



Universidade Federal de Pernambuco
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Tese de Doutorado

Fabricação e caracterização de compósitos fotônicos
contendo nanopartículas dielétricas e metálicas

Antonio Marcos de Brito Silva

Recife
Fevereiro-2011



Universidade Federal de Pernambuco
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Fabricação e caracterização de compósitos fotônicos contendo nanopartículas dielétricas e metálicas

Antonio Marcos de Brito Silva

Tese de Doutorado submetida ao programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais como
parte dos requisitos necessários para a obtenção
do título de Doutor em Ciência de Materiais

Orientador: Professor: Cid B. de Araújo

Co-orientador: Professor: André Galembeck

Recife

Fevereiro-2011



PARER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

ANTONIO MARCOS DE BRITO SILVA

"FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSITOS FOTÔNICOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DIELÉTRICAS E METÁLICAS"

A Banca composta pelos Professores: CID BARTOLOMEU DE ARAÚJO (Orientador), do Departamento de Física da UFPE; FERNANDO LUIS DE ARAÚJO MACHADO, do Departamento de Física da UFPE; SEVERINO ALVES JUNIOR, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO, do Instituto de Química da UNESP/Araraquara; e CHRISTIANO JOSÉ SANTIAGO DE MATOS, do Departamento de Óptica e Fotônica da Universidade Presbiteriana Mackenzie; considera a Tese do candidato:

APROVADA () EM DEFÉRENCIA () REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 17 de fevereiro de 2011.

PROF. CID BARTOLOMEU DE ARAÚJO
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. FERNANDO LUIS DE ARAÚJO MACHADO
2º EXAMINADOR

PROF. SEVERINO ALVES JUNIOR
3º EXAMINADOR

PROF. SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO
4º EXAMINADOR

PROF. CHRISTIANO JOSÉ SANTIAGO DE MATOS
5º EXAMINADOR

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Silva, Antonio Marcos de Brito.

Fabricação e caracterização de compósitos fotônicos contendo nanopartículas dielétricas e metálicas / Antonio Marcos de Brito Silva. - Recife: O Autor, 2011.

95 f.: fig. tab.

Orientador: Cid B. de Araújo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Ciência dos Materiais. 2. Óptica não-linear.
3. Materiais Nanoestruturados. I. Araújo, Cid B. de (orientador). II. Título.

620.11 (22. ed.)

FQ 2011-045

Sumário

<i>Agradecimentos</i>	1
<i>Resumo</i>	2
<i>Abstract</i>	4
<i>Apresentação estrutural da tese</i>	6
Capítulo 1 Introdução geral	8
1.1 Definições e princípios de formação de nanopartículas	8
1.2 Nanoescala - propriedades e relevâncias	9
1.3 Nanopartículas - sínteses e métodos	10
1.4 Nucleação	11
1.5 Crescimento	13
1.6 Ressonância de plasma	16
1.7 Ressonância de plasmon localizado	18
1.8 Referências bibliográficas	21
Capítulo 2 Laser aleatório de corante contendo nanopartículas de sílica como espalhadoras	23
2.1 Introdução	23
2.2 Preparação das partículas de sílica para o laser aleatório	27
2.3 Parte experimental	28
2.4 Determinação da densidade de partículas	29
2.5 Microscopia e estatística das partículas de sílica	29
2.6 Resultados e discussões	30
2.7 Conclusões	35
2.8 Referências bibliográficas	36
Capítulo 3 Preparação de nanopartículas de prata por ablação a laser em diferentes meios	37
3.1 Introdução	37
3.2 Objetivo	40

3.3	Preparações das partículas de prata para ablação a laser	41
3.3.1	<i>Nanopartículas preparadas com mesmo estabilizante em diferentes meios</i>	41
3.3.2	<i>Nanopartículas preparadas no mesmo meio porem com diferentes estabilizantes</i>	41
3.4	Condições e parâmetros de ablação a laser de todos os colóides preparados	42
3.5	Acompanhamento do processo de ablação das partículas estabilizadas com citrato de sódio, PVA e PVP por espectroscopia de absorção	42
3.6	Microscopia eletrônica de transmissão das partículas estabilizadas com PVA, PVP e citrato de sódio antes e depois da ablação a laser	44
3.6.1	<i>Nanopartículas antes do tratamento</i>	44
3.6.2	<i>Nanopartículas formadas por ablação</i>	45
3.7	Microscopia eletrônica de transmissão das partículas estabilizadas com PVP preparadas em metanol, água, acetona, etilenoglicol e glicerina, depois da ablação a laser	46
3.8	Resultados e discussão	48
3.9	Conclusões	51
3.10	Referências bibliográficas	52
Capítulo 4	Nanocompósitos de Ag/poli(éster-co-estireno)	54
4.1	Introdução	54
4.2	Parte experimental	59
4.2.1	<i>Amostras preparadas sem o ácido ascórbico</i>	60
4.2.2	<i>Amostras preparadas com o ácido ascórbico</i>	61
4.3	Resultados e discussões	62
4.4	Espectroscopia de absorção	62
4.5	Microscopia eletrônica de transmissão	64
4.6	Conclusões	68

4.7 Referências bibliográficas	69
Capítulo 5 Fotolitografia em 2D e 3D de nanopartículas de prata em matriz polimérica	71
5.1 Introdução	71
5.2 Parte experimental	72
<i>5.2.1 Máscaras utilizadas para a litografia de duas dimensões (2D)</i>	72
5.3 Arranjo experimental para a litografia tri-dimensional (3D)	73
5.4 Resultados e Discussões	74
5.5 Conclusões	77
5.6 Referências bibliográficas	78
Capítulo 6 Preparação de filmes automontados constituídos de nanopartículas metálicas	79
6.1 Introdução	79
6.2 Síntese das nanopartículas	80
<i>6.2.1 Síntese das nanopartículas de ouro estabilizadas com PVP-55000</i>	80
<i>6.2.2 Síntese das nanopartículas de ouro estabilizadas com citrato de sódio</i>	81
6.3 Imobilização do substrato de vidro e anexação das partículas de ouro	81
6.4 Imobilização do substrato de ouro e anexação das partículas de ouro	81
6.5 Espectroscopia de absorção e microscopia eletrônica de transmissão das partículas de ouro estabilizadas com PVP-55000 e citrato de sódio	82
<i>6.5.1 Espectroscopia de absorção das partículas de ouro estabilizadas com PVP-55000</i>	82
<i>6.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão das partículas de ouro estabilizadas com PVP-55000</i>	83
<i>6.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão das partículas de ouro estabilizadas com citrato de sódio</i>	84
6.6 Espectro de absorção dos filmes formados por partículas de ouro anexadas a superfície de vidro imobilizada com APTMS	86

6.7 Microscopia de força atômica de filme formado por nanopartículas de ouro sobre substrato de vidro	87
6.8 Sensibilidade do filme formado por nanopartículas em meios distintos	88
6.9 Microscopia eletrônica de varredura dos filmes formados por nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro	89
6.10 Microscopia de força atômica do filme mais homogêneo formado por nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro	90
6.11 Microscopia de varredura por tunelamento do filme mais homogêneo formado por nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro	91
6.12 Resultados e discussões	92
6.13 Conclusões e perspectivas	94
6.14 Referências bibliográficas	94
Artigos publicados pelo autor no período do doutorado	95

Agradecimentos

Agradeço ao meu pai Vilibaldo Bertoldo da Silva e a minha mãe Rosalva de Brito Silva por terem decidido um dia me colocar neste mundo, pois sem essa decisão inicial esta tese não existiria.

Gostaria de Agradecer a você Márcia por ter me ajudado a corrigir a tese em uma das correções, em especial pelos anos de dedicação como uma excelente esposa, e mãe cuidadosa. Estava sempre presente nos momentos mais difíceis, me deu o prazer de varias vezes conversar sobre meus experimentos que na grande maioria das vezes só interessavam para mim o professor Cid e professor André e você.

O meu agradecimento mais especial vai para minhas duas princesas Ariela e Glenda que embora tenham apenas 4 anos e 2 anos também ajudaram de foram significativa no desenvolvimento da tese, pois era com elas que eu restaurava minhas forças quando o trabalho estava nos seus momentos mais difíceis.

Agradeço ao professor Cid por ter me aceitado como aluno e me orientado. Em especial por ter me ensinado que não se deve se preocupar com estabilidade no emprego pois isso é só um conseqüência do profissional bem formado. Agradeço ainda por ter me permitido abrir e mexer no interior de equipamentos caros como laser de 60 mil dólares (Laser de Nd:YAG), isso foi muito importante em minha formação adicional.

Agradeço ao professor André pelar discussões sobre a química de colóides e a técnicas empregadas na tese. Agradeço ainda pelas várias idas a Campinas quando se precisa de uma análise que não possuíamos aqui em Recife. Sendo assim também agradeço ao professor Fernando por ter sempre me recebido muito bem todas as vezes que estive em Campinas.

Agradeço aos meus amigos Euclides veio, Renato, Black Mala e Edilson que de alguma forma contribuíram para o melhoramento da tese.

Quero agradecer também ao CNPq pela bolsa concedida e pela bolsa sanduíche para desenvolver um ano do doutorado no Canadá, pois, essa experiência foi muito importante para minha formação profissional e formação pessoal.

Resumo

Compósitos fotônicos formados a partir de nanopartículas dielétricas e metálicas apresentam grande potencial para a confecção de dispositivos ópticos, bem como na realização de estudos de Física básica; tais como materiais com índice de refração negativo (conhecidos como metamateriais), estruturas capazes de propagar plasmons, sensores plasmônicos capazes de detectar e identificar uma única molécula e sistemas para armazenamento de informações.

Neste trabalho foram produzidos quatro sistemas nanoestruturados formados por dispersão coloidal de partículas de sílica, nanopartículas (NPs) de prata por ablação a laser, NPs de prata no interior de uma matriz polimérica sólida e monocamadas de NPs de ouro em substratos de vidro e de ouro. Cada sistema possui um potencial individual para estudos de óptica. Todos os sistemas estudados foram caracterizados por microscopia eletrônica e técnicas ópticas.

Sabe-se que materiais contendo dispersão coloidal formada por dióxido de titânio e rodamina, quando excitados pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG com duração de pulsos de nanosegundos, podem emitir radiação laser devido ao corante e devido ao espalhamento múltiplo da emissão fluorescente no interior da amostra. A fim de se conseguir emissão laser em meios aleatórios utilizando-se partículas de sílica como centros espalhadores, bem como estudar processos fotoquímicos nesse sistema, foram preparadas dispersões coloidais de NPs de sílica com diferentes densidades de partículas e com diferentes diâmetros médios (49, 90, 219 e 490 nm). Os resultados indicam que o laser aleatório com nanopartículas de sílica degrada mais lentamente do que quando são utilizadas partículas de dióxido de titânio, como é usual. A razão disto foi entendida como resultado da redução da absorção não linear das partículas espalhadoras, devido ao maior “gap” óptico da sílica.

Para estudos de NPs metálicas em experimentos de óptica básica, a capacidade de se isolar variáveis tais como, tamanho de partícula, interação química de superfície, forma geométrica e o índice de refração (n_0) do meio hospedeiro, são de fundamental importância. Foram preparadas NPs metálicas de prata utilizando-se o método de ablação a laser com o objetivo de se controlar estas variáveis. Obtivemos suspensões coloidais com diferentes estabilizantes e em diferentes meios como: metanol ($n_0= 1,32$), água ($n_0= 1,33$), acetona ($n_0= 1,36$), etileno glicol ($n_0= 1,43$) e glicerina ($n_0= 1,47$). As NPs obtidas seguindo-se este método apresentaram forma esférica e permitiram-nos

observar mudanças no plasmon superficial devido a mudanças de estabilização e do meio hospedeiro. Os resultados verificados mostraram um deslocamento do máximo de absorção do plasmon em direção ao infravermelho com o aumento no índice de refração do meio hospedeiro. Variações na intensidade do pico também foram observadas para diferentes estabilizantes.

A síntese de NPs no interior de matriz polimérica se apresenta como uma estratégia muito promissora no que diz respeito a estudos de dispositivos plasmônicos. Para explorar esta possibilidade foram preparadas NPs de prata em matriz sólida de poliéster na qual o crescimento das NPs foi induzido por irradiação ultravioleta (UV). Foi estudada a dinâmica de crescimento das NPs utilizando-se espectroscopia de absorção e microscopia eletrônica de transmissão. Em adição a isto, foi demonstrado um novo princípio de estocagem de informação em duas (2D) e em três (3D) dimensões, baseado em plasmônica utilizando-se este compósito. Foi também apresentado um método químico que torna possível apagar a informação gravada, viabilizando a reutilização da matriz sólida.

O quarto sistema, formado por uma monocamada de NPs metálicas sobre um substrato que serve apenas para suportar as NPs metálicas, se apresenta como uma alternativa bastante desejada no momento, para estudos básicos onde se pretende analisar e controlar efeitos de grandes aumentos nas propriedades ópticas de moléculas orgânicas e proteínas. Com o entendimento desses efeitos, será possível utilizar este sistema para a produção de dispositivos fotônicos, substratos para análise espectroscópica de uma única molécula, diagnóstico de doenças através de interações antígeno-anticorpo, bem como imagem celular Raman e de fluorescência com uma sensibilidade que não é possível através das técnicas de imagens tradicionais. As amostras foram preparadas utilizando-se técnicas de imobilização de moléculas e partículas sobre substratos de vidro e de ouro, para tornar possível a anexação de NPs de ouro através da imersão desses substratos numa suspensão coloidal de ouro. Através do emprego de moléculas como o Aminopropil-trimetoxissilano (APTMS) foram produzidos substratos de vidro do uma monocamada de partículas de ouro, e com o uso do 1, 3 propanoditiol foram produzidos filmes de nanopartículas em substratos de ouro.

Palavras-chave: Óptica-não linear, Nanomateriais, Ciência dos Materiais.

Abstract

Photonic composites containing dielectric and metallic nanoparticles show great potential for optical devices design as well as to increase the basic understanding of Physics. As an example of these applications we have materials with negative refractive index (also known as metamaterials), structures able to allow plasmon propagation, plasmonic sensors to detect and identify single molecules and systems for information storage.

In this thesis, four different nanostructured systems were prepared. The systems prepared were a colloidal dispersion of silica particles, laser ablated silver nanoparticles (NP), silver NP inside a solid polymeric matrix and gold NP monolayers on glass and gold substrates. Each system has potential for optical studies. All of the systems were characterized by electronic microscopy and optical techniques.

It is well known that a rhodamine solution containing titanium dioxide particles, when excited by nanosecond pulses of the second harmonic of a Nd:YAG, can emit laser radiation due to the emission of the dye and multiple scattering of this emission by the TiO₂ particles. In order to obtain laser action in random media using silica particles as scatterers, as well as to study photochemical processes in this system, colloidal dispersion of silica NP were prepared with different concentrations and average diameters (49, 90, 219, 490 nm). The results indicate that the random laser lifetime is increased when compared to the commonly used colloidal dispersion of TiO₂ particles. The reason for that was understood as the result of the reduction of nonlinear absorption of the scattering particles, due to the larger optical band-gap of silica.

For the investigation of the optical properties of metallic nanoparticles, the capacity of isolating variables such as size and shape of the nanoparticles, chemical interaction on the surface and the refractive index (n_0) of the host media are of fundamental importance. We prepared silver NPs using the method of laser ablation with the objective of controlling these variables. We obtained colloidal suspensions with different stabilizers and in different solvents like methanol ($n_0= 1,32$), water ($n_0= 1,33$), acetone ($n_0= 1,36$), ethylene glycol ($n_0= 1,43$) and glycerin ($n_0= 1,47$). The final shape of the nanoparticles was always spherical. The nanoparticles obtained by following this method allowed us to observe changes on the surface plasmon due to the different stabilizers and host media.

The results shown a shift of the maximum of absorption to the infrared with the increase of the host medium refractive index and the intensity of the maximum absorption peak was shown to vary by using different stabilizants.

The synthesis of NP inside a polymeric matrix presents itself as a promising strategy for the development of plasmonic devices. In order to explore this possibility we synthesized silver nanoparticles inside a polyester solid matrix. The growing of the NP was induced by ultraviolet (UV) radiation. The dynamics of the growing process was investigated using absorption spectroscopy and transmission electron microscopy. Furthermore it was demonstrated a new principle of information recording in two (2D) and three dimensions (3D) based on plasmonics in this composite. A chemical method is presented that makes possible to erase the stored information and make possible the reuse of the polymeric matrix

The fourth system, formed by a monolayer of metallic NP on a substrate whose only objective here is to support the metallic nanoparticles, presents itself as a very desired alternative to basic investigation where we intend to study and control effects of the enhancement of the optical properties of organic molecules and proteins. With the understanding of these effects, it will be possible to use this system composed by a monolayer of metallic nanoparticles for the development of photonic devices, substrates for the spectroscopy analysis of a single molecule, disease diagnosis through the antigen-antibody interaction as well as Raman and fluorescence imaging of cells with a sensitivity that is not possible in the traditional imaging techniques. The samples were prepared using techniques of immobilization on gold and glass substrate, to make possible the attachment of gold nanoparticles through the immersion of these substrates in a gold colloidal suspension. The use of 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) it was possible to produce these gold NPs monolayers onto glass substrates, and with the use of propanedithiol it was possible to use gold substrates.

Keywords: Nonlinear Optics, Nanomaterials, Materials Science.

Apresentação estrutural da tese

A tese será apresentada dividindo-se em três partes: descrição teórica da formação de partículas coloidais, descrição sucinta sobre ressonância de plasmon localizado e parte experimental de preparação de partículas metálicas e dielétricas.

Alem da preparação de partículas dielétricas abordada no capítulo 2 serão apresentados resultados da formação de laser aleatório produzidos pela referidas partículas. Na descrição teoria serão abordados os princípios de formação das partículas, bem como, estratégias de controle de tamanho e da dispersão. Chamaremos atenção para teoria de nucleação e crescimento de partículas em suspensão coloidal, assim como, as condições necessárias para se conseguir colóides estáveis por diferentes métodos de estabilização. Tendo em vista que as partículas mais abordadas nesta tese foram partículas metálicas, em particular, ouro e prata, para experimentos de óptica onde o interesse principal foram estudos relacionados com ressonância de plasmon localizado, se fez necessário uma abordagem teórica do plasmon superficial, partindo-se da ressonância de plasma de superfície e do modelo de Maxwell-Garnett (M-G).

Os experimentos desenvolvidos nesta tese nem sempre apresentam uma correlação direta. A única correlação direta são as características intrínsecas dos materiais para aplicação no campo da óptica. Sendo assim, do capítulo 2 ao capítulo 6 que corresponde a parte experimental da tese foi escolhida uma formatação onde cada capítulo possui introdução, preparação das amostras, caracterização, conclusão e referências bibliográficas, já que cada capítulo possui uma abordagem particular.

No capítulo 2 serão abordados os temas, preparação e caracterização de nano partículas de sílica com quatro tamanhos distintos e o estudo da formação de um laser aleatório bem como as vantagens de se utilizar sílica como centros espalhadores em comparação com partículas de dióxido de titânio que é bastante utilizado na literatura.

No capítulo 3 serão abordado o estudo da preparação de nanopartículas coloidais de prata por ablação a laser. O estudo se focará na preparação dessas partículas em diferentes solventes e um mesmo solvente porem diferentes estabilizantes. Serão discutidas as vantagens desta técnica de preparação sobre as rotas sintéticas de química molhada.

No capítulo 4 será demonstrada a possibilidade de se preparar nanopartículas de prata no interior de uma matriz polimérica sólida e reticulada, através de um tratamento

com luz ultravioleta. Em adição a isto será mostrado todo processo de caracterização destas amostras.

No capítulo 5 utilizaremos o conhecimento conseguido no capítulo 4 para mostra que é possível utilizar este sistema de crescimento de nanopartículas crescidas em interior de matriz polimérica para a produção de fotolitografia controlando-se a região de crescimento de nanopartículas em 2D e em 3D, bem como a desgravação da área litografada. Estes resultados propões um novo conceito de estocagem de informação utilizando-se ressonância de plasmon localizado.

No capítulo 6 será apresentado um estudo de formação de filmes automontados constituído de nanopartícula de ouro em dois substratos distintos. No processo de preparação será apresentada uma técnica de imobilização de nanopartículas de ouro em superfície de ouro e de sílica. A motivação deste trabalho esta relacionada com as varias experiências de ópticas que podem se executadas nestas condições, bem como a aplicação destes filmes em experiências de detecção molecular.

No final da tese serão apresentados os vários artigos conseguidos através desta tese bem como trabalhos relacionados de maneira indireta com esta tese.

Capítulo 1

Introdução geral

1.1 Definições e princípios de formação de nanopartículas

Define-se como nanopartículas (NPs), todas as partículas com pelo menos uma dimensão entre 1 nm e 100 nm [1]. Devido a estas partículas possuírem dimensões desta ordem elas possuem uma grande área superficial por unidade de volume, implicando num grande numero de átomos na superfície e na camada mais próxima à superfície. A redução nas dimensões destes materiais pode causar alterações nas propriedades dependentes do tamanho tais como: aumento na atividade catalítica [2], mudanças no ponto de fusão [3], confinamento quântico [4] e super-paramagnetismo [5].

NPs podem ser produzidas desde que os materiais que as constituam possuam propriedades químicas e físicas adequadas às condições de síntese e às aplicações pretendidas, sendo as mais comuns as NPs metálicas, de óxidos metálicos, de silicatos, poliméricas, orgânicas, carbônicas e biomoleculares [6-9]. Existem nanoestruturas com as mais variadas características morfológicas, tais como esferas, cilindros, discos, prismas, tubos, estrelas [10], etc. Normalmente estas NPs são produzidas com uma forma específica que está associada a sua aplicação. O controle da forma dessas estruturas, e possíveis modificações de superfície, se apresentam como fatores muito importantes para estudos que envolvem aplicações das NPs no contexto científico atual. O diagrama abaixo dá uma idéia geral das variáveis envolvidas na escolha de um sistema nanoestruturado.

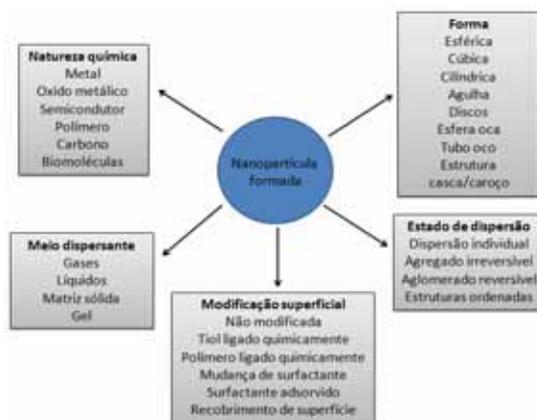


Figura 1. Vários fatores que estão relacionados com a formação e controle das NPs.

1.2 Nanoescala - propriedades e relevâncias.

A maior diferença entre os nanomateriais e os materiais volumares de mesma composição química é o aumento da fração do número de átomos na superfície dos nanomateriais, que é muito maior que o número de átomos no interior, bem como o aumento considerável na área superficial para um mesmo volume. Estas duas características tornam-se extremamente importantes com a diminuição do tamanho e as propriedades físicas, químicas e biológicas relacionadas aos nanomateriais dependem fortemente destas características. Em certa faixa de dimensões nanométricas alguns materiais exibem efeitos quânticos que possibilitam uma grande variedade de aplicações [4]. Alguns materiais como nanotubos de carbono e dendrímeros apresentam diferentes propriedades, devido a mudanças morfológicas [11].

O pequeno diâmetro das NPs conduz a propriedades únicas que enriquecem cada vez mais os diversos campos de estudo relacionados às mesmas. Por exemplo, NPs metálicas apresentam interessantes propriedades ópticas; tais como, absorção e emissão de fótons, onde o comprimento de onda pode ser controlado através do diâmetro da partícula e dos processos de funcionalização da superfície [4,12]. Se o diâmetro médio das partículas de um colóide for bem menor que um dado comprimento de onda, não haverá contribuição de espalhamento considerável, de modo que o espectro de extinção deste colóide terá apenas a componente de absorção produzida pela ressonância de plasmon das partículas. No caso de metais, a diminuição do diâmetro das NPs implica na diminuição da temperatura de fusão [3]. Para alguns metais e alguns óxidos metálicos a diminuição do diâmetro das NPs implica em mudanças no comportamento magnético [5,13]; além disso, NPs metálicas e magnéticas individuais podem exibir superparamagnetismo.

Um grande aumento nas propriedades catalíticas pode ocorrer devido ao alto valor na relação área por unidade de volume, e à distribuição homogênea de partículas [14]. A grande área superficial promove uma grande interação entre a partícula e o meio onde ela está incluída. Em compósitos, dependendo das características químicas das NPs, razão de aspecto, grau de dispersão e interação de interface com uma matriz hospedeira (o qual pode ser conseguido com diferentes tipos de funcionalização), é possível obter-se diferentes níveis de propriedades mecânicas para o material final.

1.3 Nanopartículas - sínteses e métodos

Nanopartículas podem ser sintetizadas utilizando-se várias metodologias, em fase gasosa, líquida e sólida. Na fase gasosa podemos citar processos de pirólise em chama, evaporação a altas temperaturas, síntese por plasma, irradiação de microondas, deposição de vapor química e física; em fase líquida ou coloidal reações químicas em solventes conduzem à formação de colóides. Metodologias de fase sólida baseiam-se em processos mecânicos visando a diminuição do tamanho por moagem e ablação a laser [1].

Está ilustrado na Figura 2 alguns estágios de formação de NPs. Os núcleos podem ser cristalinos ou amorfos, que irão, num processo de crescimento, dar origem a partículas cristalinas ou amorfas, pois devido aos efeitos de superfície estas partículas podem aglomerar ou agregar. Se uma destas etapas for indesejável pode-se utilizar um estabilizante para impedir a formação de aglomerados ou agregados. O aglomerado é formado pela junção de partículas sem ligação química efetiva, podendo ser este um processo reversível, já as agregações não são reversíveis, pois neste caso ocorrem ligações químicas entre as partículas [1].

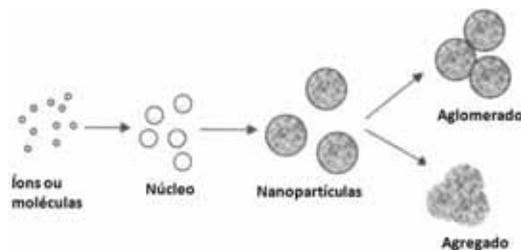


Figura 2. Estágios de formação de NPs preparadas em fase líquida ou de vapor. [1]

Um vapor supersaturado pode ser gerado de várias maneiras dependendo da natureza química do material, mas tipicamente isto é feito por aquecimento e evaporação dentro de uma fase gasosa. A supersaturação é alcançada pelo resfriamento, por reação química ou pela combinação de ambos os processos. Um vapor supersaturado pode nuclear homogeneamente na fase gasosa ou heterogeneamente por contato com uma superfície. O núcleo cresce por colisão e condensação. Dependendo do processo de aquecimento e de resfriamento utilizado, existem vários métodos em fase gasosa, tais como: pirólise em chama (ex.: TiO_2), forno para reação em fluxo (ex. :

Ag, Ga, Al, PbS, Pb, Si e Ge), evaporação induzida por laser e pirólise (Sílica e ferro), plasma de microondas (metal e óxidos metálicos), “sputtering” (metais), e ablação a laser [1].

Métodos de deposição de vapor se baseiam em formar um vapor por pirólise, seguido de redução ou oxidação e da conseqüente deposição do vapor em questão sobre uma superfície, começando com a nucleação de ilhas na superfície e seguindo-se com o crescimento dessas ilhas. O crescimento é controlado de várias maneiras para produzir NPs (TiO_2 , ZnO , SiC) [15].

Métodos coloidais são baseados em processos de precipitação em solução; por exemplo, soluções de diferentes íons podem ser misturadas sob condições controladas de temperatura e pressão para formar precipitados insolúveis. Pelo controle da cinética de nucleação e crescimento, partículas de vários tamanhos e morfologias podem ser produzidas [10]. O método foi implementado em solução e em sistemas confinados como micelas reversas. A fim de controlar o processo de nucleação, métodos que utilizam ultra-som têm sido empregados. Vários tipos de NPs baseadas em metais, óxidos metálicos e moléculas orgânicas podem ser produzidas pelos métodos coloidais de química úmida.

Como percebido inicialmente por La Mer [16, 17], o processo de síntese de NPs consiste de duas etapas importantes: nucleação e crescimento.

1.4 Nucleação

A nucleação consiste na formação de pequenos aglomerados de átomos (clusters) que servirão como sítio de aporte para a etapa de crescimento. Este processo ocorre devido à instabilidade termodinâmica associada a uma solução cuja concentração está próxima do ponto de saturação. Para que a nucleação seja satisfatória à síntese, é necessário o surgimento de um sistema sol composto por partículas extremamente pequenas [17, 18]. Neste caso, a variação de energia livre (ΔG) é a soma das energias relativas à formação de um novo volume e de uma nova superfície global que antes não existiam no sistema.

Considerando-se a equação:

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 \kappa_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma$$

para uma partícula esférica onde V é o volume molecular do precursor, r o raio do núcleo, κ_B a constante de Boltzmann, S o ponto de saturação e γ a energia livre de superfície, podemos concluir que quando S é maior do que 1, G apresenta um máximo valor positivo para um determinado valor crítico (r^*) (figura 3). Este valor máximo é a energia de ativação necessária à nucleação.

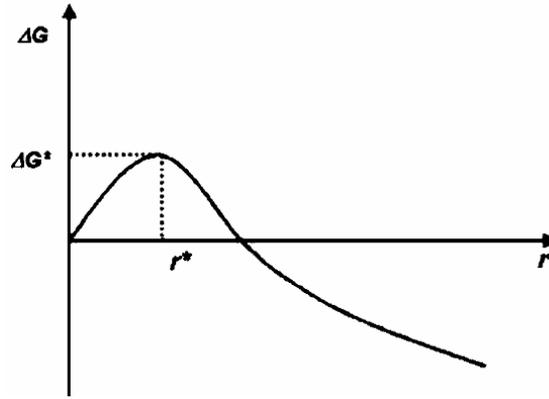


Figura 3. Energia livre em função do tamanho do raio da partícula [18].

O valor máximo de r^* , obtido considerando-se $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$, é dado por

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3\kappa_B T \ln(S)}.$$

Um cluster cujo raio for maior que o raio crítico sofrerá uma redução da energia livre e constituirá sítios estáveis capazes de passar à etapa de crescimento para formar partículas. Para um dado valor de S , todos os clusters com raio maior que r^* irão originar partículas, e aqueles com raio menor que r^* irão se dissolver.

1.5 Crescimento

Depois que os clusters se tornam sítios de crescimento, eles aumentam pela deposição de espécies solúveis do precursor sobre suas superfícies. O processo de nucleação é interrompido quando a concentração cai abaixo do ponto de saturação, mas as partículas continuam seu crescimento até que uma concentração de equilíbrio é atingida. Nessa etapa a taxa de crescimento das partículas menores é diferente daquela apresentada pelas partículas maiores. Se considerarmos partículas que acabaram de atingir o tamanho crítico, pode-se dizer que a energia livre que rege o crescimento a partir desse ponto é máxima, e assim, elas crescem mais rapidamente do que aquelas cujo tamanho encontra-se em um estágio mais avançado do crescimento [19].

A área superficial é o que caracteriza a principal diferença entre um cluster e um sólido volumar (bulk). Por apresentarem dimensões reduzidas, os clusters possuem um alto valor para a relação superfície/volume, ou seja, uma porcentagem significativa de seus átomos constituintes está situada na superfície e isto faz com que estas espécies sejam altamente reativas se comparadas ao sólido volumar.

De forma geral, o surgimento de uma dispersão de partículas em uma matriz gera um aumento na energia interfacial do sistema. Os átomos que compõem a superfície de um material apresentam um estado de energia diferente daquele apresentado por átomos que se encontram em maior profundidade na mesma estrutura. Isso se deve ao fato de a periodicidade do arranjo estrutural, na superfície, ter sido interrompida [20]. Assim, estas partículas não apenas crescerão, mas, considerando-se a diminuição de matéria nas concentrações dos reagentes inerente ao crescimento; também tenderão a coalescer, apresentando como consequência uma diminuição da energia livre global do sistema. Este processo é chamado amadurecimento de Ostwald [21].

De acordo com a aplicação desejada, o crescimento das partículas precisa ser controlado ou até mesmo, em alguns casos, evitado. A superfície das NPs pode ser neutra, carregada negativamente ou positivamente, e para se controlar seu tamanho, diferentes técnicas de estabilização podem ser aplicadas. Estas técnicas têm a função de impedir a coalescência característica do amadurecimento de Ostwald, e são classificadas, em dois tipos: estabilização eletrostática, e estabilização estérica.

A estabilização eletrostática se dá normalmente pela adição de sais ao meio reacional onde ocorrerá a síntese, e tem a finalidade de envolver as partículas em uma estrutura formada por duas camadas sobre a sua superfície da partícula como está mostrado na Figura 4 indicada a baixo.

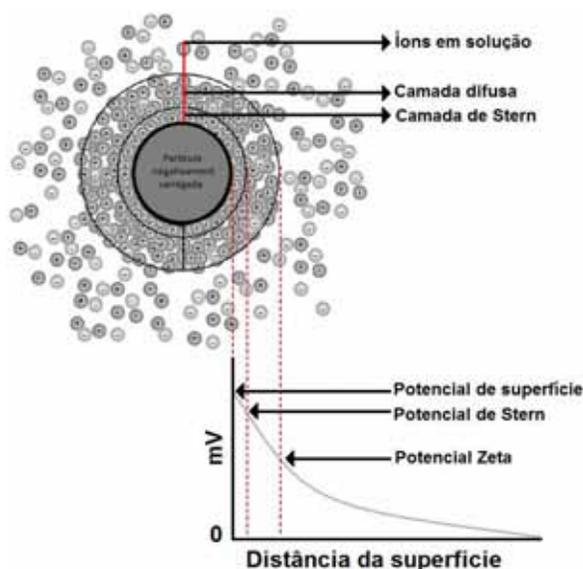


Figura 4. Partícula coloidal estabilizada eletrostaticamente [19].

Devido à formação da bicamada iônica, constituída pela camada de “Stern” (camada mais interna) e pela camada difusa (camada mais externa), ocorre o surgimento de três potenciais nas fronteiras das camadas que são conhecidos como: potencial de superfície, potencial de “Stern” e potencial Zeta nas regiões indicadas na Figura 4. O potencial Zeta é um parâmetro de fundamental importância na formação e na estabilização de partículas estabilizadas eletrostaticamente. Uma suspensão coloidal em que, o valor do potencial Zeta é maior que $+30\text{ mV}$ ou menor -30 mV é, geralmente, estável. O fator mais importante que pode afetar diretamente o potencial Zeta é o pH. Numa suspensão coloidal com potencial Zeta negativo pode-se aumentar o valor negativo tornando-se o meio mais alcalino adicionando-se uma base. Da mesma forma, para uma suspensão coloidal que possui potencial Zeta positivo pode-se aumentar seu valor tornando o meio mais ácido. Imaginemos uma suspensão coloidal hipotética de potencial Zeta positivo; se aumentarmos o valor do pH de maneira gradual haverá um valor de pH para o qual o potencial Zeta será zero. Este valor de pH no qual o colóide será completamente desestabilizado é chamado de ponto isoelétrico.

A estabilização estérica está mostrada na Figura 5, e geralmente consiste no uso de moléculas poliméricas que ficam adsorvidas na superfície das partículas. Estas moléculas devem ser flexíveis, capazes de conferir estabilidade ao colóide estendendo seus segmentos em volta dos elementos que caracterizam a fase dispersa [22].



Figura 5. Partícula coloidal estabilizada estericamente [23].

Existem vários métodos de preparação de NPs metálicas na literatura; tais métodos seguem duas estratégias conhecidas como “bottom up” e “top down”. Denominam-se “bottom up” todos os métodos de preparação de NPs metálicas onde os precursores constituintes das partículas produzidas são íons ou moléculas, ou seja, partindo-se de uma estrutura bem pequena para uma estrutura maior. No caso dos métodos do tipo “top down” os precursores de partida são sempre bem maiores que as partículas produzidas. Neste caso sempre se parte de uma amostra volumar e tenta-se reduzir o tamanho do material em questão para dimensões nanométricas.

Nucleação, crescimento e estabilização constituem os principais parâmetros de síntese de nanopartículas em sistemas coloidais. No próximo item será abordado o efeito de intensificação da radiação eletromagnética devido ao plasma superficial das NPs. Esta abordagem será iniciada tratando-se inicialmente do conceito de ressonância de plasma, para então passarmos a tratar do fenômeno de ressonância de plasmon localizado.

1.6 Ressonância de plasma.

As NPs metálicas podem sofrer excitação de plasmons superficiais produzindo-se um campo elétrico local que resulta do efeito combinado entre o campo elétrico de excitação e o campo elétrico gerado na partícula, já que os elétrons acompanham as oscilações do campo incidente coerentemente. Em conseqüência, o campo elétrico nas proximidades das NPs é alterado afetando as propriedades físicas das moléculas que se encontram nas vizinhanças das partículas.

Para uma melhor compreensão teórica da excitação e da freqüência de plasmon observa-se equações a seguir, que descrevem plasmons excitados no interior de um volume. Partiremos da função dielétrica para definir a freqüência de plasma e a partir desta, deduzir a freqüência de plasmon [24].

A função dielétrica $\epsilon(\omega,0)$ ou $\epsilon(\varpi)$ de um gás de elétrons para comprimentos de onda elevados pode ser obtida pela solução da equação do movimento de um elétron livre em um campo elétrico:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE \quad (1),$$

onde m é massa do elétron, x o deslocamento, e a carga do elétron, E é o campo elétrico. Se x e E possuem dependência temporal do tipo $e^{-i\varpi t}$, então a eq. (1) pode ser escrita como $-\varpi^2 mx = -eE$; e portanto

$$x = \frac{eE}{m\varpi^2} \quad (2).$$

O momento de dipolo associado ao deslocamento de um elétron é $-ex = -\frac{e^2 E}{m\varpi^2}$, e a polarização definida como o momento de dipolo por unidade de volume, é:

$$P = -nex = -\frac{ne^2}{m\varpi^2} E, \quad (3)$$

Em que n representa a concentração de elétrons. A função dielétrica para uma freqüência ϖ é:

$$\epsilon(\varpi) = \frac{D(\varpi)}{\epsilon_0 E(\varpi)} \equiv 1 + \frac{P(\varpi)}{\epsilon_0 E(\varpi)} \quad (4).$$

Obtemos assim que a função dielétrica do gás de elétrons livres será:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \quad (5).$$

A Figura 6 ilustra em uma seqüência de etapas como os elétrons livres de um metal se comportam na presença de um campo elétrico incidente. Se o campo incidente oscila no tempo, então esses elétrons também oscilarão coletivamente, e essas oscilações possuem uma freqüência igual à freqüência de oscilação do campo incidente que é denominada freqüência de plasma.

Um plasma é um meio em que a concentração de cargas positivas é igual à concentração de cargas negativas, e, pelo menos um tipo de carga é móvel. Num sólido, as cargas negativas pertencentes à banda de condução são equilibradas por igual concentração de cargas positivas dos núcleos iônicos. A freqüência do plasma é definida pela equação:

$$\omega_p^2 \equiv \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (6).$$

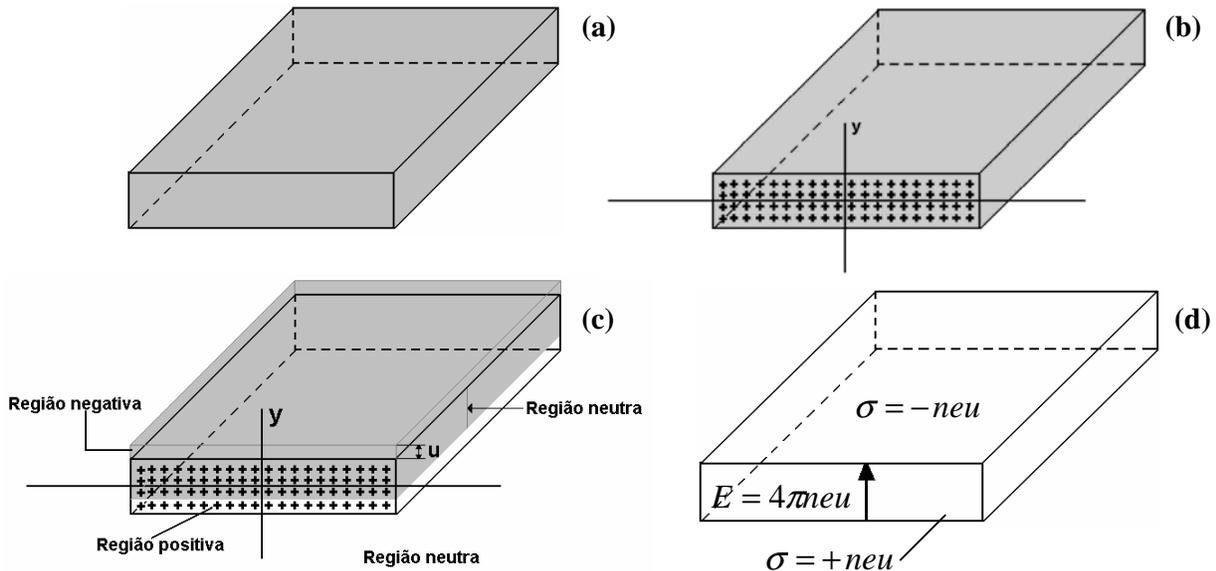


Figura 6. Em (a) é mostrado um bloco de metal. Uma seção transversal é mostrada em (b), com núcleos positivos representados pelos sinais de +, o mar de elétrons é indicado como sendo o fundo cinza. Para esta figura o bloco é eletricamente neutro. Em (c) a carga negativa possui deslocamento para cima uniformemente em pequena distancia u , mostrada exageradamente. Em (d), este deslocamento estabelece a superfície de densidade de cargas $-neu$ na superfície superior do bloco e $+neu$ na superfície inferior, onde n é a concentração de elétrons. O campo elétrico $E = 4\pi neu$ é produzido no bloco. Este campo tende a restaurar o mar de elétrons para seu equilíbrio como representado em (b). No SI de unidades, $E = \frac{neu}{\epsilon_0}$ [24].

1.7 Ressonância de plasmon localizado

Como discutido anteriormente, num metal os elétrons da banda de condução formam um gás de elétrons, existindo um “background” de cargas, constituído pelos núcleos dos átomos do metal e os elétrons de valência. A oscilação coletiva na densidade de elétrons livres é conhecida como oscilação de plasma. Esta oscilação é uma excitação longitudinal coletiva do gás de elétrons.

Um quantum dessa oscilação é chamado de plasmon. Quando essa oscilação se restringe a uma fina camada na superfície deste meio, ou seja, temos uma flutuação na densidade superficial de cargas do meio, chamamos tal oscilação de plasmon superficial.

Consideremos um material compósito formado por um hospedeiro e por partículas esféricas de diâmetro $2a$ separadas pela distância b na presença de luz com comprimento de onda λ . O modelo de Maxwell-Garnett (M-G) prediz como são as respostas linear e não linear do compósito em função das constantes dielétricas dos constituintes e da fração volumétrica das partículas quando $2a \ll b \ll \lambda$.

Seja um meio M-G na presença de um campo elétrico uniforme no espaço \vec{E}_0 como mostra a figura 7.

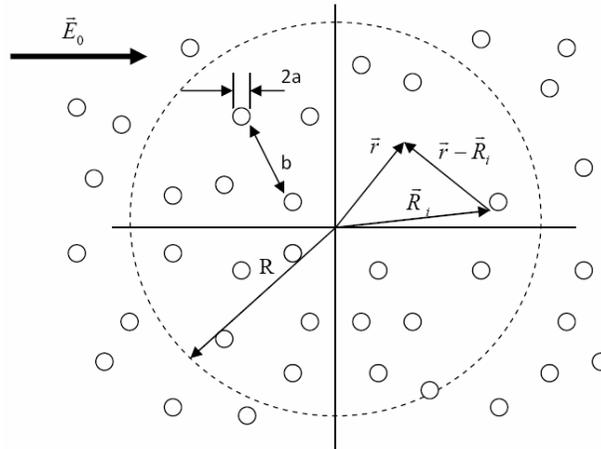


Figura 7. Diagrama do compósito de Maxwell-Garnett

O campo na posição \vec{r} será:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 + \sum_i \vec{E}(\vec{p}_i, \vec{r} - \vec{R}_i) \quad (7)$$

onde

$\vec{E}(\vec{p}_i, \vec{r} - \vec{R}_i)$ é o campo elétrico de um dipolo \vec{p} na posição $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_i$.

Este campo pode ser calculado usando as expressões de eletromagnetismo assim:

$$\vec{E}(\vec{p}, \vec{r}') = -\nabla \left(\frac{\vec{p} \cdot \hat{r}'}{r'^2} \right) = \frac{3(\vec{p} \cdot \hat{r}')\hat{r}' - \vec{p}}{r'^3} \quad (8)$$

Para calcular o campo produzido por todos os dipolos, fazemos uma média volumétrica (num volume de raio R) sobre todos os dipolos:

$$\int_{vol} \vec{E}(\vec{p}, \vec{r}') d^3r = -\int_{vol} \nabla \left(\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r'^2} \right) d^3r = -\int_{sup} \left(\frac{\vec{p} \cdot \hat{r}'}{r'^2} \right) \hat{n} d^2r = -\frac{4\pi}{3} \vec{p} \quad (9)$$

O dipolo elétrico de uma partícula na presença de um campo elétrico é dado por:

$$\vec{p} = \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} a^3 \vec{E}_0 \quad (10)$$

Onde ϵ_{NP} e ϵ_h são as constantes dielétricas da nanopartícula e o hospedeiro, respectivamente, a é o raio da partícula.

Incluindo a contribuição de todos os dipolos em (I), e definindo a fração volumétrica, f , como a relação entre o volume das partículas e o volume total, temos:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 - \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} f \vec{E}_0 \quad (11)$$

Onde

$$f = \frac{n \frac{4}{3} \pi a_i^3}{Vol_{total}} \quad (12)$$

E n é o numero de partículas.

Definindo

$$\beta = \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \quad (13)$$

Podemos escrever a equação (V) como

$$\vec{E}(\vec{r}) = (1 - \beta f) \vec{E}_0 \quad (14)$$

De outra forma, se tivermos uma esfera de raio $R \gg 2a$, ou seja $f \rightarrow 1$, e constante dielétrica ϵ imersa num hospedeiro de constante dielétrica ϵ_h e na presença de um campo elétrico \vec{E}_0 . O campo no interior da esfera é dado por

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} \vec{E}_0 \quad (15)$$

Supondo que o campo na posição \vec{r} calculado pela equação (8) é igual ao campo dado por (9), podemos estabelecer uma relação entre a constante dielétrica do meio efetivo, ε , com a constante dielétrica da partícula e do hospedeiro assim:

$$\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = (1 - \beta f) \quad (16)$$

Fazendo um pouco de álgebra com esta expressão podemos obter:

$$\varepsilon = \varepsilon_h \left(1 + \frac{3\beta f}{1 - \beta f} \right) \quad (17)$$

ou

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \quad (18)$$

Que é o resultado de M-G.

Resposta Linear

Utilizando-se as expressões (17) e (18) podemos determinar a resposta linear do compósito. As partes real e imaginária de ε estão associadas ao índice de refração e coeficiente de absorção, respectivamente.

No caso de compósitos com frações volumétricas muito pequena, $f \ll 1$, (17) fica:

$$\varepsilon = \varepsilon_h (1 + 3\beta f) \quad (19)$$

Como a constante dielétrica da NP e do hospedeiro são complexas, $\varepsilon_{NP} = \varepsilon'_{NP} + i\varepsilon''_{NP}$ e $\varepsilon_h = \varepsilon'_h + i\varepsilon''_h$, então a constante dielétrica efetiva pode ser escrita como: $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$.

Para estudar a atividade óptica das partículas o meio deve ser transparente o que implica em $\varepsilon''_h \approx 0$.

Separando a parte real e imaginária de (19) temos que:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_h = \varepsilon_h$$

$$\varepsilon'' = \frac{9f\varepsilon_h^2\varepsilon''_{NP}}{(\varepsilon'_{NP} + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon''_{NP}{}^2} \quad (20)$$

A parte imaginária de ε é relacionada com o coeficiente de absorção assim:

$$\varepsilon'' = 2nk = 2n \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (21)$$

onde $n = \sqrt{\varepsilon_h}$ é o índice de refração, k é o coeficiente de extinção, α é o coeficiente de absorção linear e λ é o comprimento de onda.

De (15) e (14) podemos calcular o coeficiente de absorção da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_h(\lambda)^{3/2} \frac{\varepsilon_{NP}''(\lambda)}{(\varepsilon_{NP}''(\lambda) + 2\varepsilon_h(\lambda))^2 + \varepsilon_{NP}''^2(\lambda)} \quad (22)$$

Esta expressão descreve o espectro de absorção de partículas dispersas num meio transparente. No caso de partícula metálica, descreve a ressonância de plasmon para determinado comprimento de onda.

1.8 Referências bibliográficas

- [1] R. Nagarajan, T. A. Hatton, Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization, ACS Symposium Series 996, Copyright 2008.
- [2] D. Eder, M. Motta, A. H. Windle, Nanotechnology, 20 (2009) 055602.
- [3] A. Moitra, S. Kim, J. Houze, B. Jelinek, K. Seong-Gon, P. Seong-Jin, R. M German, M. F. Horstemeyer, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008) 185406.
- [4] A. Wolcott, D. Gerion, M. Visconte, J. Sun, A. Schwartzberg, S. Chen, J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 5779.
- [5] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 12798.
- [6] K. Borgohain, N. Murase, S. Mahamuni, J. Appl. Phys., 92 (2002) 1292.
- [7] C. A. R. Costa, C. A. P. Leite, F. Galembeck, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 4747.
- [8] J. Jang, H. Ha, Langmuir, 18 (2002) 5613.
- [9] S. S. Nigavekar, L. Y. Sung, M. Llanes, A. El-Jawahri, T. S. Lawrence, C. W. Becker, L. Balogh, M. K. Khan, Pharmaceutical Research, 21 (2004) 476.
- [10] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chem. Rev., 105 (2005) 1025.
- [11] B. M. Quinn, C. Dekker, S. G. Lemay, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 6146.
- [12] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Langmuir, 17 (2001) 6782.
- [13] Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta, S. Gao, Applied Surface Science, 241 (2005) 218.

- [14] Man Sig Lee, Seong-Soo Hong, Madjid Mohseni, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 (2005) 135.
- [15] I. Levin, A. Davydov, B. Nikoobakht, N. Sanford, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 103110-1.
- [16] V.K. La Mer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847.
- [17] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 (2000) 545.
- [18] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1025.
- [19] *Handbook of Metal Physics Metallic Nanoparticles* de John Blackman, First edition 2009.
- [20] A. A. Adamovskii, D. V. Lotsko, T. V. Chernenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 37 (1998) 5.
- [21] *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*, de Lorenz Ratke, P. W. Voorhees; Springer; first edition (January 10, 2002) pág 117 e 118.
- [22] W. Heller, T. L. Pugh, *Journal of Polymer Science*, 47 (2003) 203.
- [23] <http://lib.ncsu.edu/images/thumb/5/59/Figure3.jpg/300px-Figure3.jpgef> metallic nps
- [24] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, ed. 5°, 1978.
- [25] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, 6 (1972) 12.
- [26] S. Link, M. A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003) 331.
- [27] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8410.
- [28] J. E. Sipe, R. Boyd, *Phys. Rev. A* 46 (1992) 1614.
- [29] D. E. Aspnes, *Am. J. Phys.* 50 (1982) 704.
- [30] D. Ricard, P. Roussignol, C. Flytzanis, *Opt. Lett.* 10 (1985) 511.

Capítulo 2

Laser aleatório de corante contendo nanopartículas de sílica como espalhadoras

2.1 Introdução

A óptica com a geração da luz, sua propagação e com os mecanismos de interação entre a luz e a matéria, apresenta-se como uma área bastante versátil da ciência. A grande aplicabilidade da óptica hoje em dia deve-se, bastante, à existência do laser. Funcionando como fonte de luz de características únicas, o laser possui propriedades especiais que o tornam um excelente instrumento de uso científico e tecnológico. Para que ocorra a ação laser são necessários três requisitos básicos: primeiro, uma fonte de bombeamento que pode ser uma fonte de alta tensão, irradiação por uma lâmpada de alta potência ou outro laser; segundo, um meio ativo e terceiro, uma cavidade ressonante para aumentar a probabilidade de emissão induzida pelos fótons emitidos devido ao meio ativo. Em um laser de corante convencional, a fonte de bombeamento pode ser outro laser, o meio de ganho é um corante (rodaminas, cumarinas, cianinas, etc), e a cavidade é constituída por espelhos ou grade de difração. Porém, é possível se obter um laser de corante sem a utilização de uma cavidade externa, onde o papel de cavidade será exercido por partículas espalhadoras de luz. Estes são denominados lasers aleatórios (LAs). A Figura abaixo ilustra os dois tipos de lasers, o laser convencional e o laser aleatório.

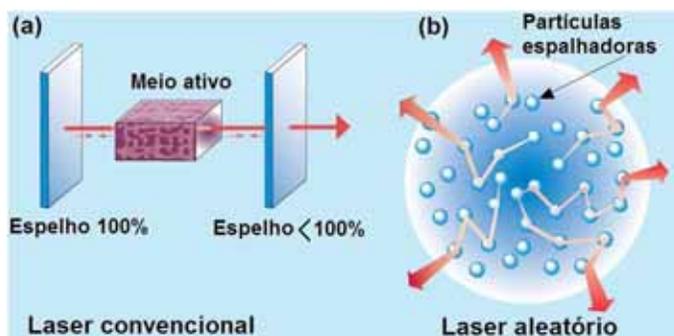


Figura 2.1. Comparação entre um laser convencional e um laser aleatório. Em (a) um laser convencional formado por um meio ativo e uma cavidade externa constituída por dois espelhos. Em (b) um laser aleatório formado por um meio ativo contendo partículas que produzem múltiplos espalhamentos aumentando o caminho dos fótons gerados produzindo assim uma situação análoga a cavidade formada por espelhos. [1].

Existem dois tipos de LAs: em um tipo as partículas espalhadoras também constituem o meio de ganho; já no segundo tipo, as partículas espalhadoras são dispersas em um meio de ganho. A primeira classe pode ser exemplificada por nanobastões de ZnO [2] ou filmes policristalinos de ZnO [3]. Para a segunda classe podemos exemplificar com partículas de TiO₂ em uma solução de rodamina 640 ou óxido de alumínio (alumina) dispersas em uma solução de rodamina 6G [4].

Desde a primeira observação experimental da ação laser em meios altamente espalhadores, em 1994, por Lawandy e colaboradores, este assunto vem despertando grande interesse, tanto do ponto de vista básico quanto aplicado. A luz emitida por este sistema pode exibir propriedades espectrais e temporais características de um laser, não necessitando de uma cavidade óptica externa. A realimentação necessária para produzir a ação laser é, neste caso, propiciada pelas partículas espalhadoras, geralmente, de TiO₂ com diâmetros de centenas de nanômetros [4].

Este sistema pode ser empregado em um grande número de aplicações tecnológicas. Uma das aplicações é a substituição de um laser convencional por um laser de corante em situações que não exijam uma pequena largura espectral, como por exemplo, pesquisas relacionadas à terapia foto-dinâmica [5]. Outra aplicação é a criação de um código de barras espectrais a partir da utilização de um determinado conjunto de fios de náilon dopados com diferentes tipos de corantes, de modo que, quando iluminados por um laser pulsado, pode-se obter emissão de luz com espectro relativamente estreito centrado em diferentes regiões espectrais. Esta aplicação foi proposta por Lawandy [4]. Recentemente foi demonstrado que é possível implementar uma técnica de diagnósticos de tecidos saudáveis e cancerosos pela infiltração de corantes-laser no tecido que se deseja analisar, pois, quando este tecido é excitado por um laser de bombeamento, observa-se na emissão laser muito mais linhas espectrais em um tecido canceroso do que no tecido saudável do mesmo órgão [6]. As Figuras 2.1 (a) e 2.1 (b) mostram imagens dos tecidos utilizados no estudo de detecção da malignidade utilizando-se das linhas espectrais da emissão laser de corante em meios espalhadores. O meio espalhador, nesse caso, é o tecido celular. Para o tecido saudável mostrado na Figura 2.2 (a) é produzido um padrão espectral com linhas estreitas quando o mesmo é submetido a um feixe de bombeamento. Já na amostra de tecido maligno mostrado na Figura 2.2 (b), podemos observar um padrão mais alargado na linha espectral com vários picos estreitos.

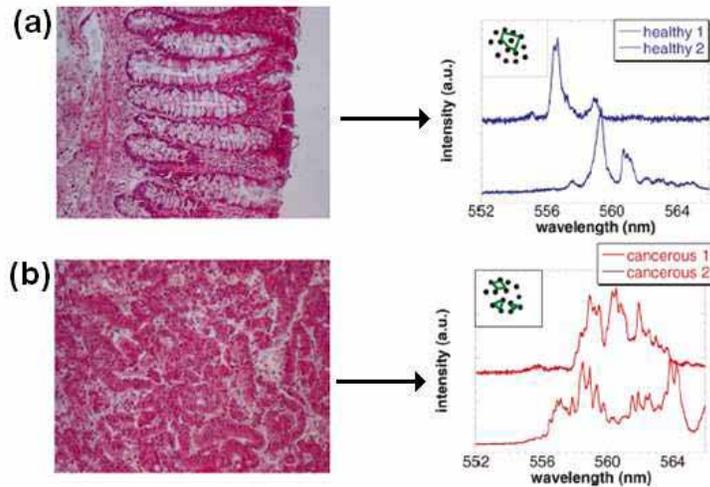


Figura 2.2. Variação espectral da emissão laser em um tecido benigno (a) e em um tecido maligno (b) que foram infiltrados com rodamina 6G. Estas variações mostram que no tecido maligno além de ocorrer amplificação devido aos espalhamentos internos há também uma separação das bandas espectrais devido à formação de microcavidades internas a estes tecidos. Imagem extraída da referencia [6].

Os processos de excitação e emissão envolvidos nestes meios podem ser descritos através de um sistema de bandas, pois as espécies envolvidas são moléculas. Por certo tempo alguns trabalhos reportavam uma segunda banda de emissão observada como sendo devido à formação de estados tripleto excitados [7]. Recentemente foi publicado um trabalho em que é apresentado um modelo matemático com soluções numéricas, que simula muito bem as variações espectrais experimentais em função da concentração da solução de corante e da energia de bombeamento [8]. Este trabalho demonstra não só que a emissão de menor energia é devida à formação de dímeros de rodamina em solução, bem como justifica que o processo de transferência de energia dos monômeros para os dímeros é essencialmente devido à transferência de energia não radiativa (NET). A Figura 2.3 representa os processos radiativos e de transferência de energia envolvendo as duas espécies existentes em solução.

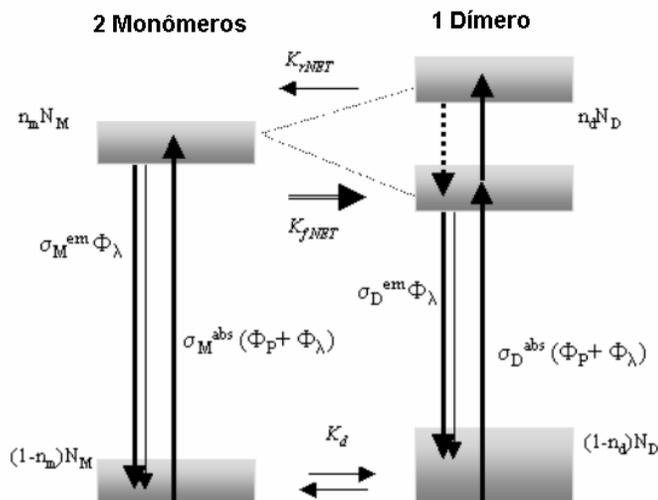


Figura. 2.3 Diagrama de níveis do estado fundamental e do primeiro estado excitado de energia para moléculas de rodamina 640, composta da densidade total de monômeros N_M e densidade total de dímeros N_D sendo $n_m N_M$ e $n_d N_D$ as frações de monômeros e dímeros que se encontram no estado excitado respectivamente. As setas para a direita e esquerda indicam que a transferência de energia não radiativa (NET) é o principal processo de transferência de energia, com suas respectivas taxas, que ocorrem quando as moléculas do corante forem excitadas pela radiação laser com um fluxo de fótons Φ_P , sendo $\sigma_M^{em} \Phi_\lambda$ e $\sigma_M^{abs}(\Phi_P + \Phi_\lambda)$ as seções de choque de emissão e absorção dos monômeros respectivamente, $\sigma_D^{em} \Phi_\lambda$ e $\sigma_D^{abs}(\Phi_P + \Phi_\lambda)$ são as seções de choque de emissão e absorção dos dímeros, respectivamente. [8]

A vantagem de se estudar estas espécies químicas dissolvendo-se o corante laser em meios espalhadores, está na separação espectral das bandas de fluorescência devido à capacidade de emitir luz laser pelas duas espécies existentes na mesma solução. Como a intensidade e a largura da banda de fluorescência das duas espécies (monômeros e dímeros) dependem da concentração do corante na solução e da intensidade de bombeamento (luz incidente), é possível explorar o sistema para obter-se um melhor entendimento da dinâmica de formação dessas duas espécies.

Entre diversos parâmetros que devem ser controlados neste meio, a relação entre a penetração de feixe de excitação e a concentração das partículas espalhadoras é muito importante [3]. A respeito do espalhamento, o índice de refração das partículas deve ser diferente do índice de refração da solução de corante. Na maioria dos estudos TiO_2 foi usado, embora outros materiais tenham sido explorados tais como, alumina e óxido de zinco [2, 4]. Uma peculiaridade dos LAs é que a emissão ocorre de maneira não

direcional, ao contrario do que ocorre em todos os lasers que possuem cavidade externa; mas, a redução na largura de linha é observada para determinadas intensidades de excitação, e por isso alguns trabalhos se referem a essa emissão como tipo laser. Uma alta direcionalidade foi conseguida explorando ressonâncias de plasmon em filmes metálicos para este tipo de lasers [9]. Foi também demonstrada recentemente a operação de um LA numa fibra micro-estruturada num regime quase unidimensional [10].

No trabalho experimental que deu origem a este capítulo da tese, nós descrevemos a caracterização de LAs que utilizam nanopartículas de sílica de Stöber em uma solução alcoólica de rodamina 640.[11] A utilização de nanopartículas de sílica abre novas possibilidades para a demonstração experimental da formação de LAs [12].

As partículas espalhadoras usadas neste trabalho foram sintetizadas de acordo com o método de Stöber [13], e foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão. Embora o método de preparação dessas partículas seja bastante antigo, só recentemente as mesmas foram completamente caracterizadas [14, 15]. A caracterização do LA incluiu as medidas da largura de linha de emissão fluorescente, estreitamento da largura de linha em função da intensidade de excitação, o comportamento do limiar laser e o fator-beta. O comportamento do limiar laser foi estudado em função do tamanho e da concentração das partículas de SiO₂. Os resultados foram comparados com o LA convencional (com TiO₂). A segunda motivação para este trabalho foi a possibilidade de interação fotoquímica das partículas espalhadoras com o corante utilizado, sendo um ponto muito importante que nunca foi reportado na literatura até o presente trabalho.

2.2 Preparação das partículas de sílica para o laser aleatório

As partículas de sílica foram formadas por hidrólise básica do tetra-etil-orto-silicato (TEOS) em meio alcoólico, sendo hidróxido de amônio a base utilizada nesta reação. Para tanto foram utilizados 50 mL de álcool etílico (99,5% SIGMA-ALDRICH) e, 4 mL de TEOS (17,9 mmol SIGMA-ALDRICH 99,999% SIGMA-ALDRICH). Estes componentes foram misturados em um frasco reacional (frasco de 50 mL com tampa) sendo o passo seguinte a adição de 3,5 mL, 4,5 mL, 6,5 mL, 8,0 mL de solução de hidróxido de amônio respectivamente, originando quatro amostras distintas. A reação ocorreu sob ultra-som, por 2 h a temperatura ambiente, sendo a potência do equipamento de 180 W e frequência 40 KHz. Após esse período o volume foi

aumentado para 250 mL adicionando-se etanol objetivando-se a diluição do excesso de hidróxido de amônia restante no final da reação. A seguir a suspensão foi destilada sob pressão de 400 mmHg à temperatura de 60°C por 1 hora, para a extração da amônia residual. Após decorrida 1 h a temperatura foi aumentada para 75°C para a redução do volume de 50 mL que era o volume inicial do colóide.

2.3 Parte experimental

O arranjo experimental para a caracterização de LA é mostrado na Figura 2.4. A figura mostra o laser utilizado como fonte de excitação incidindo sobre a amostra e focalizado por uma lente de distância focal de 20 cm. Duas lentes foram utilizadas para coletar e focalizar a emissão da amostra na fibra óptica do espectrômetro utilizado na detecção. Um computador foi utilizado para aquisição e processamento dos dados. A fonte de excitação foi o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532 nm, 10 ns, 5 Hz), e o sinal de resposta foi obtido utilizando-se componentes ópticos para controlar a intensidade incidente da fonte de excitação sobre o LA. A dispersão líquida de rodamina 640 foi preparada em uma cubeta de quartzo.

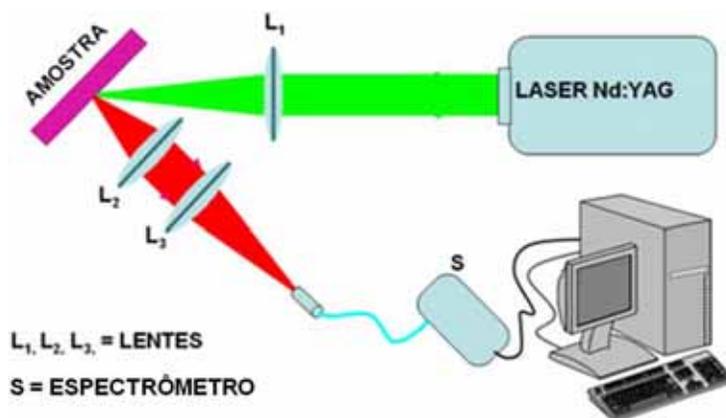


Figura 2.4. Arranjo experimental para a caracterização do laser aleatório (LA) em que a amostra é formada por um corante (rodamina) e nanopartículas de sílica como centros espalhadores. O solvente utilizado para a formação da dispersão foi etanol.

2.4 Determinação da densidade de partículas

Para a determinação da densidade de partículas de sílica cada amostra foi seca a 70 °C em um béquer. Após a eliminação completa do álcool etílico a temperatura foi elevada para 200 °C e mantida em um forno a essa temperatura por 12 h. A massa obtida para 50 mL do colóide de sílica cujas partículas têm diâmetro de 90 nm (± 10 nm), completamente seca, foi 0,5 g de pó de sílica. Para determinar a concentração de partículas na suspensão consideramos que a massa de cada partícula é dada por $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, onde o raio da partícula é $r = 45\text{nm} = 45 \times 10^{-7}\text{cm}$ e sua densidade é $\rho \cong 1,5\text{g/cm}^3$. Obtemos que $m = 5,73 \times 10^{-16}\text{g}$ e então podemos escrever a seguinte relação $\frac{1NP}{x} = \frac{5,73 \times 10^{-16}\text{g}}{0,5\text{g}}$ que fornece o número de partículas em 0,5g. Tem-se então $x = 8,7 \times 10^{14}\text{Partículas}$ e dividindo-se este valor pelo volume utilizado (50 mL) obtemos, a concentração de nanopartículas de sílica (C_{NP}) na referida amostra é $C_{np} = 1,7 \times 10^{13}\text{Partículas/mL}$. A fim de estudar a dependência do LA com o tamanho de partículas, a concentração das partículas do colóide foi ajustada para 10^{12} partículas/mL apenas adicionado-se mais solvente. O mesmo procedimento foi aplicado para as outras três amostras. Em uma segunda etapa da experiência, o tamanho das partículas foi mantido constante e a concentração variada de $1,87 \times 10^{12}$ partículas/mL, $7,5 \times 10^{12}$ partículas/mL e $3,0 \times 10^{13}$ partículas/mL, simplesmente evaporando o solvente. Para o estudo do LA é necessária a introdução de um corante e neste caso o corante utilizado foi a rodamina 640. Para todas as amostras a concentração de rodamina 640 foi de $1,0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$.

2.5 Microscopia e estatística das partículas de sílica

A Figura 2.5 mostra imagens obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão operando com tensão de 200 kV. As amostras foram dispersas adicionando-se 100 μL do colóide em 4 mL de etanol seguido de tratamento por ultra-som durante 5 minutos. Após os 5 minutos, 5 μL da amostra foram gotejados sobre uma grade de cobre com filme de parlódio para microscopia e esperou-se 1 h para a total secagem. As imagens obtidas e seus respectivos histogramas são apresentados nas Figuras 2.5 (a),

(b), (c) e (d). O diâmetro médio das partículas foi obtido fazendo-se um ajuste de uma curva logNormal sendo os diâmetros médios encontrados $(49 \pm 6)\text{nm}$, $(90 \pm 10)\text{nm}$, $(219 \pm 30)\text{nm}$, e $(490 \pm 70)\text{ nm}$, respectivamente.

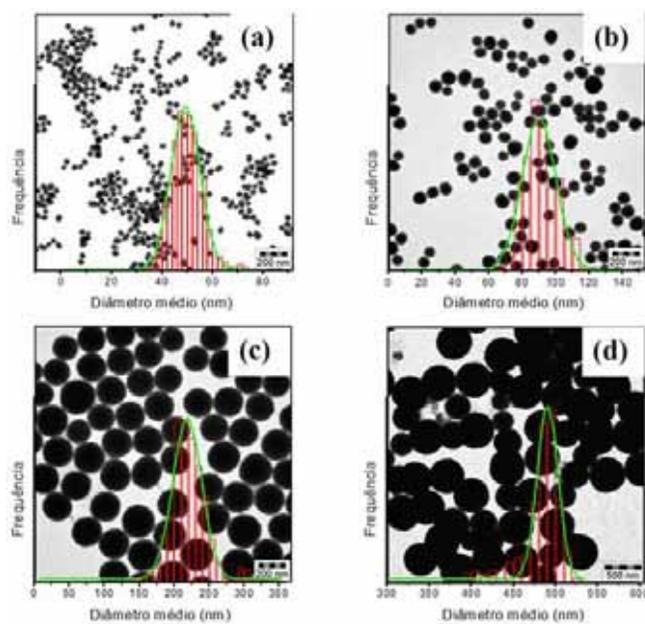


Figura 2.5. Microscopia eletrônica de transmissão e os respectivos histogramas das partículas utilizadas. Os histogramas foram construídos com a contagem de 1000 partículas.

2.6 Resultados e discussões

A Tabela 1 detalha os parâmetros experimentais e diâmetros resultantes das partículas.

Tabela 1.1 - Características das partículas de sílica preparadas pelo método Stöber em 50,0 mL de etanol com 4,0 mL de TEOS.

Amostra	Hidróxido de amônia (mL)	Diâmetro médio (nm)
1	3,5	49 ± 6
2	4,5	90 ± 10
3	6,5	219 ± 30
4	8,0	490 ± 70

Dois parâmetros principais foram usados na caracterização do LA: o comportamento do limiar laser, através das curvas geradas pela observação da intensidade de fluorescência em função da energia de excitação, bem como as curvas geradas pela mudança da largura de linha da fluorescência em função da energia de excitação, para a solução de corante com e sem as partículas de sílica de Stöber. Além disso, a emissão em função do tamanho e da concentração de partículas foi também determinada.

A Figura 2.6 mostra duas curvas espectrais da solução de corante com as partículas de sílica de 490 nm. A largura espectral é grande (~ 35 nm) quando a intensidade do laser de bombeamento é ≈ 2 mJ/cm² (curva em vermelho) e está abaixo do limiar laser. A largura espectral é reduzida (≈ 5 nm) quando a fluência é ~ 110 mJ/cm² (curva de cor preta), acima do limiar laser. Estes dois espectros de emissão do corante com nanopartículas de sílica são indicativos do comportamento de laser aleatório para este sistema.

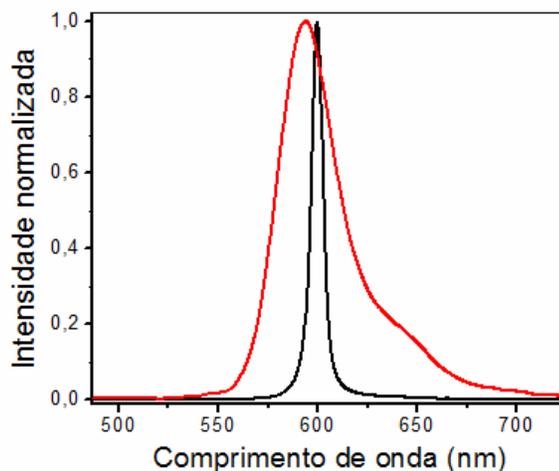


Figura 2.6. Comportamento espectral típico do laser aleatório quando a amostra (com SiO₂) como meio espalhador é excitada com uma energia abaixo do limiar laser (em vermelho) (~ 2 mJ/cm²) e acima do limiar laser (em preto) ≈ 110 mJ/cm².

As Figuras 2.7 (a) e (b) mostram a intensidade da emissão e as larguras de linha em função da energia de excitação para os quatro tamanhos de partículas diferentes, assim como, para a solução pura de corante. O mais baixo limiar encontrado e a largura de linha mais estreita foram obtidos com as partículas de SiO₂ com diâmetro 490 nm. Nas Figuras 2.8 (a) e (b), foi utilizado o melhor tamanho de partícula (490 nm) e foi

variada a densidade dessas partículas. Neste caso, a maior concentração de partículas empregada causou o melhor resultado. O maior estreitamento da largura de banda, definida como a largura de meia altura da emissão abaixo do limiar dividido pela largura de meia altura do espectro de emissão do LA acima do limiar, deu um valor de 5.5, comparável a outros LAs neste regime [16]. Outro parâmetro importante para lasers convencionais e aleatórios é o fator- β , definido como a fração da emissão espontânea que contribui para a produção da emissão estimulada [17]. O valor do β é diretamente relacionado à nitidez do limiar laser. Em lasers convencionais o β depende da fração de fótons que é coletada pelos espelhos da cavidade e pela fração do espectro de emissão espontânea que sobrepõe com o espectro do laser, nos LAs o fator- β , depende somente do estreitamento da linha e é geralmente grande quando comparado com os valores de lasers convencionais. Uma estimativa do fator- β , para o LA demonstrado aqui dá um valor de 0,17, que é comparável a outros tipos de LAs que funcionam neste mesmo regime [17].

As figuras 2.7 (a) e 2.7 (b) mostram a variação da intensidade da fluorescência do corante, Figura 2.7 (a) e da largura à meia altura, Figura 2.7 (b), com as partículas de sílica de quatro tamanhos distintos, para diversas energias de excitação. Os gráficos também indicam o comportamento da fluorescência do corante sem as nanopartículas. Foi feito um ajuste exponencial para cada conjunto de pontos da figura 2.7 (a).

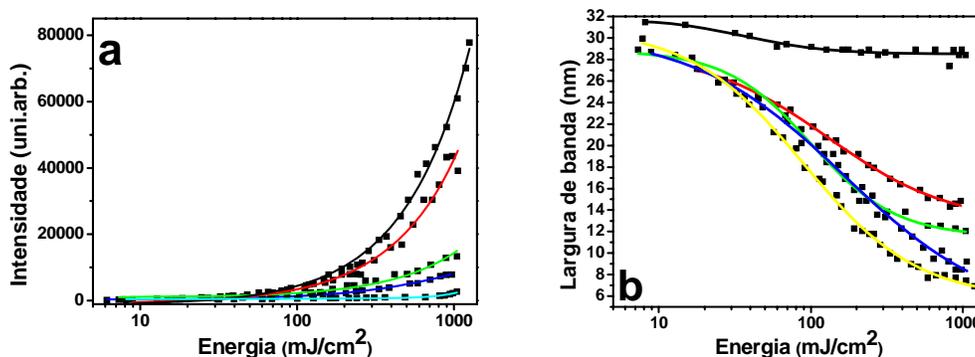


Figura 2.7. Dependência da emissão do corante com tamanho das nanopartículas em várias intensidades de excitação. Em (a) os pontos experimentais correspondem a intensidade de cada espectro medido para um dado tamanho de partículas. Em (b) os pontos correspondem à largura de meia altura dos mesmos espectros de fluorescência também em diferentes tamanhos de partícula. A linha vermelha refere-se às partículas de 49 nm, linha verde partículas de 90 nm, linha azul às partículas de 219 nm e linha amarela às partículas de 490 nm. As linhas pretas referem-se às medidas da solução de corante sem as partículas.

O ajuste em preto foi obtido para o corante puro (sem partículas); a linha vermelha refere-se às partículas de 49 nm, a linha verde às partículas de 90 nm, linha azul às partículas de 219 nm e linha amarelo às partículas de 490 nm. Já na Figura 2.7 (b) foi feito um ajuste sigmoidal sendo a seqüência de cores das curvas correspondente à mesma seqüência de partículas da Figura 2.7 (a) ou seja, 49 nm, 90 nm, 219 nm e 490 nm.

No experimento anterior onde foi feito um estudo da emissão do corante em várias intensidades de excitação, foi observado que no experimento com partículas de 490 nm de diâmetro, a variação da intensidade de fluorescência evoluiu mais abruptamente; observando-se como variava a largura espectral em função da intensidade de excitação para esta mesma amostra foi determinado um comportamento sigmoidal onde o valor da inflexão foi menor em relação aos demais tamanhos. Logo, este tamanho de partículas foi o melhor encontrado para formação do laser aleatório. O passo seguinte foi utilizar este tamanho de partícula para estudar a influência da densidade de partículas de sílica na formação de um laser aleatório. Os gráficos das Figuras 2.8 (a) e 2.8 (b) mostram como evolui a intensidade da fluorescência do corante e a largura espectral (largura à meia altura) para amostras com diferentes densidades de partículas. Para este experimento as densidades de partículas de sílica utilizadas foram 1.87×10^{12} partículas/mL, 7.5×10^{12} partículas/mL e 3.0×10^{13} partículas/mL. Em (a) o ajuste foi exponencial e em (b) sigmoidal.

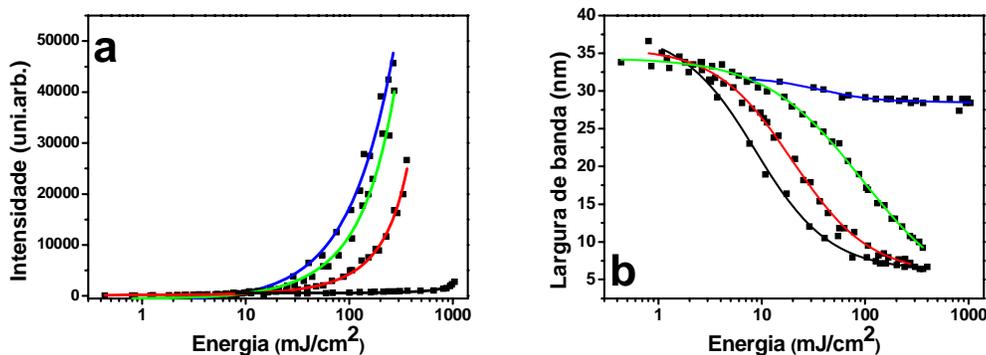


Figura 2.8 Dependência da emissão do corante com a densidade de partículas de sílica em várias intensidades de excitação. Em (a) os pontos experimentais correspondem à intensidade de pico de cada espectro medido, Em (b) os pontos correspondem à largura de meia altura dos mesmos espectros de fluorescência. As curvas correspondem a concentração de partículas de 1.87×10^{12} partículas/mL (linha vermelha), 7.5×10^{12} partículas/mL (linha verde), 3.0×10^{13} partículas/mL (linha azul), e solução de corante sem partículas (linha preta).

A Figura 2.9 mostra os resultados da experiência da fotodegradação, que foram obtidos monitorando a fluorescência do corante rodamina 640 (10^{-4} mol/L) nas suspensões de nanopartículas de sílica e de dióxido de titânio (com iguais concentrações de partículas 10^{12} partículas/mL) em função do número de pulsos do laser de excitação. Para estas experiências o laser de excitação tinha potência de 131 kW e foi focalizado sobre a solução de corante com uma lente cujo comprimento focal era de 20 cm. O ponto inicial dos dados foi obtido pela medição, da intensidade máxima após 160 pulsos do laser de excitação, e os pontos subsequentes foram obtidos após cada 160 pulsos, até aproximadamente 4000 pulsos. A suspensão de dióxido de titânio (TiO_2) apresentou foto-degradação do corante com um comportamento claramente exponencial, que não é observada para a suspensão de SiO_2 . Na Figura 2.9, se evidencia que após 2000 pulsos, a intensidade da fluorescência do corante rodamina 640 no colóide de TiO_2 cai 84%. Já no caso do colóide com partículas SiO_2 a intensidade das fluorescência cai apenas 14% em relação à intensidade inicial para o mesmo número de pulsos na mesma intensidade de excitação utilizada para o colóide de TiO_2 .

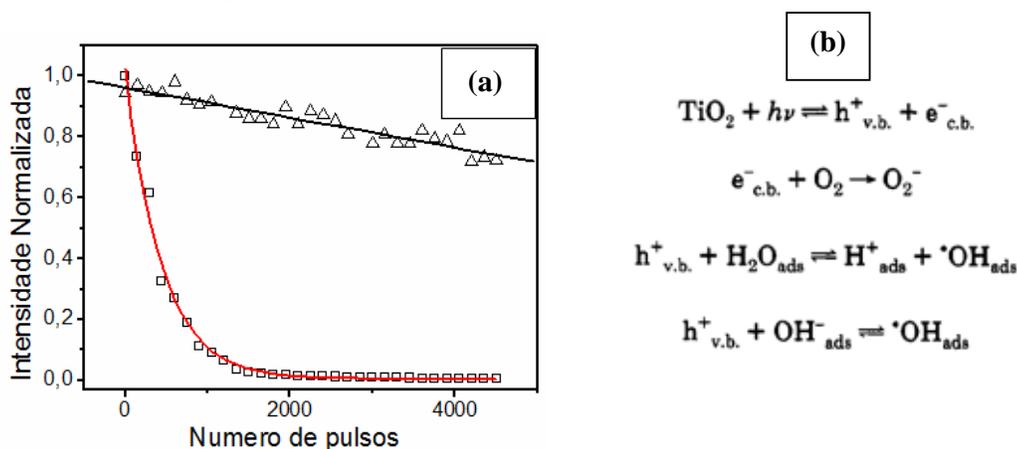


Figura 2.9. Ilustra a degradação do corante para lasers aleatórios com partículas de TiO_2 (\square) e SiO_2 (Δ) em (a). O mecanismo de formação de radicais livres que podem atacar o corante gerando a degradação observada está indicado em (b).

A foto-degradação de corantes na presença de TiO_2 é um assunto muito bem estudado objetivando-se remover moléculas orgânicas poluentes do meio-ambiente [18]. O mecanismo de formação de radicais livres apresentado na Figura 2.8 (b), retirado da referência [18] envolve uma reação na superfície das partículas de TiO_2 após uma série de etapas. No processo fotocatalítico, a absorção da luz pelo TiO_2 se dá por absorção a partir da banda de valência para a banda de condução e deste modo é produzido um par

elétron ($e_{c.b.}^-$) buraco ($h_{v.b.}^+$) sendo a energia necessária para excitar essa transição de ≈ 3.2 eV. Para pares elétron-buraco produzidos na superfície da partícula o elétron pode ser removido reagindo com o oxigênio do meio e o buraco com hidroxila (OH⁻) que existem devido à reação de hidrólise da água formando o radical hidroxila (OH•). O radical hidroxila é capaz de oxidar substâncias orgânicas. No nosso caso, a substância orgânica que é atacada pelo radical é o corante e em consequência disto ocorre a degradação do mesmo. Devido ao fato do band-gap do TiO₂ ser de ≈ 3.2 eV, é possível por absorção de dois fótons no verde (532 nm, 2.34 eV) iniciar-se o processo descrito acima para as partículas de TiO₂. Sendo o radical (OH•) extremamente reativo e estando as moléculas de corante nas proximidades onde este radical é formado, estas moléculas serão atacadas quimicamente resultando numa reação de decomposição. É muito improvável que algo semelhante ocorra quando se utiliza SiO₂ já que seu band-gap é de ~ 8 eV [19], pois seriam necessários quatro fótons para desencadear o processo. Portanto a foto-degradação do corante na presença das nanopartículas de SiO₂ é de fato muito menor do que no caso do TiO₂.

2.7 Conclusões

Em conclusão, as experiências realizadas mostraram que as partículas de sílica são apropriadas para a operação de lasers aleatórios. O desempenho do laser foi investigado em função dos diâmetros das partículas. O mais baixo limiar laser e a mais estreita largura de linha foram obtidos quando as partículas SiO₂ de 490 nm de diâmetro foram usadas. Foi também mostrado que as partículas de sílica contribuem para a diminuição do processo de fotodegradação do corante em comparação com o dióxido de titânio que é utilizado na maioria dos trabalhos encontrados na literatura.

Sendo o band-gap da sílica (8 eV) maior que o band-gap do TiO₂ implica numa diminuição considerável da foto-degradação do corante utilizado como meio de ganho, reduzindo assim um dos maiores problemas dos LAs baseados em corantes orgânicos. A diferença relativamente pequena entre o índice de refração da sílica e da solução alcoólica de corante, em comparação com TiO₂, é talvez uma das razões pelas qual este sistema não tenha sido estudado anteriormente pois o espalhamento de luz é mais eficiente quando são usadas partículas de TiO₂.

2.8 Referências bibliográficas

- [1] D. Wiersma, *Nature*, 406 (2000) 132.
- [2] S. F. Yu, C. Yuen, S. P. Lau, W. I. Park, G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3241.
- [3] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Y. Dai, J. Y. Wu, e R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3656.
- [4] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, e E. Sauvain, *Nature (London)* 368 (1994) 436.
- [5] A. E. H. Machado, *Química Nova* 22 (2000) 237.
- [6] R. C. Polson, Z. V. Vardeny, *App. Phys. Lett.* 85 (2004) 1289.
- [7] J. Sajeev, G. Pang, *Physical Review A*, 54 (1996) 3642.
- [8] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, P. C. de Oliveira, *Phys. Rev. A*, 68 (2003) 013805.
- [9] M. A. R. C. Alencar, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, *J. Opt. Soc. Am. B* 20 (2003) 564.
- [10] C. J. S. de Matos, L. de S. Menezes, A. M. Brito-Silva, M. A. M. Gámez, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 153903.
- [11] A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, A. S. L. Gomes, A. J. Jesus-Silva e C. B. de Araújo, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 033508.
- [12] D. Zhang, Y. Wang, D. Ma, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 123107.
- [13] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Inter. Sci.* 26 (1968) 62.
- [14] D. L. Green, J.S. Lin, Y.-F. Lam, M. Z.-C. Hu, D. W. Schaefer, e M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 346.
- [15] C. A. R. Costa, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir* 22 (2006) 7159.
- [16] M. P. van Exter, G. Nienhuis, J. P. Woerdman, *Phys. Rev. A* 54 (1996) 3553.
- [17] G. van Soest, A. Lagendijk, *Phys. Rev. E* 65 (2002) 047601.
- [18] A. Wold, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 280.
- [19] E. H. Snow, A. S. Grove, D. J. Fitzgerald, *Proceedings of the IEEE*, 55 (1967) 1168.

Capítulo 3

Preparação de nanopartículas de prata por ablação a laser em diferentes meios

3.1 Introdução

Diferentes métodos de fabricação de prata coloidal têm sido extensivamente estudados [1-6]. Métodos “bottom-up” têm se mostrado mais eficientes quando se está interessado em partículas com estreita distribuição de tamanhos [6-14].

A abordagem geral para preparar suspensões coloidais constituídas de partículas metálicas requer a escolha adequada da fonte de íons metálicos, meio líquido, bem como o agente estabilizante. Após a escolha da matéria prima, o tamanho das partículas pode ser alterado controlando variáveis tais como a concentração de íon metálico, a concentração do agente estabilizante, a velocidade de redução do metal, a ordem de adição dos reagentes, e a temperatura [7-14]. Algumas vezes, o agente redutor também pode formar uma camada protetora que impede a agregação das partículas e do seu crescimento [15, 16].

As estratégias do tipo bottom-up permitem obter partículas com distribuição de tamanhos controlada. No entanto, quando o meio líquido é mudado e todas as outras variáveis são mantidas, resulta numa mudança na distribuição dos tamanhos das partículas obtidas. Portanto, para estas amostras deve-se considerar também esta segunda variável que tem influência direta nas propriedades físicas do sistema tornando mais difícil o estudo individual dos efeitos relacionados com o meio e tamanho das partículas separadamente [17, 18].

Outra opção é a preparação de amostras utilizando-se ablação a laser, que é uma rota de síntese do tipo “top-down”. Este método requer um numero bem menor de reagentes do que os normalmente usados em métodos de rota química [19, 20]. Por exemplo, no método de ablação é possível a escolha do estabilizante e do redutor sem a preocupação com a forma final das nanopartículas. Pode-se inclusive ceder bastante energia ao sistema reacional (aquecimento ou irradiação por luz ultravioleta, por exemplo) de modo a garantir que todos os íons que irão se converter nas partículas metálicas sejam consumidos. O passo seguinte é expor o colóide a um laser pulsado. Esta ação implica na mudança das formas e tamanhos das partículas, sendo sempre a forma final, esférica e o tamanho pode ser bem controlado [21]. Existem dois modelos

propostos na literatura para explicar o processo de ablação a laser de nanopartículas metálicas. Para o melhor entendimento do primeiro modelo é necessário lembrar o fenômeno físico denominado efeito fotoelétrico. O efeito foto-elétrico é a emissão de elétrons de uma substância devido à incidência de fótons sobre esta substância (Figura 3.1).

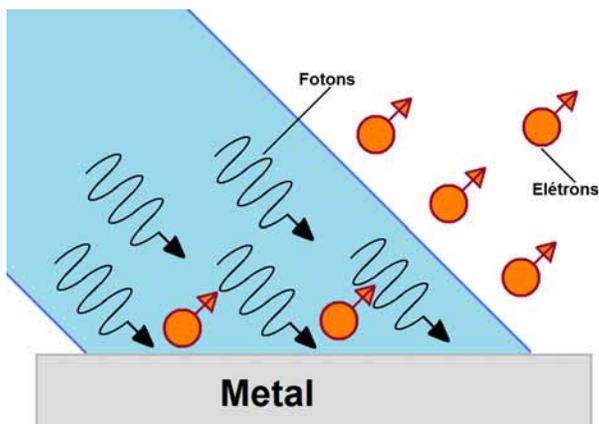


Figura 3.1. Foto-ejeção de elétrons de uma superfície metálica devido a irradiação de fótons.

Para arrancar elétrons de uma superfície metálica é necessário incidir fótons com uma energia mínima, cujo valor, varia de um dado tipo de metal para outro, e esse valor é denominado como função trabalho do metal. Como a energia do fóton depende da frequência de oscilação do campo elétrico, que podemos escrever como $E = h\gamma$ sendo E a energia do fóton, h a constante de Planck e γ a frequência de oscilação do campo elétrico, podemos variar a energia incidente sobre o metal variando-se a frequência do foton insidente. A prata possui a função trabalho entre 4,52 eV-4,74 eV sendo esse valor dependente do plano cristalino que os átomos se encontram. Sendo assim, se consideramos o valor 4,74 eV, será necessário um fóton com pelo menos 4,74 eV (262 nm) ou dois ftons chegando ao mesmo tempo com metade da energia (524 nm).

No primeiro modelo as partículas metálicas que constituem o colóide são atingidas pelos fótons da fonte de bombeamento e por efeito fotoelétrico ocorre a foto-ejeção dos elétrons de modo que as partículas adquirem uma densidade de carga positiva muito alta e devido à pressão eletrostática as partículas explodem em partículas menores e esféricas [15]. A Figura 3.2 mostra as etapas do processo para esse primeiro modelo proposto.

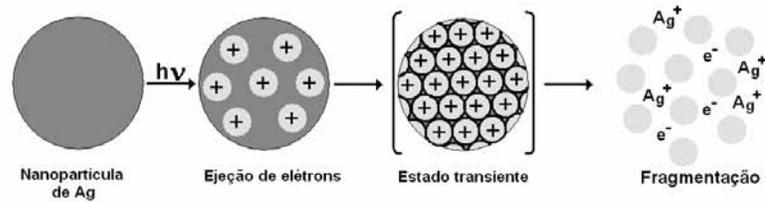


Figura 3.2. Fragmentação de uma nanopartícula de prata por excitação laser. A estrutura transiente é formada via foto-ejeção de elétrons sendo esta a precursora das nanopartículas finais de acordo com o modelo existente [18].

O resultado disso é o estreitamento da banda espectral de absorção óptica, pois ocorre homogeneização do tamanho das NP, e deslocamento na posição espectral do máximo de absorção da banda de plasmon das NP para comprimentos de onda menores o que indica a diminuição do tamanho das NP.

No segundo modelo, o processo de ablação passa a ter uma forte dependência com o plasmon superficial das partículas em questão. O processo se inicia com a excitação do plasmon superficial das partículas existentes no colóide e isso pode levar a colisões elétron-elétron e relaxação elétron-fônon da rede. Isto ocasiona um forte aquecimento das partículas que chegam a fundir e até mesmo evaporar parcial ou totalmente as partículas. No entanto, para excitar plasmons e induzir a condição de alta temperatura na partícula é necessário excitar com fluências de pelo menos $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ como foi descrito por Halas et. al [22] em um estudo de ablação a laser de nanocascas metálicas de ouro. Experimentos realizados com lasers operando em regime de nano-segundos [23], pico-segundos [15] e femto-segundos [22] sugerem que a fluência é o principal fator envolvido nesses processos de alto aquecimento das partículas.

Quando se excita o plasmon superficial de nanopartículas metálicas com pulsos de alta energia a temperatura estimada é bastante alta; são reportados valores na literatura, tais como 2426°C [23].

A figura abaixo ilustra a resposta óptica de partículas metálicas dispostas sobre um substrato e seus respectivos plasmons, sendo as partículas preferencialmente excitadas em uma dada energia.

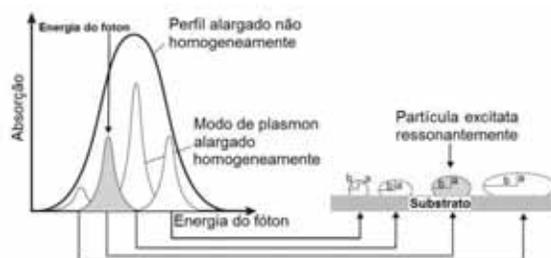


Figura 3.3. Espectro de absorção de um substrato hipotético com diferentes tamanhos de partículas sendo uma classe de partículas excitada com a frequência do laser igual à frequência de ressonância de plasmon [21].

Recentemente foi reportado um trabalho [22] onde se observou ablação de nanocascas metálicas excitado-se em 800 nm para nanocascas onde o máximo de absorção do plasmon era em 800nm e excitando-se em 1064 nm para nanocascas onde o máximo de absorção do plasmon era em 1064 nm. Utilizando-se lasers de femtossegundos e de nanossegundo, ocorreu ablação das nanocascas que se converteram em partículas solidas em sua maioria, mostrando que o processo realmente está muito melhor explicado pela absorção de plasmons e conversão em calor do que por efeito foto-elétrico devido a absorção de dois fótons que nesse caso não considera aquecimento das partículas. Para este experimento de ablação das nanocascas a temperatura estimada foi da ordem de 2500°C [22].

3.2 Objetivo

No presente trabalho, foram preparados colóides de nanopartículas de prata pelo método de redução de nitrato de prata em nanopartículas sem nenhum controle sobre a forma ou tamanho das partículas. Em seguida estes mesmos colóides foram submetidos a pulsos de laser para através do processo de ablação se obter o controle no diâmetro das nanopartículas. Neste processo todas as partículas tendem à forma esférica o que nos permite controlar mais uma variável experimental. Os métodos químicos promovem ótimo controle da forma e do tamanho das nanopartículas em comparação ao método aqui empregado; no entanto, é muito difícil preparar partículas com diferentes estabilizantes e manter todos os demais parâmetros constantes, tais com o redutor, (meio onde as mesmas são preparadas), a forma e o tamanho, para estudos onde estes

parâmetros são fundamentais. O método aqui empregado dispensa uma preocupação prévia com a forma ou tamanhos das partículas sendo esta uma grande vantagem sobre os métodos químicos. É possível preparar nanopartículas com vários estabilizantes nos mesmos meios e com o mesmo redutor, de modo que, após o controle da forma e do tamanho por ablação podemos obter amostras de excelente qualidade para medidas de ópticas com controle de vários parâmetros.

NPs de prata apresentam efeitos ópticos lineares e não lineares que não apenas dependem do tamanho e da forma, mas também são resultantes de suas interações com o meio circundante. Para estudos de efeitos associados ao estabilizante e ao meio onde as partículas estão imersas é necessário um bom controle da dispersão em tamanho. Estudar o processo de ablação a laser para atingir esta meta é muito importante uma vez que há diversas variáveis experimentais que estão estritamente relacionadas com as condições de operação do laser [24-27, 29]. Neste trabalho os meios hospedeiros foram escolhidos estrategicamente de modo a aumentar o índice de refração objetivando-se estudos de óptica não linear em outro momento.

3.3 Preparações das partículas de prata para ablação a laser

3.3.1 Nanopartículas preparadas com mesmo estabilizante em diferentes meios

0,25g de poli(vinilpirrolidona) (PVP) foi solubilizado em 250 mL na fase líquida em questão (metanol, água, acetona, etileno-glicol e glicerina) e cada solução preparada foi seguida da adição de 0,011g de borohidreto de sódio (NaBH_4). Em seguida sob agitação magnética, foi adicionado a cada solução o volume de 1,4 mL de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) $4,71 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol, previamente preparada. Todas as soluções foram aquecidas até atingirem a ebulição e mantidas sobre estas condições por 1 h. Decorrido uma hora as soluções foram resfriadas até atingirem a temperatura ambiente e os volumes foram ajustados para 250 mL com os seus respectivos solventes estando assim prontas para a ablação.

3.3.2 Nanopartículas preparadas no mesmo meio porém com diferentes estabilizantes

Para preparar o colóide (1) 90 mg de AgNO_3 foi solubilizado em 500 mL de água destilada e em seguida a solução foi aquecida até atingir a ebulição sob agitação

magnética. O passo seguinte foi a adição de 10 mL de uma solução de citrato de sódio a 1 % em massa para reduzir os íons de prata e estabilizar as partículas formadas. A mistura reacional foi mantida sob agitação e sob ebulição por 1 h. Já os colóides (2) e (3) foram preparados a partir da mistura de uma solução de AgNO_3 a 5×10^{-3} M (50 mL) com 25 mL das soluções a 1% de poli(vinilalcool) (PVA) e poli(vinilpirrolidona) (PVP), respectivamente, seguida de agitação magnética por 15 min. Em seguida foi adicionada a cada solução 150 mL de uma solução de NaBH_4 a 2×10^{-3} M e submetido ao aquecimento até atingir a ebulição. Após atingida a ebulição a mistura foi mantida sob estas condições por 1 h. Após uma hora as soluções foram resfriadas até a temperatura ambiente e os volumes foram ajustados para 250 mL com água destilada estando assim prontas para a ablação.

3.4 Condições e parâmetros de ablação a laser de todos os colóides preparados

Uma alíquota de 0,5 mL foi transferida para uma cubeta e irradiada seguida de agitação. Foi utilizado um laser pulsado (8 ns) Nd:YAG a 532 nm (segundo harmônico) a uma taxa de repetição de 10 Hz. A energia e a fluência foram 85 mJ/pulso e 221 mJ/cm^2 , respectivamente. A amostra foi irradiada por 30 minutos, resultando em uma suspensão de coloração amarela transparente.

3.5 Acompanhamento do processo de ablação das partículas estabilizadas com citrato de sódio, PVA e PVP por espectroscopia de absorção

Os gráficos abaixo mostram como evolui a banda de absorção de plasmon superficial dos colóides estabilizados por poli(vinilalcool) (PVA), poli(vinilpirrolidona) (PVP) e citrato de sódio quando submetidos a pulsos de laser durante um dado tempo de exposição. O espessura da cubeta utilizada foi de 2 mm. A medida que o tempo de exposição vai aumentando a banda de absorção torna-se cada vez mais estreita e se desloca para o azul. Também abaixo, está mostrada uma fotografia dos colóides antes e depois do tratamento a laser.

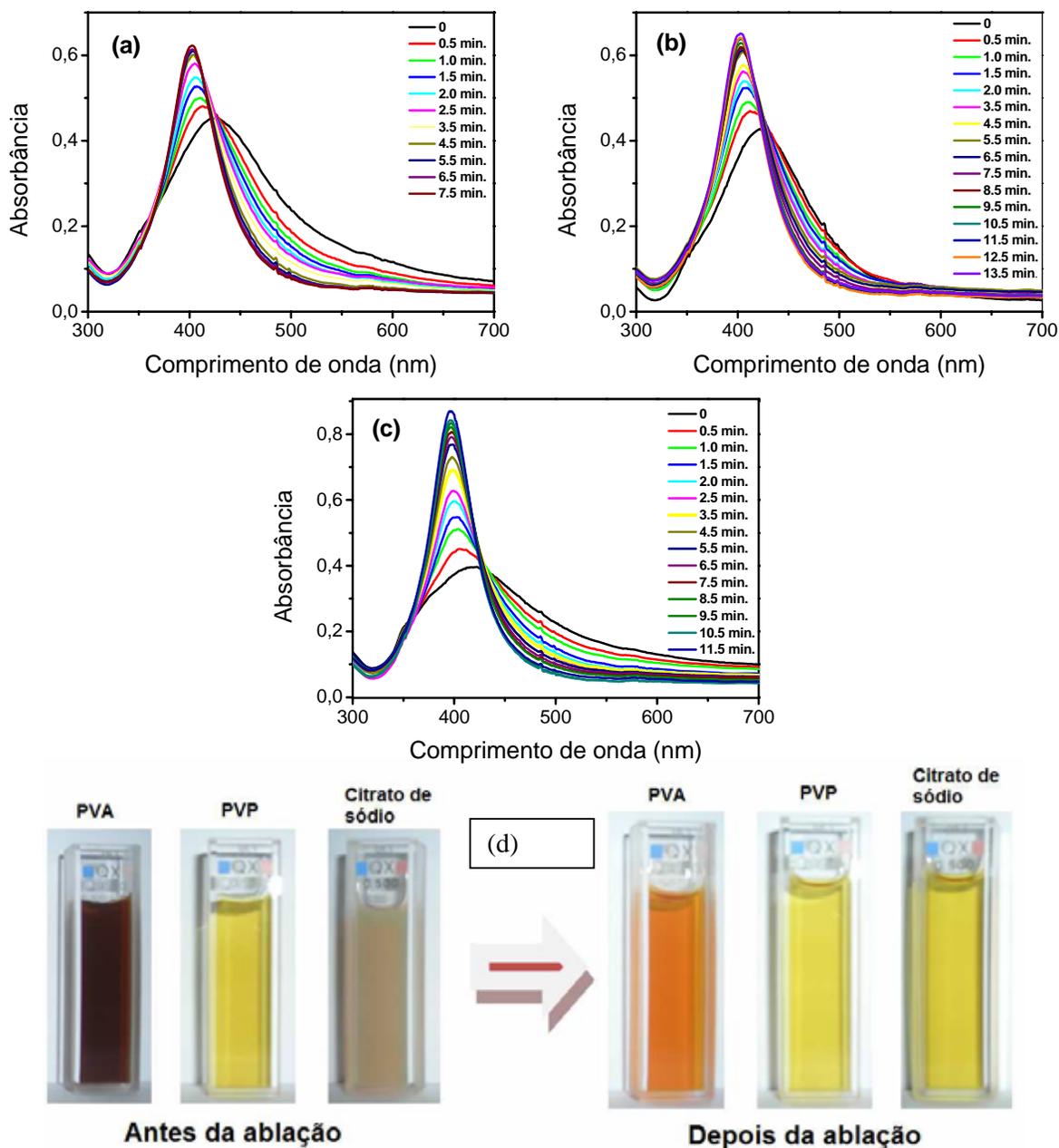


Figura 3.4. Estreitamento da banda de absorção do colóide com o tempo de exposição do colóide aos pulsos de laser. (a) Nanopartículas estabilizadas com PVA em água; (b) nanopartículas estabilizadas com PVP em água; (c) nanopartículas estabilizadas com citrato de sódio em água; (d) fotografia dos colóides antes e depois do tratamento a laser.

Para as três amostras em questão o solvente foi a água. A cubeta utilizada possuía espessura de 2 mm sendo 0,5 mL o volume do colóide. A curva cujo tempo indicado é zero é o espectro de absorção do colóide que ainda não sofreu ablação. As medidas iniciais foram feitas submetendo-se os colóides a pulsos de laser por um tempo

de 30 s, seguido de agitação e da obtenção do espectro. Após as cinco primeiras medidas o tempo de exposição foi aumentado para 1 minuto.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão das partículas estabilizadas com PVA, PVP e citrato de sódio antes e depois da ablação a laser

3.6.1 Nanopartículas antes do tratamento

Foram obtidas imagens utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão dos colóides estabilizados com PVA, PVP e citrato de sódio, antes e depois do processo de ablação objetivando-se comparar as mudanças na distribuição de tamanhos das partículas. Abaixo temos as imagens destes três colóides, o histograma das nanopartículas e imagens de alta resolução. Todos os resultados foram obtidos antes do processo de ablação. Os diâmetros médios obtidos foram: 9,6 nm para as nanopartículas estabilizadas em PVA, 16,4 nm em PVP e 34 nm em citrato de sódio.

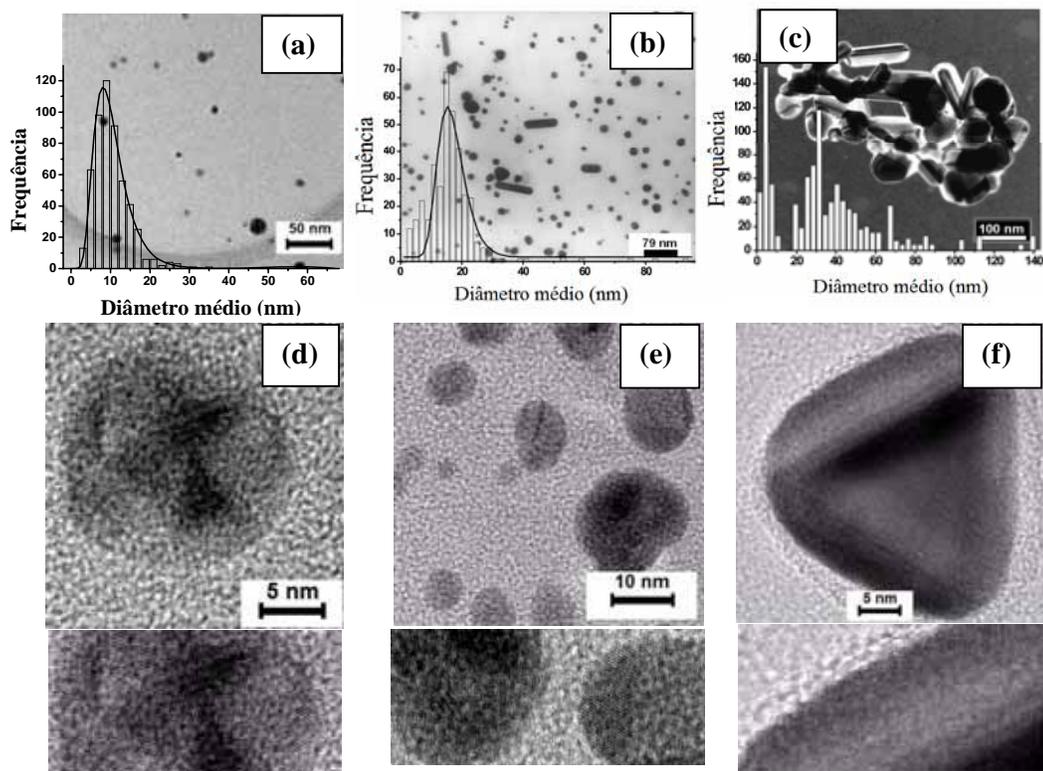


Figura 3.5. Microscopia eletrônica de transmissão de NPs formadas logo após a síntese por redução química com a utilização de borohidreto de sódio como agente redutor. Em (a) o estabilizante foi o PVA,

em (b) o estabilizante foi o PVP e em (c) citrato de sódio. As figuras (d), (e) e (f) são imagens de alta resolução destes colóides com seus planos cristalográficos enfatizados. Os aglomerados se formam sobre a tela do microscópio eletrônico devido à evaporação do solvente.

Aplicando-se a transformada de Fourier aos planos adquiridos pela imagem de alta resolução é possível obter-se as direções cristalográficas de NPs metálicas. O resultado da transformada de Fourier para as imagens obtidas indicaram os seguintes planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) característicos da prata na forma cúbica de face centrada (fcc).

3.6.2 Nanopartículas formadas por ablação

As Figuras 3.6 (a) – (c) mostram imagens de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e os respectivos histogramas. A Figura 3.6 (d) mostra os espectros de absorção dos colóides de PVA, PVP e citrato de sódio após serem submetidos ao processo de ablação a laser. A espessura da cubeta utilizada foi de 3 mm. Os diâmetros médios obtidos foram: $(7,8 \pm 2,7)$ nm para as nanopartículas estabilizadas em PVA, $(6,3 \pm 2,7)$ nm em PVP e $(5,8 \pm 3,3)$ nm em citrato de sódio.

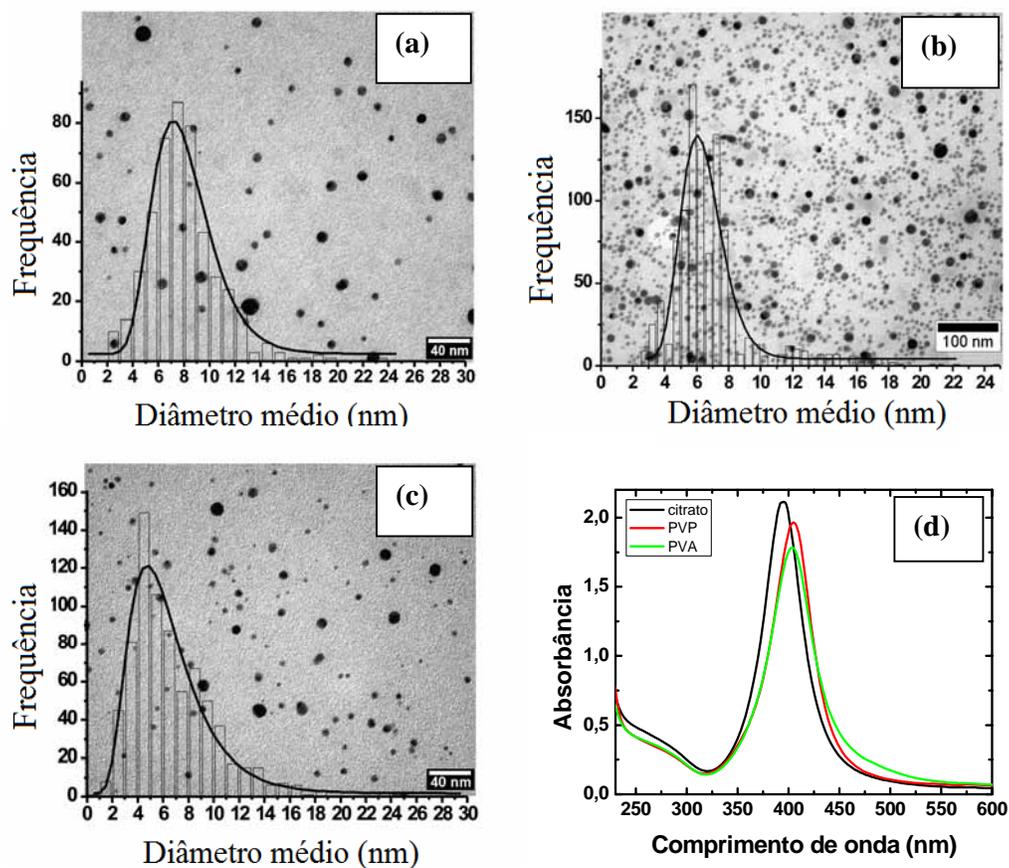


Figura 3.6. (a)-(c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e seus respectivos histogramas; (d) espectros de absorção após a ablação a laser das amostras. As amostras são designadas “líquido/estabilizante”. (a) água/PVA; (b) água/PVP; (c) água/citrato de sódio e apresentam máximo de absorção, respectivamente, em 403 nm, 405 nm e 394 nm.

O deslocamento da banda de absorção dos colóides após o tratamento a laser está claramente relacionado com a mudança no estabilizante já que os diâmetros das nanopartículas após o processo de ablação são bem próximos.

O solvente é o mesmo para todos os colóides (água) e a forma das nanopartículas é esférica para todos os colóides obtidos. Todos os ajustes de curva para os histogramas obtidos foram feitos utilizando-se a função LogNormal.

3.7 Microscopia eletrônica de transmissão das partículas estabilizadas com PVP preparadas em metanol, água, acetona, etilenoglicol e glicerina, depois da ablação a laser

Para este experimento de obtenção de nanopartículas esféricas em diferentes ambientes, os solventes foram escolhidos estrategicamente com o índice de refração linear crescente na seguinte ordem: metanol < água < acetona < etilenoglicol < glicerina, com o intuito de observar a influência do índice de refração sobre a banda de absorção dos plasmons. Introduzindo-se os valores da constante dielétrica e do hospedeiro (neste caso os vários solventes) na equação (22) mostrada abaixo, observa-se um deslocamento da banda de plasmon para comprimentos de onda cada vez maiores a medida que o índice de refração aumenta. O mesmo comportamento experimental é observado para as mostras apresentadas abaixo.

$$\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_h(\lambda)^{3/2} \frac{\varepsilon_{NP}''(\lambda)}{(\varepsilon_{NP}''(\lambda) + 2\varepsilon_h(\lambda))^2 + \varepsilon_{NP}''^2(\lambda)} \quad (22)$$

As imagens de microscopia eletrônica de campo claro são mostradas abaixo para os cinco colóides em questão e seus respectivos histogramas, após o processo de ablação. Os diâmetros médios encontrados para as nanopartículas após o processo de ablação foram: $(4,9 \pm 1,2)$ nm para o metanol, $(6,3 \pm 2,7)$ nm para a água, $(4,9 \pm 2,0)$ nm para acetona, $(4,3 \pm 2,5)$ nm para etilenoglicol e $(4,4 \pm 2,4)$ nm para glicerina.

Também são mostrados abaixo os espectros obtidos após o processo de ablação. A espessura da cubeta utilizada foi de 5 mm para este experimento.

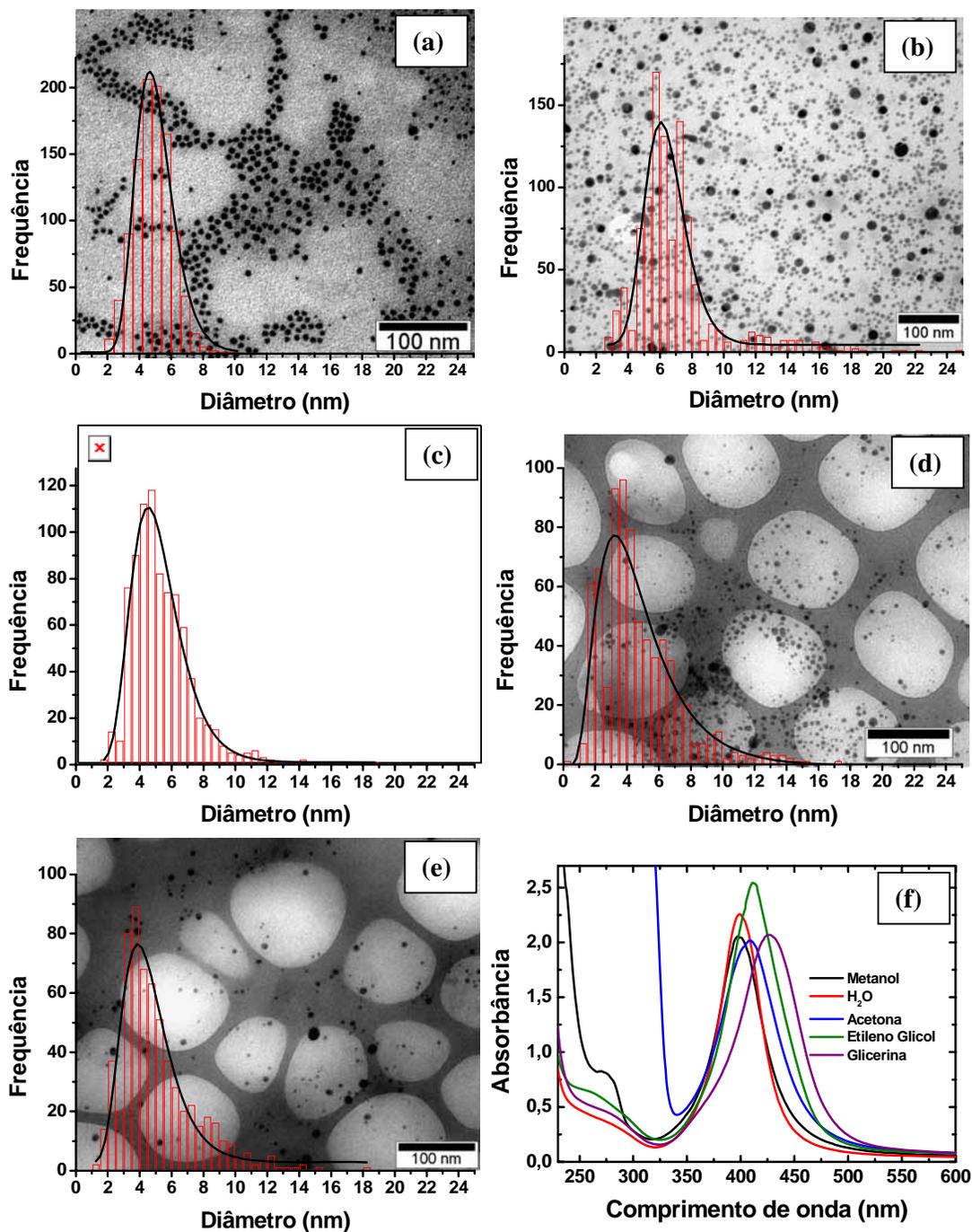


Figura 3.7. Imagens de campo claro das nanopartículas, sintetizadas em diferentes meios, estabilizadas por PVP após a ablação a laser. O meio utilizado foi (a) metanol, (b) água, (c) acetona, (d) etileno glicol e (e) glicerina. Em (f) são mostrados os espectros de absorção dos colóides após o processo de ablação.

A mudança na posição das bandas de absorção dos colóides após o tratamento a laser está claramente relacionada com a mudança do meio hospedeiro já que os diâmetros das nanopartículas após o processo de ablação são bem próximos. Neste caso o estabilizante é o mesmo (PVP) e a forma das nanopartículas é esférica para todos os colóides obtidos. Todos os ajustes de curva para os histogramas obtidos foram feitos utilizando-se a função LogNormal.

3.8 Resultados e discussão

O colóide preparado utilizando-se o PVA como estabilizante em água, se manteve estável por 8 dias, enquanto que os colóides que utilizaram PVP e citrato de sódio como estabilizantes se mantiveram estáveis por cinco meses.

A rota de síntese descrita nesse capítulo foi desenvolvida tomando-se como base os trabalhos reportados por Kamat [15], Bell [30] e Smejkal [31]. No entanto, a utilização de PVP como estabilizante em colóides de prata preparados por ablação a laser não havia sido reportada antes na literatura, sendo esta uma escolha original e muito importante para futuros trabalhos para estudar propriedades ópticas de NPs metálicas em diferentes meios com controle em todos os demais parâmetros.

NPs podem ser preparadas por ablação a laser incidindo-se o laser diretamente sobre um filme ou sobre um pedaço de prata [19, 26] ou incidindo-se sobre uma suspensão coloidal previamente preparada [15, 34]. Neste capítulo, íons de prata em solução foram inicialmente, quimicamente reduzidos resultando em NPs de prata sem controle morfológico ou de dispersão em tamanho. Em seguida, a dispersão foi irradiada por um laser pulsado resultando em partículas menores com uma estreita distribuição de tamanhos. A Figura 3.5 mostra as NPs preparadas por redução química em água e estabilizadas com PVA, PVP e estabilizadas com citrato de sódio. Os histogramas correspondentes foram utilizados na obtenção do tamanho médio das NPs. As amostras preparadas utilizando-se PVP como agente estabilizante apresentam partículas pequenas e principalmente esféricas em todos os líquidos, semelhante às amostras da Figura 3.5 (b). Partículas elipsoidais e bastões com grandes valores de razão de aspecto (razão entre a maior e menor dimensão da partícula) também são observadas. O histograma foi construído medindo-se o comprimento maior para partículas não simétricas. O diâmetro médio obtido para as partículas estabilizadas com PVA foi $(9,6 \pm 4,8)$ nm e $(16,4 \pm 9,3)$ nm para as estabilizadas com PVP. Já as

partículas estabilizadas com citrato de sódio apresentaram maior diâmetro médio (34 ± 27) nm. Estes resultados mostram que sob as condições reacionais empregadas, a estabilização estérica (PVA e PVP) promove maior controle das nanopartículas formadas em comparação a estabilização eletrostática (citrato de sódio) mesmo antes do processo de ablação a laser. O PVP é largamente utilizado como estabilizante na preparação de NPs [18, 35, 36]. Em adição a isto se demonstrou nesse capítulo, que podemos preparar nanopartículas estabilizadas com PVP em diferentes meios bem como, com tamanho e forma controlada quando a síntese é associada a técnica de ablação a laser.

Quando as amostras preparadas por redução química foram submetidas à ablação a laser, observou-se que as partículas mudaram para um tamanho menor e assumiram forma esférica além de apresentarem uma menor dispersão de tamanhos. Estes resultados são mostrados na Tabela 2. Todas as amostras apresentaram diâmetro médio entre 4,3 a 7,8 nm. Se apenas os solventes orgânicos forem considerados, conforme apresentado na primeira coluna da Tabela 1 para NPs estabilizadas com PVP, um elevado grau de controle na dispersão com relação ao tamanho foi obtido. Estes resultados são superiores em qualidade aos resultados existentes na literatura [19, 24, 26, 27].

Tabela 3.1. Diâmetro médio (D_M) das partículas e desvio padrão (SD) para NPs de prata após ablação a laser em metanol, água, etileno glicol, acetona e glicerina usando PVP como estabilizante. Também são mostrados os resultados para NPs preparadas em água utilizando PVA e citrato de sódio com agentes estabilizantes.

Meio/estabilizante	$D_M \pm SD$ (nm)	Meio/estabilizante	$D_M \pm SD$ (nm)
Metanol/PVP	$4,9 \pm 1,2$	Água/PVP	$6,3 \pm 2,7$
Acetona/PVP	$4,9 \pm 2,0$	Água/PVA	$7,8 \pm 2,7$
Etileno-glicol/PVP	$4,3 \pm 2,5$	Água/citrato	$5,8 \pm 3,3$
Glicerina/PVP	$4,4 \pm 2,4$		

As amostras preparadas em metanol/PVP (Figura 3.7 (a)) apresentam uma distribuição de partículas mais estreita e um desvio padrão que foi quase duas vezes menor do que as amostras preparadas em acetona, etileno-glicol e glicerina. As amostras preparadas em água/PVP apresentaram partículas maiores e maior dispersão. Mesmo assim, o desvio padrão é quase o mesmo obtido para os outros solventes. As imagens de

microscopia eletrônica de transmissão e o histograma da Figura 3.7 (b) mostram que há uma grande quantidade de partículas com diâmetros menores que 6 nm, uma alta população de partículas com ≈ 8 nm e poucas partículas com diâmetros que variam de 10nm a 18 nm.

Para as amostras que foram sintetizadas em água as variações de forma e tamanho são maiores que as amostras sintetizadas nos outros líquidos. Quando as amostras são comparadas antes e depois da irradiação com laser, observou-se que as partículas que são formadas em metanol apresentam diâmetro médio menor que 20 nm. As amostras que foram preparadas em água por redução química (primeira etapa da preparação das amostras) apresentam formação de partículas maiores com uma distribuição, em tamanho, bem mais larga. Podemos portanto concluir que um melhor controle da síntese química (primeira etapa) implicará em um melhor controle das partículas tratadas por ablação a laser (segunda etapa). É possível obter amostras mais controladas utilizando-se o citrato de sódio como estabilizante, contudo em outros procedimentos utilizados para a obtenção de tal controle resultam muitos resíduos de reação tais como, íons de Ag^+ [27], que seria indesejável no presente trabalho, pois, isto implicaria em uma variável a mais para se considerar no que diz respeito aos efeitos dos meios sobre as nanopartículas. No método aqui aplicado este excesso não existe, pois o número de reagentes é muito reduzido e a energia cedida ao sistema na primeira etapa de preparação é muito alta (100 °C por 1 h), o que acaba por consumir os íons de prata.

Tilaki e colaboradores [19] relataram recentemente que as dimensões das NP de prata formadas por ablação a laser dependem do meio líquido (água, acetona ou etanol) em que este método é empregado. No referido trabalho, a ablação foi executada fazendo-se incidir o laser sobre um pedaço de prata que foi previamente colocado no interior do líquido desejado, na ausência de estabilizante. Ganeev e colaboradores [32] prepararam nanopartículas com diâmetros de 5 nm a 10 nm em etileno glicol, água e etanol, mas eles não fornecem informações detalhadas sobre a morfologia das partículas.

Takami e colaboradores [33] propuseram para as NPs de ouro água/citrato de sódio um mecanismo para reduzir a dimensão das partículas, baseado na fusão e vaporização das partículas inicialmente preparadas como resultado da forte absorção de energia do laser pelas partículas e baixa transferência de calor para o meio circundante. Mais recentemente, Pyatenko e colaboradores [29] mostraram que o mesmo mecanismo também se aplica para as nanopartículas de prata e que existe um valor mínimo de

fluência, função do diâmetro da partícula, para que este efeito de fusão e vaporização ocorra. Prata coloidal com um diâmetro médio de $(8,1 \pm 1,7)$ nm do tipo água/ácido cítrico (estabilizante semelhante ao citrato de sódio), foi procedido utilizando-se uma fluência laser maior que 180 mJ/cm^2 [34]. As amostras descritas neste capítulo foram sintetizadas com 220 mJ/cm^2 indicando que acima do limiar os mesmos efeitos podem ser observados.

Amostras preparadas por incidência direta do laser sobre um pedaço de prata usando surfactantes (ácido dodecilsulfúrico, cloreto de sódio, ou brometo de cetiltrimetilamonio) e ácido cítrico como estabilizante, resultaram em partículas maiores e larga distribuição de tamanhos [3, 24, 26].

Até onde sabemos, este é o primeiro trabalho sobre a utilização de outros agentes estabilizantes que não citrato de sódio em um colóide previamente preparado por rota química que subseqüentemente é tratado por ablação a laser. O resultado disso é uma redução nas dimensões das partículas de prata coloidal quando sofrem ablação a laser. Nós atribuímos o menor tamanho da partícula (e distribuição de partículas) das nossas amostras preparadas em solventes orgânicos, em comparação com outros relatos na literatura, como decorrente de dois fatores: as partículas menores obtidas pela síntese química na primeira etapa, e a utilização do PVP como agente estabilizante.

As curvas de absorção das suspensões coloidais que utilizaram PVP como agente estabilizante, após a ablação foram mostradas na Figura 3.7 (f). As bandas de absorção mudam de posição espectral e o comprimento de onda correspondente ao pico da absorção aumenta quando aumenta o índice de refração do meio de acordo com a

predição teórica $\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \epsilon_h(\lambda)^{3/2} \frac{\epsilon_m''(\lambda)}{(\epsilon_m'(\lambda) + 2\epsilon_h(\lambda))^2 + \epsilon_m''(\lambda)^2}$ [39]. Os solventes

utilizados foram: metanol e água, acetona, etileno glicol e glicerina, e o máximo de absorção observado para cada um deles foi, respectivamente, de 398 nm, 408 nm, 411 nm e 426 nm. O aumento no índice de refração do meio hospedeiro fez com que a absorção devido aos plasmons superficiais se deslocasse para o vermelho.

3.9 Conclusões

NPs de prata com diâmetro médio de aproximadamente (≈ 5 nm) e suspensas em cinco diferentes solventes foram preparadas combinando-se redução química com ablação a laser em duas etapas. Os colóides preparados em solventes orgânicos/PVP

apresentaram um diâmetro médio de partículas com uma diferença de apenas 0,5 nm quando as amostras são comparadas. O deslocamento da absorção devido aos plasmons superficiais foi controlado mudando-se o meio hospedeiro onde as partículas estavam imersas. Sendo a frequência de ressonância do plasmon ajustável na faixa espectral apresentada na Figura 3.7 (f), vemos que estas amostras são ótimas candidatas para experiências onde a propriedade óptica desejada dependa da posição do plasmon para partículas esféricas.

3.10 Referências bibliográficas

- [1] Y. Badr, M. A. Mahmoud, *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 413.
- [2] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, J. R. Heath, *Science*, 277 (1997) 1978.
- [3] J. F. Sampaio, K. C. Beverly, J. R. Heath, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8797.
- [4] K. S. Lee, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 19220.
- [5] G. B. Smith, C. A. Deller, P. D. Swift, A. Gentle, P. D. Garrett W. K. Fisher, *J. Nanopart. Res.*, 4 (2002) 157.
- [6] B. H. Ryu, Y. Choi, H.-S. Park, J.-H. Byun, K. Kong, J.-O. Lee, H. Chang, *Surf. A: Physicochem Eng. Aspects*, 2702 (2005) 345.
- [7] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 4597.
- [8] Y. S. Shon, E Cutler, *Langmuir*, 20 (2004) 66266630.
- [9] X. Z. Lin X. Teng, H. Yang, *Langmuir*, 19 (2003) 10081.
- [10] H. S. Shin, H. J. Yang, S. B. Kim, M. S. Lee, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 274 (2004) 89.
- [11] M. K. Temgire, S. S. Yoshi, *Phys. Chem.*, 71 (2004) 1039.
- [12] X. Z. Lin, A. D. Terepka, H. Yang, *Nano Lett.*, 4 (2004) 2227.
- [13] M. M. Oliveira, D. Ugarte D, D. Zanchet D, A. J. G. Zarbin, *J. Colloid Interf. Sci.*, 292 (2005) 429.
- [14] J. A. Jacob, S. Kapoor, N. Biswas, T. Mukherjee, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 301 (2007) 329.
- [15] Z. Zhang, M. Han, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 641.
- [16] R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3783.
- [17] W. Frishte, H. Porwol, A. Wiegand, S. Bornmann, J. M. Kibler, *Nanostruct. Mater.*, 10 (1998) 89.
- [18] R. M. Tilaki, A. Iraji-Zad, S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A*, 84 (2006) 215.

- [19] L. C. Courrol, F. R. O. Silva, L. Gomes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 305 (2007) 54
- [20] T. Vartanyan, J. Bosbach, F. Stietz, F. Trager, *Applied Physics B*, 73 (2001) 391.
- [21] P. V. Kamat, M. Flumiani, G. V. Hartland, *J Phys. Chem B*, 102 (1998) 3123.
- [22] C. M. Aguirre, C. E. Moran, J. F. Young, N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 7040.
- [23] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1226.
- [24] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem B*, 104 (2000) 9111.
- [25] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Langmuir*, 23 (2007) 6766.
- [26] Y.-H. Chen, C.-S. Yeh, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 197 (2002) 133.
- [27] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.*, 202 (2002) 80.
- [28] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 9533.
- [29] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 7910.
- [30] W. C. Bell, M. L. Myrick, *J. Colloid Interf. Sci.*, 242 (2001) 300.
- [31] P. Šmejkal, J. Pflieger, K. Šišková, B. Vlčková, O. Dammer, M. Šlouf, *Appl. Phys. A*, 79 (2004) 1307.
- [32] R. A. Ganeev, M. Baba, A. I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, *Opt. Comm.*, 240 (2004) 437.
- [33] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, *J. Phys. Chem B*, 103 (1999) 1226.
- [34] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem B*, 109 (2005) 21608.
- [35] M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, G. Jin, *Mat. Res. Bull*, 36 (2001) 853.
- [36] T. Itakura, K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir*, 11 (1995) 4129.
- [37] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 9533.
- [38] S. Eustis, G. Krylova, A. Eremenko, N. Smirnova, A.W. Schill, M. El-Sayed, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4 (2005) 154.
- [39] L. A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, *J. Opt. Soc. Am. B*, 24 (2007) 2136.

Capítulo 4

Nanocompósitos de Ag/poli(éster-co-estireno)

4.1 Introdução

A síntese e o controle da morfologia de NPs vêm sendo temas centrais em nanociência e nanotecnologia. Tal controle permite o estudo experimental de propriedades físicas específicas dependentes da morfologia e a consequente aplicação desses materiais nanoestruturados no âmbito tecnológico. Em adição a isto, o desenvolvimento de um ambiente propício à estabilidade dessas estruturas [1] bem como o controle do diâmetro das mesmas, são também, temas de grande relevância no momento. Muitos métodos empregados na síntese de NPs utilizam como bases, rotas de sínteses em meio líquido que resultam em dispersões coloidais [2]. Entretanto, a dispersão de NPs em matrizes, tais como vidros, matrizes produzidas pelo processo sol-gel ou filmes poliméricos são de grande interesse devido à possibilidade de aplicação desses materiais em estudos de óptica e aplicações na produção de dispositivos fotônicos [3].

As matrizes utilizadas como meio hospedeiro para a síntese de NPs são tão importantes quanto as próprias NPs. Por exemplo, a escolha do hospedeiro pode ser feita com base na sua capacidade em moldar as NPs e mantê-las estáveis. Para experimentos de óptica, onde se deseja analisar luz transmitida e variações de intensidade na distribuição espacial do feixe são importantes, a matriz hospedeira não pode possuir linhas de fluxo, e a transparência também é desejada.

NPs metálicas crescidas em matriz vítrea são produzidas para estudos de óptica, sendo o crescimento das mesmas obtidas através de tratamentos térmicos a temperaturas de 350 a 550°C [4, 5]. No presente trabalho sintetizamos NPs de prata no interior de uma matriz polimérica sólida utilizando luz UV para promover a redução dos íons de prata no interior da matriz e consequentemente formar NPs, sendo o tamanho das partículas ajustável.

Várias estratégias de síntese baseadas na aproximação *bottom-up* foram descritas na literatura, geralmente partindo de uma solução de polímero ou do pré-polímero nos quais os sais de prata são adicionados. A redução de Ag^+ pode ser induzida quimicamente [6,7], pelo tratamento térmico [8] ou pela irradiação com luz UV [9] a

fim de se formar NPs de prata. Vários polímeros foram usados como meios para suportar NPs, por exemplo, poli(vinylalcohol) [10, 11], poli(ácido acrílico) [7], poli(ésteres arílicos) [6], poli(acrilonitrilo) [12] e poli(vinylpyrrolidone) [8]. As propriedades dos materiais resultantes são dependentes da distribuição de tamanhos, do tamanho médio das partículas, da forma das NPs e do meio de hospedeiro.

A formação das NPs de prata em matriz polimérica pode ser alcançada usando três abordagens: (i) redução de Ag^+ em solução, seguida pela formação do filme devido à evaporação do solvente [11]; (ii) os íons de prata podem ser absorvidos dentro de uma película pré-formada do polímero imersa em uma solução de Ag^+ e reduzidos em seguida [10]; e (iii) as NPs são nucleadas e crescidas na fase sólida [8,9]. Alguns autores também, combinando polímeros diferentes, demonstram que é possível induzir o processo de formação de um padrão foto-assistido [13] e hetero-estruturas do tipo multicamadas [7]. A nucleação e o crescimento das NPs de prata podem ser monitoradas utilizando-se a espectroscopia de absorção, devido à ressonância de plasmons superficiais (SPR) associados às NPs metálicas [14], sendo esta ressonância sensível ao tamanho de partícula, à morfologia, dispersividade, propriedades dielétricas do meio hospedeiro e à agregação [15]. As medidas da absorvância podem fornecer também informações sobre a cinética de nucleação e crescimento, bem como, tempo necessário para o término do crescimento das NPs e a foto-estabilidade da amostra. Varias informações adicionais podem ser obtidas se a evolução da morfologia do nanocompósito for monitorada usando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), pois esta técnica permite a observação direta das NPs individuais crescidas na matriz polimérica. Para se observar a formação das NPs partindo da nucleação e indo até o término do crescimento é necessário que os íons do precursor sejam dispersos em uma matriz de modo que a polimerização prossiga sem que ocorra a redução prematura dos íons de prata. As resinas são particularmente interessantes como meios auto-sustentáveis devido à existência de um grupo ftalato na cadeia polimérica [16] e ligações duplas do tipo carbono-carbono [17], e também devido à alta afinidade da cadeia principal do polímero pelos os íons de prata. Os grupos ftalatos são particularmente mais importantes já que não participam das ligações transversais do polímero. Também, as resinas do tipo UP-S podem ser obtidas como sólidos monolíticos que podem ser moldados facilmente e apresentam qualidade ótica muito boa, sendo transparentes na região do espectro visível.

Neste trabalho nós relatamos a foto-geração de NPs de prata no interior de um sólido volumar auto-suportável de uma resina poli(éster-co-estireno) à temperatura ambiente

Tendo em vista que a matriz hospedeira utilizada para a preparação do material estudado nesse capítulo da tese, é um caso particular de poliéster insaturado, torna-se necessário uma descrição mais específica do que é uma resina poliéster.

Poliésteres constituem uma classe de polímeros que são produtos de condensação de álcoois e ácidos polivalentes [18]. Na Figura 4.1, (a), (b) e (c) são apresentados exemplos de estruturas moleculares de poliésteres.

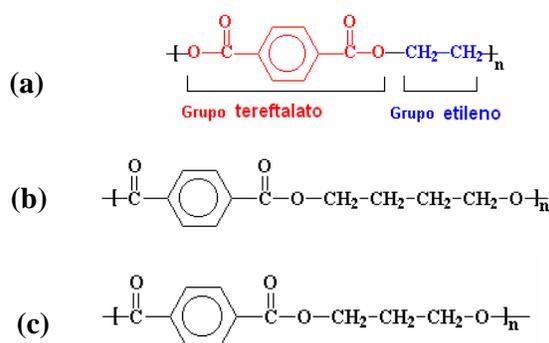


Figura 4.1. Exemplos de poliésteres. (a) Politereftalato de etileno, (b) politereftalato de butireno e politereftalato de trietileno.

O termo poliéster é muito genérico e inclui poliésteres saturados que formam fibras, poliésteres modificados por ácidos graxos e óleos que são as resinas alquídicas usadas em tintas, e também os que são chamados normalmente de poliésteres insaturados, que são usados para a fabricação de objetos plásticos dos quais vamos tratar neste trabalho. Estes poliésteres são conhecidos há aproximadamente quarenta anos e foram desenvolvidos depois da segunda guerra mundial. Logo no início foram chamados de resina de baixa pressão ou de contato, pois podem ser moldados com baixa pressão ao contrário de outras resinas de moldagem até então conhecidas que necessitavam de alta pressão. Tiveram logo uma grande aceitação, pois poderiam ser moldadas a frio, prestavam-se para fazer grandes peças, apresentavam alta resistência mecânica e não se deformavam pelo calor. Devido a todas estas características, elas se enquadram na classe de resinas termofixas [19].

Os poliésteres comuns geralmente contêm anidrido maleico, anidrido ftálico e glicóis. Estes três produtos químicos são combinados formando uma resina de alta

viscosidade que, em seguida, é misturada com algum monômero para diminuir sua viscosidade, tais como estireno, metacrilato de metila ou vinil-tolueno. A cadeia do poliéster apresenta uma série de duplas ligações provenientes do anidrido maleico e que são os sítios reativos, onde, após a adição do catalisador, serão promovidas as reações de reticulação. Os primeiros poliésteres que apareceram após a II Guerra Mundial eram endurecidos através de calor, mas logo foram descobertos sistemas contendo substâncias que induziam a mesma polimerização à temperatura ambiente. Essas substâncias são denominadas catalisadores e pertencem a uma classe de substâncias químicas chamadas peróxidos.

Os peróxidos são os iniciadores da reação de polimerização e se decompõem quando ativados pelo calor ou por meio de aceleradores metálicos multi-valentes ou aminas aromáticas terciárias, dando origem ao radical livre e este radical formado inicia a reação de polimerização.

O peróxido de benzoila (BP) é ativado por calor, mas o uso de aminas promove a sua decomposição por mecanismo de oxi-redução, sem a necessidade de temperatura. O peróxido de metiletilcetona (PMEK), utilizado nesse trabalho, é um exemplo de iniciador ativado por aceleradores de sais metálicos multivalentes. Os aceleradores, adicionados em conjunto com os peróxidos, encurtam enormemente o tempo de polimerização da resina, e através da quantidade adicionada pode-se regular o tempo de cura.

A reação de polimerização para o poliéster utilizado é promovida pela formação de radicais livres no meio reacional. A Figura 4.2 mostra um exemplo de reação de polimerização promovida por radicais livres que ocorre em três etapas.

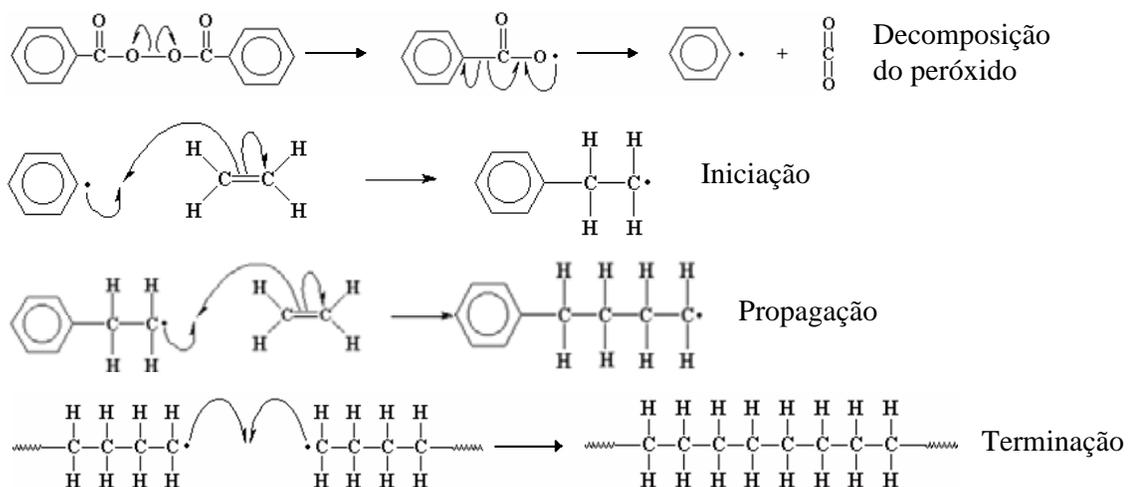


Figura 4.2. Etapas de polimerização induzidas pela formação de radicais livres.

Como foi mostrada no exemplo acima, a síntese polimérica promovida pela formação de radicais livres se divide em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Portanto, é uma etapa muito importante do processo, pois será determinante no número de moléculas de polímero que será formado e também se refletirá no peso molecular médio do polímero. Uma maior quantidade de radicais livres presentes no meio reacional significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômeros. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômeros, então as moléculas do monômero disponíveis serão associadas a um maior número de radicais e, conseqüentemente, a massa molecular do polímero será menor.

Existem três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, os monômeros reagem entre si para formar radicais livres. Na iniciação por radiação o meio reacional é exposto a raios UV ou raios gama que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre.

Na etapa de propagação, os radicais reagem com os monômeros, fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente. A taxa de propagação será proporcional à taxa de consumo dos monômeros e proporcionais à taxa de produção do polímero. A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre, e portanto dependerá da concentração destas duas espécies no meio reacional. Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres.

A forma mais simples de terminação nas reações de polimerização é a terminação bimolecular, onde dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero. Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero. Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que se tornam uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos.

Os poliésteres denominados de ortoftálicos são considerados, do ponto de vista de aplicação, como de uso geral, e são assim chamados por terem como ácido saturado o ácido ortoftálico, que por sua vez tem a nomenclatura procedente da posição do grupo carboxílico no anel benzênico.

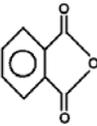
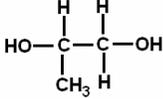
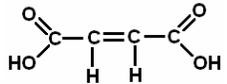
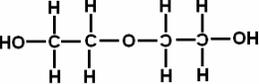
Na produção de resinas ortoftálicas utiliza-se reatores de aço onde a mistura de ácidos e glicóis é aquecida e agitada moderadamente sob atmosfera inerte para evitar descoloração. Subprodutos aquosos são retirados por um sistema de condensação. A reação ocorre a 190 °C na ausência de catalisador, obtendo-se desta forma cadeias com massa molar entre 1800 e 2500 g.mol⁻¹. O produto é então resfriado a 150 °C e transferido para um tanque de mistura de estireno e inibidores. A cura prematura da resina é evitada pelo resfriamento até a temperatura ambiente, uma vez que o sistema de inibição na temperatura de mistura não é tão eficiente.

A Tabela 4.1 mostra a porcentagem e a estrutura molecular dos reagentes utilizados na preparação industrial da resina ortoftálica utilizada neste trabalho [20].

4.2 Parte experimental

Seguindo uma representação esquemática, a resina ortoftálica como é fornecida possui um poliéster cuja formula molecular está representada na Figura 3.

Tabela 4.1 Composto de partida para a formação da resina poliéster ortoftálica. [20].

Reagentes	Porcentagem	Estrutura
Anidrido ortoftálico	57	
Propileno glicol	12	
Ácido fumárico	23	
Dietileno glicol	8	

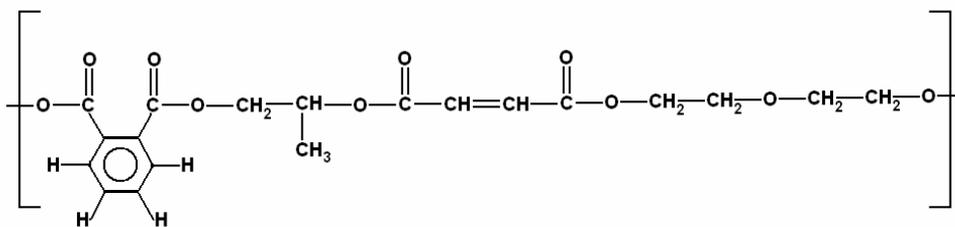


Figura 4.1. Estrutura do poliéster ortoftálico.

A formação da rede polimérica é principalmente devida à presença das duplas ligações do estireno com as ligações carbono-carbono insaturados do poliéster [21, 22].

Foram preparadas duas classes de amostras, uma contendo, resina poliéster, metanol e nitrato de prata. A outra classe contendo resina poliéster, metanol, nitrato de prata e ácido ascórbico. Ambas tiveram a iniciação polimérica induzida pelo peróxido de metiletilcetona. O ácido ascórbico é um bom redutor, e foi utilizado a fim de se obter aumento na velocidade de formação das partículas [23].

4.2.1 Amostras preparadas sem o ácido ascórbico

Foi preparada uma solução de AgNO_3 em metanol na concentração de 4.71×10^{-2} mol/L e efetuadas diluições para a preparação de 5 amostras com diferentes concentrações de AgNO_3 (Tabela 3.2). Todas as amostras foram preparadas utilizando 3,75 mL de resina poliéster na preparação das soluções antes de induzir a polimerização. Os demais componentes foram misturados à resina nas concentrações e quantidades da Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros experimentais para a preparação das amostras sem ácido ascórbico.

Amostra	Solução de AgNO_3 $4,71 \times 10^{-2}$ mol/L (μL)	Metanol (μL)	$[\text{AgNO}_3]$ (mol/L)
1	125	255	$1,39 \times 10^{-3}$
2	100	280	$1,11 \times 10^{-3}$
3	75	305	$9,31 \times 10^{-4}$
4	50	330	$5,54 \times 10^{-4}$
5	35	345	$33,88 \times 10^{-4}$

4.2.2 Amostras preparadas com o ácido ascórbico

Foi preparada uma solução de AgNO_3 em metanol na concentração de 4.71×10^{-2} mol/L para ser utilizada como fonte de íons de prata para a preparação de 5 amostras com diferentes concentrações de AgNO_3 . Também foi preparada uma solução de ácido ascórbico em metanol na concentração 4.0×10^{-2} do mol/L. Todas as amostras foram preparadas utilizando 3,75 mL de resina poliéster na preparação das soluções antes de induzir a polimerização. Nesta síntese foi adicionado 120 μL da solução de ácido ascórbico a todas as amostras. Os demais componentes foram misturados a resina de acordo com os valores da Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros experimentais para a preparação das amostras com ácido ascórbico.

Amostra	Solução de AgNO_3 $4,71 \times 10^{-2}$ mol/L (μL)	Metanol (μL)	$[\text{AgNO}_3]$ (mol/L)
1	125	135	$1,39 \times 10^{-3}$
2	100	160	$1,11 \times 10^{-3}$
3	75	185	$9,31 \times 10^{-4}$
4	50	210	$5,54 \times 10^{-4}$
5	35	225	$33,88 \times 10^{-4}$

Foram adicionados 10 μL do iniciador peróxido de metiletilcetona a todas as amostras. A mistura reacional foi homogeneizada, sendo esse procedimento executado no escuro. Em seguida foram protegidas com papel alumínio para logo em seguida serem submetidas a 40 °C por 12 h também no escuro, a fim de impedir a formação das partículas antes da solidificação do polímero. As amostras foram cortadas em discos com 1,0 mm de espessura, polidas as duas faces utilizando-se alumina com grão de 2 μm e em seguida submetidas à irradiação UV (4 W, 60 Hz) por tempos até 96 h a temperatura ambiente.

A formação e o crescimento das NPs foram estudados pela espectroscopia de absorção e microscopia eletrônica de transmissão que operou com 80 kV. Para medidas de TEM as amostras foram microtomizadas com navalha de diamante com espessura de 60 nm.

4.3 Resultados e discussões

A adição da solução de sal de prata não interferiu no processo de cura do polímero e a redução da prata não foi detectada durante a copolimerização da amostra sobre as condições descritas no processo de preparação.

Quando as amostras são expostas a irradiação UV ocorre o surgimento da cor avermelhada e uma mudança de cor do vermelho para o amarelo que é a primeira evidência da formação das NPs. A cor varia com o tempo de exposição indicando mudanças no sistema que se reflete no plasmon superficial. O aumento na concentração de Ag^+ da solução de pré-polímero induz o aumento na concentração de partículas crescidas no interior da matriz.

A Figura 4.4 (a), mostra quatro discos de 1 mm de espessura, preparados com ácido ascórbico, após a irradiação por 96 h. A concentração de partículas nas amostras aumentam de (1a a 4a). Já na Figura 4 b, a amostra (1b) antes da irradiação, (2b) foi irradiada por 0,5 h e (3b) por 20 h. Todas as amostras apresentam uma excelente qualidade óptica.

Os espectros de absorção foram adquiridos diretamente dos discos de 1 mm, na faixa espectral de 190 nm a 700 nm.

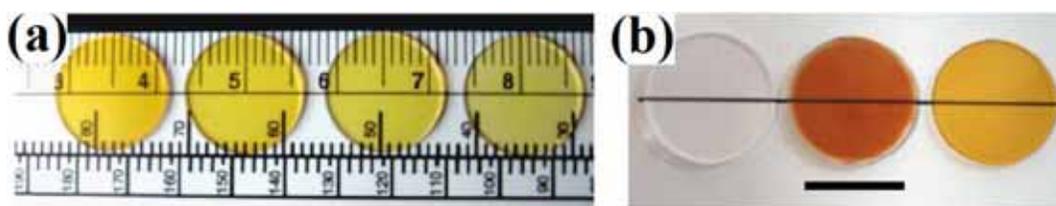


Figura 4.4. Amostras de poli(éster-co-estireno)/Ag após a irradiação UV por 96 h com diferentes concentrações iniciais de nitrato de prata. (a) da esquerda para a direita: $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L (1a); $1,11 \times 10^{-3}$ mol/L (2a); $9,31 \times 10^{-4}$ mol/L (3a) and $5,54 \times 10^{-4}$ mol/L (4a). Para (b), amostra (1b) sem irradiação, (2b) irradiada por 0,5 h e (3b) por 20 h (a barra de escala mede 1 cm) a $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L de nitrato de prata.

4.4 Espectroscopia de absorção

A Figura 4.5 (a) mostra os espectros de absorção em função do tempo de exposição em sete medidas para uma amostra com o ácido ascórbico e duas medidas comparativas numa outra amostra nas mesmas condições e sem ácido ascórbico. Já na Figura 4.5 (b) temos a dependência do máximo de absorção dessas mesmas amostras

com o tempo de exposição à irradiação UV. As amostras em questão são Amostra 1 da Tabela 4.2 sem o ácido ascórbico, bem como, Amostra 1 da Tabela 4.3 com ácido ascórbico, a concentração de AgNO_3 era $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L para as duas amostras. Após 30 minutos de exposição UV, uma banda associada à ressonância de plasmons superficiais (SPR) assimétrica é observada com os dois máximos centrados em 471 e em 385nm para as amostras que contêm ácido ascórbico bem como, centrados em 486 e em 385nm quando o ácido não foi adicionado. Enquanto o tempo de exposição à radiação UV aumenta esta assimetria diminui gradualmente e um único pico simétrico é observado após 790 minutos, centrado em 422 e em 429 nm para amostras com e sem ácido ascórbico, respectivamente.

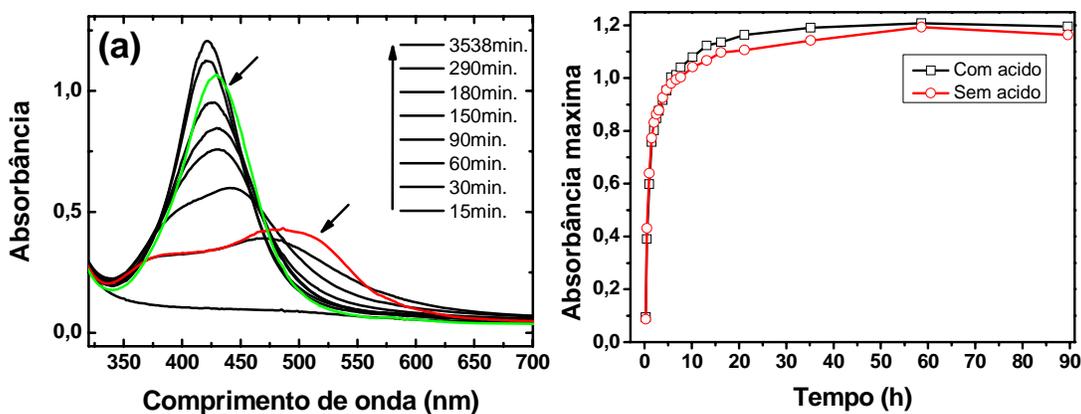


Figura 4.5. (a) espectros de absorção da amostra cuja concentração de AgNO_3 utilizada foi $1,39 \times 10^{-3}$ com ácido ascórbico, irradiada de 15 minutos a 3538 minutos; as curvas vermelhas e verde (ver setas) referem-se às amostras nas mesmas condições porém, sem ácido ascórbico que foram irradiadas por 30 minutos e 3538 minutos, respectivamente; (b) dependência da absorbância em função do tempo de tratamento das mesmas amostras utilizadas para a aquisição dos espectros em (a).

Observando-se os espectros de absorção das amostras com e sem o ácido ascórbico podemos notar que a assimetria nos espectros de absorção no início da formação das partículas é maior para as amostras sem o ácido ascórbico. Mudanças na posição espectral de NPs metálicas indicam mudanças no seu tamanho médio se admitirmos que a forma se mantém constante. Esse tipo de mudança foi observada no final do tratamento sendo o espectro da amostra sem ácido mais deslocado para o vermelho em relação a amostra com o ácido ascórbico. Já as curvas onde foram acompanhados os valores máximos de absorção em função do tempo de exposição, para amostras irradiadas com UV, não apresentaram mudanças consideráveis na velocidade

de formação das NPs e no tempo de saturação quando comparamos as duas amostras. No entanto, podemos notar a rápida formação de partículas no início do processo para os dois casos e que após 24 h o crescimento ou formação de partículas não é mais relevante. Tendo em vista que não houve grandes mudanças no processo de nucleação e crescimento das partículas na presença ou ausência de ácido ascórbico, tomando como base os estudos dos espectros de absorção em função do tempo de tratamento, bem como, a dificuldade de microtomização de um número muito excessivo de amostras, todas as análises seguintes foram feitas utilizando-se apenas a amostra sem ácido ascórbico e concentração $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L de nitrato de prata.

4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Apesar das propriedades macroscópicas do compósito obtido serem excelentes, bem como a qualidade óptica no que diz respeito à transparência e homogeneidade também serem bastante satisfatórias, quando as amostras são observadas sob a microscopia eletrônica de transmissão, podemos ver que, no início da formação (início do tratamento com UV) a distribuição de partículas no interior da matriz polimérica não é uniforme e a densidade de partículas é relativamente baixa. A Figura 4.6 mostra micrografias representativas da amostra em que a concentração de AgNO_3 era $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L variando-se o tempo de irradiação. As NPs de prata observadas nas micrografias são essencialmente esféricas, portanto a banda assimétrica larga observada nos estágios iniciais da irradiação UV não pode ser atribuída à anisotropia das partículas. O diâmetro médio das partículas para as amostras irradiadas por 15-120 minutos, é aproximadamente 9,0 nm. Igualmente observou-se que o diâmetro das partículas diminui enquanto o tempo da iluminação é aumentado nesta faixa de tempo. Partículas preparadas neste mesmo nanocompósito com longos tempos de exposição (180-790 minutos) apresentam um número maior de partículas variando entre 3,0-5,0 nm, com uma distribuição de partículas mais homogênea no interior da matriz polimérica.

Os dados a respeito dos tamanhos de partículas estão na Tabela 4.4 e a tendência observada para partículas pequenas está de acordo com deslocamento da banda de plasmon (SPR) para o azul na espectroscopia de absorção. No entanto, esta evidência sobre a diminuição de tamanhos não é suficiente para explicar a assimetria na banda de plasmon.

A porcentagem de agregação das partículas em função do tempo, e o espectro de absorção na figura 4.7, e embora a densidade de partículas de prata por corte tenha sido baixa após a microtomia, as estatísticas apresentadas na foram baseadas em 10-18 micrografias para cada amostra. Os dados das amostras irradiadas durante 15 minutos e 60 minutos foram calculados numa amostragem de 50-100 partículas. Para as amostras irradiadas durante 90 minutos a 790 minutos a estatística foi baseada na contagem de 200-300 partículas. A observação de diversas regiões diferentes das amostras irradiadas em tempos diferentes mostrou que as amostras tratadas por tempo inferiores a 120 minutos são as que apresentam maiores números de agregados. Os agregados são raros para as amostras expostas a UV por tempo superior a 200 minutos. A porcentagem de partículas agregadas na amostra em que a concentração de AgNO_3 era $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L está apresentada em função do tempo de exposição à luz UV na Figura 4.7.

Na Figura 4.6 são apresentadas duas imagens de campo claro obtidas utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão para duas amostras irradiadas a 15 minutos e 330 minutos. A concentração de nitrato de prata era $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L para as duas amostras.

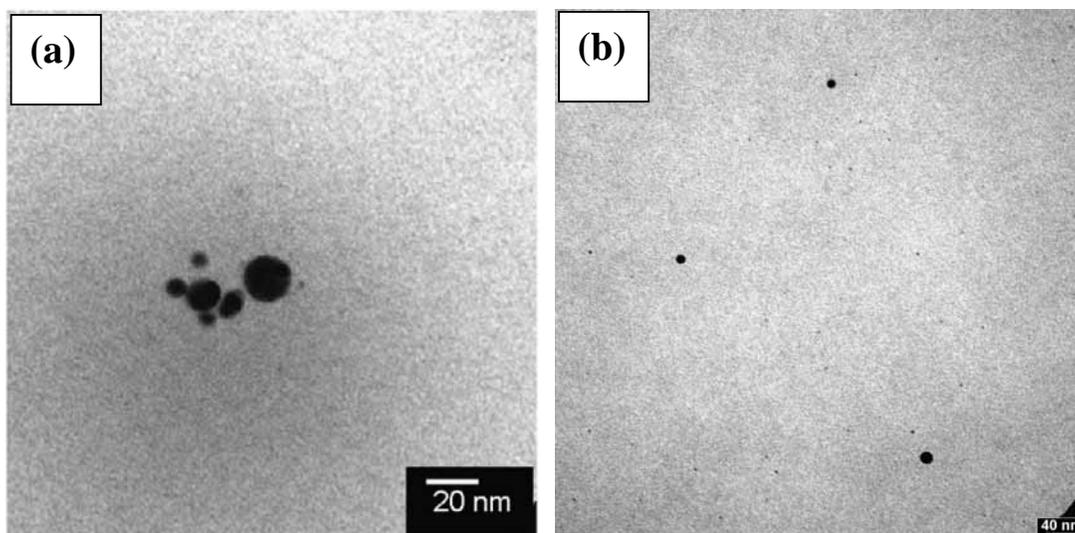


Figura 4.6. Micrografias representativas de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata crescidas no interior da matriz sólida de poli(éster-co-estireno) partindo-se da amostra de concentração $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L de nitrato de prata, submetida a irradiação UV em dois intervalos de tempo diferentes: (a) 15 minutos e (b) 330 minutos.

Após o acompanhamento do crescimento pela espectroscopia de absorção, como mostrado na Figura 3.5 (a) e (b), foram escolhidas amostras com dez diferentes tempos de tratamento com irradiação UV para microtomizar e em seguida analisar os cortes utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão. Pela contagem de partículas foi feita a estatística de diâmetro para cada amostra. Os resultados estão detalhados na Tabela 4.4. A amostra foi preparada em um tubo de ensaio e cortada em secções transversais com a forma de discos. Em seguida, foram polidas para a consequente irradiação. Sendo assim todas as amostras eram comparáveis. A concentração de nitrato de prata foi a mesma utilizada nas amostras que produziram as imagens da Figura 4.6.

Tabela 4.4. Diâmetro médio das NPs obtidas e desvio padrão em função do tempo de exposição das amostras à irradiação UV.

Tempo (minutos)	Diâmetro médio das NPs (nm)
15	9,75 ± 2,95
30	9,11 ± 3,48
60	9,14 ± 5,05
90	9,41 ± 2,20
120	9,54 ± 3,64
180	5,62 ± 3,23
230	5,99 ± 3,00
280	4,93 ± 2,70
610	4,82 ± 2,27
790	5,14 ± 3,72

Ao representarmos os dados numa curva de porcentagem de agregados em função do tempo de tratamento, mostrada na Figura 4.7 (a), nota-se claramente que a porcentagem de partículas agregadas diminui a medida que o tempo de irradiação vai aumentando, e se compararmos com os espectros de absorção apresentados na Figura 4.7 (b) isso ocorre enquanto a banda de SPR se torna mais simétrica. O efeito de aglomeração das NPs de prata e sua correspondência com o espectro de extinção foi calculado por Jensen [24] e demonstrado por Novak e por Feldheim [25], que prepararam agregados utilizando como estratégia a interligação de partículas pelo fenilacetileno. Em nosso caso temos imagens e espectros semelhantes ao modelo teórico descrito por Schatz [14] sem a necessidade de utilizar moléculas como ponte

entre as NPs já que as distâncias entre as partículas pode ser controlada unicamente mudando o tempo de exposição a luz UV.

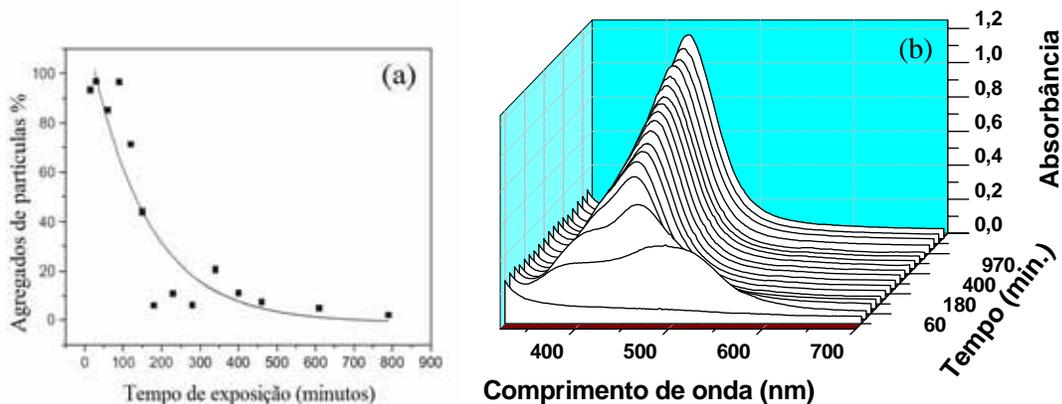


Figura 4.7. (a) Porcentagem de partículas agregadas em função do tempo da irradiação UV (b) Espectro de absorção em função do tempo de irradiação (15 min. a 3538 min.) da mesma amostra utilizada para a aquisição dos dados da figura (a). A concentração de AgNO_3 utilizada foi $1,39 \times 10^{-3}$ mol/L e espessura 1 mm.

Observando-se o gráfico da Figura 4.7 (a) que foi obtido a partir de contagens de agregados nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de cortes do polímero em vários tempos de exposição à irradiação UV, e comparando-se com os espectros de absorção das mesmas amostras na Figura 4.7 (b), podemos notar uma relação direta entre a assimetria no espectro com a existência dos agregados para uma dada amostra analisada. Podemos notar ainda que à medida que o tempo de exposição aumenta o número de agregados diminui. Os mecanismos de desagregação ainda não estão claros para este sistema.

A agregação das NPs ocorre espontaneamente e predominantemente até 120 min. A assimetria da SPR e a agregação das NPs de prata foram igualmente observadas para nanocompósitos baseados no metox-poliethileno-glicol [26], poli(vinil álcool) [27] e poli(aril éteres) onde os autores se referem especificamente à agregação dos colóides nas paredes do tubo de ensaio da reação[9].

Existem dois trabalhos onde se observa a reticulação de um polímero e o crescimento simultâneo de NPs de prata [28, 29]. No entanto até onde sabemos, este é o primeiro caso onde o polímero é reticulado e os íons de prata são reduzidos após a reticulação da matriz polimérica.

Kang et al. [30], estudaram íons de prata Ag^+ dispersos em ftalato de polietileno e formação de filmes. Eles mostraram que Ag^+ formam complexos bastante estáveis

com o grupo ftalato, os quais podem até mesmo impedir a formação de NPs de prata. Sendo assim podemos em uma primeira aproximação atribuir a estabilidade dos íons de prata frente ao processo de co-polimerização à formação de complexos entre o grupamento ftálico do pré-polímero utilizado.

4.6 Conclusões

Foram preparadas NPs de prata no interior de uma resina poli(éster-co-estireno) por um processo fotoquímico pela irradiação de luz UV [31]. No processo de copolimerização não ocorreu redução simultânea de prata iônica que foi conseguido provavelmente devido a complexação dos íons de prata com o grupo ftálico da resina. A banda de absorção devida à SPR que inicialmente se mostrava assimétrica, estreitou-se e o máximo de absorção se deslocou para o azul quando o tempo de exposição das amostras foi aumentado. Tal comportamento foi interpretado permitindo-nos assim um maior entendimento dos efeitos foto-físicos envolvidos no processo de síntese desse novo material nanoestruturado. Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as partículas formadas no início possuem uma tendência de nuclear em forma de agregadas que vai desagregando até atingir 120 minutos. Após esse tempo a ocorrência de agregados torna-se cada vez mais rara. As amostras tratadas por um tempo maior apresentam a formação de partículas isoladas para um arranjo onde as distâncias inter-partículas é mais uniforme no interior da matriz sólida. As distâncias inter-partículas, no início da formação das mesmas, e o consequente espectro de absorção assimétrico, foram comparados com um modelo teórico bastante citado na literatura [25]. Os resultados sugerem que a assimetria na banda de absorção do plasmon superficial é resultante da interação de dipolo entre as partículas no início da irradiação quando as partículas se encontram mais próximas umas das outras. Para longos tempos de irradiação elas se afastam de modo a não haver mais este tipo de interação.

4.7 Referências bibliográficas

- [1] P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13940.
- [2] M-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 293.
- [3] A. S. Korchev, M. J. Bozack, B. L. Slaten, G. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* , 126 (2004) 10.
- [4] B. Karthikeyan , J. Thomas, R. Philip, *Chem. Phys. Lett.*, 414 (2005) 346.
- [5] L. P. Naranjo, O. L. Malta, P. A. Santa Cruz, L. R. P. Kassab, C. B. de Araújo, *App. Phys. Lett.* 87 (2005) 221904.
- [6] S. Rifai, C.A. Breen, D.J. Solis, T.M. Swager, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 21.
- [7] T. C. Wang, M.F. Rubner, R. E. Cohen, *Langmuir*, 18 (2002) 3370.
- [8] W. Fritzche, H. Porwol, A. Wiegand, S. Bornmann, J.M. Kohler, *Nanostruct. Mater.*, 10 (1998) 89.
- [9] S. Porel, S. Singh, S.S. Harsha, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 9.
- [10] G. A. Gaddy, A.S. Korchev, J.L. McLain, B.L. Slaten, E.S. Steigerwalt, G. Mills, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 14850.
- [11] P. K. Khanna, N. Singh, S. Charan, V.V.V.S. Subbarao, R. Gokhale, U.P. Mulik, *Mater. Chem. Phys.*, 93 (2005) 117.
- [12] Z. Zhang, M. Han, *J. Mat. Chem.*, 13 (2003) 641.
- [13] A. S. Korchev, M. J. Bozack, B. L. Slaten G. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 10.
- [14] E. Hao and G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 357.
- [15] Y. Sun, Y. Xia, *Analyst*, 128 (2003) 686.
- [16] S. W. Kang, J. H. Kim, D. Ko, C.K. Kim, J. Won, K. Char, Y.S. Kang, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 42 (2004) 3344.
- [17] J. Solodar, J. P. Petrovich, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 395.
- [18] T. W. G. Solomons, *Química Orgânica*, Ed. LTC, 1º 1982.
- [19] S. Montserrat, *J. Therm. Analy.*, 40 (1993) 553.
- [20] V. M. Rosa, M. I. Felisberti, *Tese*, Campinas, (1999).
- [21] Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada, *Chem. Comm.*, (2003) 2376.
- [22] S. B. Liu, J. L. Liu, T. L. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53 (1994) 1165.
- [23] C. P. Hsu, L. J. Lee, *Polymer*, 34 (1993) 4496.
- [24] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, *J. Cluster Sci.*, 10 (1999) 295.

- [25] J. P. Novak, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 3979.
- [26] K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurr, *Mater. Sci. Eng. C*, 26 (2006) 87.
- [27] Z. H. Mbhele, M. G. Salemane, C. G. C. E. van Sittert, J. M. Nedeljkovic, V. Djokovic, A.S. Luyt, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 5019.
- [28] M. Rong, K. Zhang, H. Liu, H. Zeng, *Polymer*, 40 (1999) 6169.
- [29] L. Zhi, T. Zhao, Y. Yu, *Scripta Mater.*, 47 (2002) 875.
- [30] S. W. Kang, J. H. Kim, K. S. Oh, J. Won, K. Char, H.S. Kim, and Y.S. Kang, *J. Membr. Sci.*, 236 (2004) 163.
- [31] A. M. B. Silva, C. B. de Araújo, S. Santos-Silva, A. Galembeck, *J. Phys. and Chem. of Solids*, 68 (2007) 729.

Capítulo 5

Fotolitografia em 2D e 3D de nanopartículas de prata em matriz polimérica

5.1 Introdução

O desenvolvimento de métodos litográficos baseados em arranjos de NPs metálicas tem sido explorado e discutido na comunidade científica como uma nova proposta de armazenamento de dados [1]. Neste capítulo mostramos que a litografia com NPs de prata foi conseguida utilizando-se uma abordagem diferente das abordagens comumente encontradas na literatura, tais como filmes de Langmuir-Blodgett [2], litografia por AFM e interação eletrostática [3], cristal coloidal 3D assistido por litografia [4], litografia de feixe de elétrons [5] e litografia de nanoesferas [6].

No que diz respeito à busca atual por um material capaz de produzir estocagem de dados utilizando-se plasmônica, é fortemente desejável produzir uma metodologia em que estruturas tridimensionais possam ser geradas diretamente dentro de um meio auto-suportável que possa ser facilmente moldado nas formas desejadas. Os polímeros termorrígidos, tais como poliésteres, são bons candidatos como meios auto-suportados, podendo-se combinar a excelente estabilidade mecânica e química com a transparência óptica na região do visível.

Foi demonstrado no Capítulo 4 que os íons de Ag^+ podem ser adicionados a um pré-polímero não saturado líquido de poliéster-estireno, que em seguida pode polimerizar completamente resultando numa matriz sólida sem redução prévia da prata quando a polimerização é realizada no escuro. O poliéster apresenta unidades derivadas do anidrido ftálico, que é um ligante químico muito bom para íons de prata [7]. O iniciador do processo de polimerização utilizado pode atuar como agente oxidante, sendo isso complementar no processo de preparação do compósito pois, esta etapa do processo impede a formação de NPs. Após a completa cura do polímero NPs de prata podem ser subsequenteemente crescidas no interior da matriz polimérica sólida, sendo esse crescimento induzido por irradiação UV [8] ou tratamento térmico [9].

Neste capítulo demonstramos que as técnicas fotolitográficas de escrita direta com a utilização de um laser ou com uma lâmpada podem ser usadas para induzir a

formação de NPs de prata em áreas selecionadas, não somente em discos finos, mas igualmente num objeto tridimensional.

5.2 Parte experimental

Foi preparada inicialmente uma solução de AgNO_3 em metanol ($4,71 \times 10^{-2}$ mol/L). A amostra foi preparada em um tubo de vidro pela adição de 50 μL da solução de nitrato de prata a 3,75 mL do pré-polímero e mais 450 μL de metanol puro para diminuir a viscosidade do polímero. A concentração final de nitrato na matriz polimérica foi aproximadamente $5,54 \times 10^{-4}$ mol/L. Em seguida, foram adicionados 10 μL do iniciador da polimerização, o peróxido de metiletilcetona (MEKP). Este procedimento foi executado em uma sala escura usada para revelação de fotografias. Em seguida o tubo foi envolvido com papel alumínio e transportado para um forno a 40 °C e mantido sob aquecimento por 12 h [8].

A fotolitografia em duas dimensões foi conseguida pela exposição dos discos de polímero a uma lâmpada UV, sendo os discos protegidos por uma máscara que só permitia passar a luz nas posições desejadas produzindo assim a imagem. As máscaras foram previamente preparadas em uma impressora Inkjet (dpi 300), impressas em folhas para transparência. As amostras foram irradiadas em tempos diferentes a fim de se explorar as propriedades ópticas das amostras nessa primeira demonstração de estocagem de informação plasmônica. As amostras resultantes da foto-litografia em 2D são mostradas na Figura 5.1.

A litografia em 3D foi conseguida com uma montagem de lentes para moldar o feixe do laser utilizado em forma de uma parede como mostrado na figura 5.2.

5.2.1 Máscaras utilizadas para a litografia de duas dimensões (2D)

As máscaras utilizadas para a produção da litografia 2 D foram obtidas de maneira muito simples objetivando apenas a demonstração do conceito para o material estudado, sendo a resolução limitada neste caso principalmente pelas dimensões da máscara e pela fonte de iluminação que foi uma lâmpada. A resolução do material é em princípio limitada apenas pelas dimensões do feixe incidente e do tamanho das NPs crescidas.



Figura 5.1. Máscaras utilizadas na litografia 2D mostrada em duas etapas.

Embora, em princípio, seja possível escrever no polímero com linhas de partículas muito mais finas do que as linhas apresentadas nestas máscaras por problemas de difração da luz (por ter utilizado uma lâmpada) e a fonte não ser monocromática, as imagens geradas no polímero não possuem a resolução das imagens impressas nas máscaras.

5.3 Arranjo experimental para a litografia tri-dimensional (3D)

A forma alongada do feixe foi conseguida utilizando-se uma combinação de duas lentes cilíndricas com distância focal de 5 mm (L_1) e uma lente 50 mm (L_2) como mostra a figura abaixo. Na região iluminada da amostra crescem as NPs de Ag formando uma parede de partículas em toda região iluminada.

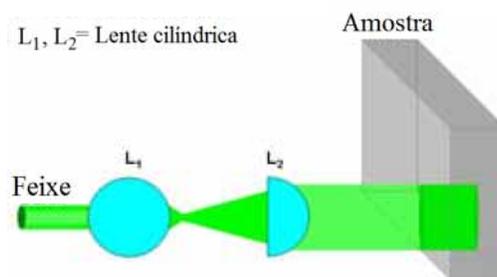


Figura 5.2. Arranjo experimental para a formação das paredes de NPs de prata em um bloco sólido de polímero.

5.4 Resultados e Discussões

A amostra da Figura 5.3 (a) foi irradiada por 24 horas através da máscara; o padrão amarelo é devido à formação de NPs de prata na área exposta. A máscara foi removida então e a amostra foi iluminada completamente por mais 40 minutos produzindo-se assim a cor avermelhada mostrada na Figura 5.3 (b). O padrão litografado resultante foi então apagado adicionando uma gota de uma solução de MEKP/pré-polímero em cada lado do disco colocado entre duas lâminas de microscópio a fim de se homogeneizar a mistura oxidante sobre as duas faces da amostra. Em seguida a amostra foi mantida por 24 horas no escuro o resultado é mostrado na Figura 5.3 (c); a reação do peróxido com a resina poliéster ao polimerizar na superfície do disco atua como uma mistura oxidante que polimeriza e se integra à amostra não deixando nenhuma evidência de mudanças na qualidade óptica do polímero ou de sua superfície servindo apenas para oxidar as NPs e, portanto converter as NPs em íons Ag^+ que poderão regenerar as NPs de Ag^0 por uma nova irradiação. Outro padrão foi escrito subsequentemente depois de repetir-se o mesmo procedimento (Figura 5.3 (d) e (e)) mudando-se apenas a máscara. A Figura 4.4 mostra os espectros de absorção das áreas selecionadas nas amostras apresentadas na Figura 5.3.

As regiões amarelas apresentam uma ressonância do plasmon (SPR) simétrica e centrada em 430 nm. Na região avermelhada a curva de absorção é mais larga e centrada em 472 nm. Este efeito foi estudado sistematicamente no Capítulo 4, em que nós atribuímos o deslocamento da banda de SPR aos processos de interação de dipolos das partículas que podem ser controladas controlando-se o tempo de irradiação UV das amostras [8].

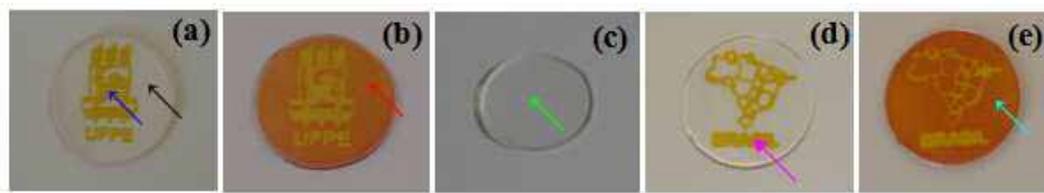


Figura 5.3. Fotolitografia em Ag^+ /polímero induzida pela exposição de UV. (a) Amostra irradiada por 24 h com a máscara; (b) 40 minutos após a remoção da máscara; (c) após ter adicionado uma gota de uma solução de MEKP/pré-polímero em cada lado da amostra; (d) e (e) um novo padrão foi escrito da mesma maneira descrita em (a) e em (b). O diâmetro do disco é 1,5 mm. As setas referem-se aos pontos em que os espectros de absorção foram adquiridos.

Os espectros de absorção para cada estágio da litografia numa mesma amostra estão apresentados abaixo, sendo as cores das curvas correspondentes as cores das setas que estão indicadas na região da amostra onde o espectro foi adquirido (Veja a Figura 5.3).

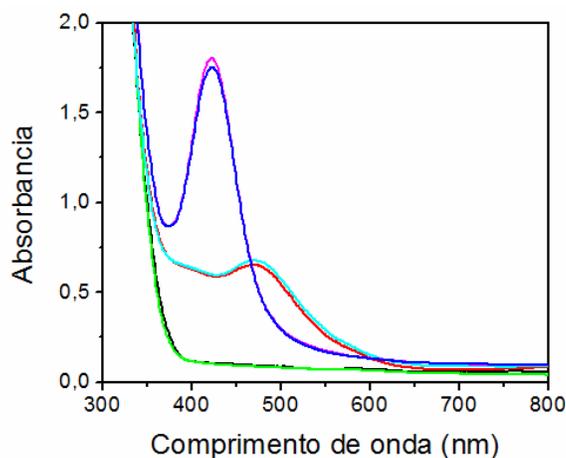


Figura 5.4 Espectro de absorção da amostra em três estágios da litografia 2D. As regiões de coloração amarela (curvas azul e rosa) foram conseguidas após 24 h de irradiação. Nas regiões avermelhadas (linhas vermelha e azul claro) a irradiação foi feita durante 40 minutos.

Para corroborar com os espectros de absorção a mesma amostra foi microtomizada nas duas regiões onde a coloração era amarelada (24 h de exposição à irradiação UV) e na região onde a coloração é avermelhada (40 minutos). As imagens adquiridas por microscopia eletrônica de transmissão são mostradas na Figura 5.5 (a) e (b).

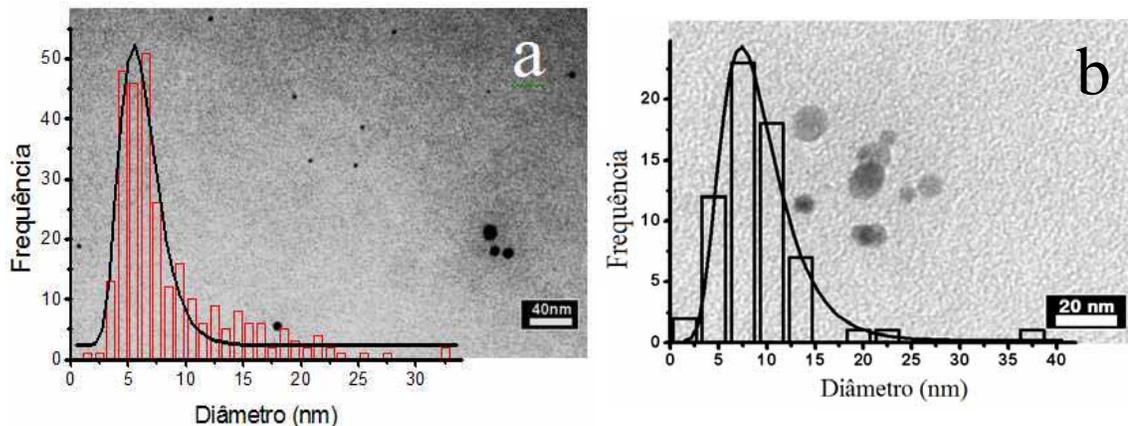


Figura 5.5. Imagens de TEM das regiões amareladas e avermelhadas da amostra que sofreu a litografia 2D e seus respectivos histogramas.

Outra configuração possível para este material é a litografia em 3D promovida por um laser como fonte de irradiação. Nós usamos um laser de Nd: YAG (532 nm, 10 Hz, 8 ns) o qual, teve seu feixe moldado utilizando-se duas lentes cilíndricas para passar

através de um bloco de Ag⁺/polímero formando paredes constituídas de NPs de prata. A definição da estrutura formada é determinada pela largura do feixe laser e das dimensões das NPs ocorridas em toda trajetória percorrida pelo laser dentro da amostra. Conseqüentemente, a litografia tridimensional direta pode ser conseguida como é demonstrado na Figura 5.6 (b): as três “paredes” fabricadas dentro da matriz polimérica foram formadas usando um arranjo de duas lentes cilíndricas onde o feixe tomou a forma das paredes que deveria desenhar. Na Figura 5.6 (c) são apresentados espectros de absorção das paredes formadas. Nestas medidas o feixe do espectrômetro passa também por uma região onde não foram crescidas NPs. Nesta região não existe a absorção devido a SPR. Entretanto o feixe passa também por uma região que possui uma parede (curva 1), duas paredes simultâneas (curva 2) e três simultâneas (curva 3).

Nota-se que a banda de absorção devida aos plasmons superficiais aumenta como era de se esperar já que com um maior número de paredes medidas implica num maior caminho óptico contendo NPs de prata.

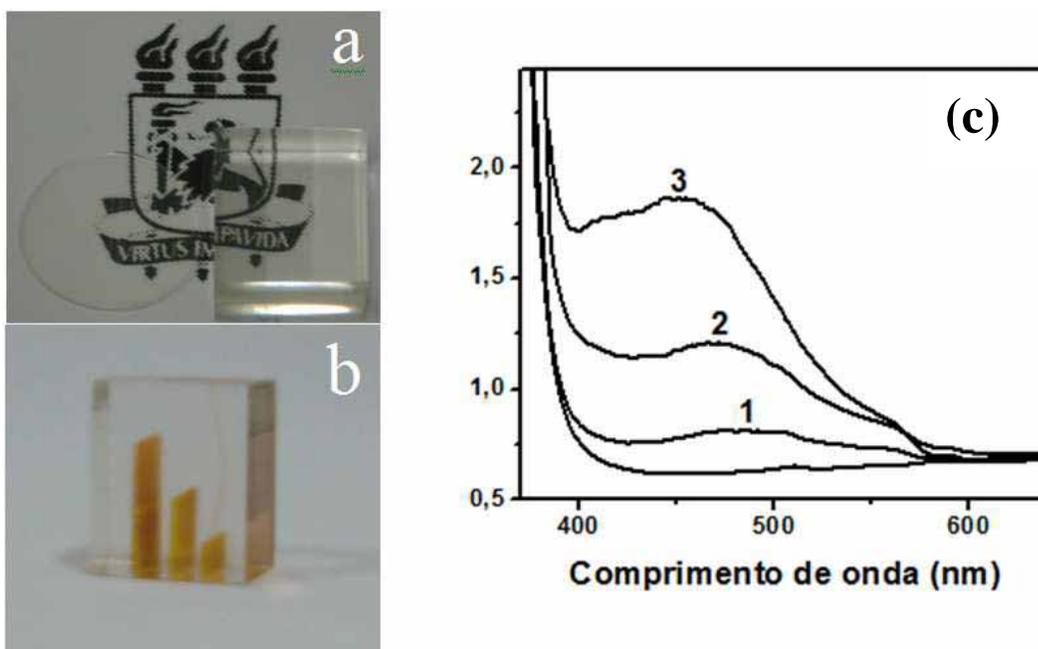


Figura 5.6. (a) Disco a esquerda e bloco a direita antes de serem utilizados no processo de litografia. (b) Fotolitografia tridimensional direta em um bloco do polímero mostrado na Figura (a) cujas dimensões são $1,6 \times 2,0 \times 1,0 \text{ cm}^3$. (c) Os espectros de absorção adquiridos ao passar o feixe do espectrômetro nas quatro posições: sem partículas, uma parede (curva 1), duas paredes (curva 2) e três paredes simultâneas (curva 3), respectivamente.

Na Figura 5.6 (a), podemos ver que a amostra utilizada é completamente transparente este fato é um forte indicativo de que não havia NPs de prata no interior da matriz antes da irradiação havendo apenas os íons de prata. Por espectroscopia de absorção notamos ainda, que as partículas crescem apenas nas regiões irradiadas, o que é bastante desejado quando se pensa em uma maneira de se guardar informação. Com este experimento fica também demonstrado que é possível crescer NPs no interior de uma matriz sólida de poliéster utilizando luz no verde (532 nm). O espectro deslocado para o vermelho indica que neste caso as partículas se encontram no estagio inicial de formação, sendo que as NPs se encontram muito próximas umas das outras, como anteriormente observado para crescimentos com uma lâmpada no UV.

5.5 Conclusões

Em conclusão, foram demonstradas a litografia 2D e a litografia 3D com irradiação direta de luz UV e verde utilizando independentemente uma lâmpada e um laser como fontes de irradiação. A configuração da litografia apresentada aqui é bastante limitada devido às condições experimentais de alinhamento do laser e às dimensões da máscara utilizada, servindo, no entanto, para a avaliação do compósito preparado e do conceito testado. Obviamente o procedimento demonstrado aqui é prontamente evolutivo para a produção de muitas unidades e para a possibilidade de se conseguir litografia em 3D em grandes volumes. Tendo em vista que o padrão impresso pode ser completamente apagado e um novo padrão pode ser escrito, propomos uma nova maneira de se guardar informação baseada na absorção de NPs de prata com um considerável número de variáveis que podem ser controladas tais como, intensidade de absorção, largura de linha e posição espectral da ressonância plasmônica. O passo seguinte é montar um experimento para tentar obter resultados semelhantes utilizando-se processos de absorção de dois fótons em 800 nm, pois assim poderemos escrever em vários planos crescendo as partículas apenas no foco do laser incidente.

5.6 Referências bibliográficas

- [1] M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka and T. Majima, *Chem. Mater.*, 20, (2008) 2060.
- [2] H. Kim, H. Shin, J. Ha, M. Lee, *J. Appl. Phys*, 102 (2007) 083505.
- [3] T. Yonezawa, T. Itoh, N. Shirahata, Y. Masuda, K. Koumoto, *Appl. Surface Sci.*, 254 (2007) 621.
- [4] Z. Sun, Y. Li, Y. Wang, X. Chen, J. Zhang, K. Zhang, Z. Wang, C. Bao, J. Zeng, B. Zhao, B. Yang, *Langmuir*, 23 (2007) 10725.
- [5] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. L. de la Chapelle, P.-M. Adam, P. Royer, *Surface Science*, 601 (2007) 5057.
- [6] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem B*, 105 (2001)5599.
- [7] S. W Kang, J. H. Kim, K. S. Oh, J. Won, K. Char, H. S. Kim,. Y. S. Kang, *J. Membr. Sci.*, 236 (2004) 163.
- [8] A. M. Brito-Silva, C. B. de Araújo, S. Santos-Silva, A. Galembeck, *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 729.
- [9] A. M. Brito-Silva, C. B de Araújo, F. A. Brayner, S. S. Santos, A. Galembeck, Edwin R. C. Milet, *Poly. Engin. and Sci.* 50 (2010) 2350.

Capítulo 6

Preparação de filmes automontados constituídos de nanopartículas metálicas

6.1 Introdução

Como destacado nos capítulos anteriores, a ressonância de plasmon superficial (SPR) é um fenômeno de interesse em larga escala científica, interligando áreas da ciência tais como: Física, Química, Biologia e Ciência dos Materiais. Recentemente os interesses neste âmbito têm se renovado com os avanços da nanofabricação de estruturas metálicas e suas possíveis caracterizações na escala nanométrica.

A ressonância de plasmon superficial (SPR) é um fenômeno amplamente explorado para monitorar mecanismos de ligação em sistemas biológicos [1]. Dentre as técnicas baseadas no efeito de SPR, a “surface-enhanced Raman scattering” (SERS) é uma das mais usadas. SERS é uma técnica que explora o aumento na intensidade do sinal Raman gerado por uma molécula ou por um grupo de moléculas próximas de uma estrutura metálica capaz de aumentar consideravelmente o campo elétrico em sua vizinhança. Esta técnica é extremamente sensível podendo possibilitar a detecção dos modos vibracionais de uma única molécula [2]. A amplificação do sinal pode ser mediada pelo efeito do plasmon superficial de nanopartículas isoladas, estruturas de partículas agregadas [3] e ainda por nanofuros produzidos em filmes finos metálicos [4]. Filmes com arranjos periódicos de nanopartículas metálicas são de bastante interesse, pois podem ser utilizados como substratos para estudos de SERS de moléculas orgânicas ou biomoléculas. Recentemente, novos métodos de preparação química de estruturas auto-montadas permitem a obtenção destes filmes de forma mais barata e prática [5, 6]. Tais métodos foram adotados neste capítulo pela execução dos seguintes passos: (a) preparação da suspensão coloidal de nanopartículas metálicas; (b) imobilização de uma superfície com moléculas que podem se ligar a partículas metálicas; (c) introdução da superfície imobilizada em contato com a suspensão coloidal. O passo seguinte será a caracterização destes filmes.

A motivação deste trabalho está diretamente relacionada com o objetivo final, que é a utilização destes filmes em estudos de física básica (óptica linear e não linear) e aplicada (SERS para a detecção de biomoléculas) que serão executadas pelo nosso grupo de pesquisa no futuro. No que se refere às possibilidades de aplicações futuras

após a preparação e a caracterização destes filmes estão as utilizações dos mesmos nas experiências de óptica do tipo: medida do índice de refração não linear (n_2) e absorção não linear (α_2), aumento do sinal de segundo harmônico gerado (SESHG) devido às moléculas adsorvidas, estudo da geração de segundo harmônico utilizando-se a técnica de espalhamento Hyper-Rayleigh em função da forma e separação das nanopartículas que constituem o filme bem como o estudo do dicroísmo destas estruturas produzidas em substratos metálicos (ouro) e não metálicos (vidro) em relação a bastões, prismas e esferas em suspensão coloidal utilizando-se um laser de pulsos ultra-rápidos.

Os experimentos neste capítulo serão apresentados na seguinte ordem (a) síntese de suspensões coloidais de ouro com dois diferentes estabilizantes e diferentes tamanhos de partículas; (b) imobilização de uma superfície de vidro; (c) imobilização de uma superfície de ouro e verificação da formação do filme de nanopartículas nestes filmes utilizando um dos colóides previamente preparados. Nosso objetivo futuro é a partir desse trabalho ser capaz de preparar filmes com diferentes tamanhos de partículas e com diferentes densidades de partículas por cm^2 .

6.2 Síntese das nanopartículas

6.2.1 Síntese das nanopartículas de ouro estabilizadas com PVP-55000.

Foi preparada inicialmente uma solução $2,25 \times 10^{-4}$ mol/L de ácido cloroaurico (HAuCl_4) em 193,8 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionada a massa de 3,425 g de poli(vinil pirrolidona) (PVP) cuja massa molar média é de 55000 g/mol como estabilizante, para atuar. A mistura foi agitada por 15 minutos. O passo seguinte foi a adição de 57 mL de uma solução de borohidreto de sódio sob agitação vigorosa. A concentração da solução de borohidreto era de $5,3 \times 10^{-3}$ mol/L. A redução dos íons de ouro pelo borohidreto de sódio ocorreu a temperatura ambiente.

O colóide inicial foi dividido em 5 partes de 50 mL. Em seguida quatro dessas partições foram aquecidas até atingir a temperatura de 80 °C. Depois de atingida a temperatura, foram adicionados os volumes de 80 μL , 160 μL , 240 μL e 320 μL de uma solução de HAuCl_4 a $2,15 \times 10^{-2}$ mol/L previamente preparada, gota a gota. A adição ocorreu sobre agitação magnética vigorosa.

6.2.2 Síntese das nanopartículas de ouro estabilizadas com citrato de sódio

Foram preparadas 5 soluções de ácido cloroaurico HAuCl_4 a 5×10^{-4} mol/L em água deionizada com volumes fixos de 63 mL cada. Em seguida as soluções foram aquecidas até atingirem a ebulição sob agitação magnética. Após a ebulição foram adicionados os volumes 7 mL, 5 mL, 4 mL, 3 mL e 2 mL de uma solução de citrato de sódio a 1% previamente preparada. O citrato de sódio atua como estabilizante, e, com o aumento da temperatura, reduz os íons de ouro em solução. As soluções foram mantidas sob estas condições por 1 h. Após 1 h as suspensões coloidais obtidas foram resfriadas a temperatura ambiente.

6.3 Imobilização das nanopartículas de ouro sobre substrato de vidro

Como substrato de vidro foram utilizadas lamínulas de vidro cortadas nas dimensões 25 mm x 8 mm x 0.2 mm. Os substratos de vidro foram limpos com uma solução de HCl e HNO_3 na proporção 3:1, respectivamente. Após a limpeza, estes substratos foram imersos em uma solução formada por 3-amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS) e tolueno 30% em volume, em um recipiente com tampa. A seguir o substrato foi fechado e mantido sob estas condições por 12 h. Decorridas as 12 h as lâminas foram lavadas com etanol 99,99% e colocadas para secar em uma estufa a 100°C por 30 min. O passo seguinte foi a imersão desses substratos em um colóide de nanopartículas de ouro previamente preparado em água e estabilizado com citrato de sódio. Este procedimento foi executado variando-se o tempo de permanência do substrato no interior do colóide. Em seguida o substrato foi lavado com um suave jato de água deionizada e secado com um jato de nitrogênio gasoso.

6.4 Imobilização das nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro

Foi utilizado um filme de ouro sobre um substrato de vidro para a imobilização deste mesmo filme. A imobilização da superfície foi conseguida pela adição de 1,3-propanoditiol em tolueno nas concentrações molares de 30 mmol/L, 50 mmol/L, 100 mmol/L e 500 mmol/L. Para cada solução foram introduzidas as lâminas de vidro com um filme de ouro na superfície; as dimensões das lâminas eram de 10 mm x 6 mm x 1 mm. Após a introdução dessas laminas em um pequeno recipiente que continha

soluções específicas, o mesmo foi fechado e mantido sob estas condições por 12 h. Decorridas as 12 h cada lâmina imobilizada foi removida da solução e lavada com bastante etanol 99,99%. Em seguida as lâminas foram secadas com um jato de nitrogênio gasoso. O passo seguinte foi introduzir as lâminas imobilizadas em um colóide de nanopartículas de ouro, previamente preparado em água e estabilizado com citrato de sódio. O filme imobilizado foi mantido no interior do colóide por 12 h sendo em seguida lavado com um suave jato de água deionizada e seca com um jato de nitrogênio gasoso.

6.5 Espectroscopia de absorção e microscopia eletrônica de transmissão das partículas de ouro estabilizadas com PVP-55000 e citrato de sódio

6.5.1 Espectroscopia de absorção das partículas de ouro estabilizadas com PVP-55000

As Figuras 6.1 (a) e 6.1 (b), mostram espectros de absorção dos colóides preparados pelos dois métodos de estabilização. Para os colóides que possuem os espectros de absorção da Figura 6.1 (a), a estabilização foi conseguida pela adição de poli(vinil-pirrolidona) (PVP) que promove uma estabilização estérica, para a obtenção de cinco tamanhos de partículas: $2,3 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$; $3,8 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$; $4,1 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$; $5,3 \text{ nm} \pm 1,1$ e $7,2 \pm 2,5$. Utilizou-se a amostra 1 como semente para o crescimento com a adição de íons de ouro em concentrações cada vez maiores como descrito no procedimento 6.2.1. No caso das partículas que possuem os espectros de absorção da Figura 6.1 (b) a estabilização foi conseguida pela adição do citrato de sódio que contribui para uma estabilização de natureza eletrostática. Para as partículas estabilizadas com o citrato de sódio a variação de tamanho foi conseguida variando-se a concentração de estabilizante com a diminuição da concentração do citrato de sódio no início da reação, como descrito no procedimento 6.2.1.

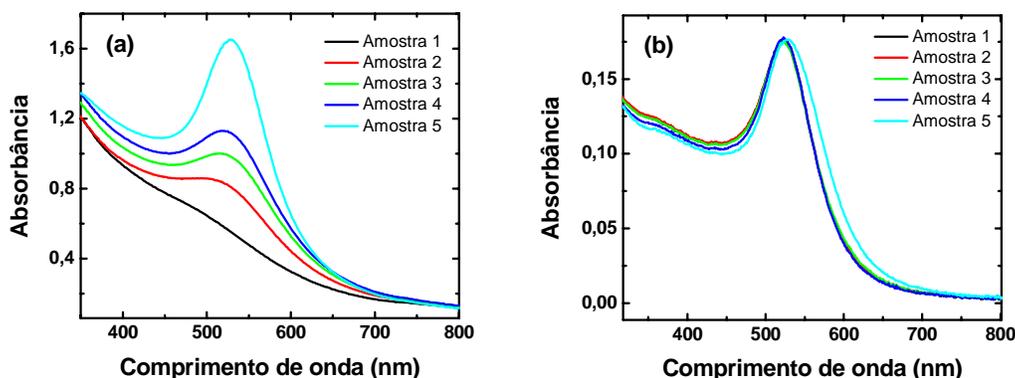
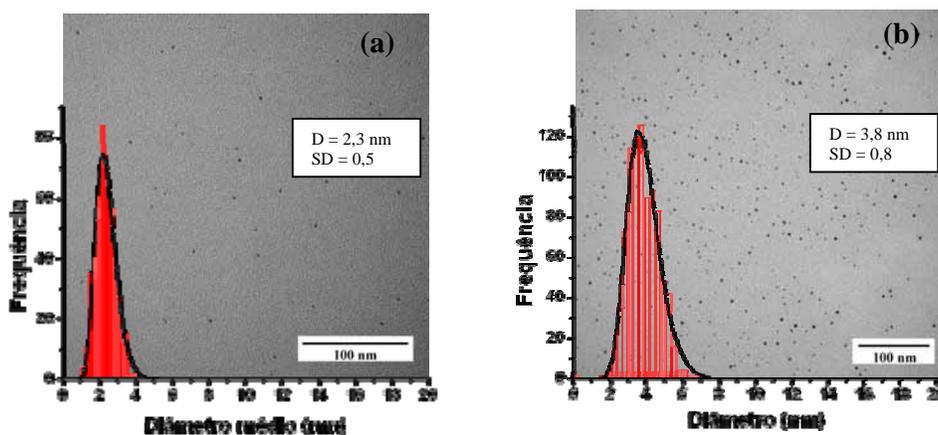


Figura 6.1 (a) espectro de absorção dos cinco colóides de nanopartículas de ouro estabilizados pelo polivinilpirrolidone (PVP); (b) espectro de absorção dos cinco colóides de nanopartículas de ouro estabilizados por citrato de sódio.

Para a amostra 1 na Figura 6.1 (a) que foi utilizada como semente para o crescimento das demais, nota-se que a absorção devido ao plasmon superficial é muito pequena mas cresce com o aumento no tamanho das nanopartículas. Já na Figura 6.1 (b) cujo crescimento não dependia de uma semente para o posterior crescimento das outras amostras os máximos de absorção para todas as amostras tiveram valores bem semelhantes ocorrendo um deslocamento observado na amostra 5 em relação às demais. Para a obtenção dos espectros de absorção das amostras na Figura 6.1 (a) foi utilizada uma cubeta de espessura igual a 10 mm e para os espectros de absorção das amostras na Figura 6.1 (b) foi utilizada uma cubeta de 1 mm.

6.5.2 microscopia eletrônica de transmissão das partículas de ouro estabilizadas com PVP-55000

A Figura 6.2 mostra a evolução do crescimento das nanopartículas de ouro pela adição de ácido cloroaurico em um colóide inicialmente preparado a temperatura ambiente que serviu como semente para o crescimento de partículas maiores. O colóide semente é mostrado na Figura 6.2 (a). O crescimento foi promovido adicionando-se 80 μL , 160 μL , 240 μL e 320 μL da solução $2,15 \times 10^{-2}$ mol/L de ácido cloroaurico a quatro frações de 50 mL do colóide semente, à temperatura de 80 °C e sob vigorosa agitação. A reação se manteve sob estas condições por 1 h no intuito de se consumir todo ácido cloroaurico adicionado. Junto com a microscopia eletrônica de transmissão foi traçado o histograma para cada imagem obtida indicando-se os diâmetros médios das nanopartículas (D) e os desvios padrões (SD).



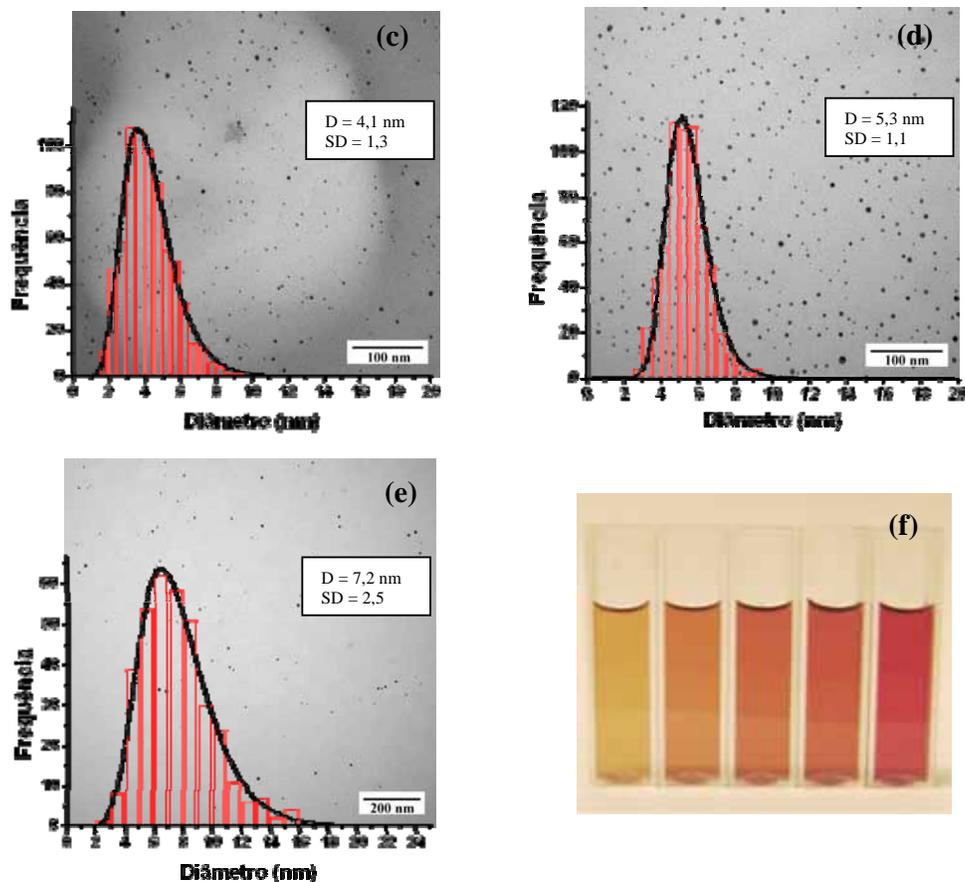


Figura. 6.2. (a)-(c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro das nanopartículas de ouro estabilizadas por PVP acompanhadas de seus respectivos histogramas, (f) fotografia dos colóides. De (a) até (e) foi variada a concentração de ácido cloroaurico pela adição de 80 μ L, 160 μ L, 240 μ L e 320 μ L da solução $2,15 \times 10^{-2}$ mol/L.

A fotografia dos colóides preparados pelo método de estabilização com PVP e crescimento a partir de partículas sementes, na Figura 6.2 (f), ilustra a mudança de coloração em função do tamanho das nanopartículas obtidas bem como a estabilidade do colóide produzido, já que o colóide permanece com este aspecto por até um mês após sua síntese.

6.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão das partículas de ouro estabilizadas com citrato de sódio

Na Figura 6.3 (a)-(e) podemos ver como as partículas de ouro crescem com a diminuição da concentração do estabilizante. Para estas amostras o crescimento das nanopartículas foi conseguido se diminuindo a concentração de citrato de sódio que foi

o estabilizante utilizado na preparação das amostras. Todas as amostras foram preparadas seguindo-se o método de redução e estabilização por citrato de sódio sendo a concentração dos íons de ouro mantida constante. A variação da concentração do estabilizante (citrato de sódio) foi procedida no início da reação. Junto com a microscopia eletrônica de transmissão foi traçado o histograma para cada imagem obtida seguido dos diâmetros médios das nanopartículas (D_M) e dos desvios padrões (SD).

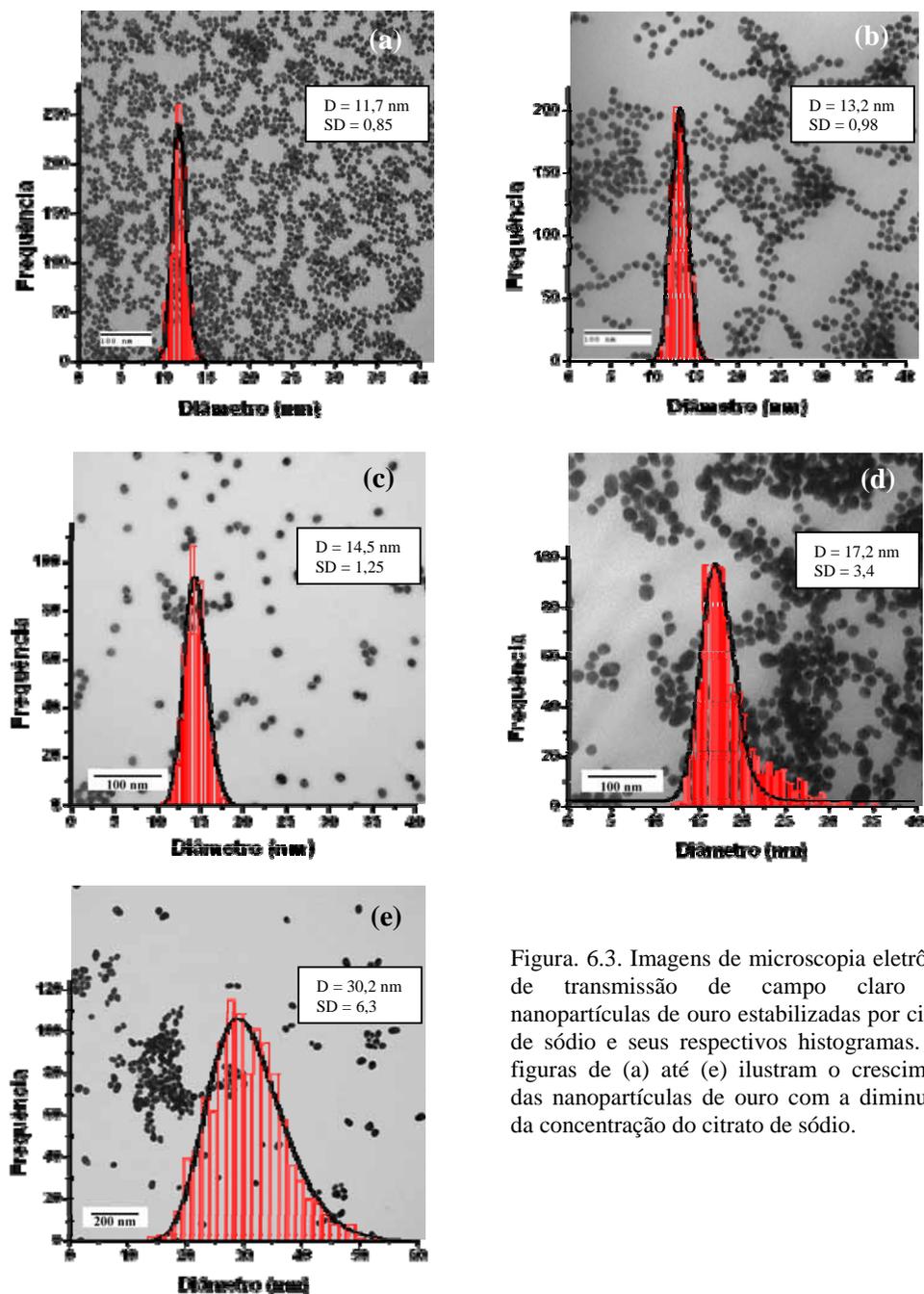


Figura. 6.3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro das nanopartículas de ouro estabilizadas por citrato de sódio e seus respectivos histogramas. As figuras de (a) até (e) ilustram o crescimento das nanopartículas de ouro com a diminuição da concentração do citrato de sódio.

O colóide estabilizado com citrato de sódio, cujo diâmetro médio foi de 17,2 nm e desvio padrão (SD) igual a 3,4 nm foi escolhido para dar início a formação dos filmes formados por nanopartículas de ouro.

6.6 Espectro de absorção dos filmes formados por partículas de ouro anexadas a superfície de vidro imobilizada com APTMS

Após a preparação dos vários substratos de vidro imobilizados com APTMS, alguns destes substratos foram imersos no colóide escolhido. Decorridos certos intervalos de tempo os substratos eram retirados e lavados com água deionizada sendo em seguida colocados em uma cubeta com água destilada na posição vertical. A seguir foram feitos espectros de absorção para a observação da dinâmica de anexação das partículas sobre o substrato de vidro em função do tempo de imersão no colóide. A Figura 5.4 (a) mostra um gráfico do espectro de absorção dos filmes formados no substrato de vidro em função do tempo de exposição do substrato no colóide de ouro. A primeira medida foi feita após 0,5 h de exposição e a última após 82 h.

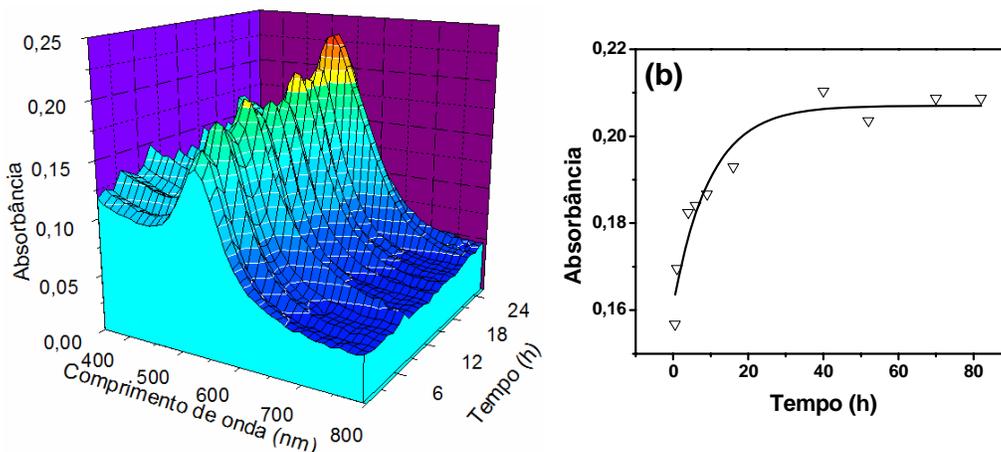


Figura 6.4. (a) Espectro de absorção dos filmes formados nos substratos de vidro em função do tempo de imersão do substrato no colóide de nanopartículas de ouro. (b) máxima absorbância em função do tempo.

Dependendo da dinâmica de formação dos filmes podem-se obter filmes com uma monocamada homogeneamente distribuída ou filmes de agregados, sendo estes dois casos distinguíveis observando-se o perfil de absorção óptica. Para os filmes não agregados o perfil de absorção dos filmes se assemelha ao colóide de ouro que é uma banda estreita centrada em torno de 530 nm. Para os filmes de nanopartículas de ouro agregadas a banda de absorção se apresenta bem mais larga, deslocada para o vermelho

e podendo também aumentar os valores da linha base. Para observar se os filmes produzidos eram de boa qualidade, ou seja, sem agregados, foi montada a Figura 6.4 (b) que também mostra a variação da absorção em função do tempo de exposição do filme ao colóide de ouro, evidenciando a imobilização das nanopartículas no substrato e posterior saturação do substrato pelas partículas de ouro após um tempo de aproximadamente 70 horas.

6.7 Microscopia de força atômica de filme formado por nanopartículas de ouro sobre substrato de vidro

Com base no fato de que 24 h pode ser considerado o tempo de saturação de anexação de partículas e que neste caso podemos ter uma mono camada bem formada sem existência de agregados, que era um dos objetivos desse trabalho, uma amostra, foi preparada com este tempo de imersão e escolhida para se fazer a imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM). A Figura 6.5 foi obtida no modo de não contato varrendo-se 200 nm por 200nm.

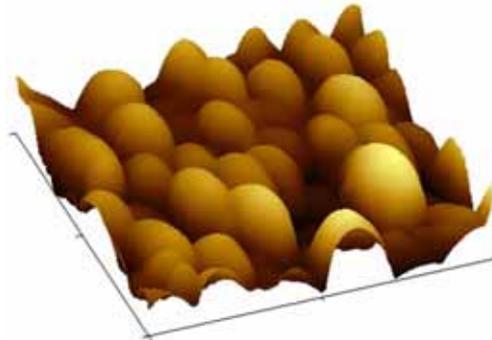


Figura 6.5. Imagem de microscopia de força atômica de um filme de nanopartículas sobre um substrato de vidro cujo tempo de imersão do substrato no colóide de ouro foi de 24horas. O quadrante analisado foi de 200 x 200 nm.

Podemos ver claramente a formação do filme de nanopartículas de ouro sobre o substrato de vidro. A microscopia de força atômica mostra um numero grande de partículas na área varrida, no entanto a imagem nas condições em que foi adquirida não apresenta uma boa resolução quando se deseja medir o espaçamento entre as partículas para o filme aqui analisado.

6.8 Sensibilidades do filme formado por nanopartículas em meios distintos

Devido à existência do plasmon superficial nos filmes formados por nanopartículas de ouro sobre um substrato de vidro, o mesmo pode ser utilizado como um sensor químico ou biológico. Para verificar a possibilidade de tal aplicação foram obtidos espectros de absorção de um filme em três meios distintos: ar, água e acetona. Após a formação do filme de partículas na superfície de vidro a observação da mudança no plasmon pode ser conseguida imergindo-se o filme em uma cubeta com o líquido em questão e adquirir um espectro de absorção. A Figura 6.6 mostrada abaixo é formada pela sobreposição dos espectros obtidos para os três meios, e foram adquiridos utilizando-se uma cubeta cujo espessura era de 10 mm. Para a medida a cubeta continha um dos líquidos e o filme dentro da cubeta em uma posição vertical.

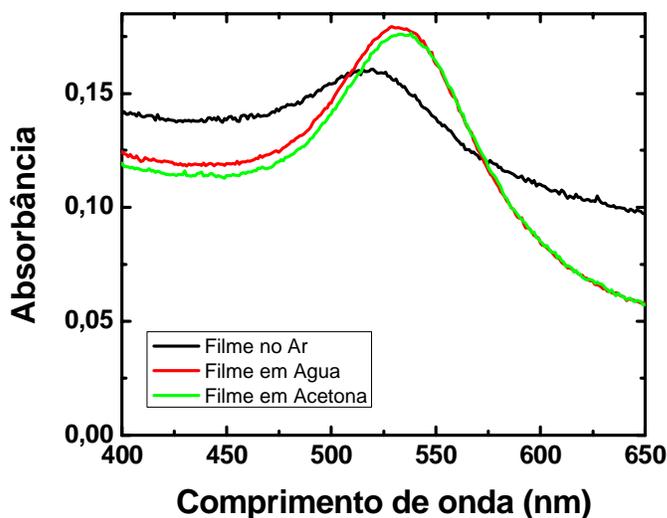


Figura 6.6. Espectro de absorção de um filme formado por nanopartículas de ouro sobre um substrato de vidro, no ar, em água e em acetona.

Podemos observar que houve uma mudança considerável no máximo de absorção do filme quando o mesmo se encontrava no ar em relação ao mesmo filme imerso nos dois solventes, podemos observar também uma mudança na posição espectral para os três meios em questão. Os meios foram escolhidos de modo que, os índices de refração fossem distintos, e nesse caso crescente do ar para a acetona (ar 1,004; água 1,330 e acetona 1,357) já que sabemos que a posição espectral do plasmon depende do índice de refração onde as partículas se encontram. O deslocamento é maior

para o vermelho à medida que cresce o índice de refração, este comportamento também é observado.

6.9 Microscopia eletrônica de varredura dos filmes formados por nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro

O colóide estabilizado com citrato de sódio, cujo diâmetro médio foi de 17,2 nm e desvio padrão (SD) igual a 3,4 nm foi o colóide escolhido para dar início a formação dos filmes formados por nanopartículas de ouro sobre o filme de ouro. Foram utilizadas diferentes concentrações de 1,3-propanedithiol para a imobilização da superfície de ouro.

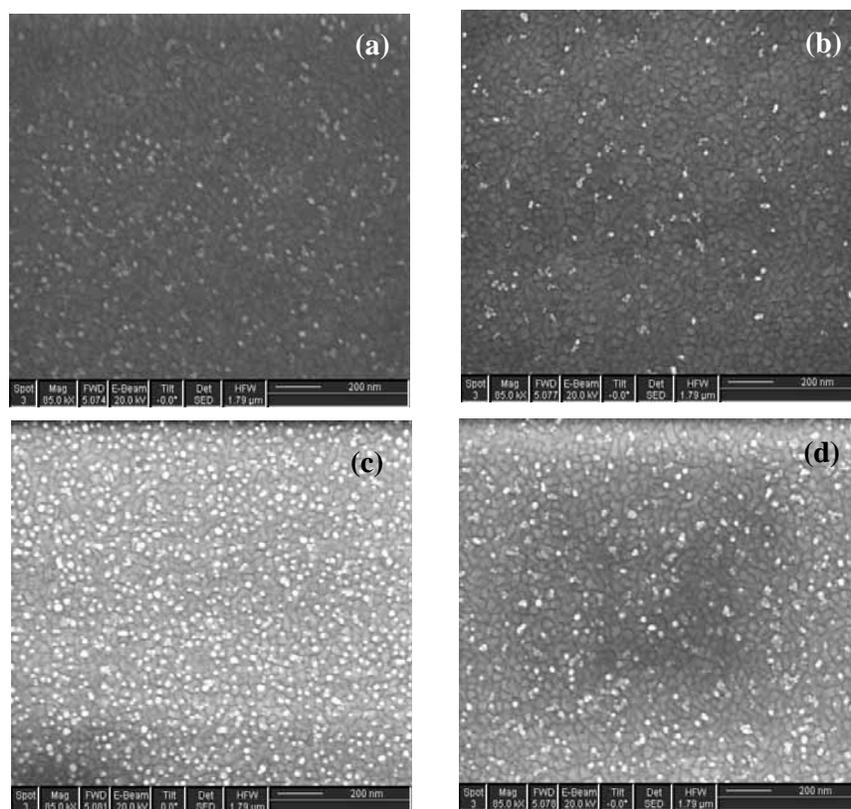


Figura 6.7. Microscopia eletrônica de varredura para os filmes de nanopartículas de ouro sobre filme de ouro com diferentes concentrações de 1,3-propanedithiol. A concentração de 1,3-propanedithiol aumenta de (a) para (d).

As concentrações de 1,3-propanedithiol nas amostras das figuras 5.7 (a), (b), (c) e (d) foram 30 mmol/L, 50 mmol/L, 100 mmol/L e 500 mmol/L, respectivamente. Após a imobilização dos filmes de ouro os mesmos foram introduzidos e mantidos no interior de colóides de ouro por 12 h. O colóide de ouro utilizado para as quatro concentrações foi o mesmo.

As imagens de microscopia de varredura foram obtidas com aumento de 85000x no modo de alta resolução. As imagens mostram as partículas e também a rugosidade do substrato de ouro. Sendo as partículas destacadas em branco e o substrato em cinza.

6.10 Microscopia de força atômica do filme mais homogêneo formado por nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro

Após a obtenção das imagens utilizando-se microscopia eletrônica de varredura para quatro filmes de partículas cujos, substratos foram imobilizados com diferentes concentrações de 1,3-propanedithiol, nota-se que o filme formado mais homogêneo foi o da amostra em que a concentração de 1,3-propanedithiol era de 100 mmol/L. Sendo assim esta amostra foi escolhida para a obtenção de uma imagem formada por microscopia de força atômica para corroborar com a imagem de microscopia eletrônica de varredura. A imagem foi obtida utilizando-se o modo não contato e fazendo-se uma varredura em uma área de $1 \mu \times 1 \mu$ (Figura 6.8).

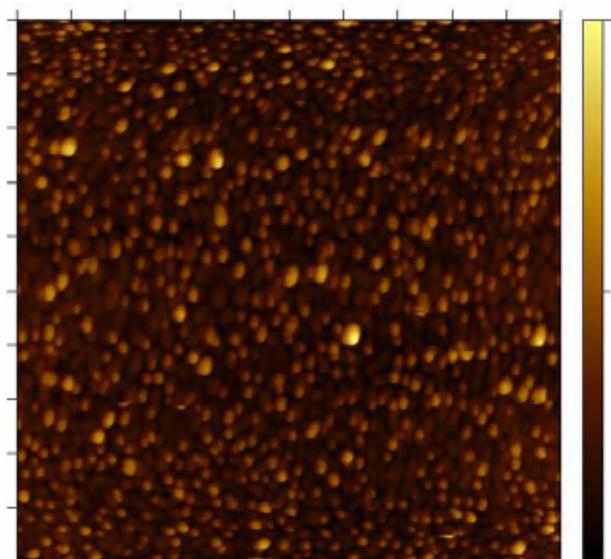


Figura 6.8. Imagem de microscopia de força atômica do filme formado sobre o substrato de ouro. A concentração de 1,3-propanedithiol utilizada no processo de imobilização foi de 100 mmol/L.

Embora a imagem obtida apresente uma distorção na parte superior e inferior (artefato da medida) é possível notar claramente a formação de uma monocamada de nanopartículas de ouro para a concentração de 1,3-propanedithiol utilizada. Nota-se também a estrutura da rugosidade do substrato de ouro.

6.11 Microscopia de varredura por tunelamento do filme mais homogêneo formado por nanopartículas de ouro sobre substrato de ouro

A mesma amostra utilizada para a obtenção da imagem de força atômica foi utilizada para a obtenção de uma imagem de tunelamento. A imagem foi obtida varrendo-se uma área de $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$ com uma tensão aplicada de 0,1 V, corrente de 0,09 nA e frequência de varredura de 100 Hz no modo de baixa resolução. O gráfico mostrado na Figura 6.9 (b) foi gerado utilizando-se os pontos de varredura conscientes com a posição marcada pela linha preta na Figura 6.9 (a), esse gráfico mostra como varia a altura Z após a varredura apresentando três partículas de 15 nm em altura.

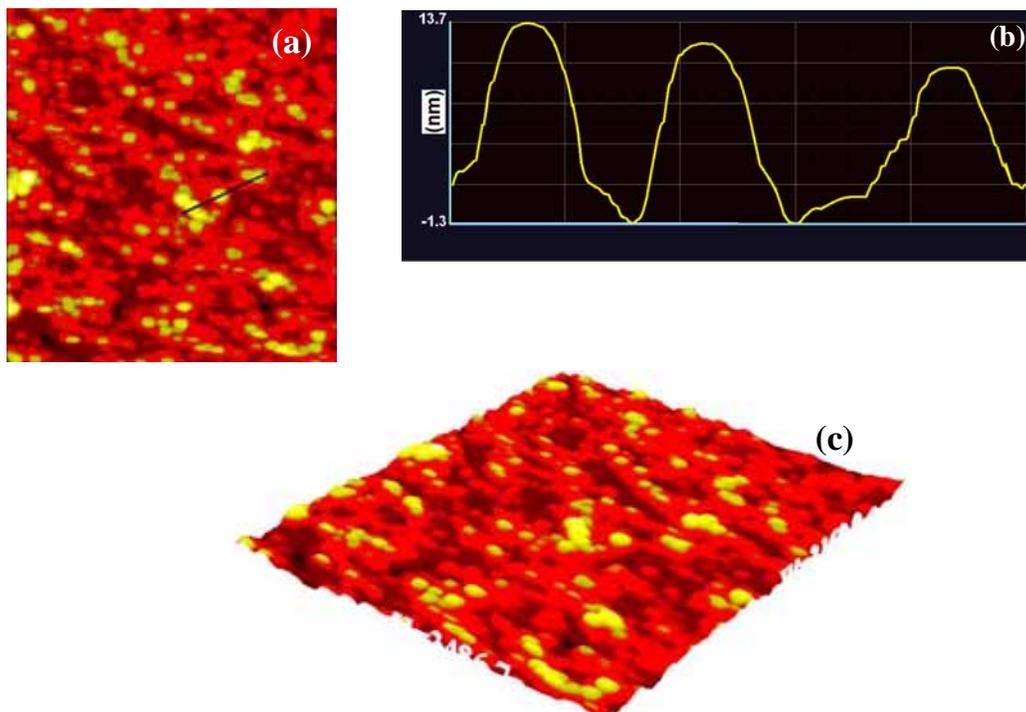


Figura 6.9. (a) Imagem em 2D de um filme de nanopartículas; (b) variação da altura para três partículas visualizadas em (a) sob a linha preta; (c) visão 3D da mesma imagem.

Na Figura 6.9 (c) temos uma visão 3D partindo-se da mesma varredura. Tanto na Figura 6.9 (a) quanto na 6.9 (c) o amarelo representa a parte mais alta da varredura e o vermelho escuro a parte mais baixa da varredura. É possível ver com bastante definição a rugosidade do substrato de ouro que apresenta uma profundidade entre 2 nm e 4 nm.

6.12 Resultados e discussões

As amostras preparadas por crescimento a partir de uma amostra semente apresentam certa dificuldade de se obter tamanhos superiores aos mostrados aqui. O método utilizado para a preparação de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos utilizando-se o PVP como estabilizante, concentração constante e partindo-se de uma semente para a obtenção de partículas maiores, demonstrou ser uma boa estratégia para obtenção de nanopartículas de ouro de forma esférica com diâmetros entre 2 e 10 nm.. O desvio padrão cresce linearmente em função do aumento das nanopartículas. No caso do método utilizado para a preparação de nanopartículas com diferentes tamanhos utilizando-se o citrato de sódio como estabilizante, o crescimento das partículas induzido pela variação da concentração do citrato de sódio no meio reacional apresenta uma faixa de tamanhos bem diferente sendo possível a obtenção de colóides com tamanho médio que varia de 11,7 nm a 30,2 nm com uma boa dispersão em diâmetro. A absorvância dessas amostras não apresenta variações consideráveis sendo, entretanto observado uma pequena variação na posição espectral. O desvio padrão cresce linearmente para estes colóides, semelhantemente aos colóides estabilizados com PVP, como está mostrado abaixo na Figura 6.10.

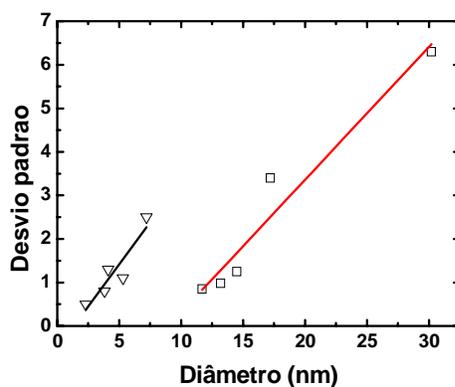


Figura 6.10. Variação do desvio padrão em função do diâmetro médio de partículas. Os triângulos foram os pontos obtidos a partir dos colóides estabilizados com PVP e os quadrados foram obtidos a partir dos colóides estabilizados com citrato de sódio.

No entanto, quando a estabilização é feita com citrato, observa-se a maior variedade de possibilidades para estudos relacionados com a dependência do tamanho e o plasmon superficial. Esta é uma característica muito importante para os estudos posteriores e sendo assim, um dos colóides de ouro estabilizado com citrato foi escolhido para a formação dos filmes.

Os filmes de nanopartículas de ouro, formados sobre substrato de vidro, são bastante desejados, pois, é simples a caracterização previa no que diz respeito a homogeneidade e tempo de saturação de formação dos filmes apenas adquirindo-se o espectro de absorção da amostra. No entanto para estas amostras a única maneira de se obter imagens das nanopartículas sobre o substrato é a microscopia de força atômica que, para casos onde é desejado se conhecer as distâncias entre as partículas, que se encontram bem próxima umas as outras (2 a 10 nm), esta microscopia não tem resolução suficiente. Já no caso das amostras preparadas sobre substrato de ouro não foi possível se adquirir os espectros de absorção do filme formado pelas nanopartículas de ouro, porém, para este tipo de amostra a variedade de possibilidades de aquisição de imagens é muito maior já que o substrato é condutor. Neste caso foram adquiridas imagens de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia de varredura por tunelamento. A microscopia eletrônica de varredura no modo de alta resolução dos filmes formados por nanopartículas de ouro em substrato de ouro são mostradas nas Figuras 6.7 (a)-(d) onde observa-se que com o aumento da concentração de 1,3-propanedithiol no processo de imobilização o filme torna-se cada vez mais controlado no que diz respeito a homogeneidade do filme de nanopartículas de ouro. Porém, para concentrações muito altas de 1,3-propanedithiol como na da Figura 6.7 (d) cuja concentração de 1,3-propanedithiol foi de 0,5 mol/L, estes valores produzem perda na homogeneidade do filme formado, bem como, a indução de agregação. O filme melhor formado foi conseguido, quando a concentração de 1,3-propanedithiol utilizada na imobilização era de 0,1 mol/L.

Embora as imagens de tunelamento nesses filmes tenham sido obtidas no modo de baixa resolução, utilizando-se este tipo de microscopia é possível medir com grande precisão distâncias de 1 nm entre duas partículas. A microscopia de tunelamento mostrou que estes filmes de ouro apresentam grande rugosidade, o que dificulta a imobilização homogênea do substrato. Ou seja embora os resultados para os filmes de ouro estejam muito bons, podem ficar ainda melhores se utilizarmos um substrato de ouro orientado.

6.13 Conclusões e perspectivas

A fase de preparação e caracterização de colóides e filmes constituídos de uma monocamada de nanopartículas de ouro foi muito satisfatória, já que foi possível preparar nanopartículas de ouro com dez tamanhos distintos. O estudo da imobilização dos substratos de ouro com o 1,3-propanedithiol permitiu a obtenção de substratos de alta qualidade para a anexação de nanopartículas de ouro para os fins desejados, que é a formação de filmes de nanopartículas de ouro com controle na disposição espacial das partículas. Devido à limitação de tempo, só foi possível testar um tamanho de partícula nesse substrato imobilizado. Embora tenha sido conseguida a obtenção de substratos de ouro de muito boa qualidade, a microscopia de tunelamento sugere que este ainda não é o substrato perfeito, pois, são reveladas muitas imperfeições na superfície do substrato de ouro. O passo seguinte será a utilização de substratos de superfície extremamente lisas tais como ouro orientado e silício dopado para a preparação de filmes.

6.14 Referências bibliográficas

- [1] J. Homola S. S. Yee; G. Gauglitz, *Sens. Actuators B*, 54 (1999) 3-15
- [2] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2957.
- [3] W. Kim, V. P. Safonov, V. M. Shalaev, R. L. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4811.
- [4] A. G. Brolo, E. Arctander, R. Gordon, B. Leathem, K. L. Kavanagh, *Nano. Lett.* 4 (2004) 2015.
- [5] M. Fan, A. G. Brolo, *Chem. Phys. Chem.* 9 (2008) 1899.
- [6] M. Fan, A. G. Brolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 7381.

Artigos publicados pelo autor no período do doutorado

1. E. L. Falcão-Filho, R. Barbosa-Silva, R. G. Sobral-Filho, Galembeck, A., ARAÚJO, Cid B de, **A. M. Brito-Silva**. 2010. High - Order Nonlinearity of Silica - Gold Nanoshells in Chloroform at 1560 nm In *Optics Express*.
2. **A. M. Brito-Silva**, Gómez, Luiz A., de Araújo, Cid B., GALEMBECK, André. 2010. Laser Ablated Silver Nanoparticles with Nearly the Same Size in Different Carrier Media In *Journal of Nanomaterials*, v.2010, 1-8
3. **A. M. Brito-Silva**, Galembeck, André, GOMES, Anderson S. L., Jesus-Silva, Alcenisio J., ARAÚJO, Cid B. de. 2010. *Random laser action in dye solutions containing Stöber silica nanoparticles*, in *Journal of Applied Physics.*, v.108, 033508
4. **A. M. Brito-Silva**, de Araújo, Cid B., Brayner, Fábio A., Santos, Sergio S., GALEMBECK, André, Milet, Edwin R.C.. 2010. *Silver nanoparticles formation within unsaturated polyester/styrene resins induced by UV irradiation and thermal treatment*, in *Polymer Engineering and Science.*, v68, 729-733
5. Rodriguez, Ernesto V., ARAÚJO, Cid B. de, **A. M. Brito-Silva**, Ivanenko, V.I., Lipovskii, A.A.. 2009. Hyper-Rayleigh scattering from BaTiO₃ and PbTiO₃ nanocrystals In *Chemical Physics Letters*. , v.467, 335-338
6. Gómez, L.A., de Araújo, C.B., **A. M. Brito-Silva**, Galembeck, A. 2008. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles In *Applied Physics. B, Lasers and Optics*. , v.92, 61-66
7. Marcelo O. Rodrigues, Nivan B. da Costa Júnior, Carlos A. de Simone, Adriano A. S. Araújo, **A. M. Brito-Silva**, Filipe A. Almeida Paz, Maria E. de Mesquita, Severino A. Júnior, Ricardo O. Freire. 2008. Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDP A)(H₂O)₂]-4H₂O In *The journal of physical chemistry B*. , v.112, 1-9
8. GÓMEZ, Luis Arturo, **A. M. Brito-Silva**, GALEMBECK, André, ARAÚJO, Cid B. de. 2007. Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles In *Journal of the Optical Society of America. B, Optical physics*. , v.24, 2136-2140
9. MATOS, Christiano J. S. de, MENEZES, Leonardo de S., **A. M. Brito-Silva**, GAMEZ, M. A. Martinez, GOMES, Anderson S. L., ARAÚJO, Cid B. de. 2007. Random Fiber Laser In *Physical Review Letters*. , v.99, 153903-1-153903-4
10. **A. M. Brito-Silva**, ARAÚJO, Cid B. de, GALEMBECK, André. 2007. Silver nanoparticle in situ growth within crosslinked poly(ester-co-styrene) induced by UV irradiation: aggregation control with exposure time In *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. , v.68, 729-733