

LQES	MONOGRAFIA
	<p>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS FUNCIONALIZADAS</p> <p><i>Larissa Otubo</i></p>

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas e semicondutoras possuem propriedades físicas e químicas dependentes do seu tamanho e forma. A redução do tamanho à dimensões nanométricas levam os materiais a possuírem comportamento intermediário entre o *bulk* e o molecular. Um exemplo é a diminuição da densidade de estados eletrônicos numa partícula metálica, que é intermediária ao modelo de bandas de sólidos estendidos, e aos níveis discretos de energia dos orbitais moleculares, modificando as suas propriedades eletrônicas. Outra propriedade diretamente relacionada com a diminuição do tamanho das partículas é o aumento de sua área superficial, melhorando a sua eficiência em aplicações que sejam dependentes de sítios superficiais, como a catálise.

Com a evolução dos materiais nanoestruturados, muitos nomes e termos têm sido usados. Assim, para um maior esclarecimento, algumas definições encontradas na literatura são apresentadas ^(1,2):

- i. **Cluster**: uma coleção de unidades (átomos ou moléculas reativas) com até 50 unidades. Clusters protegidos por monocamadas (MPC) são unidades envolvidas por uma camada de ligante que permite o isolamento da espécie, conferindo a eles estabilidade, solubilidade e possibilidade de seu isolamento por precipitação em solução.
- ii. **Colóide**: fase líquida estável contendo partículas na faixa de 1-1000 nm. Uma partícula coloidal possui o tamanho de 1 a 1000 nm.
- iii. **Nanopartícula**: partícula sólida na faixa de 1-1000 nm que pode ser não-cristalina, um agregado de cristalitos ou um monocristalito.
- iv. **Nanocristal**: partícula sólida que é um monocristal na faixa de tamanho nanométrico.
- v. **Material Nanoestruturado ou em Nanoescala ou Nanofase**: Qualquer material sólido que tenha dimensão nanométrica; Exemplos: 3 dimensões: partículas, 2 dimensões: filmes finos; 1 dimensão: fios e tubos.
- vi. **Quantum dot**: partícula que exiba um efeito de quantização de tamanho em pelo menos uma direção.

O conceito de *bottom-up* foi considerado por Richard Feynman, no qual se imaginava a construção de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligados quimicamente. As nanopartículas podem ser versáteis “blocos de construção” para obtenção de dispositivos nanométricos, por exemplo, pela sua funcionalização com moléculas de propriedades e funções específicas, seguida de seu arranjo bi- ou tridimensional sobre um substrato. Avanços significativos têm sido alcançados nos últimos anos por alguns grupos, no design de tais nanomateriais, que possuem novas propriedades ópticas, elétricas, e magnéticas, encontrando aplicações biológicas, em catálise e optoeletrônica, por exemplo ⁽³⁻¹⁰⁾.

Várias estratégias sintéticas, adotando métodos químicos e físicos, têm sido reportados para a preparação de nanopartículas metálicas ⁽¹⁻¹⁰⁾. Em geral, a formação do material *bulk* fornece energia favorável para o crescimento da partícula, sendo que a remoção desta energia de ativação (pelo abaixamento da temperatura do sistema, por exemplo) resulta num crescimento “interrompido” e assim, permite o controle cinético do tamanho da partícula ⁽⁵⁾.

Um método de crescimento de partículas é o de evaporação de um metal por aquecimento ou com irradiação de laser, formando-se o chamado feixe de clusters. Uma desvantagem deste método é que as nanopartículas metálicas são geradas sem recobrimento, possuindo uma alta energia superficial, ocorrendo a sua imediata agregação na forma de um pó policristalino, favorecido termodinamicamente pela formação de ligações metal-metal ⁽²⁾.

Um método químico, muito utilizado, se baseia na redução do sal metálico apropriado em presença de um estabilizador ^(4,7,9,10). Os estabilizadores, também chamados de passivadores, são moléculas utilizadas para estabilizar termodinamicamente as nanopartículas metálicas, formando uma cobertura, geralmente uma monocamada, auto-organizada sobre sua superfície impedindo o crescimento e coalescência (Figura 1). Além de controlar o tamanho e forma das nanopartículas, tais estabilizadores (como os surfactantes) podem “funcionalizá-las”, modificando o seu comportamento químico como, por exemplo, alterando sua solubilidade, pela variação de natureza da camada estabilizante. As interações e influências exercidas pelos ligantes nas nanopartículas serão abordadas ao longo desta monografia. Além da obtenção direta das nanopartículas funcionalizadas, como mencionado anteriormente, outro método para funcionalizá-las é, após o seu preparo, realizar uma reação de troca parcial ou total das moléculas adsorvidas, pelas moléculas de interesse ⁽¹¹⁾. Alguns exemplos de moléculas orgânicas utilizadas são aquelas contendo grupos funcionais como sais de amônio quaternários, aminas, isotiocianatos, álcoois e tióis ^(10,12,13). A habilidade de grupos funcionais como os tióis de se auto-organizarem sobre superfícies metálicas planas tem sido bastante explorada ^(14,15) e a sua transposição na formação de nanopartículas metálicas é alvo de grande interesse, tanto do ponto de vista fundamental quanto de suas possíveis aplicações.

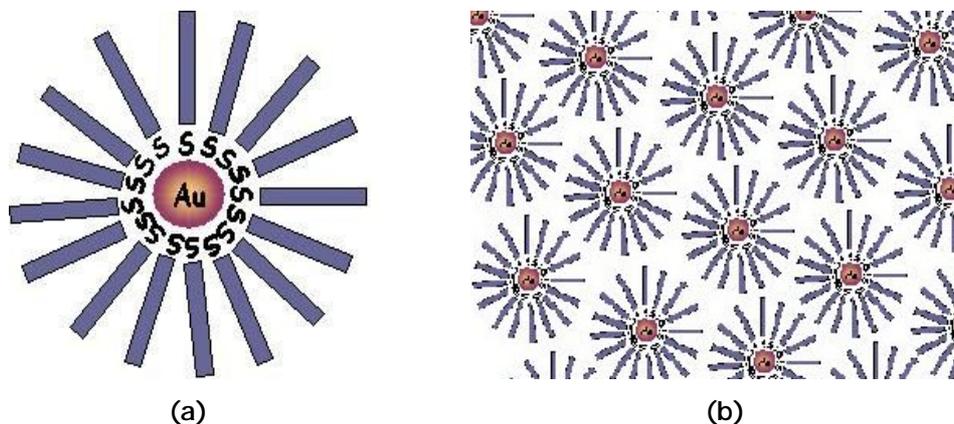


Figura 1: Esquema de (a) uma nanopartícula de ouro recoberta por uma monocamada de moléculas estabilizantes (tioladas) e (b) dispersão de nanopartículas.

Tendo em vista a potencialidade de aplicações das nanopartículas funcionalizadas, é necessário que se conheça sua natureza, características e propriedade. Desse modo, a escolha adequada das técnicas de caracterização deve ser feita levando-se em conta a resolução, o tipo de informação que cada uma pode fornecer e principalmente a complementaridade entre elas. A importância das técnicas de caracterização é tanta que pode se dizer que foi sua evolução com resolução adequada aos materiais nanométricos que impulsionou, ou mesmo, permitiu a evolução dos estudos nesta área.

Nesta monografia serão introduzidas algumas das técnicas utilizadas na caracterização de nanopartículas, e de forma mais detalhada, serão discutidas técnicas como a espectroscopia UV-Vis, por fornecer importantes informações e ser de fácil acesso (baixo custo), a microscopia de transmissão, essencial na caracterização de nanomateriais e a apresentação de algumas técnicas relativamente novas como as espectroscopias de absorção e fotoelétrica de raios X (XAS e XPS, respectivamente).

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Algumas técnicas de caracterização como as microscopias eletrônicas e de sonda podem fornecer informações sobre o tamanho do caroço metálico das partículas, assim como, técnicas de espalhamento e difração de raios X (SAXS e XRD) e espectrometria de massas com ionização por dessorção a laser (LDI-MS). A espectrometria de massa aplicada ao estudo de nanopartículas de ouro passivadas com alquiltióis, por exemplo, fornece as massas dos clusters metálicos recobertos pelos átomos de S superficiais (as cadeias alquílicas são decompostas com a ionização). Uma limitação na utilização desta técnica está no limite de detecção para massas muito altas, uma vez que mesmo nanométricas, uma variação de diâmetro de 1,5 a 3,5 nm representa um aumento de

100 a 1300 átomos de ouro. ^(16,17,18) A difração de raios X também pode ser usada na determinação do tamanho de cristalitos/partículas, utilizando-se a equação de Debye-Scherrer, todavia para nanopartículas, a aproximação feita é insuficiente para dar a distribuição de tamanho real devido à ausência de periodicidade translacional. A difração de raios X é mais apropriada no caso de super-retículos formados por nanopartículas, que apresentem a periodicidade estendida em três dimensões. ⁽¹⁹⁾

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) não requer ordem à longa distância nas amostras, sendo ideal para a caracterização de materiais nanométricos. A análise de suas diferentes regiões (XANES e EXAFS) pode fornecer informações tais como o estado de oxidação dos átomos e a distância interatômica (tanto do caroço quanto da casca das nanopartículas).

A investigação das propriedades eletrônicas das nanopartículas pode ser feita pela espectroscopia de absorção UV-Vis, uma vez que alguns metais como o Au e a Ag apresentam a banda plasmon quando em tamanho nanométrico.

O número de ligantes médio e a porcentagem de recobrimento das partículas podem ser obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) ⁽²⁰⁾ e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). XPS pode ainda dar o estado de oxidação das espécies superficiais. É, possível, ainda, analisar o ordenamento das moléculas orgânicas por DSC, IR e NMR. ⁽²¹⁾

Nesta monografia algumas dessas técnicas foram selecionadas e serão discutidas. Técnicas de microscopia e espectroscopias serão destacadas, uma vez que com a utilização de tais técnicas, é possível a obtenção de informações complementares sobre as nanopartículas, sobre sua estrutura eletrônica, distribuição de tamanho, distância interatômica, composição elementar de superfície e interação casca-caroço.

2.1. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

2.1.1. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO (STM) E A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O desenvolvimento da técnica de microscopia de varredura por sonda data da década de 1980, sendo utilizada no estudo de superfícies e forças superficiais. Teve seu início com a microscopia de tunelamento de varredura em 1981, seguida do desenvolvimento da microscopia de força atômica incluindo os modos de contato, não-contato e contato intermitente em 1988. ⁽²²⁾ Ela envolve o arraste de uma sonda de ponta extremamente fina ao longo da amostra, muito próximo à sua superfície. Para amostras condutoras, a corrente de tunelamento entre a amostra e a ponta da sonda pode ser monitorada e mantida constante. A sonda, ao se aproximar de uma porção elevada da amostra, se move para cima, e volta. Deste modo, fazendo a varredura sobre uma área da amostra, um mapa da superfície pode ser produzido. Com uma preparação

apropriada da amostra e utilizando-se equipamentos de alta performance em um ambiente livre de vibrações, é possível até se obter imagens com resolução atômica.^(2,23)

Quando a amostra é não condutora, o modo de força atômica (AFM) pode ser usado, onde a ponta da sonda está essencialmente tocando a superfície. Esta pode ser mapeada por uma interação fraca entre a ponta e a amostra. No modo AFM, a resolução é bem menor do que no modo de tunelamento.⁽²⁾

Na caracterização de nanopartículas, a microscopia de varredura por sonda pode fornecer a topografia das nanopartículas depositadas sobre um substrato. Em suas imagens, é possível determinar a altura e o diâmetro das nanopartículas (caroço + casca), no caso destas se encontrarem separadas ao longo do substrato. No caso de aglomerados, esta análise deve ser feita com maior cuidado, preferencialmente complementando os dados de Microscopia Eletrônica de Transmissão, para não haver equívocos na interpretação. Na Figura 2, obtidas por AFM, podemos observar tanto a presença de agregados quanto de nanopartículas isoladas.⁽²⁴⁾

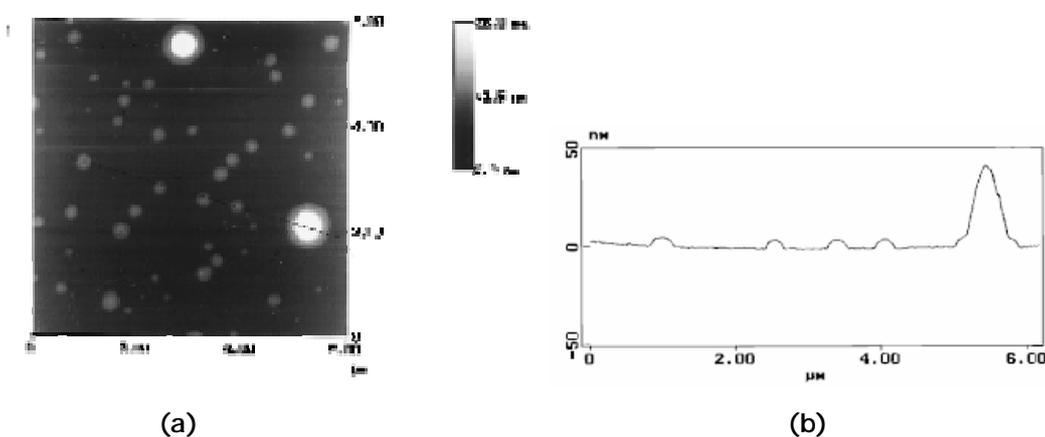


Figura 2: (a) Imagem AFM e (b) secção linear de nanopartícula de ouro estabilizada com surfactante.⁽²⁴⁾

2.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Dentre as técnicas de microscopia, a eletrônica de transmissão tem se mostrado a mais adequada na obtenção de imagens diretas de nanopartículas, possibilitando a determinação de sua distribuição de tamanho, além de sua estrutura cristalina, no caso do uso de microscópios de alta resolução.

Nesta técnica, uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme; a energia dos elétrons está na faixa de 60-150 keV (normalmente por volta de 100 keV) para um microscópio convencional, ou 200 keV a 3 MeV, no caso de microscópios de intermediária ou alta voltagem. O feixe de elétrons é gerado por um canhão de elétrons através

da emissão termo-iônica (aquecimento de um filamento, que pode ser de tungstênio, hexaboreto de Lantânio) ou emissão de campo (pontas de filamento de tungstênio).⁽²⁵⁾

Um sistema com dois estágios de lentes condensadoras permite a variação da abertura de iluminação e a área da amostra que será iluminada. O sistema de imagens consiste de lentes objetivas, lentes intermediárias, tela de visualização e uma câmera. A resolução, que pode ser definida como a menor distância entre dois pontos sem distorcê-los, alcançada pelos diferentes microscópios de transmissão varia de 0,2 a 0,1 nm. Com a resolução de 0,1 nm, obtida pelos instrumentos modernos de alta voltagem, torna-se possível, em alguns casos, fazer imagens de átomos pesados e determinar o tamanho e forma de nanopartículas.^(2,22,25)

Os elétrons interagem fortemente com os átomos através de espalhamentos elástico e inelástico. Os espalhamentos elásticos são os mais importantes dentre as interações que criam o contraste na imagem TEM (Figura 3 a). Os elétrons são espalhados elasticamente pelos átomos da amostra por forças coulômbicas. Neste tipo de espalhamento, ocorre mudança na direção do elétron primário (proveniente do feixe), mas sem perda detectável de energia. A probabilidade de ocorrer espalhamento em baixos ângulos é bem maior do que em altos ângulos. O caminho livre médio dos elétrons vai depender do número atômico do átomo espalhador (para números atômicos maiores, o caminho livre médio é menor). O espalhamento inelástico é um termo generalizado que se refere a qualquer processo no qual os elétrons primários tenham uma perda detectável de energia. Alguns possíveis processos são: excitação do plasmon (oscilação coletiva dos elétrons livres); excitação de um ou mais fônons; ejeção de elétrons de camadas internas (emissão de raios X ou elétrons Auger) ou externas (elétrons secundários).^(25,26)

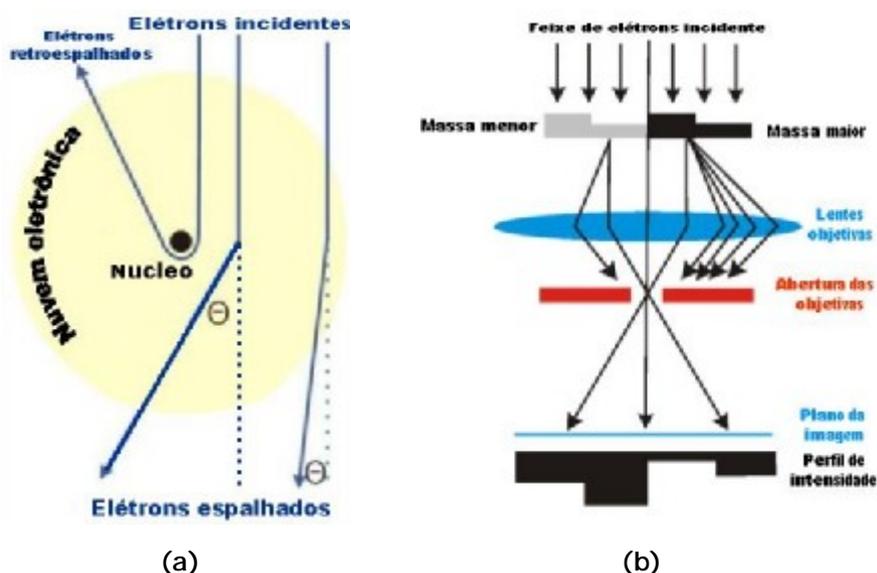


Figura 3: Esquema (a) da interação dos elétrons com um átomo da amostra: espalhamentos elásticos e (b) da formação da imagem.

Para operação em voltagens de 100 kV, amostras de materiais de baixa densidade devem possuir espessura menor que 100 nm, e materiais de alta densidade, como é o caso dos metais, a espessura deve ser menor que 20 nm. Para tal, técnicas de preparação de amostra especiais devem ser empregadas como o eletropolimento de folhas de metal e a ultramicrotomia, por exemplo. No caso de nanopartículas, em virtude de suas dimensões já diminutas, normalmente é necessária apenas a preparação de uma suspensão diluída da amostra sobre o porta-amostra. Outra técnica consiste em envolver as partículas em um polímero orgânico sólido, e "fatiar" seções muito finas, que serão analisadas. ^(2,25)

Na figura 3 b, observa-se o esquema da formação da imagem TEM. Se uma amostra é fina o suficiente para formar uma imagem de TEM, assume-se que, com exceção dos elétrons retroespalhados, os elétrons primários atravessaram a amostra. Entretanto, a propagação de sua energia e ângulo de alcance terão sido afetados por espalhamentos elásticos e inelásticos na amostra. Para filtrar os elétrons espalhados em diferentes ângulos, regula-se a abertura da lente objetiva. Nas imagens de campo claro, em ausência de amostra, a imagem tem fundo claro. A abertura da objetiva bloqueia todos os feixes espalhados a altos ângulos, criando pontos mais escuros referentes às partes mais grossas ou mais densas na imagem, permitindo apenas a passagem dos elétrons não defletidos, formando as áreas claras na imagem. Se for aberta a objetiva, este contraste irá desaparecer, pois os elétrons espalhados em maiores ângulos também contribuirão para a imagem. Outro tipo de contraste, além do devido à espessura da amostra, é o da difração. Se a amostra for cristalina, a difração do feixe de elétrons tem a sua intensidade aumentada em ângulos particulares (segue a lei de Bragg). A abertura da objetiva pode ser utilizada para bloquear os feixes difratados, dando um contraste escuro referente às regiões que estão sendo difratadas (imagem de campo claro). Na imagem de campo escuro, de baixa resolução, a abertura é deslocada selecionando um feixe difratado (se a amostra for removida, o fundo será escuro). Em imagens de campo escuro de alta resolução, ao invés de deslocar a abertura, inclina-se a amostra, de modo que o feixe difratado desejado fique no eixo óptico e passe pela abertura. ⁽²⁶⁾

Como exemplo de aplicação na caracterização de nanopartículas são mostradas imagens de nanopartículas de ouro na Figura 4, obtidas por Zanchet e colaboradores.⁽²⁷⁾ Utilizou-se três proporções de Au:tiol, o que mostrou ter influência no tamanho das partículas obtidas. A partir destas imagens, foi possível medir a distribuição de tamanho das partículas obtidas para cada reação, como mostrado no histograma de cada imagem, obtendo-se um tamanho médio de 2,0, 3,2 e 4,1 nm para as imagens a, b e c, respectivamente.

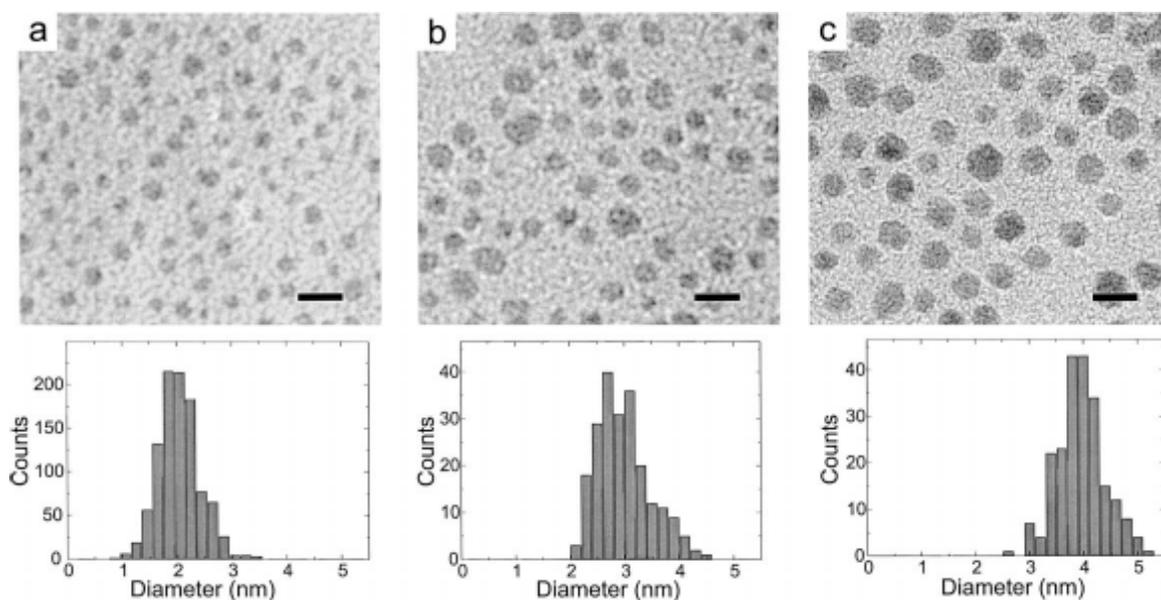


Figura 4: Imagens TEM e histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de ouro (Barra de escala referente a 5 nm). ⁽²⁷⁾

Para estudos aprofundados sobre a estrutura e interação de nanopartículas funcionalizadas e de suas moléculas ligantes, é possível aliar a utilização de técnicas de microscopias de alta resolução com cálculos teóricos. Gutiérrez-Wing e colaboradores ⁽²⁸⁾ fizeram um estudo da estrutura de nanopartículas de ouro funcionalizadas com moléculas de *n*-alquiltióis ($n = 6-16$), tanto teórico e quanto experimentalmente. Foram feitas imagens de microscopia de alta resolução para estudar a estrutura das partículas e cálculos teóricos para determinar a dinâmica e configuração dos tióis ao redor dos clusters de ouro. No estudo teórico, foram assumidas diferentes situações. A Figura 5a mostra a configuração resultante no caso de uma única partícula de ouro. Os cálculos incluem as energias do estado inicial e do estado final, depois do relaxamento do complexo partícula-surfactante. Fica claro que existe forte ligação entre o ouro e o enxofre, resultando em estresse superficial, que gera distorções na posição dos átomos na partícula. Os cálculos de tais distorções são de até 6,5% em relação ao valor do bulk. Assumindo a não interação entre o S e o Au, na formação de nanopartículas pelo método que utiliza a redução em duas fases ⁽¹⁰⁾, ocorre forte repulsão nas áreas de contato com a cadeia do tiol. Desse modo, resulta uma grande deformação no cluster, levando à uma estrutura amorfa, Figura 5b. Esta última situação é irrealista, já que os resultados de microscopia mostram que a partícula funcionalizada mantém a estrutura cristalina, Figura 5c. Assim, estes estudos indicam a relação da forma cristalina com a necessidade da formação de ligações Au-S quando o cluster está recoberto por moléculas de tiol, com apenas uma pequena distorção (~5%) devido às interações Au-S.

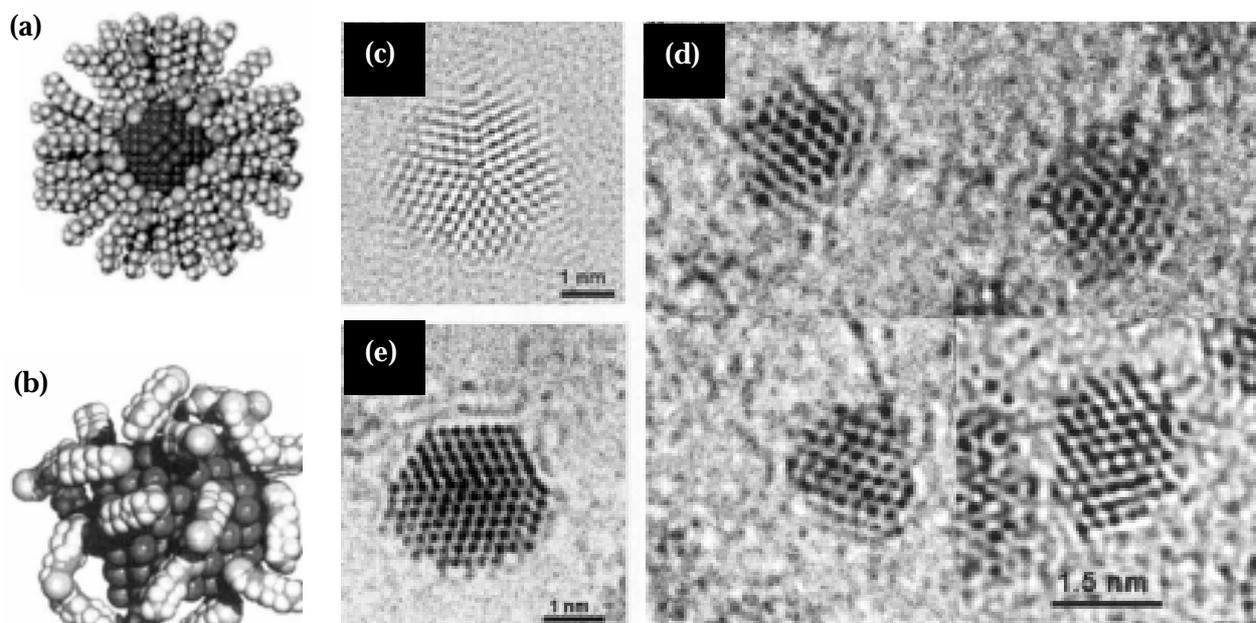


Figura 5: (a) configuração estável do cluster de Au recoberto com moléculas de dodecanotiol e (b) Cálculos assumindo a não formação de ligação Au-S: o cluster é fortemente distorcido e as moléculas de tiol tendem a se agrupar, deixando espaços abertos na superfície da partícula. Exemplos de partículas de ouro funcionalizadas por dodecanotiol (c) forma de decaedro, (d) partícula FCC correspondendo a cubo-octaédro, octaedro-truncado e tetracaidecaedro. (e) "single twinned particles".⁽²⁸⁾.

Como desvantagem, a técnica apresenta dificuldade na preparação de amostras, o aparecimento de problemas devido ao uso de alto vácuo e possível influência do feixe de elétrons na amostra. Além disso, é necessária muita atenção na atribuição de imagens como representativas da amostra, por se tratar de imagens de áreas bastante diminutas.

2.2. TÉCNICAS DE ESPECTROSCÓPICAS

2.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia de Absorção UV-Vis envolve a absorção da radiação ultravioleta/visível, que compreende a faixa de 180 a 780 nm, pela espécie, causando a promoção de elétrons do estado eletrônico fundamental ao estado excitado. O espectro é obtido pela irradiação da luz através de uma solução diluída da amostra e o espectro de absorção é dado pela razão da intensidade da radiação, que passa pela amostra e pela referência, nesta faixa de comprimentos de onda.⁽²⁹⁾ No caso da caracterização das nanopartículas, além da excitação dos elétrons

presentes nas moléculas formadoras da casca, ocorre outro tipo de interação com a radiação eletromagnética, como será discutido a seguir.

As propriedades ópticas e eletrônicas das nanopartículas também são dependentes do seu tamanho. Os metais na forma *bulk* possuem suas propriedades dirigidas por suas bandas de energia, mas desviam do comportamento ideal quando seu tamanho é reduzido, de maneira que o caminho livre médio dos elétrons excede o raio da partícula. Neste caso, os elétrons podem ser excitados pela luz visível. ⁽²⁾ A interação com a radiação eletromagnética causa a oscilação coletiva dos elétrons de condução, induzindo a formação de momentos de dipolo pelo carregamento da superfície, figura 6. Uma força de restauração nas nanopartículas tenta compensar, resultando em um comprimento de onda ressonante único, gerando a banda plasmon de superfície. ^(30, 5)

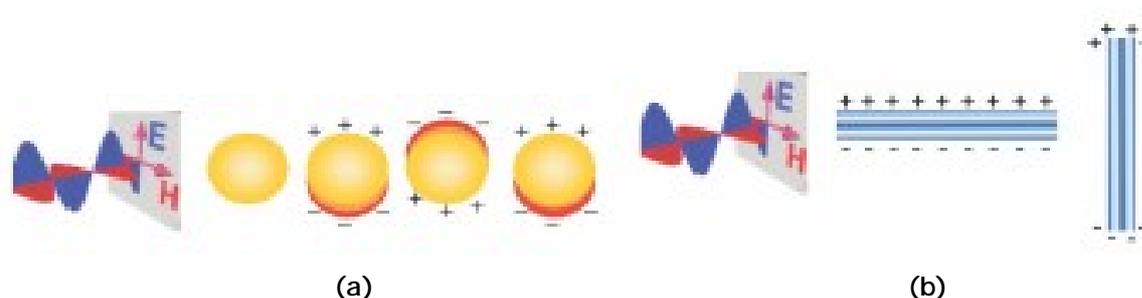


Figura 6: (a) Esquema da interação eletromagnética com uma partícula de metal esférica. Um dipolo é induzido, que oscila em fase com o campo elétrico da luz incidente. (b) Oscilação transversal e longitudinal dos elétrons em um nanobastão.

Nem todos os metais apresentam ressonância de plasmon, porque é necessária a presença de elétrons de condução livres, como ocorre no Au, Ag e Cu. O comprimento de onda de oscilação depende de vários fatores como o tamanho e forma da partícula, assim como, o meio em que se encontra (constante dielétrica), e a distância interpartículas (interação entre dipolos).

Para partículas não esféricas, como bastões, o comprimento de onda de ressonância depende da orientação do campo elétrico. Portanto, duas oscilações são possíveis: a transversal e a longitudinal, Figura 6b, gerando duas bandas de absorção no espectro. ⁽³⁰⁾

A influência do tamanho das partículas na banda plasmon pode ser observada nos espectros estudados por Murray e colaboradores ⁽²⁰⁾. Neste estudo, foram obtidos espectros de clusters de Au passivados com dodecanotiol, com o diâmetro do caroço na faixa de <1 a 2,6 nm (Figura 7). Podemos observar na Figura 7 que há uma diminuição na intensidade da banda plasmon de superfície com a diminuição do tamanho do cluster de ouro. Para a amostra (a), com o menor tamanho de cluster, a banda plasmon é indetectável. A perda desta banda mostra o início dos efeitos quânticos de tamanho, uma vez que seus elétrons se encontram em níveis de

energia discretos. A partir da amostra (b), uma banda começa a aparecer com máximo em 518 nm e tem sua intensidade aumentada com o aumento do tamanho dos clusters, mostrando a dependência da sua intensidade com o tamanho do caroço, como acontece para clusters sem recobrimento.⁽⁵⁾ A energia da banda plasmon, entretanto, não varia com o tamanho do cluster, como observado para nanopartículas sem recobrimento.⁽⁵⁾

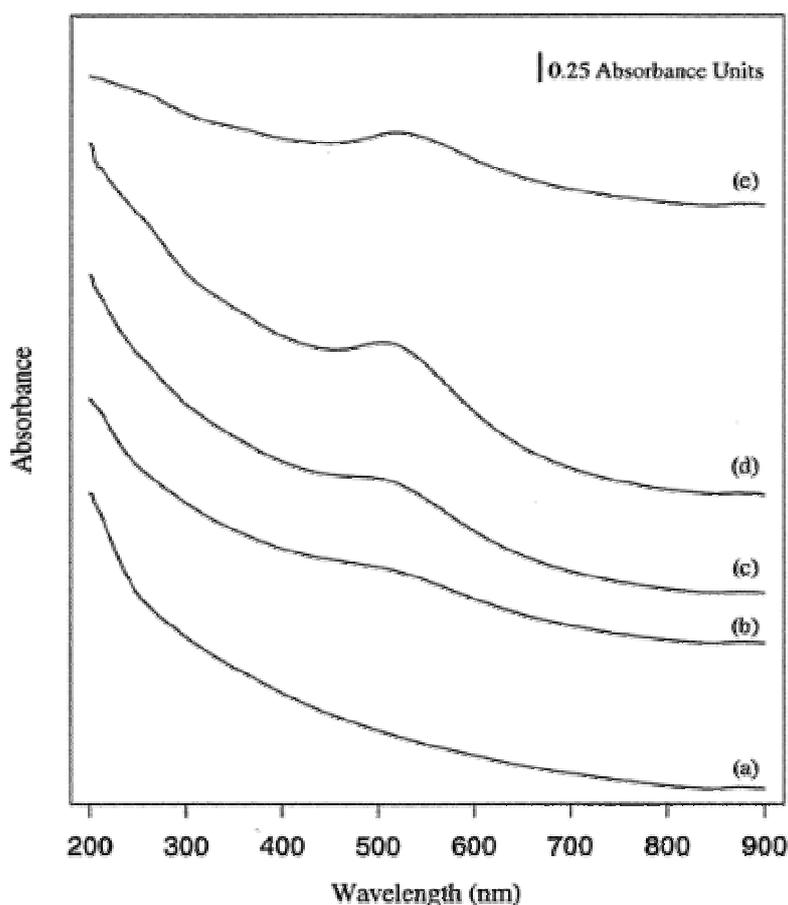


Figura 7: Espectros de Absorção UV-Vis de clusters de Au passivados com dodecanotiol em hexano (a) $<1\text{ nm}$, (b) $1,1\text{ nm}$, (c) $1,4\text{ nm}$, (d) $2,0\text{ nm}$, (e) $2,6\text{ nm}$.⁽²⁰⁾

Tal efeito foi atribuído pelos Autores à presença da monocamada do ligante. Outro efeito resultante da presença dos ligantes é a “proteção” que exercem na influência do meio (solvente) sobre a banda plasmon. O meio pode influenciar a banda plasmon pela indução de dipolo, que leva a uma extinção adicional na oscilação dos elétrons, causando um “red-shift” na banda de ressonância do plasmon no espectro de absorção.⁽²⁾ No caso das nanopartículas estabilizadas com dodecanotiol, não houve deslocamento da banda plasmon com a variação do solvente, indicando que a constante dielétrica do ligante e, não a do meio, domina o ambiente dielétrico do cluster de Au.⁽²⁰⁾

Para exemplificar o efeito da distância interpartículas na absorção das nanopartículas de Au, será mostrado o resultado do estudo feito por Vossmeier e colaboradores ⁽³¹⁾. Os filmes de nanopartículas de ouro ligadas por moléculas de alcanoditióis, foram preparados pela deposição de nanopartículas estabilizadas com dodecilamina, seguido de imersão em solução de alcanoditióis. A imersão em solução de alcanoditiol foi feita para que houvesse a troca da camada passivadora simultaneamente à conexão entre as nanopartículas através dos ditiois. As cadeias dos alcanoditióis utilizados foram C₆, C₉, C₁₂, e C₁₆. Na Figura 8 observa-se o espectro obtido para os 4 filmes depois de 14 ciclos de deposição, juntamente com o espectro das nanopartículas de Au na solução utilizada na preparação dos filmes.

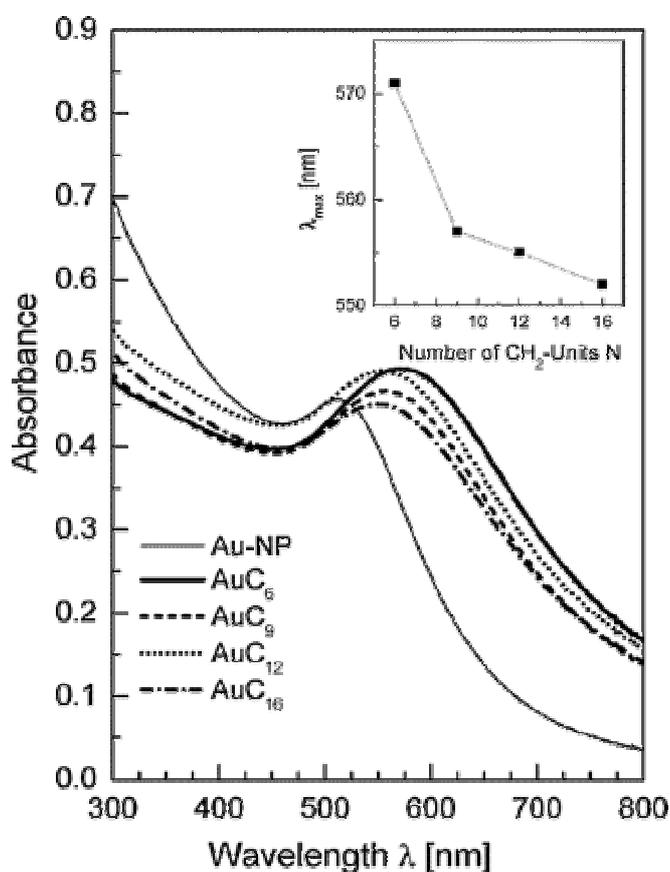


Figura 8: Espectro de Absorção UV-Vis dos filmes de nanopartículas e da solução de nanopartículas (Au-NP) usada na deposição do filme. ⁽³¹⁾

Na Figura 8, comparando-se com o espectro da fase em solução, a absorção do plasmon dos filmes ($\lambda_{\text{max}}=560$ nm) foi alargada e significativamente deslocada para maiores comprimentos de onda. Este fenômeno foi atribuído a prováveis diferenças no meio dielétrico das nanopartículas e interações partícula-partícula. Comparando-se os espectros dos diferentes filmes, pode se

observar que com a diminuição do comprimento das cadeias ligantes, houve um deslocamento para comprimentos de onda maiores, com aumento também de intensidade. Tal resultado indica que as interações partícula-partícula se tornam mais fortes com a diminuição das distâncias interpartículas.

A agregação das nanopartículas pode causar o aparecimento de uma banda em ~650 nm, referente ao acoplamento de *plasmons* de partículas próximas e o deslocamento para maiores comprimentos de onda, é indicativo do aumento da rede de partículas ⁽⁷⁾. Johnson e colaboradores ⁽²⁴⁾ sintetizaram clusters nanométricos de Au estabilizados com tióis aromáticos, dentre eles, o SH-C₆H₄-COOH. O espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas formadas apresentou uma banda larga e assimétrica referente ao plasmon. São descritas duas contribuições para esta banda, uma em 550 nm e outra em 621 nm. Este efeito de deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda pode ser referente à agregação das partículas pela formação de ligações de hidrogênio interpartículas, já que estas estão funcionalizadas com grupos terminais COOH. Para se investigar a presença de tais ligações, foi feita uma titulação da solução contendo as nanopartículas funcionalizadas com NaOH. Na Figura 9 pode-se observar que, com a adição do NaOH, houve um aumento na intensidade da banda plasmon em 550 nm. Este comportamento foi atribuído à conversão do grupo COOH em COO⁻Na⁺, que evitaria a tendência à aglomeração.

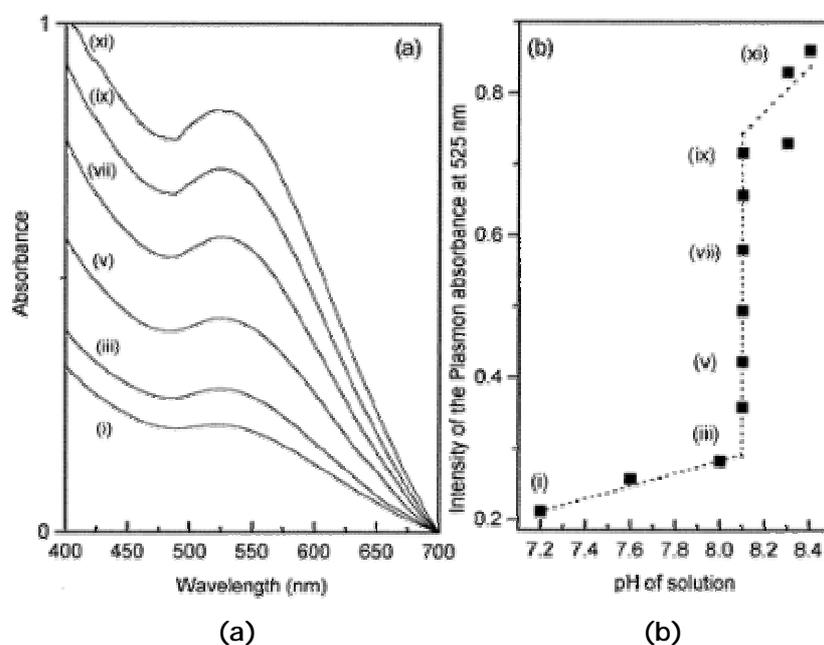


Figura 9: (a) Espectro de absorção UV-Vis da solução de nanopartículas de Au funcionalizadas com grupo COOH terminais em função da adição de NaOH(aq) (b) Variação da intensidade da absorção do plasmon, em 525 nm, em função do pH. ⁽²⁴⁾

2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X – XAS

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) compreende as técnicas de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). XAS é conhecida desde 1920, mas seu entendimento permaneceu confuso até meados de 1970, quando Sayer, Stern e Lytle formularam a teoria que permanece aceita até hoje. Sua utilização tornou-se maior após o surgimento dos laboratórios de luz síncrotron, cujos anéis de armazenamento de elétrons de alta energia ($E > 1 \text{ GeV}$) tornaram-se fontes ideais para tal espectroscopia, melhorando a razão sinal/ruído dos espectros.⁽³²⁾

A espectroscopia de absorção de raios X se baseia na interação de um feixe de fótons de raios X com os elétrons de níveis mais internos do átomo absorvedor (camadas K ou L). Quando a energia dos fótons incidentes é suficiente para excitar um elétron de um nível mais interno para um estado vacante excitado ou para o contínuo (depois da borda de absorção), ocorre um aumento abrupto na intensidade da absorção, denominado limiar de energia ou borda de absorção. A energia da borda de absorção é dependente da energia de ligação do elétron arrancado, sendo então característico de cada elemento.⁽³³⁾ O efeito fotoelétrico está ilustrado na Figura 10a. Um espectro típico de XAS encontra-se na Figura 10b, onde se observam as regiões da pré-borda e borda de absorção, seguidas pelas transições para o estado contínuo, que se dividem na região de XANES (até 50 eV acima da borda de absorção) e EXAFS (na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção).⁽³⁴⁾

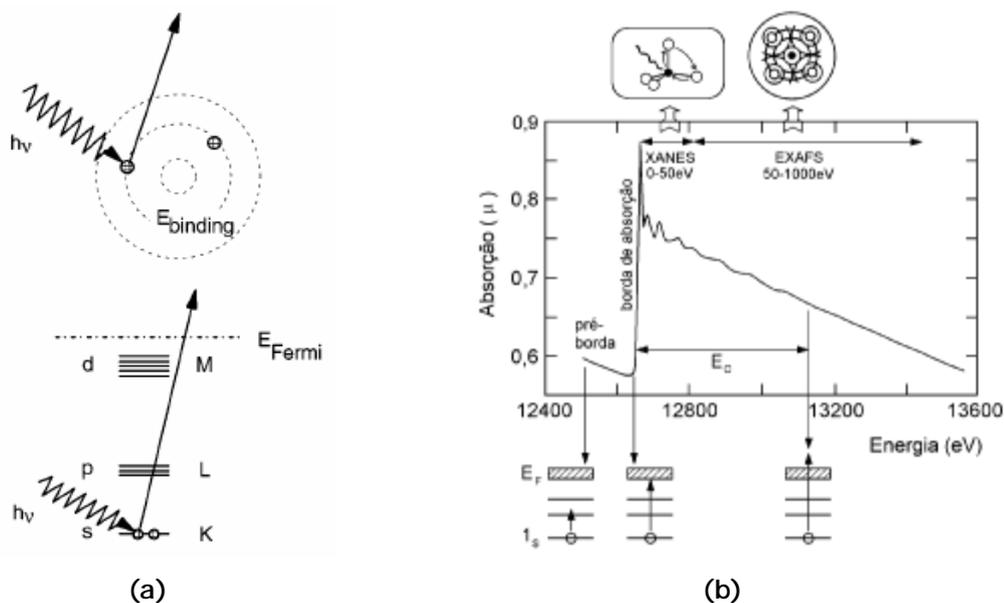


Figura 10: (a) Esquema do efeito fotoelétrico⁽³³⁾ e (b) espectro de XAS.⁽³⁴⁾

A região de XANES apresenta variações estreitas e intensas na absorção. Esta parte do espectro fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo absorvedor, seu estado de oxidação, a densidade de estados desocupados do átomo absorvedor. Para muitos sistemas, a análise de XANES baseada em combinações lineares de espectros obtidos de padrões conhecidos é suficiente para fornecer as razões de estados de oxidação e/ou fases, contudo o estudo mais aprofundado do espectro XANES ainda é difícil e demorado, não sendo discutido nesta monografia.

Na região de EXAFS, observam-se oscilações suaves no espectro de absorção. Tais oscilações, chamadas de estrutura fina do espectro de absorção de raios X (EXAFS), são resultado de interações construtivas e destrutivas da onda emitida pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho (Figura 11b). Neste sistema, utiliza-se uma aproximação na qual o fotoelétron ejetado pelo átomo absorvedor é considerado como uma onda plana, para simplificações matemáticas. Ao se propagar, o fotoelétron interage com a densidade eletrônica do átomo vizinho e é retroespalhado, retornando ao átomo absorvedor. Se o átomo se encontrasse no estado gasoso, por exemplo, não possuindo vizinhos próximos, seu espectro de absorção seria como o da figura 11a, no qual se observa apenas a absorção seguida de um decaimento monotônico. ^(33,35)

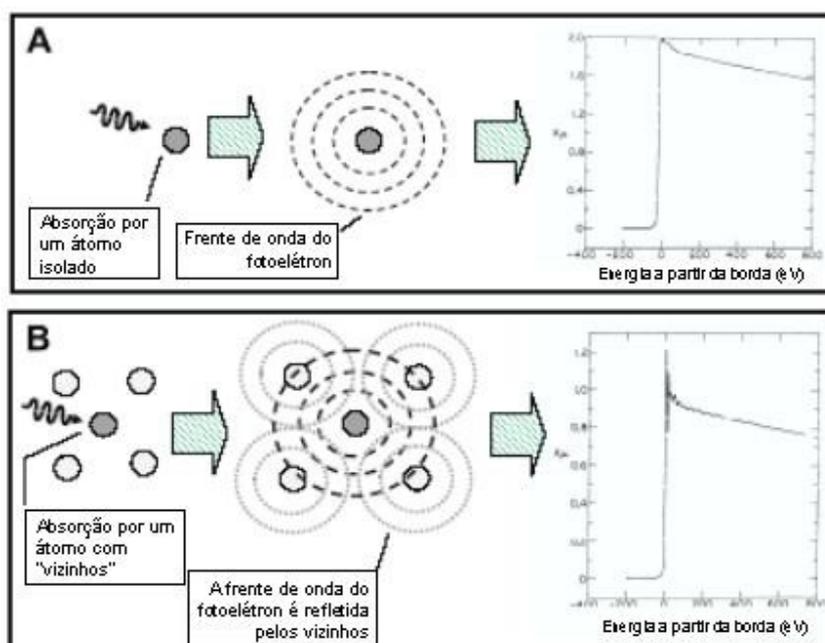


Figura 11: Esquemas de (a) um espectro de absorção de um átomo isolado, cuja absorção decresce monotonicamente após a borda e (b) o efeito de interferência da função de onda do fotoelétron com a função de onda retroespalhada pelos átomos vizinhos. ⁽³⁵⁾

A técnica de EXAFS é utilizada na obtenção de informações sobre o arranjo atômico de vários tipos de material e se mostra interessante na caracterização de compostos nanométricos, como as nanopartículas metálicas, uma vez que não necessita de um ordenamento a longa distância (na faixa de energia dos fotoelétrons utilizada entre 50 a 1000 eV, o caminho médio livre dos elétrons é de apenas algumas dezenas de Å, o que torna a técnica sensível apenas à vizinhança local dos átomos absorvedores ⁽³⁵⁾); as medidas podem ser feitas tanto sob pressão atmosférica quanto sob vácuo; o arranjo atômico local pode ser determinado para cada tipo de átomo separadamente sem necessidade de substituição isotópica ou espalhamento anômalo, como em outras técnicas, tais como o espalhamento elástico difuso. ⁽³²⁾

Zanchet e colaboradores ⁽²⁷⁾ fizeram um estudo utilizando-se das técnicas de XAS para determinar a distância inter-atômica em nanopartículas de ouro passivadas com tiol. Neste trabalho foram comparados três tamanhos de nanopartículas, determinados por TEM: 2,0, 3,2 e 4,1 nm (Figura 4). Os experimentos de XAS foram feitos pelo modo transmissão, na borda Au-L₃ (11919 eV), no LNLS, em Campinas. Utilizou-se um cristal de Si(220), que fornece resolução de energia de 3 eV. As amostras foram preparadas pressionando-se o pó das nanopartículas seco em um filme de *kapton*. Um filme de 10 µm de espessura de ouro foi usado como padrão. Foram coletados no mínimo 3 espectros de cada amostra a uma temperatura de 8 K, utilizando-se câmara de ionização de gás. Experimentos de EXAFS a baixas temperaturas são recomendados quando está se tratando de nanopartículas para aumentar a exatidão da análise dos dados (reduzindo a desordem térmica e recuperando informações a altos valores de *k* - vetor de onda do fotoelétron).

Do espectro de absorção, pode-se extrair as oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ (o chamado coeficiente de absorção normalizado). Mas primeiramente, é necessário se fazer um tratamento no espectro, subtraindo-se a pré-borda (absorções de raios X antes da borda de absorção, referente a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação). Depois, define-se a energia da borda (ponto de inflexão ou a energia na meia altura da borda) e normaliza-se a absorção total obtida no experimento deve ser por átomo absorvedor. Finalmente, $\chi(k)$ é determinado pela fórmula: ⁽³³⁾

$$C = \frac{\mu_{total} - \mu_{atomico}}{\mu_{atomico}} \quad (1)$$

onde: $\mu_{atomico}$ é o coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se deseja estudar; μ_{total} é o coeficiente de absorção total da amostra, grandeza medida no espectro de EXAFS, resultado da somatória dos coeficientes de absorção atômicos e dos efeitos devido ao fato de os átomos estarem no estado condensado.

Os espectros de absorção da Figura 12, extraídos do artigo citado indicaram que as características do ouro *bulk* permaneceram, mas devido ao tamanho reduzido das nanopartículas observou-se uma atenuação geral e alargamento ao longo de todo o espectro. A forte atenuação nas oscilações EXAFS com a diminuição do tamanho de partícula é devida principalmente ao decréscimo no número de coordenação médio e a ausência de camadas de coordenação de mais alta ordem. A presença de ligantes na superfície também pode ter contribuído com a diminuição de oscilações em valores mais altos de k .

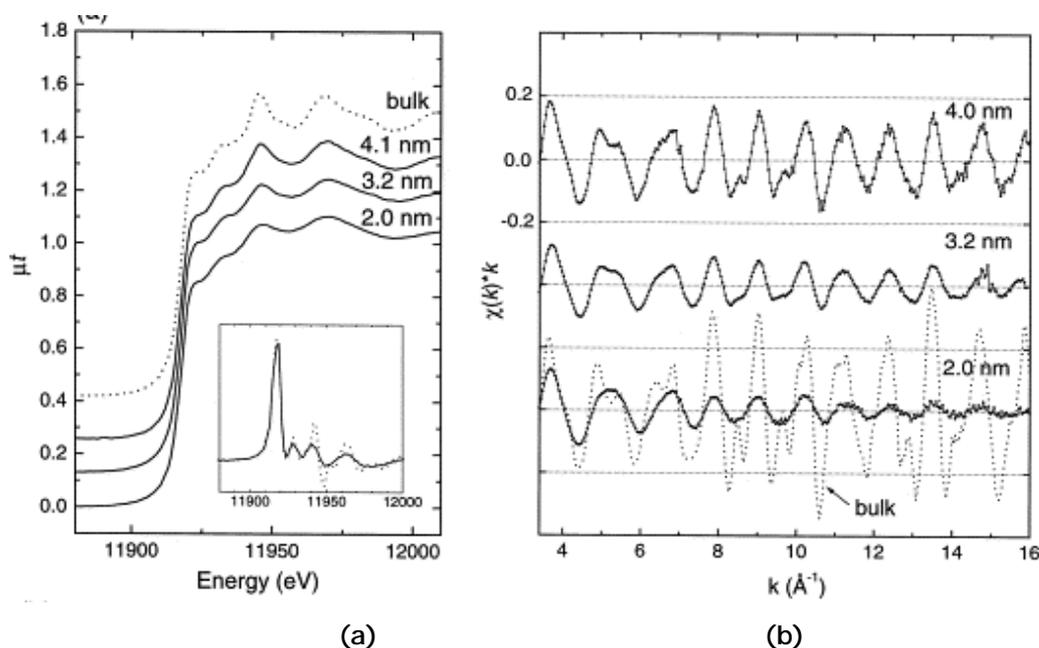


Figura 12: Espectro XAS das nanopartículas funcionalizadas com dodecanotiol com tamanhos de 2,0, 3,2 e 4,1 nm (a) XANES após tratamento e (b) sinal de EXAFS após normalização. ⁽²⁷⁾

O sinal de EXAFS (Figura 12b) pode ser descrito como a somatória de funções senoidais, onde cada senóide está associada a uma camada de átomos em torno do átomo absorvedor. A amplitude da senóide está relacionada com a população atômica que compõe esta camada e a frequência está associada com a distância desta camada ao átomo absorvedor. Calculando-se a transformada de Fourier, podemos isolar as contribuições de cada átomo ao sinal de EXAFS, obtendo-se a distribuição radial modificada em torno do átomo absorvedor. ⁽³⁵⁾ Na Figura 13a podemos observar o espectro após a aplicação da transformada de Fourier no intervalo de Δk de 3,4 a 16 \AA para as nanopartículas de ouro, e o ouro *bulk* em função da distância R (distância do átomo absorvedor, em \AA), sem correção. ⁽²⁷⁾ É importante notar que a distância encontrada com a transformada de Fourier é de aproximadamente 0,2-0,5 \AA mais curta que a distância real, devido

à dependência da energia dos fatores de fase na função seno.⁽³³⁾ Como esperado, observou-se uma redução geral na amplitude FT com a diminuição do tamanho das nanopartículas, assim como o desaparecimento quase total de camadas de vizinhos de mais alta ordem. Além disso, um novo pico foi observado em baixos valores de R ($\approx 2 \text{ \AA}$), com intensidade comparável ao pico referente à distância entre o vizinho mais próximo ao Au (absorvedor). Este novo pico possui uma distância muito curta para ser atribuída a qualquer ligação Au-Au e só pode ser explicada pela interação metal-passivante, na superfície do cluster, comprovada por simulações teóricas ($r_{\text{Au-S}} = 2,3 \text{ \AA}$)⁽²⁷⁾

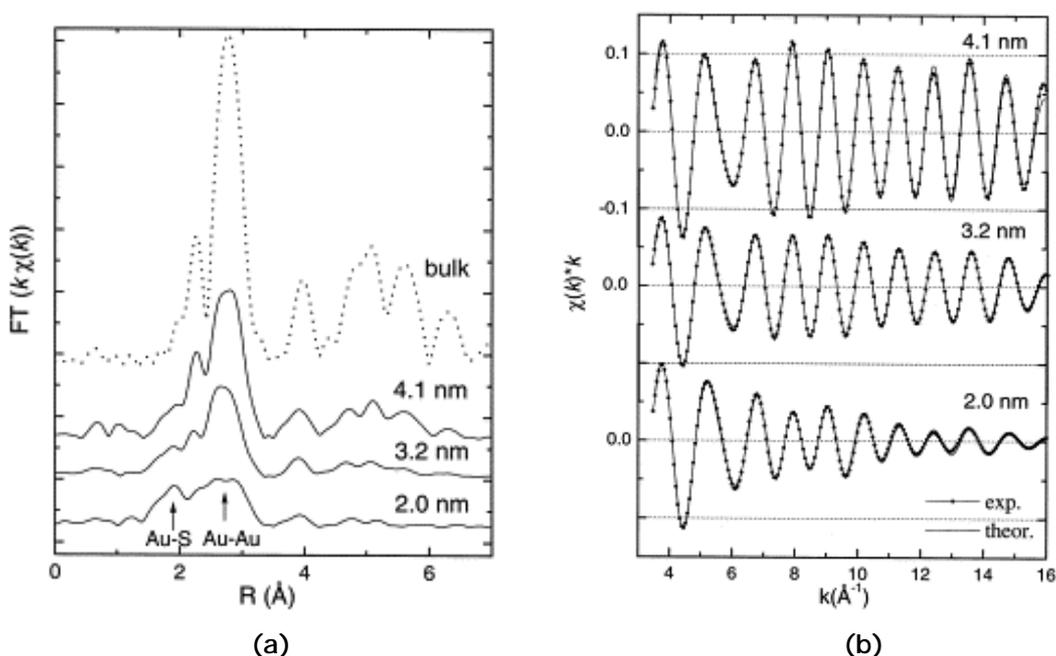


Figura 13: (a) Transformada de Fourier do sinal de EXAFS de nanopartículas (linhas contínuas) e do bulk (linha pontilhada) e (b) Filtro de Fourier da primeira camada de coordenação do espectro da nanopartícula e simulação (incluindo contribuições Au-Au e Au-S)⁽²⁷⁾.

Adicionalmente à aplicação da transformada de Fourier, as camadas de coordenação podem ser isoladas (filtradas) utilizando-se a transformada de Fourier inversa, que resulta em uma função de $\chi_j(k)$ para tal camada específica. Tal método, chamado de filtro de Fourier, pode ser bastante útil na análise de dados ou na obtenção de padrões para deslocamentos de fase e amplitude de retroespalhamento de compostos de referência, necessários na análise de dados de EXAFS. A Figura 13b mostra o filtro de Fourier para a primeira camada de coordenação do espectro das nanopartículas de ouro, onde a região R entre 1,0 e 3,2 \AA foi transformada de volta em espaço- k . A amplitude de retroespalhamento e o deslocamento de fase foram obtidos experimentalmente do espectro *bulk*.

Existe uma tendência ao encurtamento da distância ligação Au-Au ($r_{\text{Au-Au}}$) associada à contração em função do tamanho da partícula, mas neste trabalho, o encurtamento observado foi menor do que o esperado, com uma diminuição de 0,01 Å para a partícula de 4,1 nm em relação ao *bulk*, ($r_{\text{Au-Au}}$ para o *bulk* igual a 2,876 Å) e 0,12 Å para a partícula de 2,0 nm. Outro resultado importante é a curta distância entre Au-S ($r_{\text{Au-S}} = 2,31$ Å). Os números de coordenação médios do Au-Au são menores do que no *bulk*, previsto por se tratar de sistemas de tamanho limitado. Os números de coordenação Au-S ($N < 1$) indicam que os átomos de ouro na superfície das partículas estão coordenadas em média a 2 átomos de enxofre (as partículas de 2,0 nm possuem uma razão superfície/ volume de ~50%).⁽²⁷⁾

Como mencionado anteriormente, a contração da distância interatômica observada neste sistema foi menor do que a descrita para outros sistemas, onde as partículas de ouro não possuíam interação de superfície. A diferença no comportamento de contração para as nanopartículas passivadas com tiol observada para este sistema foi atribuída às interações de superfície, entre o Au-S que se revelaram fortes dada sua distância interatômica determinada ($r_{\text{Au-S}} = 2,31$ Å). Esta atribuição concorda com o enfraquecimento de ligações na superfície metálica induzida pela quimiosorção de enxofre, mesmo que o tipo de interação Au-S na superfície de partículas ainda não tenham sido totalmente elucidadas.⁽²⁷⁾

2.2.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X – XPS

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X, também chamada de espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), fornece dados sobre a composição atômica da superfície, identificação dos elementos, estado químico e o número de coordenação dos átomos situados na superfície. Tais características tornam esta técnica interessante na caracterização de nanopartículas funcionalizadas. A técnica de XPS, assim como XAS, se baseia na interação dos raios X com os elétrons das camadas mais internas dos átomos, Figura 9a. Nesta técnica, é medida a intensidade de fotoelétrons gerados em função de sua energia cinética (E_c). A energia de ligamento (E_B) é específica de cada elemento e pode ser determinada pela resultante da energia dos fótons incidentes ($h\nu$) menos a energia cinética dos fotoelétrons ejetados:

$$E_B = h\nu - E_c \quad (2)$$

A energia cinética dos elétrons produzidos quando da interação com os raios X está na faixa de 100-1400 eV, conferindo a eles um livre caminho médio da ordem de dezenas de Å.⁽³⁵⁾ Esta faixa de livre caminho médio é que torna a técnica sensível ao estudo de superfícies, sendo a radiação detectada dos fotoelétrons, proveniente de apenas algumas camadas atômicas num sólido (0,5 a 3,0 nm).⁽³⁶⁾ Por se tratar de uma técnica principalmente de superfície, é necessária a

utilização de sistemas de ultra alto vácuo (UHV) para que a superfície esteja livre de gases adsorvidos.

A determinação das energias de ligamento dos picos fotoelétricos permite a identificação dos elementos, sendo que a composição superficial pode ser obtida pela integração da área do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado.

Os picos dos fotolétrons são caracterizados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina:

$$J = L + S \quad (3)$$

onde J é o momento angular orbital total, L é o momento angular orbital (s, p, d, f,...) e S é o momento angular de spin ($\pm 1/2$).⁽³⁶⁾

Apesar de se tratar de uma espectroscopia que utiliza fotoelétrons gerados de camadas mais internas aos átomos, pode se obter desta técnica também informações sobre o estado de oxidação. Isto é possível através do deslocamento da energia de ligamento, mesmo que pequeno, observado em função do ambiente químico em que se encontra o átomo. Observa-se um aumento na energia necessária para se arrancar um elétron de camadas internas com o aumento do estado de oxidação, uma vez que quanto menor for no número de elétrons em torno do núcleo (maior o estado de oxidação), maior será a força de atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons.⁽³⁷⁾

Como vantagens em relação à técnicas de análise elementar convencionais, o XPS fornece informações sobre o ambiente químico da espécie, que pode estar em 1 ou mais ambientes, resultando em picos formados por 1 ou mais contribuições.

Medidas de XPS feitas por Brust e colaboradores⁽¹⁰⁾ de nanopartículas de Au protegidas por dodecanotiol (diâmetro de 2,0-2,5 nm) obtiveram valores do pico do Au 4f_{7/2} igual a 83,8 eV, próximo ao valor encontrado para uma camada superficial de Au puro, 83,6 eV. A energia de ligação do Au 4f_{7/2} em monocamadas auto-organizadas de tiol sobre um substrato plano de Au, medido foi de 84 eV, similar ao Au *bulk*⁽²⁰⁾. Murray e colaboradores⁽²⁰⁾ fizeram medidas de XPS de nanopartículas protegidas por dodecanotiol, de tamanhos <1,0 a 2,4 nm. Utilizaram o pico C 1s como referência interna, que assumiram ser invariante com o tamanho do caroço. A Tabela 1 mostra que os picos do Au 4f_{7/2} e S 2p são ligeiramente sensíveis ao tamanho do caroço (em relação ao pico do C 1s), ambos possuindo maior energia de ligação com a diminuição do tamanho. Observou-se que o pico do Au 4f_{7/2} do maior cluster possui mesma energia que o Au *bulk*, enquanto que o mesmo pico para os clusters menores se aproximam do valor observado para o polímero alcanotiolato de Au(I) (84,9 eV). Os autores sugerem que a diminuição do tamanho dos clusters e o deslocamento das energias de ligação podem ser explicados por mudanças na natureza da ligação Au-S ou aumento da influência dos efeitos de carga do estado final.

Tabela 1: Dados de espectroscopia de fotoelétrons de raios X de clusters de Au. ⁽²⁰⁾

Tamanho do Cluster/nm	Au 4f _{7/2} (FWHM) /eV	C 1s FWHM /eV	S 2p _{1/2} , S 2p _{3/2} /eV	Au:S
1,1	84,2 (1,22)	1,17	163,5, 162,3	3,6
1,2	84,0 (0,98)	1,27	163,3, 162,1	6,5
2,4	84,0 (0,91)	1,29	163,2, 162,1	11,6

Vossmeier e colaboradores ⁽³¹⁾ (também citado no tópico de UV-Vis) fizeram medidas de XPS de filmes de nanopartículas envoltas por alcanoditióis (de cadeias: C₆, C₉, C₁₂ e C₁₆). O espectro da Figura 14, obtido do filme utilizando dodecanotiol, é representativo.

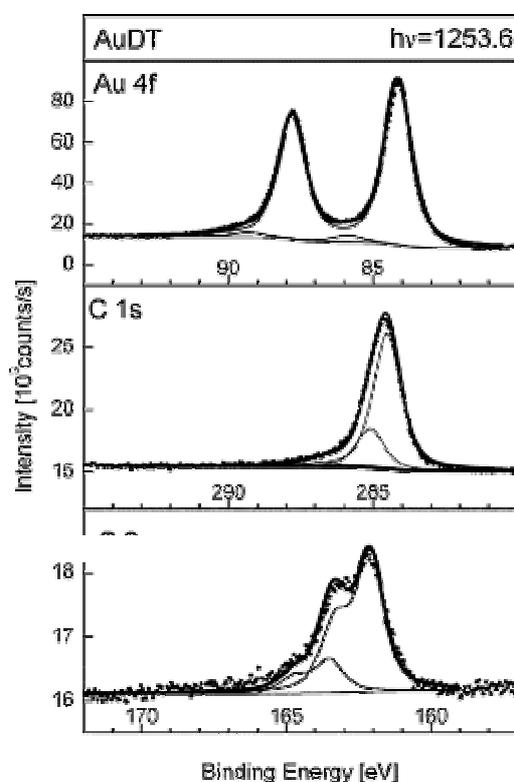


Figura 14: Espectro XPS (região Au 4f, C 1s, e S 2p) do filme de nanopartículas de Au depositados sobre substrato de silício. Os dois principais componentes do sinal C1s foram atribuídos ao carbono ligado ao enxofre (C-S, 285.2 eV) e ao carbono alifático (C-C, 284.7 eV). Os sinais vistos na região S 2p foram atribuídos à ligação do enxofre às nanopartículas (S-Au, 162.1 eV) e aos grupos tióis livres (S-H, 163.7 eV). ⁽³¹⁾

A análise dos dados foi feita de modo comparativo com outros dados reportados na literatura. O sinal do Au 4f do espectro foi tratado como a soma de 2 picos. A energia de ligação

do maior componente (Au 4f_{7/2} = 84,1 eV) está de acordo com resultados reportados para alcanotióis auto-organizados sobre nanopartículas ou substratos planos de Au *bulk*. Os autores sugerem que o pico de baixa contribuição (<5% do total do sinal do Au) em torno de 85,8 eV (Au 4f_{7/2}) pode ser devido a átomos localizados em certas posições no cristalito, arestas e vértices das nanopartículas, já que a sua atribuição à átomos superficiais exigiria um sinal maior (referente à população de átomos superficiais). O pico de C 1s apresentou sua maior contribuição em 284,7 eV, característico de carbono alifático. O sinal em ~285,2 eV é referente ao carbono ligado ao enxofre. O sinal do S 2p apresentou a contribuição de 2 picos. O pico em ~162,1 eV (S 2p_{3/2}) foi atribuído ao S ligado às nanopartículas de Au (S-Au). O outro sinal em ~163,7 eV (S 2p_{3/2}) foi atribuído a grupos tióis livres (S-H), pertencentes à moléculas ligadas apenas por um de seus grupamentos às nanopartículas.

A razão atômica pode ser calculada pela integração dos sinais de XPS. Para uma partícula de tamanho de caroço conhecido (4 nm), e dada a densidade do Au (59 átomos /nm³ em arranjo *fcc*), calcula-se que esta contenha ~2000 átomos, dos quais 725 estão localizados na superfície (fórmula de volume da partícula = $4\pi r^3/3$, com r = raio da partícula). Com a razão Au 4f/S-Au igual a 4, sendo que 36% dos átomos de Au são superficiais, temos que para cada S ligante, há ~1,5 átomos de Au superficiais. Este número é o dobro encontrado para monocamadas de alcanotióis auto-organizadas sobre superfície plana de Au. Tal fato foi justificado pelo menor impedimento estérico em superfícies curvas em relação às planas, permitindo a maior densidade de moléculas sobre a superfície de nanopartículas.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização de nanopartículas funcionalizadas pode ser feita utilizando-se técnicas complementares, como as apresentadas nesta monografia. Além disso, técnicas “equivalentes” podem ser utilizadas para análise da confiabilidade das medidas.

A evolução das técnicas e equipamentos de caracterização como os microscópios eletrônicos de transmissão de alta resolução, assim como o desenvolvimento de fontes de energia como a luz síncrotron e bombas de ultra alto vácuo, colaboraram fortemente no desenvolvimento dos estudos de materiais nanométricos.

As técnicas apresentadas nesta monografia englobaram as caracterizações estruturais, incluindo a determinação da forma, tamanho e cristalinidade, pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de forma direta com resolução de até 0,1 nm. Uma possível dificuldade na utilização da técnica é a difícil preparação de amostras, mas no caso de nanopartículas, com tamanho de caroço menor do que a espessura mínima de penetração do feixe (diminui em função do aumento do número atômico), é possível a preparação de uma simples

suspensão das nanopartículas. Um cuidado que deve se tomar é em relação à representatividade das imagens obtidas em relação ao total da amostra, já que a amostragem é muito pequena.

A espectroscopia de absorção UV-Vis fornece de um modo simples (fácil preparação de amostra, e condições de pressão e temperatura ambiente) informações eletrônicas das nanopartículas analisando-se a influência exercida pela camada passivadora, além da forma, tamanho e distância interpartículas. Algumas das limitações encontradas na utilização desta técnica são: a necessidade de se suspender as nanopartículas em um solvente (existe dificuldade quando as nanopartículas estão agregadas) e nem todos os metais possuem a banda *plasmon* estudada (Au, Cu e Ag possuem, enquanto o Fe, Pd e Pt, não).

A espectroscopia de absorção de raios X teve a sua utilização incrementada nas últimas décadas por causa do surgimento de mais laboratórios de luz síncrotron pelo mundo, cuja energia e intensidade é ideal na obtenção de tais espectros. Várias informações podem ser obtidas das diferentes regiões de seu espectro, como arranjo espacial dos átomos absorvedores, estado de oxidação, número de coordenação e distância interatômica. A região de EXAFS discutida nesta monografia, mostra claramente estas possibilidades. A utilização da espectroscopia de absorção de raios X é adequada na caracterização de sistemas nanométricos, já que é sensível apenas à vizinhança local do átomo absorvedor, não necessitando de ordenamento a longa distância da amostra.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X é capaz de determinar a composição elementar superficial das nanopartículas, além da identificação elementar e indicação do estado de químico dos átomos. A vantagem desta técnica em relação à outras análises elementares é a sensibilidade aos átomos superficiais, adequando-se às dimensões de nanopartículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SHIPWAY, A., WILLNER, I., Nanoparticles as structural and funcional units in surface-confined architectures, *Chem. Commun.*, v.20, p. 2035-2045, 2001.
- (2) KLABUNDE, K.J., *Nanoscale materials in chemistry*. Wiley Interscience, Estados Unidos, 2001.
- (3) RAO, C.N.R., KULKARNI, G.U., THOMAS, P.J., EDWARDS, P.P., Size-Dependente Chemistry: Properties of Nanocrystals. *Chem. Eur. J.*, v.8, p.28-35, 2002.
- (4) LEFF, D. V., OHARA, P.C., HEATH, J.R, GELBART, W.M., Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.*, v.99, p.7036-7041, 1995.
- (5) LINK, S., EL-SAYED, M.A., Size and Temperature dependent of the Plasmon Absortion of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, v.103, p.4212-4217, 1999.

- (6) PARAK, W.J., GERION, D., PELLEGRINO, T., ZANCHET, D., MICHEEL, C., WILLIAMS, S., BOURDREAU, R., LE GROS, M.A., LARABELL, C.A., ALIVISATOS, A. P., Biological Applications of colloidal nanocrystals. *Nanotechnology*, v.14, R15-R17, 2003.
- (7) SHIPWAY, A.N., KATZ, E., WILLNER, I., Nanoparticles Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *Chem. Phys. Chem.*, v.1, p.18-52, 2000.
- (8) JORTNER, J., RAO, C.N.R., Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. *Pure Appl. Chem.*, v.74, p.1491-1506, 2002.
- (9) THOMAS, K.G., IPE, B.I, SUDEEP, P.K, Photochemistry of chromophore-funcionalized gold nanoparticles. *Pure Appl. Chem.*, v.74, p. 1731-1738, 2002.
- (10) BRUST, M., WALKER, M., BETHEL, D., SCHIFFRIN, D.J., WHYMAN, R., Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.801-802, 1994.
- (11) SHON, Y., CHOO, H., Organic reactions of monolayer-protected metal nanoparticles, *C. R. Chimie*, v.6, p.1009-1018, 2003.
- (12) LI, D., ZHANG, Y., JIANG, J., LI, J., Electroactive gold nanoparticles protected by 4-ferrocene thiophenol monolayer. *J. Colloid and Interface Science*, 264, 109-113, 2003.
- (13) TEMPLETON, A.C., WUELFING, W.P., MURRAY, R.W., Monolayer-Protected Cluster Molecules. *Acc. Chem. Res.*, v.33, p.27-36, 2000.
- (14) GERDY, J.J., GOODARD, W.A., Atomistic Structure for Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111) Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, v.118, p.3233-3236, 1996.
- (15) SABATINI, E., COHEN-BOULAKIA, J., BRUENING, M., RUBINSTEIN, I., Thioaromatic Monolayers on Gold: A New Family of Self-Assembling Monolayers. *Langmuir*, v.9, p. 2974-2981, 1993.
- (16) ARNOLD, R.J., REILLY, J.P., High-resolution time-of-flight mass spectra of alkanethiolate-coated gold nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, v.120, p.1528-1532, 1998.
- (17) WHETTEN, R.L., KHOURY, J.T., ALVAREZ, M.M., MURTHY, S., VEZMAR, I., WANG, Z.L., STEPHENS, P.W., CLEVELAND, C.L., LUEDTKE, W.D., LANDMAN, U., Nanocrystal gold molecules. *Adv. Mater.*, v.8, p.428-433, 1996.
- (18) VEZMAR, I., ALVAREZ, M.M., KHOURY, J.T., SALISBURY, B.E., SHAFIGULLIN, M.N., WHETTEN, R.L., Cluster beams from passivated nanocrystals. *Z. Phys. D*, v.40, p. 147-151, 1997.
- (19) KOGA, K., SUGAWARA, K., Population statistics of gold nanoparticle morphologies: direct determination by HREM observations. *Surf. Sci.*, v.529, p.23-35, 2003.
- (20) HOSTETLER, M.J., WINGATE, J.E., ZHONG, C.J., HARRIS, J.E., VACHET, R.W., CLARK, M.R., LONDONO, J.D., GREEN, S.J., STOKES, J.J., WINGNALL, G.D., GLISH, G.L., PORTER, M.D., EVANS, N.D., MURRAY, R.W., Alkanethiolate gold cluster molecules with

core diameters from 1,5 to 5,2 nm: core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir* v.14, p.17-30, 1998.

- (21) BADIA, A., CUCCIA, L., DEMERS, L., MORIN, F., LENNOX, R.B., Structure and dynamics in alkanethiolate monolayers self-assembled on gold nanoparticles: a DSC, FT-IR and deuterium NMR study. *J.Am.Chem.Soc.*, v.119, p. 2682-2692, 1997.
- (22) Disponível em: <<http://www.jeol.com>> Acesso em 22 de jun. 2005.
- (23) MAGONOV, S.N., WHANGBO, M.H., **Surface Analysis with STM and AFM**, VCH, Alemanha, 1996.
- (24) JOHNSON, S.R., EVANS, S.D., BRYDSON, R., Influence of terminal functionality on the physical properties of surfactant-stabilized gold nanoparticles. *Langmuir*, v.14, p. 6639-6647, 1998.
- (25) REIMER, L., **Transmission Electron Microscopy**, 2^a ed., Springer-Verlag, Alemanha, 1989.
- (26) GOODHEW, P.J., HUMPHREYS, F.J., **Electron Microscopy and Analysis**, 2^a ed., Taylor & Francis, London, 1988.
- (27) ZANCHET, D., TOLENTINO, H., ALVES, M.C.M., ALVES, O.L., UGARTE, D., Inter-atomic distance in thiol-passivated gold nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, v. 323, p. 167-172, 2000.
- (28) GUITIÉRREZ-WING, C., ASCENCIO, J.A., PÉREZ-ALVAREZ, M., MARIN-ALMAZO, M., JOSÉ-YACAMÁN, M., On the structure and formation of self-assembled lattices of gold nanoparticles, *J. Cluster Sci.*, v.9, p.529-545, 1998.
- (29) SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.L., **Analytical Chemistry**, 7^a ed., Saunders College Publishing, Estados Unidos da América, 1996.
- (30) LIZ-MARZÁN, L.M., Nanometals: formation and color. *Mater. Today*, p. 26-31, 2004.
- (31) JOSEPH, Y., BERNARD, I., ROSENBERGER, M., GUSE, B., NOTHOFFER, H.G., WESSELS, J.M.; WILD, U., GERICKE, A.K., SU, D., SCHLÖGL, R., YASUDA, A., VOSSMEYER, T., Self-assembles gold nanoparticle/alkanedithiol films: preparation, electron microscopy, XPS-analysis, charge transport and vapor-sensing properties. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p.7406-7413, 2003.
- (32) KONIGSBERGER, D.C., PRINS, R., **Chemical Analysis vol. 92: X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**, Wiley-Interscience publication, Estados Unidos da América, 1988.
- (33) KONIGSBERGER, D.C, MOJET, B.L., DORSSEN, G.E., RAMAKER, D.E., XAFS spectroscopy: fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, v.10, p. 143-155, 2000.
- (34) MAZALI, I.O., **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações**, disponível em:

http://lqes.iqm.unicamp.br/institucional/vivencia_lqes/vivencia_lqes_monografias.html

> Acesso em 22 de jun. 2005.

- (35) CEZAR, J.C., VICENTIN, F.C, TOLENTINO, H.C.N., Aplicação de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, p. 363-377, 2000.
- (36) RIBEIRO, E.S., FRANCISCO, M.S.P.; GUSHIKEN, Y., GONÇALVES, J.E., **Princípios de XAS e XPS**, disponível em: <www.chemkeys.com>
- (37) CARLSON, T.A., **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, v.2, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Estados Unidos da América, 1978.

Esta monografia corresponde ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado de Larissa Otubo, apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, em 01 de julho de 2005, tendo a banca sido constituída pelos Profs. Drs.: Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Regina Buffon (IQ-UNICAMP) e Ivo Milton Raimundo Júnior (IQ-UNICAMP).