

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA



Tesina de Licenciatura

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Oro

Qca. María Angela Alvarez Manso

Director: Prof. Dr. Mariano Hernán Fonticelli

Supervisor de actividades experimentales: Lic. Julio César Azcárate

Marzo de 2013

A la memoria de mi padre

..... a mi madre.

Índice

1	Introducción	4
2	Métodos y Técnicas empleadas	6
2.1	Principios Básicos de la Espectroscopias de Fotoelectrones Generados por Rayos X– XPS6	
2.2	Aspectos Generales de la Síntesis de Nanopartículas.....	12
2.2.1	Síntesis de NPs estabilizadas y reducidas con citrato	13
2.2.2	Síntesis de Nanopartículas de Au estabilizadas por Trihidroximetilen Fosfina	14
2.2.3	Síntesis monofásica de nanopartículas de oro estabilizadas con tioles.....	14
2.2.4	Síntesis bifásica de nanopartículas de oro estabilizadas con tioles	15
2.3	Técnicas para la determinación de tamaños de nanopartículas.....	16
2.4	Trabajo Experimental	18
2.4.1	Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con citrato	18
2.4.2	Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas por alcanotioles	18
2.4.3	Síntesis de nanopartículas de oro protegidas por bromuro de tetraoctilamonio. ...	19
2.4.4	Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con hidroximetilen fosfina.	19
2.4.5	Reacciones de intercambio de ligandos	20
3	Resultados y Discusión	20
3.1	Caracterización de Nanopartículas	20
3.1.1	Análisis general de un XPS de baja resolución	20
3.1.2	Análisis de espectros XPS de alta resolución	22
3.1.3	Ajuste de espectros de alta resolución: análisis de componentes	24
4	Comentarios Finales y Conclusión.....	27
5	Referencias.....	28
6	Agradecimientos	30

1 Introducción

Las nanopartículas metálicas protegidas por especies derivadas de los tioles se encuentran entre los materiales más estudiados en el campo de la nanociencia y nanotecnología (N&N). Esto se debe a que representan un sistema modelo en estudios básicos y a las numerosas aplicaciones en las que se las utiliza[1]. Éstas son muy variadas y van desde la medicina hasta la catálisis.

El uso de tioles como agentes protectores de nanopartículas metálicas y semiconductoras permite conferir a estos materiales considerable estabilidad. A diferencia de las especies que se adsorben débilmente, como el caso de los aniones citrato en las nanopartículas preparadas por el método de Turkevich[2], los tioles se unen covalentemente a los metales como el Au. La formación del enlace entre los tioles y el Au implica, además, la pérdida del H del grupo mercaptano.



donde Au* representa un sitio de adsorción del metal. Al igual que en sustratos planos, la adsorción de tioles sobre nanopartículas metálicas puede dar lugar a monocapas autoorganizadas. En estos sistemas, los adsorbatos forman arreglos ordenados, gracias a las interacciones específicas con los sustratos y a las fuerzas de interacción intermoleculares. Respecto de la unión entre Au y S, ésta suele describirse considerando que el S forma un tiolato de Au.

Durante la síntesis de nanopartículas metálicas en solución, la adición de un reductor provoca la formación de núcleos metálicos y su crecimiento. En presencia de tioles el crecimiento de estos núcleos se verá condicionado por la adsorción de las especies orgánicas. Además, una vez alcanzado un alto cubrimiento de tioles, se impedirá el posterior crecimiento de las partículas, obteniéndose nanopartículas estabilizadas estéricamente por los tiolatos. Esta descripción es satisfactoria para la formación de partículas de Au protegidas por alcanotiolatos. Sin embargo, en muchos casos la naturaleza del metal o del tiol conduce a situaciones alejadas de la descrita. En el caso de nanopartículas de Pd, se ha encontrado que se forman pequeñas cantidades de sulfuros, como consecuencia de la interacción de tioles con el metal [3]. Este hecho no resulta extraño, dadas las conocidas propiedades catalíticas del Pd, el que es capaz de inducir la ruptura del enlace C-S. Sin embargo, se ha encontrado la presencia de sulfuro adsorbido como consecuencia de la adsorción de algunos tioles, incluso en el caso de superficies de Au masivo[4].

De lo anterior, resulta evidente la necesidad de estudiar y comprender bajo qué condiciones puede ocurrir la ruptura de los enlaces C-S, lo que determinaría la estabilidad de los agentes protectores. Además del interés desde el punto de vista fundamental, profundizar los conocimientos en este aspecto permitiría rediseñar las estrategias de preparación de nanopartículas, para obtener productos de manera más reproducible y con las propiedades deseadas. La espectroscopia de fotoelectrones generados mediante rayos X (XPS) es una técnica utilizada para el estudio de superficies, que provee información cualitativa sobre la naturaleza

química de las especies superficiales. Más aun, permite en muchos casos cuantificar la abundancia de estas especies.

A pesar de las numerosas aplicaciones y potenciales usos de las nanopartículas metálicas[5], [6], se desconocen importantes aspectos sobre sus propiedades y por ello siguen siendo motivo de relevantes investigaciones[7]. De particular interés es la estabilidad de las nanopartículas en ambientes en los que puedan producirse procesos de oxidación y reducción. La posibilidad de encontrar un sistema estable de nanopartículas está determinada por su estabilidad termodinámica, medida por el potencial reversible de electrodo, cuándo éstas estén dispersas en soluciones electrolíticas, y por la velocidad de los posibles procesos de disolución. Si los agentes protectores de las nanopartículas bloquean eficientemente su superficie, es posible encontrar sistemas termodinámicamente inestables que no sufren modificaciones por largos períodos de tiempo. La composición química y estructura superficial determinarán, entonces, cuáles procesos pueden ocurrir con velocidades apreciables. Éstos determinarán la estabilidad de las nanopartículas en ambientes en los que puedan ocurrir reacciones con transferencia de carga.

En este contexto, con el fin de estudiar la estabilidad de las nanopartículas, es necesario conocer la composición y estructura superficial de las mismas como paso previo a los estudios electroquímicos. En este trabajo, se avanzó sobre la comprensión de estos aspectos. Para ello, se prepararon y caracterizaron nanopartículas de Au. Se utilizaron técnicas de purificación y caracterización (espectroscopia XPS) que permitieron obtener los materiales deseados y conocer mejor sus propiedades. El conocimiento adquirido y entrenamiento logrado durante el desarrollo de este trabajo permitirían realizar progresos futuros en el estudio de propiedades electroquímicas de nanopartículas metálicas. En particular, los efectos de tamaño y los agentes protectores sobre su estabilidad.

2 Métodos y Técnicas empleadas

2.1 Principios Básicos de la Espectroscopias de Fotoelectrones Generados por Rayos X – XPS

La principal técnica de caracterización utilizada en este trabajo fue la espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X (XPS). Las medidas fueron realizadas en el INIFTA y en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. Este es uno de los métodos más utilizados en estudio de superficies, pues permite realizar un análisis cuali-cuantitativo de la muestra y determinar el estado de oxidación de las especies presentes. Es posible detectar cualquier elemento de la tabla periódica (excepto H y He). La utilización de rayos X (RX) posibilita la identificación de las especies presentes debido a que interacciona con electrones que ocupan orbitales internos, los cuales mantienen (a diferencia de los electrones de valencia) su carácter atómico a pesar de formar parte de una molécula o coloide. En XPS pueden analizarse muestras gaseosas, líquidas y sólidas. Sólo de estas últimas puede obtenerse información de la superficie. Mediante un adecuado *set up* experimental es posible la obtención de perfiles de profundidad de pocos nanómetros en forma no destructiva; y destructivos (cañón de Argón), para profundidades de algunos cientos de nanómetros. Si el material presenta un film delgado en su superficie, es posible determinar su espesor, la uniformidad del espesor y uniformidad química del film.

La técnica se fundamenta en el efecto fotoeléctrico, el cual fue descubierto en 1887 por H. Hertz y fue explicado por A. Einstein en 1905, por el que le otorgaron el premio Nobel de Física en 1921. Sin embargo, no fue hasta la década del '60 que comenzara a desarrollarse su aplicación como técnica analítica, que le valiera a K. M. B. Siegbahn el premio Nobel (1981) por su desarrollo. En éste fenómeno, la absorción de fotones por parte de un material produce la emisión de electrones que son seleccionados en función de su energía cinética por el analizador y contabilizados por el detector de espectrómetro. Si la energía $h\nu$ de la radiación electromagnética incidente es mayor que la energía de enlace del electrón, entonces existe una probabilidad finita de que éste (fotoelectrón) sea eyectado con una energía cinética E_k :

$$E_k = h\nu - E_B^F - \phi_s \quad 2.1$$

donde ϕ_m es la función trabajo del material irradiado con RX, y E_B^F es la energía de enlace referida al nivel de Fermi (*binding energy*).

La detección de la energía cinética de los fotoelectrones es algo más compleja que lo indicado por la ecuación 2.1. Los fotoelectrones producidos llegan al analizador, donde se registra una energía cinética experimental E_k' . Como la muestra sólida se encuentra conectada eléctricamente al espectrómetro (véase **Figura 1**), los potenciales químicos de sus electrones o sus niveles de Fermi (E_F), se igualan. La función trabajo de un sólido se define como la energía de separación entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi. En un caso como el de la Figura 1, los respectivos niveles de vacío pueden no ser iguales. Por lo tanto, un fotoelectrón que sale de la muestra al llegar al

espectrómetro sufre los efectos de un potencial de aceleración o retardo que es igual a $\phi_s - \phi_{spect}$, donde ϕ_s es la función trabajo de la muestra y ϕ_{spect} la del espectrómetro. Consecuentemente la energía cinética del fotoelectrón que se medirá será diferente a su energía cinética en la superficie de la muestra, disparidad que debe ser tenida en cuenta al calcular la energía de enlace. Si llamamos E_k a la energía cinética del fotoelectrón en la superficie de la muestra (ecuación 2.1) y E'_k a la energía cinética del fotoelectrón dentro del espectrómetro, obtenemos:

$$E_k = E'_k + \phi_{spect} - \phi_s \quad 2.2$$

Reemplazando esta ecuación en la anterior, es posible determinar las energías de enlace en un sólido metálico respecto a los niveles de Fermi del espectrómetro y de la muestra, que son equivalentes:

$$h\nu = E_B^F + E'_k + \phi_{spect} \quad 2.3$$

donde el superíndice F indica que la energía de enlace se mide referida al nivel de Fermi. Es decir:

$$E_B^V = E_B^F + \phi_s \quad 2.4$$

La ecuación 2.4 nos da el potencial de ionización del electrón. Las energías de enlace informadas en este trabajo corresponden a E_B^F .

En una experiencia de XPS se emplea radiación electromagnética de una energía $h\nu$ correspondiente a la región del espectro de RX de baja energía (200-2000eV, denominados RX “blandos”). Se habla de espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta (*ultraviolet photoelectron spectroscopy*, UPS) cuando se usa radiación entre 10 y 45 eV, generándose fotoelectrones provenientes de la capa de valencia. En XPS un fotón es absorbido por un átomo o molécula conduciendo, en general, a la ionización de niveles internos del átomo. Así, para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos. A su vez se observan cambios alrededor de los valores de energía de dichos picos característicos para un elemento dado, debido a cambios en su estado de oxidación, tipo y número de enlaces de dicho átomo en un compuesto determinado, la electronegatividad de los ligandos, etc. Esta variación origina un desplazamiento del pico correspondiente de fotoemisión, conocido como corrimiento o desplazamiento químico (*Chemical Shift*). Estos desplazamientos son un ejemplo de uno de los factores que afectan el estado de carga del átomo antes de que sea ionizado desde un nivel interno, dichos efectos se denominan de estado inicial. De forma general se puede afirmar que la energía de enlace de un electrón en un orbital de un átomo aumenta conforme el estado de oxidación aumenta, aunque hay excepciones a esta regla [8]. La capacidad de medir los desplazamientos químicos mencionados es lo que convierte a la XPS en una herramienta tan poderosa.

Dado que al emitirse un fotoelectrón se genera un hueco en una capa interna de un átomo, un electrón de un nivel superior puede decaer a ese hueco para minimizar la energía del sistema (véase **Figura 2**) mediante un mecanismo de relajación radiativa. Esta diferencia de energía puede originar la eyección de un segundo electrón del material. Este electrón se lo denomina electrón

auger, en honor a Pierre Auger quien explico el fenómeno. Otro posible mecanismo de relajación es la emisión de rayos X de fluorescencia.

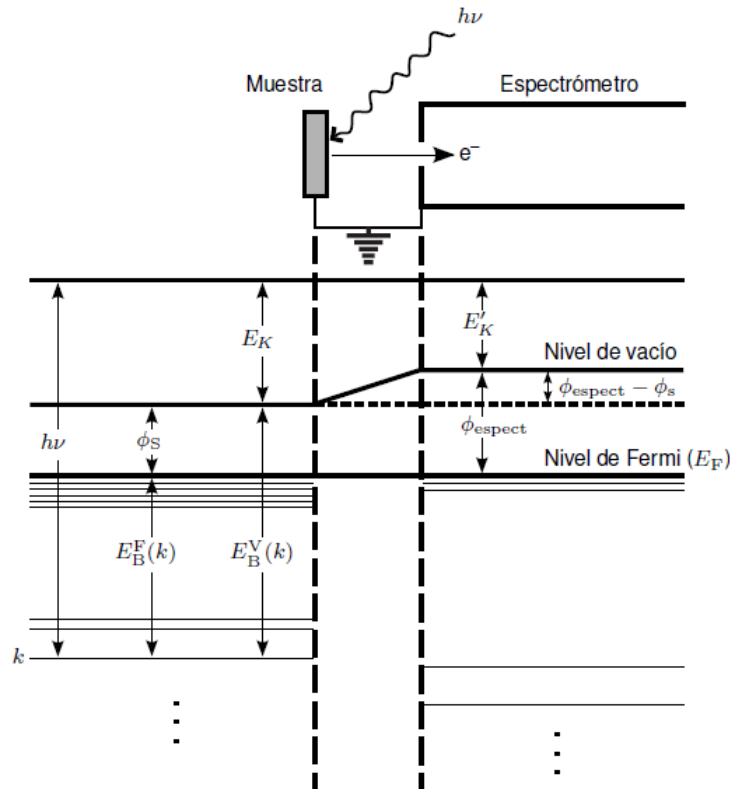


Figura 1: Diagrama de niveles de energía de una muestra metálica en equilibrio eléctrico con un espectrómetro. Los niveles electrónicos en la cercanía del nivel de Fermi (E_F) representan la porción llena de la banda de valencia en la muestra y el espectrómetro. Los niveles más profundos son los niveles internos. Un diagrama similar es aplicable a muestras semiconductoras o aislantes, con la única diferencia que E_F se ubica entre la porción llena de la banda de valencia y la banda de conducción vacía. Adaptado de ref [9].

La nomenclatura utilizada en XPS se basa en la designación del nivel electrónico desde donde es eyectado el fotoelectrón a través de la denominada notación química o espectroscópica. En esta los fotoelectrones observados son descritos por medio de sus números cuánticos mediante el esquema nl_j , donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico que describe el momento angular del electrón y puede tomar valores 0, 1, 2, 3 ... que respectivamente son asociados con las letras s, p, d, f, \dots . Finalmente el número cuántico j describe el acoplamiento del momento angular orbital y del momento angular de spin para cada electrón tomando valores $|l + s|$ y $|l - s|$. Así los picos en XPS derivados de electrones que provienen de orbitales cuyos números cuánticos de momento angular son mayores a cero, se desdoblan en picos. Por ejemplo, Au $4f$ en $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, Au $5p$ en $5p_{3/2}$ y $5p_{1/2}$, etc. La separación entre las componentes de un doblete dependen de la magnitud del acoplamiento spin órbita (véase pág. 328 en [10]). La

interacción spin orbita es un efecto relativista, y se deduce correctamente empleando el tratamiento relativista de Dirac del electrón (véase pág. 327 de la ref [10]). Por otro lado, la nomenclatura empleada para los electrones auger se conoce como notación de rayos X. En ésta, cada fotoelectrón auger es denotado por un conjunto de tres letras, en la que cada una se corresponde con el número cuántico principal de los electrones involucrados en el tránsito. La primera letra indica el nivel electrónico donde se genera el hueco debido a la eyección del fotoelectrón primario, la segunda indica el nivel de procedencia del electrón que relaja el sistema, y la tercera el nivel desde donde se genera el electrón auger (véase **Figura 2**). La energía cinética de los electrones auger no depende de la energía de la radiación incidente, pues la energía que provoca la emisión del electrón secundario es propia del sistema.

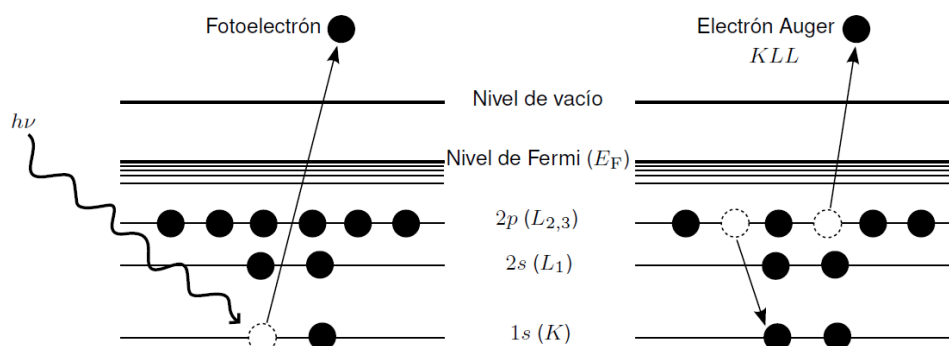


Figura 2: Esquema del proceso de fotoemisión y emisión auger. Al generar un fotoelectrón se genera un hueco que puede ser llenado por un electrón de un nivel superior, lo que provoca la emisión de un segundo electrón llamado auger.

Los componentes básicos de un equipamiento para XPS son:

- a) Cámara de ultra alto vacío (*ultra-high vacuum*, UHV) y sistema de vacío
- b) Manipulador y portamuestra
- c) Fuente de radiación primaria
- d) Analizador de electrones
- e) Sistema de procesamiento de datos

La cámara de ultra alto vacío alberga la muestra y opera a una presión entre 10^{-8} y 10^{-9} mbar, evitando que una cantidad significativa de contaminantes en la fase gaseosa se adsorban sobre la superficie en estudio¹. Además se maximiza la cantidad de electrones eyectados que alcanzan el detector. Para alcanzar estas presiones se utilizan bombas turbo moleculares, alcanzándose el

¹ Según la teoría cinética de los gases la frecuencia de llegada a una superficie de N moléculas cm^{-2} con peso molecular M a la temperatura T y a la presión p viene dada por: $N=2.89 \times 10^{22} p (MT)^{1/2}$ [moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]. Por lo tanto, a una presión de 10^{-6} mbar, la frecuencia de llegada de moléculas de nitrógeno a $T=298$ K sería 3×10^{14} [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]. Un metal tiene aproximadamente 10^{15} átomos cm^{-2} en una monocapa, de modo que, suponiendo que la probabilidad de que una molécula quede adsorbida al llegar a la superficie sea la unidad, se tardan 3 segundos en formar una monocapa de nitrógeno sobre el metal. En cambio, a presiones del orden de 10^{-9} mbar, una monocapa tarda en formarse varias horas.

prevacío (10^{-3} mbar) mediante bombas mecánicas². También se utilizan bombas iónicas y muy poco frecuentemente bombas difusoras[11]. Es interesante mencionar que la introducción de la muestra se realiza a través de una precámara en la cual se realiza el vacío antes de transferirla a la cámara principal. Previamente, la muestra se monta sobre un portamuestra el cual deberá estar conectado a tierra para que la misma no adquiera una carga neta positiva, lo que generaría variaciones en las energías registradas de los electrones eyectados. Si la muestra se carga, los electrones se eyectan y llegan al espectrómetro con una energía cinética menor, lo que se interpreta como una mayor energía de enlace. Esto genera un error por exceso. Para evitar esto las muestras deben tener un buen contacto eléctrico y en este trabajo fueron colocadas sobre un soporte de acero inoxidable. Otro dispositivo para evitar el efecto de carga consiste en un cañón de electrones que bombardea la muestra simultáneamente durante el análisis y compensa el exceso de carga positiva. Si bien se usa, la dosificación de electrones puede alterar los desplazamientos químicos si no se opera correctamente y para ser breves constituye una práctica de índole artesanal. La cámara cuenta con ventanas que permiten visualizar y posicionar la muestra con la ayuda de un manipulador, permitiendo variar su orientación en el espacio, y así maximizar la señal que llega al detector. También, modificando el ángulo de la muestra respecto del eje del analizador se puede obtener información del espesor de las sobrecapas existentes. Este análisis está limitado a ciertos espesores (del orden de 20 a 30 capas atómicas), pues para cada sistema los electrones eyectados desde el material tienen una longitud de atenuación que depende tanto de su origen como del material de la sobrecapa.

Las fuentes de R X utilizadas en este trabajo son de dos tipos: (a) tradicionales. Ánodos de Mg o Al (véase **Figura 3**) con energías filtradas en la emisión $K\alpha$ con máximos de energías a 1253,6 y 1486,6 eV respectivamente; (b) radiación de luz sincrotrón que abarca un rango de 5 – 5000eV que se caracteriza por ser muy intensa y necesitar un sistema óptico que permita seleccionar la energía del haz monocromático. La línea SGM utilizada (*Spherical Grating Monochromator beamline*) del LNLS cuenta con un sistema de monocromatización constituido por espejos esféricos con rejillas que permite seleccionar radiación en el rango de energía de 250 a 1000 eV y cuenta con una resolución de $E/\Delta E = 1000$.

La emisión de rayos X desde una fuente tradicional se logra mediante el bombardeo de electrones de alta energía del ánodo de Al o Mg proveniente de una fuente termoiónica. La eficiencia de este tipo de fuentes depende de la energía de los electrones de bombardeo y de la regulación de la temperatura del ánodo. La elección de este tipo de fuente se realiza considerando la relación de compromiso entre la monocromaticidad e intensidad de la emisión.

² La presión alcanzada por las bombas mecánicas conectadas en serie con la bomba turbomolecular permite aumentar el recorrido libre medio de las partículas del gas en la cámara, hasta valores mayores o iguales a las dimensiones de los álabes de la turbina. De esta manera es factible el bombeo molecular por el cambio en la dirección del momento de las partículas que llegan a los álabes.

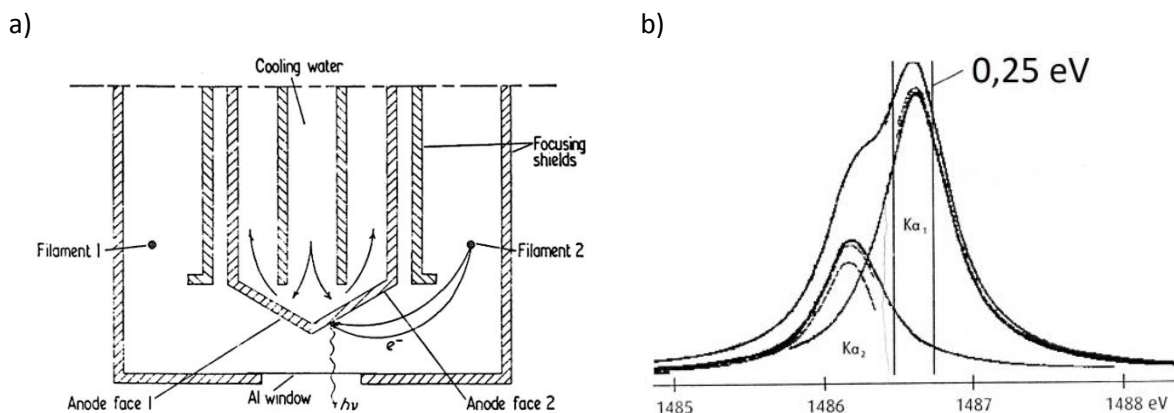


Figura 3: a) esquema de una fuente rayos X de ánodo dual. El ánodo cónico tiene dos caras sobre las cuales se ha depositado un film de Mg y Al respectivamente. Cada cara del ánodo tiene su propio filamento semi-circular. Los electrones son acelerados a través de un potencial de 15kV hacia la cara del ánodo cercana a él. Se puede cambiar de un ánodo a otro sin interrumpir el vacío. b) espectro de emisión de una fuente de Al.

En la fuente de luz sincrotrón, la emisión de radiación es generada por el movimiento de electrones acelerados a velocidades relativistas por el efecto de un campo magnético. Existen básicamente tres dispositivos para generar radiación en un sincrotrón: *bending magnets*, *undulators* y *wigglers*. En las medidas realizadas en este trabajo se utilizó radiación generada por *bending magnets*, que provocan una trayectoria curva en los electrones generándose un cono de radiación estrecho en dirección tangencial a la trayectoria de los electrones. La posibilidad de seleccionar la energía del haz incidente permite variar la penetración sobre la muestra, facilitando el análisis de su composición en función de la profundidad de escape de los electrones en el material.

La información registrada en un espectro de XP es la intensidad (medida cuentas o cuentas por segundo) de los fotoelectrones en función de la energía de enlace. Es importante señalar que las intensidades de los picos de los diferentes niveles energéticos no son iguales debido a que la probabilidad de fotoeyección no es la misma para cada nivel (llamada sección eficaz de fotoionización: σ o parámetro de Scofield). Para la adquisición de los espectros se utiliza un analizador hemiesférico concéntrico (*Concentric Hemispherical Analyser*, CHA, véase pág. 75 de ref. [12]) que registra la intensidad de fotoelectrones eyectados en función de su energía cinética. Ésta se vincula con la energía de enlace por la ecuación 2.3. El analizador consta de dos electrodos hemiesféricos entre los cuales se aplica una diferencia de potencial variable que defleca los electrones según su energía cinética permitiendo que sólo contribuyan a la señal aquellos que cumplan:

$$E_k = e\Delta V \left(\frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right) \quad 2.5$$

Donde R_1 y R_2 son el radio externo e interno del analizador respectivamente y ΔV es la diferencia de potencial entre los electrodos. El sistema de detección de los electrones está basado en la ganancia producida por multiplicadores de electrones, llamados *channeltrons*. Las paredes

internas de los *channeltrons* están recubiertas con un material que al ser golpeado por un electrón, que supera cierta energía cinética umbral, emite múltiples electrones secundarios. Éstos son acelerados en el tubo del detector por la aplicación de una diferencia de potencial, dando lugar a más colisiones y provocando un efecto cascada. La ganancia de un *channeltron* depende de la diferencia de potencial entre sus extremos. Existe un valor de potencial a partir del cual la eficiencia de detección es máxima y se hace independiente del potencial aplicado. Debido a que la sensibilidad en el conteo de electrones depende de la energía cinética con que estos alcanzan los *channeltrons*, el analizador realiza una corrección mediante los denominados factores de transmisión. En las medidas realizadas tanto en INIFTA como en LNLS se operaron los equipos en modo de transmisión fija del analizador (*fixed analyser transmission, FAT*). Otro parámetro instrumental importante es la energía de paso (Epass). Este valor controla el ancho de la distribución de energías que llegan al detector generando un aumento en la resolución, pero en detrimento del número de cuentas registradas conforme disminuye la Epass.

En las mediciones realizadas en el INIFTA se utilizó una fuente de Mg K α (RX 50, Specs GmbH) y un analizador hemiesférico (PHOIBOS 100, Specs GmbH). Se trabajó con un nivel de vacío entre 10^{-9} a 10^{-10} mbar. El ángulo entre el haz de RX y el analizador fue de 54° 44", denominado ángulo mágico. Entre los parámetros para cuantificar una relación atómica ya mencionamos al factor de Scofield y al de transmisión del analizador, también existe el parámetro de anisotropía:

$$L=1+ \beta/2(3/2 (\text{sen } \gamma)^2 -1) \quad 2.6$$

L representa la probabilidad de expulsión de fotoelectrones en la dirección del analizador, donde β es una constante que depende del nivel electrónico dado y γ es el ángulo formado por la radiación incidente y la óptica electrónica del analizador. De modo que $\gamma=54,7^\circ$ hace que $L=1$. En la práctica todos esos factores se acumulan en el factor de sensibilidad relativa (*relative sensitivity factor, RSF*). Se realizó la calibración de la escala de energía usando como patrones las líneas fotoelectrónicas $4f_{7/2}$ del Au ($E_B^{Au}=84.00\text{eV}$) y $2p_{3/2}$ del Cu ($E_B^{Cu} = 932.67\text{eV}$).

Las mediciones realizadas con luz sincrotrón fueron a 250 y 500 eV, con un nivel de vacío en la cámara de 10^{-8} mbar. En el arreglo experimental de la línea SGM, el haz de RX se encuentra a 90° respecto del analizador hemiesférico (PHOIBOS 150, Specs GmbH). La calibración se realizó con una monocapa autoensamblada (*self-assembled monolayer, SAM*) de dodecanotiol sobre Au(111) ya que este material forma una monocapa estable y reproducible, con líneas fotoelectrónicas dentro de la región de energías exploradas.

2.2 Aspectos Generales de la Síntesis de Nanopartículas

De manera general, los métodos de preparación de nanopartículas utilizados en este trabajo involucran un precursor metálico en solución, el que es reducido en presencia de un agente protector. Este último condiciona el crecimiento de los núcleos metálicos y estabiliza las NPs.

Esquemáticamente:

Precursor Metálico + Reductor + Agente protector → NPs

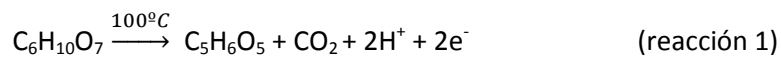
La relación entre el número de átomos presentes en el núcleo metálico y moléculas de agente protector, depende del tamaño y forma de las NPs. Puesto que la formación de nanopartículas ocurre en condiciones alejadas del equilibrio, se obtiene un sistema coloidal polidisperso en tamaño y forma. Sin embargo, esta clase de sistemas puede ser descrito mediante propiedades que resultan de promediar las magnitudes correspondientes a las nanopartículas individuales. Asimismo, algunas de las propiedades determinadas a través de medidas macroscópicas, corresponden a promedios sobre un gran número de partículas.

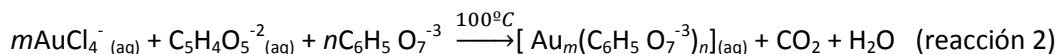
A partir de diferentes técnicas[13] es posible determinar el diámetro promedio y su dispersión (véase 2.3). El tamaño de las NPs y su dispersión dependen principalmente de las condiciones de reacción: relación molar (RM) entre metal y el agente protector, la naturaleza del reductor, del modo de estabilización del agente protector (repulsión electrostática, enlace covalente, formación de micelas), fuerza iónica del medio, el *pH* y la temperatura a la que ocurre reacción.

Así, un precursor metálico en presencia de un agente reductor fuerte da lugar a la formación de muchos núcleos, generando gran área superficial. Si además se usa un agente protector fuerte (que se une covalentemente a los átomos metálicos), se obtendrán NPs pequeñas y con baja polidispersidad [14]. En cambio, si se emplea un agente protector débil, se obtendrá una muestra de mayor polidispersidad y con NPs menos estables[15]. En el caso en que el reductor sea débil (con un menor potencial de reducción, o que el fenómeno de nucleación esté gobernado por la cinética de reducción del metal), tendrá lugar la formación de pocos núcleos, seguida de un crecimiento lento dando lugar a NPs grandes y polidispersas[2], [16]. Esta polidispersidad puede minimizarse con el tiempo a través del fenómeno conocido como maduración (*ripening*) de Ostwald[17], [18].

2.2.1 Síntesis de NPs estabilizadas y reducidas con citrato

Los coloides acuosos estables de oro metálico se conocen desde la época de M. Faraday [19], pero fue Turkevich quien en 1951 [2] desarrolló el método de obtención de NPs de oro estabilizadas con citrato, permitiendo controlar el tamaño medio de las partículas modificando las condiciones de síntesis. El citrato es un reductor débil y un agente protector que se liga débilmente a metales como el Au, estabilizando electrostáticamente los núcleos metálicos de las partículas. La especie que reduce el Au(III) es el 3-oxo-1,5-pentanodioato ($C_5H_4O_5^{-2}$), generado *in situ* como producto de la oxidación del citrato en presencia de oxígeno[20] a 100°C. En el método tradicional el citrato es agregado a una solución de HAuCl₄ en ebullición, generando NPs de aproximadamente 20 nm [2]. Invertiendo el orden de agregado se obtienen NPs con menor polidispersidad, de tamaños entre 5 y 10nm si la relación Au(III):citrato es mayor a 1:5 [21].

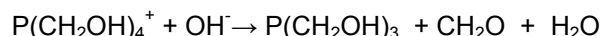




También se mostró que la velocidad de reducción para el ácido tetracloaúrico es máxima a pH=5. Sin embargo, en esta condición la estabilidad del coloide se ve fuertemente disminuida[21].

2.2.2 Síntesis de Nanopartículas de Au estabilizadas por Trihidroximetilen Fosfina

En este método, desarrollado por Duff y colaboradores[22], se emplea como reactivo reductor y estabilizante al cloruro de tetrakis(hidroximetilen) fosfonio (THPC, $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{Cl}$), en medio acuoso alcalino a temperatura ambiente. La especie reductora es el formaldehído generado *in situ* a partir de la hidrólisis básica del THPC:



La reacción para la formación de las NPs es:



El diámetro promedio de las NPs es de 1-2nm y son de color marrón[22].

Dado que el agente protector está débilmente ligado a la superficie de oro, estas NP no son estables por largos periodos de tiempo, y muestran un aumento constante de su tamaño. Esto se evidencia en el cambio de color de la dispersión (marrón \rightarrow rojo \rightarrow violeta \rightarrow azul) luego de varios días de “envejecimiento”. De todos modos, este agente protector débil y sin carga permite realizar reacciones de intercambio de ligandos ampliando la funcionalidad de la AuNPs.

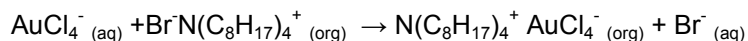
2.2.3 Síntesis monofásica de nanopartículas de oro estabilizadas con tioles

Brust y Schiffrin en 1995 [23], desarrollaron este método que consiste en la preparación de nanopartículas de oro estabilizadas por medio de tioles hidrosolubles en un sistema monofásico. El tiol originalmente empleado es el *p*-mercaptofenol, el cual es disuelto junto con el precursor metálico en metanol acidificado con ácido acético para inhibir la desprotonación del *p*-mercaptofenol. Como agente reductor se emplea una solución acuosa de NaBH_4 recién preparada. Se obtienen nanopartículas de color marrón con diámetro promedio de 2nm (TEM). Estas partículas pueden ser secadas y guardadas como polvo, sin perder sus propiedades, y pueden ser redispersadas con posterioridad.

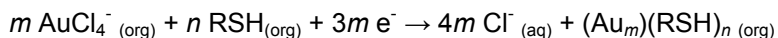
2.2.4 Síntesis bifásica de nanopartículas de oro estabilizadas con tioles

M. Faraday[19] había desarrollado un método bifásico de obtención de coloides de oro, empleando fósforo disuelto en disulfuro de carbono para obtener una dispersión acuosa de color rojo rubí (AuNPs). En 1994, Brust y Schiffrin[14], desarrollaron un método que combina el uso de un medio de reacción bifásico con la utilización de un agente de transferencia de fase para especies aniónicas y la formación de monocapas autoensambladas de alcanotioles. Este método permite obtener nanopartículas solubles en medios no-polares. El uso de un sistema bifásico permite que el crecimiento del núcleo metálico sea simultáneo al autoensamblado de la monocapa de tioles sobre el núcleo en formación. Concretamente, el ácido tetracloaúrico (HAuCl_4) es transferido de la fase acuosa hacia la fase orgánica (generalmente tolueno), usando una sal de amonio cuaternario (generalmente bromuro de tetraoctilamonio, TOABr). Este se pone en contacto con un tiol que será el agente protector y luego se emplea como reductor NaBH_4 en solución acuosa. Ante el agregado del agente reductor la fase orgánica cambia su color de naranja a marrón-rojizo oscuro en pocos segundos. Los alcanotioles son los tioles comúnmente empleados como agente protector para este tipo AuNP.

Reacción de transferencia de fase del precursor metálico:



Reacción de formación de NPs:



donde los electrones son aportados por el NaBH_4 .

Este método permite obtener nanopartículas pequeñas (entre 2 y 5 nm) solubles en solventes no polares, con una distribución de tamaños muy estrecha. Además, como este tipo de NP no forma un sistema coloidal estabilizado por cargas eléctricas, permite ser manipulado como si se tratara de un compuesto, sin cambios aparentes en sus propiedades. Las dispersiones se pueden secar para obtener un polvo de nanopartículas, que se vuelve a redispersar en el mismo u otro solvente no polar.

El tamaño promedio de las nanopartículas se puede controlar con gran precisión modificando la relación Au:HSR, antes de que ocurra la reducción del precursor metálico. Esto se logra, dado que el fenómeno de nucleación y crecimiento, no está gobernado por la cinética de reducción del metal.

Este método ha sido ampliamente utilizado, pudiéndose reproducir sin mayores dificultades. En 2010, quince años después de la publicación del trabajo original, Lennox y colaboradores[24] descartaron la formación de tioatos de Au(I) como intermediarios en la síntesis de dos fases. Alternativamente, postularon que los tioles reducen al Au(III) a Au(I), encontrándose las especies metálicas coordinadas por halógenos, dentro de micelas inversas en las que el TOABr actúa como surfactante.

2.3 Técnicas para la determinación de tamaños de nanopartículas.

Entre las técnicas más difundidas para estudiar la distribución de tamaños de las nanopartículas pueden mencionarse las microscopías electrónicas y la difracción de rayos X. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener imágenes de las nanopartículas, las que previamente deben ser soportadas sobre una grilla que tiene poca interacción con el haz de electrones. Éstos, son generados por una fuente de iluminación: un filamento a alta temperatura (que produce radiación termiónica), una fuente de LaB_6 , o un cañón de emisión de campo (*field emission gun*, FEG). Los electrones son acelerados en dirección de la muestra mediante una diferencia de potencial de entre 50 y 300 keV, y enfocados por un conjunto de lentes magnéticas. En el modo más simple de operación, los electrones forman un haz paralelo cuya intensidad disminuye por interacción con la muestra y con la grilla. La intensidad de la radiación es registrada después de que los electrones atravesaron la muestra, mediante una pantalla fluorescente o una cámara CCD. La imagen que se produce se denomina en este caso de “campo claro”. La intensidad del haz que alcanza el sistema detector será menor a medida que aumenta el número atómico de los átomos que interactúan con la radiación. Esto es, en el caso de analizar nanopartículas de Au, se observarán regiones oscuras correspondientes a la proyección de las nanopartículas sobre la pantalla, y regiones claras en el caso de electrones que atravesaron el material orgánico de la grilla.

Las imágenes obtenidas se analizan con programas específicamente diseñados para este fin, y se requiere de una calibración previa, la que se realiza con patrones comerciales (grillas de calibración). Estos programas permiten analizar el tamaño aparente de las partículas en forma manual, seleccionando cada partícula, o, alternativamente, realizar el análisis de las imágenes en forma automática. Cabe mencionar que las partículas con tamaños comparables o menores que la resolución del microscopio no pueden ser computadas en la construcción de los histogramas con los que se describen las distribuciones de tamaños (véase **Figura 4**) Por ello, los promedios calculados a partir de medidas con estos instrumentos son mayores que los valores verdaderos.

Asimismo, el haz de electrones tiene suficiente energía para interactuar considerablemente con las muestras analizadas. Además, la probabilidad de interacción con átomos de elevado número atómico es muy alta. Por ello, es esperable que las muestras, particularmente nanopartículas pequeñas formadas por átomos “pesados”, sufran modificaciones en su estructura debidas a daños por radiación[25].

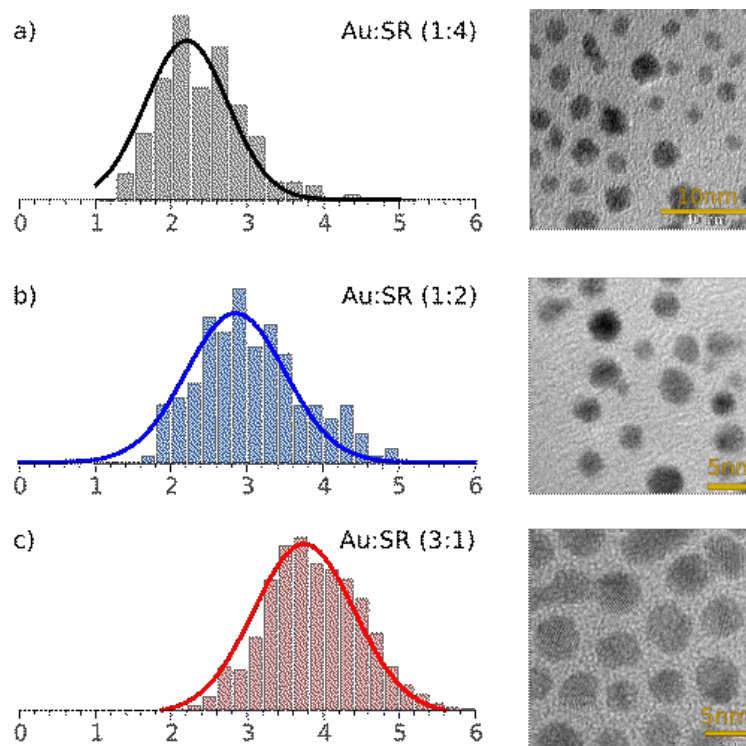


Figura 4: Imágenes TEM de nanopartículas de Au recubiertas con dodecanol (AuNP@C12S). Histogramas de diámetros. El tamaño de estas nanopartículas es dependiente de la relación Au:SR empleada en la síntesis.

Otra técnica utilizada extensamente es la difracción de rayos X (DRX). Para el caso de metales con estructuras compactas, como la cúbica centrada en las caras (fcc), los picos correspondientes al conjunto de planos (111) son los más intensos. Así, en el caso de partículas cristalinas, puede estimarse el tamaño medio, analizando el ancho de pico a mitad de altura (β) en los difractogramas a través de la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.7$$

L es el tamaño medio de los cristales, donde cada cristal contribuye con un peso estadístico proporcional a su volumen[26]. β se mide en la escala de 2θ , puesto que se las medidas se realizan en un arreglo típico para análisis de polvos. λ es la longitud de onda de los rayos X, θ el ángulo de difracción y K una constante cercana a la unidad.

Este método tiene algunos inconvenientes. Entre ellos, la necesidad de contar con gran cantidad de muestra, de manera de obtener un diagrama de difracción con suficiente intensidad. El segundo, es que las partículas amorfas no contribuyen con los picos de difracción. Tercero, se requiere que se descuente del valor medido para β el ancho propio del instrumento, el que debe ser determinado en forma separada. Para estimar el tamaño de nanopartículas de Au, por ejemplo, el ancho instrumental podría estimarse midiendo una muestra de Au compuesta por

cristales grandes (un monocristal de Au). Alternativamente, una muestra de Au masivo, previamente recocida con el fin de incrementar el tamaño cristalino.

Existen otros métodos para medir tamaños de nanopartículas, entre los que se destaca la dispersión de rayos X a bajos ángulos (*small-angle X-ray scattering*, SAXS). En esta técnica, un conjunto de objetos de dimensiones en el orden de unos pocos nanómetros producirá intensificación de la señal de rayos X dispersados, para ángulos menores que los correspondientes a DRX. Esto se debe a la relación recíproca entre la dispersión de la radiación y el tamaño característicos de los objetos dispersores. Un aspecto interesante de esta técnica es que, mediante un complejo análisis de datos, permite conocer la distribución de tamaños considerando todas las nanopartículas. También en este caso, el peso estadístico de cada nanopartícula se corresponde con su volumen.

Otros métodos para la determinación de tamaños de nanopartículas (como la cromatografía de exclusión por tamaños, dispersión de luz *-light scattering-*, electroforesis en geles) son más apropiados para nanopartículas de mayor tamaño que las empleadas en este trabajo, o requieren de patrones que suelen no ser comparable con la clase de materiales preparados aquí.

2.4 Trabajo Experimental

2.4.1 Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con citrato

Técnica: Se procedió según el método empleado por Chen y Kimura (véase ref[27]). En un erlenmeyer se llevaron a ebullición 50mL de solución acuosa de citrato de sodio ($\text{Na}_3 \text{C}_6\text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Baker) 2,5mM durante 10 minutos y con agitación magnética. Luego se agregaron 0,5mL de solución acuosa de ácido tetracloroaúrico (HAuCl_4) 25mM. En este caso se trabajó con una relación molar Au(III): $\text{C}_6\text{H}_5 \text{O}_7^{3-}$ de 1:10. La mezcla de reacción, que inicialmente era amarilla, se tornó color azul durante unos segundos, para volverse de color rojo intenso luego de unos 3 minutos de reacción. El calentamiento se mantuvo durante 15 minutos para favorecer el *ripening* de Ostwald y en consecuencia lograr una menor polidispersidad en el tamaño de las NPs.

2.4.2 Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas por alcanotioles

Técnica: El procedimiento empleado fue desarrollado por Murray y colaboradores [28] y está basado en el método de dos fases desarrollado por Brust y Shriffrin en 1994. Se colocaron 16mL (0,4mmol Au(III)) de la solución stock de HAuCl_4 (25mM) en un balón de 100ml. Se agregaron sobre esta una solución de 0,5468g (1mmol) de bromuro de tetraoctil amonino (TOABr) en 40mL de tolueno y se agitó vigorosamente hasta que todo el Au(III) se transfirió a la fase orgánica. La

solución acuosa originalmente amarillenta quedó incolora, y la fase de tolueno se tornó de un color anaranjado. Se separó la fase acuosa y se descartó. Se lavó la fase de tolueno con agua para eliminar restos de ácido (H^+). Se agregaron $32\mu L$ ($0,12\text{mmol}$) de dodecanotiol, para tener una relación 3:1 de Au:SR. La fase de tolueno tomó un color levemente amarillento. Seguido de esto, se agregó suavemente una solución de $0,1512\text{g}$ (4mmol) de NaBH_4 en 10ml de agua. Inmediatamente se observó el desprendimiento de burbujas y la solución se tornó de un color negro con tonos rojizos característico de la formación de nanopartículas. Se dejó en agitación por unas 3hs. Se separó la fase acuosa y se lavó con agua. Seguidamente se evaporó el tolueno mediante evaporador rotatorio. Las partículas se resuspendieron en etanol, con la ayuda de ultrasonido y se centrifugaron por 15 minutos a $2000g$. Se descartó el sobrenadante y se repitió el proceso de lavado con etanol tres veces más. El sólido se secó bajo corriente de nitrógeno y se guardaron a 4°C .

Se obtuvieron partículas con un tamaño promedio de $3,8\text{nm}$, determinados mediante microscopia de transmisión de electrones llevadas a cabo en el Centro Atómico Bariloche.

2.4.3 Síntesis de nanopartículas de oro protegidas por bromuro de tetraoctilamonio.

Técnica: Este método es similar al de dos fases desarrollado por Brust y Schiffrin, con la diferencia de que no se emplea un tiol como agente protector [29]. El mismo agente de transferencia de fase (TOABr) actúa además como agente protector débil. En un balón de 100mL se colocó 8mL ($0,2\text{mmol}$ de Au(III)) de solución de HAuCl_4 25mM . Se agregó sobre esta una solución de $0,4374\text{g}$ ($0,8\text{mmol}$) de bromuro de tetraoctil amonino (TOABr) en 20mL de tolueno y se agitó vigorosamente hasta que todo el Au(III) se haya transferido a la fase orgánica. La solución acuosa originalmente amarillenta quedó incolora, y la fase incolora de tolueno se tornó de un color anaranjado. Se separó la fase acuosa y se descartó. Se lavó la fase de tolueno con agua para eliminar restos de ácido (H^+). Se agregó suavemente una solución de $0,0756\text{g}$ (2mmol) de NaBH_4 en 5ml de agua. Inmediatamente se observó el desprendimiento de burbujas y la solución se tornó de un color rojizo característico de la formación de nanopartículas. Se dejó en agitación por unas 3hs. Se separó la fase acuosa y se lavó con agua. No se evaporó el tolueno ya que como el agente protector no está unido covalentemente al Au, se produciría aglomeración de las nanopartículas.

Por esta técnica se obtienen partículas de un tamaño medio de $5\text{-}6\text{nm}$ [29].

2.4.4 Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con hidroximetilen fosfina.

Técnica: Este protocolo está basado en la método desarrollado por Duff y colaboradores [22]. En un balón se colocó 47 mL de solución de NaOH 30mM , a temperatura ambiente y bajo agitación magnética. Ésta fue preparada a partir de una solución stock 0.1M de NaOH . Luego se agregó 1mL

de solución de THPC 50mM. Por último, y luego de transcurridos 1 o 2 minutos se añadió rápidamente 2mL de solución acuosa de HAuCl_4 . En este caso se trabajó con una relación molar de oro THPC de 1:1. La solución que inicialmente era amarilla, se tornó color marrón. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos. Luego se fraccionó el volumen en alícuotas, para ser intercambiadas con diferentes tioles, dejándose una de ellas como referencia del *batch* original de reacción.

Esta técnica permite obtener partículas de un tamaño menor a los 2nm[22].

2.4.5 Reacciones de intercambio de ligandos

Se realizaron ensayos de intercambio de ligandos (*ligand place exchange*) sobre las partículas protegidas con ligandos débiles (hidroximetilen fosfina y bromuro de tetraoctilamonio). Esto permitió realizar el intercambio en dos medios diferentes (acuoso y tolueno) y sobre partículas de dos tamaños diferentes (2 y 6nm). Los ligandos empleados fueron: ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA), ácido p-mercaptobenzóico (MBA), ácido mercaptosuccínico (MSA) y dodecanotiol (DDT).

Procedimiento general: En un frasco color caramelo, se colocó una fracción de la solución de nanopartículas y se agregó desde una solución etanólica concentrada el tiol. Se dejó en agitación 24hs. Las partículas fueron lavadas con metanol mediante el procedimiento general de precipitación y resuspensión mencionado anteriormente. La relación molar empleada en todos los casos fue 2:1 en Au:SR respecto a los moles de oro inicial de cada síntesis.

3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de Nanopartículas

3.1.1 Análisis general de un XPS de baja resolución

El siguiente es un espectro XP, colectado en INIFTA con una fuente de Mg, de una muestra formada por una película delgada de Au con orientación preferencial (111) con una monocapa autoensamblada de MSA. En este espectro de exploración (*survey*) tomado con baja resolución, con energía de paso de 40eV, espaciado de 0,5eV entre puntos en un único barrido de la región desde 0 a 1000eV. En estas condiciones tenemos información preliminar de la composición de la muestra que nos permite abordar un posterior análisis más detallado de cada región de interés.

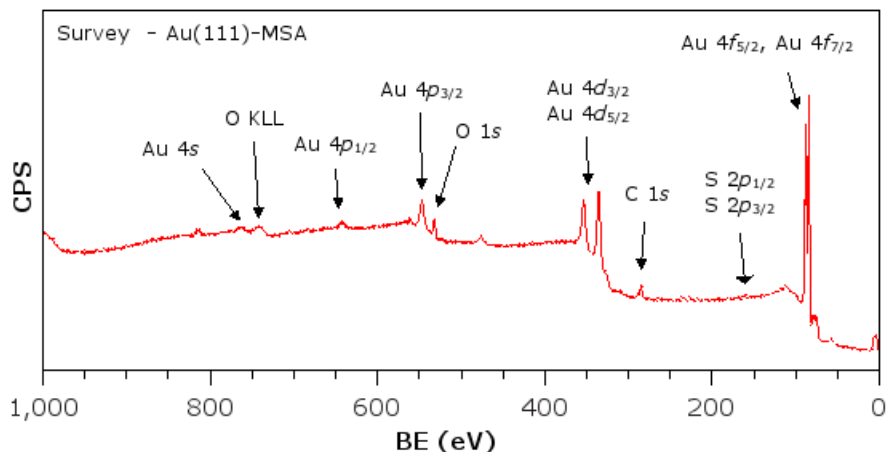


Figura 5: Espectro de exploración (*Survey*) tomado con una fuente convencional de Mg en INIFTA de una monocapa autoensamblada de ácido mercapto succínico sobre Au (111). XPS de baja resolución en la región de 0-1000eV permite obtener rápidamente información de la composición de la superficie.

Los picos más intensos en este caso corresponden a electrones provenientes de Au (*4f*, *4d*, *4p*, *4s*, y *5p*). También se observa un pico en la zona de 285eV correspondiente al C y picos 1s y auger de O. La señal de S 2p en 162eV es casi imperceptible, y la señal 4f del Au es la más intensa de este elemento. La intensidad relativa de cada especie está dada, no solo por la abundancia de un elemento, sino también por la probabilidad de que ese elemento genere un fotoelectrón al ser irradiado con RX. Para obtener mayor información de una dada región de energías, donde se manifiesta alguna señal de interés, se puede aumentar la cantidad de puntos en dicha región de energía. Por ejemplo, con un espaciado de 0.05eV entre puntos.

Manteniendo la misma energía de paso de 40eV obtuvimos los espectros de la **Figura 6** para las especies de Au, S, C y O.

La señal del Au *4f* está dada por dos picos correspondientes a los diferentes acoplamientos spin-orbita (*J*), *4f_{7/2}* y *4f_{5/2}*. Estas señales presentan una separación spin-orbita (S.O.S., *spin orbital splitting*) de 3,65eV, y el pico *4f_{7/2}* es muy cercano a 84,0eV (véase **Figura 6**). La señal de las distintas especies de S colectadas en las mismas condiciones, permite estimar el grado de cubrimiento que presenta la superficie metálica. En la señal correspondiente al carbono se observa un pico principal en 285eV y también se observa un hombro a 288eV asignado a las especies carboxilatos. Aquí podemos ver claramente como los fotoelectrones presentan diferente energía en entornos químicos distintos (*Chemical Shift*). La señal del C, así como la del O, no provienen exclusivamente de la muestra, ya que el sólo contacto de una muestra limpia con la atmósfera al ser manipulada, e incluso por exposición a una presión de 10^{-9} mbar, permite que se adsorban contaminantes. Comúnmente, al carbono proveniente de contaminación se lo denomina carbono adventicio (*adventitious carbon*). Este elemento proviene de la presencia de hidrocarburos, moléculas que contienen grupos OH, carbonilos o los gases CO y CO₂.

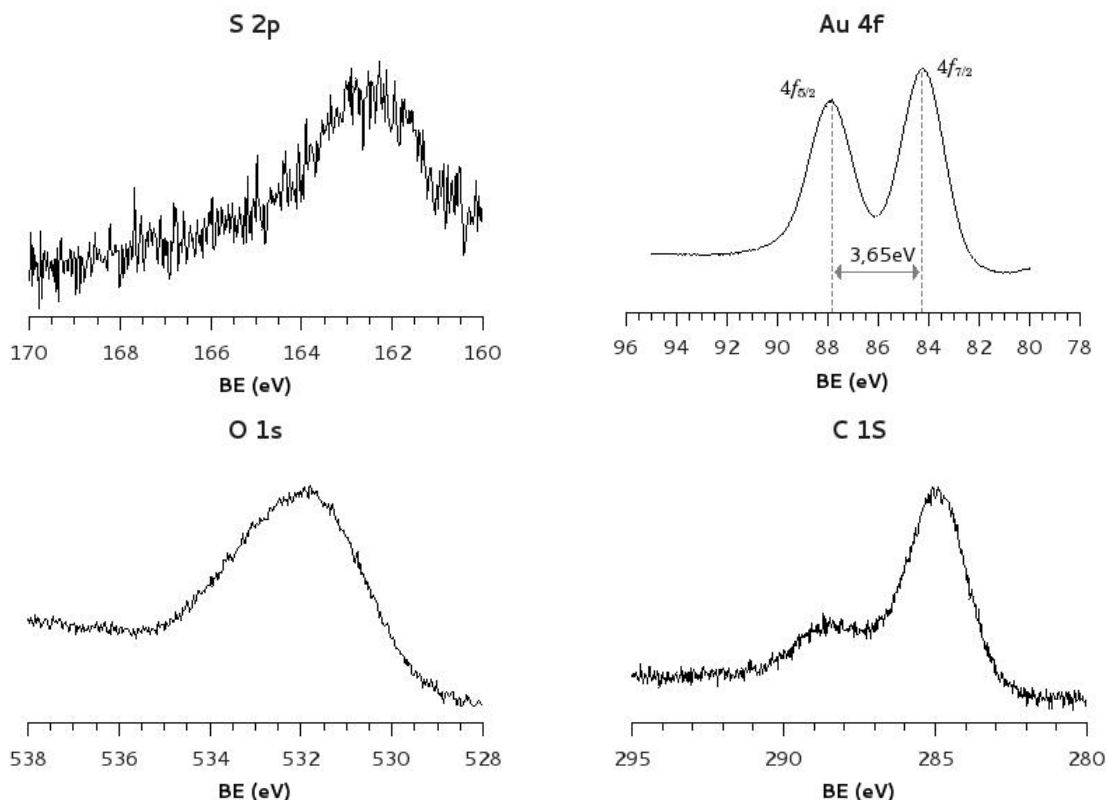


Figura 6: Espectros de baja resolución de las regiones de mayor intensidad de cada elemento presente en la muestra (INIFTA. Monocapa autoensamblada de ácido mercapto succínico sobre oro (111)).

Al tomar un espectro de alta resolución con una energía de paso de 10eV y un espaciado de 0.03eV por punto registrado (en INIFTA), obtenemos mayor información del corrimiento químico de cada especie, a expensas de perder intensidad en la señal. Por lo cual, en estas condiciones, podemos analizar cuantitativamente el aporte de cada especie química de un elemento para cada región del espectro. Asimismo, no es adecuado intentar cuantificar la proporción de los diferentes elementos entre sí usando estas regiones, sin primero lograr una relación señal ruido comparable a los espectros de baja resolución. De otra manera se incrementa el error en la determinación del área.

3.1.2 Análisis de espectros XP de alta resolución

En la tabla 1 se muestran los anchos de pico a media altura para la componente Au $4f_{7/2}$ de nanopartículas de Au protegidas con MBA, MUA y MSA, preparadas por intercambio de ligandos, para dos tamaños diferentes de partículas (2 y 6 nm). Las nanopartículas de menor tamaño presentan un mayor ancho de pico, lo que puede interpretarse como una contribución de diferentes especies de Au. Principalmente Au⁰ del interior de las nanopartículas y una segunda componente del Au en la superficie que está unido además a los tioles. Es de esperar que el Au

superficial presente una densidad de carga positiva mayor que la de los átomos de Au en el interior de las nanopartículas.

Tabla 1: Ancho de pico a media altura de la componente Au $4f_{7/2}$ para diferentes nanopartículas de oro de diferentes tamaños y recubiertas con diferentes tioles.

	MBA (500eV)	MUA (250eV)	MSA (250eV)
2 nm	1.54	0.96	0.89
6 nm	1.26	0.80	0.77

Dado que para las nanopartículas de mayor tamaño el ancho de pico a media altura es similar al observado para un patrón de oro masivo, no es necesario considerar una segunda componente (otra especie química) en el ajuste de los datos. Esto es razonable si se considera que los electrones provenientes del Au superficial contribuyen muy poco a la señal total. Para las nanopartículas más pequeñas, la componente de oro superficial contribuye de manera significativa.

La **Figura 7**, muestra la comparación de la región correspondiente a la banda de valencia (VB) de AuNPs protegidas con MUA depositadas sobre carbono (el C no interfiere en la VB). Dichos espectros fueron colectados con energías de haz primario de 250 eV en LNLS. La baja relación señal a ruido es consistente con la energía empleada en la irradiación. Se obtendrían mejores señales en régimen UPS pues el proceso es más eficiente, pero la línea SGM no permite bajar el valor de 250 eV.

Como se mencionó anteriormente, a las energías de enlace se las informa referidas al nivel de Fermi. La región del espectro con energías de enlace bajas corresponde, por tanto, a los electrones de las bandas de valencia. En el caso de la banda *s* -que se origina en los electrones 6s de los átomos de Au aislados- se observaría una intensidad apreciable si se trabajara con fuentes de radiación en el ultra violeta[30], ya que su intensidad disminuye al aumentar la energía del haz primario. En el mencionado trabajo, se indica que la banda *d* del Au consiste en dos picos principales centrados aproximadamente en 3,5 y 6,5 eV. Ambos picos pueden describirse como si estuvieran compuestos por dos componentes a 3 y 4eV, y 6 y 7 eV, respectivamente. Esta descripción es adecuada para explicar el espectro de las AuNPs de 6nm. Sin embargo, el espectro de las nanopartículas pequeñas difiere considerablemente del informado para Au masivo. Esto puede atribuirse a efectos de tamaño. La teoría de bandas supone la superposición de gran número de orbitales atómicos y la existencia de fases metálicas extendidas. Este no es el caso de nanopartículas con diámetros tan pequeños como 2nm. Si bien esta es la interpretación usual, debe tenerse en cuenta que la disminución de intensidad cuando se trabaja con energía de haz primario tan baja –y por tanto, también lo es la energía cinética de los fotoelectrones- puede deberse a la presencia de contaminantes superficiales.

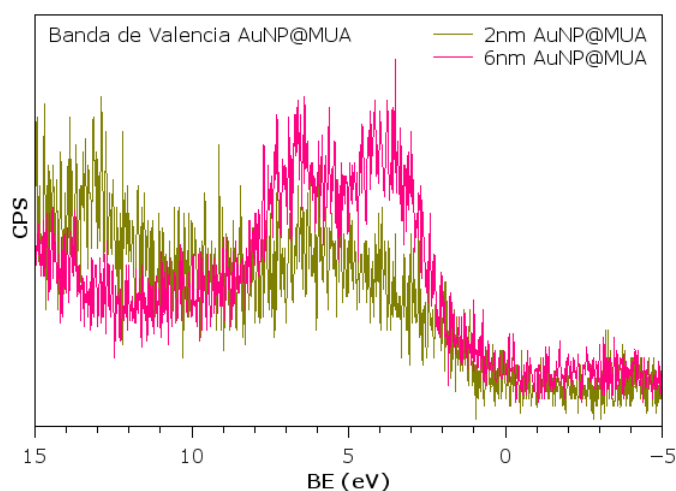


Figura 7: Comparación de la región de la banda de valencia de nanopartículas de 2 y 6 nm, protegidas con ácido 11-mercaptoundecanoico (AuNP@MUA, LNLS).

3.1.3 Ajuste de espectros de alta resolución: análisis de componentes

Para ajustar los espectros de alta resolución se usó el software XPSPEAK 4.1³. Comúnmente se habla de deconvolucionar el espectro cuando se ajustan los datos del espectro con funciones que representan las diferentes componentes (especies) que están presentes en la muestra. Éste software permite seleccionar el tipo de orbital de donde se eyecta el fotoelectrón (*s*, *p*, *d*, *f*). El acoplamiento spin-orbita se introduce con el valor S.O.S (*spin-orbital splitting*) y se ajusta también la posición del pico (*binding energy*), ancho del pico a media altura, área y la proporción de lorenzianas y gaussianas en la función de ajuste.

En la **Tabla 2** y la **Figura 8** se muestran los resultados del análisis de la señal de S 2*p* en una muestra de nanopartículas de oro protegidas por dodecanotiol (AuNP@C12S) sintetizadas por el método de Brust de dos fases.

Tabla 2: Análisis de las componentes de azufre en una muestra de nanopartículas de oro de 4nm protegidas con dodecanotiol (Síntesis de Brust-Schiffrin de dos fases, AuNP@C12S)

	BE (eV)	FWHM	%L-G	Composición (%)
Tiolato	162,15	1,1	50	77 %
Tiol libre	163,6	1,1	50	23 %

³ <http://public.wsu.edu/~scudiero/Xpspeak41.zip>

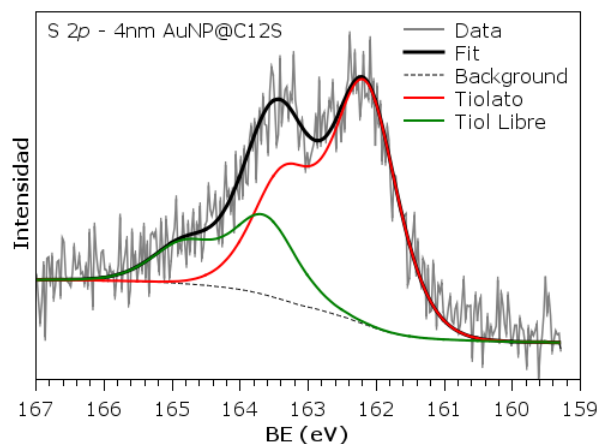


Figura 8: Ajuste de la señal de S 2p (LNLS).

En este caso, si se emplea una única componente para ajustar los datos, se obtiene un pico para una BE de 162,3eV con un ancho a media altura de 1,91eV, y no llega a ajustarse adecuadamente el doblete p . Por esto, si se introduce una segunda componente se encuentra un buen ajuste del doblete $p_{3/2}$ y $p_{1/2}$. La componente de 162,15eV, está asociada al azufre de un tiol unido a la superficie de oro, mientras que la componente de 163,6eV es consistente con la de azufre de un tiol no unido a la superficie metálica, como también lo es con el S de un disulfuro (RSSR). Estos disulfuros han sido propuestos como producto de la reducción del Au(III) a Au(I) por medio del RSH en la síntesis de Brust de dos fases. Asimismo, esta señal también se observa en reacciones de intercambio de ligandos sobre las nanopartículas, donde no ocurre la formación de disulfuro. Por esto se la asigna a la presencia de tiol no unido a la superficie. Se ha observado en el laboratorio que esta componente siempre está presente en las nanopartículas de alcanotioles (y otros tioles también) pero no se observa para monocapas autoensabladas de alcanotioles sobre oro plano. Se cree que ese tiol libre (no unido a la superficie) forma parte de la capa del agente protector y que no es posible remover con el lavado tradicional.

Como se mencionó en la introducción de este trabajo, algunos tioles se descomponen al interactuar con el Au, dando lugar a la formación de sulfuro. En un trabajo de 2010 de G. Corthey y colaboradores[25], se encontró que las nanopartículas preparadas mediante la modificación del método propuesto por Brust en una fase, estaban formadas por una coraza polimérica de tiolato de Au(I) y núcleos metálicos muy pequeños ($\cong 1\text{nm}$). En ese trabajo se utilizó ácido mercaptosuccínico (MSA) como agente protector, encontrándose que una cantidad apreciable del S contribuía al espectro XPS en la región correspondiente a sulfuro ($\cong 161\text{ eV}$). Sin embargo, no se explicó el posible origen de esta especie. El sulfuro podría formarse al mezclarse el HAuCl_4 con el tiol; o, alternativamente, una vez agregado el NaBH_4 , al interactuar el MSA con los núcleos metálicos. Con el fin de profundizar el conocimiento en estos aspectos, se prepararon nanopartículas de Au protegidas con MSA, mediante intercambio de ligandos. Así, el MSA se pone en contacto con carozos de Au previamente formados. Se observó una contribución apreciable en la señal 2p del S a 161,4 eV (Figura 9 y Tabla 3), tanto en el caso de nanopartículas de

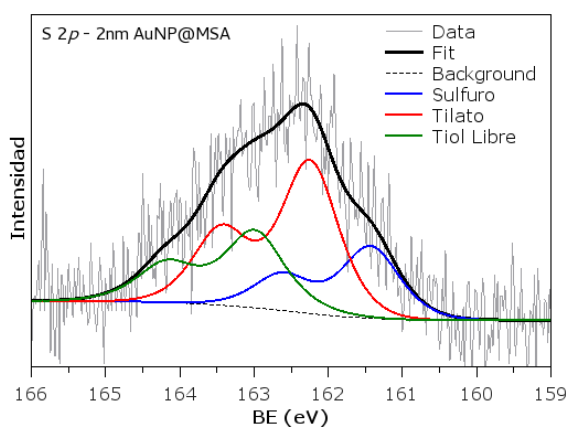
aproximadamente 2nm –protegidas inicialmente por una fosfina, THPC- como para las de 6nm – preparadas en presencia de TOABr.

La cantidad de sulfuro presente en ambas muestras es mayor que la que sería esperable si se tratara de contaminantes existentes en el reactivo utilizado (de pureza mayor que 99,9%). Nótese que la cantidad de tiol agregado para el intercambio se encuentra en defecto respecto del Au (relación molar 2:1 en Au:SR) y se espera que no represente un gran exceso en relación a la cantidad de átomos superficiales. Esto es estrictamente cierto para las NPs de 2nm, en las que gran proporción de los átomos de Au están en la superficie. Además, dado que se trata de reacciones de intercambio, no se formó el intermediario polimérico tiolato de Au(I). Entonces, puede inferirse que el sulfuro se forma por la ruptura del enlace C-S al ponerse en contacto el MSA con los carozos metálicos. Asimismo, la relación entre la cantidad de tiolato y de sulfuro, no mostró diferencias para los dos tamaños de partículas analizadas.

Tabla 3: Resultados del ajuste de la región S 2p de las nanopartículas de Au protegidas con ácido mercapto succínico (LNLS). En la composición no se consideró la componente de tiol no unido (163,4eV).

	Componente	BE (eV)	FWHM	% G-L	Composición
2nm	Sulfuro	161.45	1.04	0	32.5 %
	Tiolato	162.3	0.97	57	67,5 %
6nm	Sulfuro	161.35	0.76	50	33.6 %
	Tiolato	162.16	0.8	50	66.4 %

a)



b)

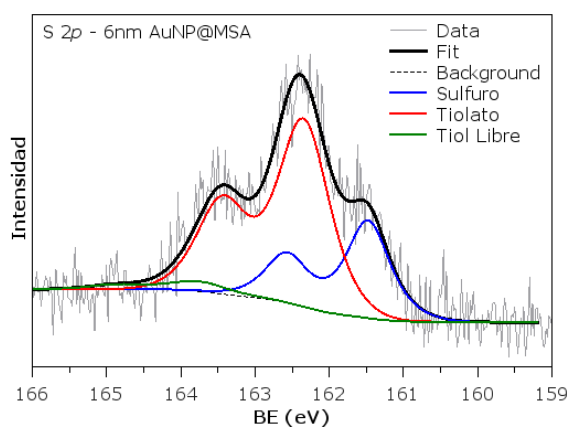


Figura 9: Ajuste de espectros de S 2p en muestras de nanopartículas de oro de a) 2nm y b) 6nm de diámetro (LNLS).

4 Comentarios Finales y Conclusión

Durante el desarrollo de este trabajo se adquirió entrenamiento y se estudiaron los fundamentos correspondientes a: (i) la preparación de nanopartículas metálicas mediante métodos químicos en vía húmeda y (ii) el estudio de superficies mediante espectroscopia de electrones generados con rayos X (XPS). La preparación de las nanopartículas se realizó en el INIFTA. Las medidas de XPS se realizaron tanto en el INIFTA como en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, estado de San Pablo, Brasil. La operación de XPS en el INIFTA estuvo a cargo de los Dres. Aldo A. Rubert y Guillermo Benítez. Las medidas realizadas con luz sincrotrón fueron realizadas por la Qca. M. A. Álvarez Manso, con la colaboración del Dr. Aldo A. Rubert. Las medidas de TEM fueron realizadas por la Dra. Eugenia Zelaya, del Centro Atómico Bariloche.

La preparación de nanopartículas metálicas por métodos químicos permite preparar materiales estables y que pueden dispersarse en medios polares y no polares. Aunque muchos de los aspectos relacionados con la preparación de estas partículas distan de conocerse en detalle, en los últimos años se ha avanzado considerablemente en la comprensión de los mecanismos involucrados. En tal sentido, cabe citar la descripción propuesta por Lennox para la síntesis de Brust de dos fases. La formación de nanopartículas dentro de micelas inversas y la adsorción de tioles sobre los carozos metálicos es completamente diferente de la dada anteriormente, que implicaba la formación de tioatos de Au(I).

Para entender con mayor profundidad qué factores determinan la estabilidad de las nanopartículas en ambientes en las que estas pueden degradarse, se han estudiado en este trabajo diferentes sistemas que permiten una mejor comprensión acerca de los procesos de adsorción y descomposición de los agentes protectores. Se encontró que los alcanotioles no se descomponen al adsorberse sobre Au a través de la ruptura del enlace C-S. En cambio, el ácido mercaptosuccínico conduce a la formación de sulfuro superficial, incluso cuando las nanopartículas se preparan mediante reacciones de intercambio de ligandos.

5 Referencias

- [1] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, and R. W. Murray, "Gold Nanoparticles: Past, Present, and Future†," *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 13840–13851, Dec. 2009.
- [2] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, no. 0, pp. 55–75, Jan. 1951.
- [3] G. Corthey, A. A. Rubert, A. L. Picone, G. Casillas, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, E. Zelaya, G. A. Benitez, F. G. Requejo, M. José-Yacamán, R. C. Salvarezza, and M. H. Fonticelli, "New Insights into the Chemistry of Thiolate-Protected Palladium Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 17, pp. 9830–9837, May 2012.
- [4] J. A. Fischer, V. C. Zoldan, G. Benitez, A. A. Rubert, E. A. Ramirez, P. Carro, R. C. Salvarezza, A. A. Pasa, and M. E. Vela, "Sulfidization of Au(111) from Thioacetic Acid: An Experimental and Theoretical Study," *Langmuir*, vol. 28, no. 43, pp. 15278–15285, Oct. 2012.
- [5] C. Y. Flores, C. Diaz, A. Rubert, G. A. Benítez, M. S. Moreno, M. A. Fernández Lorenzo de Mele, R. C. Salvarezza, P. L. Schilardi, and C. Vericat, "Spontaneous adsorption of silver nanoparticles on Ti/TiO₂ surfaces. Antibacterial effect on *Pseudomonas aeruginosa*," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 350, no. 2, pp. 402–408, Oct. 2010.
- [6] R. W. Murray, "Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2688–2720, Jul. 2008.
- [7] O. S. Ivanova and F. P. Zamborini, "Size-Dependent Electrochemical Oxidation of Silver Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 70–72, Jan. 2010.
- [8] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson, "Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone," *Applied Surface Science*, vol. 183, no. 3–4, pp. 191–204, Nov. 2001.
- [9] C. S. Fadley, "Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy," in *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*, vol. 2, London: Academic Press, 1978.
- [10] I. N. Levine, A. Requena Rodríguez, A. Bastida Pascual, and J. Zúñiga Román, *Química cuántica*. Madrid: Prentice Hall, 2001.
- [11] G. Lewin, *An elementary introduction to vacuum technique*. New York, N.Y.: American Institute of Physics, 1987.
- [12] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester: Wiley, 1990.
- [13] M. C. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.
- [14] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system," *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, vol. 1994, no. 7, pp. 801–802, 1994.
- [15] D. V. Leff, L. Brandt, and J. R. Heath, "Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines," *Langmuir*, vol. 12, no. 20, pp. 4723–4730, Jan. 1996.
- [16] B. V. Enustun and J. Turkevich, "Coagulation of Colloidal Gold," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 21, pp. 3317–3328, Nov. 1963.
- [17] P. Dagtepe and V. Chikan, "Quantized Ostwald Ripening of Colloidal Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 39, pp. 16263–16269, Oct. 2010.

- [18] F. Griffin and D. Fitzmaurice, "Preparation and Thermally Promoted Ripening of Water-Soluble Gold Nanoparticles Stabilized by Weakly Physisorbed Ligands," *Langmuir*, vol. 23, no. 20, pp. 10262–10271, Sep. 2007.
- [19] M. Faraday, "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, no. 0, pp. 145–181, Jan. 1857.
- [20] A. C. Kuyper, "The Oxidation of Citric Acid," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 4, pp. 1722–1727, Apr. 1933.
- [21] S. K. Sivaraman, S. Kumar, and V. Santhanam, "Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method – The role of chloroauric acid," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 361, no. 2, pp. 543–547, Sep. 2011.
- [22] D. G. Duff, A. Baiker, and P. P. Edwards, "A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation," *Langmuir*, vol. 9, no. 9, pp. 2301–2309, 1993.
- [23] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely, "Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles," *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, vol. 1995, no. 16, pp. 1655–1656, 1995.
- [24] P. J. G. Goulet and R. B. Lennox, "New Insights into Brust-Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 28, pp. 9582–9584, Jul. 2010.
- [25] G. Corthey, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, E. Zelaya, A. A. Rubert, G. A. Benitez, F. G. Requejo, M. H. Fonticelli, and R. C. Salvarezza, "Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)-Thiomalate Core@Shell Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3413–3421, Jun. 2010.
- [26] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York: Wiley, 1974.
- [27] S. Chen and K. Kimura, "A New Strategy for the Synthesis of Semiconductor-Metal Hybrid Nanocomposites: Electrostatic Self-Assembly of Nanoparticles," *Chemistry Letters*, vol. 28, no. 3, pp. 233–234, 1999.
- [28] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, and R. W. Murray, "Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size," *Langmuir*, vol. 14, no. 1, pp. 17–30, Jan. 1998.
- [29] F. J. Ibañez and F. P. Zamborini, "Chemiresistive Sensing of Volatile Organic Compounds with Films of Surfactant-Stabilized Gold and Gold-Silver Alloy Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 2, no. 8, pp. 1543–1552, 2008.
- [30] J. Stöhr, G. Apai, P. S. Wehner, F. R. McFeely, R. S. Williams, and D. A. Shirley, "Angle-resolved photoemission from valence bands of Cu and Au single crystals using 32-200-eV synchrotron radiation," *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 12, pp. 5144–5155, Dec. 1976.

6 Agradecimientos

Este trabajo de tesina fue posible gracias a la colaboración de muchas personas e instituciones. Es aquí donde quiero expresar mi agradecimiento hacia ellos y a las que olvido incluir.

A mi director, Mariano H. Fonticelli, por haber estado siempre presente y porque siempre priorizó que este trabajo fuera formativo para mi.

A Julio C. Azcárate, quien fue más que un asistente de actividades experimentales, sino que estuvo en cada aspecto, detalle y momento relativo a este trabajo ayudándome incondicionalmente.

A Aldo Rubert, por toda la predisposición en brindarme las primeras herramientas en XPS, tanto en los trabajos realizados en INIFTA como en el LNLS en Campinas, Brasil.

A todo el grupo que Laboratorio de Nanoscopías y Físicoquímica de superficies, en especial a Alejandra Floridia, Germán Kürten, Lorena Picone, Guillermo Benitez; quienes me han ayudado en múltiples circunstancias.

A la Dra. Eugenia Zelaya del Centro Atómico Bariloche, quien me facilitó las imágenes de TEM.

A las autoridades del Departamento de Química y del INIFTA que proporcionaron el soporte institucional necesario para mi desempeño.

Este trabajo se desarrolló con apoyo de la UNLP (proyecto 11/X531), la Agencia Nacional de Promoción Científica (PICT 2010-0423), el CONICET (PIP 0139) y el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, de Campinas, estado de San Pablo, Brasil (Propuesta 13429 "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Multi-Functionalized Nanoparticle Sensors")

A mis padres, a quienes no encuentro palabras para expresar mi agradecimiento. Siempre me alentaron para que siga adelante en este camino que culminó con este trabajo.

A mis tíos y primos y amigos.

A los amigos de siempre, que han entendido mis épocas de abandono. A los conocidos en la facultad por su ayuda y aliento.

A mis compañeros.