência com $1/R$ parece ser um aspecto fundamental aparentemente determinado pela razão superfície-volume, o que varia de acordo com o modelo utilizado é a constante de proporcionalidade.

Sumário

A dependência da posição e a largura da ressonância de plásmon de superfície com o tamanho de nanopartículas metálicas foram descritas através de uma teoria fenomenológica baseada no eletromagnetismo clássico e nas funções dielétricas dos materiais massivos. Para nanopartículas maiores que 10 nm de diâmetro, a dependência com o tamanho (efeito extrínseco) é causada por efeitos eletrodinâmicos, relacionados à excitação de multipolos e interferências devido a mudanças de fase na polarização da

partícula. Para nanopartículas menores, há excitação dipolar e polarização homogênea e as variações na largura do pico de ressonância ocorrem devido a uma dependência com o tamanho das próprias funções dielétricas do metal (efeito intrínseco).

3.5 Nanopartículas anisotrópicas

Os efeitos de forma das nanopartículas são introduzidos nas teorias para determinação de seção de choque através das condições de contorno. Cálculos eletrodinâmicos são geralmente complicados para outras simetrias senão a esférica. Em geral, quanto menor o grau de simetria, mais complicados tornam-se os cálculos. Assim expressões analíticas para a seção de choque de extinção podem ser determinadas apenas para casos especiais como cubos, elipsóides e cilindros, para os quais as bordas da partícula coincidem as com superfícies do sistema de coordenadas, permitindo a separação de variáveis. Porém, muitas vezes as soluções são obtidas apenas em aproximação quase-estática.

Um caso especial importante é o caso dos esferóides, que são sólidos de revolução obtidos pela rotação de uma elipse. Se o eixo de revolução é tomado como o eixo maior da elipse (R_1), obtemos um esferóide alongado ou prolato com eixos $R_1 > R_2 = R_3$. Se o eixo menor é utilizado, obtemos um esferóide achatado ou oblato com $R_1 = R_2 > R_3$. Este caso pode ser resolvido analiticamente no regime quase-estático. Esta solução é importante, pois pode descrever qualitativamente, em primeira aproximação, a resposta óptica de nanobastões ou nanopartículas planares que têm sido sintetizadas em grandes quantidades e largamente utilizadas em diferentes aplicações.

O procedimento de cálculo é análogo ao realizado na seção 3.3 para partículas esféricas: solução da equação de Laplace, aplicação das condições de contorno na interface e determinação do momento de dipolo e polarizabilidade eletrostática. Neste caso, um sistema de coordenadas elipsoidais precisa ser utilizado para a aplicação adequada das condições de contorno, porém isto torna os cálculos mais complexos. Outro fato é que a orientação da nanopartícula em relação ao eixo de polarização do campo elétrico precisa ser especificada.

Gans⁸⁷ obteve uma solução promediada para todas as orientações das partículas em relação ao campo elétrico e determinou uma seção de choque de extinção em termos da razão de aspecto ($RA = R_1 / R_2$) e excentricidade ($e = \sqrt{1 - RA}$). A seção de choque de extinção é dada por:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{3} \frac{\varepsilon_m^{3/2} V_0}{\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j)^2 \varepsilon_2(\omega)}{\left(\varepsilon_1(\omega) + \frac{1 - P_j}{P_j} \varepsilon_m \right)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad j = R_1, R_2, R_3 \quad (27)$$

Os termos P_j conhecidos como fatores de despolarização, são fatores geométricos que dependem da excentricidade e razão de aspecto e determinam a polarizabilidade. Sua forma funcional é dada por:

$$P_{R1} = g^2(e) \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1-e}{1+e} \right) - 1 \right] \quad \text{para esferóides alongados} \quad (28)$$

$$P_{R1} = \frac{g(e)}{2e^2} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan(e) \right] - \frac{g^2(e)}{2} \quad \text{para esferóides achatados} \quad (29)$$

$$\text{sendo } g(e) = \left(\frac{1-e^2}{e^2} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad P_{R2} = P_{R3} = \frac{1 - P_{R1}}{2}$$

Como anteriormente, os zeros do denominador determinam as frequências de ressonâncias, conseqüentemente, obtemos duas ressonâncias sendo uma delas degenerada. As posições das ressonâncias são dadas por:

$$\omega_j = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{1 - P_j}{P_j} \varepsilon_m}} \quad (30)$$

Estas ressonâncias correspondem à polarização ao longo do eixo maior (longitudinal) ou ao longo do eixo menor (transversal) e encontram-se deslocadas para maiores comprimentos de onda ou menores comprimentos de onda respectivamente, em relação à ressonância de uma nanopartícula esférica. A figura 8a mostra a seção de choque de extinção calculada com equação 27, utilizando as funções dielétricas apresentadas na figura 3, para nanopartículas achatadas de prata com razão de aspecto 1,5. A seção de

choque está decomposta em termos das contribuições longitudinais e transversal. A figura 8b apresenta seções de choque de extinção para nanopartículas achatadas de diferentes razões de aspecto. Quando a razão de aspecto tende a 1, as curvas se aproximam do resultado para nanopartículas esféricas. Para razões de aspecto pouco maiores que 1, observa-se a separação do pico de ressonância em dois (longitudinal e transversal) que se deslocam a medida que a razão de aspecto aumenta. O pico longitudinal apresenta uma dependência mais forte do que o transversal, sendo aproximadamente linear. Esta linearidade está associada ao fato de que o termo geométrico $(1-P_j)/P_j$, na equação 27, ser aproximadamente linear com a razão de aspecto.

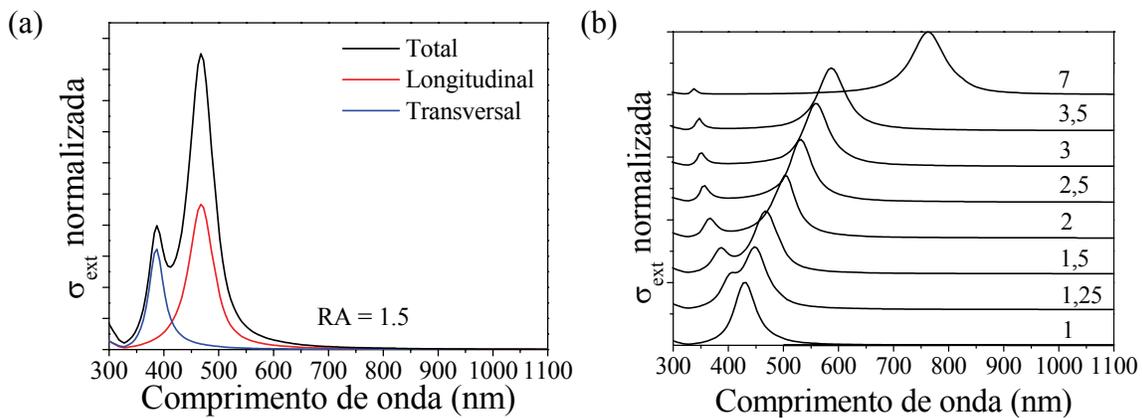


Figura 8. (a) Espectros de extinção para nanopartículas esferoidais de diferentes razões de aspecto. (b) Decomposição em modos longitudinais e transversais .

Para nanopartículas de forma arbitrária, a determinação da seção de choque de extinção requer a utilização de métodos numéricos. Nos últimos anos, diversos métodos numéricos tem sido introduzidos, sendo que cada um deles possui vantagens e desvantagens. Para partículas isoladas em um meio dielétrico, o método DDA (*discrete dipole approximation*) tem se mostrado extremamente promissor, como demonstrado pelos trabalhos de K. Kelly ⁸⁹. Nesse método, a partícula é representada por uma rede cúbica de N de elementos com polarizabilidade α_i . A polarização induzida em cada elemento é o resultado da interação com o campo local dado pela superposição do campo incidente com o campo gerado por todos os outros dipolos. Isto gera um sistema de $3N$ equações, cujas soluções determinam o vetor de polarização, a partir do qual as seções de choque ou

distribuições de campo podem ser obtidas. A aplicação deste método para o caso dos nanoprismas triangulares indicou a presença de componentes quadrupolares e uma forte dependência da posição da ressonância longitudinal com o arredondamento das pontas⁸⁹.

Sumário

Nessa seção, os efeitos de forma nas propriedades ópticas foram abordados, em uma aproximação que descreve as principais características da resposta óptica para nanopartículas achatadas ou alongadas. Os pontos principais observados foram que a quebra da simetria esférica introduz o aparecimento de dois picos de ressonância, sendo suas intensidades dependentes do volume das nanopartículas. No caso de nanopartículas de prata, a posição do pico longitudinal é mais sensível a mudanças morfológicas, deslocando-se para maiores comprimentos de onda para maiores razões de aspecto. Esses cálculos servirão como base para análise da evolução morfológica da síntese fotoquímica de nanoprismas de prata que foi acompanhada por medidas de extinção, bem como na correlação do crescimento dos nanoprismas com a excitação de plásmons de superfície, como será mostrado no Capítulo 5.

3.6 Campos Próximos e SERS

A teoria de Mie fornece seções de choque de extinção e espalhamento para campos eletromagnéticos distantes. A radiação em campo-distante consiste de uma superposição da onda plana incidente com ondas eletromagnéticas transversais que se propagam para longe da partícula. Em contraste, os campos elétricos nas proximidades de um condutor perfeito devem ser perpendiculares a sua superfície. Isto sugere que na região de campo próximo de uma esfera, as ondas eletromagnéticas tornam-se significativamente distorcidas em relação ao campo distante, incluindo componentes de campo radiais para satisfazer as condições de contorno.

De fato, a teoria de Mie pode fornecer os campos completos, incluindo a região de campo-próximo, porém a maioria dos autores concentra-se na região de campo-distante que é necessária para a determinação das curvas de extinção. A descrição em campos

distantes é adequada para experimentos ópticos usuais que utilizam detectores a grandes distâncias das partículas. Porém há vários fenômenos físicos que dependem especificamente dos campos-próximos. Por exemplo, a seção de choque de extinção (equação 20) foi deduzida baseando-se nos campos para apenas uma partícula e a resposta óptica é multiplicando-a pelo número de nanopartículas por volume inserindo-a na relação de Beer-Lambert. Porém, se as partículas estão muito próximas, esta abordagem não é válida, já que cada partícula sentirá o campo próximo da outra. Uma alternativa é considerar o campo incidente em cada nanopartícula como uma superposição do campo inicial com a soma dos campos próximos de todas as outras partículas

$$\mathbf{E}_{inc}^i = \mathbf{E}_{inc} + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}_{prox}^j$$
. Assim a resposta óptica vai depender fortemente da distribuição

espacial das partículas, sendo muito difícil de ser calculadas mesmo numericamente.

Seções de choque de campo próximo ou a razão entre a intensidade incidente e a intensidade do campo próximo podem ser obtidas analiticamente para partículas esféricas ou através de métodos numéricos para outras geometrias. K. Kelly⁸⁹ calculou a distribuição de intensidades de campo-próximo para nanopartículas esféricas e nanoprismas triangulares pelo método DDA. Ele observou que para as esferas, regiões de maiores intensidades ocorrem em dois pólos diametralmente opostos determinados pela polarização da radiação, com razões de intensidade da ordem de 30. Para os nanoprismas quando a polarização é longitudinal, maiores intensidades foram obtidas ao redor das pontas. A razão de intensidade máxima no caso dos nanoprismas foi de 80. Recentemente, medidas experimentais da distribuição de campo-próximo para nanopartículas individuais têm sido realizadas com o uso de microscópios de varredura ópticos em campo próximos⁹⁰⁻⁹². Uma aplicação importante dos campos próximos são os efeitos de intensificação no espalhamento Raman de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas, denominados por SERS (do inglês *Surface Enhanced Raman Scattering*). Estes efeitos já são conhecidos desde a década de 70 e vem sendo muito explorados desde então. A relação entre os campos próximos e SERS ficou clara, na década de 80, com medidas de espectroscopia Raman em moléculas adsorvidas na superfície de ilhas metálicas ou nanopartículas coloidais⁸¹.

A relação do efeito SERS com as propriedades ópticas de nanopartículas já foi explorada em diversos trabalhos utilizando a teoria de Mie para vários metais e também considerando efeitos tais como, forma, tamanho, aglomeração dentre outros^{14, 93-107}. No regime quase estático, uma estimativa do fator de intensificação para uma molécula depositada na superfície de uma nanopartículas esférica pode ser obtida negligenciando a diferenciação entre campos-próximos e campos distantes. A radiação Raman é emitida em um processo que envolve duas etapas: a excitação e a emissão da molécula, em ambos os casos o campo é intensificado devido ao comportamento ressonante dos campos na nanopartícula. O fator para cada caso é $\varepsilon_m(\omega_i)/[\varepsilon(\omega_i) + 2\varepsilon_m]$ sendo ω_i a frequência da luz incidente ou frequência da luz emitida.

Assim o fator de intensificação total da intensidade Raman espalhada é dado por⁸¹

$$FI = \left| \frac{E_{prox}(\omega_{inc}) E_{prox}(\omega_{Raman})}{E_{inc}(\omega_{inc}) E_{inc}(\omega_{Raman})} \right|^2 = \left| \frac{\varepsilon(\omega_{inc}) \varepsilon(\omega_{Raman})}{\varepsilon(\omega_{inc}) + 2\varepsilon_m \varepsilon(\omega_{Raman}) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (31)$$

Vemos que um comportamento ressonante da seção de choque obviamente se reflete no fator de intensificação.

É importante ressaltar que este resultado é apenas uma estimativa válida para partículas muito menores que o comprimento de onda da radiação. Como discutido anteriormente, a amplitude local e a direção dos campos-próximos elétricos dependem fortemente da morfologia e do tipo de excitação multipolar da nanopartícula. Assim, a posição e a orientação da molécula adsorvida em relação à direção de polarização são decisivas para o fator de intensificação. Como exemplo, Barber¹⁰⁸ calculou o fator de intensificação para nanopartículas esféricas de 50 nm e nanopartículas elipsoidais alongadas com dois eixos de 25 e um de 50 nm. Embora a partícula elipsoidal possua uma área superficial 2 vezes menor, o fator de intensificação promediado pela área é maior por um fator 12 e nas pontas chega a um máximo de 30. Isto mostra que partículas anisotrópicas, em particular aquelas com pontas, podem produzir fatores de intensificação maiores que nanopartículas esféricas.

4

Métodos

Nesse capítulo, são abordadas os métodos de produção e caracterização das amostras. Primeiramente, o procedimento de síntese fotoquímica utilizado para a produção de nanoprismas de prata é apresentado em detalhes. Em seguida, os princípios básicos das técnicas de caracterização utilizadas são brevemente revisados, descrevendo as peculiaridades e aproximações específicas do estudo de nanopartículas coloidais. Especial atenção é dada à descrição da instrumentação associada e também a preparação de amostras. Por fim, os fundamentos dos cálculos atomísticos realizados neste trabalho são brevemente descritos, destacando as aproximações envolvidas.

4.1 Síntese dos nanoprismas de prata

Este trabalho tem como base a síntese fotoquímica de nanoprismas triangulares de prata⁷⁹. Essa síntese é realizada em duas etapas. Primeiramente, nanopartículas esféricas estabilizadas com citrato são produzidas por síntese coloidal em água. Em seguida, estas nanopartículas previamente formadas são irradiadas com luz visível em solução aquosa na presença de excesso de citrato e íons de prata. A radiação incidente promove a redução do precursor e as nanopartículas esféricas agem como sementes para o crescimento dos nanoprismas triangulares. O mecanismo de reação fotoquímica proposto na literatura⁷⁹, porém ainda não comprovado, baseia-se na combinação de dois processos: 1) foto-oxidação do citrato na superfície das nanopartículas, que perde um grupo carboxílico (COO^-), gerando como produtos outra a molécula acetona-1,3-dicarboxilato, CO_2 e um elétron que é transferido para a nanopartícula. 2) redução dos íons de prata na superfície da nanopartícula sendo incorporados em sua estrutura, como mostrado abaixo

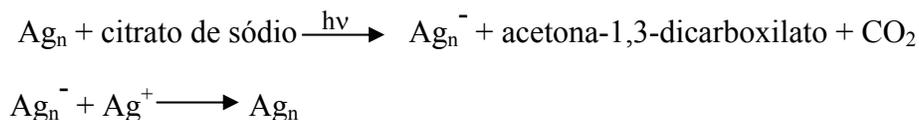


Figura 9. Mecanismo da reação fotoquímica na síntese de nanoprismas proposto por Maillard et al.⁷⁹. A radiação incidente é representada por $h\nu$, Ag_n representa uma nanopartícula de prata com n átomos

A seguir serão apresentados em detalhes os procedimentos para obtenção dos nanoprismas de prata

Síntese de nanopartículas esféricas

O método para síntese das nanopartículas esféricas foi adaptada da literatura¹⁹. Tipicamente, as nanopartículas são sintetizadas pela adição de 1 ml de borohidreto de sódio 50 mM a 0 °C (reduzidor) em 100 mL de água deionizada (meio) contendo nitrato de prata a 0,05 mM (precursor) e citrato a 0,3 mM (estabilizante) sob vigorosa agitação em um balão de 250 mL em um banho de gelo. Imediatamente após a adição do agente redutor, observa-se a mudança abrupta da coloração da solução de transparente para o

amarelo intenso, indicando a formação das nanopartículas. Após essa etapa, adiciona-se 0.5 mL de borohidreto de sódio 50 mM, gota a gota, por 15 min. Em seguida, adiciona-se 1 mL de BSPP (bis-(*p*-sulfonatophenyl)-phenylphosphine dipotassium) gota a gota por 2 min que age como um co-estabilizador. O uso da BSPP neste caso não é essencial, porém, leva a formação de nanopartículas melhor estabilizadas e com uma distribuição de tamanhos mais estreita. Toda a reação foi realizada na ausência de luz pelo recobrimento do balão de reação por papel alumínio.

Como será discutido no capítulo 5, foi observado que variações da quantidade de oxigênio dissolvido na água durante a síntese influenciam a estrutura cristalina das nanopartículas formadas. Para obter amostras de sementes com diferentes distribuições estruturais, a quantidade de oxigênio dissolvido foi reduzida pelo borbulhamento de nitrogênio em todas as soluções previamente, além da injeção de nitrogênio durante a síntese.

Para produzir sementes de ouro, o mesmo método foi empregado substituindo o precursor pelo ácido tetracloroáurico.

Síntese fotoquímica de nanoprismas

Para produzir os nanoprismas triangulares de prata, 0,1 mL de citrato 10 mM, 0,1 mL de nitrato de prata 5 mM e 0,2 mL de uma solução de nanopartículas esféricas previamente sintetizadas (sementes) foram adicionados a 1,6 mL de água deionizada. Essa solução foi então irradiada com luz visível em diferentes comprimentos de onda em um frasco de vidro recoberto por papel alumínio com uma abertura de entrada de 20 mm de diâmetro. Dependendo da radiação incidente, após alguns minutos observa-se a mudança da coloração da solução do amarelo para o laranja e então verde/azul.

A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de Xe de alta pressão com potência de 1000 W (Katos Analytical Instruments), acoplada a um par de lentes e diferentes filtros de interferência do tipo passa banda (Melless Griot visible 80 filter set), montados em uma mesa óptica. Foram utilizados filtros com uma banda passante de largura a meia altura de 80 nm e picos de transmitância de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 nm (medidos

experimentalmente). A intensidade de luz que chega à amostra foi controlada pela potência da fonte e os valores típicos utilizados foram de 100-300 mW/cm².

Para que os experimentos sejam bem sucedidos e reproduzíveis alguns cuidados devem ser tomados. Todas as vidrarias, agitadores magnéticos e pipetas devem ser previamente lavadas com ácido e enxaguadas abundantemente com água desmineralizada antes do uso na síntese. Além disso, as soluções dos reagentes devem ser preparadas imediatamente antes do uso em frascos o abrigo de luz.

4.2 Espectros de extinção

As medidas de extinção foram utilizadas para avaliar a qualidade das amostras sintetizadas, para acompanhar as transformações morfológicas durante a síntese dos nanoprismas de prata e também no processo de quantificação do número de nanoprismas presentes nas amostras aplicadas ao estudo de intensificação Raman de moléculas.

Os espectros de extinção foram medidos em um espectrofotômetro HP-Agilent modelo 8453. Nesse equipamento, um conjunto de duas lâmpadas (tungstênio e deutério) produz a radiação incidente com comprimentos de onda no faixa de 190 nm a 1100 nm, que é focalizada na amostra por um sistema óptico. Após passar pela amostra, a luz é coletada por um conjunto de lentes, decomposta por uma grade de difração e um detector linear do tipo “diode array” é utilizado para aquisição da intensidade transmitida. A detecção dispersiva faz com que o tempo de aquisição de um espectro completo seja muito curto (<1s), permitindo a realização de estudos cinéticos. A resolução espectral é de 1 nm sendo determinada basicamente pelo número de canais do detector.

A grandeza geralmente apresentada nesses espectros é a extinção que expressa a quantidade de radiação retirada do feixe incidente (por absorção e espalhamento) em função do comprimento de onda, quando este atravessa a amostra.

As medidas de extinção são utilizadas, rotineiramente, para verificar a qualidade das amostras logo após a síntese (presença de precipitação e aglomeração) e também para indicações qualitativas ou comparativas sobre a forma e tamanho das nanopartículas presente nas amostras. Porém, a obtenção de informações quantitativas absolutas por espectros de extinção é muito difícil, pois exige um conhecimento prévio detalhado da

distribuição morfológica presente na amostra e da determinação de coeficientes de extinção teóricos, que muitas vezes envolve cálculos numéricos sofisticados e que mesmo assim podem apresentar divergências com os valores experimentais. Apesar disso, a espectroscopia é uma ferramenta poderosa para caracterizar a evolução morfológica durante a síntese. Espectros de extinção podem ser obtidos em diferentes estágios da síntese, sendo que o crescimento e a aparecimento de novas formas podem ser monitorados em função do tempo. Além disso, informações sobre a cinética da reação podem ser obtidas através de curvas da extinção em determinado comprimento de onda (por exemplo, o pico de ressonância de plásmon) em função do tempo.

Para aquisição dos espectros, as soluções coloidais são colocadas em cubetas de quartzo (transparente na região espectral de interesse) com caminho óptico de 1 cm. Inicialmente, realiza-se uma medida apenas com o solvente da solução coloidal (denominada de branco), que será utilizada como I_0 , no cálculo da extinção. Posteriormente, mede-se a amostra, com a mesma cubeta utilizada para medir o branco, e determina-se o espectro de extinção. Alguns cuidados devem ser tomados para que bons espectros sejam obtidos, principalmente quando se deseja medir pequenas variações. Primeiramente, as faces de quartzo da cubeta devem ser cuidadosamente limpas com isopropanol. A cubeta deve estar bem fixa no suporte e a medida da amostra deve ser realizada na mesma cubeta (preferencialmente na mesma posição) em que o branco foi medido. Isso mantém o caminho óptico fixo, a incidência perpendicular da luz e ainda garante que pequenas variações de absorção do quartzo (devido a manchas ou imperfeições) não interfiram no espectro de extinção final obtido. Além disso, antes de realizar qualquer medida, deve-se retirar eventuais bolhas, principalmente na região do caminho óptico. Outra medida, importante e muitas vezes negligenciada é que a extinção medida seja menor que 1. Altos valores de extinção, implicam que as soluções apresentam uma alta concentração de nanopartículas, que podem interagir entre si por campos próximos (Capítulo 3) e invalida a aproximação de sistema não interagente (soma de intensidades) utilizada na fórmula de Beer-Lambert. Além disso, altos valores de extinção significam que uma baixa intensidade de luz chega ao detector, sendo que a medida é mais susceptível a ruídos eletrônicos, tornando-se imprecisa.

4.3 Potenciometria

Medidas potenciométricas foram realizadas para quantificar *insitu* a concentração de íons de prata em solução durante a síntese fotoquímica dos nanoprismas de prata.

As medidas foram realizadas utilizando uma célula convencional de dois eletrodos e um potenciostato Ecochemie Autolab modelo PGSTAT30. Um eletrodo de referência foi construído por um fio de prata imerso em uma solução eletrolítica (KNO_3 0.1M) que se encontra dentro de um tubo de teflon. O contato elétrico entre o eletrodo de referência e a solução de prata é mantido através de uma placa porosa de carbono. Para eletrodo de trabalho foi utilizado um modelo comercial BAS com disco de prata de área de $12,5 \text{ mm}^2$. Os dados foram coletados utilizando o programa de controle GPES EcoChemie Autolab no modo cronopotenciométrico de corrente zero.

As variações de concentração de prata em solução são medidas através das diferenças de potencial geradas entre os eletrodos de trabalho e de referência. A relação entre o potencial na solução e a concentração dos íons em solução é dada pela equação de Nernst, derivada termodinamicamente, através de considerações sobre a entropia e a energia livre de Gibbs do sistema:

$$V = V^{\circ} - \frac{\mathcal{R}T}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ag}^+)}{a(\text{Ag}^0)} \right) \quad (32)$$

Sendo \mathcal{R} a constante universal dos gases, T a temperatura, n o número de mols, F a constante de Faraday, $a(\text{Ag}^+)$ a atividade de íons de prata em solução, $a(\text{Ag}^0)$ a atividade de átomos de prata (definida como 1) e V° o potencial padrão. A atividade é uma correção à concentração introduzida devido à interação entre os íons.

Desta forma, a quantificação da concentração de íons de prata em uma solução pode ser obtida pelo potencial gerado em um eletrodo de prata metálica imerso na solução. Experimentalmente, mede-se a diferença de potencial entre o eletrodo de prata e um eletrodo de referência que é mantido a um potencial constante, de forma que o potencial V da equação 32 equivale a esta diferença. Para evitar o problema de correções para altas concentrações e também para excluir a influência de outros íons presentes na síntese de

nanopartículas de prata (sódio, citrato, nitrato) foi utilizada uma curva de calibração. Esta curva foi construída através de medidas de potencial em uma solução com as mesmas condições da síntese, adicionando-se quantidades conhecidas de íons de prata. Desta forma, as curvas de potencial em função do tempo medidas em tempo real durante as sínteses fotoquímicas foram convertidas em curvas de concentração em função do tempo. Estas medidas de potencial poderiam ter sido realizadas com um simples voltímetro, porém um potenciostato foi utilizado, devido a sua maior resistência (o que impede a passagem de corrente), menor relação sinal/ruído e sua interface com um computador. Para concentrações de íons prata abaixo de 10^{-6} mol/L, o ruído torna-se comparável às diferenças de potencial medidas e os valores de concentração tornam-se imprecisos. A implementação desse método de medida foi o trabalho do bolsista Eduard Westphal, participante do XV Programa de Bolsas de Verão do LNLS, com colaboração do doutor Hebert Winnischofer.

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Parte da caracterização morfológica e as análises estruturais de nanopartículas individuais foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio JEOL modelo JEM 3010 URP disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. Este microscópio é otimizado para estudos estruturais em resolução atômica consistindo de um canhão com filamento termo-iônico de LaB_6 de alto brilho, potencial de aceleração de 300 KV, lente objetiva (peça polar) com 1,7 Å de resolução pontual e aproximadamente 15° de inclinação da amostra, além de um sistema de detecção constituído por Câmera de TV com intensificador de imagem e uma câmera digital (CCD) para aquisição de imagens com 1024x1024 *pixels* de resolução.

As imagens de TEM são formadas por elétrons que atravessaram a amostra e, portanto, carregam informação de todo o volume atravessado, na forma de imagens que são projeções bidimensionais dos objetos presentes na amostra. O contraste observado nas imagens (diferença entre regiões claras e escuras) deve-se majoritariamente a três mecanismos. O primeiro é denominado contraste de massa-espessura e se deve ao fato da

seção de choque de espalhamento elástico depender do número atômico do átomo espalhador (proporcional a Z^2 , desprezando o efeito de blindagem nuclear). Assim regiões mais espessas ou de maior número atômico aparecem mais escuras. O segundo é o contraste de difração, causado por orientações cristalográficas ou por perturbações locais da estrutura cristalina do material tais como defeitos, deslocamentos ou campos de tensão. O terceiro tipo, denominado contraste de fase, é produzido pela modulação em fase do elétron (visto como onda) quando este atravessa o material. A transmissão de um elétron por um material cristalino fino pode ser caracterizada por uma função de modulação de fase dada pelo potencial cristalino projetado. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material orientado em um eixo de zona de baixo índice, o potencial projetado, e conseqüentemente a função de modulação de fase, torna-se uma função que varia abruptamente em escala atômica. Esta variação de fase abrupta é o fundamento da obtenção de imagens com contraste em resolução atômica. Em um material desorientado ou amorfo, as variações do potencial projetado são menores e o contraste é fraco. Este é o mecanismo de contraste dominante em imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM).

Um ponto crítico para que um experimento de TEM seja bem sucedido é a preparação de amostras. Cada sistema requer um método de preparação específico, sendo que é preciso muito cuidado para que não haja contaminação e modificações morfológicas ou estruturais induzidas pela preparação. Além disso, a região analisada deve ser representativa do material como um todo. No caso de nanopartículas coloidais, a preparação é relativamente simples já que a amostra está em fase líquida. Uma gota da solução coloidal é depositada sobre grades de cobre recobertas com um filme fino de carbono amorfo e o solvente é evaporado. No caso de soluções aquosas, a hidrofobicidade do filme associada à alta tensão superficial da água criam um menisco que se movimenta à medida que a gota evapora e causa a formação de aglomerados de partículas. Outro problema comum é o excesso de subprodutos da reação que ficam na grade formando contaminantes de carbono, que prejudicam a imagem, quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra. Estes dois efeitos podem ser minimizados pela posterior aplicação de uma gota de água sobre a grade por 30 s, que depois é cuidadosamente removida, por

capilaridade, com papel de filtro. É importante ressaltar que no caso de imagens de HRTEM a espessura (2-4 nm) e qualidade (limpeza e resistência) do filme de carbono devem ser bem controladas. Filmes espessos destroem a coerência entre os elétrons transmitidos prejudicando a formação da imagem. Por outro lado, filmes demasiadamente finos tornam-se frágeis rompendo-se ou vibrando devido ao efeito do feixe de elétrons, o que impossibilita a obtenção de boas imagens. No caso das nanopartículas de Ag revestidas por citrato, as grades preparadas devem ser protegidas da luz para evitar modificações morfológicas das nanopartículas depositadas.

Nesse trabalho, dados morfológicos quantitativos são obtidos por análises estatísticas das imagens, obtendo-se histogramas de distribuição de tamanhos. No caso das nanopartículas esféricas, seu diâmetro foi tomado como tamanho para a construção dos histogramas, enquanto no caso dos nanoprismas, o tamanho foi definido como a distância entre um vértice e o lado oposto (altura do triângulo).

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram utilizadas na caracterização morfológica das amostras de nanoprismas após a irradiação e também de estágios intermediários da síntese fotoquímica.

As análises de SEM foram realizadas em um microscópio JEOL modelo JSM 6330F disponível no LME LNLS. Este microscópio é otimizado para estudos morfológicos com resolução nanométrica consistindo de um canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, potencial de aceleração de 0,1-30 KV, lente objetiva com resolução nominal de 1,5 nm a 25 KV, um sistema de detecção constituído por detectores de elétrons secundários e retro-espalhados, além de aquisição de imagens digital com 1280x1024 *pixels* de resolução.

As imagens em SEM são formadas pela aquisição, a cada ponto da amostra, de um sinal secundário gerado pelo feixe de elétrons incidente, à medida que o mesmo é varrido sobre a região de interesse da amostra. Quando o feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra, os elétrons penetram no material e são espalhados dentro de um volume de

interação. As interações neste volume levam a subsequente emissão de outros elétrons que são utilizados para compor as imagens, por exemplo, elétrons de baixa energia (energia menor que 50 eV), denominados secundários. O sinal detectado a cada ponto é enviado a um computador formando um mapa bidimensional de intensidade que é convertido em uma escala de cinza para compor a imagem mostrada no monitor. A magnificação, neste caso, é obtida simplesmente pela relação entre a dimensão lateral da área varrida da amostra e a dimensão lateral equivalente na imagem formada. A resolução espacial depende do tamanho do feixe incidente, que é determinado pelo sistema de iluminação do microscópio. No entanto, em SEM a resolução é também limitada pelo volume de interação, que é a região da amostra que produz o sinal que irá compor a imagem. No caso de elétrons secundários, devido a sua baixa energia, o volume de escape é pequeno o que confere resolução nanométrica (2-3 nm).

Em geral, a preparação de amostras para SEM é mais simples do que em TEM, devido ao fato de que as amostras não precisam ser finas. O único problema são amostras isolantes, que tendem a acumular cargas quando expostas ao feixe de elétrons causando distorções e flutuações de contraste nas imagens. Mas isto pode ser resolvido pela metalização da amostra ou pela realização de imagens com feixes de baixa energia, que minimiza o efeito de carga. No caso das nanopartículas coloidais, a preparação foi realizada pela deposição em substratos de silício orientados na direção 111. Os substratos de silício foram escolhidos por apresentarem superfícies planas, possuírem protocolos de limpeza bem conhecidos e também devido à diferença de número atômico em relação ao ouro e prata, o que facilita a identificação e caracterização das nanopartículas.

Amostras depositadas sobre grades de TEM também podem ser usadas em um porta-amostras especial que permite a geração de imagens com elétrons espalhados que atravessam a amostra. Essa técnica, denominada campo escuro anular (ADF) permite a obtenção de imagens com melhor resolução (~ 1 nm), maior contraste entre as nanopartículas e o substrato e melhor definição das bordas.

O porta-amostras para as medidas de ADF, desenvolvido pelo grupo do Prof. Dr. Daniel Ugarte, consiste de um suporte de grafite onde a grade de carbono é fixada e uma base com um furo central para passagem do feixe transmitido e recobrimento de óxido de

magnésio, onde os elétrons espalhados pela amostra produzem outros elétrons secundários que são detectados e compõem as imagens.

4.6 Microscopia de força atômica

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas para caracterizar a espessura dos nanoprismas de prata sintetizados.

As imagens de AFM foram obtidas em um microscópio Digital Nanoscope IIIa disponível no Laboratório de Microscopia de Tunelamento e Força Atômica (MTA) do LNLS. Este equipamento opera em multi-modos, permitindo a aquisição de imagens nos modos contato intermitente, contato ou não-contato.

No modo de contato intermitente (utilizado neste trabalho), o cantilever oscila próximo à sua frequência de ressonância com amplitudes tipicamente de 20-100 nm. A ponta é então aproximada da superfície e o cantilever é varrido sobre a amostra pelo sistema piezoelétrico. Quando a ponta aproxima-se (ou afasta-se) da superfície seu movimento oscilatório é alterado devido à interação com a superfície. Esta alteração é detectada por um sistema óptico, que produz um sinal elétrico oscilatório. O sistema de controle então mantém uma amplitude de oscilação do cantilever fixa, mantendo o sinal oscilatório em um valor constante (RMS). Assim, para manter a amplitude fixa a cada ponto, isto é, manter a interação ponta-superfície constante, o sistema piezoelétrico precisa aproximar ou afastar a ponta, à medida que a mesma passa por depressões ou elevações ao varrer a amostra. O sinal piezoelétrico (x , y , z) é convertido em uma escala de contraste formando uma imagem que reflete a topografia da amostra. Ao contrário de TEM e SEM, imagens de AFM são tridimensionais, sendo usualmente, representadas em 2D com uma escala de contraste calibrada na dimensão vertical. A resolução lateral é determinada pela razão de aspecto da ponta (5-10 nm para a ponta utilizada), no entanto a resolução vertical é dada resposta do sistema piezo elétrico, sendo da ordem de alguns décimos de nanômetros.

A preparação de amostras para AFM é similar a SEM, com as nanopartículas depositadas sobre substratos de silício. Porém, no modo de contato intermitente, a ponta entra em contato com a superfície por uma pequena fração do período de oscilação através

da camada de líquido adsorvida, isto pode causar a movimentação das partículas durante a varredura ou mesmo que algumas fiquem grudadas na ponta. Para evitar isto, nesse trabalho, as nanopartículas foram fixadas nos substratos de silício através da sua funcionalização, isto é, deposição no silício de moléculas que interagem fortemente com as nanopartículas. Os procedimentos de funcionalização de superfícies são descritos na seção 4.9.

4.7 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X (XRD) apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando-se radiação síncrotron nas linhas XRD1, XRD2 e XPD do LNLS. A radiação síncrotron é produzida quando elétrons de alta energia (GeV) sofrem aceleração radial devido à ação de campos magnéticos. No anel de armazenamento do LNLS, a radiação é produzida quando o feixe passa por dipolos magnéticos que curvam a trajetória dos elétrons para manter uma órbita circular fechada. A radiação síncrotron, emitida em tangente a órbita do feixe de elétrons, é conduzida até a amostra pelas linhas de luz. As linhas de luz utilizadas para este trabalho são constituídas, de maneira geral, por um espelho, um monocromador de cristal duplo, além de um conjunto de fendas e atenuadores. Estes dispositivos ópticos são os responsáveis pelo controle do fluxo de fótons, tamanho do feixe, divergência e também pela seleção do comprimento de onda. As amostras e o detector de raios X são montados em um difratômetro automatizado que permite a detecção da radiação difratada em função do ângulo de espalhamento. O alto fluxo de fótons permite a aplicação da técnica para amostras com pequenos volumes ou com baixa eficiência de espalhamento de raios X, como as amostras de nanopartículas.

O perfil de um difratograma de pó de nanopartículas depende da estrutura cristalina das partículas presentes na amostra, mas também depende fortemente do tamanho e forma das mesmas. Devido ao tamanho reduzido das nanopartículas, apenas um número finito de planos contribui para cada pico de difração e a forma faz com que em algumas direções cristalográficas mais planos contribuam para o difratograma do que em outras. Isso causa um alargamento dos picos e alteração das intensidades relativas em relação aos materiais massivos. No caso de nanopartículas muito pequenas (< 4 nm de diâmetro), efeitos de

tamanho podem induzir aparecimentos de picos satélites e mesmo delocalização dos picos ordinários. Defeitos cristalográficos, como planos de macla e falhas de empilhamento, também influenciam fortemente o padrão de difração, pois modificam a simetria da estrutura cristalina destruindo a coerência entre alguns feixes difratados. Além disso, deve-se levar em consideração que em amostras reais de nanopartículas coloidais há sempre a presença de uma distribuição de tamanhos, formas e estruturas cristalinas. A presença de todos estes graus de liberdade intrínsecos dificulta muito a análise dos dados, pois a maioria dos métodos de análise, hoje existentes, não é capaz de extrair informações sobre as diferentes distribuições ao mesmo tempo. Mesmo a interpretação qualitativa das curvas não é direta.

Amostras para difração de pó em geometria de reflexão são tipicamente preparadas pela compactação do pó do material em um porta-amostras. Para medidas quantitativas, alguns cuidados precisam ser tomados para que a preparação da amostra leve a um pó estatisticamente perfeito (cristalitos distribuídos uniformemente e aleatoriamente) em quantidade suficiente para que a espessura do material depositado seja maior que o comprimento de penetração dos raios X na energia utilizada. Isto reduz drasticamente as alterações das intensidades relativas dos picos devido à orientação preferencial e variações do volume sondado em função do ângulo de espalhamento. No caso das amostras analisadas neste trabalho, a concentração de nanopartículas nas soluções aquosas é relativamente baixa, sendo que a obtenção de um pó de nanopartículas torna-se impossível. Desta forma, as amostras para as medidas de difração foram preparadas pela completa evaporação de uma solução de nanopartículas, previamente concentrada, sobre substratos de silício desorientados. Em alguns casos, para minimizar efeitos de acumulação de amostra nas bordas da gota, as soluções foram congeladas sobre o substrato e posteriormente sublimadas em vácuo. No caso das amostras de prata, devido à pequena espessura da camada de nanopartículas formada sobre o silício, todas as medidas foram realizadas em geometria de reflexão com incidência rasante. Assim, a profundidade sondada pela radiação incidente torna-se pequena e maximiza-se a razão entre o sinal da amostra e o da intensidade de fundo.

A análise qualitativa dos difratogramas de nanopartículas foi realizada com o auxílio de simulações computacionais utilizando a equação de Debye¹⁰⁹. Esta equação, da teoria cinemática de difração, calcula a distribuição angular de intensidade espalhada para uma distribuição uniforme de centros espalhadores aleatoriamente orientados em relação ao feixe de raios X incidente. O perfil produzido equivale a uma seção radial de um padrão de difração de Debye-Scherrer (pó). Para partículas com N átomos de um mesmo tipo, a equação de Debye pode ser escrita como:

$$I_N(s) = I_0 N f(s)^2 \left(1 + \frac{D}{N} \sum_{n \neq m}^N \frac{\sin(2\pi s x_{nm})}{2\pi s x_{nm}} \right) \quad (33)$$

onde I_0 é a intensidade incidente e I_N a intensidade espalhada por ângulo sólido na direção definida por $s = 2\sin\theta/\lambda$, sendo s o módulo do vetor de espalhamento, com θ igual a metade do ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda do raios X. x_{nm} é a distancia entre os átomos “n” e “m” da partícula. O fator de Debye Waller, D , expressa a atenuação devido a desordem estrutural e foi definido como 1 neste trabalho. O fator de espalhamento atômico $f(s)$ representa a contribuição individual de cada átomo ao difratograma e pode ser expresso, utilizando uma aproximação analítica, cujos coeficientes são tabelados¹¹⁰.

O cálculo dos padrões de difração e a geração dos modelos estruturais das partículas foram implementados em um programa de computador utilizando a linguagem C, em colaboração com o Prof. Dr. Varlei Rodrigues (IFGW-UNICAMP), há época pós doutorando do LME-LNLS. As estruturas fcc e hcp perfeitas ou defeituosas foram construídas pelo preenchimento do espaço com planos de empilhamento na configuração desejada, utilizando as distâncias interatômicas de materiais massivos. A morfologia final foi então obtida pela aplicação de vetores de corte que definem as dimensões das partículas. Os modelos de estruturas não-cristalográficas, decaedros e icosaedros (MTP), foram construídos pela adição de camadas completas de átomos usando as coordenadas atômicas indicadas por Flüeli.¹¹¹

4.8 Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para caracterizar a intensificação no sinal Raman de moléculas depositadas na superfície de nanoprismas de Ag. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) em colaboração com o grupo da Professora Márcia Temperini.

Nesse trabalho foram realizadas medidas com nanopartículas depositadas em substratos de silício ou em solução. Para as medidas de espectros Raman de moléculas na superfície de nanopartículas depositadas sobre silício, foi usado um espectrômetro dispersivo (ReninShaw MicroRaman modelo 3000) baseado em uma rede de difração de 1800 linhas/mm e detector do tipo CCD acoplado a um microscópio (Olympus BTH-2, objetiva 50x) com radiação excitante 632,8 nm (laser He-Ne). No caso das moléculas na superfície de nanopartículas em solução, foi utilizado um espectrômetro de alta resolução (Jobin-Yvon, U-1000) com duplo monocromador e detecção por fotomultiplicadora com radiações excitantes de 457,9; 488; 514,15; 530; 620; 647,1 e 676,6 nm utilizando lasers de Ar, Kr e um laser de corante (rodamina 6G).

A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico da radiação incidente devido ao acoplamento com graus de liberdade vibracionais do sistema, que são os fônons na matéria condensada ou níveis vibracionais em sistemas moleculares. O espalhamento Raman é um processo pouco eficiente (baixa seção de choque) que envolve a perda de energia de um fóton para o sistema (Stokes) ou ganho de energia do sistema (Anti-Stokes). Os espectros Raman são geralmente apresentados em função dos desvios da frequência da radiação espalhada em relação à radiação excitante. A informação dos modos vibracionais do sistema aparece na forma de picos que podem ser usados para a identificação de moléculas ou para medidas de temperatura e orientação cristalográfica na matéria condensada. Quando as moléculas de interesse estão depositadas na superfície de nanopartículas esféricas metálicas, o sinal Raman é intensificado devido aos campos próximos gerados pela excitação de plasmon de superfície no metal (SERS).

No caso das medidas em substratos, o cristal violeta foi utilizado como molécula sonda. O cristal violeta é uma molécula comumente utilizada em experimentos SERS por apresentar transições vibracionais bem separadas e possuir alta seção de choque de espalhamento Raman. As amostras foram preparadas pela imersão dos substratos de silício com os nanoprismas depositados (seção 4.9) em uma solução da molécula sonda, por 30 min, para garantir a adsorção das moléculas na superfície dos nanoprismas. Os substratos foram então enxaguados com água para remover as moléculas não adsorvidas e secados com N_2 . Em seguida, os espectros de SERS foram medidos na região de 1120 a 1240 cm^{-1} . Esta região foi escolhida por apresentar a banda mais intensa do cristal violeta. Para as medidas em solução, o cristal violeta foi adicionado à solução coloidal de forma a obter uma concentração final desejada e a medida foi realizada utilizando-se microscópio óptico em modo confocal para variar o volume investigado dependendo do tipo de experimento.

As medidas com os nanoprismas em solução foram realizadas utilizando a ANP (2-amino-5-nitropyridine) como molécula sonda. A ANP foi escolhida neste caso, devido à alta intensidade Raman espalhada e também por apresentar transições eletrônicas fora da região de interesse (500-700nm). A ANP foi adicionada às soluções de nanoprismas de diferentes tamanhos obtendo uma concentração final 10^{-4} mol/L. Além disso, foi adicionado benzeno (1%) para ser utilizado como um padrão interno de normalização. No caso dessas medidas, o interesse era avaliar quantitativamente a influência do tamanho dos nanoprismas na intensificação obtida, o que exige a obtenção de perfis de intensificação. Esses perfis consistem na medida da intensidade de uma banda específica da molécula de interesse utilizando radiações excitantes de diferentes comprimentos de onda. Dessa forma, para cada uma das amostras de nanopartículas com a ANP, foram obtidos espectros Raman usando diferentes radiações excitantes. Os perfis de intensificação Raman foram então construídos para cada uma das amostras, apresentando a intensidade da banda em 1280 cm^{-1} em função do comprimento de onda da radiação excitante.

Para comparar quantitativamente os perfis de intensificação obtidos, algumas correções precisam ser realizadas. Após a subtração da intensidade de fundo nos espectros Raman e extração das intensidades integradas, uma normalização dos perfis foi realizada considerando os seguintes fatores:

- *padrão interno*: a intensidade da banda em 1280 cm^{-1} da ANP foi dividida pela intensidade da banda do padrão interno em 992 cm^{-1} , para excluir efeitos de alinhamento do sistema óptico, variações da intensidade incidente e a dependência da seção de choque Raman com o comprimento de onda da radiação excitante.

- *concentração dos nanoprismas*: as intensidades Raman nos perfis foram divididas pelo número médio de nanoprismas presente em cada uma das amostras utilizadas (ver seção 4.10)

- *área superficial*: as intensidades Raman nos perfis foram divididas pela área superficial média dos nanoprismas em cada amostra, para excluir a influência do maior número de moléculas que contribuem para o sinal Raman em amostras com nanoprismas maiores.

4.9 Deposição em superfícies

Para as medidas de Raman, caracterizações por AFM ou quantificação da concentração das soluções coloidais realizadas neste trabalho foi necessário que as partículas estivessem depositadas de maneira dispersa (uma única camada) e fixas em um substrato. Isto foi realizado através de técnicas de funcionalização de superfícies, que consistem na deposição de moléculas orgânicas bifuncionais, com grupos químicos de grande afinidade tanto às nanopartículas quanto ao substrato.

No caso de substratos de silício e vidro, foi utilizado o APTMS (3-aminopropyl(trimethoxy)silane), que apresenta um grupo $-\text{NH}_2$ que liga-se às nanopartículas de prata e um grupo $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ que reage com a superfície formando uma ligação química¹¹². O procedimento de funcionalização consiste na limpeza do substrato em um banho de ácido sulfúrico e água oxigenada à 100° C ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 2:1) por 20 min, seguido de enxágüe abundante com água deionizada ($18\text{ M}\Omega$), secagem com jato de N_2 e finalmente imersão em uma solução de APTMS em tolueno a uma concentração de 0,01% por 20 min¹¹³. Os substratos são então colocados em banho de etanol e água, colocados no ultra-som por 1 min para remover moléculas que não reagiram com a superfície e secados com jato de N_2 . Imediatamente após a funcionalização, os substratos são imersos na

solução de nanopartículas coloidais por determinado tempo dependendo da densidade superficial de nanopartículas que se deseja atingir^{113, 114}. É muito importante que tanto os substratos quanto os frascos onde será feita a imersão sejam muito bem limpos com água deionizada para evitar a precipitação da solução coloidal e formação de aglomerados sobre o substrato.

4.10 Quantificação da concentração

Uma etapa essencial para os estudos quantitativos de espalhamento Raman na superfície de nanopartículas, discutidos no Capítulo 6, foi a rigorosa caracterização da concentração de nanopartículas nas soluções coloidais.

A quantificação precisa do número de nanopartículas por volume em uma solução coloidal não é uma tarefa simples. A abordagem mais direta é medir o tamanho médio das nanopartículas constituintes (por exemplo por TEM), deduzir o volume médio e a massa, e finalmente estimar o número de nanopartículas por volume utilizando a massa inicial de precursores utilizados. Porém, esse método não leva em conta o rendimento da reação química e pode levar a erros consideráveis na determinação da concentração. Mais ainda, essa abordagem não é adequada para soluções coloidais nas quais procedimentos de precipitação seletiva ou centrifugação foram aplicados para melhorar a qualidade das amostras (como foi o caso deste trabalho).

Por outro lado, espectros e extinção são utilizados rotineiramente para quantificar a concentração de espécies químicas e moléculas biológicas em solução. No entanto, a aplicação direta de medidas de extinção na quantificação de soluções de nanopartículas não é possível pois, em geral, como demonstrado em detalhes no Capítulo 3, a seção de choque de extinção não é conhecida a priori e depende fortemente do tamanho, forma e vizinhança química local da nanopartícula. Recentemente, alguns grupos tem realizado grande esforço para criar um bancos de dados com coeficientes de extinção confiáveis para nanopartículas de diferentes formas e tamanhos por meio de cálculos numéricos sofisticados, corroborados por medidas em nanopartículas individuais⁷⁹. Porém a quantificação de soluções coloidais reais com distribuições de forma e tamanho ainda não foi alcançada. Particularmente, no caso das amostras exploradas neste trabalho, a presença de

nanopartículas esféricas e anisotrópicas ambas com consideráveis distribuições de tamanho, a etapa de centrifugação empregada e a necessidade de quantificar apenas as nanopartículas anisotrópicas torna impossível a aplicação de qualquer dos métodos descritos anteriormente.

Para superar estas limitações intrínsecas do sistema e obter estimativas quantitativas da concentração de nanopartículas nas amostras, foi aplicado um método de quantificação baseada na combinação de SEM e espectros de extinção. O método consiste na medida espectroscópica de uma da solução de nanopartículas diluída, a remoção de um número conhecido de nanopartículas mantendo o volume da solução, o que causa uma redução na concentração, e finalmente uma segunda medida de extinção. Desta maneira, utilizando-se a relação de Beer-Lambert, é possível relacionar a variação na concentração com mudança na extinção medida, obtendo então uma estimativa para o coeficiente de extinção que pode ser utilizado para determinar a concentração da solução original antes da diluição. A quantificação do número de nanopartículas retiradas da solução é um passo crítico e foi realizado pela imersão de um substrato de silício funcionalizado com APTMS (seção 4.9) na solução coloidal e posterior quantificação do número médio de nanopartículas por área de superfície por SEM. A diluição da solução inicial é necessária para que a remoção de um número limitado de nanopartículas pelo substrato de silício cause uma redução da extinção mensurável acima da precisão do espectrômetro. O procedimento de quantificação esta representado na figura 10, a seguir, juntamente com alguns dados ilustrativos.

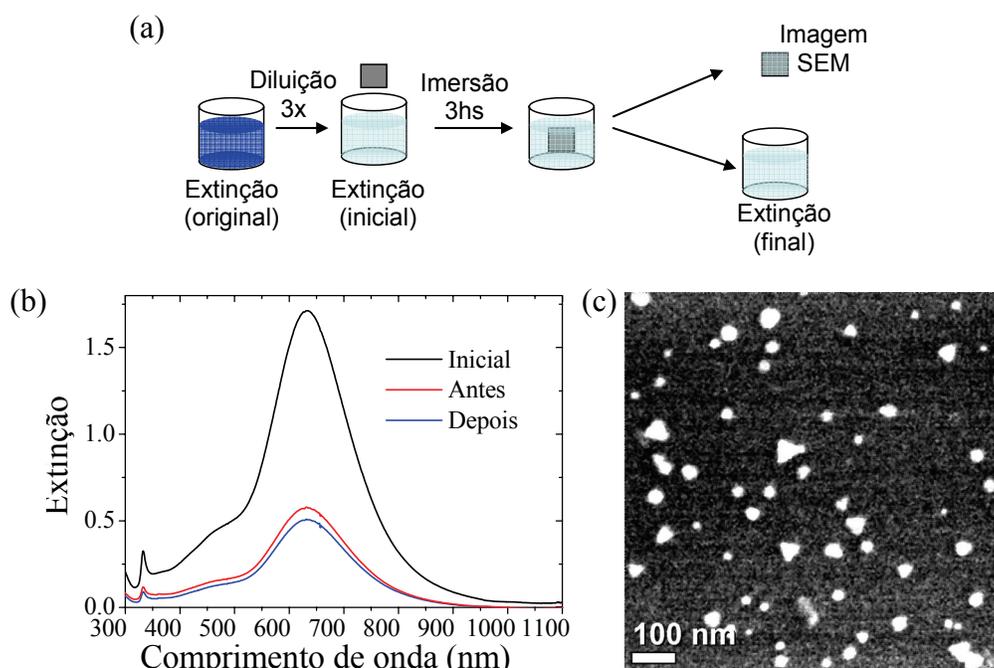


Figura 10. (a) Esquema do procedimento de quantificação da concentração. (b) Curvas de extinção e (c) imagem de SEM ilustrativas para uma amostra de nanoprismas de prata.

4.11 Cálculos atomísticos

Os cálculos atomísticos foram realizados em colaboração com o grupo do Prof. Douglas Galvão do Departamento de Física Aplicada da Universidade Estadual de Campinas, tendo como objetivos estudar a energética de nanopartículas de diferentes formas com tamanhos entre 5 e 15 nm. O método de cálculo e a implementação dos algoritmos foi desenvolvida previamente no grupo e aplicada com sucesso para descrever propriedades estruturais de fios atômicos de ouro e prata^{115, 116}.

Nesse trabalho, a energética das nanopartículas foi determinada por cálculos de dinâmica molecular utilizando um potencial de muitos corpos derivado de um Hamiltoniano eletrônico. Foi usado um potencial *tight-binding* em aproximação de segundos momentos (TB-SMA, do inglês *tight binding second moment approximation*)^{115,}

A base do potencial TB-SMA é o Teorema de momentos (Cyrot-Lackman, 1986) que relaciona a densidade de estados local $\delta_i(E)$, ao redor de um átomo i , à geometria do entorno atômico local. O n -ésimo momento é dado por:

$$\mu_i^{(n)} = \int (E - \epsilon_i)^n \delta_i(E) dE \quad (34)$$

onde ϵ_i é a energia do sítio correspondente átomo i .

Nesse caso, $\mu_i^{(1)}$ é o centro de gravidade em relação a ϵ_i e $\mu_i^{(2)}$ representa o quadrado da espessura da densidade de estados local. Os momentos podem ser calculados no espaço real em termos dos elementos de matriz H_{ij} do Hamiltoniano de todos os elétrons expandido em uma base ortonormal de orbitais atômicos (*tight binding*). Por exemplo, o segundo momento pode ser escrito por:

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{i \neq j}^z H_{ij} H_{ji} \quad (35)$$

com uma soma sobre z caminhos, sendo que cada caminho representa um elétron começando no sítio i e fazendo *hopping* para um dos z sítios de coordenação e voltando para i .

Metais nobres apresentam uma banda d estreita e de alta densidade de estados superposta a uma banda larga de elétrons livres s . Em geral, a maioria das propriedades de metais de transição é determinada pelo diferente preenchimento e posição da banda d em relação ao nível de Fermi. Pode-se assumir uma forma retangular para a densidade de estados $\delta_i(E)$, tal que a energia de ligação do sólido deve-se ao preenchimento da banda d sendo proporcional à sua largura¹¹⁷. Dessa forma, na aproximação de segundos momentos (SMA), a energia de ligação torna-se proporcional à $\sqrt{\mu^2}$. Adicionalmente, nos metais uma importante contribuição à energia vem da repulsão entre os íons, representado como uma soma de potenciais de pares, dado o curto alcance da interação. Dessa forma a energia de coesão pode ser dada por:

$$E_{coesão} = E_{repulsão} + E_{ligação}$$

O termo repulsivo foi tomado como potencial do tipo Born-Mayer e a representação funcional do termo de ligação seguiu a proposta de Cleri e Rosato¹¹⁸. Assim temos:

$$E_{\text{coesão}} = \sum_{i=1}^N \left\{ \epsilon_0 \sum_{i \neq j}^N e^{-p \left(\frac{r_{ij}-1}{r_0} \right)} - \left[\xi_0^2 \sum_{i \neq j}^N e^{-2q \left(\frac{r_{ij}-1}{r_0} \right)} \right]^{1/2} \right\} \quad (36)$$

sendo r_{ij} a distância entre os átomos i e j ; p , q , ϵ_0 , ξ_0 e r_0 são termos constantes que podem ser obtidos por medidas experimentais ou cálculos de primeiros princípios.

Fisicamente, r_0 representa a distância de primeiros vizinhos em um cristal perfeito, ϵ_0 é a magnitude a repulsão entre átomos, p descreve a dependência da repulsão com as distâncias relativas entre os átomos e relaciona-se com a compressibilidade do sistema, ξ_0 é a magnitude da atração devido ao *hopping* dos elétrons nos diferentes sítios e descreve a dependência da atração com as distâncias interatômicas relativas. O sinal negativo do termo de ligação pode ser entendido fisicamente utilizando o princípio de incerteza; ao realizar *hopping*, os elétrons se delocalizam (aumentando Δx) e conseqüentemente tem sua energia cinética reduzida, o que reduz a energia de coesão do sistema.

A equação 36 foi previamente implementada e os termos p , q , ϵ_0 , ξ_0 e r_0 foram parametrizados com um algoritmo simplético utilizando valores experimentais para a energia de coesão, parâmetro de rede e constantes elásticas da prata¹¹⁵. A soma j foi estendida até a quinta esfera de coordenação para garantir uma descrição realista da estrutura fcc.

As coordenadas atômicas foram determinadas por modelos geométricos de nanopartículas de diferentes formas e tamanhos (esferas, discos, cilindros, prismas, 4-14 nm) construídos pelo truncamento de uma rede fcc, utilizando o mesmo algoritmo desenvolvido para gerar as estruturas para as simulações de difração de raios X (seção 4.7). O número de átomos em cada modelo variou aproximadamente de 2.000 até 80.000 átomos.

5

Nanoprismas de prata

Nesse capítulo, são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos relativos à formação e crescimento de nanoprismas triangulares de prata produzidos por métodos fotoquímicos. Aspectos da síntese fotoquímica, como a evolução morfológica, a cinética da reação e a estrutura cristalina foram analisados pela associação de diferentes técnicas experimentais, e correlacionados com modelos propostos na literatura. As sólidas evidências experimentais obtidas foram utilizadas na formulação de um modelo fenomenológico para explicar a formação das nanopartículas anisotrópicas bem como seu crescimento, baseado na influência dos defeitos cristalográficos e na excitação de plásmons de superfície. Além disso, são apresentados os resultados de cálculos atomísticos para nanopartículas de diferentes formas e tamanhos, que indicam que a energética pode ser um fator adicional impulsionando o crescimento anisotrópico.

5.1 Introdução

Atualmente, diferentes métodos têm sido reportados na literatura para produzir nanopartículas coloidais de prata com forma planar^{19, 24, 49-51, 76, 77, 79, 119-129}, entretanto, os mecanismos de formação, na maioria dos casos, ainda não são bem compreendidos. Neste trabalho, particular atenção foi dada à síntese fotoquímica, devido ao alto rendimento obtido, à eficiência no controle do tamanho e à possível relação entre os mecanismos de crescimento e as propriedades ópticas das nanopartículas, que é um dos tópicos de interesse.

A escolha da síntese fotoquímica como sistema de estudo principal foi motivada por diversos fatores. Primeiramente, por que nanoprismas de prata foram apontados como materiais ideais para aplicações ópticas explorando efeitos de intensificação devido à alta concentração de campos nas pontas e baixas perdas associadas à excitação de plásmos de superfície. Segundo, o método específico de síntese fotoquímica foi selecionado pela alta eficiência apresentada no controle do tamanho dos prismas através do comprimento de onda da radiação. Terceiro, e mais importante, devido ao desafio científico de compreender o intrigante mecanismo de crescimento anisotrópico nesse sistema, há época ainda não esclarecido. Além disso, havia hipóteses na literatura de que o controle morfológico neste sistema fosse relacionado às propriedades ópticas das nanopartículas, que é um outro tópico de interesse nesta tese.

No intuito de melhor entender os mecanismos de crescimento e a origem da anisotropia na síntese fotoquímica, aspectos diferentes da síntese foram abordados, como a evolução morfológica, a cinética da reação e a influência da estrutura cristalográfica das nanopartículas. Apesar da complexidade inerente ao sistema, com diversos fatores influenciando o crescimento das partículas e a presença de uma distribuição de formas e tamanhos, a correlação das informações obtidas pela associação de diferentes técnicas levou a um melhor entendimento do sistema, como descrito nas seções que se seguem.

5.2 Evolução Morfológica

A caracterização morfológica dos nanoprismas de prata, apesar de explorada em diferentes níveis em todos os trabalhos da literatura, ainda tem alguns pontos em aberto. A interpretação das medidas espectroscópicas em termos do crescimento ou aumento do número de partículas não é clara. Há, também, a questão da evolução morfológica. A maioria dos trabalhos caracteriza apenas o tamanho médio no estágio final da reação, sendo que estágios intermediários têm recebido pouca atenção. Outro ponto é a espessura dos nanoprismas que, geralmente, não é considerada como um parâmetro importante, apesar das grandes variações observadas nos diferentes trabalhos (7-15 nm). Nesta etapa do trabalho, a evolução morfológica das nanopartículas durante a síntese com diferentes comprimentos de onda foi caracterizada quantitativamente por espectroscopia e microscopias.

Sementes

Na síntese fotoquímica, nanopartículas esféricas de prata agem como sementes para o crescimento dos nanoprismas triangulares, sob irradiação de luz visível na presença de um precursor de prata. Dessa forma, o primeiro passo para entender a evolução morfológica é a caracterização das nanopartículas antes da irradiação.

Durante o desenvolvimento desse trabalho, várias amostras de sementes foram sintetizadas, sendo utilizadas nas dezenas de experimentos de crescimento fotoquímico realizados. O método de síntese das sementes apresentou uma boa reprodutibilidade em relação à morfologia, verificada experimentalmente pelas caracterizações de diferentes amostras. Os resultados da caracterização de uma amostra típica de sementes são apresentados a seguir.

O espectro de extinção mostra um único pico de ressonância estreito em 395 nm, indicando a formação de nanopartículas esféricas (de acordo com a seção 3.4), pequenas, bem estabilizadas e sem precipitação (figura 11a). A análise de TEM confirmou que a maioria das nanopartículas é esférica, ou aproximadamente esférica, com poucas partículas apresentando facetamento, sendo o diâmetro médio de 10,1 nm e desvio padrão

normalizado de 22%. Uma imagem representativa está mostrada na figura 11b, juntamente com o histograma de distribuição de tamanhos (figura 11c).

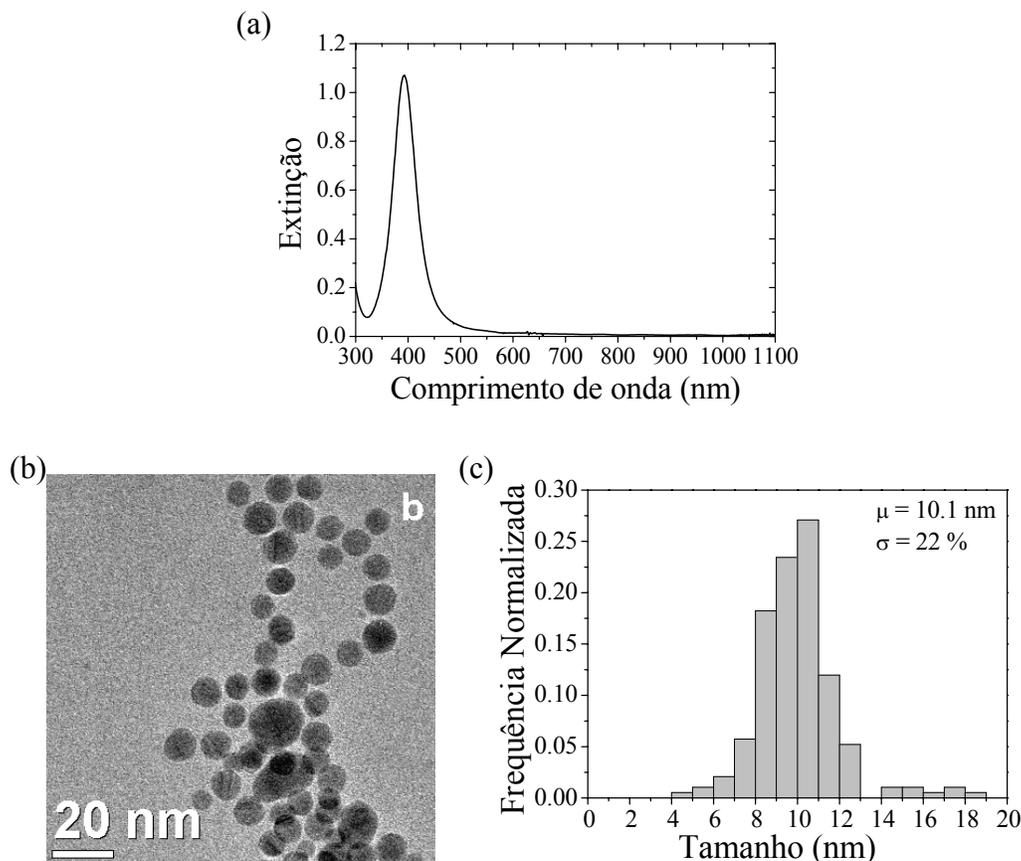


Figura 11. Caracterização morfológica das sementes. (a) Espectro de extinção, (b) imagem representativa de TEM e (c) correspondente histograma de distribuição de tamanhos.

Síntese em 500 nm

As sementes de Ag foram irradiadas com luz incidente de 500 nm e intensidade de 300 mW/cm^2 . A evolução morfológica em função do tempo de irradiação foi acompanhada por espectros de extinção, retirando-se alíquotas a cada 4 min. Os espectros, apresentados na figura 13, mostraram a transformação do pico de ressonância de plásmons de superfície inicial e o aparecimento de três novos picos em 334 nm, 428 nm e 605 nm.

Cálculos da seção de choque de extinção para partículas elipsoidais achatadas foram realizados para a identificação dos picos, utilizando o formalismo apresentado no Capítulo 3. Como explicado anteriormente, na aproximação utilizada, a posição dos picos é

determinada pela razão de aspecto das nanopartículas, enquanto que a intensidade depende linearmente do produto entre o número de nanopartículas e seu volume. Nessa aproximação, os picos nos dois extremos, em 334 nm e 605 nm, podem ser associados a ressonâncias de nanopartículas planares (nanoprismas), relacionadas à polarização transversal (fora-do-plano) ou longitudinal (no plano), respectivamente. O pico do meio está relacionado a nanopartículas esféricas, nanopartículas planares com baixa razão de aspecto e, também, a ressonâncias de ordem superior das nanopartículas planares. Vale destacar que esses cálculos são extremamente aproximados, devido à aproximação referente à geometria dos prismas e à determinação da seção de choque. No entanto, as características gerais, para uma nanopartícula que apresenta um dos eixos muito menor que os outros, são preservadas.

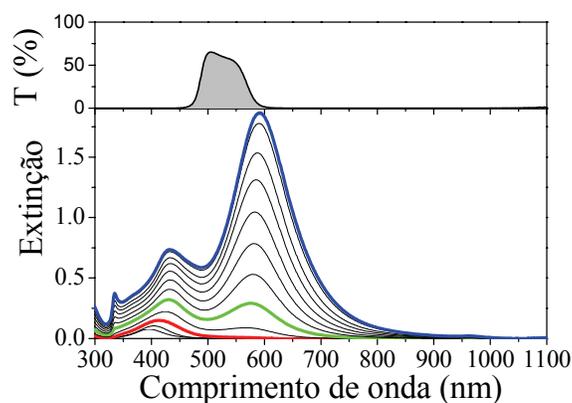


Figura 12. Evolução temporal da síntese em 500 nm acompanhada por espectroscopia. Espectros de extinção em função do tempo para 42 min, com espectros a cada 4 min. A parte superior mostra a curva de transmitância do filtro utilizado para selecionar a radiação incidente para a síntese. O espectro em vermelho corresponde à 8 min, em verde à 16 min e em azul à 42 min.

Seguindo esta identificação, a análise dos espectros de extinção indica que os nanoprismas de maior razão de aspecto são formados após 8 min, quando o pico em torno de 600 nm começa a aparecer (curva em vermelho). Esse pico aumenta até 42 min, indicando que o número de nanoprismas e/ou o volume médio dos mesmos está aumentando. Há ainda um pequeno deslocamento no pico observado de 585 até 605 nm sugerindo um aumento da razão de aspecto da população de prismas. De acordo com a identificação dos picos, vê-se ainda a presença de uma população de nanopartículas

esféricas e/ou de nanoprismas de baixa razão de aspecto. Isto foi confirmado, posteriormente, por experimentos de centrifugação das amostras acompanhados por medidas de extinção. Após o período de 42 min, nenhuma mudança significativa nos espectros foi observada.

A evolução morfológica dos nanoprismas foi, também, caracterizada por SEM (tamanho lateral) e AFM (espessura). As figuras 13 a e c mostram imagens representativas de SEM, utilizando o porta-amostras de ADF, obtidas para duas alíquotas retiradas em 16 min (intermediário) e 42 min (final) da reação respectivamente, correspondentes aos espectros em verde e azul na figura 12, respectivamente. Para obter uma melhor descrição da evolução temporal das diferentes populações, histogramas de distribuição de tamanhos foram construídos para cada alíquota. Observa-se que parte das partículas apresenta projeção esferoidal, consistindo de partículas esféricas ou nanoprismas arredondados. As nanopartículas esféricas (população **NP0**) puderam ser diferenciadas devido a seu menor tamanho e maior contraste, associado a uma espessura maior. Com relação aos nanoprismas, o caráter bimodal da distribuição foi identificado, destacando a presença de duas populações, prismas menores (**NP1**) e, prismas maiores (**NP2**). Um tamanho de corte foi imposto para as duas populações em ambos os estágios para a descrição estatística em termos de tamanho médio e desvio padrão normalizado. Os valores de corte de 22 nm para o estágio intermediário e 32 nm para o estágio final foram escolhidos para que cada população exibisse um perfil aproximadamente Gaussiano. Os resultados são mostrados na figura 13b e d e tabela 1.

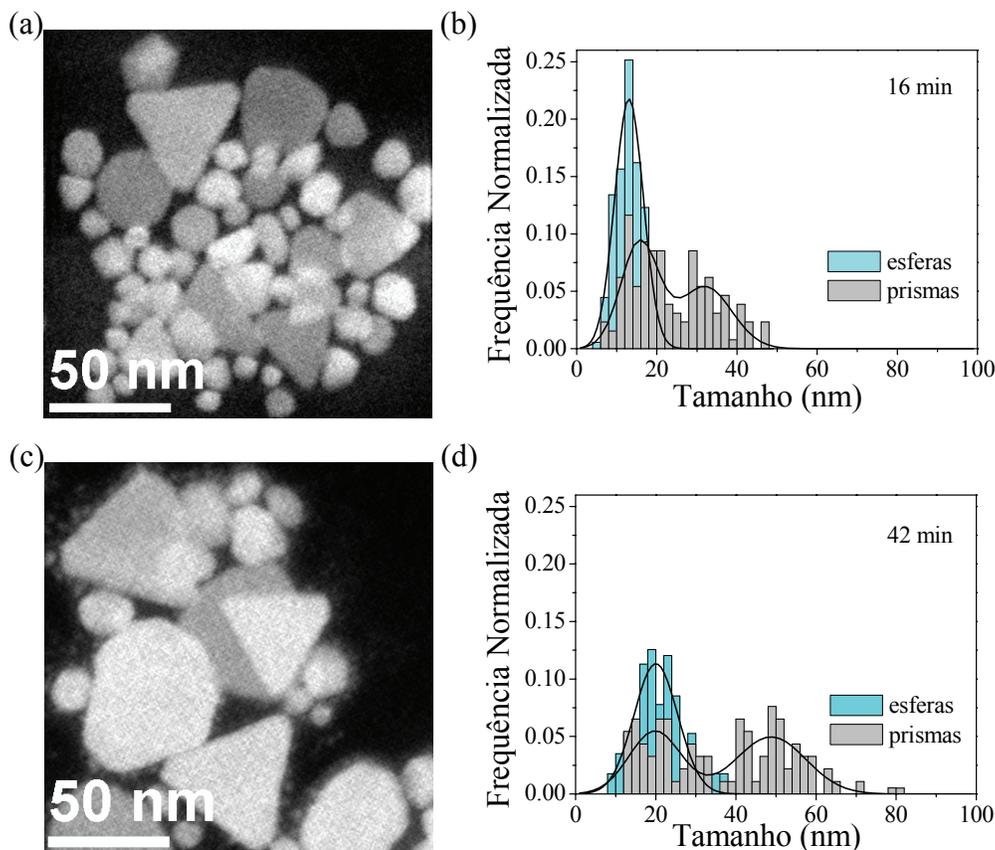


Figura 13. Imagens representativas de ADF-SEM e histogramas de distribuição de tamanhos para síntese em 500 nm. (a, b) Para alíquotas retiradas em 16 min e (c, d) para 42 min.

Tabela 1. Dados estatísticos da caracterização por ADF-SEM para alíquotas retiradas em 16 e 42 min da síntese em 500 nm. Tamanho médio (μ), desvio padrão normalizado (σ_n) e fração relativa (f) para cada uma das populações.

Amostra	NP0			NP1			NP2		
	μ (nm)	σ_n (%)	f (%)	μ (nm)	σ_n (%)	f (%)	μ (nm)	σ_n (%)	f (%)
16 min	14	31	58	15	25	22	33	20	20
42 min	21	32	38	21	26	27	51	21	35

A comparação dos valores obtidos permite avaliar o crescimento das partículas na amostra. Em geral, observou-se um aumento do tamanho médio de todas as populações.

Para **NP0** e **NP2**, um aumento de 50% foi observado enquanto para **NP1** o aumento foi de 40%. Um fato interessante é que a frequência de cada população não apresentou o mesmo comportamento. Uma redução de 20% foi observada na população de esferas enquanto que a população de prismas aumentou em 5% e 15% para as populações **NP1** (maiores) e **NP2** (menores), respectivamente (medido pelas áreas dos histogramas).

Os mesmos estágios intermediários foram caracterizados por AFM. A análise dos perfis de espessura nas imagens obtidas confirmou a morfologia planar indicada pelos espectros de extinção e a presença das três populações observadas por SEM. A figura 14 mostra duas imagens de AFM dos estágios intermediário e final (a,c), juntamente com os correspondentes histogramas de espessura (b,d) para a população **NP2**. Pode ser observado um aumento de 20% na espessura média (de 10,3 nm para 12,4 nm), enquanto o desvio padrão permaneceu aproximadamente constante. Combinando os resultados de AFM e SEM, obtém-se que a razão de aspecto média para a população **NP2** aumentou aproximadamente 30% (de 3,2 em 16 min para 4,1 em 42 min).

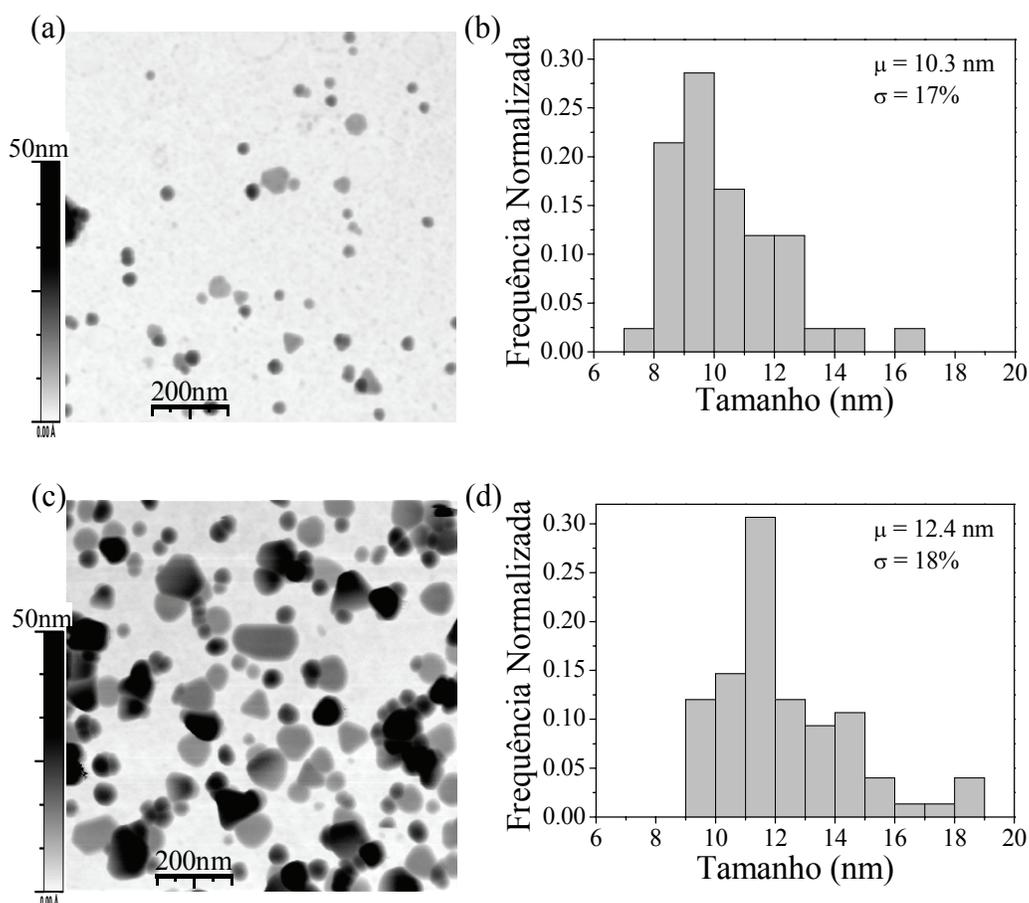


Figura 14. Imagens de AFM e histogramas de distribuição de espessuras para a população NP2 na síntese em 500 nm. (a, b) Aliquota em 16 min, (c, d) aliquota em 42 min.

A combinação das medidas de SEM e AFM permite ainda avaliar o que determina o aumento do pico de ressonância em altos comprimentos (~ 600 nm) ao longo da reação. Considerando que a contribuição predominante para este pico venha dos nanoprismas maiores (população NP2), pode-se comparar o aumento na extinção com a variação do volume médio e a fração da população NP2. A razão entre os volumes (V) em 16 e 42 min é de 2,9 enquanto que a razão entre o número de partículas (N , estimado pela razão entre as frequências relativas) é de 1,8. Ambos os valores são menores que razão entre as extinções de 5,5. No entanto, a razão entre o produto NV para os dois estágios é de 5,2 em bom acordo com a variação medida por extinção. Isto mostra claramente que o aumento na extinção no pico longitudinal deve-se ao aumento nos dois fatores N e V durante a reação e não pode ser associado a qualquer um deles independentemente.

Síntese em 600 nm

A evolução morfológica também foi acompanhada para a irradiação com 600 nm. Os espectros de extinção, mostrados na figura 15, indicam a formação de nanoprismas com maior razão de aspecto, como indicado pelo deslocamento para maiores comprimentos de onda do pico longitudinal (710 nm). Embora a evolução temporal dos espectros tenha seguido a mesma tendência do experimento em 500 nm, neste caso, a reação foi bem mais lenta. Para tempos de irradiação similares, 40-42 min, apenas um pequeno deslocamento e aumento na extinção foram observados. Após 50 min aproximadamente, a taxa de crescimento tornou-se maior e o estágio final (saturação do pico de extinção) foi obtido após 120 min. O comportamento cinético da reação foi melhor explorado, posteriormente, e será apresentado na próxima seção.

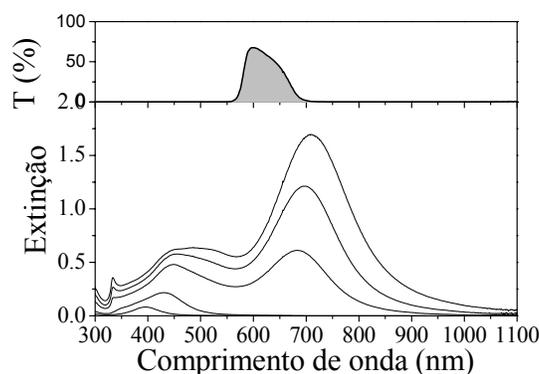


Figura 15. Espectros de extinção em função do tempo para 0, 40, 100, 110 e 120 min para síntese em 600 nm. A parte superior mostra a curva de transmitância do filtro utilizado na síntese.

Histogramas de distribuição de tamanhos e espessura para o estágio final desta amostra são mostrados na figura 16, juntamente com imagens representativas. Como na irradiação em 500 nm, nanopartículas esféricas e uma distribuição bimodal de nanoprismas foram observadas; nesse caso, os tamanhos médios foram agora maiores. Surpreendentemente, a espessura observada para a população **NP2** de 12,4 nm foi similar ao valor obtido para a amostra irradiada em 500 nm. Conseqüentemente, a razão de aspecto média, calculada para a população **NP2** desta amostra, de 6,1 foi maior, qualitativamente de acordo com o deslocamento do pico de extinção.

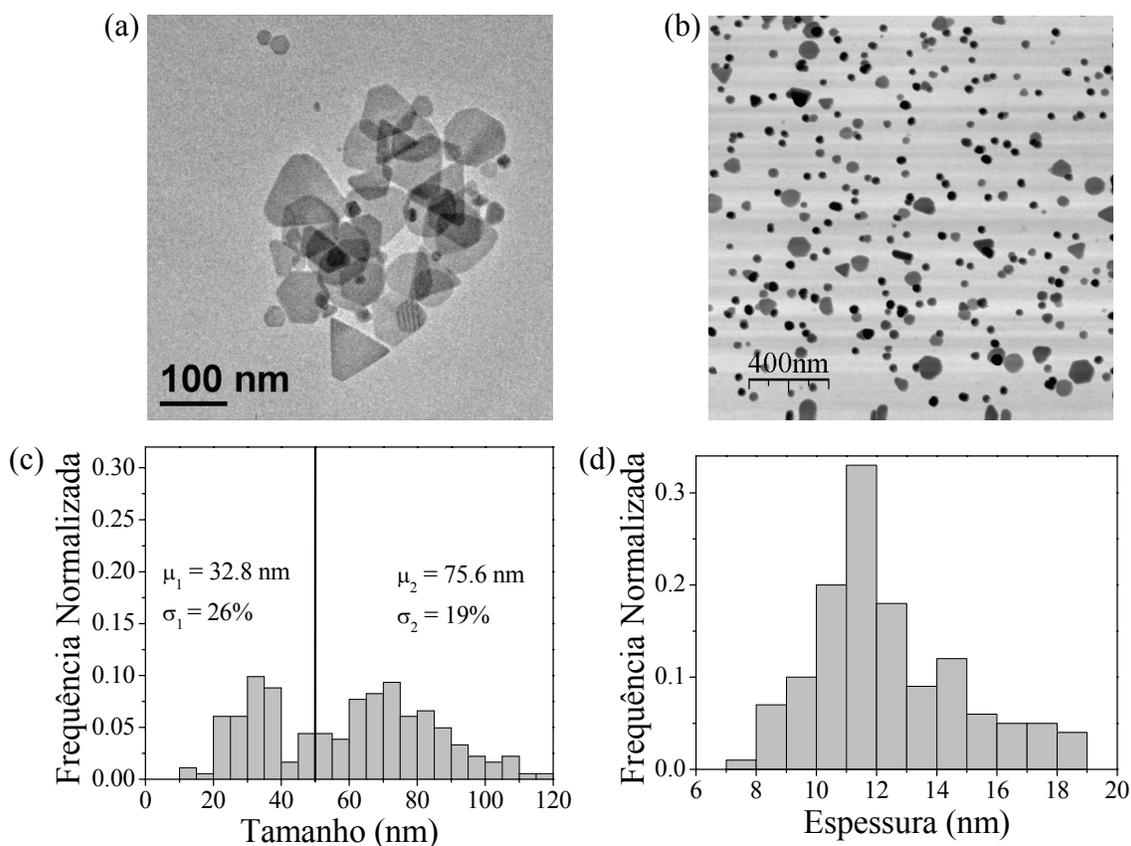


Figura 16. Caracterização Morfológica para amostra irradiada em 600nm. (a, b) Imagens representativas de TEM e AFM e (c, d) histogramas de distribuição de tamanho e espessura

A comparação dos resultados obtidos para 500 nm e 600 nm indica que comprimento de onda da radiação incidente determina o tamanho final dos nanoprismas, como evidenciado, também, por outros autores^{19, 78, 79}; no entanto, a espessura permanece constante. De fato, um conjunto de amostras de nanoprismas foi sintetizado utilizando diferentes comprimentos de onda, o que permitiu a identificação de uma relação linear entre o tamanho final dos nanoprismas e o comprimento de onda da luz incidente. A figura 17a mostra os espectros de extinção para as diferentes amostras, após a centrifugação (para remover as partículas esféricas), juntamente com os comprimentos de onda utilizados na síntese em cada caso (setas na figura). Essas amostras foram caracterizadas por ADF-SEM e a dependência linear do tamanho final dos nanoprismas com o comprimento de onda da

luz incidente é mostrada na figura 17b. Estas amostras também apresentaram espessuras similares.

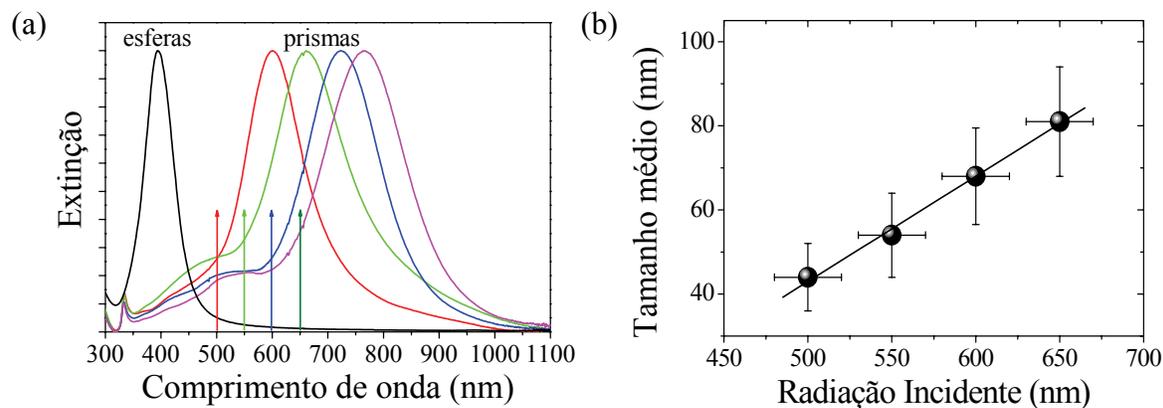


Figura 17. (a) Espectros de extinção de nanoprismas sintetizados com luz de diferentes comprimentos de onda. (b) Tamanho médio dos nanoprismas obtido por ADF-SEM em função do comprimento de onda da luz incidente.

Esses resultados sugerem que a espessura seja determinada por características intrínsecas das sementes, ao invés de ser determinada pela radiação incidente. Isto está de acordo com as grandes variações de espessuras observadas nos trabalhos da literatura no caso de nanoprismas sintetizados pelo método de síntese por *Conversão Fotoinduzida*²⁰.

Sumário

Nesta seção, foram abordadas a evolução morfológica durante a irradiação e a dependência da morfologia com o comprimento de onda da radiação incidente. A comparação quantitativa dos espectros de extinção com as medidas morfológicas, associada a cálculos da seção de choque de extinção, permitiu uma correta interpretação das medidas espectroscópicas e revelou aspectos importantes da evolução morfológica. Foi identificada a presença de três populações morfológicas distintas (esferas, prismas pequenos e prismas grandes) que evoluem durante a irradiação. Além disso, a comparação com resultados para irradiações em diferentes comprimentos de onda mostra que, enquanto o tamanho dos nanoprismas pode ser controlado pelo comprimento de onda da radiação incidente, a espessura, por sua vez, é invariante, sendo determinada possivelmente por características intrínsecas das sementes.

Publicação Associada

Growth aspects of photochemically synthesized silver triangular nanoplates

Túlio C. R. Rocha and Daniela Zanchet

J. Nanosc. Nanotech. **7**, 618-625 (2007)

5.3 Correlação Cinética e Morfologia

A observação de que o tempo para formação dos nanoprismas de prata é fortemente influenciado pelo comprimento de onda da radiação incidente, indicou que estudos mais detalhados poderiam trazer novas informações sobre a cinética da reação. Para melhor investigar esta dependência, novas amostras foram sintetizadas e a cinética da reação fotoquímica foi acompanhada por meio da monitoração simultânea da concentração de íons de prata em solução e da evolução morfológica para diferentes comprimentos de onda.

Cinética vs morfologia para 600 nm

As medidas da concentração de íons de prata foram realizadas *in situ* durante a irradiação com uma intensidade de 216 mW/cm^2 , através de técnicas eletroquímicas detalhadas na seção 4.3. A caracterização por espectroscopia foi realizada *ex situ*, retirando-se alíquotas em diferentes instantes da reação. A curva de concentração de íons prata juntamente com os espectros de extinção em função do tempo de irradiação para 600 nm são mostrados na figura 18.

O primeiro resultado interessante é a identificação clara de uma mudança abrupta no consumo de íons de prata em torno de 60 min. Isso permite separar o comportamento geral da cinética da reação em duas partes: um período inicial de baixo consumo de íons de prata com uma queda linear da concentração inicial até 60 min aproximadamente (**estágio I**) e uma segunda etapa que se inicia após um drástico aumento do consumo, apresentando uma queda linear, seguida de uma dependência não-linear ao final da reação (**estágio II**).

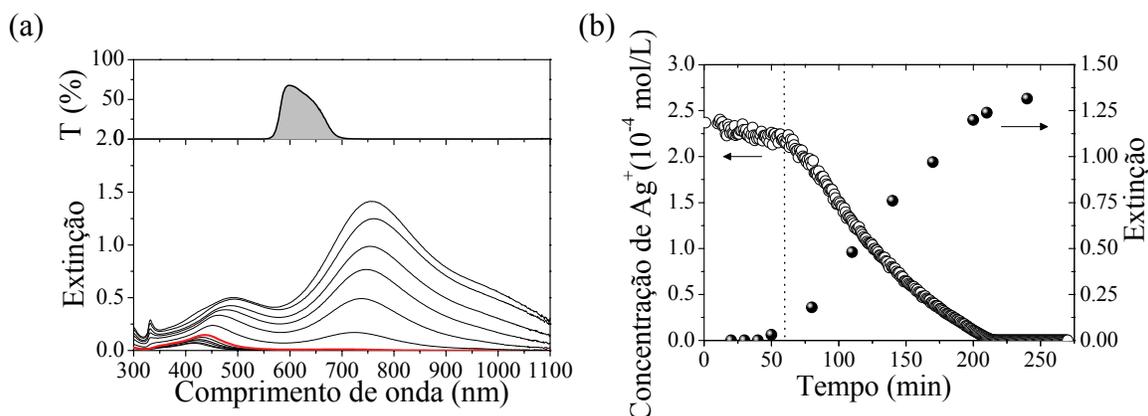


Figura 18. Monitoração cinética e morfológica da síntese em 600 nm. (a) Espectros de extinção em função do tempo e curva de transmitância do filtro utilizado na síntese (parte superior). (b) Curva de concentração de íons de prata (círculos) e valor da extinção do pico de plasmon longitudinal (círculos pretos) em função do tempo de irradiação. O espectro marcado em vermelho corresponde à 50 min.

Esse comportamento linear observado nos instantes iniciais de ambos os estágios pode ser atribuído ao grande excesso de íons de prata presente na solução inicial. Isto faz com que a taxa de consumo ($-d[Ag^+](t)/dt$) seja independente da concentração instantânea ($[Ag^+](t)$). Assim:

$$-\frac{d[Ag^+](t)}{dt} = c \quad \Rightarrow \quad [Ag^+](t) = [Ag^+]_0 - ct \quad (37)$$

sendo $[Ag^+]_0$ a concentração inicial e c a constante de reação.

Porém, a redução linear da concentração faz com que, a partir de determinado momento, não haja mais um grande excesso de íons de prata. Isto faz com que a taxa de consumo torne-se dependente da concentração instantânea e, conseqüentemente, a curva de concentração apresente um comportamento não-linear ao final da reação.

A mudança drástica da cinética da reação sugere que diferentes processos de crescimento estejam presentes em cada estágio. Para correlacionar as informações cinéticas com aspectos morfológicos, a evolução do pico de plasmon longitudinal no espectro de extinção foi representada no mesmo gráfico da figura 18b em função do tempo de irradiação. Esse pico relaciona-se com a formação dos prismas de maior razão de aspecto, como mostrado na seção anterior. A comparação entre as duas curvas mostra uma clara

correlação, indicando o aumento no volume/número de nanoprismas à medida que os íons de prata são consumidos. Uma observação mais importante é que a mudança na taxa de reação ocorre é concomitante ao aparecimento do pico longitudinal, isto é, ao mesmo tempo em que nanoprismas de maior razão de aspecto são formados.

Para melhor correlacionar os aspectos morfológicos e cinéticos da síntese, caracterizações por TEM foram realizadas para diferentes tempos de irradiação. Foram analisadas duas alíquotas no estágio I, em 20 e 40 min (denominadas **I-20** e **I-40**) e três alíquotas no estágio II em 80, 160 e 240 min (denominadas **II-80**, **II-160** e **II-240**). Histogramas de distribuição de tamanhos foram obtidos e são mostrados na figura 19, juntamente com imagens representativas para cada alíquota. Os dados estatísticos, tamanho médio e desvio padrão, para cada alíquota estão apresentados na Tabela 2. Como descrito anteriormente, há a presença de uma população de esferas e outra de nanoprismas. No entanto, o caráter bimodal da distribuição de prismas ficou mais destacado apenas no final do estágio II. Por isso, um valor de corte foi definido apenas para **II-240**. A distinção entre as partículas com projeção esferoidal (esféricas ou planares) através do contraste nas imagens não foi possível para as primeiras alíquotas (**I-20**, **I-40** e **II-80**), devido à pequena diferença de espessura inicial. Por isso, apenas partículas que apresentavam facetamento (triangular ou hexagonal) foram contadas como nanoprismas.

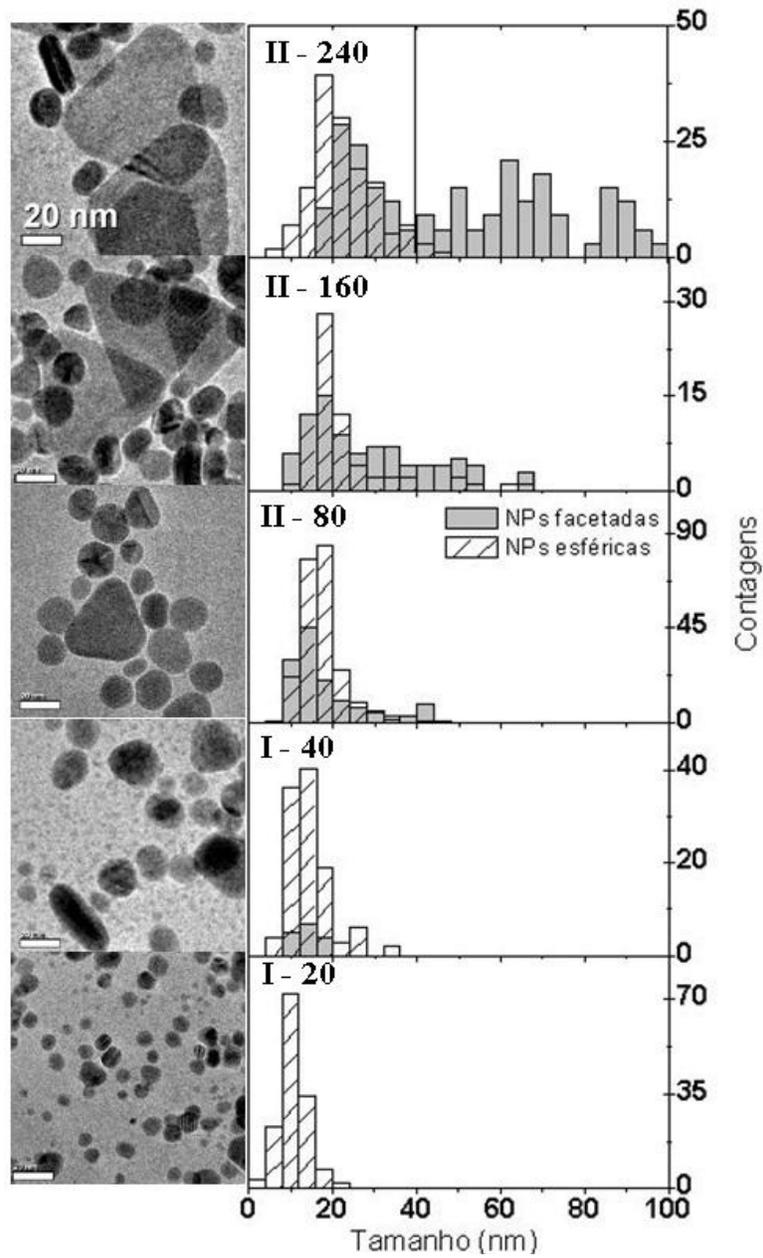


figura 19. Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanhos correspondentes em função do tempo de irradiação. A escala é a mesma para todas as imagens.

Tabela 2. Dados estatísticos da caracterização por TEM. Tamanho médio (μ) e desvio padrão normalizado (σ) em função do tempo de irradiação

Tempo	Esféricas		facetadas	
	μ (nm)	σ (%)	μ (nm)	σ (%)
I-20	10,8	32		-
I-40	14,9	23	13,7	22
II-80	18,3	44	18,5	45
II-160	20,0	29	27,1	46
II-240	22,5	32	26,4 69,5	22 30

Analisando as imagens obtidas, observa-se que em **I-20** a maioria das partículas apresenta projeção esferoidal, mas uma considerável população de partículas alongadas e algumas partículas com facetamento triangular já estão presentes. De **I-20** até **I-40** observa-se o aumento do tamanho médio das partículas esferoidais (de 10,8 para 14,9 nm) e aumento do número de nanoprismas e das partículas alongadas. Imagens com a amostra em diferentes inclinações demonstraram que as partículas alongadas são na verdade nanopartículas planares com o eixo menor perpendicular ao feixe elétrons o que confere esta projeção alongada. No início do estágio II, em **II-80**, uma população considerável de pequenos nanoprismas bem definidos (12-20 nm) torna-se claramente identificável, juntamente com alguns nanoprismas maiores (25-45 nm). Em **II-160** o número e tamanho dos nanoprismas aumentam e alguns prismas com facetamento hexagonal são observados. Em **II-240**, quando a quantidade inicial de íons de prata foi quase toda consumida, uma distribuição claramente bimodal de nanoprismas foi observada, com tamanhos médios de 26,4 nm e 69,3 nm. Uma população de nanopartículas com projeção esferoidal esteve sempre presente, aumentando de tamanho de 10,8 em **I-20** até 22,5 em **II-240**.

Estes dados de TEM também podem ser utilizados para corroborar o comportamento cinético da reação, já que a variação de volume das partículas é inversamente proporcional ao consumo de íons de prata em solução. O volume médio das nanopartículas em solução para cada alíquota foi estimado pelos histogramas de distribuição de tamanho. Para simplificar o problema, durante o **estágio I**, todas as

partículas foram consideradas esféricas enquanto que no **estágio II**, as partículas foram consideradas como esferas ou nanoprismas triangulares de espessura 12,4 nm (como obtido na caracterização por AFM). Como mostrado na figura 20, a curva de variação de volume estimada apresenta uma tendência similar à observada nas curvas de consumo de íons de prata e de curvas de extinção, com uma mudança na derivada em torno de 60 min.

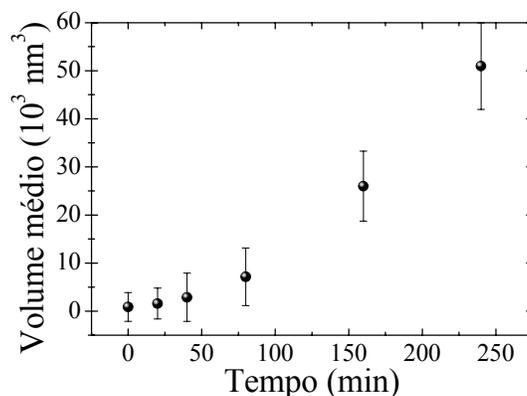


Figura 20. Evolução do volume médio das partículas em solução estimado pelos tamanhos médios obtidos por TEM com uma espessura de 12,4 nm.

Cinética para diferentes comprimentos de onda

Quando a radiação incidente com comprimento de onda de 500 nm foi utilizada nas mesmas condições de síntese com uma intensidade de 216 mW/cm^2 , um comportamento cinético completamente diferente foi observado. Os espectros de extinção e a curva e concentração de íons de prata são mostrados na figura 21. Neste caso, o tempo de duração da reação foi drasticamente reduzido de 240 min (em 600 nm) para 60 min^\ddagger , mas a evolução morfológica seguiu a mesma tendência, como observado nos estudos morfológicos. O estágio I na curva de concentração de íons de prata praticamente desapareceu, ficando restrito apenas aos primeiros minutos da reação. O aparecimento do pico longitudinal, que marca o início do estágio II, também ocorreu nos instantes iniciais da reação.

[‡] O tempo de reação é maior nesse caso do que o apresentado na seção 5.2, pois a intensidade da radiação incidente foi menor.

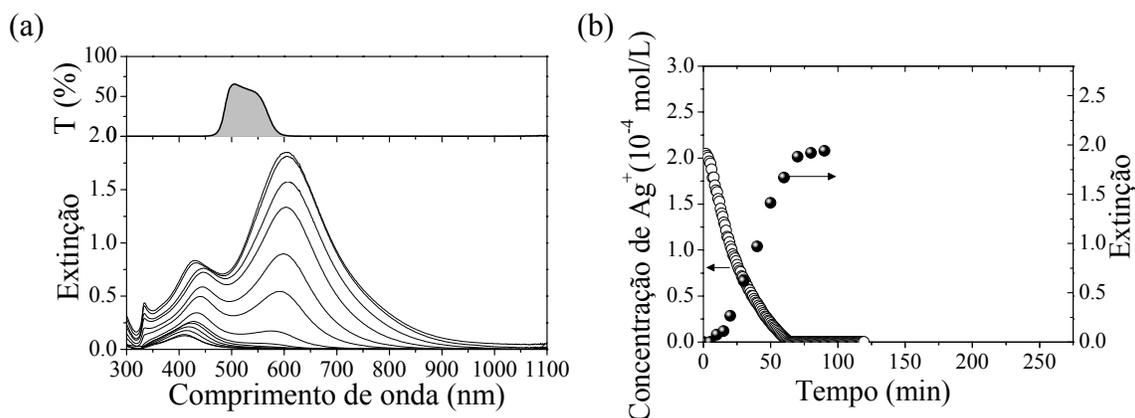


Figura 21. Monitoração cinética e morfológica da síntese em 500 nm. (a) Espectros de extinção em função do tempo e curva de transmitância do filtro utilizado na síntese (parte superior). (b) Curva de concentração de íons de prata (círculos) e extinção do pico longitudinal (quadrados pretos) em função do tempo de irradiação.

É importante observar que a faixa espectral da radiação incidente, neste caso, superpõe-se com o pico de ressonância de plásmon das partículas esféricas iniciais. No caso da radiação em 600 nm, esta superposição é muito pequena. Para melhor compreender os processos que ocorrem durante o estágio I, um experimento adicional foi realizado com 700 nm, no qual a superposição é praticamente desprezível. Os espectros de extinção acompanhando a evolução morfológica são apresentados na figura 22, juntamente com os espectros previamente obtidos durante o estágio I da síntese em 600 nm para comparação. Em ambos os casos, observam-se, inicialmente, um deslocamento e o aumento do pico inicial em 395 nm. Posteriormente, o pico de extinção torna-se assimétrico, com um ombro em torno de 350 nm e uma cauda que se estende até a região espectral da radiação incidente. Após isso, o ombro em baixos comprimentos de onda torna-se mais bem definido e aparece o pico longitudinal que marca o início do **estágio II**. Porém, o tempo de duração do **estágio I** foi bem diferente para os dois casos, passando de 60 min (600 nm) para 320 min (700 nm). Esta diferença cinética pode ser visualizada comparando-se os espectros tomados em um mesmo tempo, por exemplo, 60 min que correspondem aos espectros em vermelho nas figuras 22a-b.

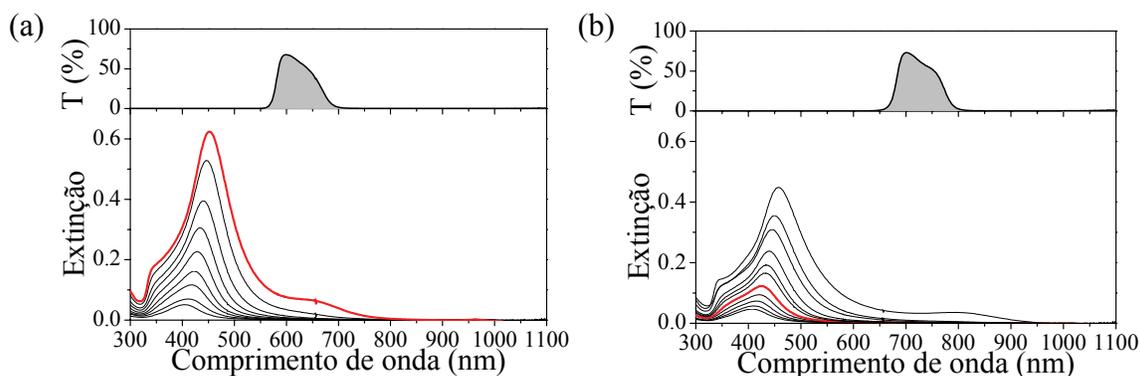


Figura 22. Espectros de extinção durante o estágio I da síntese fotoquímica para radiações incidentes de (a) 600 nm e (b) 700 nm. A parte superior de cada gráfico mostra a curva de transmitância dos filtros utilizados em cada síntese. As curvas em vermelho são espectros para 60 min.

Modelo de Crescimento

Os resultados apresentados nas seções anteriores constituem uma forte evidência de que pelo menos dois regimes distintos estão presentes no crescimento fotoquímico de nanoprismas de prata. Durante o **estágio I**, quando a radiação incidente não é significativamente absorvida pelas partículas em solução, a taxa de redução de íons de prata é baixa. Isto aparece claramente quando as radiações incidentes de 600 nm e 700 nm foram utilizadas, pois estão bem fora do pico de ressonância de plásmon das partículas esféricas iniciais. Os resultados obtidos indicam que o crescimento inicial dos nanoprismas não depende da excitação de plásmons de superfície e, conseqüentemente, da absorção de luz pelas sementes. Isto é evidenciado pelas imagens de TEM e medidas espectroscópicas nos estágios iniciais. Uma análise cuidadosa das imagens de TEM nos instantes iniciais (figura 19), e mais detalhadamente na figura 23, mostra que, durante o estágio I, o crescimento não é isotrópico para todas as partículas sendo que partículas ligeiramente alongadas e facetadas já estão presentes nos estágios iniciais da reação, mesmo quando a radiação incidente está fora da região de absorção.

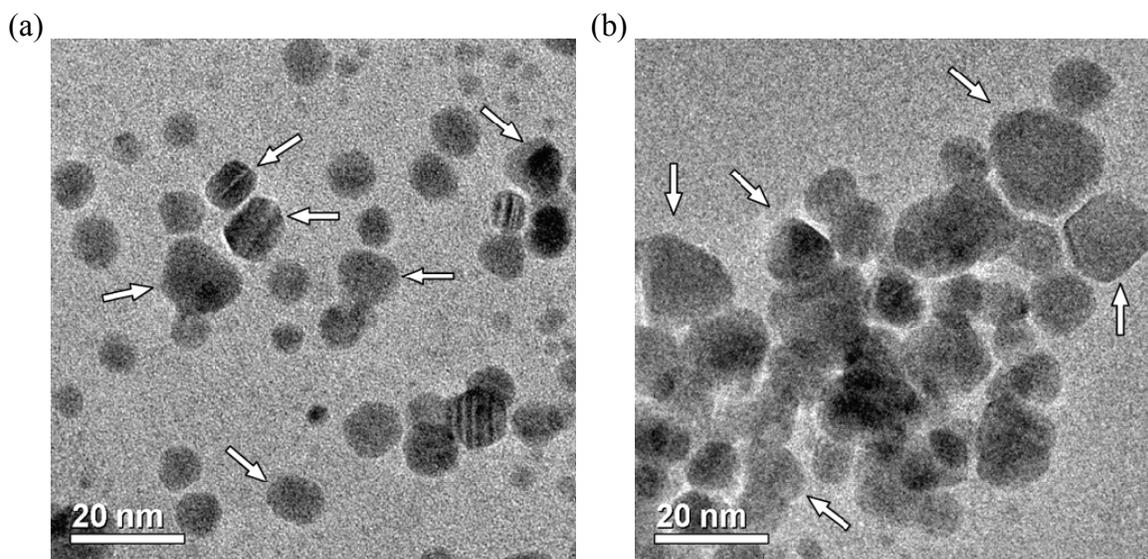


Figura 23. Imagens de TEM durante o estágio I para síntese em 600 nm. (a) I-20 e (b) I-40. Em ambos os estágios partículas com facetamento indicando crescimento anisotrópico são destacadas pelas setas

O crescimento dos nanoprismas pode ser então entendido da seguinte maneira. O aparecimento de uma população com nanopartículas planares de baixa razão de aspecto durante o **estágio I** causa o deslocamento e as assimetrias no pico de ressonância de plásmon (cauda e ombro), como observado na figura 22. O início do **estágio II** ocorre quando o pico longitudinal das partículas anisotrópicas em crescimento atinge a região espectral da radiação incidente. A partir deste ponto, a reação fotoquímica torna-se mais eficiente devido à excitação dos plásmons de superfície pela luz incidente e o crescimento anisotrópico é intensificado. Isto é claramente demonstrado nos resultados cinéticos pela correlação da mudança na derivada da curva de concentração de íons de prata com a presença de nanoprismas de maior razão de aspecto e o aparecimento do pico longitudinal. Os experimentos em função do comprimento de onda também corroboram esta afirmação.

A maior eficiência da reação fotoquímica quando as nanopartículas estão absorvendo a radiação incidente deve-se ao fato que a excitação dos plásmons de superfície produz campos próximos intensos na superfície das nanopartículas. Os campos próximos podem contribuir para a maior eficiência da reação fotoquímica de duas formas:

1) A alta intensidade local dos campos próximos, que pode chegar a 100 vezes a intensidade da radiação incidente⁸⁹, levaria a uma intensificação da reação fotoquímica

(supostamente a foto-oxidação do citrato). Esta intensificação local causada pelos campos próximos seria equivalente a um aumento local da intensidade da radiação incidente. De fato, experimentos de controle realizados indicaram que a taxa de reação depende da intensidade da radiação incidente.

2) A excitação de plásmons de superfície produziria um gradiente de concentração de íons de prata em torno das partículas devido ao campo elétrico próximo intenso.

Entretanto, os resultados obtidos não podem distinguir estes dois processos possíveis, sendo que experimentos adicionais, associados a simulações teóricas, são necessários para resolver esta questão. De qualquer forma, as partículas que absorvem luz crescem mais rapidamente, consumindo maiores quantidades de íons prata e ocasionando a mudança da inclinação da curva de concentração. Além disso, devido à geometria dos campos próximos para partículas anisotrópicas, a reação intensificada seria localizada na direção longitudinal, resultando em uma taxa de crescimento maior da dimensão lateral dos nanoprismas em formação.

Este processo intensificado continua até que o pico longitudinal dos nanoprismas em crescimento esteja fora da região da radiação incidente. A reação fotoquímica torna-se então, menos eficiente e, mais importante, deixa de ser anisotrópica. O crescimento fotoquímico termina apenas quando todos os íons de prata são consumidos.

Deste modo, o modelo de crescimento dos nanoprismas pode ser resumido da seguinte forma: as sementes esféricas crescem anisotropicamente formando nanoprismas pequenos (**estágio I**), à medida que estes prismas crescem, passam a absorver a radiação incidente intensificando a reação fotoquímica e o crescimento anisotrópico (**estágio II**). A excitação de plásmons de superfície favorece o crescimento dos nanoprismas até um tamanho final, definido pelo comprimento de onda da radiação incidente. Este modelo de crescimento está representado para uma única partícula na figura a seguir.

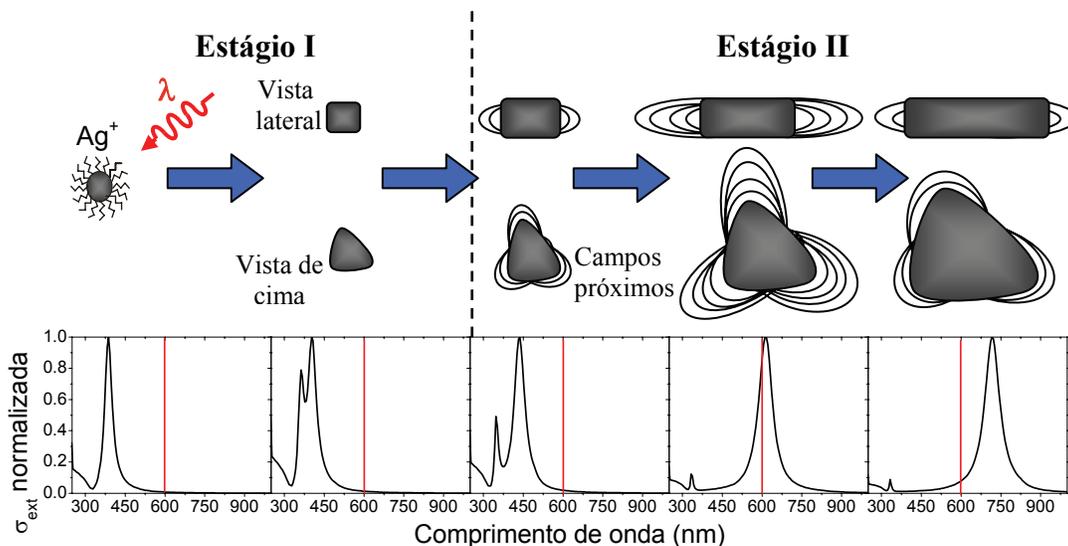


Figura 24. Representação esquemática para o crescimento de uma única partícula. (a) evolução morfológica e (b) curvas de extinção simuladas.

É importante destacar que os espectros apresentados na figura 24 representam a evolução de uma única nanopartícula. No caso experimental, devido à presença de uma distribuição de tamanhos, não se observa o deslocamento gradual representado na figura 24, ao invés disso, observa-se o alargamento do pico inicial, o aparecimento de uma cauda assimétrica durante o **estágio I** e o aparecimento do pico longitudinal próximo à sua posição final no **estágio II**

Esse modelo descreve bem o crescimento dos nanoprismas e o controle do tamanho final por meio do comprimento de onda da radiação incidente, porém não explica o crescimento anisotrópico inicial que leva a formação dos nanoprismas pequenos iniciais. Os dados obtidos indicam que este crescimento não depende da radiação incidente ou da excitação de plásmons de superfície, como sugerido por outros autores⁷⁹. Alguns fatores como a presença de nanopartículas esféricas que não crescem anisotropicamente, o crescimento mais acelerado de alguns prismas em relação a outros e a invariância da espessura, sugerem que características intrínsecas às sementes determinam essa anisotropia inicial. Além disto, tem-se verificado que soluções de sementes morfológicamente semelhantes produzem rendimentos diferentes na síntese fotoquímica, isto é, diferentes razões entre o número de nanoprismas e nanopartículas esféricas na solução final.

Uma possível causa destas observações seria a estrutura cristalina das sementes, mais especificamente a presença de defeitos. Recentemente, trabalhos da literatura^{31, 37, 47, 68, 69, 71, 72, 130-132} têm sugerido que a estrutura cristalina pode ter um papel fundamental nos mecanismos de crescimento de estruturas anisotrópicas. De fato, a influência dos defeitos cristalográficos foi comprovada neste sistema e os resultados serão apresentados na seção 5.4.

Sumário

Aspectos cinéticos da reação fotoquímica foram abordados nesta seção, com especial atenção aos estágios iniciais da reação. A correlação da taxa de consumo de íons de prata com medidas espectroscópicas e morfológicas possibilitou a identificação de dois estágios distintos da síntese. O **estágio I**, caracterizado por um baixo consumo de íons de prata, no qual são observados o crescimento das sementes esféricas iniciais e o aparecimento de nanoprismas de baixa razão de aspecto e o **estágio II**, marcado por um aumento abrupto da taxa de consumo de íons de prata e pelo aparecimento de nanoprismas com alta razão de aspecto. Além disso, experimentos em função do comprimento de onda da radiação incidente mostram que o **estágio I**, praticamente desaparece quando radiação com 500 nm é utilizada e se estende por um período 5 vezes maior quando aplica-se radiação em 700 nm ao invés de 600 nm.

Publicação Associada

Formation kinetics of silver triangular nanoplates

Túlio C. R. Rocha, Herbert Winnischoffer, Eduard Westphal e Daniela Zanchet

J. Phys. Chem. C, **111**, 2885 -2891 (2007)

5.4 Aspectos Estruturais e a Origem da Anisotropia

Como mencionado anteriormente, os resultados obtidos nos estudos cinéticos e morfológicos indicaram que a origem da anisotropia ocorre nos estágios iniciais da síntese fotoquímica e não está associada à absorção de luz, por meio da excitação de plásmons de

superfície. Um fato bem conhecido é que a forma externa de cristais está intimamente relacionada à estrutura cristalina. Esta correlação é válida para diferentes cristais, de minerais a macromoléculas¹³³, e até mesmo super-cristais formados pela auto-organização de nanopartículas coloidais¹³⁴. No caso de nanopartículas coloidais de ouro e prata, a relação entre tamanho e estrutura tem sido muito explorada, principalmente no caso das estruturas não cristalográficas (decaedros e icosaedros)^{57, 135-137}. No entanto, pouco havia sido feito na correlação estrutura-forma. Recentemente, com os avanços nos métodos de preparação de nanopartículas coloidais com controle de forma, alguns trabalhos têm indicado que a estrutura cristalina pode ter um papel fundamental nos mecanismos de crescimento de estruturas anisotrópicas. Gaiet al.⁶⁸ demonstraram que o mecanismo de formação de nanocilindros de ouro está relacionado ao crescimento em uma direção preferencial induzida pela presença de defeitos cristalográficos nas nanopartículas em estágios iniciais da síntese. Germain et al.⁷¹ sugere que a presença de falhas de empilhamento (*stacking faults*) observada em nanopartículas planares de prata esteja relacionada à formação deste tipo morfológico, porém nenhuma evidência experimental foi apresentada para comprovar a hipótese.

Para avaliar o efeito da estrutura cristalina na síntese fotoquímica de nanoprismas de prata, caracterizações estruturais foram realizadas em diferentes estágios da reação.

Estrutura das sementes e nanoprismas

Os nanoprismas obtidos ao final da reação, após toda a concentração inicial de íons de prata ter sido consumida, foram caracterizados por TEM. Medidas de difração de elétrons para aglomerados de várias partículas indicam que os prismas apresentam uma estrutura fcc, como indicado pela posição dos anéis de difração. As imagens de HRTEM de partículas orientadas indicam que todos os nanoprismas apresentam sempre a mesma estrutura cristalográfica, com a face plana apresentando um arranjo atômico com simetria hexagonal. Isto pode ser associado a uma rede fcc com a direção $\langle 111 \rangle$ perpendicular às faces planas dos nanoprismas (paralelo ao feixe de elétrons). A figura 25a mostra uma imagem de TEM de um nanoprisma e uma imagem de HRTEM próxima da borda deste mesmo prisma, onde é possível observar o arranjo atômico. No entanto, a periodicidade

observada de 2,49 Å, nas imagens de HRTEM não corresponde aos 1,44 Å esperados para os planos [220] nesta orientação. Esta periodicidade também é observada em difração de elétrons (SAD) para nanoprismas individuais, aparecendo como pontos fracos no interior do padrão, juntamente com outras reflexões que não correspondem a uma estrutura fcc perfeita (figura 25b).

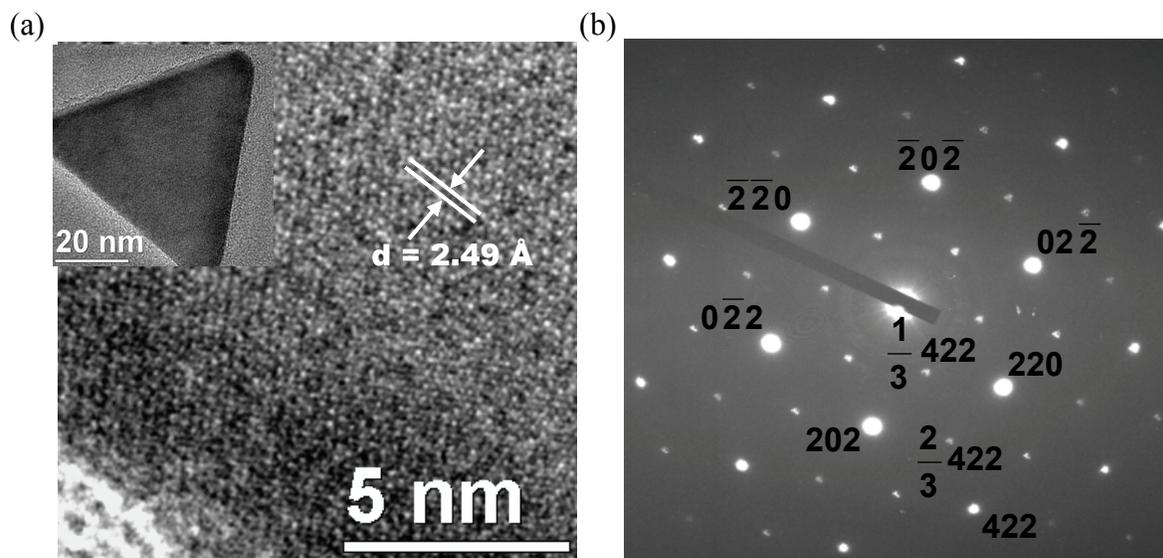


Figura 25. Caracterização estrutural por TEM dos nanoprismas formados após a irradiação com 500 nm. (a) Imagem de HRTEM mostrando a periodicidade de 2,49 Å, a seção a imagem correspondente em baixa magnificação. (b) Imagem de SAD correspondente ao mesmo nanoprismo.

Esta periodicidade não-usual e as respectivas reflexões em SAD já foram observadas anteriormente na literatura para estruturas planares de ouro e prata^{20, 71, 138, 139} e têm sido indexadas como reflexões proibidas $1/3\{422\}$. A observação destas reflexões, cinematicamente proibidas para estruturas fcc perfeitas, tem sido atribuída a diversos fatores tais como a presença de superfícies atômicas planas, células unitárias fracionárias, reconstruções de superfície, e presença de defeitos como planos de macla e falhas de empilhamento, associados a efeitos dinâmicos da difração de elétrons.

Um resultado novo apareceu na análise das imagens de HRTEM da amostra de sementes antes da irradiação. Foi observado que várias das nanopartículas esféricas, orientadas na direção $\langle 111 \rangle$, também apresentavam esta mesma periodicidade, como

mostrado na figura 26a. Este foi um fato surpreendente, pois a presença de reflexões proibidas havia sido reportada apenas para estruturas planares. Diversas partículas com defeitos planares (planos de macla e falhas de empilhamento) paralelos a direção $\langle 111 \rangle$ também foram observadas, como mostrado pela nanopartícula da figura 26b.

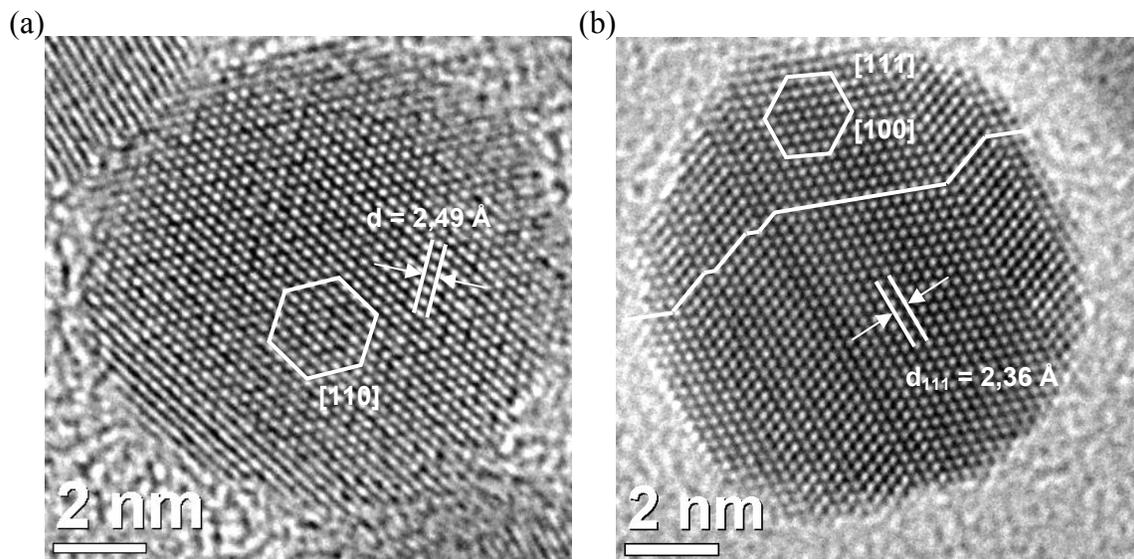


Figura 26. Imagem de HRTEM das sementes antes da irradiação. (a) Nanopartícula orientada na direção $\langle 111 \rangle$ apresentando distância de $2,49 \text{ \AA}$. (b) Nanopartícula orientada na direção $\langle 110 \rangle$ mostrando diversos defeitos planares (planos de macla e falhas de empilhamento)

Para melhor compreender a estrutura cristalográfica dos nanoprismas e das sementes iniciais, medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando radiação síncrotron. A intensidade difratada em função do módulo do vetor de espalhamento s ($s = 1/d = 2\text{sen}\theta/\lambda$) é mostrada na figura 27 para as sementes (a) e para os nanoprismas (b). Os picos ordinários correspondentes à estrutura fcc estão identificados na parte superior dos gráficos. Um pico em $s = 0.40 \text{ \AA}^{-1}$, que corresponde à periodicidade de $2,49 \text{ \AA}$ no espaço real, foi observado nas duas amostras, como evidenciado pelos círculos nos gráficos. Isto indica que a periodicidade não-usual observada por TEM corresponde a uma distância real nas partículas, e não a efeitos dinâmicos.

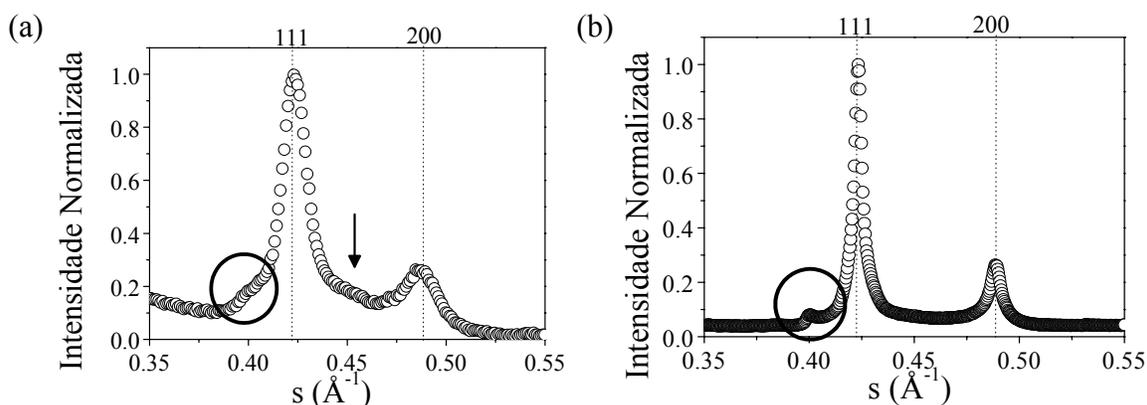


Figura 27. Caracterização estrutural por XRD. (a) Sementes esféricas e (b) nanoprismas após a irradiação. Os círculos e a seta em (a) destacam a presença de reflexões “proibidas” para um cristal fcc perfeito.

Modelo Estrutural

O aparecimento desta nova distância em um cristal fcc pode ser explicado pela presença de defeitos planares. A figura 28 mostra um esquema geométrico dos defeitos planares causados por erros na seqüência de empilhamento das estruturas compactas. Dependendo do número de planos envolvidos, o defeito planar pode ser chamado de falha de empilhamento intrínseca (um plano), falha de empilhamento extrínseca (dois planos) ou uma macla (3 ou mais planos). O plano de macla é um plano espelho que cria uma região lamelar de três camadas hcp dentro de uma estrutura fcc, além de mudar a orientação do cristal. Uma lamela hcp também é produzida se uma falha de empilhamento está presente, devido à simetria espelhada local introduzida. A estrutura local na vizinhança dos defeitos está evidenciada pelo retângulo na figura 28a. Equivalentemente, para uma estrutura hcp, a presença de uma falha de empilhamento causa a quebra local da simetria especular e introduz uma lamela fcc, no entanto, um plano de macla não é possível neste caso.

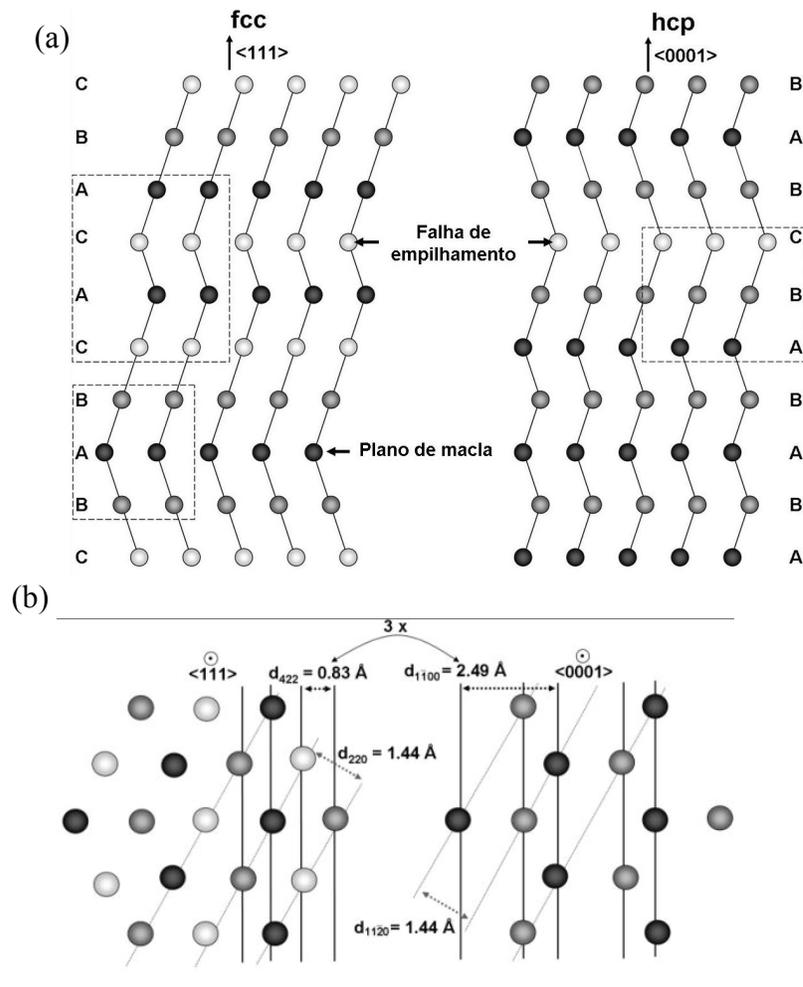


Figura 28. Geometria dos defeitos planares em estruturas compactas, fcc a esquerda e hcp a direita. (a) Projeções 2D $\langle 110 \rangle$ (fcc) e $\langle 11-10 \rangle$ (hcp) mostrando região lamelar introduzida pelos defeitos. (b) Projeção 2D $\langle 111 \rangle$ (fcc) e $\langle 0001 \rangle$ (hcp) mostrando as distâncias interplanares.

Portanto, a presença de defeitos planares perpendiculares a direção $\langle 111 \rangle$ em uma estrutura fcc induz o aparecimento de novas distâncias de uma estrutura hcp equivalente com $a = b = \delta$ (sendo δ a distância de primeiros vizinhos) e $c = \sqrt{6} \delta$. A figura 28b mostra a projeção 2D de uma estrutura fcc (esquerda) e hcp (direita) visualizadas perpendicularmente aos planos de empilhamento (projeção $\langle 111 \rangle$). Como pode ser visto, a transformação local de um fcc em hcp introduz um novo conjunto de planos com um espaçamento de $2,49 \text{ \AA}$ na mesma direção dos planos $\langle 422 \rangle$ ordinários,

Uma inspeção mais detalhada no difratograma das sementes (figura 27a) revela ainda a presença de um ombro em $s = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ (marcado com uma seta), equivalente a uma distância de $2,22 \text{ \AA}$ no espaço real. Este pico corresponde à reflexão 1-101 da estrutura hcp equivalente.

Vale destacar que a presença de defeitos cristalográficos também influencia as intensidades relativas e a forma dos picos ordinários, pois introduzem vetores de translação que não pertencem ao grupo espacial do cristal e destroem a coerência entre alguns feixes difratados. Isso está de acordo com a diferença nas intensidades relativas dos picos da amostra de sementes em relação às intensidades observadas para o fcc perfeito. Além disso, no caso dos nanoprismas, a evaporação da solução induz uma orientação preferencial dos prismas, com a face plana paralela ao substrato, fazendo com que o pico 111 torne-se ainda mais intenso.

O efeito dos defeitos planares no padrão de difração foi confirmado por cálculos computacionais utilizando a equação de Debye (equação 33). A figura 29 mostra difratogramas de nanopartículas de prata calculados para um modelo geométrico com a mesma estrutura da nanopartícula apresentada na figura 26b e também para redes fcc e hcp perfeitas, todas elas com 10 nm de diâmetro. Pode-se observar claramente o aparecimento de ombros nas posições de uma estrutura hcp, variações nas intensidades relativas e largura dos picos e principalmente um aumento de intensidade espalhada na região entre os picos 111 e 200 da rede fcc.

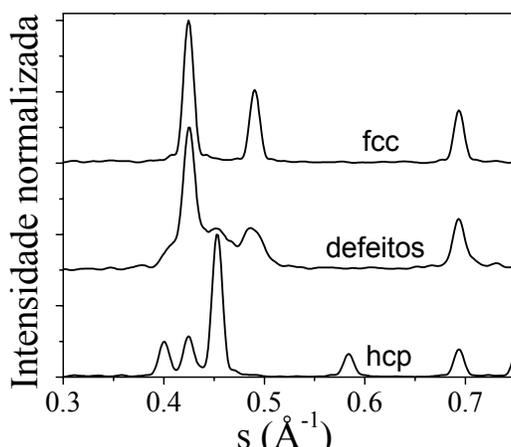


Figura 29. Difratoogramas de raios X simulados por meio da equação de Debye, para nanopartículas esféricas de 10 nm com estrutura fcc e hcp perfeitas e estrutura hcp com defeitos planares.

Estrutura em estágios intermediários

A distância de 2,49 Å observada nas imagens de HRTEM ou equivalentemente aos picos 0,40 e 0,45 Å⁻¹ nos difratogramas de XRD podem ser usados, por outro lado, como uma evidência da presença de defeitos nas partículas. Isto pode ser utilizado para identificar partículas defeituosas nos estágios iniciais da reação.

Imagens de HRTEM foram obtidas durante o **estágio I** em diferentes comprimentos de onda para correlacionar a evolução morfológica com aspectos estruturais. Uma alíquota foi retirada em 6 min para a síntese com radiação incidente de 500 nm (**NP500**) e outra em 20 min para 600 nm (**NP600**).

Na amostra **NP500**, em uma primeira inspeção, todas as partículas parecem ser aproximadamente esféricas, semelhantes às sementes iniciais. Porém, uma análise mais detalhada e cuidadosa do facetamento lateral e do arranjo atômico de partículas bem orientadas revela que algumas delas são na verdade pequenos nanoprismas em estágios iniciais de formação. A figura 30a mostra dois exemplos de nanoprismas bem alinhados em relação ao feixe de elétrons observados na amostra **NP500**. O nanoprisma orientado na direção <111>, a esquerda da figura 30a, apresenta um fraco facetamento triangular e uma periodicidade de 2,49 Å, indicando a presença de defeitos paralelos a direção <111>. No

nanoprisma da direita na figura 30a, orientado na direção $\langle 110 \rangle$, é possível observar a formação de pequenas facetas $\langle 111 \rangle$ que conferem o perfil alongado.

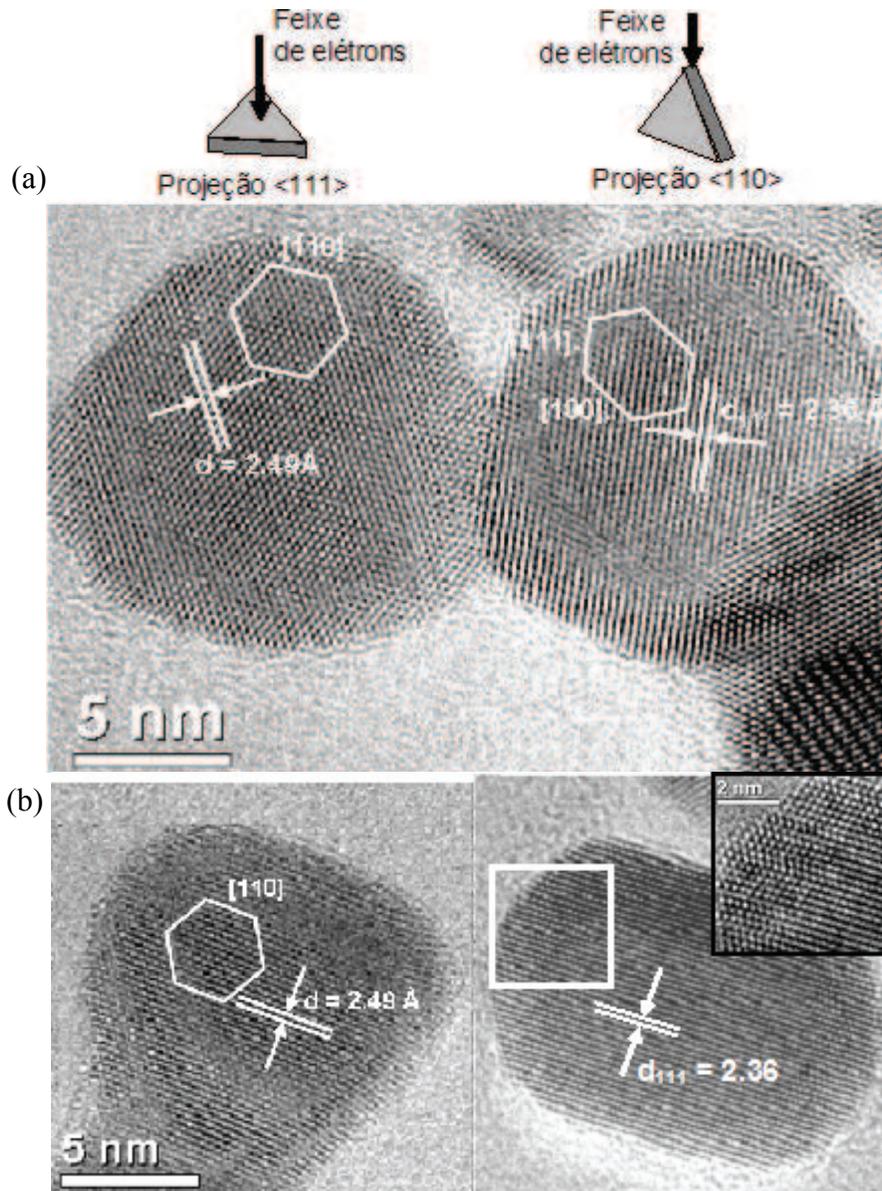


Figura 30. Imagens de HRTEM nos estágios iniciais da reação. (a) Amostra **NP500** e representação esquemática da posição das partículas em relação ao feixe de elétrons. (b) Amostra **NP600**. A escala é a mesma para todas as imagens. A inserção em (b) mostra um aumento da região demarcada, no qual é possível visualizar diversos defeitos planares.

A figura 30b corresponde à amostra **NP600** e mostra nanoprismas nas mesmas orientações apresentadas na figura 30a. Neste caso, podem ser claramente observados o

facetamento triangular para a partícula orientada na direção $\langle 111 \rangle$ (figura 30b, esquerda) e a formação de facetas planas paralelas e projeção alongada para a partícula orientada na direção $\langle 110 \rangle$ (figura 30b, direita). Mais importante, neste caso, um aumento nas bordas do nanprisma da direita figura 30b permite a visualização direta de diversos defeitos planares paralelos às faces planas do nanoprisma.

Defeitos e crescimento anisotrópico

Estas observações indicam que, no processo de crescimento fotoquímico, os nanoprismas são formados nos estágios iniciais da reação fotoquímica pela deposição anisotrópica de átomos de prata sobre partículas defeituosas presentes na amostra inicial de sementes.

A influência dos defeitos no crescimento anisotrópico pode ser entendida através de um mecanismo utilizado para explicar o crescimento de partículas planares micrométricas de haleto de prata (AgBr, AgCl e AgI), como proposto por Lofton et al⁷² e Elechiguerra et al¹³⁰. Essas partículas foram muito estudadas na década de 80 e início da década de 90 devido a sua relevância em processos fotográficos. Neste caso, o mecanismo de crescimento aceito é baseado no fato de que falhas de empilhamento e planos de macla introduzem quinas e sulcos na superfície lateral das partículas, formando degraus e sub-degraus que se perpetuam durante o crescimento. Esses degraus apresentam sítios de deposição de maior coordenação, sendo preferenciais para a deposição de átomos adicionais, o que induz uma direção preferencial de crescimento. Algumas possibilidades de facetas laterais na presença de defeitos estão representadas na figura 31. Esses modelos foram confirmados na literatura por cálculos monte Carlo e dinâmica molecular⁶³⁻⁶⁷.

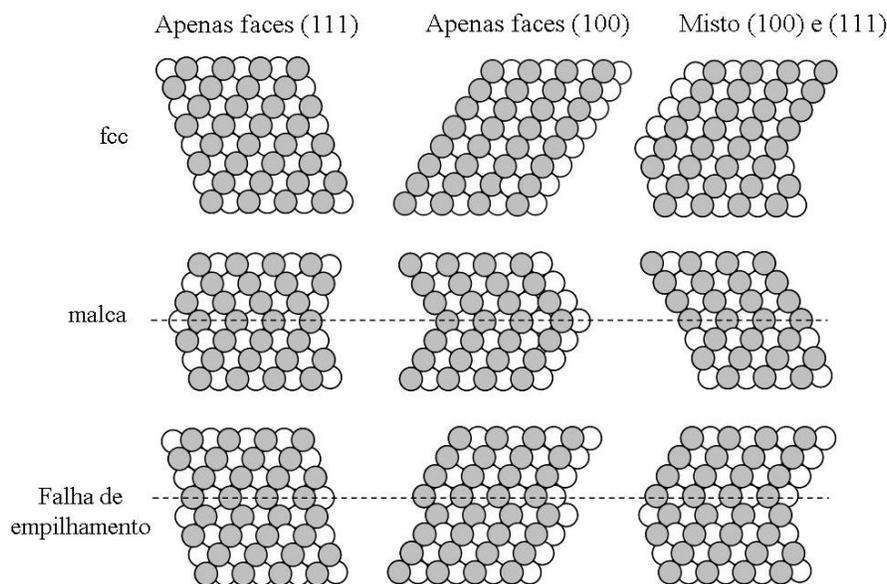


Figura 31. Geometrias possíveis da superfície lateral das partículas devido à presença de defeitos planares paralelos às faces $\{111\}$ (topo e base). Estruturas em projeção 2D na direção $\langle 110 \rangle$

No entanto, a aplicação deste modelo, proposto para partículas micrométricas de haletos de prata, pode ser limitada para partículas na escala nanométrica, devido à sua alta relação superfície-volume, que torna efeitos de superfície mais pronunciados. Isto é particularmente importante no caso de nanopartículas coloidais que apresentam moléculas ligadas na superfície para mantê-las estáveis em solução. Como demonstrado por diversos grupos^{47, 60, 62, 140, 141}, a química da superfície das partículas pode ter grande influência na determinação da forma em alguns casos.

Além do mais, no mecanismo proposto nas referências⁶³⁻⁶⁷ a discussão é feita baseando-se apenas na presença de planos de macla, que dá origem a nanoprismas triangulares (número ímpar de defeitos) ou a prismas hexagonais (número par de defeitos). No entanto, como mostrado na figura 26b e inserção da figura 30b, a estrutura das nanopartículas é mais complexa, envolvendo múltiplos planos de macla e falhas de empilhamento. As reflexões adicionais nos padrões de XRD também indicam uma alta incidência de defeitos.

Estudos teóricos mais aprofundados ainda são necessários para elucidar o papel dos defeitos no crescimento anisotrópico de partículas em escala nanométrica.

Controle de defeitos

Um experimento decisivo para demonstrar a influência da estrutura cristalográfica no crescimento anisotrópico seria a produção de sementes sem defeitos cristalográficos. Recentemente, Wiley et al.⁶⁹ demonstraram elegantemente a produção de amostras de nanopartículas de prata monocristalinas com alto rendimento baseada na dissolução oxidativa preferencial de partículas defeituosas estabilizadas por polímeros (método PVP).

Inspirado nesta demonstração, um experimento similar foi realizado, no qual amostras de sementes de prata foram sintetizadas sob borbulhamento de N₂ puro (Ag^{N2}) ou ar (Ag^{O2}). Medidas de XRD nestas amostras, mostradas na figura 32a, indicaram que há uma sensível diferença estrutural entre as duas amostras, com uma maior incidência de defeitos para a amostra Ag^{O2}, como evidenciado pelos picos mais pronunciados em 0,40 Å⁻¹ e 0,45 Å⁻¹. Medidas de TEM confirmaram que a distribuição de tamanhos é similar nas dois casos. Surpreendentemente, no caso das sementes revestidas por citrato em água, a presença de oxigênio durante a síntese parece induzir um aumento no número de nanopartículas defeituosas em oposição aos resultados apresentados por Wiley et al.⁶⁹.

Essas duas amostras foram utilizadas como sementes na síntese por *crescimento fotoquímico* e os espectros de extinção do produto final obtido após a irradiação em 500 nm por 120 min estão mostrados na figura 32b. As diferenças entre as extinções relativas entre os picos em 600 nm (nanoprismas) e 420 nm (esferas) para as duas amostras sugerem um maior rendimento da reação, isto é, maior número de nanoprismas em relação ao número de partículas esféricas, para a amostra Ag^{O2}, que apresenta uma maior incidência de nanopartículas defeituosas.

Embora um controle efetivo dos defeitos não tenha sido possível neste caso, uma alteração qualitativa da população de nanopartículas defeituosas foi obtida, o que levou a uma mudança significativa no rendimento final da síntese por crescimento fotoquímico. Estes resultados não constituem uma prova definitiva, mas corroboram as observações

anteriores de que a presença de defeitos planares nas sementes é um fator determinante na formação de nanoprismas neste sistema.

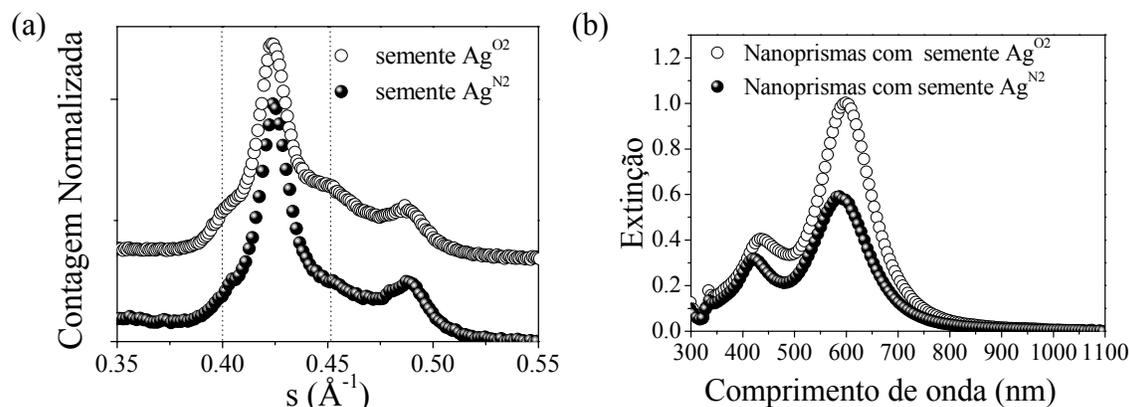


Figura 32. (a) Difratomogramas para sementes de prata sintetizadas na presença de N₂ (quadrados pretos) e O₂ (círculos brancos) e (b) espectros de extinção correspondentes ao produto final obtido pela irradiação destas amostras. Note o maior rendimento obtido para o caso da amostra com maior número de partículas defeituosas (Ag^{O2}).

Sementes de ouro e partículas casca-carão Au@Ag

Para melhor compreender a influência da estrutura cristalina e da química da superfície das partículas, a mesma síntese por crescimento fotoquímico foi realizada utilizando como sementes nanopartículas de ouro revestidas por citrato, ao invés de prata. A reação fotoquímica ocorreu e as partículas cresceram, como evidenciado pelas mudanças no espectro de extinção mostrado na figura 33a. No entanto, a evolução dos picos foi diferente indicando a formação de partículas esféricas grandes. De fato, imagens de TEM indicaram que o produto final consiste de grandes partículas isotrópicas facetadas, grandes decaedros e partículas esféricas menores nas quais é possível observar um contraste tipo casca-carão. A figura 33b mostra uma imagem de TEM, onde se observa decaedros 30-40 nm, partículas grandes e uma partícula menor com contraste tipo casca-carão marcada com uma seta. Neste caso, os nanoprismas constituíram apenas um subproduto raro da reação.

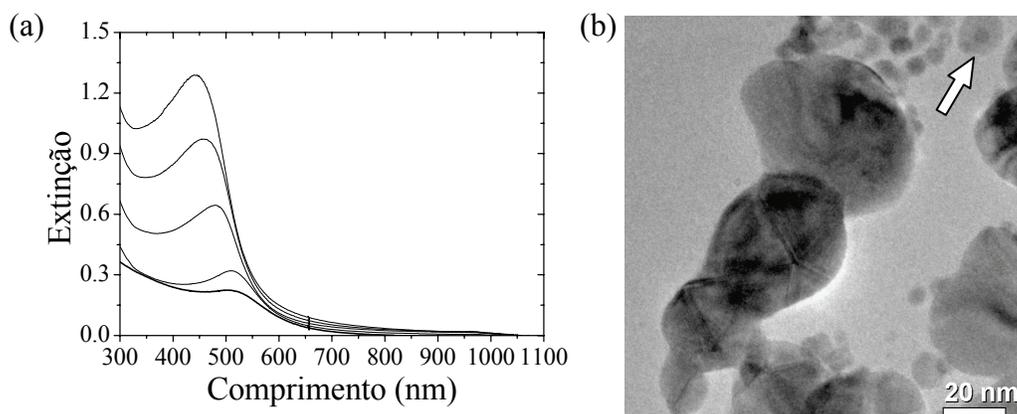


Figura 33. Caracterização da síntese por crescimento fotoquímico com sementes de ouro. (a) Espectros de extinção em função do tempo para 0, 10, 20, 30 e 40 min. (b) Imagem de TEM.

Estas diferenças marcantes no produto final da reação fotoquímica podem ser explicadas se a estrutura cristalina for um fator determinante da anisotropia, como detalhado a seguir. As sementes de ouro foram sintetizadas exatamente da mesma maneira que as sementes de prata e, portanto, apresentam a mesmo recobrimento (citrato). O histograma de distribuição de tamanhos apresenta partículas um pouco menores ($\mu = 6$ nm $\sigma = 20\%$), mas como mostrado na literatura no caso da síntese por *conversão fotoinduzida*, o uso de sementes com tamanhos menores melhora o rendimento da reação (mais nanoprismas são produzidos). A estrutura cristalina das sementes de ouro, por sua vez, é completamente diferente. Enquanto as sementes de prata apresentam predominantemente defeitos paralelos, as sementes de ouro apresentam, majoritariamente, decaedros e icosaedros, com defeitos em torno de um eixo de simetria cinco. A figura 34a mostra uma imagem de HRTEM de partículas com eixo de simetria cinco encontradas em abundância na amostra de sementes de ouro. Esta diferença estrutural entre ouro e prata na escala nanométrica já foi observada anteriormente pelo grupo, no caso de nanopartículas coloidais sintetizadas em solventes orgânicos e recobertas por alceno-tióis^{142, 143}.

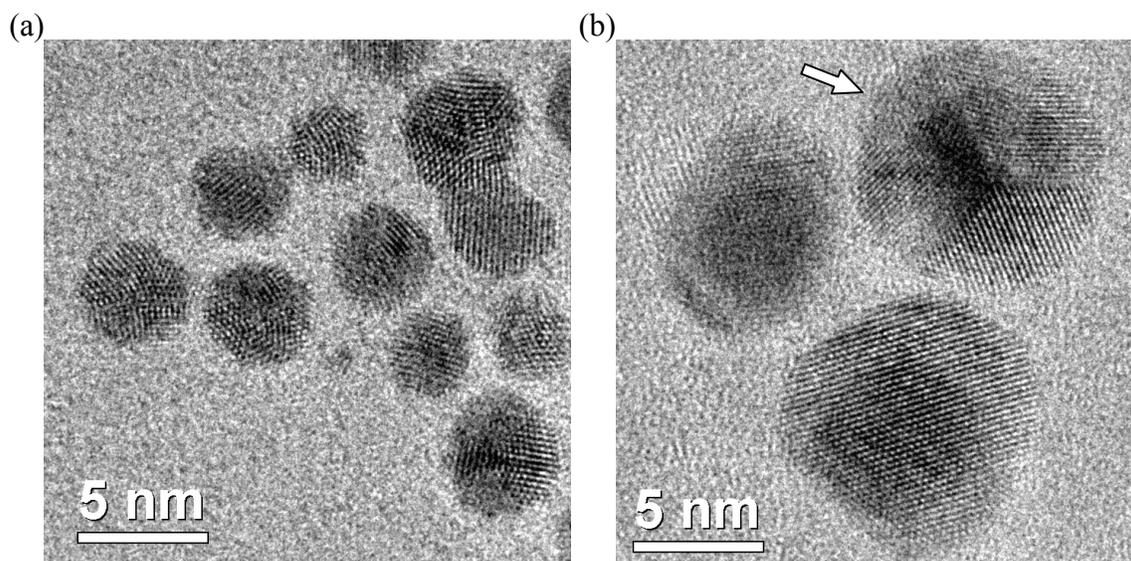


Figura 34. Caracterização estrutural da síntese por crescimento fotoquímico com sementes de ouro. (a) Imagens de HRTEM das sementes iniciais, mostrando uma significativa população de partículas MTP. (b) nanopartículas do tipo casca-caroço Ag-Au formadas após a irradiação.

As imagens de HRTEM nos instantes iniciais da reação mostram que as partículas em crescimento são do tipo casca-caroço, com um caroço de ouro e uma casca de prata, como observado pela diferença de contraste na figura 34b. Esta imagem é, também, uma forte evidência do efeito da estrutura cristalina na forma das partículas formadas. Observa-se que a casca de prata segue a mesma estrutura cristalina do caroço de ouro (epitaxial). A partícula destacada com uma seta na figura 34b apresenta um eixo de simetria cinco (não orientado em relação ao feixe) e arranjo atômico consistente com um decaedro. Já a partícula na parte inferior da imagem apresenta um facetamento triangular e distâncias de $2,4 \text{ \AA}$, sugerindo o crescimento de um nanoprisma a partir de uma semente de ouro com defeitos planares, como no caso das sementes de prata. Estes fatos confirmam a importância da estrutura cristalina na forma das nanopartículas. É importante lembrar que durante a síntese por *crescimento fotoquímico*, as partículas anisotrópicas são formadas por deposição dos íons de prata fotoquimicamente reduzidos sobre as sementes de ouro, sendo a anisotropia induzida por defeitos.

Esse experimento também revela outro aspecto importante sobre a influência do citrato. Willey²⁸ propôs que no método de síntese por *conversão fotoquímica*, a presença

do citrato é necessária para a formação de nanoestruturas cercadas por facetas $\{111\}$, como os nanoprismas, devido a uma estabilização preferencial das mesmas pelo citrato. Isto está de acordo com a observação de uma considerável população de decaedros e/ou icosaedros no crescimento fotoquímico com sementes de ouro, já que estas partículas apresentam apenas facetas $\{111\}$. Outro ponto importante é que nenhuma partícula cilíndrica foi observada nesta síntese. Diversos grupos têm mostrado que nanocilindros de ouro com perfil pentagonal podem ser formados pela redução lenta de átomos de ouro sobre partículas defeituosas com eixo de simetria cinco na presença de surfactantes ou polímeros^{47, 144}. Estes cilindros são limitados lateralmente por facetas $\{100\}$ enquanto que as pontas são limitadas por facetas $\{111\}$. Tem sido proposto que a origem da anisotropia neste sistema relaciona-se à estabilização preferencial das faces $\{100\}$ pelas moléculas de revestimento. No caso da síntese fotoquímica com sementes de ouro, o crescimento isotrópico das partículas com eixo cinco ao invés da formação de cilindros com facetas $\{100\}$ pode ser uma evidência da estabilização preferencial das facetas $\{111\}$ pelo citrato.

É importante destacar que esta possível estabilização preferencial do citrato não é suficiente para explicar a formação de nanoprismas de prata por si só. Como mostrado no experimento com sementes de ouro, após os instantes iniciais, as partículas casca-caroço Ag@Au apresentam superfície externa equivalente às sementes de prata, (átomos de prata revestidos por citrato). Caso o efeito do citrato por si só determinasse a forma planar, estas partículas formariam preferencialmente nanoprismas, tetraedros ou octaedros completamente revestidos por facetas $\{111\}$ (figura 1), ao invés de partículas isotrópicas, como observado. Isso indica que o crescimento anisotrópico ocorre pela associação da estrutura da semente com um efeito de estabilização seletiva da molécula de revestimento.

Outro ponto interessante relaciona-se ao efeito da excitação de plásmos de superfície. O pico de ressonância de plásmom para as sementes de prata ocorre em 400 nm enquanto que para ouro ocorre em torno de 500 nm. Assim, considerando a posição da ressonância de plásmom relativa radiação incidente, a reação fotoquímica das sementes de ouro com luz incidente de 600 nm equivale à reação com sementes de prata com 500 nm. Entretanto, os produtos finais são completamente diferentes, corroborando a afirmativa de que excitação de plásmom de superfície determina o tamanho final dos nanoprismas, mas

não é um fator determinante do crescimento anisotrópico durante os instantes iniciais da reação, como evidenciado na seção anterior.

Sumário

Nessa seção, aspectos estruturais da síntese fotoquímica de nanoprismas de prata foram abordados com especial atenção aos instantes iniciais da reação. As análises por XRD e HRTEM do estágio final da reação e das sementes iniciais indicaram que todos os nanoprismas formados e diversas sementes apresentavam o mesmo arranjo estrutural de uma rede fcc com múltiplos defeitos planares paralelos à direção $\langle 111 \rangle$. A análise estrutural nos instantes iniciais para diferentes comprimentos de onda indicou que os nanoprismas crescem pela deposição anisotrópica dos átomos de prata fotoreduzidos sobre as nanopartículas defeituosas presentes na amostra de sementes. A influência marcante da estrutura cristalina das sementes no crescimento dos nanoprismas foi demonstrada pelo uso de sementes ouro e prata com diferentes distribuições de estruturas cristalinas. Estas diversas evidências experimentais indicam que a origem da anisotropia inicial está relacionada aos defeitos planares associada a uma possível estabilização seletiva do citrato.

Publicação Associada

Structural defects and the growth of silver triangular nanoplates

Túlio C. R. Rocha and Daniela Zanchet

J. Phys. Chem. C, **111**, 6989 -6993 (2007)

5.5 Energética e crescimento anisotrópico

O crescimento anisotrópico de nanopartículas de prata também foi abordado por uma perspectiva diferente, através de cálculos energéticos. Foi considerada uma situação inicial onde nanopartículas esféricas e anisotrópicas coexistem, em uma faixa de tamanhos de 5-15 nm, que é o caso do estágio inicial em diversas sínteses coloidais mediadas por sementes, em especial a síntese fotoquímica de nanoprismas de prata. A energia por átomo para cada tipo morfológico foi então determinada e comparada em função do tamanho.

Como mencionado na seção 4.11, uma descrição realista da energética de nanopartículas de metais de transição na faixa de tamanhos de interesse neste trabalho (5 - 15 nm) representa um grande desafio, devido ao grande número de átomos envolvidos. Dessa forma, o método escolhido para a determinação da energia por átomo para nanopartículas de prata foi a dinâmica molecular com potenciais de muitos corpos do tipo *tight-binding*, na aproximação de segundos momentos^{115, 116, 145, 146}.

Os modelos estruturais utilizados nos cálculos consistiram de nanopartículas de diferentes formas e tamanhos com estrutura cristalina do tipo fcc sem defeitos cristalográficos. Figuras ilustrativas destes modelos são apresentadas na figura 35. Os tamanhos das nanopartículas e as razões de aspecto foram escolhidos de forma a representarem as possíveis morfologias observadas durante o **estágio I** da síntese fotoquímica de nanoprismas. A energia por átomo para cada modelo com diferentes tamanhos foi então obtida utilizando algoritmos previamente elaborados pelo grupo do Prof. Douglas Galvão. Os resultados estão mostrados na Tabela 3 juntamente com os tamanhos e número de átomos de cada modelo

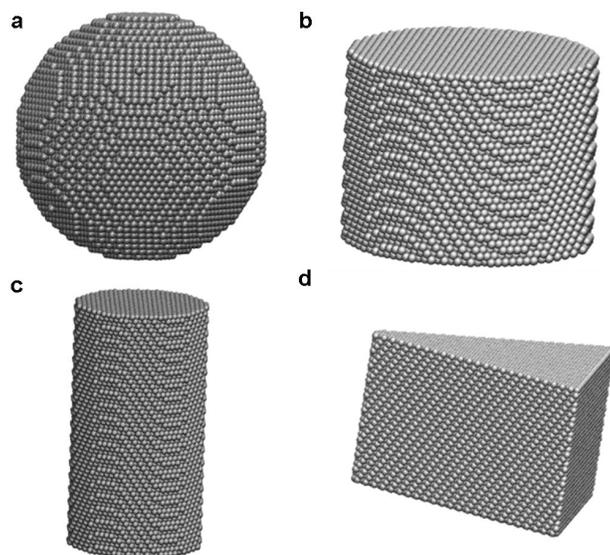


Figura 35. Modelos estruturais utilizados nos cálculos energéticos. (a) esfera, (b) disco, (c) cilindro e (d) prisma.

Tabela 3. Tamanho, número de átomos e energias calculadas (eVatom^{-1}) para cada modelo estrutural. Para cilindros e discos, as dimensões são dadas como eixo maior x eixo menor. Para os nanoprismas, as dimensões são dadas pelo tamanho lateral (altura do triângulo) x espessura.

Forma	Tamanho em nm (número de átomos)			
	Esfera	4,5 (2006)	6,4 (7854)	10,1 (28918)
Disco	4,0x3,1 (2257)	5,8x4,5 (67890)	9,5 x7,3 (28677)	1,2x10,1 (82179)
Cilindro	5,9x3,2 (2035)	8,5x4,5 (7760)	13,4x7,3 (29034)	19,1x10,1 (82080)
Prisma	5,2 x 3,3 (2030)	7,0x4,5 (7144)	11,4x7,3 (29910)	15,8 x10,1 (82260)
	Energias por átomo calculadas (eVatom^{-1})			
Esfera	-2,836	-2,883	-2,910	-2,924
Disco	-2,834	-2,873	-2,906	-2,922
Cilindro	-2,820	-2,872	-2,902	-2,919
Prisma	-2,810	-2,861	-2,998	-2,936

Antes de analisar os resultados apresentados na Tabela 3, alguns aspectos devem ser considerados. A energia total de uma nanopartícula envolve diferentes termos (coesão, superfície, tensões, defeitos, bordas e etc.), sendo que cada uma deles contribui com um peso diferente que depende, por exemplo, do número de átomos presente na nanopartícula. A dependência funcional da energia total com o número de átomos pode ser generalizada, definindo a energia total como:

$$E(N) = c_3N + c_2N^{2/3} + c_1N^{1/3} + c_0 \quad (39)$$

onde o primeiro termo representa quantidades proporcionais ao volume (estrutura cristalina – fcc, hcp), o segundo termo descreve grandezas proporcionais à área (energia de superfície, defeitos planares), o terceiro termo relaciona-se a fatores unidimensionais (defeitos lineares, bordas) e finalmente um termo geral independente de N , com c_n sendo coeficientes constantes.

Os coeficientes que caracterizam esta função de energia para cada nanopartícula variam para diferentes formas, tamanhos e estruturas cristalinas, sendo a magnitude das variações determinadas pela estrutura eletrônica do material.

Definindo o termo constante c_0 como zero, (por uma escolha adequada do zero de energia do sistema), a energia por átomo $e = E/N$ pode ser expressa por:

$$e(u) = c_3 + c_2u + c_1u^2 \quad u = N^{-1/3} \quad (40)$$

A figura 36 mostra as energias por átomo apresentadas na Tabela 3 em função do parâmetro u . Como pode ser observado, os valores calculados apresentam um comportamento fortemente linear, indicando que a energia total é dominada por termos bidimensionais, neste caso, a energia de superfície. Os valores de energia calculados foram extrapolados para um grande número de átomos (u tendendo a zero) através de ajustes lineares. Os resultados dos ajustes (Tabela 4) fornecem um mesmo valor do parâmetro c_3 (proporcional ao volume) para todas as morfologias; o coeficiente c_2 foi menor para esferas e maior para os nanoprismas. Isto é esperado, já que a simetria esférica confere a menor razão superfície-volume. Mais ainda, a linearidade das curvas indica que termos quadráticos em u (quinas), apresentam uma contribuição desprezível na faixa de tamanhos analisada.

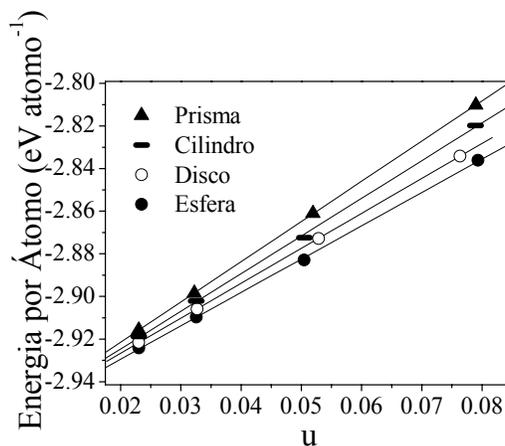


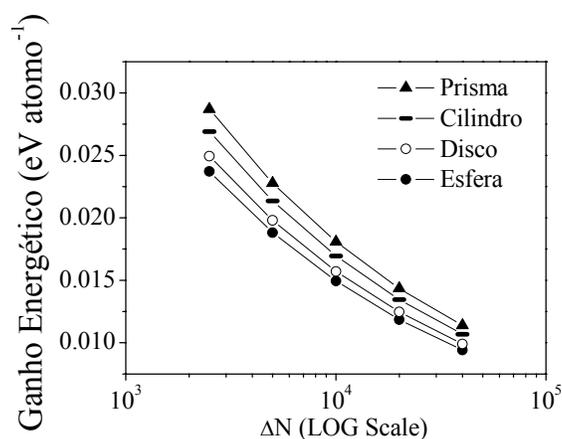
Figura 36. Energias calculadas em função de $u = N^{-1/3}$ para as diferentes morfologias.

Tabela 4. Resultados dos ajustes lineares nas curvas de energia

Morfologia	c_3	c_2
Prisma	$-2,959 \pm 0,002$	$1,89 \pm 0,01$
Cilindro	$-2,960 \pm 0,002$	$1,77 \pm 0,03$
Disco	$-2,959 \pm 0,001$	$1,64 \pm 0,01$
Esfera	$-2,961 \pm 0,001$	$1,56 \pm 0,02$

Um resultado interessante foi obtido analisando as diferenças em energia por átomo para partículas aumentando de tamanho, mas mantendo a mesma forma (figura 37). Estes valores foram obtidos pela extrapolação das energias calculadas, para partículas com 2.500 a 80.000 átomos.

Comparando os resultados nas figura 36 e figura 37, embora as esferas apresentem a morfologia menos energética para todos os tamanhos, a redução na energia por átomo para partículas com diferentes tamanhos é maior para partículas anisotrópicas. Este ganho energético (Δe) é mais elevado para partículas anisotrópicas em relação às esféricas para tamanhos menores, e reduz quando o tamanho das partículas aumenta.

**Figura 37.** Diferenças em energia por átomo (ganho energético Δe) para partículas de diferentes tamanho em função do aumento do número de átomos.

Esta análise indica que o crescimento de nanopartículas anisotrópicas pode ser energeticamente favorecido em comparação às esferas. Esta é uma consequência direta da energética ser dominada pela energia de superfície nesta faixa de tamanhos, como

observado nas curvas de energia. Partículas anisotrópicas têm maiores razões superfície-volume do que esferas e, conseqüentemente, maiores valores de energia por átomo (embora possam expor mais facetas de menores energias) e a razão superfície volume é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Desta forma, sempre que nanopartículas anisotrópicas (mais energéticas) são formadas juntamente com partículas esféricas (menos energéticas) e ambas não podem mudar de forma, um aumento no tamanho das partículas anisotrópicas causa uma maior redução na razão superfície-volume total do sistema (e, conseqüentemente, na energia por átomo) do que um aumento no tamanho das esferas.

Em outras palavras, se nanopartículas anisotrópicas são de alguma maneira formadas e não podem mudar de forma, o ganho energético no seu crescimento é maior do que no crescimento de esferas de tamanhos similares. Essa observação pode ser visualizada na representação esquemática da energética do crescimento, mostrada na figura 38. Para nanopartículas coloidais com moléculas recobrendo a superfície em temperatura ambiente, é razoável esperar a existência de uma barreira energética que impede a mudança de forma. De fato, esta barreira tem sido sugerida no caso de crescimento controlado de nanopartículas de CdSe¹⁴⁷ e Pt¹³¹.

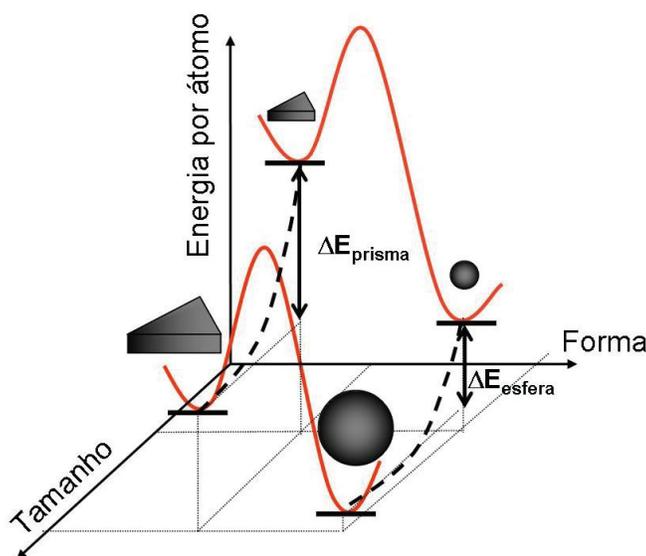


Figura 38. Visão esquemática do crescimento de nanoprismas comparado ao de esferas sob o ponto de vista energético.

Esse argumento energético pode ser diretamente aplicado ao caso do crescimento de fotoquímico dos nanoprismas. Nesse caso, a energética agiria como um fator adicional impulsionando o crescimento anisotrópico. Sua contribuição seria possivelmente mais importante em estágios iniciais da síntese fotoquímica (estágio I), atuando no crescimento preferencial de nanoprismas de baixa razão de aspecto em relação a esferas. Quando os nanoprismas crescem suficientemente para absorver efetivamente radiação incidente, o efeito da excitação dos plásmons de superfície domina o crescimento. É importante ressaltar ainda que esse argumento é restrito ao crescimento preferencial de nanopartículas anisotrópicas em relação a esferas. A formação de nanopartículas anisotrópicas de metais nobres, como explicado anteriormente (seção 5.4), depende da quebra da alta simetria da rede fcc, o que, no caso de nanoprismas, envolve a presença de defeitos.

Sumário

O crescimento anisotrópico foi abordado, nessa seção, por uma perspectiva diferente, através de cálculos energéticos. A análise comparativa das energias obtidas para os diferentes tipos morfológicos indica que uma vez que nanopartículas anisotrópicas são formadas e não podem mudar de forma, seu crescimento pode ser energeticamente favorecido em relação a partículas esféricas com tamanhos similares. Esses resultados teóricos trazem um novo efeito que pode favorecer crescimento preferencial de nanoprismas em relação a nanopartículas esféricas durante os estágios iniciais da síntese fotoquímica.

Publicação Associada

The growth mechanism of silver anisotropic nanoparticles revisited

Túlio C. R. Rocha, Fernando Sato, Sócrates O. Dantas, Douglas Galvão e Daniela Zanchet
Phys. Rev. Lett. (submetido)

5.6 Considerações Finais

As novas evidências obtidas pela análise estrutural e pelos cálculos energéticos podem ser associadas ao modelo de crescimento previamente proposto (seção 5.3), em uma formulação mais abrangente que explica tanto a formação quanto o posterior crescimento dos nanoprismas triangulares de prata na síntese fotoquímica.

Nesse contexto, os nanoprismas são formados nos instantes iniciais da síntese pela deposição epitaxial de íons de prata, indiretamente reduzidos pela ação da radiação incidente, sobre as nanopartículas esféricas defeituosas, presentes na amostra inicial de sementes. A presença de defeitos induz uma direção preferencial de crescimento, levando à incorporação anisotrópica dos átomos. Ao mesmo tempo, nanopartículas que não apresentam defeitos também crescem, porém mantendo a simetria esférica. Nesse ponto, o crescimento de nanoprismas pode ser energeticamente favorecido em relação ao crescimento das esferas, o que leva a um aumento de tamanho mais expressivo dos mesmos. Isso causa o constante deslocamento da ressonância de plasmon de superfície dos nanoprismas em crescimento para regiões mais próximas à radiação incidente. A partir de então, os nanoprismas passam a absorver a radiação incidente de maneira mais eficiente, a reação fotoquímica é intensificada pelos campos próximos produzidos devido à excitação de plásmons de superfície e o crescimento é acelerado até que a quantidade inicial de precursor é totalmente consumida.

Dessa forma, os defeitos planares seriam os responsáveis pela determinação da morfologia planar em estágios iniciais da síntese, enquanto a excitação de plasmon de superfície seria responsável pela definição do tamanho final em estágios mais avançados, com o efeito energético atuando em uma etapa intermediária.

Nessa proposta, as principais características do crescimento fotoquímico são contempladas, a presença de diferentes populações (devido à distribuição estrutural das sementes), a invariância da espessura com o comprimento de onda e a diversidade obtida por diferentes autores (determinada pelo tamanho das sementes), a estrutura defeituosa dos nanoprismas (defeitos já presentes nas sementes), o controle do tamanho lateral pelo

comprimento de onda da radiação incidente e a mudança de comportamento da cinética da reação (plasmon de superfície).

Um ponto relevante a ser mencionado é que o controle simples do tamanho dos nanoprismas propiciado por este método (figura 17) é importante para aplicações ópticas, pois permite o ajuste da ressonância de plasmon dos nanoprismas na região de interesse, cobrindo praticamente todo o espectro visível. Porém um aspecto negativo é a presença de nanopartículas esféricas e nanoprismas de menor razão de aspecto no produto final da síntese. Essas populações podem ser minimizadas pela centrifugação da amostra, quando há uma diferença considerável de volume entre elas e os nanoprismas de maior razão de aspecto que se deseja manter em solução. Porém este processo envolve perdas e não é bem sucedido separar esferas e nanoprismas de tamanhos similares.

Uma alternativa para reduzir a presença de esferas é a otimização das sementes iniciais, visando maximizar o número de nanopartículas defeituosas. Essa é uma rota difícil, pois os processos que controlam a estrutura cristalina de nanopartículas coloidais começaram a ser identificados apenas recentemente e envolvem eventos durante a etapa de nucleação que ocorrem em uma escala temporal difícil de ser sondada com as técnicas atuais.

Por outro lado, a presença de nanoprismas de menor razão de aspecto indica que a quantidade inicial de íons de prata foi consumida antes que o pico longitudinal de todos os nanoprismas tivesse alcançado a região da radiação incidente. É natural argumentar, portanto, que um aumento da concentração inicial de prata levaria a um maior número de nanoprismas com alta razão de aspecto no produto final. No entanto, nanoprismas maiores, que não mais absorvem a radiação incidente eficientemente, podem ainda crescer por uma reação fotoquímica não-intensificada (não ressonante), e embora este processo seja bem menos eficiente, estas partículas apresentam maiores áreas de superfície e competem pelos íons de prata disponíveis, causando um alargamento da distribuição de tamanhos. Portanto, um ajuste fino da concentração inicial de íons de prata se faz necessário para otimizar o produto final da reação, mantendo uma distribuição razoável.

É importante ressaltar que influência dos defeitos e da energética podem ser generalizadas para explicar a formação de nanoprismas de outros metais de transição

recentemente reportadas na literatura, como Pd^{29, 148} e Pb¹⁴⁹, que são importantes devido a suas aplicações em catálise e estudos de efeitos de tamanho em supercondutividade, respectivamente

Uma extensão natural desse trabalho seria extrapolação destas observações ao caso da síntese de nanoprismas por *Conversão fotoinduzida*^{19, 20, 78}. Nesse contexto, propõe-se que a formação dos nanoprismas seguiria os mesmos processos identificados anteriormente, porém a origem dos átomos que são incorporados pelas nanopartículas em crescimento não seria a foto-redução de íons em solução, mas sim uma redistribuição de átomos entre as nanopartículas, induzida pela radiação incidente. Especula-se que a foto-oxidação do citrato revestindo as nanopartículas esféricas leve a uma desestabilização das mesmas, o que poderia facilitar processos de dissolução de algumas nanopartículas e crescimento de outras (*ripping*), ou mesmo coalescência. Alguns autores^{77, 78} argumentam que a coalescência seja a origem da formação e crescimento dos nanoprismas nesse sistema, tomando como base observações de nanopartículas coalescidas para tempos curtos de irradiação. Porém, acredita-se que seja difícil que processos de coalescência levem a nanoprismas monocristalinos, todos com faces planas com as mesmas facetas cristalinas e com defeitos planares que se estendem por todo o seu comprimento, como observado na seção 5.4. Além disso, nanopartículas em estados de agregação e coalescência, similares aos mostrados na literatura, podem ser obtidos pela simples deposição sob luz ambiente da solução de nanopartículas em grades de microscopia, sendo causados pela aproximação das nanopartículas (induzida pela secagem) associada ao enfraquecimento da estabilização (luz e ausência de solvente). De fato, alguns experimentos preliminares realizados com a irradiação conjunta de nanopartículas de ouro e prata sugerem que haja uma redistribuição dos átomos presente nas partículas, possivelmente com crescimento de nanopartículas defeituosas em detrimento de nanopartículas perfeitas, porém as imagens obtidas até o momento ainda não constituem uma prova concreta dessa afirmação. Vale destacar que a força motriz para essa redistribuição dos átomos entre nanopartículas com diferentes estruturas cristalinas difere do mecanismo clássico de *Ostwald Ripening*, no qual apenas minimização da energia de superfície impulsiona o processo.

6

Aplicações ópticas

Nesse capítulo, são descritos as aplicações ópticas dos nanoprismas de prata em medidas de espectroscopia Raman de moléculas. Particularmente, são abordados os efeitos de tamanho dos nanoprismas na intensificação do espalhamento Raman de moléculas depositadas e sua superfície.

6.1 Introdução

As nanopartículas metálicas têm sido muito utilizadas nos últimos anos na intensificação de fenômenos ópticos que geram sinais pouco intensos. Em especial, o efeito de intensificação em espectroscopia Raman, conhecido por SERS, tem sido amplamente explorado e, por outro lado, tem funcionado como grande motivação para o aperfeiçoamento da síntese de nanopartículas anisotrópicas. Apesar do efeito SERS já ser conhecido desde a década de 60, ainda há na literatura muita discussão a respeito dos fenômenos físicos que levam ao efeito observado^{99, 150, 151}. Além disso, não há métodos bem estabelecidos para produção de substratos com alto desempenho de intensificação SERS de forma reprodutível. Existe uma grande demanda deste tipo de substratos, para a aplicação de SERS como uma técnica analítica, por exemplo, em aplicações ambientais, na

detecção de poluentes e elementos traço¹⁵². Uma alternativa seria a utilização de nanoprismas de prata, para as quais há grandes intensificações mesmo para nanopartículas isoladas e não aglomeradas, principalmente, nas pontas, como indicado por alguns estudos teóricos^{89, 153}. Além disso, o controle do tamanho dos nanoprismas permite uma melhor sintonia da ressonância de plasmon de superfície com a radiação incidente a ser utilizada ou com níveis eletrônicos das moléculas a serem estudadas obtendo intensificações ainda maiores

6.2 Espectros SERS em nanoprismas de prata

Trabalhos recentes^{94, 98, 105, 154} têm mostrado que regiões localizadas de altas intensificações (*hot spots*) podem ser obtidas quando agregados de nanopartículas esféricas são utilizados. Este fenômeno ainda está em discussão na literatura, mas tem sido relacionado a efeitos de acoplamentos dos plasmons de superfície associados à dimensão fractal dos aglomerados. Porém, o uso de aglomerados em solução ou substratos não é adequado como um método geral para obtenção de substratos de alto desempenho, pois a reprodutibilidade é limitada e as regiões de alta intensificação são poucas e extremamente localizadas, exigindo varreduras dos substratos para achar regiões de alta intensificação. Além disso, medidas sistemáticas nestes sistemas são difíceis, pois a cinética de agregação é dificilmente reproduzida em experimentos. Nesse sentido, medidas de SERS foram realizadas para avaliar a aplicação dos nanoprismas depositados em silício como substratos SERS ativos reprodutíveis e também a influência da dispersão espacial dos nanoprismas no efeito SERS. Esses experimentos foram realizados em colaboração com o Grupo da Profª. Márcia Temperini do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Substratos com diferentes densidades superficiais de nanoprismas de prata foram obtidos através das técnicas de deposição por funcionalização. Estes substratos foram imersos em uma solução da molécula sonda, que neste caso foi o cristal violeta, por 30 min, para garantir a adsorção das moléculas na superfície das nanopartículas metálicas. O cristal violeta é uma molécula comumente utilizada em experimentos SERS, por ser bem conhecida e possuir alta seção de choque de espalhamento Raman. Em seguida, os

espectros de SERS foram medidos na região de 1120 a 1240 cm^{-1} . Esta região foi escolhida por apresentar a banda mais intensa do cristal violeta. Os resultados estão mostrados na figura 39, juntamente com imagens representativas de SEM de cada um dos substratos.

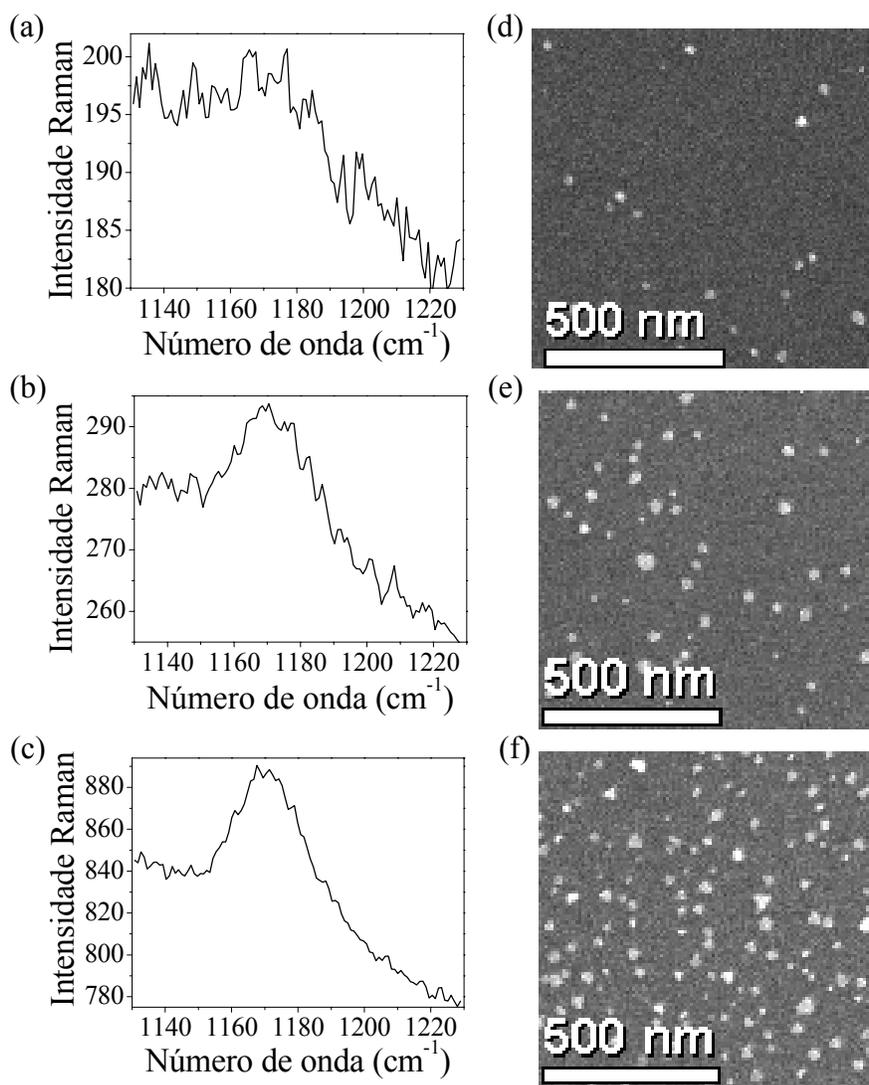


Figura 39. Efeito da densidade superficial de partículas no sinal de Raman. (a-c) Espectros Raman e (d-f) Imagens SEM correspondentes.

A comparação dos espectros com as imagens de SEM mostra um aumento na intensidade e na relação sinal-ruído, à medida que a densidade superficial de partículas aumenta. Isto mostra claramente a influência dos nanoprismas de prata na intensificação do sinal Raman. Para avaliar os efeitos de acoplamento nestas medidas é necessário comparar

quantitativamente os dados. Um aumento de sinal superior ao aumento de densidade superficial é esperado caso haja acoplamento.

A quantificação da densidade superficial de nanopartículas foi realizada análise estatística das imagens. A quantificação dos dados de SERS é mais delicada, pois para evitar efeitos de intensificação locais é preciso realizar medidas em diferentes regiões do substrato. Além disso, para comparar os resultados de diferentes substratos, as intensificações obtidas precisam ser normalizadas por um padrão, que no caso foi o próprio silício. A análise dos dados indicou que as intensidades SERS medidas aumentam linearmente (dentro dos erros) com o aumento da densidade superficial de nanoprismas (Tabela 5), e, portanto, nenhuma intensificação por acoplamento está presente nestas condições, ou ainda é fraca.

Tabela 5. Densidades superficiais de nanoprismas sobre o silício e intensidades SERS medidas

Densidade superficial (NPs/ μm^2)	Intensidade SERS
19 ± 4	198
48 ± 8	292
132 ± 20	884

6.3 Efeitos de tamanho na intensificação

Como discutido anteriormente, diversos trabalhos têm sido dedicados a medidas de SERS em moléculas depositadas em nanopartículas de prata e ouro de diferentes tamanhos e formas. Uma questão fundamental que emerge desses estudos, e que ainda não é clara na literatura, é o efeito do tamanho da nanopartículas na intensificação SERS obtida. Como apresentado no capítulo 3, com o aumento de tamanho, as mudanças de fase e excitação multipolar tornam-se mais importantes na resposta óptica das nanopartículas. Por outro, a redução de tamanho abaixo de 20 nm faz com que efeitos de superfície sejam mais pronunciados. Esses dois processos levam a uma redução na qualidade da ressonância de plasmon (alargamento do pico de ressonância) e, conseqüentemente, devem refletir-se nas

medidas de intensificação Raman. Trabalhos do grupo da Profa. Márcia sugeriram a existência de um tamanho ótimo para a intensificação Raman em filmes finos de ouro nanoestruturados^{155, 156}. Recentemente, McFarland⁹⁶ realizou um estudo sistemático da intensificação Raman em nanoprismas de prata produzidos por técnicas litográficas em substratos de vidro. As medidas de intensificação foram correlacionadas com a posição da ressonância de plasmon de cada amostra, comprovando tendências previstas por modelos eletrodinâmicos. No entanto, a comparação quantitativa entre medidas de intensificação para diferentes amostras não foram realizadas, devido às dificuldades em normalizar os espectros obtidos, impossibilitando a obtenção de qualquer informação sobre efeitos de tamanho.

Para avaliar esta dependência da intensificação SERS com o tamanho, foram realizadas medidas de espectros Raman com nanoprismas de prata em solução de diferentes tamanhos, utilizando a ANP como molécula sonda. Uma motivação adicional a utilização da ANP deve-se ao fato de que a intensificação do sinal do grupo NO₂ (presente na ANP) apresenta alto potencial para identificação de quantidades traço de nitroderivados, uma classe de substâncias presente em diversos efluentes industriais que constitui um grande desafio ambiental.

Para cada amostra com nanoprismas de diferentes tamanhos, foram obtidos espectros Raman com radiações excitantes de diferentes comprimentos de onda. Após a normalização dos espectros, a intensidade de uma das bandas Raman da ANP foi utilizada para construir perfis de intensificação (intensidade em função da radiação excitante), onde os efeitos de tamanhos podem ser diretamente visualizados. As medidas foram realizadas diretamente em solução, pois o número de nanopartículas contribuindo para o sinal medido é maior, melhorando a estatística das medidas, os efeitos de aquecimento local são minimizados e a quantificação do fator de intensificação pode ser feita com o auxílio de um padrão interno.

Espectros Raman da ANP nos nanoprismas

A figura 40 mostra os espectros de extinção normalizados das amostras de nanoprismas de prata utilizadas nas medidas de SERS. Como pode ser visto, as amostras

(denominadas de C1-C5) apresentam picos de ressonância de plasmon de superfície em diferentes comprimentos de onda devido ao tamanho diferente dos nanoprismas em cada uma delas.

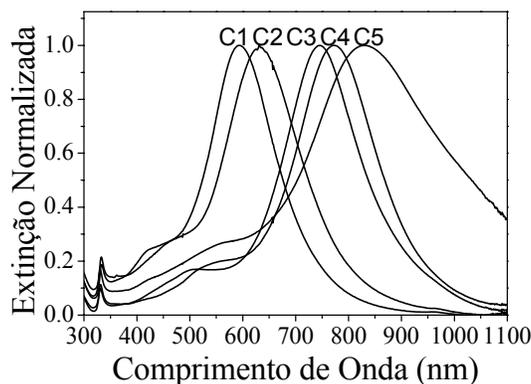


Figura 40. Espectros de extinção normalizados das amostras de nanoprismas de prata.

Um espectro típico da ANP com a amostra C2 é mostrado na figura 41a, utilizando um laser de 570 nm. A figura 41b mostra um perfil de intensificação para a amostra C2.

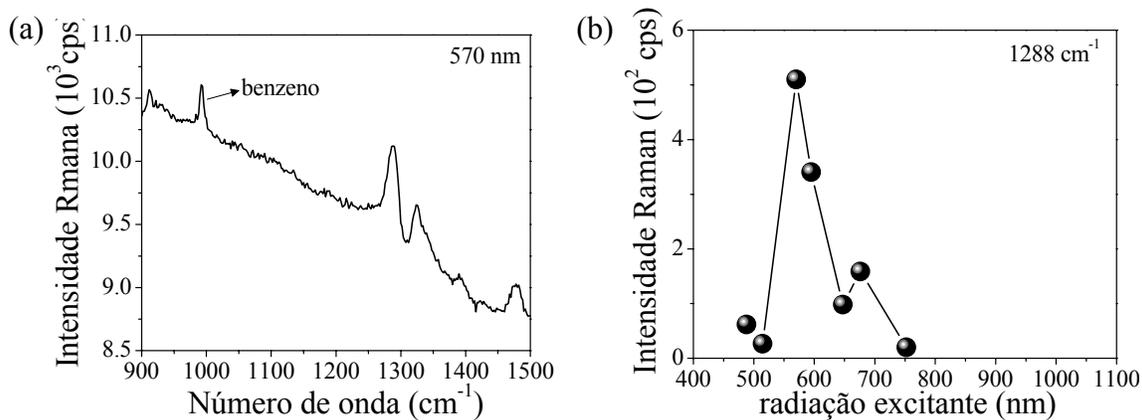


Figura 41. (a) Espectro SERS para a amostra C2 utilizando radiação excitante de 570 nm. A banda do padrão interno benzeno é indicada na figura. (b) Perfil de SERS para a amostra C2, construído com a intensidade da banda em 1288 cm^{-1} .

Quantificação das amostras de nanoprismas

Para comparar quantitativamente os perfis de intensificação obtidos para as diferentes amostras, uma rigorosa normalização se faz necessária, conforme descrito na seção 4.8. A figura 42 mostra imagens representativas de SEM das amostras C1-C5 depositadas em substratos de silício funcionalizados e as correspondentes distribuições de tamanho determinadas para cada amostra. Os parâmetros dos ajustes dos histogramas de distribuição são apresentados na tabela 6. Em todas as amostras, há a presença dos nanoprismas de diferentes tamanhos, variando de 33 a 79 nm, e uma população de nanopartículas esféricas com tamanho médio de 23 nm. É um fato conhecido na literatura que nanopartículas esféricas, não aglomeradas, menores que 25 nm não apresentam intensificações SERS significativas¹⁵⁷. Dessa forma, os efeitos de intensificação observados foram associados aos nanoprismas.

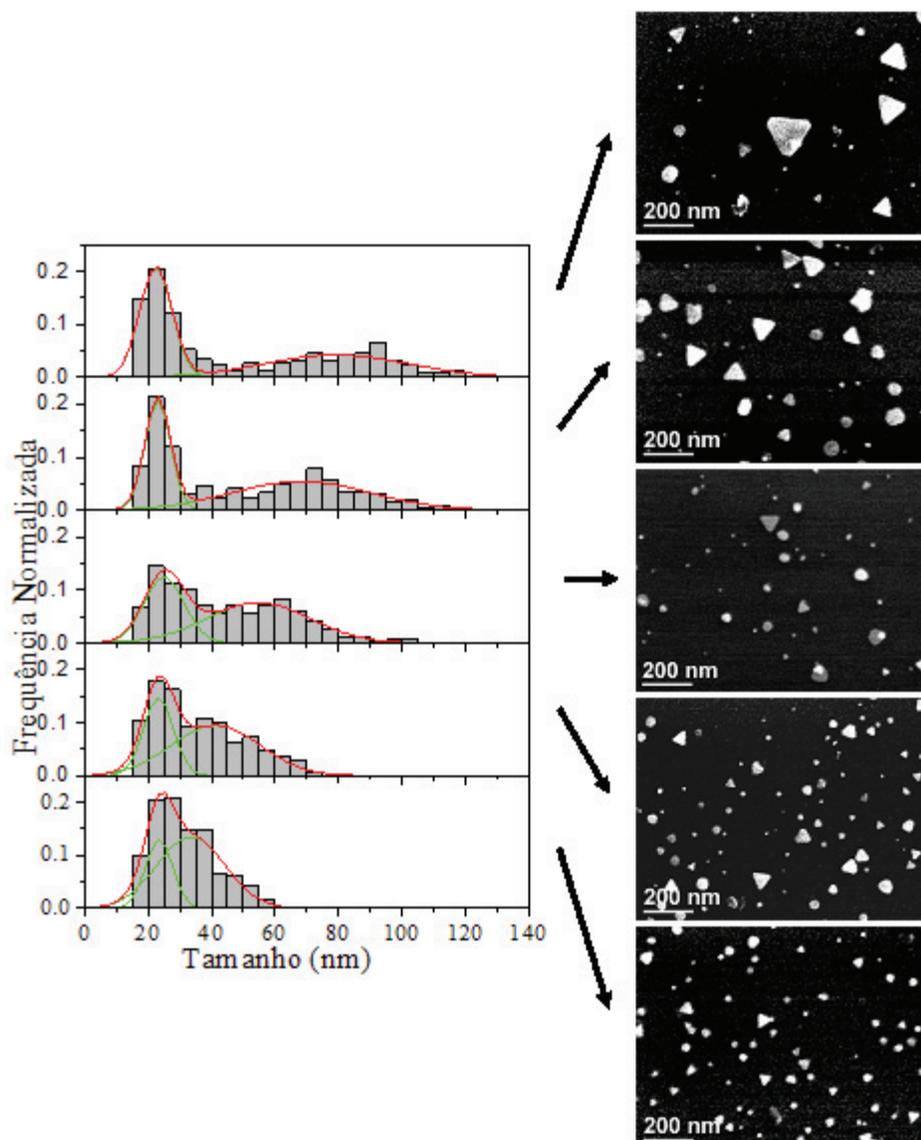


Figura 42. Histogramas de distribuição de tamanhos e imagens representativas de SEM para as amostras de nanoprismas C1-C5 (de cima para baixo).

A quantificação do número médio de nanopartículas em cada solução foi realizada pela associação de medidas de extinção com caracterizações por SEM. Os detalhes do método de quantificação foram apresentados na seção 4.10. Os dados quantitativos da concentração para cada uma das amostras são apresentados na Tabela 7. É importante ressaltar que erros sistemáticos podem estar presentes nessas quantificações, porém, não devem influenciar a análise comparativa das amostras.

Tabela 6. Parâmetros obtidos pelos ajustes de duas curvas gaussianas (G1 e G2) aos histogramas de distribuição de tamanhos das amostras C1-C5. Tamanho médio (μ), desvio padrão normalizado (σ) e área das curvas (A)

Gaussianas ajsutadas	C 1		C 2		C 3		C 4		C 5	
	G1	G2								
μ (nm)	23	33	23	41	25	55	23	68	22	79
σ (%)	15	29	15	28	17	29	15	30	14	31
A	1,4 $\pm 0,5$	3,6 $\pm 0,5$	1,7 $\pm 0,3$	3,3 $\pm 0,4$	2,0 $\pm 0,3$	3,1 $\pm 0,3$	2,1 $\pm 0,1$	3,0 $\pm 0,3$	2,6 $\pm 0,2$	2,4 $\pm 0,4$

Tabela 7. Número médio de nanoprismas por unidade de volume (concentração) para as amostras C1-C5

Amostra	Concentração (10^{11} NPs/mL)
C1	1,4 \pm 0,1
C2	1,6 \pm 0,1
C3	1,2 \pm 0,1
C4	0,45 \pm 0,04
C5	0,36 \pm 0,04

Perfis de SERS normalizados e efeitos de tamanho na intensificação

Com os valores das concentrações e áreas superficiais médias dos nanoprismas (derivada da caracterização morfológica, assumindo uma espessura de 12,4 nm) para as amostras C1-C5, os perfis de SERS foram normalizados e são apresentados na figura 43, juntamente com os espectros de extinção das respectivas amostras.

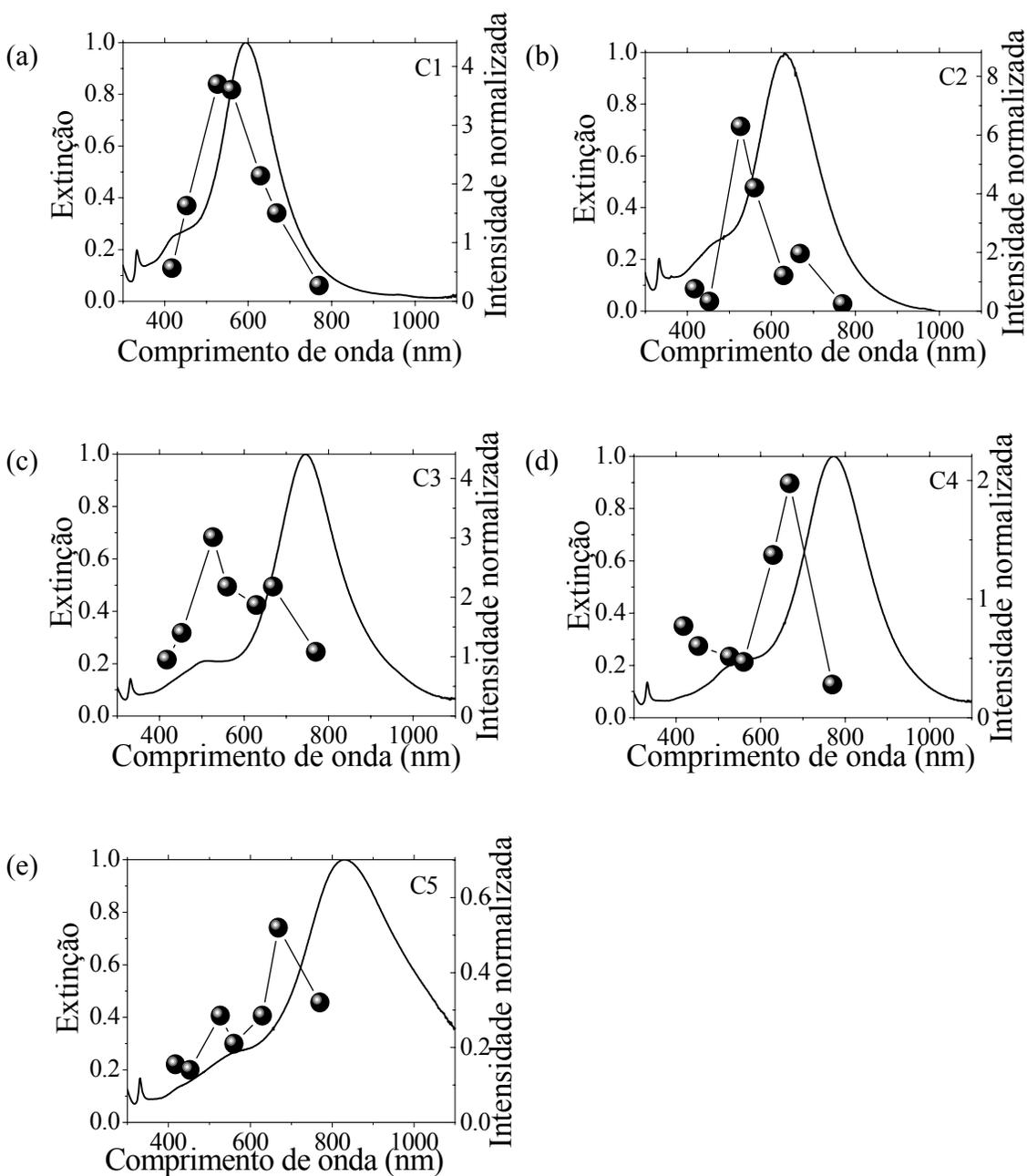


Figura 43. Espectros de extinção (linhas contínua) e perfis de SERS normalizados (círculos) para as amostras C1-C5 com a banda 1280 cm^{-1} da ANP. Note os diferentes valores na escala de intensificação SERS nos gráficos.

Primeiramente, pode-se observar a presença de um máximo nos perfis de SERS, que se encontra deslocado para menores comprimentos de onda em relação ressonância de

plasmon de superfície nos espectros de extinção. Em alguns um possível máximo secundário pode ser sugerido. McFarland⁹⁶ mediu perfis de SERS para arranjos de nanoprismas produzidos por litografia e também observou um desvio para menores comprimentos de onda. Essas características podem ser entendidas considerando a equação 31 (página 57), como uma aproximação para o fator de intensificação. Nessa aproximação, a dependência funcional da intensificação com o comprimento de onda é dada pelas funções dielétricas do metal. Pela equação 31, é evidente a presença de um comportamento ressonante sempre que a radiação excitante obedece a condição $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$ (I) ou a radiação excitante é tal que produza uma radiação espalhada (Stokes) que obedece à relação $\varepsilon(\omega_{Raman}) = -2\varepsilon_m$ (II). A condição I também determina a posição do pico de extinção (equação 4). Portanto a equação 31 determina a presença de dois picos nos perfis de SERS, um deles no mesmo comprimento de onda da ressonância de plasmon de superfície e outro deslocado para menores comprimentos de onda. Um cálculo similar pode ser realizado para partículas achatadas, em aproximação quase-estática. Similarmente à condição de ressonância de plasmon (equação 27), neste caso, fatores de despolarização (equações 28 e 29) também são introduzidos no perfil de SERS, fazendo com que os picos se desloquem para maiores comprimentos de onda à medida que a razão de aspecto das partículas aumenta. Devido à relação recíproca entre comprimento de onda e frequência (energia), o desvio Raman quando convertido para comprimentos de onda, é maior para maiores comprimentos de onda da radiação excitante. Isso faz com que o deslocamento do pico do perfil SERS em relação à posição do pico de extinção seja maior para amostras que apresentam picos de extinção em maiores comprimentos de onda. Outro ponto importante é que para amostras reais, a presença de uma distribuição de tamanhos causa um alargamento do perfil de SERS, resultando em uma curva com um único pico em um comprimento de onda intermediário entre a posição das radiações incidente e espalhada.

O resultado mais importante nos perfis da figura 43 é variação do máximo de intensificação para as diferentes amostras. A amostra C2 apresenta um máximo no perfil de intensificação cerca de três vezes maior que as intensificações obtidas para as amostras C1, C3 e C4 e uma ordem de grandeza maior que C5. A figura 44 mostra a intensificação normalizada máxima obtida para cada amostra, em função do tamanho médio dos

nanoprismas (determinados por SEM), onde o efeito de tamanho pode ser mais claramente observado. As barras de erro na intensificação provêm das imprecisões no processo de normalização e as barras de erro nos tamanhos são dadas pelo desvio padrão. Como pode ser visto, há um faixa de tamanhos, ao redor de 40 nm, para a qual a intensificação SERS é máxima.

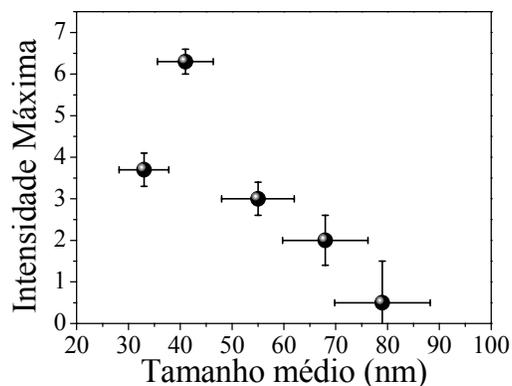


Figura 44. Intensidade Raman máxima em função do tamanho dos nanoprismas.

Para compreender essa dependência da intensificação com o tamanho, os processos de dissipação da ressonância de plasmon de superfície precisam ser considerados. Como demonstrado na seção 3.4, a largura do pico de ressonância no espectro de extinção de uma única nanopartícula é determinada pela parte imaginária da função dielétrica, relacionada à constante de amortecimento fenomenológica do modelo de Drude (Γ) que descreve processos dissipativos da oscilação dos elétrons de condução no metal (defeitos, impurezas, interações com fônons e outros elétrons e etc.). Quando o tamanho das nanoprismas aumenta, o pico de extinção desloca-se para maiores comprimentos de onda, onde a parte imaginária da função dielétrica assume maiores valores, causando um alargamento devido à dissipação na excitação de plasmons de superfície. A maior influência de processos dissipativos com o aumento do tamanho das partículas é também refletida nos campos próximos e conseqüentemente na intensificação Raman. Dessa forma, qualitativamente, espera-se que maiores nanoprismas apresentem menores intensificações. Além desse efeito dissipativo, há ainda a influência dos modos multipolares e do espalhamento, que tornam-se mais consideráveis para nanopartículas maiores (seção 3.4).

Kelly et al.⁸⁹ demonstraram, por meio de cálculos numéricos, que os campos próximos para modos dipolares são menos intensos que os campos produzidos por modos quadrupolares⁸⁹. Por outro lado, para nanopartículas com tamanhos próximos ao livre caminho médio dos elétrons na prata, o espalhamento dos elétrons pelas superfícies das nanopartículas torna-se o processo de dissipação dominante causando também uma redução da intensificação (seção 3.4)

Dessa forma, a presença de um tamanho para o qual a intensificação SERS é máxima obtida experimentalmente, pode ser entendida qualitativamente, considerando os processos dissipativos dominantes para as diferentes regiões de tamanho.

Publicação Associada

Size-dependent SERS enhancement of colloidal silver nanoplates: the case of 2-amino-5-nitropyridine

A. C. Sant'Ana, T. C. R. Rocha, P. S. Santos, D. Zanchet and M. L. A. Temperini
Langmuir (submetido)

6.4 Considerações finais

Nesse capítulo, os nanoprismas de prata foram aplicados em medidas de intensificação Raman. Espectros Raman de moléculas de cristal violeta adsorvidas na superfície de nanoprismas depositados em substratos de silício foram obtidos para substratos com diferentes densidades superficiais de nanoprismas. A influência dos nanoprismas na intensificação do sinal medido foi verificada experimentalmente, entretanto, efeitos de interação que levariam a altas intensificações locais, não foram observados. Para observar efeitos de interação por campos próximos, é necessário reduzir a distância entre os nanoprismas, isto é, aumentar a densidade superficial de nanoprismas sobre o silício. No entanto, a obtenção de substratos com maiores densidades superficiais não foi possível utilizando o método de deposição em substrato funcionalizados, mesmo com a imersão do substrato por vários dias na solução de nanopartículas. Especula-se que essa saturação da densidade superficial seja relacionada ao efeito do estabilizante citrato que reveste os nanoprismas¹¹⁴. Como mencionado na seção 2.1, os nanoprismas em solução apresentam cargas na superfície, devido ao estabilizante citrato, o que dificulta a

aproximação das mesmas, impondo um limite superior à densidade máxima obtida por este método. Uma alternativa para essa limitação seria a realização de uma segunda imersão na solução de nanopartículas, na presença de contra íons que reduzissem o efeito de carga, ou mesmo a realização de uma troca de estabilizantes nos nanoprismas previamente depositados por moléculas apolares.

Os efeitos de tamanho dos nanoprismas de prata na intensificação do espalhamento Raman de moléculas foram estudados em solução utilizando a ANP como molécula sonda. A caracterização detalhada da morfologia e concentração das amostras, associada à rigorosa normalização dos espectros, permitiram a correlação quantitativa dos perfis SERS com o tamanho médio dos nanoprismas. Essa correlação indicou a existência de um tamanho ótimo dos nanoprismas para o qual a intensificação Raman é máxima, que é determinado por processos dissipativos na excitação de plasmon de superfície.

Vale destacar, que os argumentos apresentados para explicar a presença de tal comportamento foram baseados em aproximações para o caso de nanopartículas esféricas. Porém, como discutido na seção 3.6, a amplitude local dos campos-próximos depende fortemente da morfologia e do tipo de excitação multipolar da nanopartícula. Assim, para uma compreensão mais completa dos efeitos de tamanho dos nanoprismas na intensificação Raman, faz-se necessária uma comparação quantitativa dos dados experimentais com perfis teóricos considerando efeitos multipolares e a morfologia real dos nanoprismas. Em geral, o fator limitante em medidas de perfis de SERS é o reduzido número de pontos experimentais, relacionado ao número limitado de lasers em diferentes comprimentos de onda do espectro visível. A única solução para esse problema é a utilização de uma fonte de luz sintonizável na região do visível, porém lasers com ampla faixa de sintonia ainda não são disponíveis comercialmente. Uma possibilidade seria a utilização de um laser sintonizável no infravermelho próximo (laser de titânio-safira) associado a dispositivos ópticos duplicadores de frequência (cristais não lineares ou fibras ópticas fotônicas), o que poderia fornecer linhas lasers adicionais. Além disso, a distribuição de tamanhos dos nanoprismas relativamente larga nas amostras utilizadas e a presença de nanopartículas esféricas contribuíram significativamente para as barras de erro

do experimento. Para estudos quantitativos, amostras de maior homogeneidade são desejáveis.

7

Conclusão

7.1 Conclusões

Nessa tese, foram abordadas a formação e crescimento de nanoprismas triangulares obtidos por métodos fotoquímicos e a aplicação dessas nanopartículas anisotrópicas em estudos de efeitos de intensificação no espalhamento Raman de moléculas.

A síntese fotoquímica constitui um excelente sistema para estudar os mecanismos de crescimento anisotrópico em sistemas coloidais, pois a taxa de reação pode ser variada pela intensidade da radiação incidente e a reação pode ser interrompida a qualquer momento pela interrupção da radiação. Essas características permitiram que informações importantes sobre a evolução morfológica e estrutural do sistema pudessem ser obtidas por meio da cuidadosa caracterização de estágios intermediários, mesmo nos instantes iniciais da síntese.

A evolução morfológica foi acompanhada durante a síntese e revelou a presença de três populações distintas (esferas, prismas pequenos e prismas grandes) que evoluem durante a irradiação. Foi observado que a população de nanopartículas esféricas diminui enquanto ambas as populações de nanoprismas aumentam. Além disso, observou-se que

enquanto o tamanho dos nanoprismas pode ser controlado pelo comprimento de onda da radiação incidente, a espessura, por sua vez, é independente. Do ponto de vista cinético foi observada a presença de dois estágios distintos na síntese fotoquímica. A mudança abrupta na taxa de reação que marca a transição desses dois estágios foi correlacionada pela primeira vez com o aparecimento de nanoprismas que absorvem efetivamente a radiação incidente. A caracterização estrutural em diferentes estágios confirmou que todos os nanoprismas apresentam a mesma estrutura cristalina, consistindo de uma rede fcc contendo diversos defeitos planares, com a direção $\{111\}$ perpendicular as faces planas dos prismas. Uma observação importante foi que o produto final da síntese mostrou-se dependente da estrutura cristalina das nanopartículas esféricas iniciais. Além disso, cálculos energéticos indicaram que em uma situação de crescimento em que nanoprismas e esferas de mesmo volume estão presentes e não podem mudar de forma, o aumento de tamanho dos nanoprismas é favorecido, pois causa uma maior redução na energia total do sistema.

Essas observações experimentais, associadas aos resultados dos cálculos energéticos, levaram a identificação de três processos principais envolvidos no mecanismo de crescimento anisotrópico de nanoprismas de prata na síntese fotoquímica:

- 1) *A formação induzida por defeitos*, que ocorre nos estágios iniciais da síntese, em associação a uma provável estabilização preferencial de facetas $\{111\}$, sendo responsável pela determinação da forma planar.
- 2) *O crescimento energeticamente favorecido*, agindo possivelmente em estágios intermediários após os nanoprismas terem sido formados, mas antes de absorverem eficientemente a radiação incidente.
- 3) *O crescimento intensificado por plásmons de superfície*, que ocorre em estados mais avançados, sendo responsável pela definição do tamanho final dos nanoprismas.

Esses diferentes aspectos associados a outras observações experimentais e hipóteses da literatura levaram a uma proposta de modelo fenomenológico unificado, que explica as principais características da formação e crescimento de nanopartículas nesse método.

Enquanto o crescimento intensificado por plásmons de superfície é um fator restrito a síntese fotoquímica de metais nobres, os outros dois fatores são mais gerais e podem ser extrapolados para explicar o crescimento anisotrópico em outros sistemas coloidais, com diferentes morfologias e outros metais de transição com estrutura cristalina compacta (ouro, níquel, cobalto, paládio, platina, chumbo, rutênio e etc.), importantes em diferentes aplicações científicas e tecnológicas.

A compreensão completa dos fatores que determinam o crescimento anisotrópico é um passo importante para a produção de nanopartículas com alto grau de controle de tamanho e forma, em grandes quantidades, o que propiciará uma exploração sistemática de suas propriedades ópticas no desenvolvimento de novas tecnologias. Mas, de uma forma geral, um modelo unificado que explique a formação e crescimento de nanopartículas metálicas coloidais com controle de forma ainda não é uma realidade. Contudo, acredita-se que as evidências experimentais e teóricas obtidas nesse trabalho, tenham trazido novos elementos que contribuirão no desenvolvimento de tal modelo.

Amostras de nanoprismas de prata diferentes tamanhos produzidas pela síntese fotoquímica foram ainda aplicadas em medidas de intensificação do espalhamento Raman de moléculas. A comparação quantitativa da intensificação obtida para cada amostra indicou uma dependência complexa com tamanho dos prismas com a presença de um máximo para nanoprismas em torno de 40 nm. A presença desse máximo foi relacionada qualitativamente a processos dissipativos na excitação de plasmon de superfície nos nanoprismas. Apesar das limitações experimentais impostas pela instrumentação e qualidade das amostras, obteve-se uma evidência experimental, fora das barras de erro típicas do experimento, da existência de um tamanho ótimo para o qual a intensificação SERS é máxima. Essa é uma informação importante que poderá contribuir no desenvolvimento racional de substratos SERS de alto desempenho explorando nanopartículas de prata com morfologia planar.

7.2 Perspectivas

Nos estudos de formação e crescimento dos nanoprismas pela síntese fotoquímica, alguns pontos ainda ficaram em aberto e novas questões surgiram. Primeiramente, experimentos adicionais são necessários para avaliar a aplicação dos processos identificados no crescimento anisotrópico para o caso em que os nanoprismas são formados pela irradiação das sementes sem a adição de íons de prata (conversão fotoinduzida). Outro ponto seria a influência do oxigênio na estrutura cristalina das sementes, que apresentou uma tendência contrária aos resultados da literatura em outros sistemas (mais oxigênio induzindo mais defeitos). Estudos adicionais são necessários para elucidar o papel do oxigênio no mecanismo de redução dos íons de prata pelo borohidreto de sódio e na nucleação das nanopartículas esféricas. O oxigênio também pode ter um papel importante durante o crescimento fotoquímico dos nanoprismas.

Nesse mesmo contexto, ficou clara a necessidade de metodologias de análise quantitativa de nanopartículas defeituosas por medidas de difração de raios X. Essa é uma questão que desafia os métodos de quantificação de difratogramas de raios X baseados em análises no espaço recíproco, pois, além de picos adicionais, a presença de defeitos causa alterações na intensidade relativas dos picos ordinários e o aparecimento de uma intensidade de fundo em algumas regiões do espaço recíproco, devido ao espalhamento difuso e perda de coerência entre os raios X espalhados em algumas direções. Uma alternativa é realizar uma análise no espaço real, por meio do formalismo da função de distribuição de pares.

Apesar da influência dos defeitos no crescimento anisotrópico ter sido demonstrada experimentalmente, o mecanismo pelo qual os defeitos levam ao crescimento anisotrópico ainda não é claro. Cálculos que simulem o crescimento de nanopartículas precisam ser realizados, para avaliar a validade dos modelos de crescimento desenvolvidos para partículas micrométricas haletos de prata no caso de metais em escala nanométrica. Outro ponto em aberto é a estabilização preferencial de facetas $\{111\}$ pelo citrato, que também poderia ser mais bem compreendida com o auxílio de cálculos teóricos.

Uma perspectiva interessante seria explorar o efeito de intensificação causado pela excitação de plasmon de superfície nas nanopartículas em outros sistemas que geram sinais ópticos pouco intensos, tais como o efeito Kerr em filmes finos magnéticos. Outra possibilidade seria avaliar a intensificação em outras reações fotoquímicas com moléculas depositadas na superfície dos nanoprismas de prata ou mesmo outros processos de superfície que não dependem diretamente de luz, como a catálise. A prata é utilizada como catalisador em alguns processos de alto interesse industrial. A influência da excitação de plasmons de superfície em reações catalíticas poderia ser explorada pela utilização de catalisadores com nanoestruturas de prata com morfologias bem definidas que apresentem regiões de absorção bem definidas no espectro visível.

Em relação à aplicação dos nanoprismas na intensificação do espalhamento Raman de moléculas, ainda é necessário realizar uma comparação quantitativa de perfis experimentais com curvas teóricas obtidos por cálculos eletrodinâmicos. Do ponto de vista experimental, seria interessante explorar outras moléculas que substituem o citrato e mantêm as nanopartículas estáveis. Outra questão interessante seria avaliar os efeitos de tamanho para outras morfologias e também para nanopartículas de ouro

Apêndices

A) Informações Complementares

Tabela A1. Grandezas comumente utilizadas para expressar medidas experimentais das propriedades ópticas de nanopartículas coloidais.

Quantidade	Equação de definição
Transmitância T	$T = I/I_0$
Extinção	$1 - T$
Extinção Ext	$Ext = \log (I_0/I)$
Densidade Óptica OD	$OD = \log (I/I_0)$ ou $\ln (I/I_0)$
Absortância a	$a = Ia/I_0$
Absorbância A	$A = \log (I_0/I)$
Constante de extinção/absorção/espelhamento γ_i (cm^{-1})	$I = I_0 \exp(-\gamma_i z)$
Seção de choque de extinção/absorção/espelhamento σ_i (cm^2)	$\gamma_i = N \sigma_i$
Eficiência de extinção/absorção/espelhamento	$\sigma_i / (\text{área da partícula})$

Tabela A2. Nomenclatura usual e fórmulas estruturais e químicas dos principais reagentes utilizados neste trabalho

nomenclatura em português ou siglas usadas no texto	Nomenclatura em inglês	Fórmula estrutural
nitrato de prata	Silver nitrate	AgNO ₃
citrato de sódio	Trisodium citrate	Na ₃ [C ₃ H ₄ (OH)(COOH) ₃]
tolueno	toluene	C ₆ H ₅ CH ₃
etanol	Ethanol	C ₂ H ₅ OH
BSPP	bis-(<i>p</i> -sulfonatophenyl)-phenylphosphine dipotassium	K ₂ [(PC ₆ H ₄ CH ₃)(C ₆ H ₄ SO ₃) ₂]
Acetona-1-3dicarboxilato	Acetone-1-3-dicarboxilate	C ₃ H ₄ O(COO) ₂
Borohidreto de sódio	Sodium borohydride	NaBH ₄
Ácido tetracloroáurico	Hydrogen tetrachloroaurate(III)	HAuCl ₄
APTMS	3Aminopropyl(trimethoxy) silane	NH ₂ C ₃ H ₆ Si(OCH ₃) ₃
VC	Violet crystal Hexamethyl Violet	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
ANP	2-amino-5-nitropyridine	(NO ₂)C ₅ H ₅ N(NH ₂)

B) Estudos em outros sistemas

A seguir são apresentados alguns estudos de caracterização estrutural e morfológica realizados em outros sistemas nanoestruturados, cujos materiais ou motivação científica principal não estão diretamente relacionados ao tema central desta tese. Todos esses trabalhos foram desenvolvidos em colaboração com outros membros do grupo ou com outros grupos de pesquisa. Alguns desses trabalhos já foram publicados e outros encontram-se submetidos ou em fase final de preparação

1. *Particle interactions in nanosized granular systems*

Marcelo Knobel, Wallace C. Nunes, Herbert Winnischofer, Túlio C. R. Rocha, Leandro Socolovsky, Carlos L. Mayorga e Daniela Zanchet.
Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 743-747(2007)

2. *A Debye function based powder diffraction data analysis method*

Cinzia Giannini, Antonio Cervellino, A. Guagliardi, F. Gozzo, Daniela Zanchet, Túlio C. R. Rocha and Marinnela Ladisa
Z. Kristallogr. Suppl. **26**, 105-110 (2007)

3. *Chemical synthesis and structural characterization of highly disordered Ni colloidal nanoparticles*

Herbert Winnischofer, Túlio C. R. Rocha, Wallace C. Nunes, Leandro Socolovsky, Marcelo Knobel e Daniela Zanchet.
ACSNano (submetido)

4. *Magnetic behavior of Ni Nanoparticles with highly disordered structure*

Wallace C. Nunes, Emílio De Biasi, Herbert Winnischofer, Túlio C. R. Rocha, Daniela Zanchet and Marcelo Knobel.
Phys Rev. B (submetido)

5. *Surface tension effects on magnetic nanowires.*

Kléber R. Pirota, Elvis L. da Silva, Túlio C. R. Rocha, Daniela Zanchet, D. Navas, Manuel Hernández-Vélez M. Vázquez e Marcelo Knobel
(fase final de escrita)

6. *The interplay between crystallization and morphological changes during the isothermal annealing of iron oxide nanoparticles.*

Paula Haddad, Túlio C. R. Rocha, Tatiana Midori, Edvaldo Souza, Marcelo Knobel and Daniela Zanchet
(fase final de escrita)

Referências

1. Y. N. Xia e N. J. Halas, "Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures". *MRS Bull.* **2005**, 30, 338.
2. C. B. Murray, C. R. Kagan, e M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies". *Annu Rev Mater Sci* **2000**, 30, 545.
3. M. Hu, et al., "Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications". *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1084.
4. Y. N. Xia, et al., "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications". *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353.
5. Y. C. Kim, W. Peng, S. Banerji, e K. S. Booksh, "Tapered fiber optic surface plasmon resonance sensor for analyses of vapor and liquid phases". *Opt Lett* **2005**, 30, 2218.
6. K. R. Ackermann, T. Henkel, e J. Popp, "Quantitative online detection of low-concentrated drugs via a SERS microfluidic system". *Chemphyschem* **2007**, 8, 2665.
7. M. Farre, et al., "Part per trillion determination of atrazine in natural water samples by a surface plasmon resonance immunosensor". *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 207.
8. X. Xu, D. G. Georganopoulou, H. D. Hill, e C. A. Mirkin, "Homogeneous detection of nucleic acids based upon the light scattering properties of silver-coated nanoparticle probes". *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6650.
9. M. B. Wabuyele e T. Vo-Dinh, "Detection of human immunodeficiency virus type 1 DNA sequence using plasmonics nanoprobe". *Anal. Chem.* **2005**, 77, 7810.

10. S. L. Zou e G. C. Schatz, "Metal nanoparticle array waveguides: Proposed structures for subwavelength devices". *Phys. Rev. B* **2006**, 74.
11. Z. Liu, J. M. Steele, W. Srituravanich, Y. Pikus, C. Sun, e X. Zhang, "Focusing surface plasmons with a plasmonic lens". *Nano Lett.* **2005**, 5, 1726.
12. H. A. Atwater, "The promise of plasmonics". *Sci. Am.* **2007**, 296, 56.
13. E. Ozbay, "Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions". *Science* **2006**, 311, 189.
14. J. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard, e L. Brus, "Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals". *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9964.
15. K. Aslan, J. R. Lakowicz, e C. D. Geddes, "Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: application to metal-enhanced fluorescence". *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6247.
16. C. Anceau, S. Brasselet, J. Zyss, e P. Gadenne, "Local second-harmonic generation enhancement on gold nanostructures probed by two-photon microscopy". *Opt Lett* **2003**, 28, 713.
17. S. Tomita, T. Kato, S. Tsunashima, S. Iwata, M. Fujii, e S. Hayashi, "Magneto-optical Kerr effects of yttrium-iron garnet thin films incorporating gold nanoparticles". *Phys Rev Lett* **2006**, 96, 167402.
18. S. Nie e S. R. Emory, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering". *Science* **1997**, 275, 1102.
19. R. C. Jin, Y. C. Cao, E. C. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, e C. A. Mirkin, "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation". *Nature* **2003**, 425, 487.
20. R. C. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, e J. G. Zheng, "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms". *Science* **2001**, 294, 1901.
21. M. Faraday, "Experimental relations of gold (and other metals) to light". *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145.
22. C. J. Murphy, "Nanocubes and nanoboxes". *Science* **2002**, 298, 2139.

23. C. J. Murphy e N. R. Jana, "Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires". *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80.
24. Y. G. Sun, B. Mayers, e Y. N. Xia, "Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process". *Nano Lett.* **2003**, 3, 675.
25. Y. G. Sun, B. Mayers, e Y. N. Xia, "Metal nanostructures with hollow interiors". *Adv. Mater.* **2003**, 15, 641.
26. C. Qian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. D. Yang, e J. Liu, "Solution-phase synthesis of single-crystalline iron phosphide nanorods/nanowires". *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1195.
27. X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, e Y. D. Li, "A general strategy for nanocrystal synthesis". *Nature* **2005**, 437, 121.
28. B. Wiley, Y. G. Sun, J. Y. Chen, H. Cang, Z. Y. Li, X. D. Li, e Y. N. Xia, "Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures". *MRS Bull.* **2005**, 30, 356.
29. Y. J. Xiong, J. M. McLellan, J. Y. Chen, Y. D. Yin, Z. Y. Li, e Y. N. Xia, "Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties". *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17118.
30. C. Salzemann, A. Brioude, e M. P. Pileni, "Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes". *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7208.
31. B. J. Wiley, Y. J. Xiong, Z. Y. Li, Y. D. Yin, e Y. A. Xia, "Right bipyramids of silver: A new shape derived from single twinned seeds". *Nano Lett.* **2006**, 6, 765.
32. P. H. C. Camargo, Y. Xiong, L. Ji, J. M. Zuo, e Y. Xia, "Facile synthesis of tadpole-like nanostructures consisting of Au heads and Pd tails". *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15452.
33. A. Datta, S. K. Panda, e S. Chaudhuri, "Synthesis and optical and electrical properties of CdS/ZnS Core/Shell nanorods". *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 17260.
34. A. N. Grace e K. Pandian, "One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol - A comparative study". *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 104, 191.

35. K. Kaneko, et al., "Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis". *Nano Lett.* **2007**, 7, 421.
36. B. Lim, Y. J. Xiong, e Y. N. Xia, "A water-based synthesis of octahedral, decahedral, and icosahedral Pd nanocrystals". *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9279.
37. S. Maksimuk, X. Teng, e H. Yang, "Roles of twin defects in the formation of platinum multipod nanocrystals". *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14312.
38. G. Shemer, E. Tirosh, T. Livneh, e G. Markovich, "Tuning a colloidal synthesis to control Co²⁺ doping in ferrite nanocrystals". *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14334.
39. S. B. Wang, Y. L. Min, e S. H. Yu, "Synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes". *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3551.
40. Y. Y. Zhao, R. L. Frost, e W. N. Martens, "Synthesis and characterization of gallium oxide nanostructures via a soft-chemistry route". *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 16290.
41. D. Zanchet, *Nanopartículas de Ouro Passivadas por Tióis: Caracterização Estrutural e Formação de Super Cristais Auto-organizados*. 2000, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
42. B. V. Derjaguin e L. Landau, *Acta Physiochim. USSR* **1941**, 14.
43. V. K. Lamer e R. Gruen, "A DIRECT TEST OF KELVIN EQUATION CONNECTING VAPOUR PRESSURE AND RADIUS OF CURVATURE". *Transactions of the Faraday Society* **1952**, 48, 410.
44. V. K. Lamer e R. Gruen, "A DIRECT EXPERIMENTAL VERIFICATION OF KELVIN RELATION BETWEEN VAPOR PRESSURE AND DROPLET CURVATURE". *Phys. Rev* **1951**, 83, 880.
45. L. Lu, H. Wang, Y. Zhou, S. Xi, H. Zhang, J. Hu, e B. Zhao, "Seed-mediated growth of large, monodisperse core-shell gold-silver nanoparticles with Ag-like optical properties". *Chem. Commun.* **2002**, 144.
46. A. Gole e C. J. Murphy, "Seed-mediated synthesis of gold nanorods: Role of the size and nature of the seed". *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3633.

47. Y. G. Sun, B. Mayers, T. Herricks, e Y. N. Xia, "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence". *Nano Lett.* **2003**, 3, 955.
48. B. D. Busbee, S. O. Obare, e C. J. Murphy, "An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods". *Adv. Mater.* **2003**, 15, 414.
49. S. H. Chen e D. L. Carroll, "Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates". *Nano Lett.* **2002**, 2, 1003.
50. S. H. Chen, Z. Y. Fan, e D. L. Carroll, "Silver nanodisks: Synthesis, characterization, and self-assembly". *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10777.
51. C. Salzemann, J. Urban, I. Lisiecki, e M. P. Pileni, "Characterization and growth process of copper nanodisks". *Adv. Func. Mater.* **2005**, 15, 1277.
52. J. M. Zhang, F. Ma, e K. W. Xu, "Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method". *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 229, 34.
53. L. D. Marks, "EXPERIMENTAL STUDIES OF SMALL-PARTICLE STRUCTURES". *Reports on Progress in Physics* **1994**, 57, 603.
54. D. Reinhard, *Croissance et Stabilité d'Agrégats d'Argent et de Cuivre, Étudiés en Jets Moléculaires par Diffraction d'Électrons à Haute Énergie*. 1995, École Polytechnique Fédérale de Lausanne: Lausanne.
55. S. W. Wang, L. M. Falicov, e A. W. Searcy, "THE EQUILIBRIUM SHAPES OF SMALL PARTICLES". *Surf. Sci.* **1984**, 143, 609.
56. L. D. Marks e D. J. Smith, "HIGH-RESOLUTION STUDIES OF SMALL PARTICLES OF GOLD AND SILVER .1. MULTIPLY-TWINNED PARTICLES". *J. Cryst. Growth* **1981**, 54, 425.
57. L. D. Marks e D. J. Smith, "HREM AND STEM OF DEFECTS IN MULTIPLY-TWINNED PARTICLES". *J. Micr. Oxford* **1983**, 130, 249.
58. A. Yanase, H. Komiyama, e K. Tanaka, "ADSORBATE-INDUCED LATTICE-RELAXATION OF SMALL SUPPORTED SILVER PARTICLES OBSERVED BY AN INSITU X-RAY-DIFFRACTION TECHNIQUE". *Surf. Sci.* **1990**, 226, L65.

59. S. X. Huang, et al., "Electrochemical synthesis of gold nanocrystals and their 1D and 2D organization". *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 19823.
60. J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, e J. M. Feliu, "Characterization of the surface structure of gold nanoparticles and nanorods using structure sensitive reactions". *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 12651.
61. F. Kim, J. H. Song, e P. D. Yang, "Photochemical synthesis of gold nanorods". *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14316.
62. M. Z. Liu e P. Guyot-Sionnest, "Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids". *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 22192.
63. P. Bennema, G. Bogels, D. Bollen, T. Mussig, e H. Meekes, "Crystal surfaces and crystal growth mechanisms: Application to crystals having the NaCl structure and especially silver halide crystals". *Imag. Sci. J.* **2001**, 49, 1.
64. G. Bogels, T. M. Pot, H. Meekes, P. Bennema, e D. Bollen, "Side-face structure and growth mechanism of tabular silver bromide crystals". *Acta Cryst. A* **1997**, 53, 84.
65. G. Bogels, H. Meekes, P. Bennema, e D. Bollen, "The role of {1 0 0} side faces for lateral growth of tabular silver bromide crystals". *J. Cryst. Growth* **1998**, 191, 446.
66. G. Bogels, H. Meekes, P. Bennema, e D. Bollen, "Growth mechanism of vapor-grown silver crystals: Relation between twin formation and morphology". *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7577.
67. G. Bogels, H. Meekes, P. Bennema, e D. Bollen, "Twin formation and growth mechanism of tabular silver halide crystals". *Imag. Sci. J.* **2001**, 49, 33.
68. P. L. Gai e M. A. Harmer, "Surface atomic defect structures and growth of gold nanorods". *Nano Lett.* **2002**, 2, 771.
69. B. Wiley, T. Herricks, Y. G. Sun, e Y. N. Xia, "Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons". *Nano Lett.* **2004**, 4, 1733.
70. Y. J. Xiong, J. Y. Chen, B. Wiley, e Y. N. Xia, "Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size". *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7332.

71. V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, e M. P. Pileni, "Stacking faults in formation of silver nanodisks". *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8717.
72. C. Lofton e W. Sigmund, "Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids". *Adv. Func. Mater.* **2005**, 15, 1197.
73. J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, e M. J. Yacaman, "The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures". *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 3906.
74. S. Eustis e M. A. El-Sayed, "Molecular mechanism of the photochemical generation of gold nanoparticles in ethylene glycol: support for the disproportionation mechanism". *J Phys Chem B* **2006**, 110, 14014.
75. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. L. Marignier, e M. O. Delcourt, "Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids". *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, 1239.
76. Y. A. Sun e Y. N. Xia, "Triangular nanoplates of silver: Synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold". *Adv. Mater.* **2003**, 15, 695.
77. A. Callegari, D. Tonti, e M. Chergui, "Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape". *Nano Lett.* **2003**, 3, 1565.
78. V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, R. Vaisnoras, e L. M. Liz-Marzan, "Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths". *Adv. Func. Mater.* **2006**, 16, 766.
79. M. Maillard, P. R. Huang, e L. Brus, "Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [Ag⁺]". *Nano Lett.* **2003**, 3, 1611.
80. R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, e C. A. Mirkin, "Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles". *Science* **1997**, 277, 1078.
81. U. Kreibig e M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* Springer Series in Materials Science. 1995, New York: Springer.
82. G. Mie, "Beitrage zur Optik über Medien, speziell kolloidaler Metallösungen". *Ann. der Physik* **1908**, 25, 377.

83. J. C. Slater *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Vol. 3. 1974, New York: McGraw-Hill.
84. P. B. Johnson e R. W. Christy, "Optical Constants of Solids". *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
85. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. 1972, New York: Academic Press.
86. G. C. Papavassiliou, "Optical Properties of Small Inorganic and Organic Metal Nanoparticles". *Prog. Solid St. chem.* **1980**, 12, 185.
87. C. F. Bohren e D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. 1983, New York: Wiley.
88. A. Kawabata e R. Kubo, "Electronic Properties of Fine Metallic Particles .2. Plasma Resonance Absorption". *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, 21, 1765.
89. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, e G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment". *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668.
90. A. L. Demming, F. Festy, e D. Richards, "Plasmon resonances on metal tips: Understanding tip-enhanced Raman scattering". *J Chem Phys* **2005**, 122.
91. R. Hillenbrand e F. Keilmann, "Optical oscillation modes of plasmon particles observed in direct space by phase-contrast near-field microscopy". *Appl. Phys. B* **2001**, 73, 239.
92. J. Kim, K. I. B. Song, S. Q. Lee, E. Kim, S. Choi, Y. Lee, e K. H. O. Park, "Near-field imaging of surface plasmon on gold nano-dots fabricated by scanning probe lithography". *J. Micr. Oxford* **2003**, 209, 236.
93. U. Laor e G. C. Schatz, "The Role of Surface-Roughness in Surface Enhanced Raman-Spectroscopy (Sers) - the Importance of Multiple Plasmon Resonances". *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 82, 566.
94. B. Nikoobakht e M. A. El-Sayed, "Surface-enhanced Raman scattering studies on aggregated gold nanorods". *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3372.

95. M. Suzuki, Y. Niidome, Y. Kuwahara, N. Terasaki, K. Inoue, e S. Yamada, "Surface-enhanced nonresonance Raman scattering from size- and morphology-controlled gold nanoparticle films". *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11660.
96. A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, e R. P. Van Duyne, "Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy". *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11279.
97. M. Moskovits, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective". *J. Raman Spec.* **2005**, 36, 485.
98. S. L. Zou e G. C. Schatz, "Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields". *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 403, 62.
99. R. J. Brown, J. Wang, R. Tantra, R. E. Yardley, e M. J. Milton, "Electromagnetic modelling of Raman enhancement from nanoscale substrates: a route to estimation of the magnitude of the chemical enhancement mechanism in SERS". *Faraday Discuss* **2006**, 132, 201.
100. J. A. Dieringer, et al., "Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications". *Faraday Discuss* **2006**, 132, 9.
101. M. Futamata, "Single molecule sensitivity in SERS: importance of junction of adjacent Ag nanoparticles". *Faraday Discuss* **2006**, 132, 45.
102. J. M. McLellan, A. Siekkinen, J. Y. Chen, e Y. N. Xia, "Comparison of the surface-enhanced Raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes". *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 427, 122.
103. C. J. Orendorff, L. Gearheart, N. R. Jana, e C. J. Murphy, "Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates". *Phys Chem Chem Phys* **2006**, 8, 165.
104. G. C. Schatz, M. A. Young, e R. P. Van Duyne, *Electromagnetic mechanism of SERS*, in *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*. 2006. p. 19.
105. X. Q. Zou e S. J. Dong, "Surface-enhanced Raman scattering studies on aggregated silver nanoplates in aqueous solution". *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 21545.

106. M. Moskovits, "SURFACE-ENHANCED SPECTROSCOPY". *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
107. E. Hao e G. C. Schatz, "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers". *J Chem Phys* **2004**, 120, 357.
108. P. W. Barber, R. K. Chang, e H. Massoudi, "ELECTRODYNAMIC CALCULATIONS OF THE SURFACE-ENHANCED ELECTRIC INTENSITIES ON LARGE AG SPHEROIDS". *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 7251.
109. B. D. Hall, *An Installation for the Study of Unsupported Ultrafine Particles by Electron Diffraction with Application to Silver: Observation of Multiply Twinned Particles structures*. 1991, École Polytechnique Fédérale de Lausanne: Lausanne.
110. B. D. Hall, "Debye function analysis of structure in diffraction from nanometer-sized particles". *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 10.
111. M. Flueli, *Observation des Structures Anormales de Petites Particules d'Or et d'Argent par Microscopie Electronique a Haute Resolution et diffraction d'electrons par un Jet d'Agregates d'Argent*. 1989, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne: Lausanne.
112. K. L. Mittal, ed. *Silanes and other coupling agents*. 2000, VSP Books: Boston.
113. N. Taub, O. Krichevsky, e G. Markovich, "Growth of Gold nanorods on Surfaces". *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3.
114. K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, e M. J. Natan, "Kinetics control of interparticle spacing in Au colloid based surfaces: rational nanometer-scale architecture". *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6.
115. J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvao, e D. Ugarte, "Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species". *Nature Nanotech.* **2006**, 1, 182.
116. J. C. Gonzalez, et al., "Indication of unusual pentagonal structures in atomic-size Cu nanowires". *Physical Review Letters* **2004**, 93.
117. J. Friedel, "ELECTRONIC STRUCTURE OF PRIMARY SOLID SOLUTIONS IN METALS". *Adv. Phys.* **1954**, 3, 446.

118. F. Cleri e V. Rosato, "TIGHT-BINDING POTENTIALS FOR TRANSITION-METALS AND ALLOYS". *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 22.
119. A. Brioude e M. P. Pileni, "Silver nanodisks: Optical properties study using the discrete dipole approximation method". *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23371.
120. S. H. Chen e D. L. Carroll, "Silver nanoplates: Size control in two dimensions and formation mechanisms". *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5500.
121. X. C. Jiang, Q. H. Zeng, e A. B. Yu, "A self-seeding coreduction method for shape control of silver nanoplates". *Nanotech.* **2006**, 17, 4929.
122. C. C. Li, W. P. Cai, Y. Li, J. L. Hu, e P. S. Liu, "Ultrasonically induced Au nanoprisms and their size manipulation based on aging". *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1546.
123. L. Lu, A. Kobayashi, K. Tawa, e Y. Ozaki, "Silver nanoplates with special shapes: Controlled synthesis and their surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering properties". *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4894.
124. M. Maillard, S. Giorgio, e M. P. Pileni, "Silver nanodisks". *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1084.
125. M. Maillard, S. Giorgio, e M. P. Pileni, "Tuning the size of silver nanodisks with similar aspect ratios: Synthesis and optical properties". *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2466.
126. M. Maillard, P. Huang, e L. Brus, *Plasmon assisted growth of disk shaped silver nanoparticles and individual optical properties*, in *From Nanopowders to Functional Materials*. 2005. p. 174.
127. G. S. Metraux e C. A. Mirkin, "Rapid thermal synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness". *Adv. Mater.* **2005**, 17, 412.
128. X. P. Sun, S. J. Dong, e E. K. Wang, "High-yield synthesis of large single-crystalline gold nanoplates through a polyamine process". *Langmuir* **2005**, 21, 4710.
129. X. L. Tian, K. Chen, e G. Y. Cao, "Seedless, surfactantless photoreduction synthesis of silver nanoplates". *Mater. Lett.* **2006**, 60, 828.

130. J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, e M. Jose-Yacamán, "The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures". *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3906.
131. J. Ren e R. D. Tilley, "Shape-controlled growth of platinum nanoparticles". *Small* **2007**, 3, 1508.
132. S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, e Y. N. Xia, "Large-scale synthesis of silver nanocubes: The role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity". *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2154.
133. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 1997, New York: Oxford University Press.
134. A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, e B. A. Grzybowski, "Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice". *Science* **2006**, 312, 420.
135. N. Doraiswamy e L. D. Marks, "PREFERRED STRUCTURES IN SMALL PARTICLES". *Philos. Mag. B* **1995**, 71, 291.
136. L. D. Marks, "SURFACE-STRUCTURE AND ENERGETICS OF MULTIPLY TWINNED PARTICLES". *Philos. Mag. A* **1984**, 49, 81.
137. D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, e R. Monot, "Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation". *Physical Review B* **1997**, 55, 7868.
138. A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, e P. P. Edwards, "HIGH-RESOLUTION STUDIES OF TRIGONAL LAMELLAR PARTICLES OF GOLD AND SILVER". *Institute of Physics Conference Series* **1990**, 375.
139. A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, P. P. Edwards, I. Gameson, B. F. G. Johnson, e D. J. Smith, "Structural studies of trigonal lamellar particles of gold and silver". *Proc. R. Soc. London* **1993**, 440, 589.
140. M. P. Pileni, "The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals". *Nature Mater.* **2003**, 2, 145.

141. Z. L. Wang, R. P. Gao, B. Nikoobakht, e M. A. El-Sayed, "Surface reconstruction of the unstable {110} surface in gold nanorods". *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5417.
142. M. S. Leite, *Diferenças estruturais em nanopartículas de Ag e Au coloidais in IFGW*. 2003, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
143. M. S. Leite, V. Rodrigues, e D. Zanchet, "Structural differences in Au and Ag colloidal nanoparticles". *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **2004**, 128, 131.
144. C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, e S. Mann, "Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis". *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1765.
145. F. Sato, A. S. Moreira, P. Z. Coura, S. O. Dantas, S. B. Legoas, D. Ugarte, e D. S. Galvao, "Computer simulations of gold nanowire formation: the role of outlayer atoms". *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2005**, 81, 1527.
146. P. Z. Coura, et al., "On the structural and stability features of linear atomic suspended chains formed from gold nanowires stretching". *Nano Letters* **2004**, 4, 1187.
147. S. M. Lee, S. N. Cho, e J. Cheon, "Anisotropic shape control of colloidal inorganic nanocrystals". *Advanced Materials* **2003**, 15, 441.
148. R. Narayanan e M. A. El-Sayed, "Effect of colloidal nanocatalysis on the metallic nanoparticle shape: The Suzuki reaction". *Langmuir* **2005**, 21, 2027.
149. X. M. Lin, H. Claus, U. Welp, I. S. Beloborodov, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, e H. M. Jaeger, "Growth and properties of superconducting anisotropic lead nanoprisms". *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3548.
150. M. J. Natan, "Concluding remarks - Surface enhanced Raman scattering". *Faraday Discuss.* **2006**, 132, 321.
151. Z. Q. Tian, et al., "Surface-enhanced Raman scattering from transition metals with special surface morphology and nanoparticle shape". *Faraday Discuss* **2006**, 132, 227.
152. M. A. de Jesus, K. S. Giesfeldt, e M. J. Sepaniak, "Improving the analytical figures of merit of SERS for the analysis of model environmental pollutants". *J. Raman Spec.* **2004**, 35, 9.

153. S. L. Zou, N. Janel, e G. C. Schatz, "Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes". *J Chem Phys* **2004**, 120, 10871.
154. A. M. Schwartzberg, C. D. Grant, A. Wolcott, C. E. Talley, T. R. Huser, R. Bogomolni, e J. Z. Zhang, "Unique gold nanoparticle aggregates as a highly active surface-enhanced Raman scattering substrate". *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19191.
155. A. C. Sant'Ana, P. S. Santos, e M. L. A. Temperini, "The Adsorption of squaric acid and its derived species on silver and gold surfaces studied by SERS". *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 571, 7.
156. A. C. Sant'Ana, *Caracterização do ácido esquárico e materiais derivados por espectroscopia Raman intensificada*, in *Instituto de Química*. 2005, Universidade de São Paulo: São Paulo.
157. R. F. Aroca, R. A. Alvarez-Puebla, N. Pieczonka, S. Sanchez-Cortez, e J. V. Garcia-Ramos, "Surface-enhanced Raman scattering on colloidal nanostructures". *Adv Colloid Interface Sci* **2005**, 116, 45.