

**Química de superfície: determinação das
propriedades ópticas de nanopartículas metálicas
coloidais**

Apresentação baseada no Artigo.

PCCP

Dynamic Article Links  View Online

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 11814–11826

www.rsc.org/pccp

PERSPECTIVE

**Surface chemistry: a non-negligible parameter in determining optical
properties of small colloidal metal nanoparticles**

Nanociência e Nanotecnologia

1-PREÂMBULO

- A diferença significativa entre as nanopartículas e seus homólogos bulk originam uma maior relação superfície volume. Como resultado, partículas menores têm maiores frações do número de átomos da superfície em comparação com número total dos átomos.
- Como o tamanho das nanopartículas torna-se menor, a influência da química de superfície torna-se mais pronunciada na determinação de suas propriedades.
- Observações reforçam a importância da química de superfície na determinação da estrutura eletrônica de átomos de superfície e nas propriedades correspondentes.
- Surface Plasmon Resonance (SPR).

Nanociência e Nanotecnologia

2-TEORIA DE MIE

- Mie resolveu as equações de Maxwell para sistemas esféricos com dimensões menores ou da ordem do comprimento da radiação incidente. Desenvolvida a partir das leis do eletromagnetismo.
- Foi possível realizar o cálculo do coeficiente de extinção dependente da frequência incidente. Combinação dos coeficientes de absorção e espalhamento da radiação.

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{esp}}$$

↓
↓
↓

Coeficiente de absorção
Coeficiente de extinção
Coeficiente de espalhamento

Nanociência e Nanotecnologia

EQUAÇÕES

Indica que a parte real dos parâmetros é empregado.

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum (2L+1) \operatorname{Re}(a_L + b_L)$$

Parâmetros expressos por funções tipo Ricatti-Bessel.

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum (2L+1)(a_L^2 + b_L^2)$$

Ordem de excitação

Parâmetro diretamente proporcional a dimensão da partícula.

2-TEORIA DE MIE

- A Teoria de Mie é utilizada para designar esta solução, bem como outras soluções analíticas para outras formas de partículas e variações tais como, esferas de multicamadas.
- Considera os processos de relaxação como resultantes de colisões de elétrons, e permite prever corretamente o aumento da largura de banda para as partículas maiores uma vez que as colisões inter eletrônicas seriam mais freqüentes.
- Segundo BONIFÁCIO, para partículas menores que 10 nanômetros, a teoria de Mie falha, ao se observar um aumento na largura de bandas com a diminuição do tamanho.
- Em partículas menores, segundo Mie, onde excitações dipolares são predominantes, não há dependência de C_{ext} com o tamanho da partícula.

TEORIAS

- ❖ Segundo MOORES & GOETTMANN, o modelo de Maxwell desenvolvido permite a expressão da constante dielétrica dentro de uma matriz (em constante dielétrica), contendo pequenas esferas metálicas, desde que o tamanho das esferas seja pequeno se comparado ao comprimento de onda e do material.
- ❖ Debye desenvolveu outra abordagem para o mesmo problema. Ele previa o impacto da luz sobre as nanopartículas como se a luz “exerce” uma pressão mecânica .
- ❖ Teoria de Mie- o problema foi tratado como uma dispersão genuína, o resultado da SPR é uma absorção global do meio. Ele dividiu o problema em duas partes independentes: a eletromagnética e o material, o que requer a determinação da constante dielétrica (ϵ , R).

Nanociência e Nanotecnologia

TEORIA DE MIE

“De maneira experimental, foi observado que o aumento da largura de banda com a diminuição do tamanho tem demonstrado que processos de relaxação também são importantes para partículas pequenas. Esse esclarecimento só foi possível com a ampliação da teoria de Mie com trabalhos posteriores, que consideravam o fato de que para NPs muito pequenas a dimensão do sistema é da ordem do livre caminho médio dos elétrons”
Kreibig. [3]

Nanociência e Nanotecnologia

➤ A abordagem de espalhamento leva à seguinte expressão para a seção transversal C_{ext} :

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 a_1^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)}$$

Parâmetros expressos por funções tipo Ricatti-Bessel
 Associada a absorção
 Comprimento de onda da radiação incidente
 Índice de refração real da NP
 Índice de refração do meio

Nanociência e Nanotecnologia

MÉTODOS NUMÉRICOS

“As teorias de Mie e Maxwell descritas são de fácil aplicação quando não há interação e para partículas esféricas. Para descrever o comportamento de absorção de estruturas mais complexas vários métodos numéricos têm sido desenvolvidos” MOORES & GOETTMANN (2006).

Segundo Bonifácio, “A teoria de Mie falha ao considerar a interação entre as esferas, bem como para descrever o comportamento espectral de partículas menores que 10nm. Portanto para estruturas mais complexas, vários métodos numéricos foram propostos, como por exemplo o discrete dipole approximation (DDA)”

Nanociência e Nanotecnologia

NOVAS TEORIAS

- Grande parte das simulações de espectros encontrados na literatura são feitas através da aplicação dos algoritmos da teoria de DDA.
- Entretanto existe uma teoria recentemente proposta que explica o comportamento da interação entre plásmons.
- Teoria da hibridação de plásmons, em que a deformação da nuvem eletrônica pode ser modelada como resultado da hibridização dos modos esféricos dos componentes.

Nanociência e Nanotecnologia

3- QUIMISSORÇÃO

- Elétrons livres - participam de reações;
- Adsorção -átomos se ligam a superfície do sólido;
- Ligações covalentes;
- Diminuição da densidade de elétrons na banda de condução

Nanociência e Nanotecnologia

3-QUIMISSORÇÃO

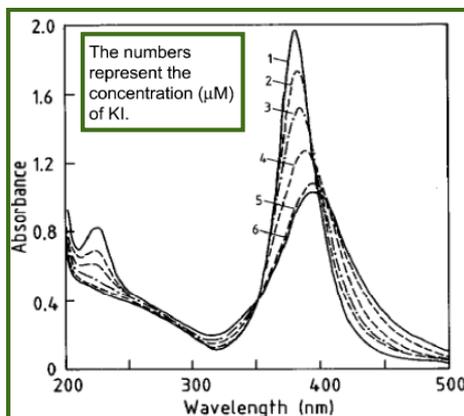


Figura 1 : Efeito do íon iodeto acrescentado na banda de plásmons de prata coloidal.[7]

Nanociência e Nanotecnologia

3- QUIMISSORÇÃO

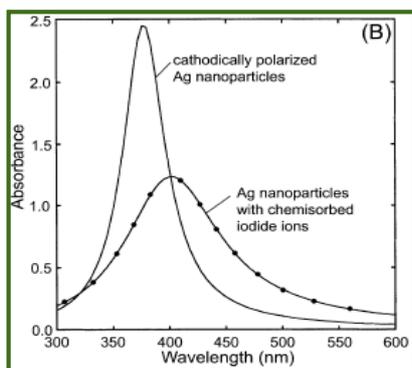


Figura 2: Efeito da polarização catódica sobre o espectro de absorção das NP's coloidais revestidas com íons iodetos quimissorvidos (curva com pontos).[9]

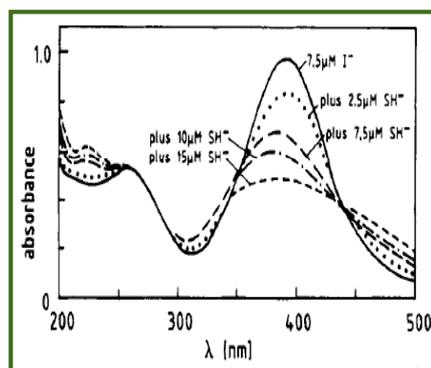


Figura 3: Espectro de absorção de 10^{-4}M de sol de prata realizado com $7,5 \mu\text{M}$ de I^- após a adição de várias concentrações de SH^- pH= 10,5.[4]

Nanociência e Nanotecnologia

4- Princípios para a síntese de nanopartículas metálicas coloidais

➤ A síntese coloidal é um método extremamente versátil, de custo relativamente baixo comparado a outros métodos de produção de nanoestruturas metálicas como exemplo a litografia, e que pode, a princípio, ser adaptado para produção em larga escala.

Apesar de cada método possuir características específicas, a síntese coloidal, de uma maneira geral, baseia-se em quatro componentes:

- meio;
- precursor;
- agente redutor;
- estabilizante;

Nanociência e Nanotecnologia

4- Princípios para a síntese de nanopartículas metálicas coloidais

➤ Nanopartículas sintetizadas em soluções aquosas e solventes polares são geralmente estabilizadas por qualquer estabilização eletrostática ou estabilização estérica.

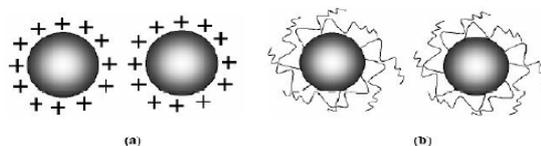


Figura 4 :Exemplos de mecanismos de estabilização de partículas de soluções coloidais (a) estabilização eletrostática, (b)estabilização estérica .[5]

Nanociência e Nanotecnologia

4- Princípios para a síntese de nanopartículas metálicas coloidais

➤ De forma experimental deduzir a verdadeira dependência do tamanho da SPR em pequenas partículas metálicas de 2-20nm requer síntese de nanopartículas com:

- alta monodispersão;
- alta uniformidade;
- alta dispersão;

Nanociência e Nanotecnologia

5-Síntese de Nanopartículas de Prata Monodispersas

- Para um estudo da dependência de tamanho na propriedade da SPR, primeiramente deve-se obter:
 - NPs com tamanho na faixa de 2 a 20 nm;
 - Monodispersão;
 - Morfologia uniforme;
 - Química de superfície idêntica.
- Rota de síntese
 - Schatz e colegas de trabalho (2010), propuseram uma rota de síntese simples que baseia-se na redução do nitrato de prata com oleylamine (OAM).

Nanociência e Nanotecnologia

5-Síntese de Nanopartículas de Prata Monodispersas

- Rota de síntese
 - 170 mg AgNO_3 foram dissolvido em 20 mL OAM,foi aquecido a 180°C ;
 - Inicialmente a mistura de reação era incolor;
 - Após 140°C a mistura tornar-se escura, ou seja, processo de nucleação.
 - O produto final foi lavado com acetona e seguiu-se para a seleção de tamanho via centrifugação.
 - Com a adição de excesso de OAM ($\approx 0.05\text{mL}$) à nanopartícula de Ag sintetizada, é possível armazená-la por um longo período.
 - Obteve-se NPs de Ag de aproximadamente 10,0 nm com uma distribuição de tamanho muito reduzido de 5%.

Nanociência e Nanotecnologia

5- Síntese de Nanopartículas de Prata Monodispersas

- Resultados da síntese

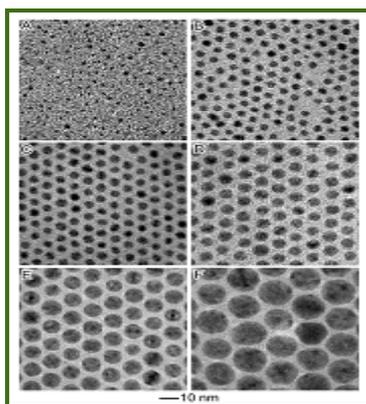


Figura 5: Imagens TEM de nanopartículas coloidais Ag com diferentes diâmetros: (A) 2,2 nm ($\pm 0,5$), (B) 3,9 nm ($\pm 0,4$), (C) 5,3 nm ($\pm 0,4$), (D) 7,3nm ($\pm 0,5$), (E) 10,0 nm ($\pm 0,5$) e (F) 15,6 nm ($\pm 0,9$).[9]

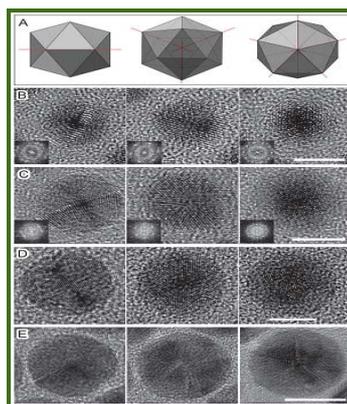


Figura 6: (A) Desenhos esquemáticos e (B-E) imagens HRTEM de nanopartículas de Ag individuais mostrado na figura. 4 visto ao longo de diferentes eixos de rotações e revelando sua morfologia icosaédrica. As linhas tracejadas em (A) destacam os planos individuais. As imagens em (B-E) são de nanopartículas de Ag com diferentes diâmetros: (B) 5,3 nm, (C) 7,3 nm, (D) e 10,0 nm (E) 15,6 nm.[9]

Nanociência e Nanotecnologia

5- Síntese de Nanopartículas de Prata Monodispersas

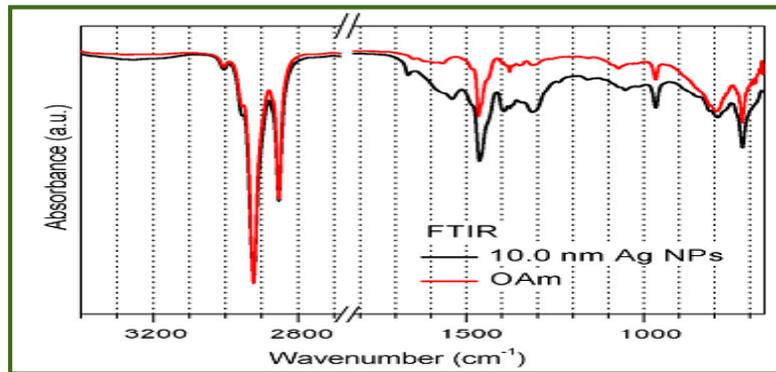
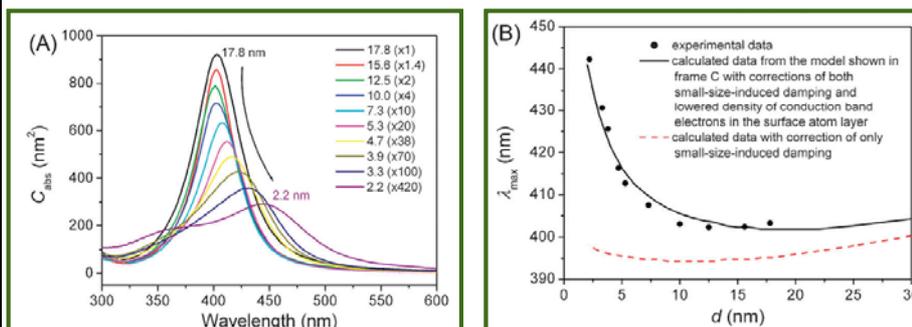


Figura 7: Espectros de FTIR OAM pura (curva vermelha) e NPs Ag 10,0 nm (curva preta).[2]

Nanociência e Nanotecnologia

6- Dependência do tamanho de nanopartículas de Ag em espectros de absorção SPR



$$\gamma(r) = \gamma_0 + \frac{A v_F}{r}$$

Figura 8: (A) Espectros de absorção das nanopartículas de Ag com diferentes tamanhos, dispersas em hexano. (B) Comparação dos dados teóricos (linhas) e experimentais (símbolos) da localização do pico máximo de absorção (λ_{max}).[9]

Nanociência e Nanotecnologia

Modelo Utilizado

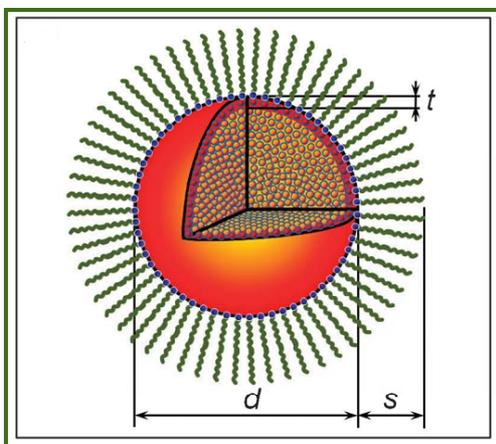


Figura 9: Ilustração esquemática do modelo teórico que a camada mais externa dos átomos de Ag na nanopartícula tem uma menor densidade de elétrons na banda de condução por um fator de g (menor que 1) em comparação com os átomos no interior. Pontos azuis representam nitrogênio (N) átomos do grupo amina da OAM aderente à superfície das nanopartículas Ag.[9]

Esfera de três camadas:

(i) um núcleo metálico esférico central de raio:

$$r_{\text{núcleo}} = r - t,$$

(ii) uma camada metálica em torno do núcleo de raio desde $r_{\text{núcleo}}$ até $r_{\text{núcleo}} + t = r = d/2$,

(iii) uma “camada” dielétrica correspondente à camada de recobrimento de moléculas de raios r para $r + s$.

Nanociência e Nanotecnologia

Comparação Teórica-Experimental

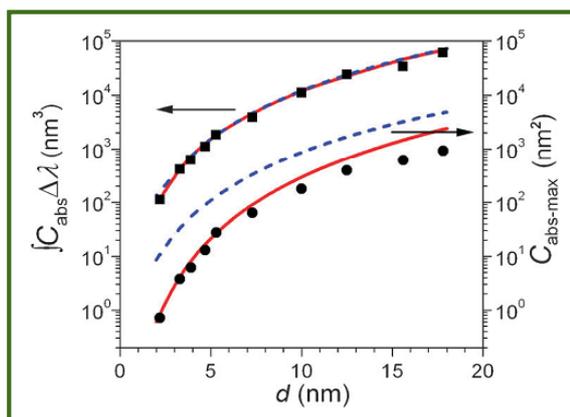


Figura 10: Comparação do experimental (símbolos pretos) e calculado (linhas coloridas) as parcelas das seções transversais integradas de 320-600 nm ($\int C_{\text{abs}} d\lambda$) à esquerda e as seções de absorção de pico ($C_{\text{abs-max}}$) em função do tamanho das partículas à direita. [9]

Nanociência e Nanotecnologia

Mudança do agente estabilizante

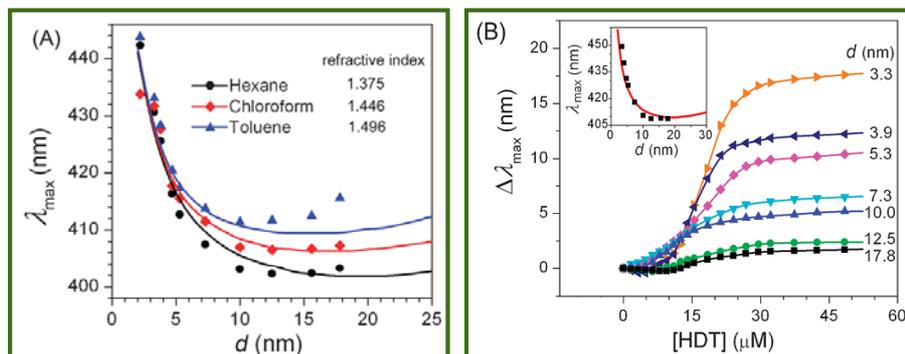
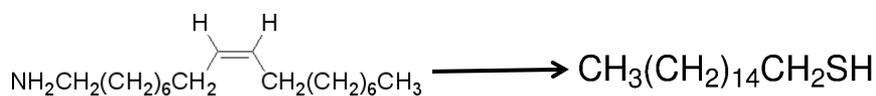


Figura 11: (A) Posições do pico de absorção previsto experimentalmente (símbolos) e, teoricamente (linhas) para as nanopartículas de Ag com tamanhos variados dispersos em hexano (preto), clorofórmio (vermelho) e tolueno (azul). (B) Dependência da mudança do pico de absorção ($\Delta\lambda_{\text{max}}$) com diferentes diâmetros (d , rotulados na figura) sobre a concentração de HDT ($[\text{HDT}]$) apresentada nas dispersões de nanopartículas de Ag. [9]

Nanociência e Nanotecnologia

7- CONCLUSÃO

Segundo Sun et al,

- Ligações químicas formadas entre as moléculas de recobrimento e os átomos da superfície das nanopartículas metálicas coloidais podem reduzir a densidade de elétrons da banda de condução devido ao confinamento de elétrons nas ligações químicas.
- A densidade eletrônica reduzida altera a constante dielétrica das nanopartículas do material nos átomos da superfície e, conseqüentemente, influencia as propriedades SPR das nanopartículas.
- Este efeito químico é mais pronunciado quando o tamanho das nanopartículas diminui por expor uma maior percentagem de átomos da superfície para formar ligações químicas com moléculas de recobrimento.
- A incorporação desse efeito em um modelo de teoria de Mie multicamada leva a resultados que encaixam as observações experimentais muito bem.

Nanociência e Nanotecnologia

7- CONCLUSÃO

➤ Com efetivamente apenas um parâmetro, este modelo prevê com sucesso a excepcional dependência do tamanho da posição do pico SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas com moléculas de recobrimento em uma variedade de solventes: quando o tamanho diminui de ~20 nm o pico SPR é corrido ao azul mas depois volta perto dos 12 nm e é corrido fortemente ao vermelho.

➤ Nosso modelo sugere que a formação de ligações entre nanopartículas de Ag com grupos amina (-NH₂) de moléculas OAm e grupos tiol (-SH) de moléculas HDT podem reduzir a densidade de elétrons da banda de condução nos átomos de Ag da superfície em 36.8 % e 45.2 %, respectivamente, em comparação com a densidade eletrônica da banda de Ag de um material bulk.

➤ Acredita-se que alguns dos resultados conflitantes nas propriedades SPR dependentes do tamanho reportadas na literatura podem ser bem resolvidas considerando tais efeitos químicos de superfície.

Nanociência e Nanotecnologia

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]- BONIFACIO, L. S.; *Processos de Agregação e Fusão de Nanopartículas de Ouro: Uma Abordagem Química*; Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

[2]- HIRAMATSU H.; OSTERLOH F.E.; *A simple large-scale synthesis of nearly monodisperse gold and silver nanoparticles with adjustable sizes and with exchangeable surfactants*. Chem. Mater., 2004, 16. 2509–2511.

[3]- KREIBIG, U.; GENZEL . L.; *Optical absorption of small metallic particles*. Surf Sci 156(1985) 678–700.

[4]- LINNERT T.; MULVANEY P.; HENGLEIN A.; *Surface chemistry of colloidal silver: Surface plasmon damping by chemisorbed I, SH, and C₆H₅S* J. Phys. Chem . 1993, 97.679–682.

[5]- MEIRA , D.M.; *Síntese e Caracterização de Nanocatalisadores de platina suportados aplicados à reação de reforma do metano*; Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

Nanociência e Nanotecnologia

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[6]- MOORES, A.; GOETTMANN, F.; *The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications*. March 2006, Accepted 2nd June 2006 First published as an Advance Article on the web 5th July 2006. Rev. New Journal of Chemistry

[7]- MULVANEY, P., *Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles*. Langmuir, 12, 788-800, 1996.

[8]- SCHATZ, G.C.; PENG, S.; MCMAHON, J. M.; GRAY, S.K. and SUN, Y.; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107, 14530 2010.

[9]- SUN, Y.; STHEPHEN, K.G.; PENG, S.; *Surface Chemistry: a non-negligible parameter in determining optical properties of small colloidal metal nanoparticles*. Phys. Chem. 2011,n.13,11814-11826.