



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in
Scienze Chimiche

Magnetismo indotto da leganti su nanoparticelle di oro

Ligand-induced magnetism on gold nanoparticles

Relatore

Prof. Lorenzo Sorace

Correlatore

Dott. Francesco Pineider

Candidato

Francesco Benelli

Glossario

Au-NP: nanoparticelle di oro

TEM (Transmission electron microscopy): **microscopio elettronico a trasmissione**

XRD (X-ray diffraction): **diffrazione di raggi X**

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device): **dispositivo superconduttore a interferenza quantistica**

XAS (X-ray absorption spectroscopy): **spettroscopia di assorbimento di raggi X**

XMCD (X-ray magnetic circular dichroism): **dicroismo circolare magnetico di raggi X**

EPR (Electron paramagnetic resonance): **risonanza paramagnetica elettronica**

Indice

1. Introduzione	4
2. Sintesi delle Au-NP	9
2.1 Metodi generali per la sintesi di nanoparticelle di oro	9
2.2 La sintesi di Brust-Schiffrin	10
2.3 Metodi di scambio dei passivanti	11
2.4 Scelta e motivazione dei passivanti utilizzati	12
2.5 Descrizione della sintesi delle nanoparticelle d'oro	16
2.6 Descrizione delle reazioni di scambio effettuate	18
3. Caratterizzazione strutturale delle Au-NP tramite TEM e XRD	21
3.1 Introduzione alla microscopia TEM	21
3.2 Caratterizzazione TEM delle Au-NP	23
3.3 Introduzione alla diffrattometria di raggi X	27
3.4 Misure di diffrattometria di raggi X	30
4. Proprietà magnetiche delle nanoparticelle e caratterizzazione magnetica (SQUID)	35
4.1 Principi del magnetismo	35
4.2 Diamagnetismo e paramagnetismo	35
4.3 Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo	37
4.4 Magnetometria SQUID	40
4.5 Caratterizzazione delle Au-NP tramite magnetometria SQUID	42
5. Caratterizzazioni spettroscopiche: XAS, XMCD, EPR	46
5.1 Introduzione alle spettroscopie di raggi X	46
5.2 Elementi di spettroscopia XAS	47
5.3 Caratterizzazione XAS delle Au-NP	49
5.4 Elementi di spettroscopia XMCD	53
5.5 Caratterizzazione XMCD delle Au-NP	54
5.6 Spettroscopia EPR: elementi fondamentali	56
5.7 Caratterizzazione EPR delle Au-NP	59
6. Conclusioni e prospettive future	65
Bibliografia	68

1. Introduzione

L'oro colloidale è uno degli esempi più classici di quelli che oggi prendono il nome di “nanomateriali”, ovvero di materiali che hanno componenti strutturali con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. Questi sistemi possiedono delle proprietà diverse rispetto ai materiali nella fase massiva nella quale le proprietà sono determinate secondo leggi statistiche¹.

Nei sistemi su scala nanometrica le proprietà sono strettamente correlate al comportamento individuale di singole (o di poche) molecole o atomi. In particolare, la riduzione delle dimensioni porta a cambiamenti nelle proprietà chimiche e fisiche del materiale, dovute a diversi tipi di effetto come l'elevato rapporto tra atomi superficiali e atomi di volume, oppure il confinamento elettronico, la riduzione delle dimensioni del sistema al di sotto del valore tipico di un parametro fisico che caratterizza la fase massiva del materiale (ad esempio il cammino libero medio in un metallo o la dimensione minima di un dominio in un ferromagnete), fino ad effetti quantistici che si osservano in sistemi molecolari.

Il processo di progettazione, caratterizzazione, produzione e applicazione di strutture dispositivi e sistemi che prevedano il controllo della forma e della misura su scala nanometrica va sotto il nome di nanotecnologia. Il primo riferimento alle nanotecnologie risale al 1959 quando Richard Feynman nella famosa conferenza “*There's plenty of room at the bottom*”² svolse considerazioni teoriche sulla possibilità di costruire macchine a livello molecolare e di creare sistemi per l'immagazzinamento di enormi quantità di informazioni in spazi molto limitati.

In effetti, le peculiari proprietà dei materiali su scala nanometrica offrono un utilizzo in diversi settori: nel settore energetico per la formazione di catalizzatori e celle a combustibile e celle solari organiche e inorganiche; nel settore bio-medico per ottenere sistemi di *drug delivery* o per bio-imaging (visualizzazione cellule, tessuti e organi) e per lo sviluppo di nanosensori; infine per la tecnologia elettronica/optica nello sviluppo di elettronica molecolare ibrida, display a quantum dots e strutture monodimensionali come nanofili e nanotubi^{3,4,5,6,7,8}.

Per quanto riguarda l'oro, l'uso di materiali nanometrici a base di questo metallo è sempre stato oggetto di grande interesse⁹ – ovviamente inconsapevole- da parte dell'uomo: in Egitto e in Cina fu utilizzato per la prima volta come “oro solubile” dove trovò applicazione in campo medico per i suoi presunti effetti benefici sull'organismo, tanto che la reputazione dei suoi supposti poteri curativi si è tramandata sino ai giorni nostri. Anche nell'arte antica

l'oro colloidale era ben noto: veniva infatti usato per conferire alla ceramica e al vetro un colore brillante. Forse il primo esempio di oro colloidale risale all'epoca romana con la coppa di Licurgo, la quale presenta un colore rosso rubino se la luce è trasmessa dall'interno della coppa e verde se luce è riflessa sul vetro esterno (v. Figura 1.1). Il fenomeno è dovuto alle nanoparticelle di oro disperse in tutto il volume vetroso, che influiscono sull'assorbimento della luce da parte della coppa. Un altro esempio dell'effetto cromatico dell'oro colloidale può essere riscontrato nei rosoni di epoca medioevale, dove il colore rosso rubino di alcune vetrerie è attribuibile ai colloidi di oro dispersi all'interno.



Figura 1.1 Coppa di Licurgo A) colore rosso assunto dalla coppa quando la luce è trasmessa dall'interno. B) colore verde assunto dalla coppa quando la luce viene riflessa su di essa.

Nonostante tutti questi esempi di periodi storici lontani, la prima sintesi di oro colloidale riportata in letteratura risale solamente al 1857, da parte di Faraday, che ne notò la formazione per riduzione con fosforo di una soluzione di tetracloroaurato (AuCl_4^-) in CS_2 ¹⁰.

Dall'inizio degli anni '90, lo sviluppo di nuove strategie sintetiche, insieme allo sviluppo delle metodiche di indagine tipiche delle nanotecnologie, ha portato a un nuovo interesse verso le proprietà fisiche e chimiche delle nanoparticelle di Au (Au-NP)⁹. Questo interesse va ricondotto anche alla caratteristica dell'oro di formare nanoparticelle più facilmente rispetto ad altri metalli che richiedono trattamenti più complessi.

Come altri nanomateriali le Au-NP presentano non solo caratteristiche chimiche del tutto differenti dal materiale massivo (basti pensare alle loro proprietà catalitiche) ma anche peculiari proprietà fisiche, quali la risonanza plasmonica (ovvero l'assorbimento di luce UV-

VIS a lunghezze d'onda dipendenti dalle dimensioni delle nanoparticelle) fino alla comparsa di proprietà paramagnetiche e ferromagnetiche. Queste proprietà hanno la peculiarità di poter essere modulate a seconda della dimensione della nanoparticella, della forma e di eventuali *shell* protettivi con i quali le nanoparticelle vengono funzionalizzate, e sono quindi molto interessanti nella prospettiva di uno sviluppo di nuove tecnologie.

Particolare attenzione ha ricevuto negli ultimi anni l'inattesa scoperta di interessanti proprietà magnetiche in Au-NP di diametro piccolo (ca. 2.5-4 nm)^{11,12,13,14}. Poiché come sappiamo l'oro *bulk* possiede gli orbitali 5d completamente occupati, in teoria ci si aspetterebbe per le Au-NP un comportamento diamagnetico. Tuttavia con la progressiva riduzione del volume delle NP si avrà una sostanziale diminuzione del numero di atomi di Au⁰ per particella. Questo porterà inoltre ad un aumento del rapporto superficie/volume e quindi a un maggior numero di atomi di Au legati ad opportuni agenti passivanti (ammine, tioeteri, disolfuri, tioli, ditioli geminali) e con numero di ossidazione +1. Questo è di particolare importanza: infatti molti autori attribuiscono la comparsa del paramagnetismo nelle Au-NP alla riduzione delle dimensioni e alla polarizzazione degli orbitali 5d dell'oro a causa della formazione del legame fra gli atomi di oro in superficie e gli agenti passivanti. Si ritiene cioè che la formazione del legame vada ad incidere sulla densità di carica delle bande formate dalla sovrapposizione degli orbitali 5d dell'oro. Questo crea delle buche di densità elettronica con la probabile conseguenza di osservare fenomeni derivanti da magnetismo indotto quali paramagnetismo e ferromagnetismo.

Ad esempio, è stata notata la presenza di una forte componente paramagnetica in Au-NP depositate all'interno del batterio *Sulfolobus acidocaldarius*¹¹ è stato osservato un momento magnetico per particella di $M_{\text{part}} = 2,4\mu_B$ (0,055 per atomo di Au). Tale contributo magnetico ha origine dalle bande 5d dell'oro dove si ha un incremento delle buche nelle NP funzionalizzate rispetto a quello dell'oro *bulk*. La presenza del legame Au-S è stata verificata tramite spettroscopia XAS dall'analisi dello spettro al K-edge (transizione 1s→3p) dello S e alla L_{2,3} dell'oro, comparando questi risultati ottenuti con quelli dell'oro non legato allo S. Altre teorie spiegano invece il magnetismo dell'oro attraverso la presenza di elettroni spaiati e semiliberi nella banda di conduzione ibridata 6sp.

In diverse Au-NP di dimensioni comprese fra 2 e 2.5 nm è stato inoltre osservato un debole ferromagnetismo¹² – sia tramite magnetometria SQUID che tramite spettroscopia XMCD - che risulta più difficile da spiegare. Questo anche perché tra i dati osservati c'è una grande variabilità, dipendente anche dal tipo di tecnica utilizzata. Ad esempio, la

polarizzazione magnetica degli atomi di Au nelle NP, ottenuta tramite spettroscopia XMCD, è spesso più piccola di quella necessaria per spiegare i dati magnetici derivanti da misure allo SQUID. Un tale comportamento è stato attribuito al fatto che la tecnica spettroscopica è sensibile solamente al contributo paramagnetico intrinseco dell'oro e non ai fenomeni collettivi.

E' quindi evidente che nonostante un notevole sforzo sia sperimentale che teorico non si è ancora giunti ad una comprensione del fenomeno tale che il meccanismo da cui origina il magnetismo venga universalmente accettato.

In quest'ottica, il nostro lavoro di tesi si prefigge innanzitutto di preparare e caratterizzare Au-NP che presentino un comportamento paramagnetico e/o ferromagnetico al fine di ottenere una migliore comprensione dell'origine di tali fenomeni e una migliore correlazione tra i dati ottenuti tramite spettroscopia XMCD e magnetometria SQUID. In particolare, abbiamo per prima cosa ottenuto NP di dimensioni molto piccole (1-3 nm): infatti poiché come detto il magnetismo delle Au-NP è un fenomeno che si origina sulla superficie delle particelle, aumentando il rapporto tra gli atomi di oro presenti sulla superficie e quelli presenti nel volume si ottiene un numero di atomi di oro maggiore sulla superficie. Questo dovrebbe portare a un aumento del momento magnetico medio per particella. Le Au-NP ottenute sono state inoltre funzionalizzate con diversi sostituenti aventi proprietà elettronattrattrici e elettrondonatrici. Infatti tali sostituenti causeranno rispettivamente una diminuzione e un aumento della densità di carica elettronica sugli atomi di oro. Tale aumento o diminuzione della densità di carica è osservato nelle bande ibridate 5d6s e dovrebbe quindi influenzare le proprietà magnetiche che sono state oggetto di indagine nel corso della tesi. Di conseguenza, dalla analisi della variazione delle proprietà magnetiche dovrebbe essere possibile trarre informazioni sulla relativa forza di legame tra le Au-NP e i vari agenti passivanti utilizzati.

Nel corso di questa tesi si sono utilizzate diverse strategie per osservare le variazioni delle proprietà magnetiche. In particolare si è cambiata la natura degli agenti passivanti utilizzando sistemi con sostituenti alchilici e aromatici; si è cambiata l'interazione tra i vari leganti e le particelle d'oro, utilizzando sistemi con diverse caratteristiche elettronattrattrici o elettrondonatrici (al fine di ottenere un differente trasferimento di carica), utilizzando appunto tioli, tioeteri, ditioli; infine, come ulteriore parametro di verifica, è stato utilizzato la differenza della forza di legame tra Au-N e tra Au-S impiegando come agenti passivanti sia ammine che tioli. Abbiamo inoltre pensato di sintetizzare Au-NPs con diametro leggermente maggiore (5 nm) per valutare l'effetto della variazione di dimensioni a parità di agente

passivante e poter confermare l'eventuale modello di origine del magnetismo in questi sistemi.

Questa tesi è strutturata nel modo seguente: nel Capitolo 2 si riportano i vari metodi di sintesi delle nanoparticelle d'oro sviluppati sino ad oggi e la procedura di sintesi utilizzata in questo lavoro. Nel Capitolo 3 e 4 si riportano la caratterizzazione strutturale e morfologica tramite microscopia a trasmissione elettronica (TEM) e diffrattometria a raggi-X (XRD) e le proprietà magnetiche dei materiali e la caratterizzazione delle Au-NP tramite magnetometria SQUID. Nel capitolo 5 si descrivono brevemente le tecniche e di spettroscopia a raggi X e i risultati ottenuti nel corso della tesi presso il Sincrotrone ESRF di Grenoble, oltre alla caratterizzazione sperimentale tramite spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR). Infine, nell'ultimo capitolo si affrontano le conclusioni e le prospettive aperte da questo lavoro di tesi.

2 Sintesi delle Au-NP

2.1 Metodi generali per la sintesi di nanoparticelle di oro

Come già enunciato le proprietà dell'oro sono note fin dall'antichità, ma la prima reazione riportata in letteratura riguardo la formazione di oro colloidale dal caratteristico color rosso intenso fu effettuata da Faraday¹⁰ nel 1857 utilizzando un sistema a due fasi in cui una soluzione acquosa di AuCl_4^- , veniva ridotta tramite una soluzione di fosforo in CS_2 . Sperimentalmente verificò che l'oro era finemente disperso nella soluzione tramite un raggio di luce intenso osservando quindi il cosiddetto effetto Tyndall. Negli anni seguenti fino ad oggi sono stati sviluppati vari metodi di sintesi e tra i più importanti ne emergono due: la sintesi di Turkevich e quella di Brust¹⁵. Entrambe le metodologie, come la maggior parte dei metodi di sintesi di nanoparticelle, si basano sulla nucleazione e crescita di nanocristalli di oro in presenza di molecole che agiscono da passivanti. Le molecole che si comportano da passivanti sono solitamente composte da una testa che si lega alla superficie della particella e ne limita la crescita, e da una coda che impedisce l'aggregazione tra particelle. La sintesi di Turkevich, sviluppata nel 1951 si basa sulla riduzione di HAuCl_4 in ambiente acquoso tramite l'utilizzo di citrato che funziona sia da riducente che come agente passivante/stabilizzante, ottenendo NP di dimensioni intorno ai 20 nm. Quella di Brust riportata per la prima volta nel 1994, ha avuto un considerevole impatto scientifico negli ultimi 20 anni, grazie alla possibilità di ottenere NP di dimensioni ridotte (inferiori a 5 nm) con bassa polidispersità, capaci di solubilizzarsi nei più comuni solventi organici. Un altro parametro che ha giocato un ruolo fondamentale nelle molteplici applicazioni di questa sintesi è stato il forte legame Au-S con i vari agenti stabilizzanti quali tioli, che conferisce alle NP una notevole stabilità nel tempo. Sono state anche sviluppate varianti della sintesi di Brust con passivanti diversi dai tioli: tra i vari leganti utilizzati le ammine hanno suscitato notevole interesse per il nostro lavoro di tesi, in particolare l'utilizzo di oleilammina, poichè l'azoto si lega con facilità alle NP dando luogo alla formazione di soluzioni colloidali stabili nel tempo, anche se il legame N-Au è più debole di quello S-Au. Come si mostrerà in seguito, questa caratteristica sarà sfruttata per scambiare le molecole di oleilammina con diverse molecole aventi come gruppi funzionali tioli. Questo approccio ci consente di avere una maggior resa su ogni scambio effettuato per ogni passivante usato, anziché eseguire tale reazione solo tra

molecole aventi gruppi funzionali tiolici. Altri metodi di sintesi prevedono l'utilizzo di fosfine in quanto leganti simili alle ammine⁹. Il fosforo appartiene allo stesso gruppo dell'azoto quindi possiede caratteristiche simili, ma una reattività minore dovuta ad un maggior raggio atomico e di conseguenza ad una miglior delocalizzazione degli elettroni sull'atomo di fosforo. Sia la reazione di Turkevich che quella di Brust e le sue successive varianti sono strategie di sintesi *bottom up*, ovvero le Au-NP sono preparate per riduzione chimica o biologica di precursori molecolari. Un altro approccio alla sintesi di Au-NP è quello *top down*, in cui l'oro in forma metallica viene diviso in maniera sempre più piccola in modo da ottenere NP dalle dimensioni desiderate. In generale, con sintesi *bottom up* si possono ottenere Au-NP di dimensioni molto più piccole che con i metodi *top down*.

2.2 La sintesi di Brust-Schiffrin

La reazione di Brust-Schiffrin¹⁶ si basa su una sintesi in due fasi. Infatti il precursore AuCl_4^- , presente in soluzione acquosa è trasferito in toluene, tramite un opportuno reagente di trasferimento di fase, tetraottilammonio bromuro (TOAB). Il trasferimento avviene poiché il TOAB è un sale di ammonio quaternario che permette la formazione stabile della coppia ionica TOAB- AuCl_4^- ; ma data la maggiore affinità del sale di ammonio per la fase organica (toluene) dovuta alla presenza delle quattro catene alchiliche legate sull'atomo di azoto, la coppia ionica viene trasferita in toluene. La soluzione così ottenuta viene ridotta con NaBH_4 in presenza di dodecantiolo che funge da passivante. Come già descritto una peculiarità della sintesi di Brust è quella di ottenere NP con dimensioni inferiori ai 5 nm. Tali dimensioni sono influenzate da diversi parametri come ad esempio dalla temperatura, infatti è stato osservato che temperature di sintesi basse (da 0 a 10°C) non favoriscono la nucleazione ottenendo quindi un aumento delle dimensioni delle particelle. A temperature più alte (fino a 50 °C) invece la nucleazione è più rapida portando perciò ad ottenere particelle con dimensioni medie minori¹⁷. Un altro parametro che ha permesso l'affermarsi di questa sintesi in campo scientifico è dovuta all'elevata affinità tra zolfo e oro. Questa elevata forza di legame tra Au-S, che comporta un legame molto stabile nel tempo è dovuto al marcato carattere *soft* di entrambi gli atomi di Au e S,¹⁸ è utile ai fini di ottenere NP molto stabili nel tempo in soluzioni colloidali, cioè permette di ridurre fenomeni di aggregazione. L'uso di tioli con catene alifatiche relativamente lunghe permette di ridurre al minimo fenomeni di coalescenza

tra NP, mantenendo quindi una marcata repulsione sterica tra le particelle. Nella sintesi di Brust e nelle relative sintesi sviluppate a partire da essa, è stato osservato che aumentando il numero di leganti entranti (cioè se il rapporto molare agenti passivanti/oro aumenta) la crescita dei nuclei di oro è limitata perché la cinetica di legame Au-S è accelerata dall'effetto di massa (la concentrazione del tiolo entrante).

La possibilità di preparare NP di dimensioni molto ridotte ci permette di ottenere campioni con un elevato rapporto superficie/volume, ovvero un numero di atomi di oro passivati (sulla superficie) grande rispetto a quello degli atomi di oro *bulk* (all'interno del volume della sfera).

2.3 Metodi di scambio dei passivanti

Un ruolo chiave, per comprendere a fondo la funzionalizzazione delle NP di oro, è fornito dalle reazioni di scambio, in particolare quelle tra i vari leganti a base di zolfo e le NP. Una reazione di scambio consiste nella sostituzione di una molecola o atomo presente in un composto con una più reattiva con la formazione di un nuovo composto. Agendo su alcuni parametri come lavorare in grande eccesso del passivante da inserire quindi controllare il rapporto molare tra reagente entrante e reagente uscente oppure controllare la loro diversa forza di legame e anche il loro relativo ingombro sterico è possibile effettuare reazioni di scambio con una maggior percentuale di reagente entrante che andrà a coprire le NP. Diversi studi sulla cinetica di reazione hanno mostrato che le reazioni di scambio dei leganti possono essere associative (S_N1), dissociative (S_N2) o una combinazione di essi. Questo comporta che la velocità della reazione di scambio è funzione di della natura dei vari sostituenti utilizzati. Una sintesi che evidenzia la reazione di scambio è quella descritta da Adil Kassam¹⁹ in cui le particelle sono sintetizzate secondo la classica sintesi in due fasi di Brust-Schiffrin usando come passivante iniziale il decantiolo ($C_{10}SH$) che successivamente viene scambiato con il dodecantiolo ($C_{12}SH$) con rapporti molari (legante entrante)/(legante uscente) in un intervallo che spazia tra 9/1 a 1/4. L'andamento della reazione di scambio è stato seguito per un tempo elevato, in modo da ottenere il valore limite corrispondente al rapporto legante entrante/legante uscente all'equilibrio. Lo stesso studio è stato effettuato per lo scambio tra $C_{10}SH$ e $C_{14}SH$. E' stato osservato che mentre nella prima reazione, tra $C_{10}SH$ e $C_{12}SH$, lo scambio avveniva quasi totalmente, nella seconda reazione all'equilibrio e dopo aver aggiunto

un'ulteriore quantità di $C_{14}SH$, la percentuale con cui avviene lo scambio si attesta a circa il 65%. Questo implica che reazioni di scambio con differenza di rapporto molare tra il legante uscente ed entrante non avvengono in modo completo con catene con differenze di lunghezza maggiori o uguali a C_4 . Gli autori hanno dimostrato che la cinetica della reazione di scambio tra i passivanti è di ordine zero e pertanto indipendente dalla concentrazione dei reagenti. Inoltre hanno osservato che il grado di conversione della reazione dipende dal rapporto molare tra la specie entrante e quella uscente, per cui lavorando in grande eccesso di legante entrante si aumenta la percentuale di copertura delle NP con il nuovo agente passivante. In questo lavoro di tesi, utilizzando questo metodo di sintesi, si è scelto di modificare il passivante di partenza. Nello specifico si sono preparate NP passivante con oleilammina (anziché decantiolo) e successivamente si è eseguito su le NP legate con l'oleilammina i vari scambi con leganti tiolici. Il legame Au-N debole ma sufficientemente stabile nel tempo permette di avere una resa maggiore di reazioni di scambio che prevedono l'entrata di sostituenti tiolici poiché questi ultimi formano con l'oro un legame molto più forte di quello con l'azoto. Questa minor forza di legame è dovuta probabilmente all'interazione del doppietto elettronico non condiviso dell'azoto con le particelle di oro. Un altro motivo che ci ha spinto a utilizzare gruppi funzionali a base di azoto è stato quello di verificare un diverso comportamento magnetico delle Au-NP dovuto alla minore forza di legame e quindi un minor passaggio di carica sulle particelle di oro da parte dell'azoto.

2.4 Scelta e motivazione dei vari passivanti utilizzati

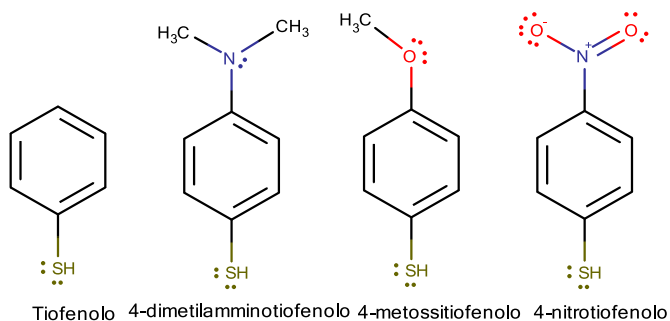
Ai fini del nostro lavoro di tesi i risultati riportati da Kassam¹⁹ indicano che non è importante solamente la natura dei leganti con nuovi gruppi funzionali sulle NP, ma è il controllo di come essi si legano sulla superficie di oro ad essere fondamentale. Infatti controllare il numero di leganti scambiati porta alla determinazione di rilevanti proprietà, come il fatto le reazioni di scambio con differenza di rapporto molare tra il legante uscente ed entrante non avvengano in modo completo con catene maggiori ed uguali a C_4 . Tale controllo è effettuato tramite la comprensione della cinetica e del meccanismo del processo di scambio dei leganti. Questa assunzione ci ha permesso di modificare le condizioni iniziali di reazione ovvero di partire da particelle sostituite con oleilammina, anziché con NP funzionalizzate direttamente con tioli alchilici (dodecantiolo, come da letteratura). Questa variazione sulle condizioni

iniziali è stata effettuata di proposito anche perché, come descritto nei precedenti paragrafi e avvalorato dalle conclusioni qui riportate dall'articolo di Kassam, il legame N-Au, essendo più debole di quello S-Au, favorisce le reazioni di scambio dei passivanti.

Per studiare l'effetto dell'interazione passivante-nanoparticella sul comportamento magnetico sulle NP, abbiamo scelto una serie di derivati tiolici con differenti caratteristiche strutturali ed elettroniche. Le varie molecole sono state suddivise in due classi: da una parte i composti aromatici (tiofenolo, 4-dimetilamminotiofenolo, 4-metossitiofenolo e 4-nitrotiofenolo) e dall'altra quelli alifatici (dodecantiolo, metildodecilsolfuro, didodecilsolfuro e l'estere butilico dell'acido tiottico, vedi (Figura 2.1).

a)

SOSTITUENTI AROMATICI



SOSTITUENTI ALIFATICI

b)

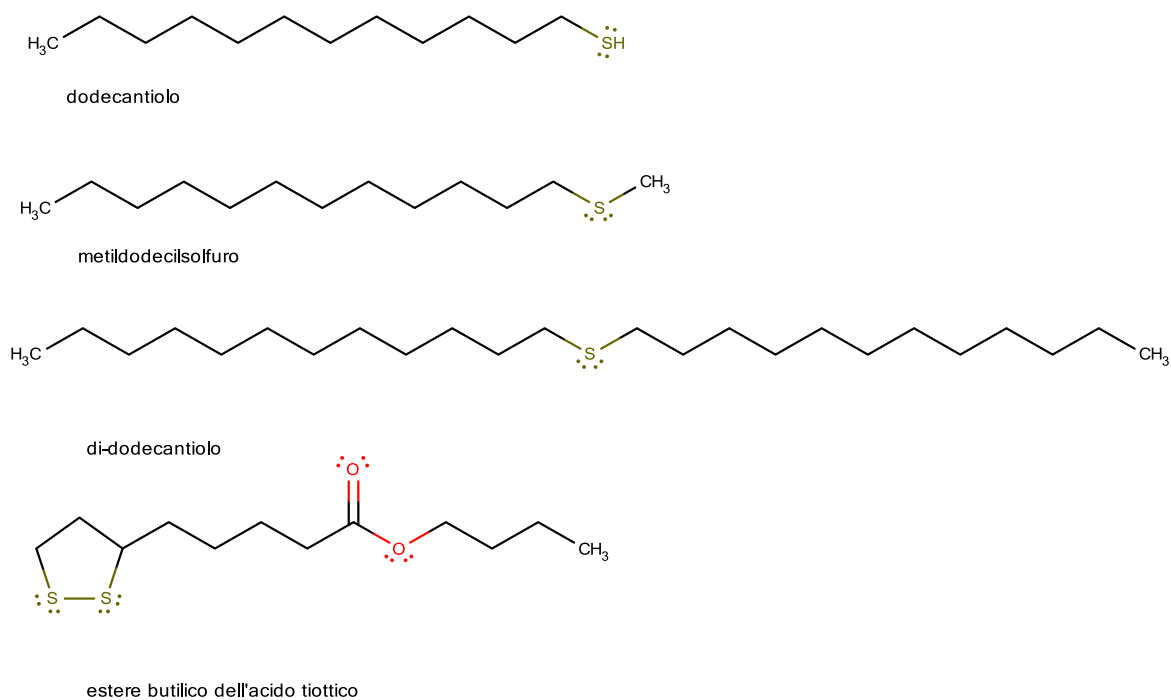


Figura 2.1 Passivanti a) aromatici, b) alifatici utilizzati per le reazioni di scambio sulle nanoparticelle

Osservando i vari leganti si evince innanzitutto che gruppi funzionali a base di zolfo, conferiscono alle molecole caratteristiche elettronattrattive nei confronti dell'oro, dato che quest'atomo ha a disposizione due doppietti liberi e mostra una buona elettronegatività. Le

caratteristiche elettronattrattori possono essere incrementate o al contrario possono diminuire, in presenza di opportuni sostituenti.

Soffermandoci sui derivati con sostituenti aromatici è possibile notare in prima istanza che la presenza di un sistema coniugato quale il benzene può incrementare la densità elettronica sullo zolfo. In aggiunta l'inserimento di opportuni sostituenti in posizione para ha un forte effetto sulla densità elettronica dello zolfo e, osservando le opportune formule di risonanza mostrate nella tabella, si nota come le molecole mostrino un carattere più elettronattrattore o meno elettronattrattore a seconda del sostituente. Nello specifico se si usa come sostituente il gruppo nitro ($-\text{NO}_2$) si conferisce alla molecola (4-nitrotiofenolo) un carattere elettronattrattore, che causa un impoverimento della carica negativa sull'atomo di zolfo. Mentre l'utilizzo di sostituenti quali: il gruppo metossile (CH_3O^-) nel metossitiofenolo, il gruppo amminico ($\text{CH}_3\text{NCH}_3^-$) nel dimetilamminotiofenolo, delocalizzando una maggior densità di carica negativa sullo zolfo gli conferiscono una più marcata caratteristica elettrondonatrice.

Per quanto concerne i sostituenti alifatici come già enunciato hanno proprietà elettrondonatrici che non dipendono dalle relative formule di risonanza ma dalla loro forza di legame ovvero dal rispettivo composto che andrà a funzionalizzare le particelle di oro. Infatti osservando la Figura con i vari sostituenti alifatici si nota come la forza di legame Au-S sia maggiore nel dodecantiole e diminuisca nei restanti sostituenti. Più dettagliatamente il dodecantiole ha una capacità elettrondonatrice maggiore dovuta alla libertà di delocalizzare i due doppietti di non legame del gruppo tiolico $-\text{SH}$ sulle particelle di oro. Nel metildodecilsolfuro la caratteristica elettrondonatrice è meno marcata rispetto al tiolo poiché trattandosi di un gruppo tioetere è reattivamente inerte. Di conseguenza nel didodecilsolfuro a causa del maggiore ingombro sterico dovuto ad una lunghezza maggiore della catena alchilica la forza di legame è assai minore, dato che comporta una riduzione maggiore della capacità elettrondonatrice di tale sostituente. Infine per l'estere butilico dell'acido tiottico la forza di legame maggiore a causa dell'effetto cooperativo dei due atomi di zolfo sulla molecola che legandosi sulle particelle di oro consentiranno di dare una maggiore stabilità al legante. Tutte queste caratteristiche comportano una diversa interazione tra l'oro e le varie molecole ovvero una differente forza di legame.

2.5 Descrizione della sintesi delle nanoparticelle d'oro

Conoscendo le proprietà dei vari agenti passivanti ed utilizzando una variante della sintesi di Brust sono state effettuate delle prove preliminari, prima di giungere alla miglior sintesi per la verifica di un eventuale comportamento magnetico. Le prove hanno riguardato la scelta dell'ammina da utilizzare come passivante nella sintesi del batch di Au-NP da utilizzare per le fasi successive. Sono stati utilizzati diversi reagenti, nello specifico abbiamo variato solamente gli agenti passivanti con gruppo funzionale amminico in composizione ed in concentrazione cioè eseguendo reazioni con un diverso rapporto HAuCl_4 /passivante prima di giungere alla sintesi desiderata. Di seguito si riporta la metodologia di sintesi adottata, in cui il tipo di ammina utilizzata e la sua quantità sono state modificate nelle varie prove.

La sintesi è stata così effettuata: a temperatura ambiente, in un pallone da 100 ml sono stati inseriti 590 mg (1.5 mmol) di $\text{HAuCl}_4 \cdot 3.6 \text{ H}_2\text{O}$ in 40 ml di H_2O . A questo è stata aggiunta sotto agitazione una soluzione precedentemente preparata di 2.05 g (11.25 mmol) di TOAB in 50 ml di toluene. La miscela così ottenuta viene agitata finché tutto HAuCl_4 non passa nella soluzione organica, passaggio che viene osservato tramite l'imbrunimento della soluzione organica e totale assenza di colore nella fase acquosa. Si separano le due fasi con un imbuto separatore e in quella organica, in una beuta, si aggiungono 4,033 g di oleilammina (15 mmol), solubilizzata in 25 ml di toluene. In maniera molto rapida si aggiungono 796 mg di NaBH_4 sciolto in 25 ml di H_2O milliQ fredda. Si nota che la soluzione diviene immediatamente nera per la formazione delle particelle di oro. Dopo un periodo di attesa variabile e in seguito alla separazione dall'acqua, la soluzione organica viene evaporata al rotavapor fino quasi a secchezza. Viene aggiunto metanolo fino ad intorbidimento e successivamente il campione viene centrifugato per separare la fase organica dalle NP precipitate. Il surnatante viene rimosso e le NP vengono risolubilizzate con esano. Viene ripetuto questo passaggio per due volte per purificare il campione.

Prima di giungere alla sintesi di nostro interesse sono state effettuate delle sintesi di prova con alcuni reagenti amminici a diverse concentrazioni nello specifico: oleilammina con rapporto HAuCl_4 /agente passivante rispettivamente di 1/10 (0.11mmol HAuCl_4 / 1.1 mmol oleilammina), 1/8 (0.11mmol HAuCl_4 / 0.88 mmol oleilammina) e 1/2 (0.11mmol HAuCl_4 / 0.22 mmol oleilammina).

Dodecilammina con un rapporto di 1/10 (0.328 mmol HAuCl_4 / 3.28 mmol dodecilammina), 1/8 (0.328 mmol HAuCl_4 / 2.624 mmol dodecilammina) e 1/2 (0.328 mmol HAuCl_4 / 0.656 mmol dodecilammina).

Esadecilammina con un rapporto di 1/10 (0.328 mmol HAuCl_4 / 3.28 mmol esadecilammina), 1/8 (0.328 mmol HAuCl_4 / 2.624 mmol esadecilammina) e 1/2 (0.328 mmol HAuCl_4 / 0.656 mmol esadecilammina).

E' stato osservato che con un rapporto 1/10 e 1/8 di dodecilammina non si è avuta la ridissoluzione tramite etanolo delle Au-NP, a causa della formazione di una sorta di collante molto viscoso. Questo comportamento è legato alla alta concentrazione di dodecilammina in soluzione che non ha reagito con le Au-NP. Inoltre è stata osservata la comparsa di una colorazione gialla tipica dell'oro massivo sulla superficie della provetta. Abbiamo ipotizzato che questo fenomeno sia dovuto al fatto che nel tempo di attesa dopo l'aggiunta di NaBH_4 (2 ore) la reazione di riduzione di Au non sia completamente avvenuta in quanto per tempi brevi la forza di attrazione Au-NP-Au-NP prevale su quella Au-NP-passivante. Inoltre nella sintesi effettuata con rapporto 1/2, è stata osservata la formazione sulle pareti di un color giallo caratteristico dell'oro massivo perciò abbiamo concluso che non ci fosse una quantità sufficiente di passivante e che la sintesi non fosse uniforme per dimensioni. Per la sintesi con l'esadecilammina è stato osservato un comportamento più marcato di ammina non reagita in soluzione e di comparsa di colorazione gialla oro sulla superficie delle provette. Sulla base di quanto osservato si è quindi optato per non scegliere l'esadecilammina e la dodecilammina come candidate alla sintesi finale. Le altre prove sono state effettuate con undecilammina e oleilammina ed abbiamo osservato che tra loro hanno un comportamento molto simile ed inoltre con un rapporto 1/2 mostrano un comportamento molto simile alla dodecilammina. Per le sintesi con rapporti 1/8 e 1/10 abbiamo avuto la conferma di aver ottenuto particelle con dimensioni utili al nostro lavoro di tesi poiché in entrambe le sintesi abbiamo osservato una stabilità colloidale soddisfacente. Considerando che una concentrazione di passivante maggiore, cioè un rapporto molare oro/passivante minore, si ha la formazione di NP con dimensione media minore¹⁹, abbiamo optato per utilizzare Au-NP passivate con oleilammina e undecilammina con rapporto 1/10 scartando quindi il rapporto 1/8. Successivamente tramite l'analisi alla microscopia TEM abbiamo deciso di scartare le NP funzionalizzate con undecilammina come candidate alla sintesi finale, poiché mostravano un grado di polidispersità maggiore. Il tipo di Au-NP più adatto è quindi risultato quello con oleilammina in rapporto 1/10.

Abbiamo quindi calcolato le quantità di reagenti da utilizzare in modo da ottenere un *batch* di Au-NP sufficiente per tutte le successive reazioni di scambio. Partendo da 590 mg iniziali di acido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3.6 \text{ H}_2\text{O}$) abbiamo ottenuto 359 mg di NP funzionalizzate con oleilammina. Le Au-NP ottenute tramite sintesi con oleilammina e successive reazioni di scambio verranno chiamate **Au-A**.

Inoltre per confrontare e osservare un diverso comportamento magnetico dell'oro al variare delle dimensioni abbiamo utilizzato delle Au-NP di 5 nm passivate con esadecilammina, ottenute da un precedente lavoro di tesi. Le Au-NP ottenute tramite sintesi con esadecilammina e successive reazioni di scambio verranno chiamate **Au-B**.

La sintesi è stata effettuata in modo molto simile alla precedente ovvero la riduzione della soluzione dell'acido tetracloroaurico è avvenuta in una soluzione di cloroformio tramite l'utilizzo di tetrabutylammino-borano (TBAB) come riducente, utilizzando esadecilammina come agente passivante. Sotto agitazione magnetica si scalda una soluzione di acido tetracloroaurico (1,5 mmol) da 40°C a 60°C sotto flusso di azoto, successivamente si aggiunge l'esadecilammina (15 mmol) e contemporaneamente si aggiunge il TBAB sciolto precedentemente in cloroformio. La purificazione avviene tramite etanolo, a differenza della precedente sintesi ottenuta con metanolo.

Dalle sintesi ottenute rispettivamente con oleilammina e esadecilammina si evince che pur essendo due leganti diversi hanno proprietà strutturali confrontabili e molto simili tra loro, poiché la loro struttura chimica differisce per 2 atomi di carbonio e un doppio legame. Questo comporta che confrontando le due sintesi si abbia un errore trascurabile sulla correlazione tra i dati delle successive analisi, circoscrivendo un'eventuale differenza tra i dati dovuta esclusivamente ad un problema di dimensioni tra le particelle quindi ad un diverso rapporto superficie NP passivata/volume NP.

2.6 Descrizione delle reazioni di scambio

Le Au-NP provenienti dalla sintesi con oleilammina hanno un peso di 359 mg: una resa teorica della reazione del 100% porta alla formazione di 287 mg di particelle. Se si assume, come è ragionevole, che la reazione di riduzione dell'acido sia quantitativa e che le Au-NP siano state adeguatamente purificate, ne deriva che i restanti 72 mg sono dovuti all'aumento di peso (il 25%), ad opera del passivante (oleilammina) per la formazione di Au-NP. Se si

suppone di perdere il 10% durante le successive manipolazioni abbiamo a disposizione 323 mg di Au-NP di cui 258 mg sono particelle di oro e i restanti 62 mg sono di oleilammina. 20 mg verranno utilizzati per eseguire prove magnetometriche allo SQUID, i restanti 300 mg vengono divisi in 9 frazioni di circa 33 mg: 8 vengono utilizzate per le reazioni di scambio e una per un'eventuale ulteriore reazione. Ogni frazione contiene 6.6 mg di oleilammina ($2.5 \cdot 10^{-2}$ mmol). Per eseguire la reazione di scambio si utilizza un rapporto tiolo: oleilammina che sia maggiore o uguale di 10:1, ovvero almeno 0.25 mmol di ciascun tipo di passivante. Lavorando in grande eccesso di passivante e variando l'affinità dell'elemento legato all'oro, cioè un tiolo al posto di un'ammina, si avranno alte probabilità che lo scambio venga effettuato in maniera corretta. Da ciò ne consegue che un numero maggiore di tioli si legheranno sulla superficie delle Au-NP, ottenendo perciò una diminuzione dell'attrazione Au-NP-Au-NP portando infine ad una minor probabilità di accrescimento e dimensione media minore. Questo comportamento è osservabile in soluzioni con bassa concentrazione di tioeteri poiché il legame Au-S, essendo più debole di quello presente nei tioli, dà luogo alla rottura favorendo perciò la depassivazione e permette ai nuclei delle particelle di aggregarsi più facilmente²⁰. Per assicurare una minor dispersività, ottenendo quindi una maggiore omogeneità tra le particelle d'oro per quanto riguarda dimensione media e cristallinità le varie reazioni di scambio sono state effettuate a partire dallo stesso *batch*, ovvero dalla stessa sintesi di NP iniziali.

Le reazioni di scambio sono state effettuate in parallelo ponendo in 8 provette le NP funzionalizzate con oleilammina insieme ai vari gruppi funzionali e lasciandole in agitazione per 12 h in modo da assicurare un corretto scambio di passivante. In seguito sono state purificate tramite lavaggio con metanolo, che data la sua elevata polarità permette alle NP di precipitare ed eliminare il surnatante contenente toluene, oleilammina e i vari tioli non scambiati. Le NP vengono successivamente ridissolte con esano ed infine riprecipitate tramite metanolo per eseguire le varie caratterizzazioni.

Nelle tabelle 2.1 e 2.2 sono mostrate le varie pesate effettuate partendo da 0.25 mmol di ogni sostanza poiché si assume che la reazione di scambio avvenga con un rapporto di reagente entrante (tioli)/ reagente uscente (oleilammina) di 10/1.

Sostituenti alifatici	Peso Molecolare ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	mg teorici	mg pesati	Rapporto sostituyente:oleilammina
Dodecantiolo	202.4	50.60	60.2	11.9
Metildodecilsolfuro	216.4	54.10	62.2	11.5
Didodecilsolfuro	370.7	93.00	108.4	11.7
Estere butilico dell'acido tiottico	262.4	65.60	78.9	12.0

Tabella 2.1 Quantità di reagenti alifatici utilizzati per le reazioni di scambio con Au-NP. Il rapporto indica il sostituyente in eccesso ed è dato da i ($\text{mg pesati} : \text{mg teorici}$) $\cdot 10$ (poiché rapporto tioli/ oleilammina è 10/1).

Sostituenti aromatici	Peso Molecolare ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	mg teorici	mg pesati	Rapporto sostituyente:oleilammina
Tiofenolo	110.2	27.55	34.4	12.5
4-dimetilamminotiofenolo	153.0	38.25	43.6	11.4
4-metossitiofenolo	140.2	35.05	41.5	11.8
4-nitrotiofenolo	155.2	38.80	45.2	11.6

Tabella 2.2 Quantità di reagenti aromatici utilizzati per le reazioni di scambio con Au-NP. Il rapporto indica il sostituyente in eccesso ed è dato da i ($\text{mg pesati} : \text{mg teorici}$) $\cdot 10$ (poiché rapporto tioli/ oleilammina è 10/1).

Da una prima analisi visiva è stato osservato per il tiofenolo la precipitazione delle particelle con color nerastro-viola molto scuro ancora prima di aggiungere metanolo per la purificazione. Nei campioni contenenti dodecantiolo e metildodecilsolfuro, è stata notata la comparsa, sulla superficie delle provette del color giallo tipico dell'oro *bulk*. Questo motivo ci ha spinto a supporre che l'eccessiva reattività di alcuni tioli possa portare alla formazione di disolfuri, e dare facilmente luogo ad aggregazione di NP. Infine per i restanti campioni, a seguito dell'intorbidimento della soluzione nera dovuto all'utilizzo di metanolo, il precipitato ottenuto ha assunto una colorazione violacea. I vari campioni, successivamente, sono stati sottoposti ad analisi tramite spettroscopia XRD per controllare che il diametro medio delle NP non sia variato durante la reazione di scambio.

3. Caratterizzazione strutturale delle Au-NP tramite TEM e XRD

Al fine di ottenere informazioni strutturali e composizionali, sia qualitative che quantitative abbiamo scelto di utilizzare tecniche complementari in modo da avere la certezza che sia stata effettuata una corretta sintesi delle NP, rispettando le caratteristiche strutturali richieste per poter osservare proprietà magnetiche rilevanti, ovvero le loro dimensioni (sia quelle medie che le loro distribuzioni). La prima tecnica di indagine da noi scelta è stata la microscopia TEM.

3.1 Introduzione alla microscopia TEM

La microscopia a trasmissione elettronica è una potente tecnica per ricavare informazioni strutturali di campioni nanometrici²¹. Il microscopio (Figura 3.1) è costituito da un tubo metallico, nel quale una sorgente emette un fascio di elettroni tramite riscaldamento ad alta temperatura di un filo di W (circa 2700 K), per effetto termoionico. Gli elettroni vengono accelerati tramite una differenza di potenziale; il fascio di elettroni è poi focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche verso la zona dove è inserito il campione stesso. Lo strumento deve lavorare sotto vuoto per aumentare il cammino libero medio degli elettroni. Questo chiaramente aumenta sia il costo di questo tipo di strumentazione che quello di gestione.

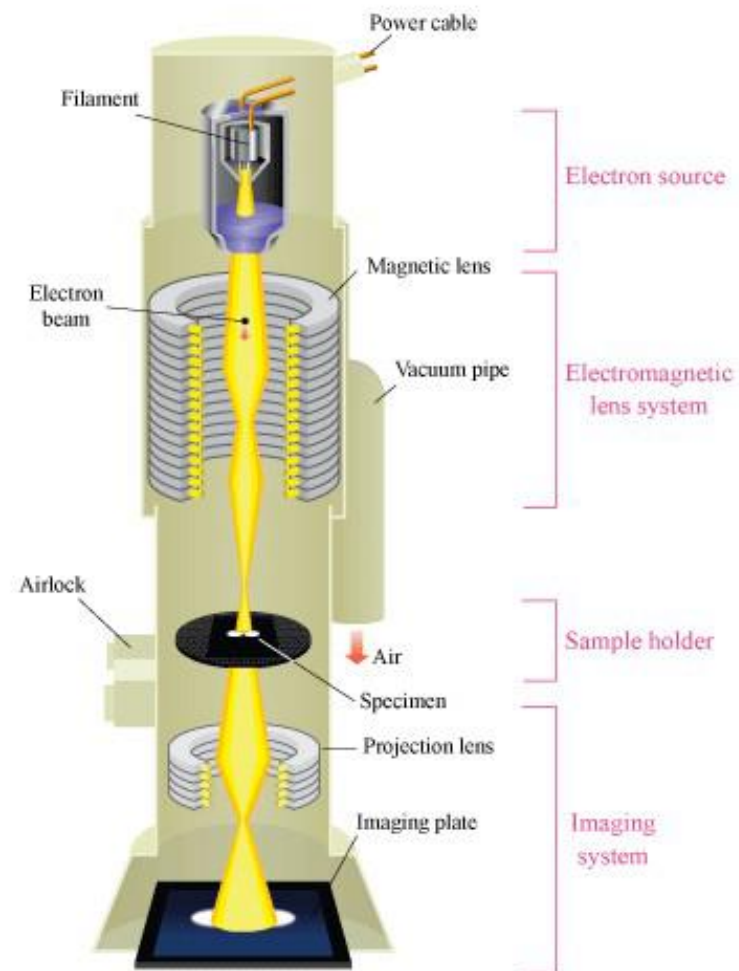


Figura 3.1 Schema componenti del TEM

In questo lavoro di tesi il campione è stato depositato direttamente dalla soluzione su un retino circolare di 3 mm di diametro (Figura 3.2), costituito da una rete metallica di rame sul quale è stratificato un sottile strato di carbonio amorfo che funge da contrasto.

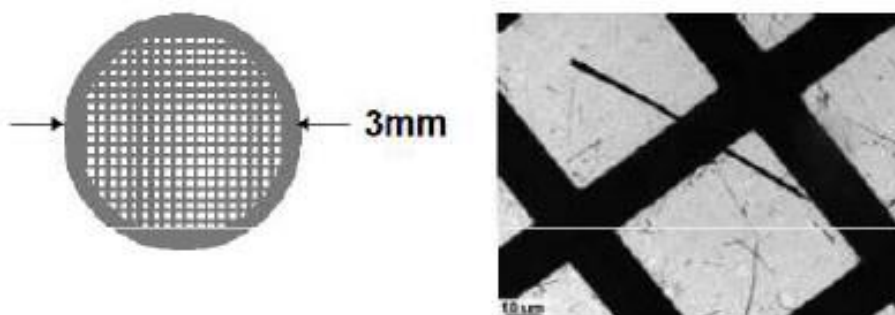


Figura 3.2 Griglie portacampioni di un microscopio a trasmissione elettronica (TEM)

Dopo aver evaporato il solvente il retino è inserito tramite l'asta portacampioni dentro il microscopio. Infine il fascio di elettroni che attraversa il campione è rivelato da uno schermo fluorescente o, in strumentazione più recente, da una telecamera CCD (charge coupled device) che permette l'osservazione delle immagini al pc attraverso diverse tonalità di grigio. Queste dipendono dal numero di elettroni che giungono al rivelatore, nello specifico più il grigio diventa scuro e meno elettroni giungono al rivelatore. Questo ha come conseguenza che atomi pesanti come l'oro trasmetteranno una quantità minore di elettroni rispetto ad atomi leggeri come il carbonio, dato che il fattore di scattering atomico è inversamente proporzionale al numero atomico (Z). Perciò è facile notare come dal contrasto tra le Au-NP con il carbonio si possano ottenere immagini nitide. Il TEM, lavorando su particelle libere disperse su griglia permette di avere una vera e propria fotografia del nostro campione rendendo possibile la visualizzazione di nano e micro-strutture e della loro morfologia. Inoltre questo strumento si presta particolarmente alla caratterizzazione delle nanoparticelle in termini di dimensioni e forma e quindi alla valutazione della qualità di una sintesi di queste ultime in termini di polimorfismo e polidipersità.

3.2 Misure TEM

Come già discusso nel capitolo precedente prima di giungere alla sintesi che potesse fornire le migliori Au-NP passivate con sostituenti amminici e con un diametro entro i 2-3 nm, per poter eseguire le varie reazioni di scambio con i tioli e successivamente analizzarle con le varie spettroscopie XAS e XMCD, sono state effettuate delle reazioni di prova con differente rapporto molare tra HAuCl_4 e i vari agenti passivanti. Non potendo eseguire momentaneamente prove di caratterizzazione agli strumenti TEM e XRD di Firenze a causa di malfunzionamento degli strumenti, le Au-NP sono state analizzate presso il TEM al NEST a Pisa per poter sfruttare il tempo macchina sulla *beamline* per l'analisi XAS e XMCD, Questo ha comportato di dover fare una cernita: tale selezione si è basata sulle evidenze riportate in letteratura secondo¹⁹ le quali una maggior concentrazione di passivanti fornisce NP più piccole come enunciato nel paragrafo precedente. Quindi abbiamo optato per scegliere NP passivate rispettivamente con undecilamina e oleilamina con rapporto 1/10 e quelle ottenute da sintesi con esadecilamina 1/10 descritta da un precedente lavoro di tesi²². La

trattazione statistica utilizzata per verificare il diametro medio delle varie sintesi è stata effettuata tramite il programma Imagej²³, analizzando 300 particelle per sintesi.

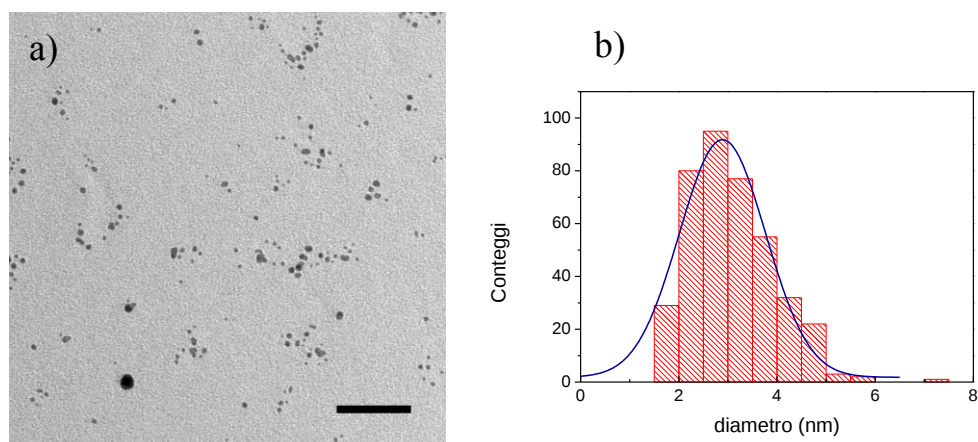


Figura 3.3 a) micrografia TEM ($296 \times 296 \text{ nm}^2$) delle nanoparticelle di oro disperse su griglia ottenute dalla sintesi con undecilamina in rapporto 10:1 con AuCl_4^- (scala 50 nm) b) Analisi dimensionale delle nanoparticelle ricavata dalle immagini TEM.

Per quanto riguarda le nanoparticelle ottenute dalla sintesi con undecilamina, l'analisi dimensionale statistica mostrata in Figura 3.3 è stata ricavata dall'analisi delle immagini TEM questa rivela una popolazione di nanoparticelle che possiede un diametro tra 1,5 nm e 6 nm con una maggiore distribuzione di nanoparticelle con diametro di $2,9 \pm 1,7 \text{ nm}$.

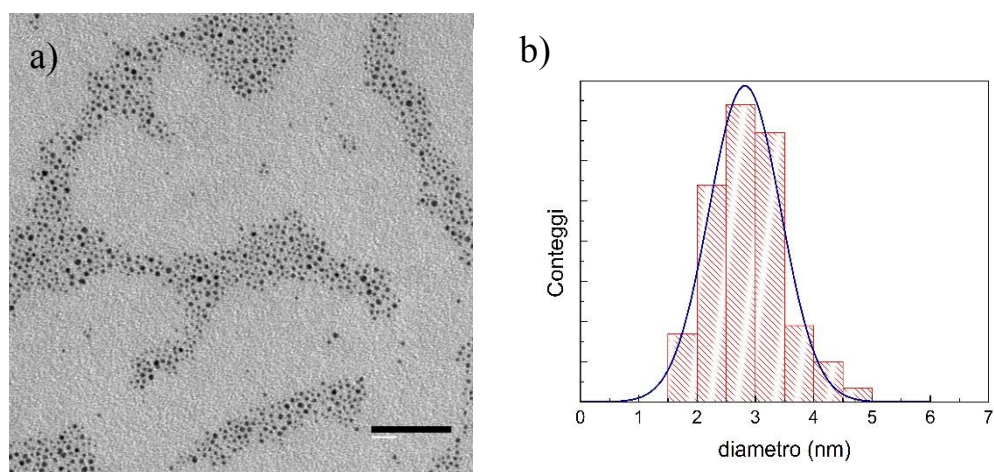


Figura 3.4 a) micrografia TEM ($296 \times 296 \text{ nm}^2$) delle nanoparticelle di oro disperse su griglia ottenute dalla sintesi con oleilamina in rapporto 10:1 con AuCl_4^- (scala 50 nm) b) Analisi dimensionale delle nanoparticelle ricavata dalle immagini TEM.

L'immagine al TEM delle nanoparticelle ottenute dalla prima sintesi effettuata con oleilammina (Figura 3.4) mostra un basso grado di polimorfismo (le particelle sono sferiche in larga parte) e l'analisi dimensionale rivela una polidispersità minore rispetto alla sintesi con undecilammina. Le particelle misurano tra 1,5 e 5 nm di diametro, con un'alta distribuzione di nanoparticelle con diametro di $2,8 \pm 1,4$ nm. Risultati anche migliori si sono ottenuti con una nuova sintesi. In questo caso, dall'analisi dimensionale condotta sulle immagini TEM (Figura 3.5) si apprezza una popolazione molto omogenea in forma e dimensioni. Il *range* di variazione del diametro (1,5-4,5 nm) si è notevolmente ristretto rispetto alle altre sintesi e troviamo una distribuzione delle dimensioni delle NP di $2,6 \pm 1,1$ nm di diametro.

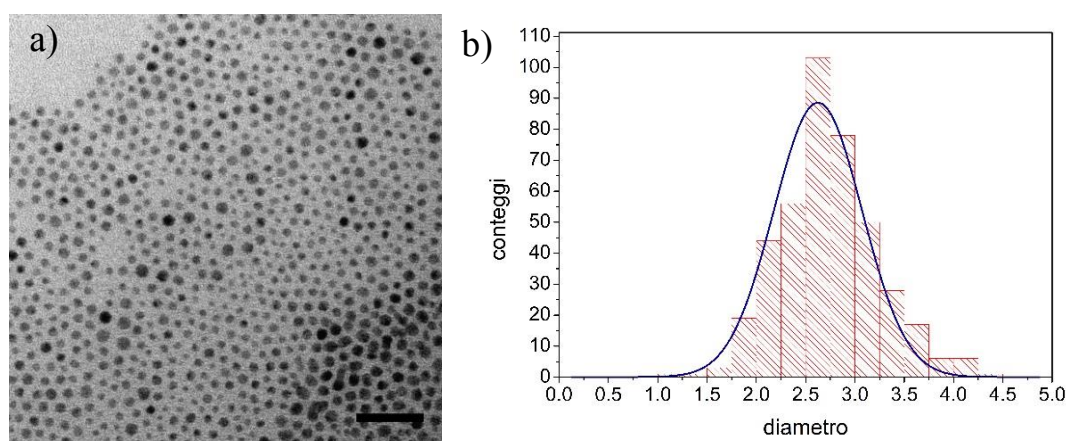


Figura 3.5 a) micrografia TEM ($125 \times 125 \text{ nm}^2$) delle nanoparticelle di oro disperse su griglia ottenute dalla sintesi con oleilammina in rapporto 10:1 con AuCl_4^- (Scala 20 nm) b) Analisi dimensionale delle nanoparticelle ricavata dalle immagini TEM.

Per quanto riguarda le nanoparticelle ottenute con esadecilammina, le immagini al TEM (Figura 3.6) ci permettono di dire che le NP sono molto omogenee in forma (assenza di polimorfismo) ma non in dimensioni (elevata polidispersità). Infatti dall'analisi statistica ottenuta su questa sintesi si nota la presenza di due popolazioni distinte evidenziate dalle due gaussiane con un *range* di variazione del diametro che spazia tra i 2 e i 9,5 nm, con i picchi di distribuzione che cadono rispettivamente a $3,6 \pm 1,3$ nm e $6,1 \pm 1,9$ nm

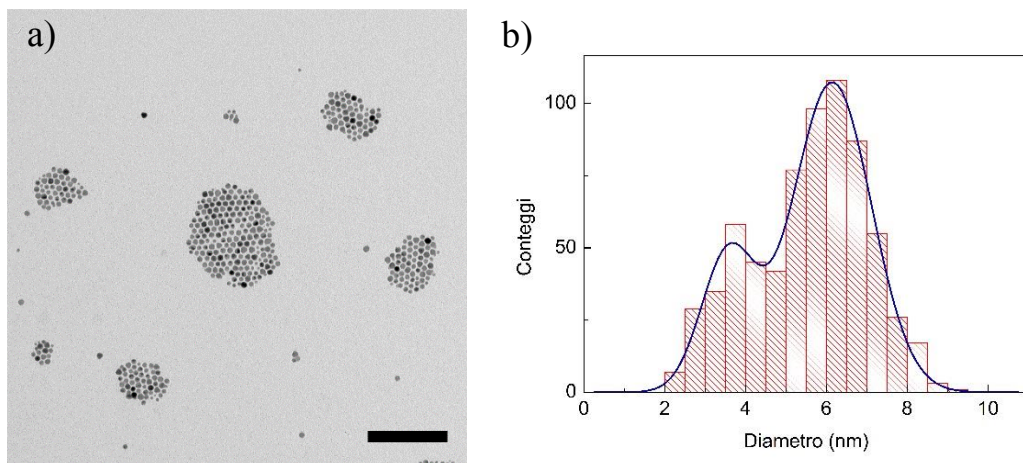


Figura 3.6 a) micrografia TEM ($587 \times 587 \text{ nm}^2$) delle nanoparticelle di polidisperse su griglia ottenute dalla sintesi con esadecilamina scala 100 nm disperse su griglia. b) Analisi dimensionale delle nanoparticelle ricavata dalle immagini TEM.

Dalle immagini osservate al TEM delle Au-NP ottenute in seguito allo scambio con dodecantiolo (Figura 3.7) si nota come le particelle siano molto omogenee da un punto di vista morfologico e presentino un basso grado di polidispersità. L'analisi dimensionale statistica rivela in effetti una popolazione di nanoparticelle che possiede un diametro medio di $2,6 \pm 1,1 \text{ nm}$

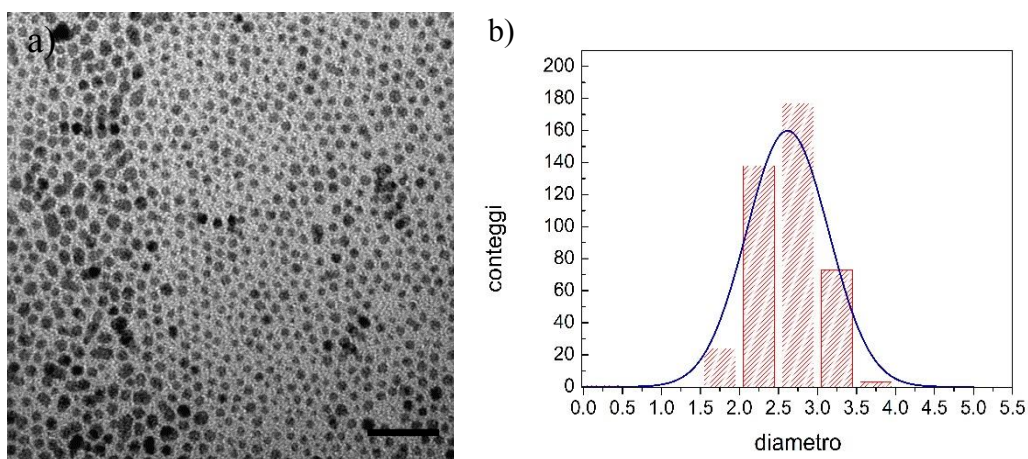


Figura 3.7 a) micrografia TEM ($125 \times 125 \text{ nm}^2$) delle nanoparticelle di oro disperse su griglia ottenute dalla sintesi con dodecantiolo (scala 20 nm) b) Analisi dimensionale delle nanoparticelle ricavata dalle immagini TEM.

3.3 Introduzione alla diffrattometria di raggi X

La diffrazione a raggi X si basa sull'interferenza costruttiva tra un fascio monocromatico di raggi X e il reticolo cristallino del campione in esame.

Questa tecnica può essere utilizzata come strumento d'indagine sia per la caratterizzazione di cristalli (Single Crystal-XRD; SC-XRD), che per la caratterizzazione di polveri e materiali nanostrutturati (XRD-Powder; XRPD). La diffrazione su cristalli fornisce informazioni relative alla struttura cristallina di un materiale e permette di risalire alla struttura molecolare di cristalli molecolari, mentre la diffrazione su polveri è una tecnica molto più versatile poiché può essere sfruttata anche per le analisi di materiali policristallini per quanto si limiti a dare – per la grande maggioranza dei casi - informazioni sulla cella cristallina²⁴.

La radiazione a raggi X è generata in un tubo di vetro sotto vuoto facendo passare una forte corrente in filamento di W o Cu (catodo) che emette elettroni per effetto fotoelettrico, i quali vengono accelerati verso un anodo metallico provocando l'emissione di elettroni di core con una successiva riorganizzazione a cascata ovvero un elettrone dallo *shell* superiore decade in quello lasciato libero determinando emissioni di raggi X dell'energia in eccesso. A seconda dello strato di core dove viene generata la vacanza elettronica si ha emissione a lunghezza d'onda diversa. Le transizioni che coinvolgono vacanze nello strato 1s si dicono K e sono le più energetiche (i cosiddetti raggi X “duri”). Nel caso di un tubo catodico di Cu la radiazione che viene usata è quella relativa alla transizione $K\alpha$ cioè dai livelli 2p ai livelli 1s dove l'elettrone colpito viene espulso dall'atomo. Un elettrone di un'orbita più alta va ad occupare il posto lasciato libero nell'orbita interna. Viene così emesso un fotone X di energia pari all'energia persa dall'elettrone nella transizione. Nello spettro riga $K\alpha$ si forma quando un elettrone del livello $n = 2$ cade nella lacuna creata dall'elettrone incidente nel livello $n = 1$. Per il rame la transizione $K\alpha$ è caratterizzata da fotoni aventi un'energia di circa 8 KeV e con lunghezza d'onda corrispondente a 1,54 Angstrom.

Dato che la lunghezza d'onda λ dei raggi X ha lo stesso ordine di grandezza della differenza tra i piani reticolari (dell'ordine dell'Å), l'interferenza prodotta da irraggiamento su un campione può dare informazioni sulla struttura cristallina. Perciò a seguito dell'interazione tra la radiazione e gli elettroni del campione in esame si ha il fenomeno della diffusione. Per ottenere il fenomeno della diffrazione è necessario che ci sia interferenza costruttiva tra il raggio incidente e quello diffuso ovvero deve essere soddisfatta la legge di Bragg²⁵ (equazione 3.1):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

dove $n=1,2,3\dots$ è l'ordine di diffrazione, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d è la distanza tra i piani cristallini e θ è l'angolo della radiazione incidente.

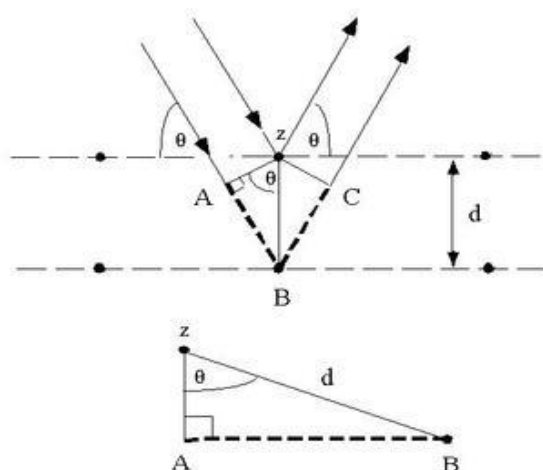


Figura 3.8 schema di diffrazione di Raggi X da parte di un cristallo e derivazione della Legge di Bragg: la differenza di cammino per i raggi incidenti su due piani a distanza d è uguale a $d \sin \theta$. Quando questa è uguale a $n\lambda$ si ha interferenza costruttiva.

Pertanto, conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione X incidente e l'angolo di incidenza si può risalire alla distanza tra i piani reticolari e ottenere informazioni sui parametri reticolari (Figura 3.8). Comunemente i diffrattometri di polvere operano in geometria Bragg-Brentano (Figura 3.9) (l'angolo tra il fascio primario e la normale alla superficie è mantenuto in ogni istante uguale all'angolo tra la normale alla superficie ed il *detector* o rivelatore). In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un diffrattometro Bruker D8 Advance equipaggiato con una sorgente di raggi X $\text{CuK}\alpha$, dove la radiazione diffratta forma un angolo 2θ rispetto alla radiazione incidente (θ).

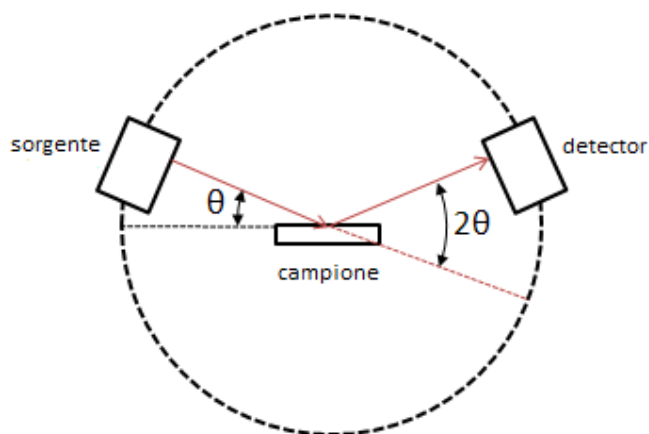


Figura 3.9 La geometria Bragg-Brentano del diffrattometro utilizzato in questo lavoro di tesi.

Questa tecnica, oltre a fornire importanti informazioni sulla cristallinità e sulla struttura, ci permette di caratterizzare i materiali nanostrutturati grazie alla sua specificità e in particolare di verificare i parametri della fase cristallina del prodotto. Infatti un diffrattogramma può dare informazioni sia qualitative che quantitative. Per quanto riguarda l'aspetto qualitativo esistono dei database contenenti diffrattogrammi di tutte le specie cristalline conosciute; confrontando il diffrattogramma ottenuto con questi è dunque spesso possibile identificare la sostanza in esame.

Invece per un'analisi quantitativa occorre effettuare un'acquisizione dei dati molto accurata in modo da valutare con estrema precisione la posizione e l'ampiezza dei picchi presenti. Per questo è inoltre fondamentale un'adeguata preparazione del campione e la calibrazione dello strumento con l'uso di opportuni standard. Infatti dal diffrattogramma XRD si possono ottenere informazioni sull'abbondanza delle varie fasi che compongono il campione; tramite la posizione angolare dei picchi, dalla loro intensità e dal profilo si possono invece ottenere informazioni sui parametri di cella e sulle dimensioni medie dei cristalliti (i domini all'interno del cristallo che presentano un ordine cristallografico perfetto). Tali dimensioni medie D , sono legate alla larghezza di riga β dei picchi di diffrazione, tramite l'equazione di Scherrer²⁶ (3.2):

$$D = K \lambda / \beta \cos \vartheta \quad (3.2)$$

dove K è una costante adimensionale compresa tra 0 e 1 che dipende dalla forma dei cristalliti e dal modo in cui è determinata la larghezza a metà altezza, mentre ϑ corrisponde all'angolo di Bragg del picco di larghezza β . Dall'equazione (3.2) si evince che se la cristallinità della sostanza è elevata e quindi i cristalliti sono di dimensioni maggiori, allora i picchi a cui danno

origine risultano essere stretti; viceversa se i cristalliti sono di dimensioni ridotte i picchi si allargano.

Per quanto riguarda la posizione dei picchi nello spettro XRD di un campione, queste sono determinate dal reticolo cristallino, dalle dimensioni e dalla simmetria della cella unitaria. Inoltre, poiché le intensità dei picchi dipendono dalla disposizione degli atomi all'interno della cella, lo spettro XRD corrisponde ad un'"impronta digitale" di una determinata struttura cristallina. L'elaborazione dei dati ottenuti con un esperimento di diffrazione di raggi X su polveri microcristalline può quindi portare a ottenere informazioni riguardo la disposizione spaziale degli atomi all'interno della cella elementare.

In questo lavoro di tesi la diffrazione a raggi X è stata principalmente usata come tecnica complementare alla microscopia TEM, ed è stata utilizzata essenzialmente per tre scopi: determinare la cella elementare delle Au-NP ottenute, verificare l'eventuale presenza di altre fasi cristalline, stimare le dimensioni medie dei cristalliti che compongono il materiale policristallino.

3.4 Misure di diffrattometria di raggi X

Tramite spettroscopia XRD sono stati analizzati i campioni di nanoparticelle d'oro passivati con oleilammina e esadecilammina e quelli prodotti con le reazioni di scambio effettuate con i vari leganti. Tale caratterizzazione è stata utilizzata per verificare se la funzionalizzazione con leganti diversi abbia influito sull'integrità delle NP, ovvero se la reazione di scambio ha causato un aumento delle dimensioni dei domini cristallini delle particelle. Questa tecnica fornisce uno strumento di indagine complementare rispetto alla microscopia TEM. Infatti quest'ultima tecnica mostra solo una parte del campione in esame per cui le misure saranno affette da una maggiore incertezza; al contrario in misure di diffrattometria XRD viene investigato tutto il campione e il risultato fornito è dato dalle proprietà medie di tutto il campione.

Per permettere un confronto diretto fra i risultati ottenuti con le diverse tecniche, le pastiglie di teflon contenenti il campione per l'analisi XRD sono le stesse utilizzate per le analisi magnetometriche e per le successive analisi di spettroscopia a raggi X con luce di sincrotrone. Nello specifico i campioni sono stati preparati facendo precipitare le NP con metanolo, la cui polvere una volta essiccata è stata raccolta e pressata dentro ad una striscia di teflon. Poiché il

teflon fornisce dei picchi di diffrazione propri, è stata effettuata un'analisi preliminare su tale materiale per valutare un'eventuale interferenza sui picchi di diffrazione dei campioni in esame. I diffrattogrammi di riferimento del solo teflon sono stati comparati con quelli delle NP pressate con il teflon (Figure 3.10 e 3.11). Da tali diffrattogrammi si osserva che i picchi del teflon si trovano ad angoli di diffrazione diversi rispetto a quelli dei campioni in esame, per cui si sono potuti escludere fenomeni di interferenza. E' importante ricordare, per la caratterizzazione dei campioni, che la posizione dei picchi è legata a parametri reticolari e deve essere identica per composti isostrutturali. Come detto nel paragrafo precedente, inoltre, un aumento della larghezza del picco è indice di particelle di dimensioni più piccole, come indicato dall'equazione (3.2). Infine, una variazione dell'intensità del picco è dovuta al diverso contenuto dell'unità asimmetrica (l'unità minima che è in grado di generare l'intero reticolo tramite le operazioni di simmetria e le traslazioni) e ad una differente distribuzione statistica delle dimensioni medie delle Au-NP del campione in esame.

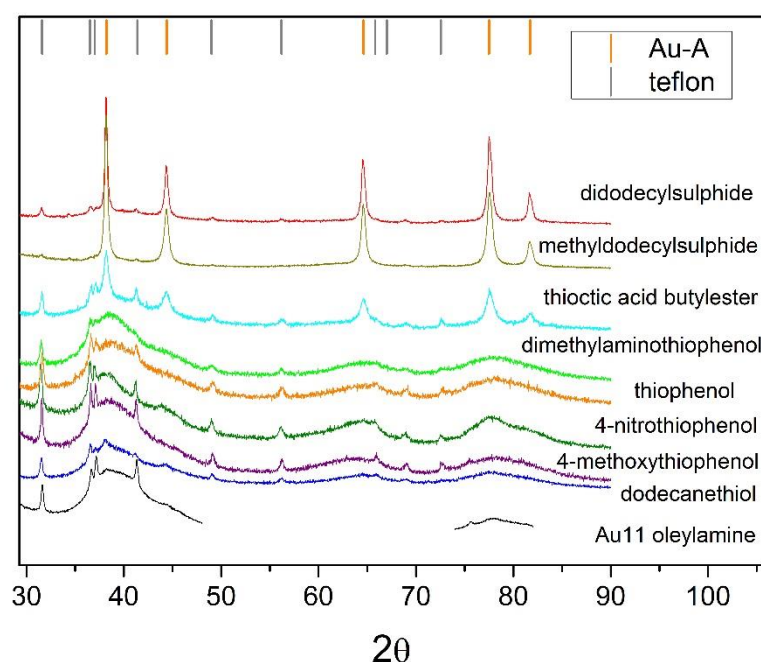


Figura 3.10 Diffrattogrammi della sintesi di Au-A. Le posizioni dei picchi nel diffrattogramma del teflon e delle Au-NP sono riportate in alto nel grafico.

Nella Figura 3.10 sono riportati i diffrattogrammi delle NP di oro provenienti dalle varie reazioni di scambio effettuate dalla sintesi con oleilammina, **Au-A**. Dai diffrattogrammi riportati si nota come le NP passivate con oleilammina e con i tioli mostrino tutte la stessa larghezza dei picchi. In particolare essendo tali picchi molto slargati, non è stato possibile

estrapolare nessuna informazione quantitativa sulla effettiva dimensione delle particelle. Grazie alla caratterizzazione dimensionale precedentemente effettuata al TEM sulle NP passivate con oleilammina è stato però possibile confrontare quest'ultime con le varie NP derivanti dalle successive reazioni di scambio. Un'analisi qualitativa dei diffrattogrammi ci ha portato a concludere che le NP contenenti i tioli hanno la stessa dimensione di quelle passivate con oleilammina, inferiore quindi ai 3 nm. Questo comporta che le NP hanno un dominio cristallino comparabile con quello delle dimensioni di nostro interesse.

Se osserviamo invece i diffrattogrammi delle NP funzionalizzate con i solfuri e li confrontiamo con il diffrattogramma delle NP di partenza, si osserva che i picchi sono più intensi e più stretti. Questo implica che le particelle ottenute con questi reagenti di scambio siano di dimensioni maggiori rispetto a quelle funzionalizzate con oleilammina e con i tioli. Questo aumento delle dimensioni medie ha origine nella natura chimica dei sostituenti poiché leganti come i tioeteri hanno una forza di legame minore rispetto ai tioli. Questo è dovuto al fatto che l'atomo di zolfo non è totalmente libero di legarsi alla superficie dell'oro a differenza di quanto accade nei tioli in cui l'atomo di zolfo non è stericamente ingombrato e può formare un legame covalente con l'oro.

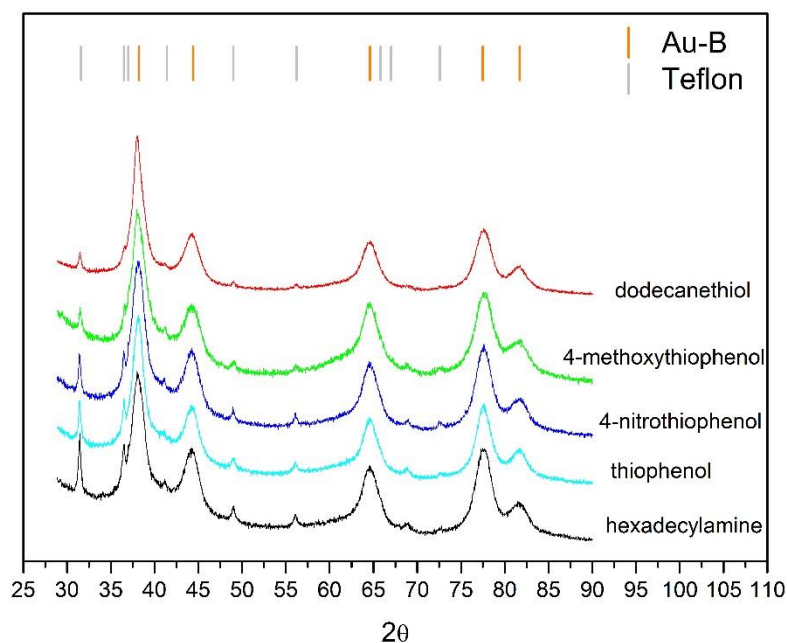


Figura 3.11 Diffrattogrammi della sintesi di **Au-B**. Le posizioni dei picchi nel diffrattogramma del teflon e delle Au-NP sono riportate in alto nel grafico.

Dalla Figura 3.11 confrontando i vari diffrattogrammi si osserva come i picchi relativi ai campioni di tipo **Au-B** preparati nelle diverse sintesi mantengano una larghezza comparabile. L'uniformità dei vari diffrattogrammi e i picchi molto stretti ci permettono di affermare che durante le reazioni di scambio la funzionalizzazione non ha portato cambiamenti al dominio cristallino e alle dimensioni rispetto alle NP iniziali funzionalizzate con esadecilammina. Inoltre essendo tali picchi più stretti rispetto a quelli osservati nella serie di campioni precedente possiamo confermare che le particelle funzionalizzate a partire da esadecilammina siano di dimensioni maggiori rispetto a quelle funzionalizzate con oleilammina.

Reagente di scambio	Diametro medio (nm)
Dodecantiolo	2,4
4-Metossitiofenolo	1,8
4-Nitrotiofenolo	2,0
Tiofenolo	3,2
Dimetilamminotiofenolo	1,9
Estere butilico dell'acido tiottico	9,7
Metildodecilsolfuro	26,2
Didodecilsolfuro	33,5

Tabella 3.1 Diametri medi calcolati dai dati XRD delle Au-NP ottenute con diversi reagenti di scambio dalla sintesi iniziale con oleilammina (Au-A).

Reagente di scambio	Diametro medio (nm)
Esadecilammina	4,8
Tiofenolo	5,3
4-Nitrotiofenolo	4,7
4-Metossitiofenolo	4,5
Dodecantiolo	5,2

Tabella 3.2 Diametri medi calcolati dai dati XRD delle Au-NP ottenute con diversi reagenti di scambio dalla sintesi iniziale con esadecilammina (Au-B).

I valori riportati nelle tabelle 3.1 e 3.2 sono stati calcolati dai dati di XRD usando l'equazione di Scherrer, (3.2). Questa equazione, quando viene utilizzata per il calcolo di particelle molto piccole non fornisce risultati quantitativamente affidabili e per questo non viene riportata l'incertezza statistica sul risultato fornito. Si può comunque affermare che per alcuni sostituenti osservati nella tabella 3.1 quali dodecantiolo, 4-metossitiofenolo, 4-nitrotiofenolo, tiofenolo e dimetilamminotiofenolo le particelle hanno un diametro inferiore ai 3 nm. Questo indica che le reazioni effettuate con i sostituenti precedentemente elencati mostrano una notevole stabilità, poiché non si sono riaggregate, e rientrano nel *range* di dimensioni di interesse ai fini delle successive analisi magnetometriche e di spettroscopia XAS. Non è stato calcolato il diametro delle NP della reazione di partenza con oleilamina, precedentemente analizzato con la microscopia TEM, in quanto nello spettro di diffrazione sono stati osservati picchi leggermente più larghi dei precedenti sostituenti, indice di NP di diametro minore. Sempre nella tabella 3.1 si nota come il diametro delle NP aumenti in modo notevole nei rispettivi sostituenti: si passa dai 9.7 nm dell'estere butilico dell'acido tiottico ai 26.2 nm del metildodecilsolfuro ai 33.5 nm del didodecilsolfuro. Nella tabella 3.2 si nota confrontando i vari spettri, i quali mostrano tutti la stessa ampiezza e intensità dei vari picchi, che le NP sintetizzate mostrino dimensioni uniformi.

4. Proprietà magnetiche delle nanoparticelle e caratterizzazione magnetica (SQUID)

4.1 Principi del magnetismo

Se un materiale è sottoposto a un determinato campo magnetico H , l'induzione magnetica del materiale B , è data da $B = \mu_0 (H + M)$, dove μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto ($4\pi \cdot 10^{-7}$ Henry/metro) e M è la magnetizzazione in risposta al campo. M può essere espressa come il momento magnetico per unità di volume $M = m/V$, dove m è il momento magnetico contenuto in un volume V di materiale. Oltre alla permeabilità magnetica μ , definita come $\mu = B/H$ i materiali magnetici sono comunemente classificati in base alla loro suscettività χ , con formula $\chi = M/H$ (Nel SI χ è adimensionale in quanto M e H sono entrambi definiti in A/m). I fattori χ e μ sono legati dalla relazione $\mu = \mu_0 (1 + \chi)$. A livello atomico²⁷, il momento magnetico è originato essenzialmente dal momento di spin degli elettroni e dal loro momento angolare dovuto al moto attorno ai nuclei. I materiali mostrano quindi differenti proprietà magnetiche e differenti interazioni con il campo magnetico applicato H , a causa della loro diversa struttura elettronica. I principali fenomeni magnetici osservati in natura sono: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, di cui nei paragrafi seguenti discutiamo le principali caratteristiche.

4.2 Diamagnetismo e paramagnetismo

Il diamagnetismo è un fenomeno osservato in tutte le sostanze e in tutti i materiali ed è causato dalla tendenza delle cariche elettriche (elettroni) a schermare in parte un corpo dall'azione di un campo magnetico applicato. Il suo analogo elettrodinamico è noto come la legge di Lenz, che descrive l'insorgenza di una corrente indotta come risposta alla variazione di flusso del campo magnetico attraverso un circuito di corrente. Tale corrente indotta si oppone alla variazione di flusso ed alla corrente ad esso associata. Questo implica che il movimento degli elettroni genera un campo magnetico che si oppone al campo magnetico esterno applicato.

I materiali diamagnetici sono composti da atomi privi di un momento magnetico in quanto possiedono orbitali senza elettroni spaiati. Questo porta ad una repulsione in presenza di campo magnetico. Si definisce diamagnetica una sostanza che tende a schermare l'azione di un campo magnetico applicato. In questo modo il momento magnetico indotto di ciascun atomo ha direzione opposta a quella del campo applicato, ovvero la sua suscettività magnetica è negativa ($\chi < 0$). Dato che il diamagnetismo ha origine dalla presenza di orbitali con elettroni accoppiati, in tutte le sostanze si osserverà un contributo diamagnetico al momento magnetico complessivo. Tuttavia, è da considerare che la suscettività di un materiale diamagnetico è di diversi ordini di grandezza inferiore a quella paramagnetica. Dalla Figura 4.1 si nota come la risposta diamagnetica sia proporzionale al campo magnetico applicato e la suscettività sia indipendente dalla temperatura.

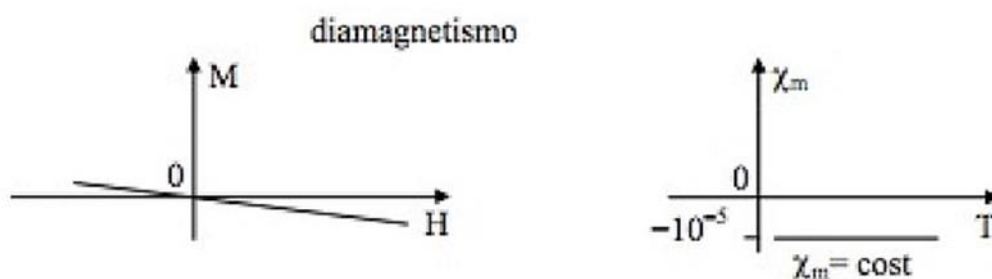


Figura 4.1 Dipendenza della magnetizzazione dal campo e della suscettività dalla temperatura per una sostanza diamagnetica.

Una sostanza è invece detta paramagnetica quando i momenti magnetici di ciascuno dei suoi atomi, dovuti come detto alla presenza di elettroni spaiati, tendono ad allinearsi sotto l'azione di un campo magnetico esterno lungo la direzione individuata dal campo magnetico stesso. La caratteristica principale che si osserva in atomi o molecole paramagnetiche è quella di possedere un definito momento magnetico caratteristico di ogni atomo o molecola, non interagenti tra loro, che può essere orientato in ogni direzione dello spazio: questo comporta che in assenza di campo magnetico la magnetizzazione di un insieme di molecole paramagnetiche è nulla. Quando la direzione di orientazione principale viene perturbata dall'applicazione di un campo magnetico esterno, questo causa un parziale allineamento dei momenti magnetici degli atomi e delle molecole e quindi produce una magnetizzazione risultante diversa da zero, che aumenterà in modo proporzionale al campo applicato (Figura 4.2). I materiali paramagnetici mostrano un momento magnetico netto solo in presenza di un campo magnetico esterno; la loro suscettività è positiva e diminuisce con l'aumentare della temperatura, poiché l'aumento dell'energia termica si oppone all'allineamento dei momenti

magnetici indotto dal campo. La suscettività è inversamente proporzionale alla temperatura e segue la legge di Curie $\chi = \frac{C}{T}$ (Figura 4.2) dove C è la costante di Curie che dipende dal numero di elettroni spaiati del centro paramagnetico.

Per quanto detto fin qui si ha paramagnetismo nel caso di atomi e molecole con un numero dispari di elettroni o comunque con orbitali solo parzialmente riempiti. Appartengono a questa classe i composti contenenti ioni degli elementi di transizione come ferro(III), cobalto(II), nichel(II), rame(II), manganese ed elementi delle terre rare.

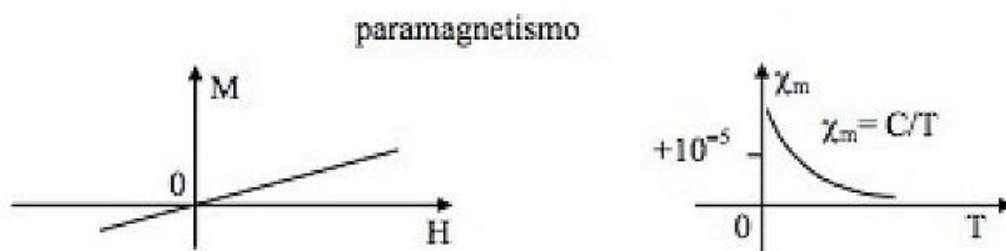


Figura 4.2 Dipendenza della magnetizzazione dal campo e della suscettività dalla temperatura per una sostanza paramagnetica.

4.3 Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo

Il ferromagnetismo è caratteristico di materiali che sottoposti a un campo magnetico presentano forte magnetizzazione, che persiste quando il campo magnetico viene rimosso. Questa magnetizzazione spontanea può essere osservata al di sotto di una temperatura critica chiamata Temperatura di Curie (T_C). Per ottenere questa proprietà è necessario che i momenti magnetici degli elettroni del materiale siano disposti e allineati in una stessa direzione e verso anche in assenza di un campo magnetico esterno, e quindi che esista un'interazione fra loro.

A temperature superiori a T_C l'energia termica è maggiore dell'energia di interazione e quindi il materiale assume un comportamento paramagnetico. La dipendenza della suscettività dalla temperatura nei materiali ferromagnetici è descritta dalla legge di Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T - T_C}$. Il valore di T_C dipende dalla forza delle interazioni ed è specifico per ogni materiale. I materiali ferromagnetici sono suddivisi in piccole regioni chiamate domini magnetici o domini di Weiss. In ogni dominio i momenti magnetici dei costituenti sono orientati parallelamente fra loro e in una direzione specifica (Figura 4.3) e ogni dominio possiede una propria orientazione. In campo nullo si ha cioè una disposizione casuale dei

domini e quindi un momento magnetico molto piccolo per cui tali materiali, in assenza di un campo magnetico esterno, non appaiono magnetizzati. Applicando invece un campo magnetico esterno si osserva come tutti i domini si allineino progressivamente con il campo, che se viene fornito con una certa forza permetterà al materiale ferromagnetico di rimanere magnetizzato, quindi di esercitare un momento proprio anche nel momento in cui il campo esterno verrà rimosso. Questa magnetizzazione residua è detta rimanenza e può essere annullata solo applicando un campo negativo, detto campo coercitivo, o scaldando il materiale sopra la temperatura di Curie. Questi due parametri, magnetizzazione rimanente e campo coercitivo, sono caratteristiche fondamentali dei materiali ferromagnetici e possono essere quantificate misurando un ciclo di isteresi magnetica. Questo consiste nel sottoporre un materiale ferromagnetico ad un campo magnetico esterno e si osserva (Figura 4.4) come il campione in un certo istante applicando un campo magnetico esterno H , raggiunga il limite massimo di saturazione B_s . Diminuendo il campo applicato si osserva come la magnetizzazione diminuisca fino a raggiungere il valore della magnetizzazione rimanente a campo $H = 0$. Invertendo il campo magnetico H si arriva al punto in cui la magnetizzazione è uguale a zero e si ha $H = -H_c$ detto anche campo coercitivo. Tale punto significa che il materiale ferromagnetico non possiede nessuna magnetizzazione permanente ovvero che il materiale è stato smagnetizzato.

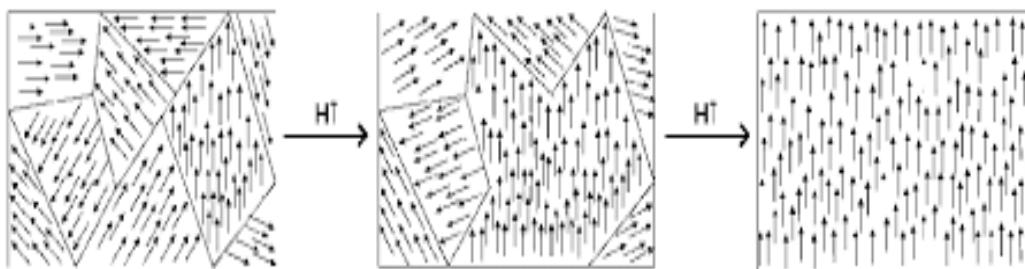


Figura 4.3 Variazione dell'orientazione dei domini magnetici in seguito all'applicazione di un campo magnetico

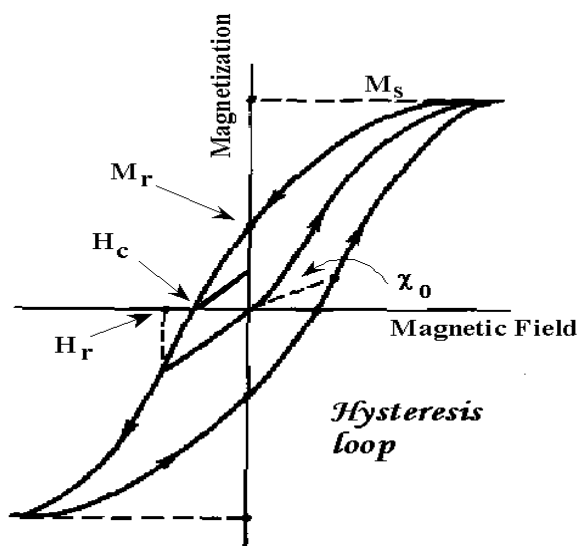


Figura 4.4 ciclo di isteresi di materiali ferromagnetici definizione del campo coercitivo H_c e della magnetizzazione rimanente M_r .

I materiali **antiferromagnetici** sono composti da singoli momenti magnetici disposti in modo antiparallelo tra loro. Possono anche essere schematizzati come formati da due reticoli con la stessa magnetizzazione ma orientati in modo opposto: si ottengono così due strutture magnetiche che sono esattamente uguali ma con magnetizzazioni opposte, per cui la magnetizzazione complessiva è nulla. Questa condizione in cui abbiamo un ordine reticolare tra i vari momenti magnetici sarà rispettata al di sotto di una certa temperatura chiamata Temperatura di Neel T_N . Al di sopra di questa temperatura l'ordine verrà meno in quanto l'energia termica disallinea i vari momenti magnetici facendo assumere al materiale un comportamento paramagnetico. Dalla Figura 4.5 si vede come la dipendenza della suscettività dalla temperatura abbia un massimo per $T=T_N$.

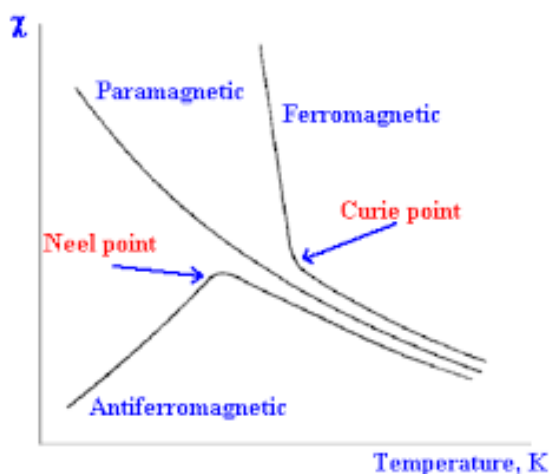


Figura 4.5 Temperature di Neel e di Curie e variazione della suscettività dei materiali in funzione della temperatura per diversi comportamenti magnetici

Infine, un materiale **ferrimagnetico** è caratterizzato da interazioni antiferromagnetiche fra due sottoreticoli, ma la magnetizzazione di ciascuno dei due è differente in modulo, per cui si osserva una magnetizzazione netta diversa da zero al di sotto di una certa temperatura T_C . Si nota che le proprietà macroscopiche sono simili a quelle dei materiali ferromagnetici sebbene la loro origine microscopica sia differente (vedi Figura 4.6).

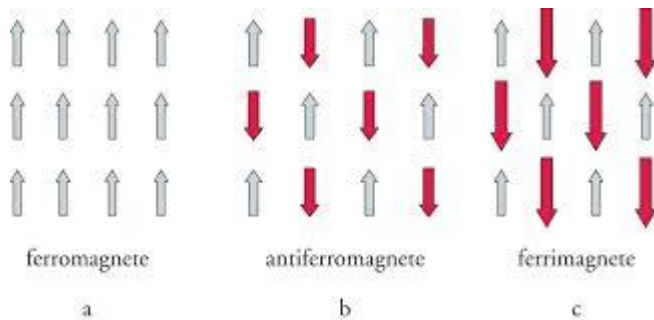


Figura 4.6 differenze generali tra materiali ferro-, antiferro- e ferri-magnetici

4.4 Magnetometria (SQUID)

La caratterizzazione magnetica dei campioni è stata effettuata per mezzo di un magnetometro ad alta sensibilità SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Questo strumento si basa sulla legge di Faraday: un circuito chiuso è attraversato dalla corrente se è sottoposto ad una variazione nel tempo del flusso del campo magnetico.

Tale magnetometro fornisce un'elevata sensibilità di analisi su un vasto intervallo di temperature e in campi applicati di alcuni Tesla permettendo quindi di caratterizzare un campione da un punto di vista magnetico. Lo SQUID è utile al fine di determinare il momento magnetico del campione in esame, dal quale magnetizzazione e suscettività magnetica possono essere determinate²⁸.

Il magnetometro SQUID è composto dai seguenti componenti: generatore di campo, il circuito SQUID e asta portacampione. Quest'ultima permette di inserire il campione all'interno del magnetometro ed è concepita in modo tale che la parte che viene inserita nella zona campione non generi contributi magnetici. Nei due paragrafi seguenti discuteremo in dettaglio il funzionamento del generatore di campo e del circuito SQUID.

- Generatore di campo

Il campo magnetico è generato da un materiale superconduttore quale Nb₃Sn, avvolto sotto forma di solenoide, ai cui capi è applicata una differenza di potenziale. La scelta di utilizzare un materiale superconduttore è dovuta alla possibilità di raggiungere correnti molto elevate, grazie alla sua resistività nulla, e del fatto di poter mantenere tale corrente anche in assenza di un generatore di differenza di potenziale. Questa corrente persistente è garantita solo a basse temperature perciò è necessario mantenere il solenoide costantemente raffreddato immerso sotto elio liquido poiché la temperatura critica del Nb₃Sn è di 18 K.

- SQUID

Lo SQUID è un dispositivo per effettuare misure magnetiche composto da un anello di materiale superconduttore dove sono presenti due giunzioni Josephson. Queste giunzioni consistono in sottili strati isolanti tra due materiali superconduttori mantenuti a temperature criogeniche. La corrente che passa attraverso lo strato isolante grazie all'effetto *tunneling*, oscillando tra un massimo e un minimo per ogni flusso magnetico (*magnetic flux quantum*) indotto dal momento magnetico del campione che si muove nelle *detection coils*, è data dall'equazione $I = -I_c \sin\left(2\pi \frac{\phi}{\phi_0}\right)$, dove I è la corrente che circola nel circuito in presenza di un flusso di campo magnetico, I_c è la corrente limite oltre la quale il sistema non si comporta più come superconduttore, ϕ è il flusso di campo magnetico che attraversa il circuito e ϕ_0 è il quanto di flusso che corrisponde a

$$\frac{hc}{2e} = 2,0679 \times 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$$

Per cui $\frac{\phi}{\phi_0}$ corrisponde al flusso magnetico misurato. A causa dell'elevata sensibilità dello SQUID il dispositivo deve essere schermato dalle fluttuazioni di campo magnetico esterne. Tale funzione viene svolta da uno schermo superconduttore che fornisce una zona con valore relativamente basso di campo magnetico in cui lo SQUID viene posizionato. Lo schermo superconduttore garantisce anche di schermare il dispositivo SQUID dal campo magnetico generato dal magnete superconduttore e di stabilizzare il campo magnetico presente nell'ambiente di laboratorio quando lo SQUID (e lo schermo) vengono raffreddati alla temperatura dell'elio liquido. Le misure vengono effettuate muovendo il campione attraverso le *pick up coils* che sono accoppiate con le *input coils*, le quali trasmettono in maniera

induttiva la variazione del flusso magnetico allo SQUID. Questo dispositivo converte tali variazioni in un segnale elettrico e le invia al sistema di acquisizione dati sul PC attraverso un'altra serie di spire chiamate *output coils*. Le *pick up coils* sono costituite da un filo superconduttore avvolto a spirale per formare un gradiometro. Il gradiometro può essere composto da due spire superconduttive aventi lo stesso numero di giri ma avvolte in senso opposto e sarà definito di primo ordine, oppure composto da tre spire dove quella centrale contiene un numero di doppio e avvolto in direzione opposta rispetto a quelle esterne. Quest'ultimo è definito gradiometro del secondo ordine ed è molto più sensibile rispetto a quello del primo ordine.

Il magnetometro SQUID viene utilizzato in due modalità di misura principali:

- misure **M** vs **T**: si applica un campo magnetico fisso **H** e si misura il momento magnetico del campione al variare della temperatura;
- misure **M** vs **H**: si fissa la temperatura e si misura il momento magnetico del campione al variare del campo **H** applicato.

Perciò se vogliamo misurare la suscettività magnetica, χ del campione, questa verrà ricavata dal rapporto M/H . Tale rapporto coincide con χ solo se è rispettata la condizione, per cui è valida la legge di Curie, $g_L \mu_B H \ll k_B T$ dove g_L è il fattore di Landé, μ_B è il magnetone di Bohr, H il campo magnetico applicato e k_B la costante di Boltzmann. Tale condizione viene meno a campi troppo alti o a temperature troppo basse.

4.5 Caratterizzazione delle Au-NP tramite magnetometria SQUID

Le misure magnetometriche sono state eseguite tramite uno SQUID Quantum Design MPMS XL-5, con l'utilizzo di un criostato di elio liquido. L'analisi dei campioni è stata effettuata tramite deposizione delle NP su un nastro di teflon. Le pasticche così ottenute sono state utilizzate prima per la diffrattometria a raggi X e in seguito per misure magnetometriche. Le curve di magnetizzazione sono state registrate a 2.5 K e i dati ottenuti sono stati corretti dal contributo diamagnetico dovuto al nastro di Teflon su cui le NP sono state depositate.

- **Au-A**

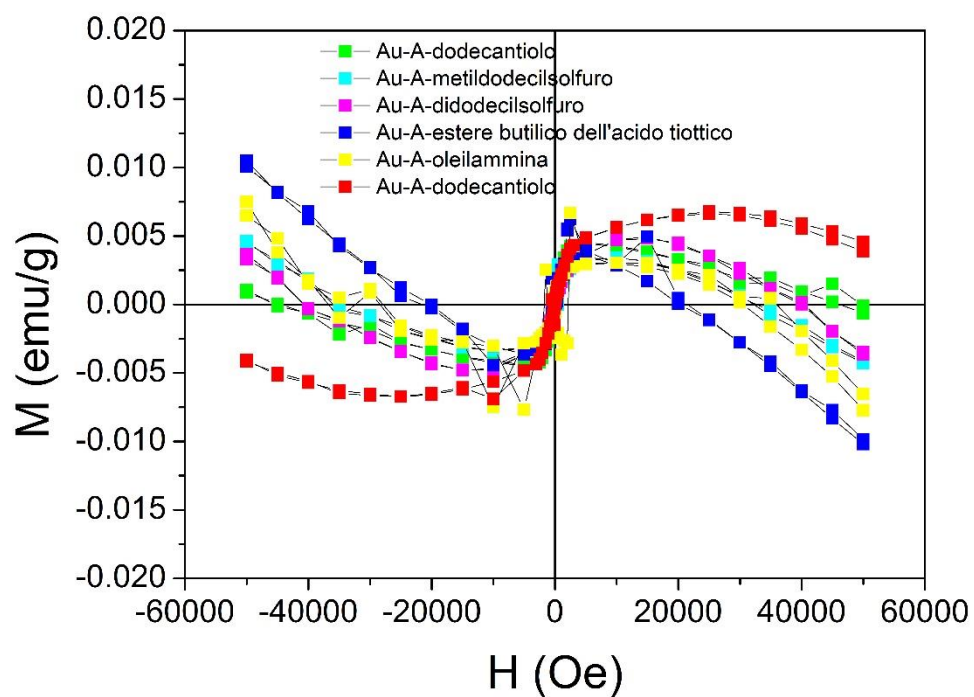


Figura 4.7 Ciclo di isteresi di Au-A di diametro 2,8 nm con passivanti alifatici eseguita a 2,5 K

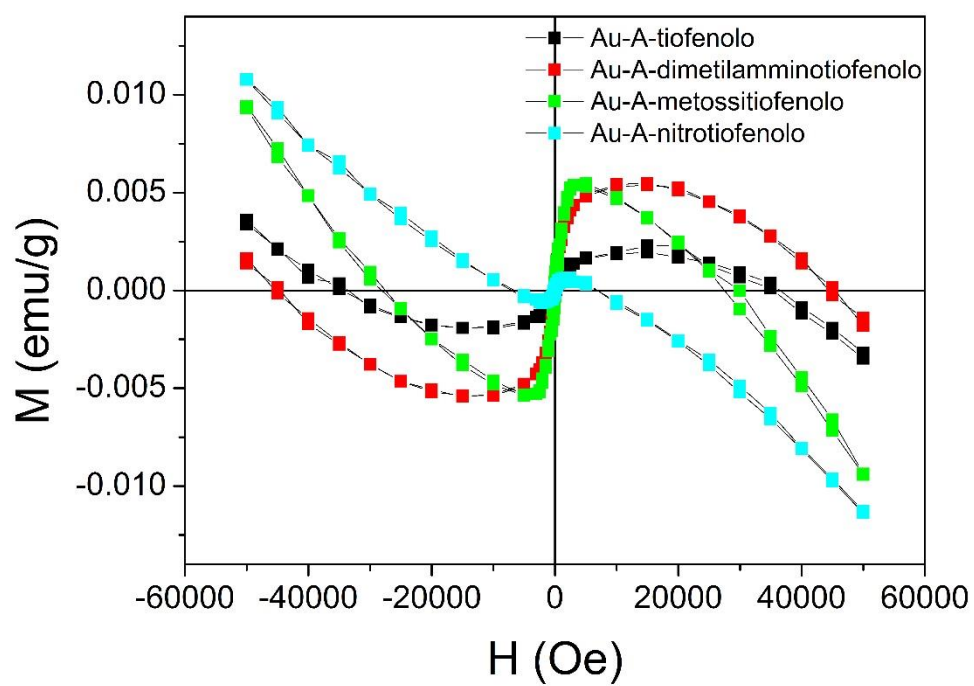


Figura 4.7 Ciclo di isteresi di Au-A di diametro 2,8 nm con passivanti alifatici eseguita a 2,5 K

- **Au-B**

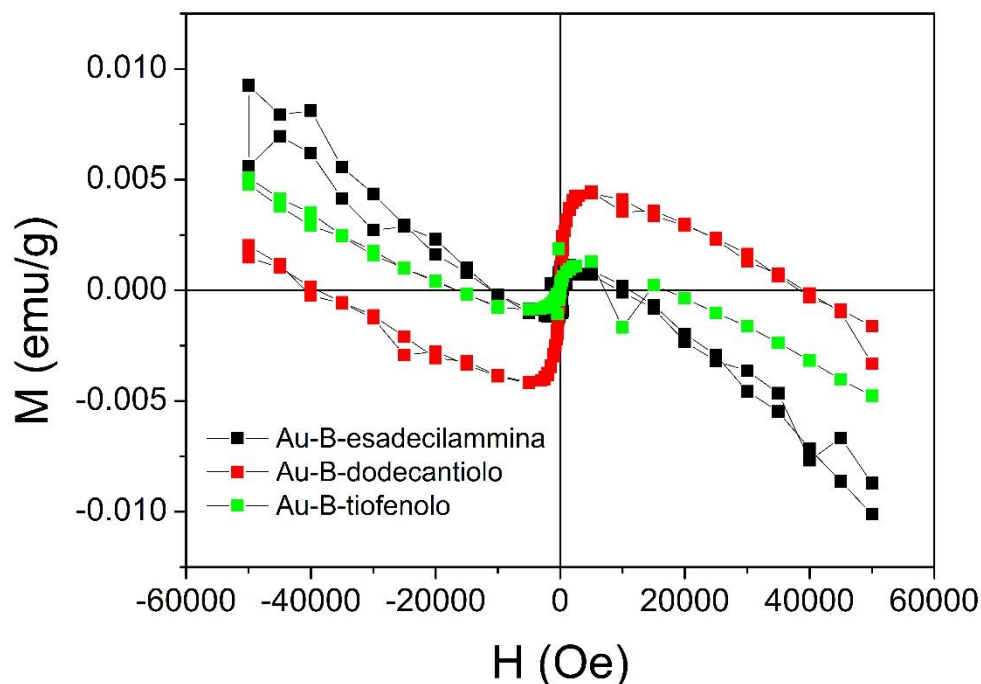


Figura 4.9 Ciclo di isteresi di Au-B di diametro 6,1 nm con passivanti alifatici e aromatici eseguita a 2,5 K

Per ogni campione, come mostrato nelle Figure 4.7, 4.8 e 4.9, è stata misurata la dipendenza del valore del momento magnetico in funzione del campo applicato mantenendo fissa la temperatura di acquisizione a 2,5 K tramite elio liquido (ciclo di isteresi). Dalle 3 Figure si nota come le NP funzionalizzate con diversi sostituenti e aventi dimensioni differenti non siano sistemi puramente diamagnetici perché la suscettività non è negativa a campi bassi ma solo a campi alti. L'andamento positivo della curva di isteresi a campi bassi indica la presenza di una debole componente paramagnetica. Sia la componente diamagnetica che quella paramagnetica hanno lo stesso ordine di grandezza per ogni campione in esame. Si osserva anche l'assenza di coercitività e rimanenza: tale comportamento indica l'assenza di interazioni a lungo raggio ed è peculiare di sistemi paramagnetici. Inoltre, dai risultati riportati nelle Figure risulta che i momenti magnetici sono indipendenti dalla natura dei leganti. Questo non è contrario alle nostre attese: infatti per leganti elettronattrattori la localizzazione di densità del legame covalente Au-S si dovrebbe spostare verso lo zolfo permettendo quindi agli atomi di oro di avere una buca elettronica e avere quindi un comportamento paramagnetico.

Osservando la Figura 4.9 nella quale sono stati riportati i dati dei campioni più significativi delle particelle di diametro di 6,1 nm si nota come i momenti magnetici per unità

di massa abbiano valori simili a quelli presenti nelle Figure precedenti aventi un diametro di 2,8 nm, diversamente da quanto in teoria atteso: supponendo che il momento magnetico sia in questo caso indotto dalla superficie, particelle con un diametro maggiore, aventi quindi un rapporto di atomi di superficie/atomi di *bulk* minore, dovrebbero presentare un momento magnetico per unità di massa inferiore.. Si può concludere che – poiché il momento magnetico osservato ha lo stesso ordine di grandezza per NP piccole e grandi – le proprietà magnetiche osservate non dipendono dalla dimensione delle particelle di oro, diversamente da quanto predetto in teoria.

5. Caratterizzazioni spettroscopiche: XAS, XMCD, EPR

5.1 Introduzione alle spettroscopie di raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda minore di quella della luce visibile, compresa tra circa 1 nm e 0,001 nm. L'energia e la capacità di penetrazione della radiazione sono inversamente proporzionali alla lunghezza d'onda. Raggi X caratterizzati da lunghezza d'onda maggiori (più vicine alla banda ultravioletta dello spettro elettromagnetico) vengono chiamati molli, mentre quelli con lunghezza d'onda minore vengono detti duri.

Quando si fa incidere un fascio di elettroni accelerati su una porzione di materia, avviene l'impatto tra le particelle incidenti e gli atomi del bersaglio che determina la perdita di energia da parte dei primi, e quindi si ottiene l'emissione di energia sotto forma di radiazione X continua (Figura 5.1, sinistra). Lo spettro di questa radiazione X che copre un ampio intervallo di lunghezze d'onda è detto *Bremsstrahlung*. D'altra parte, quando in un atomo avviene una transizione di un suo elettrone interno da un livello energetico a un altro, si ha emissione di raggi X monocromatici: a seguito dell'interazione dell'elettrone incidente con uno degli elettroni più interni dell'atomo entrambi gli elettroni vengono espulsi dall'atomo, formando nell'atomo una lacuna. In seguito uno degli elettroni più esterni si sposta per colmare la lacuna (Figura 5.1 destra). È durante quest'ultimo processo che l'atomo emette radiazione X con energia caratteristica del materiale sottoposto all'interazione con un elettrone incidente.

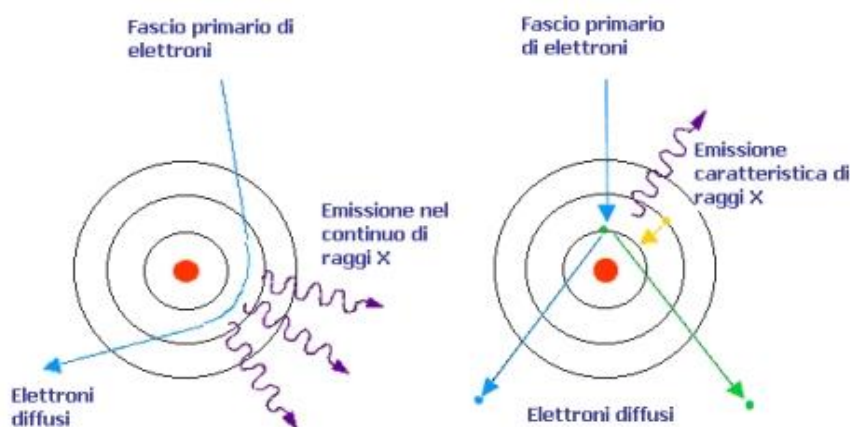


Figura 5.1 Generazione di raggi X per interazione tra un fascio di elettroni e un atomo

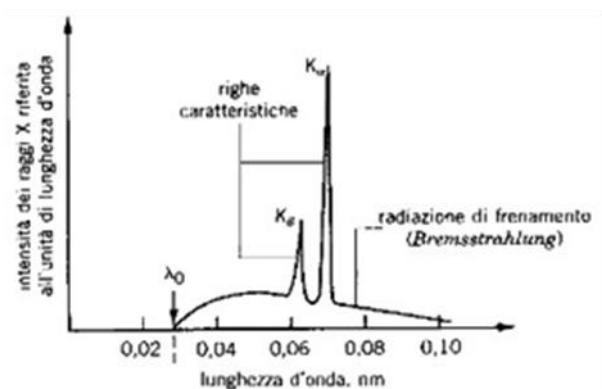


Figura 5.2 Spettro di Bremsstrahlung e righe caratteristiche di una specie atomica

Quindi, un elettrone veloce che colpisce un bersaglio dà luogo a emissione sia di radiazione X continua di energia massima pari alla propria energia cinetica, sia di raggi X pressoché monocromatici, la cui frequenza (o lunghezza d'onda) dipende dalla natura degli atomi che costituiscono il bersaglio (Figura 5.2). Le importanti proprietà dei raggi X, come il loro diverso assorbimento da parte dei vari elementi, sono sfruttate nei campi della medicina dell'industria e della ricerca scientifica. Tra le varie tecniche di indagine basate sull'utilizzo di radiazione X, in questo lavoro di tesi sono state utilizzate la diffrazione XRD (discussa nel par 3.4), la spettroscopia XAS e la spettroscopia XMCD. In particolare, per queste ultime due tecniche sono stati sfruttati i corrispondenti setup sperimentali presso la beamline ID12 del sincrotrone ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) di Grenoble

5.2 Elementi di spettroscopia XAS

La spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS) studia la variazione del coefficiente di assorbimento di un materiale in funzione dell'energia incidente. L'interazione dei raggi X con la materia comprende differenti processi come *scattering* e assorbimento. Per alte energie di raggi X (sopra 1000 eV), il fenomeno dominante è l'effetto fotoelettrico, che consiste nell'espulsione di un elettrone di *core* dopo l'assorbimento di un fotone. L'intensità dei raggi X viene attenuata passando attraverso la materia secondo la legge di Lambert-Beer $I = I_0 e^{-\mu \cdot x}$, dove I è l'intensità del raggio trasmesso, I_0 l'intensità del raggio incidente e x lo spessore del materiale. Il coefficiente di assorbimento μ dipende dalle proprietà del materiale. Tale coefficiente aumenta significativamente alla lunghezza d'onda necessaria a provocare la transizione di un elettrone di *core* ad un livello di valenza. Per eseguire esperimenti XAS è

richiesta una sorgente che abbia un'elevata intensità su un largo spettro energetico, caratteristiche tipiche della luce di sincrotrone. Le principali transizioni che avvengono sono:

• $s \rightarrow p$ per K (1s) e L1 (2s)

• $p \rightarrow d$ per L2 ($2p_{1/2}$) e L3 ($2p_{3/2}$),

anche se talvolta lo stato finale non coincide con quello di un singolo orbitale ma con l'ibridazione di più orbitali ($5d6sp$ nel caso dell'oro).

Lo spettro ottenuto in seguito all'irraggiamento da parte della sorgente permette di ricavare informazioni qualitative e quantitative sulla struttura locale dell'elemento come geometria e numero di coordinazione, stato di ossidazione, distanze di legame. Un'osservazione di particolare interesse per questo lavoro di tesi è che nel caso della transizioni alla soglia L dell'oro ($2p \rightarrow 5d$), l'intensità dei picchi osservati tende a diminuire se aumenta il numero di elettroni presenti nell'orbitale finale $5d$. Uno degli obiettivi di questa tesi è stato quello di osservare variazioni di intensità alla soglia L negli spettri XAS di NP di oro, che potrebbero essere attribuite ad una parziale lacuna elettronica sugli atomi di oro originata dalla forza di legame dei vari sostituenti legati sulla superficie delle NP.

La spettroscopia di assorbimento XAS è un valido strumento che permette di fornire importanti delucidazioni sulla struttura geometrica ed elettronica di una determinata molecola assorbente e può essere approssimativamente diviso in due regioni, in base all'energia del fotone incidente rispetto all'energia della soglia in esame: XANES e EXAFS.

XANES (x-ray absorption near edge structure): è la regione spettrale che cade entro $\sim 60/100$ eV dalla soglia di assorbimento. Questa porzione di spettro dà informazioni sulle caratteristiche del legame e sul numero di ossidazione. Aumentando il numero di ossidazione si ha un spostamento del picco di assorbimento ad energie più alte. La posizione della soglia di assorbimento fornisce informazioni sul numero di ossidazione mentre la forma del picco fornisce informazioni sulla geometria di coordinazione.

EXAFS (extended X-ray absorption fine structure): questa porzione di spettro si estende da $\sim 60/100$ eV a 1000 eV dall'*edge* di assorbimento. L'EXAFS fornisce informazioni sulla struttura secondaria (fine), cioè delle bande che si osservano nelle vicinanze dei picchi principali. Tali bande sono dovute all'interferenza tra l'onda associata all'elettrone emesso (fotoelettrone) e

quella prodotta dalla stessa onda in seguito ai processi di retrodiffusione che essa subisce quando raggiunge gli atomi che circondano l'atomo da cui è stato emesso il fotoelettrone. A seconda che l'interferenza sia distruttiva o costruttiva, si registra una diminuzione o un aumento dell'assorbimento della radiazione X, con conseguente formazione delle bande secondarie. Poiché il fenomeno dipende dal numero, dalla natura e dalla posizione degli atomi interessati, dall'analisi delle bande è possibile ottenere molte informazioni come numeri di coordinazione, distanze interatomiche e disordine cristallino.

5.3 Caratterizzazione XAS delle Au-NP

La capacità della tecnica XAS di ottenere informazioni specifiche per ogni elemento, la rende estremamente utile ai nostri fini di indagine per questo lavoro di tesi.

Le misure XAS sono state utilizzate per osservare una differenza di densità elettronica nei diversi campioni di Au-NP passivati con i diversi leganti, perché si suppone che il momento magnetico indotto dai leganti sulle particelle di oro sia dovuto ad aumento del numero di buche per atomo di oro originato dall'interazione con il legante sulla superficie della nanoparticella. Tale differenza di densità si traduce nell'osservare la differenza del numero di buche per atomo tra l'oro massivo e quello dell'oro funzionalizzato con i vari leganti. Per osservare questo comportamento si acquisiscono gli spettri XAS delle NP opportunamente funzionalizzate e si confrontano con quello dell'oro massivo, alla soglia L_3 che cade intorno a 11930-11940 eV, Figura 5.3 b). Gli esperimenti XAS sono stati eseguiti presso la *beamline* ID12 del sincrotrone ESRF. Per le misure sono stati utilizzati gli stessi campioni utilizzati per le misure magnetometriche e diffrattometriche, ovvero in forma di pastiglie pressate e rivestite con nastro di teflon. Le pastiglie sono state montate su un portacampione in alluminio.

In Figura 5.3 a) e b) sono riportati gli spettri XAS della serie di Au-NP di 2,8 nm di diametro (**Au-A**). Osservando i grafici si evince che il numero di buche, proporzionale all'intensità del picco a ~11930 eV (Figura 5.3b) non varia tra l'oro massivo e le particelle funzionalizzate con i vari leganti. Per quanto sia possibile calcolare il numero di buche per atomo a partire dallo spettro XAS, è sufficiente limitare l'analisi al livello quantitativo, che ci permette di concludere che, non solo il numero di buche per atomo non è influenzato dalle caratteristiche elettron-donatrici dei diversi passivanti tiolati, ma non si riscontra neanche una

differenza rispetto al legante avente come gruppo funzionale N (oleilammina), che ha una forza di legame minore rispetto ai tioli. Questo implica che NP funzionalizzate sia con leganti deboli come N che con leganti più forti e stabili a base di S abbiano lo stesso effetto sulle Au-NP. Possiamo quindi concludere che tutte le Au-NP investigate mostrano una debole differenza di densità di carica, diversamente dalla nostra ipotesi che leganti più forti possano aumentare la differenza della densità di carica e provocare la comparsa di una forte risposta magnetica dell'oro in funzione del campo applicato.

E' stata anche effettuata l'analisi sulla serie di campioni **Au-B** per avere una correlazione tra i dati di questa sintesi e quella delle **Au-A**. Da i dati ottenuti si ottiene una differenza minore tra le **Au-B** e Au-foil, rispetto ai dati ottenuti dalle **Au-A**. Questa, seppur lieve differenza, è indice di un minor numero di buche sulle **Au-B** rispetto alla sintesi **Au-A**. Tale comportamento è dovuto al minor rapporto superficie/volume presente sulle **Au-B** in quanto presentano un diametro maggiore. Diverso è il discorso per il metossitiofenolo il quale mostra un comportamento anomalo poiché dai grafici sembra avere un numero di buche inferiore addirittura all'Au-foil. Tale comportamento anomalo non è attualmente compreso.

Confrontando le Figura 5.3 b) e 5.4 b) con la 5.5, tratta da un precedente lavoro¹¹, si osserva come gli spettri delle Au-NP sintetizzate in questo lavoro di tesi non si discostino molto dai valori dell'Au-foil, a differenza di quelle ottenute da un precedente lavoro le quali mostrano, osservando il picco (*edge*) L_3 , una netta separazione tra l'oro massivo tratteggiato in rosso e le Au-NP funzionalizzate con dodecantiolo aventi diametro di 2,6 nm confrontabile con quelle da noi sintetizzate di 2,8 nm.

Au-A

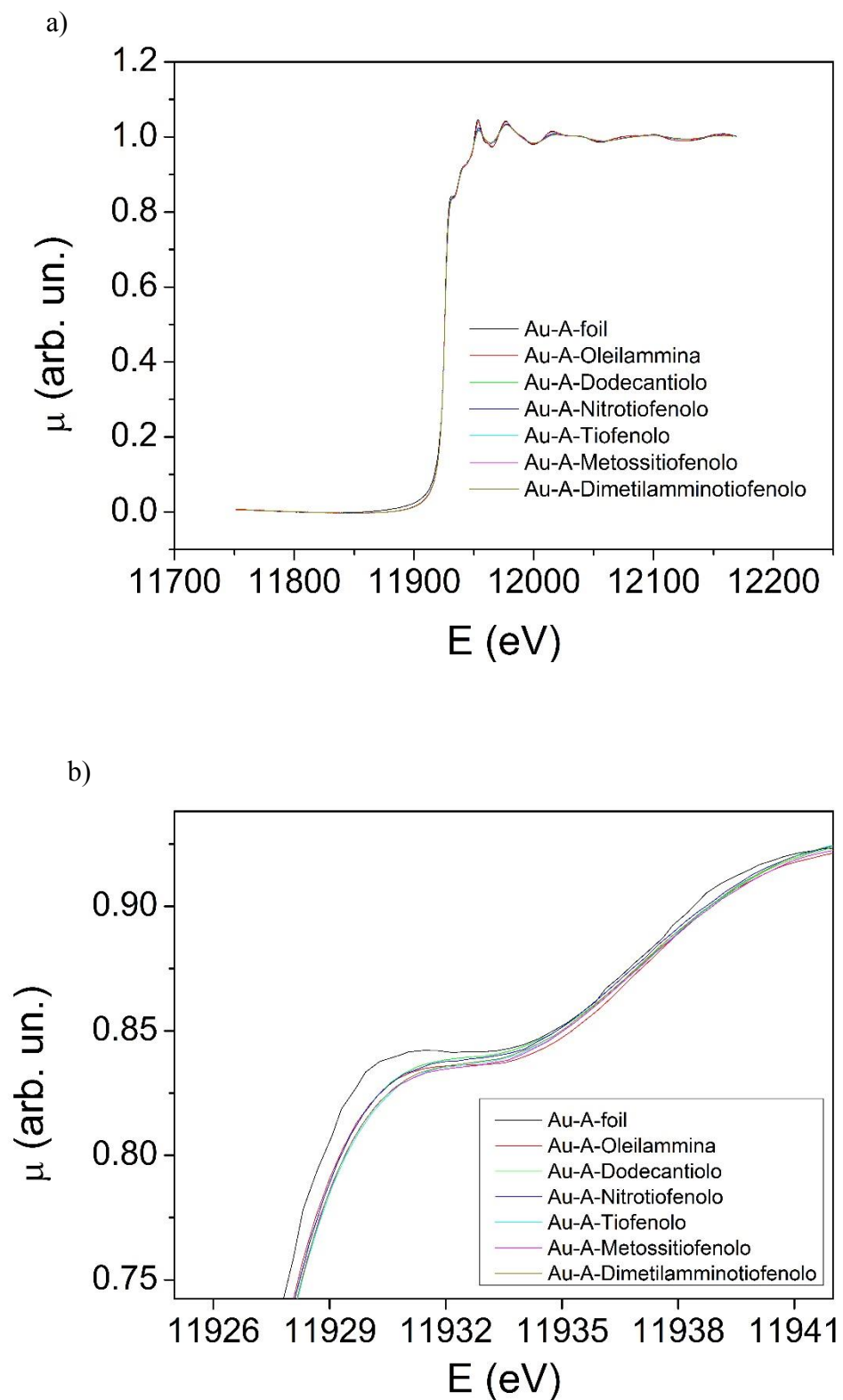


Figura 5.3 Spettri XAS delle Au-NP con diametro di 2.8 nm; in particolare a) spettro XAS totale, b) parte dello spettro XAS relativa all'edge (salto) L_3

Au-B

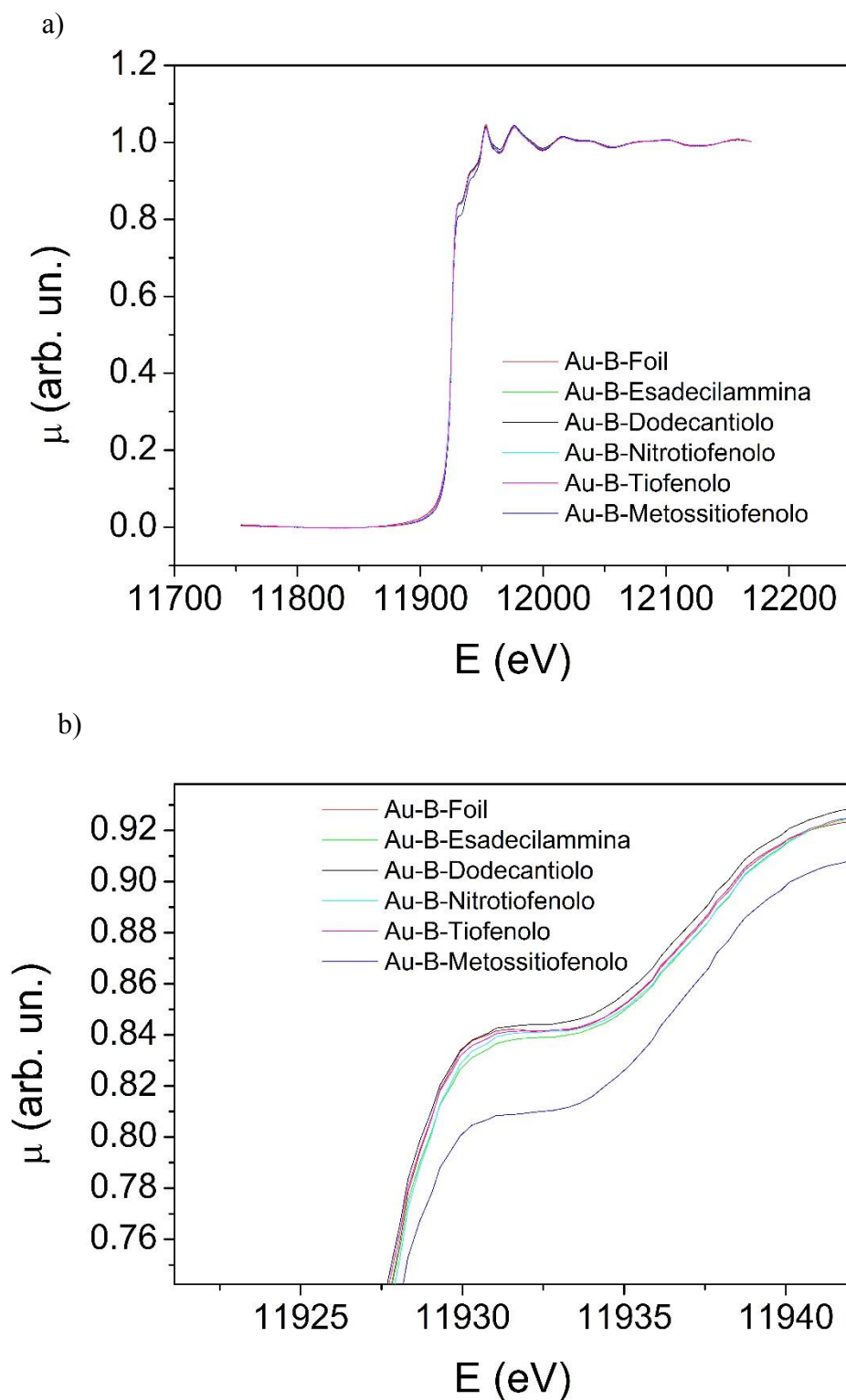


Figura 5.4 Spettri XAS delle Au-NP con diametro di 6.1 nm; in particolare a) spettro XAS totale, b) parte dello spettro XAS relativa all'edge (salto) L_3

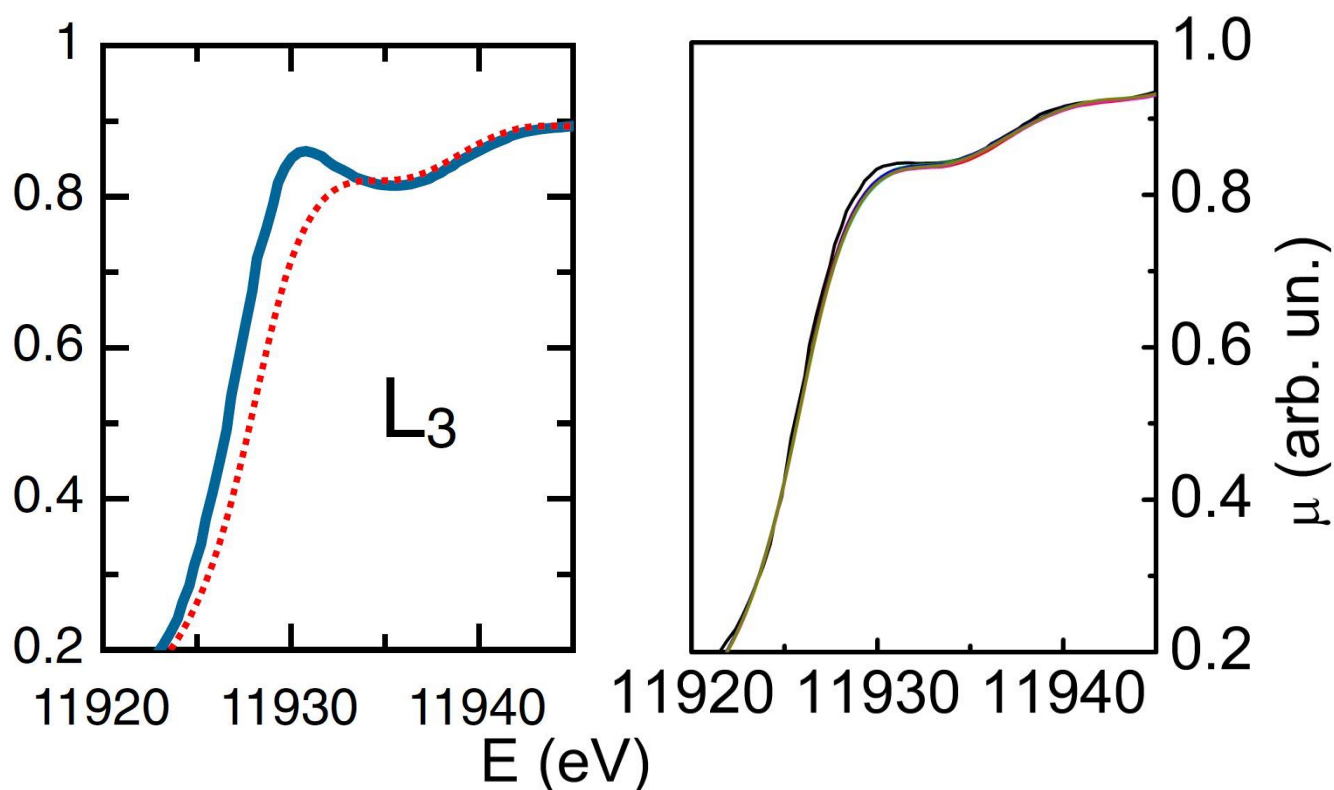


Figura 5.5 Spettri XAS all'edge L_3 dell'oro che mostrano la differenza di densità elettronica tra le Au-NP e l'oro bulk ottenuta in un precedente lavoro sperimentale¹¹, confrontato con gli spettri allo stesso edge della serie di campioni **Au-A** da noi misurati.

5.4 Elementi di spettroscopia XMCD

La spettroscopia XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) studia la differenza di assorbimento di raggi X da parte di sostanze magnetizzate per differenti stati della polarizzazione della luce.

Lo spettro XMCD misura la differenza di intensità tra due spettri acquisiti aventi opposta polarizzazione dei fotoni (luce polarizzata circolarmente destra e sinistra) su un campione i cui spin sono orientati in un'unica direzione (stesso campo magnetico esterno applicato). Tale differenza si può ottenere anche con spettri ottenuti con fotoni della stessa elicità e opposta polarizzazione degli spin del campione. Lo spettro che si ottiene è positivo σ^+ , se l'elicità del fotone incidente è applicato nella stessa direzione del campo magnetico esterno. Se invece l'elicità e il campo magnetico hanno segno diverso, cioè sono applicati in direzioni opposte, lo spettro ottenuto è negativo σ^- . Il criterio di attribuire l'elicità positiva si basa sull'applicazione della regola della mano destra, per cui la luce circolare levogira è positiva.

Nello strumento il campo magnetico esterno è parallelo alla direzione della luce polarizzata circolarmente. Di conseguenza l'intensità dello spettro XMCD è massima quando la direzione di magnetizzazione del campione è collineare con il momento magnetico del fotone incidente. Poiché il segnale dello spettro di questa tecnica può essere molto debole, è necessario eseguire diverse acquisizioni per aumentare il rapporto segnale/rumore in modo da avere risultati significativi. Inoltre per eliminare errori sistematici dovuti ad instabilità strumentali, le acquisizioni vengono eseguite variando sia l'elicità del fotone che la direzione del campo magnetico applicato.

5.5 Caratterizzazione XMCD delle Au-NP

In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà di dicroismo magnetico delle NP di oro. Considerando che non abbiamo riscontrato differenze negli spettri XAS dei nostri campioni e quello dell'oro massivo, non ci si aspetta un segnale XMCD grande, se presente. Per questo è stato necessario scegliere un solo campione da studiare con questa tecnica, in modo da poter acquisire un numero sufficiente di spettri. Sono state scelte come candidate le Au-NP di diametro 2,8 nm funzionalizzate con dodecantiole (**Au-A-Dodecantiole**) poiché la natura alifatica del legante permette di avere un numero maggiore di atomi di S legati con gli atomi di oro in superficie a differenza delle molecole aromatiche le quali avendo un maggiore ingombro sterico non permettono ad un numero elevato di atomi di S di legarsi con l'oro. In aggiunta il dodecantiole è una delle molecole più usate per la funzionalizzazione di NP, ed i primi studi che hanno osservato magnetismo in particelle di oro sono stati condotti su questo tipo di campioni. Sono stati acquisiti 15 spettri con luce polarizzata destra e 15 con luce polarizzata sinistra con un campo positivo, la stessa procedura è stata ripetuta applicando un campo magnetico negativo. Tali misure sono state osservate alla temperatura di 3 K con un campo magnetico applicato di ± 17 T. In particolare sono stati osservati i picchi L_3 con energia di 11,89-12,01 keV e i picchi L_2 con energia di 13,70-13,84 keV. La scelta di eseguire gli spettri XMCD per entrambi i picchi è stata fatta per avere un migliore riscontro sui dati ottenuti. Infatti per avere segnale dicroico non spurio è necessaria la simultanea presenza di segnali di segno opposto in specifiche zone degli spettri dei picchi L_3 e L_2 ²⁹. Dai grafici riportati in Figura 5.6 e 5.7 si osserva l'assenza di comportamento dicroico o con più precisione la presenza di dicroismo al di sotto del *range* di 10^{-4} non è rilevabile causa probabile sovrapposizione con il rumore di fondo. Quindi un momento magnetico indotto dai leganti sulle Au-NP è assente oppure

è molto piccolo. I risultati da noi ottenuti appaiono in netto contrasto se confrontati con quelli della Figura 5.8 ottenuti però su Au-NP di diametro leggermente minore, acquisiti sulla stessa *beamline* di ESRF¹¹. Da quest'ultimo lavoro si nota la presenza contemporanea di segnali a ~ 11925 eV di intensità 0,02 per il picco L_3 e a ~ 13730 eV di intensità $\sim 0,007$ per il picco L_2 .

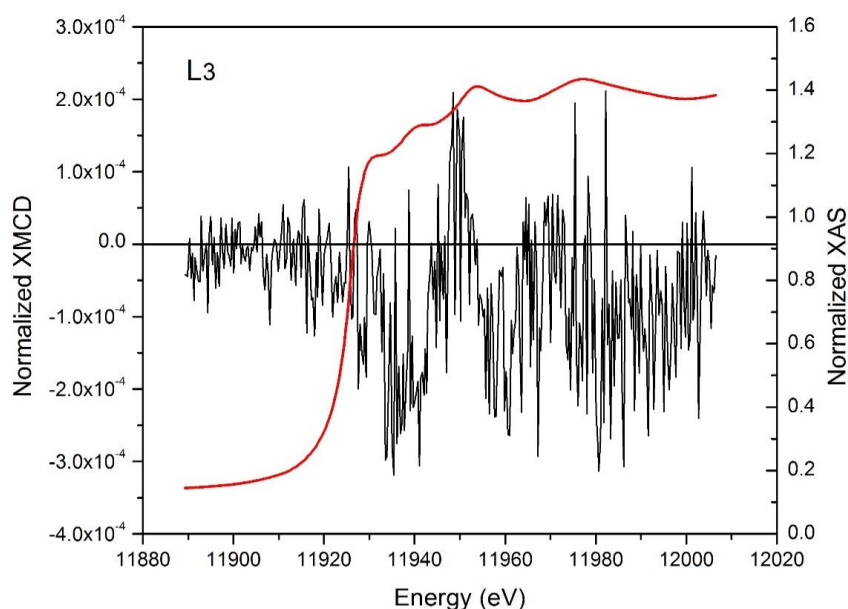


Figura 5.6 Spettro XMCD dell'edge (salto) L_3 del campione **Au-A-Dodecantiolo**

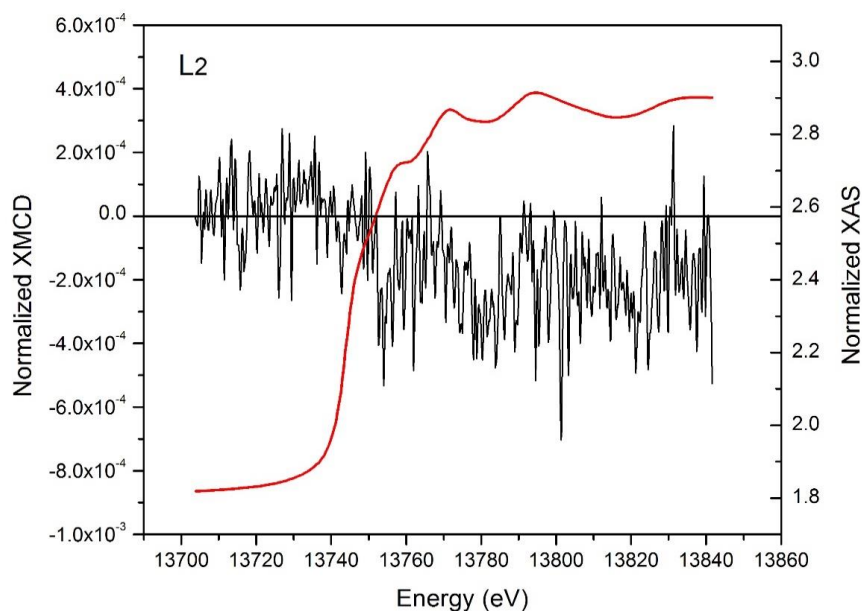


Figura 5.7 Spettro XMCD dell'edge (salto) L_2 del campione **Au-A-Dodecantiolo**

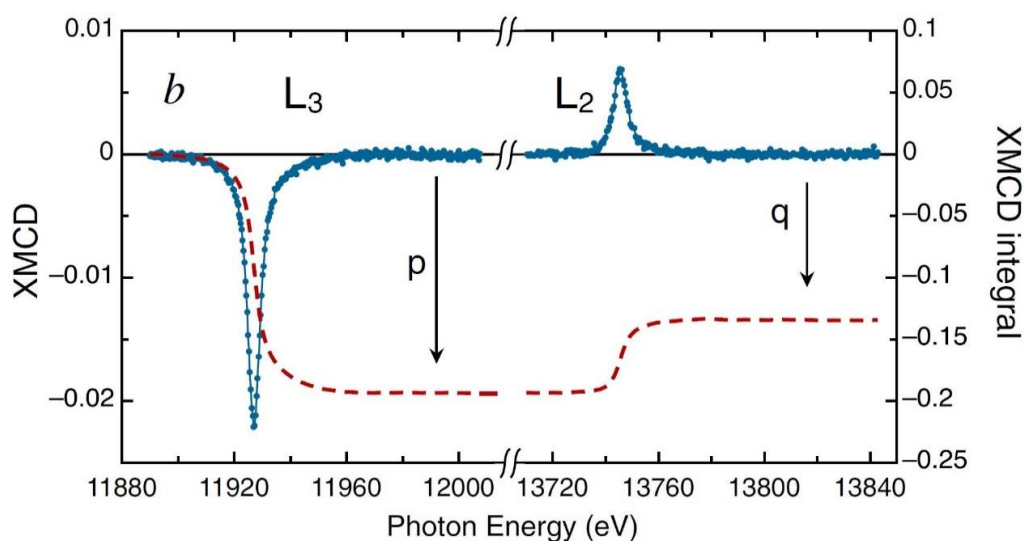


Figura 5.8 Spettro XMCD di letteratura, contenente l'edge L_2 e L_3 , che mostra il comportamento dicroico delle Au-NP¹¹

5.6 Spettroscopia EPR: elementi fondamentali

La risonanza paramagnetica elettronica nota come EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) è una tecnica spettroscopica che permette di individuare e caratterizzare specie chimiche contenenti uno o più centri paramagnetici (o elettroni spaiati). Pertanto tale tecnica è utilizzata nella caratterizzazione di materiali magnetici molecolari, radicali organici, metalloproteine, centri radicalici enzimatici, ecc³⁰. In questo lavoro di tesi è stata utilizzata per identificare le diverse caratteristiche dei centri magnetici presenti nelle NP di oro.

Per uno spin $S=1/2$, l'energia di interazione con un campo magnetico H diretto lungo z è:

$$E = m_s g_{\text{eff}} \beta H$$

dove m_s è il valore della componente del momento magnetico di spin lungo l'asse z ($\pm 1/2$) e β è il magnetone di Bohr, mentre g_{eff} rappresenta il fattore giromagnetico che assume valori caratteristici diversi per diverse specie paramagnetiche.

La separazione in energia fra i due livelli, degeneri a campo nullo, è pertanto:

$$\Delta E = g_{\text{eff}} \beta H$$

Se si applica un campo di radiazione di frequenza ν è possibile indurre, tramite applicazione di un campo magnetico oscillante perpendicolare a quello statico una transizione di dipolo magnetico fra i due livelli a patto che:

$$h\nu = g_{\text{eff}}\beta H$$

Dato che ΔE è generalmente dell'ordine dei cm^{-1} la frequenza ν cade nella regione delle microonde (1 GHz-1000 GHz). Per soddisfare la condizione di risonanza in linea di principio si potrebbe variare sia la frequenza nelle microonde che il campo magnetico, ma, per motivi tecnologici che verranno discussi in seguito, si preferisce tenere fissa ν e cambiare H .

Da un punto di vista dell'apparato strumentale, uno spettrometro EPR convenzionale, schematizzato in Figura 5.9 è composto da:

- una sorgente di microonde;
- una cavità risonante;
- un magnete;
- un sistema di modulazione e rilevazione del segnale.

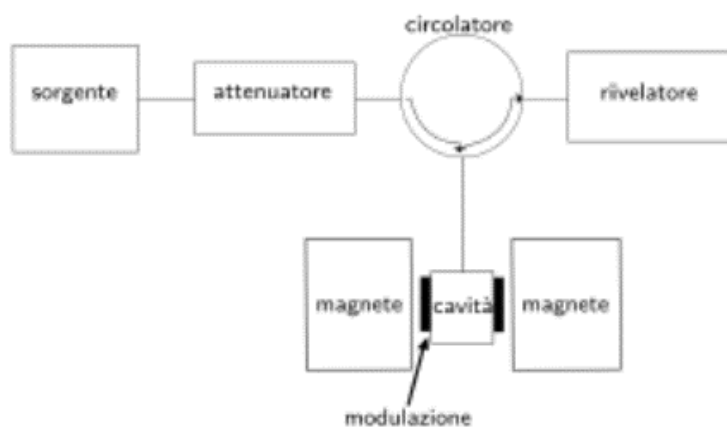


Figura 5.9 Rappresentazione schematica di uno spettrometro EPR

Nello spettrometro in banda X utilizzato per questa tesi la sorgente di microonde consiste in un diodo Gunn, che è in grado di produrre radiazioni in un intervallo di frequenze fra 9,3 e 9,9 GHz: una volta generate, le microonde sono trasmesse, tramite guide d'onda appropriatamente dimensionate alla frequenza generata, ad un circolatore che le direziona

verso la cavità. Quest'ultima è il cuore dello strumento, in cui viene introdotto il campione in fase di misura. Lo scopo della cavità è di concentrare l'energia delle microonde, in modo da aumentare la probabilità della transizione, che dipende dal prodotto di H_1 per M_ϕ , dove H_1 è il campo magnetico associato alle microonde e M_ϕ il momento della transizione. Affinché questo sia possibile, essa è progettata in modo che il campo magnetico H_1 , ortogonale al campo H , sia massimo in corrispondenza del campione. Le dimensioni di una cavità dipendono quindi dalla frequenza di lavoro: in banda X, ad esempio, la dimensione lungo la direzione di H_1 è di circa 3 cm. Il fatto che ogni frequenza necessiti di una progettazione diversa della cavità è il motivo per cui in una misura EPR risulta più comodo variare H anziché ν . Il punto cruciale risiede nel fatto che la cavità, in condizioni di non risonanza del campione e in ideale assenza di perdite, sia in grado di sostenere in modo pressoché indefinito un campo elettromagnetico, in questo caso la componente H_1 della radiazione di microonde.

Il campo statico H , nel caso di spettri in banda X, è generato da un elettromagnete raffreddato ad acqua, che permette la realizzazione di campi fino a 1,5T. L'ultimo elemento che resta da analizzare è il sistema di rilevazione del segnale: per minimizzare il contributo del rumore, negli spettrometri EPR si usa una tecnica di rilevazione sensibile alla fase. Al campo H viene sovrapposto un campo magnetico modulante H_2 ad una frequenza di 100 kHz e di ampiezza compresa fra 0,1 e 10 G. Se l'ampiezza di questo campo è piccola rispetto alla larghezza del segnale, allora l'ampiezza del segnale rilevato è proporzionale all'intensità della curva di assorbimento e all'ampiezza della modulazione (vedi Figura 5.10). Quello che si ottiene è quindi un segnale in derivata rispetto a quello originario, modulato alla frequenza di 100 kHz in modo da tagliar fuori il rumore non modulato³¹.

Infine per permettere di effettuare misure a temperatura variabile, si fa uso di un criostato a flusso di elio.

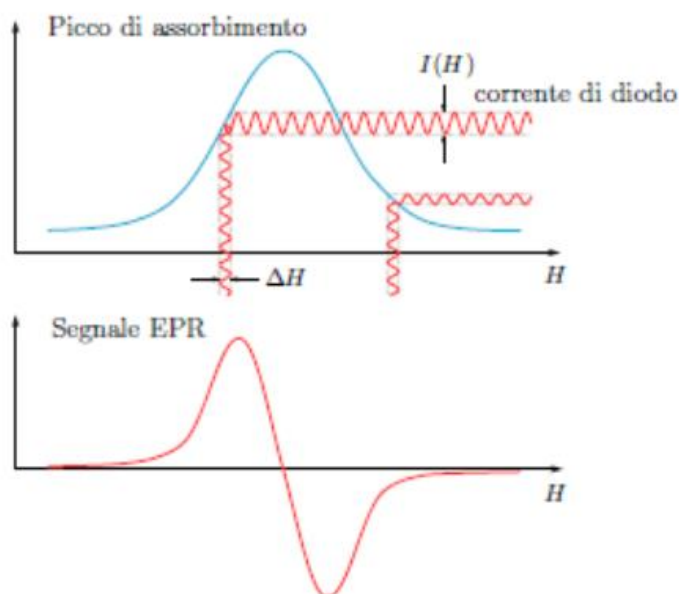


Figura 5.10 Rivelazione in derivata del picco di assorbimento EPR tramite un campo modulante.

5.7 Caratterizzazione EPR di Au-NP

I campioni ottenuti dalle sintesi effettuate e descritte nel capitolo 2 sono stati analizzati tramite spettroscopia EPR. L'idea alla base di questo studio era quella di utilizzare la spettroscopia EPR per rilevare l'eventuale presenza di elettroni spaiati sulle NP di oro, per avere una caratterizzazione delle proprietà magnetiche di questi sistemi complementare a quelle ottenute tramite magnetometria SQUID e spettroscopia XAS/XMCD. In particolare, si è pensato di investigare se e come un eventuale comportamento paramagnetico di tali sistemi dipenda dai sostituenti sui leganti tiolici che possono aumentare o ridurre la densità di spin sulle NP, a seconda delle loro caratteristiche elettrondonatrici o elettronattrattrici. Grazie al carattere di sonda locale della spettroscopia EPR questo può inoltre permettere di verificare la reale origine dell'eventuale paramagnetismo delle NP.

Di seguito si riportano gli spettri EPR ottenuti a varie temperature per una selezione di campioni di NP con diverse funzionalizzazioni: Au-oleilammina, Au-dodecantiolo, Au-tiofenolo, Au-dodecantiolo nativo. Infine, per comprendere il comportamento osservato, si riportano gli spettri di HAuCl_4 .

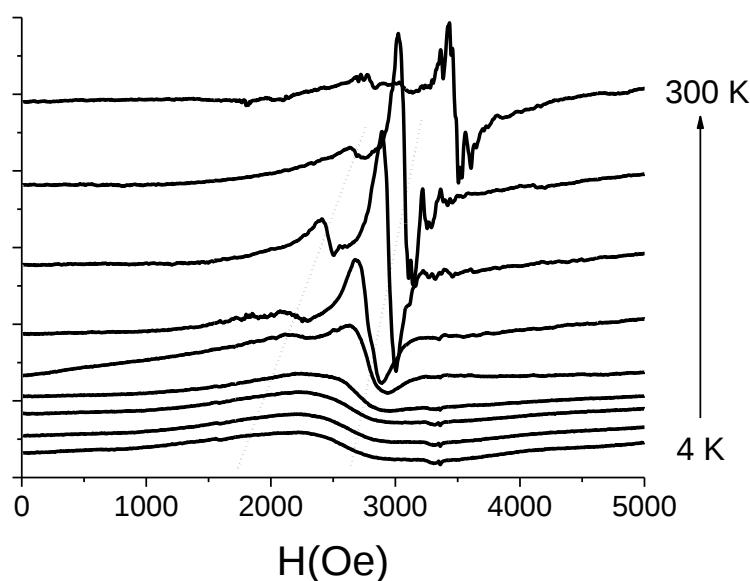


Figura 5.11 Spettri EPR in banda X di un campione di NP di Au-oleilamina in funzione della temperatura. Le linee tratteggiate evidenziano la dipendenza in temperatura dei segnali principali.

Gli spettri riportati in Figura 5.11 per particelle di Au-oleilamina mostrano una serie di segnali, indice del fatto che, all'interno di questi campioni, sono presenti più specie magnetiche. In particolare, la dipendenza in temperatura di due di questi segnali, evidenziati in Figura da linee tratteggiate, è tipica per campioni superparamagnetici³²: infatti i segnali si allargano enormemente al diminuire della temperatura e si spostano a campi più bassi, con valori di g_{eff} che raggiungono valori di 2.5 e 3.5 per i due segnali a causa della presenza di una barriera di anisotropia magnetica. Questo fa sì che si formino all'interno del campione campi dipolari che aumentano al diminuire della temperatura portando a un allargamento e a uno spostamento del segnale verso campi più bassi. E' evidente che un tale comportamento non può essere attribuito a semplici elettroni spaiati indotti dal legante oleilamminico, che dovrebbero essere caratterizzati da un segnale stretto intorno a $g=2.00$, la cui posizione non dovrebbe dipendere dalla temperatura. Per capire se tale comportamento fosse caratteristico solo delle particelle con oleilamina o si ritrovasse anche in altri sistemi, si sono successivamente misurati gli spettri EPR di NP con dodecantiolo, per cui i parametri strutturali e morfologici ottenuti da diffrazione e TEM sono molto simili a quelli dell'oleilamina.

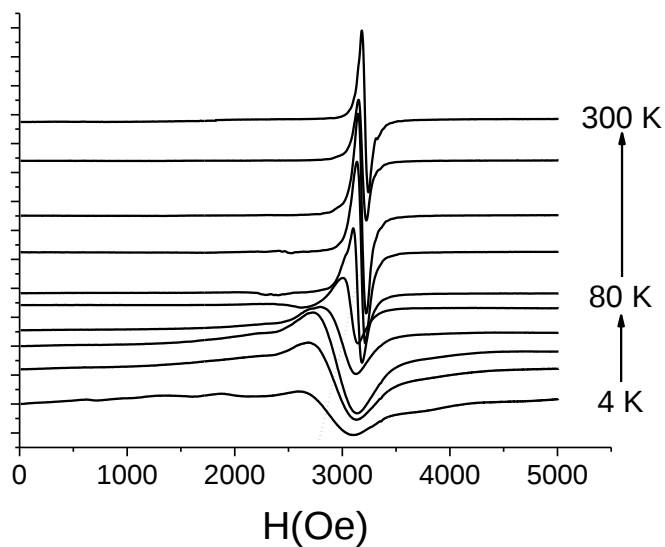


Figura 5.12 Spettri EPR in banda X di un campione di NP di Au-dodecantiolo in funzione della temperatura. La linea tratteggiata evidenzia la dipendenza in temperatura del segnale principale al di sotto di 80 K.

In questo caso (Figura 5.12), si osserva un solo segnale principale, la cui dipendenza in temperatura è parzialmente diversa rispetto a quella osservata per il derivato di oleilammina. E' evidente comunque, anche per questo derivato, in questo caso un comportamento di tipo superparamagnetico, con il segnale che si allarga e si sposta a campi più bassi per $T < 80$ K. Il diverso intervallo in temperatura in cui si osserva la comparsa di questo comportamento, pur in presenza di particelle di morfologia e dimensioni comparabili, suggerisce che all'origine di ciò sia in realtà una fase magnetica che è fin qui sfuggita alle precedenti caratterizzazioni. In effetti, anche per questo sistema, non si osserva il segnale atteso per un elettrone spaiato a $g=2.00$.

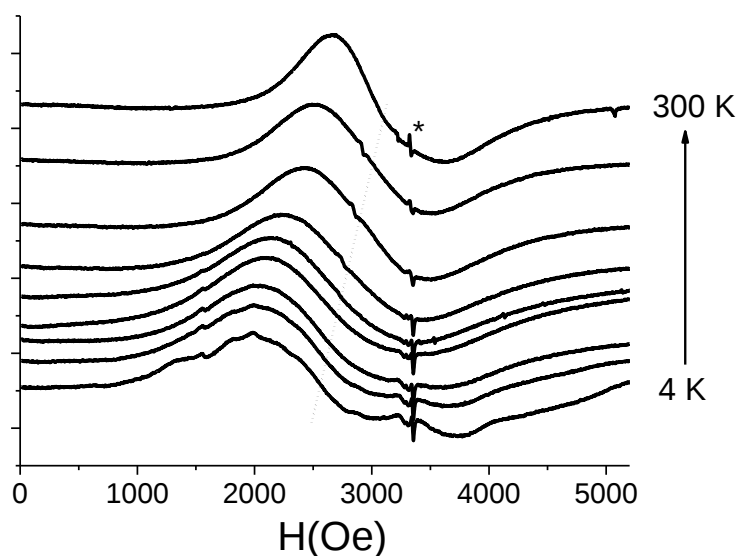


Figura 5.13 Spettri EPR in banda X di un campione di NP di Au-tiofenolo in funzione della temperatura. La linea tratteggiata evidenzia la dipendenza in temperatura del segnale principale. L'asterisco evidenzia il debole segnale a $g=2.00$ discusso nel testo.

Anche nel caso di NP di Au-tiofenolo (Figura 5.13), lo spettro EPR è dominato da un segnale largo la cui posizione e larghezza sono dipendenti dalla temperatura: il segnale osservato è però diverso da quello ottenuto nei due casi precedenti, e suggerisce che nella reazione di scambio fra oleilammina e tiofenolo si abbia una diversa aggregazione delle nanoparticelle magnetiche che sono responsabili di questo segnale. Nel caso del tiofenolo è inoltre da segnalare la presenza di un segnale molto debole a $g=2.00$ (evidenziato da un asterisco in Figura 5.13), e con caratteristiche di larghezza e dipendenza in temperatura che potrebbero essere consistenti sia con un radicale organico che con un elettrone spaiato sulle NP di oro.

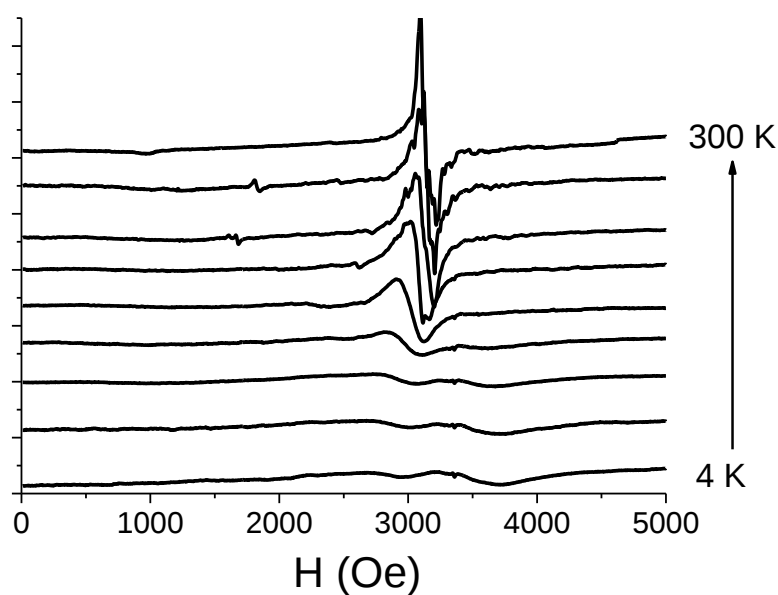


Figura 5.14 Spettri EPR in banda X di un campione di NP di Au-dodecantiolo in funzione della temperatura.

Infine, anche per le NP di Au-dodecantiolo ottenute in maniera nativa lo spettro che si osserva mostra un comportamento simile a quello riportato in precedenza per le NP con lo stesso legante ottenute per reazione di scambio. Il segnale relativamente stretto a $g=2.00$, tipico per NP magnetiche in regime “sbloccato”, comincia ad allargarsi, e a separarsi in due componenti a $T < 80$ K (Figura 5.14). Questo suggerisce che le caratteristiche del sistema che dà luogo al segnale EPR siano dipendenti dal legante utilizzato ma non –in prima approssimazione – dal metodo di sintesi utilizzato.

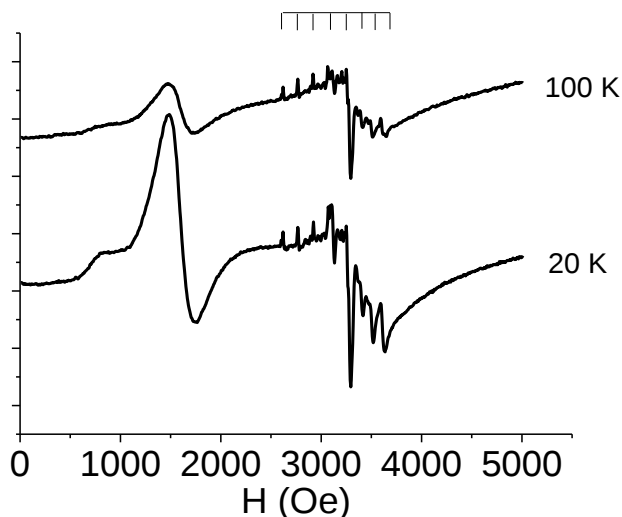


Figura 5.15 Spettri EPR a due temperature di una polvere di HAuCl_4 . Le posizioni di risonanza attese per uno spin $S=1/2$ con accoppiamento iperfine a uno spin nucleare $I=7/2$ sono riportate schematicamente in alto.

Per chiarire in modo definitivo l'origine dei peculiari spettri EPR osservati per tutti i derivati investigati, che suggeriscono la presenza di una fase superparamagnetica, abbiamo infine deciso di misurare uno spettro EPR del composto da cui siamo partiti per tutte le nostre sintesi, vale a dire HAuCl_4 . Lo spettro, riportato in Figura 5.15, indica in maniera inequivocabile che, al contrario di quanto riportato dal produttore, la polvere di partenza contiene una quantità non piccola di materiale paramagnetico al suo interno. In particolare, è chiaramente distinguibile una coppia di segnali a basso campo ($g_{\text{eff}} = 4.3$, $g_{\text{eff}} = 8.2$), attribuibile a ioni Fe(III) in intorno di coordinazione rombica e assiale, rispettivamente. E' inoltre chiaramente distinguibile, sovrapposta un segnale largo a $g=2.00$, un segnale con struttura iperfine caratterizzata da 8 picchi circa equidistanti. Questo suggerisce la presenza di una specie con spin elettronico $S=1/2$ e spin nucleare $I = 7/2$, che possiamo preliminarmente attribuire a VO^{2+} . E' evidente che in quest'ottica i segnali EPR e le proprietà ottenute tramite magnetometria SQUID, osservati per tutti i derivati delle NP di Au devono essere attribuiti a fasi magnetiche che si formano per reazione delle impurezze presenti in HAuCl_4 .

6. Conclusioni e prospettive future

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di verificare le proprietà magnetiche di Au-NP indotte da molecole passivanti. Tale studio è avvenuto tramite la sintesi di Au-NP di dimensioni piccole, ovvero con un diametro inferiore a 3 nm di diametro. Questo, come suggerito da altri lavori sperimentali, aumenta il rapporto superficie/volume e quindi incrementa il numero di leganti sulla superficie delle Au-NP e quindi aumenta gli effetti sul comportamento magnetico. Per osservare un diverso comportamento magnetico, le Au-NP sono state funzionalizzate con leganti aventi forza di legame diversa tra loro, nello specifico sono stati utilizzati leganti aventi come gruppi funzionali ammine, solfuri, o tioeteri, tra i leganti con forza minore e tioli (aventi una forza di legame maggiore). Con lo stesso scopo, i tioli sono stati differenziati in base alla natura dei sostituenti, ovvero fra quelli con sostituenti elettronattrattori e quelli meno elettronattrattori. Per minimizzare gli errori dovuti al fatto di eseguire varie sintesi di nanoparticelle e avere una migliore correlazione tra i dati ottenuti è stato scelto di effettuare le varie sintesi partendo da un singolo batch di nanoparticelle e da esso eseguire le varie reazioni di scambio di leganti; inoltre a partire da un altro batch di nanoparticelle con dimensioni medie maggiori (6,1 nm), è stata preparata una seconda serie di campioni di particelle rivestite da diversi leganti, in modo da evidenziare se presente un eventuale dipendenza delle proprietà magnetiche dalla dimensione delle Au-NP.

Per giungere a delle conclusioni attendibili dopo avere effettuato la sintesi sono state effettuate analisi in maniera razionale ovvero partendo innanzitutto da analisi riguardanti la parte di caratterizzazione, che è stata effettuata tramite microscopia TEM e diffrattometria XRD che ci hanno permesso di verificare come la sintesi di queste Au-NP abbia dato particelle molto piccole confrontabili con precedenti lavori e quindi utilizzabili per prove magnetometriche. Grazie a questa caratterizzazione è stato possibile eseguire le successive analisi come ad esempio la magnetometria SQUID, dalla quale è stato possibile osservare come tutte le Au-NP mostrino una debole risposta paramagnetica a bassi campi e bassa temperatura mentre ad alti campi e alta temperature domina il comportamento diamagnetico classico dell'oro massivo. Sulla base di quanto osservato risulta che le Au-NP, se sufficientemente piccole abbiano un momento magnetico indotto ovvero un comportamento paramagnetico. La magnetometria SQUID è una tecnica che non è specifica per un singolo elemento, quale l'oro ad esempio, perciò per avvalorare i nostri dati ottenuti è necessario procedere con altre tecniche più specifiche quali le spettroscopie XAS e XMCD. Dagli

esperimenti XAS è stato concluso che non ci sono differenze sostanziali di densità elettronica sia tra le Au-NP e l'oro massivo che al variare della natura del legante delle Au-NP. Questo ci porta a concludere che nelle Au-NP non si ha un trasferimento di densità di carica elettronica apprezzabile tra la superficie delle Au-NP e i vari leganti, indipendentemente da quale sia la natura dei leganti. Coerentemente con l'assenza di trasferimento di carica non è stato osservato nessun comportamento dicroico relativo agli atomi di oro con la spettroscopia XMCD, o meglio il comportamento dicroico se presente è inferiore a circa 10^{-4} (il livello di rumore associato alla misura). Si è quindi osservata una incongruenza tra i dati ottenuti tramite le tecniche spettroscopiche XAS e XMCD e quella magnetometrica, che suggeriva invece la presenza di un momento magnetico non trascurabile sulle nanoparticelle di oro. Per determinare le caratteristiche dei portatori di momento magnetico nelle Au-NP si sono quindi investigati i nostri sistemi tramite spettroscopia EPR. Con tale tecnica è stato possibile osservare come le Au-NP funzionalizzate con sostituenti organici mostrino una serie di segnali che si allargano all'aumentare della temperatura tipici di campioni paramagnetici. Per chiarire questa anomalia derivante dagli spettri effettuati sulle Au-NP, è stato analizzato l'acido tetracloroaurico da cui siamo partiti per effettuare la sintesi che risulta, al contrario di quanto riportato dal produttore contenere una quantità non trascurabile di materiale paramagnetico nello specifico impurezze di VO^{2+} e Fe^{3+} . Tali impurezze sono quelle che ci hanno dato un comportamento magnetico allo SQUID ma non sono state osservate con le tecniche XAS e XMCD. Queste tecniche sono infatti specifiche per le transizioni L_2 e L_3 relative alle Au-NP e all'oro massivo. In questo senso, l'uso della spettroscopia EPR, ancora poco applicata in questo campo, potrebbe essere di notevole aiuto per chiarire alcuni dei risultati non sempre congruenti riportati in letteratura.

Va comunque rilevato come nonostante la presenza di impurezze, le tecniche XAS ed XMCD, che sono insensibili ai contaminanti, abbiano permesso di raggiungere delle interessanti conclusioni. Non si è infatti osservata nessuna differenza di densità elettronica sull'oro dovuta ai diversi sostituenti, né nessuna differenza di densità elettronica, fra i vari derivati, sull'atomo che interagisce con l'oro. Inoltre il confronto fra gli spettri ottenuti sui sistemi Au-NP con diversi leganti e quelli relativi all'oro massivo non ha mostrato differenze apprezzabili. Questo indica che non si formano buche elettroniche sulle Au-NP, con conseguente impossibilità di avere un momento magnetico sull'oro, almeno nel regime di dimensioni delle nanoparticelle qui studiate.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi appaiono in netto contrasto con quelli ottenuti fino ad oggi nei precedenti lavori^{11,12,14,13}. In ottica futura sarà interessante valutare tale

comportamento con Au-NP ancora più piccole³³ per vedere se un'ulteriore diminuzione del diametro medio porti a rilevare la densità di buche elettroniche che si formano per interazione tra le Au-NP e i vari sostituenti dato l'esito negativo ottenuto con Au-NP di diametro di poco inferiore ai 3nm. In quest'ottica sono attualmente in corso di indagine le proprietà magnetiche di cluster di oro con diametro < 1.6 nm protetti con un monostrato molecolare. Tali sistemi sono materiali particolarmente interessanti dato che il numero di atomi di oro è sufficientemente piccolo da assimilarli - per alcune delle loro proprietà - a sistemi molecolari³⁴.

Bibliografia

1. Geoffrey A. O., Arsenault A., Cademartiri L. *Nanochemistry : A Chemical Approach to Nanomaterials: Edition 2* Royal Society of Chemistry
2. Per una trascrizione vedi: http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf
3. Ratner M. A. Introducing molecular electronics. *Materials Today* **5**, 20 (2002).
4. Nitzan, A., Ratner M. A. Electron transport in molecular wire junctions. *Science* **300**, 1384 (2003).
5. Chen F., Tao N. J. Electron transport in single molecules: From benzene to graphene. *Accounts of Chemical Research* **42**, 573 (2009).
6. Agraït N., Yeyati A. L., van Ruitenbeek J. M. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports* **377**, 81 (2003).
7. Giljohann D., a *et al.* Gold nanoparticles for biology and medicine. *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 3280 (2010).
8. Wilson R. The use of gold nanoparticles in diagnostics and detection. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2028 (2008).
9. Daniel M. C., Astruc D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews* **104**, 293 (2004).
10. Edwards P. P., Thomas J. M. Gold in a metallic divided state - From Faraday to present-day nanoscience. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 5480 (2007).
11. Bartolomé J. *et al.* Strong paramagnetism of gold nanoparticles deposited on a *Sulfolobus acidocaldarius* S layer. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1 (2012).
12. Nealon G. L. *et al.* Magnetism in gold nanoparticles. *Nanoscale* **4**, 5244 (2012).
13. Crespo P. *et al.* Permanent magnetism, magnetic anisotropy, and hysteresis of thiol-capped gold nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 4 (2004).
14. Trudel, S. Unexpected magnetism in gold nanostructures: Making gold even more attractive. *Gold Bull.* **44**, 3 (2011).
15. Zhao P., Li N. & Astruc D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 638 (2013).
16. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J. & Whyman, R. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. 801 (2000).
17. Yu H. *et al.* Dumbbell-like bifunctional Au-Fe₃O₄ nanoparticles. *Nano Lett.* **5**, 379 (2005).
18. Häkkinen H. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nat. Chem.* **4**, 443 (2012).
19. Kassam A., Bremner G., Clark B., Ulibarri G. & Lennox, R. B. Place exchange reactions of alkyl thiols on gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3476 (2006).
20. Shelley E. J. *et al.* Dialkyl sulfides: Novel passivating agents for gold nanoparticles. *Langmuir* **18**, 1791 (2002).
21. Williams D. B. & Carter C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Materials Science V1-V4*, Springer; 2nd edition (2009).
22. M. Perfetti., *Progettazione di metodologie sintetiche per l' ancoraggio di magneti a singola molecola su nanoparticelle d' oro*, Tesi di Laurea Magistrale, Univ. Firenze (2012).
23. vedi <<http://imagej.net>>
24. Reynolds, R. C. in *Quantitative Mineral Analysis of Clays* 171 Oxford University Press (1997).
25. Wilson H. A. The reflexion of x-rays by crystals. *Phys. Rev.* **18**, 396 (1921).

26. Jenkins R. & Snyder, R. *Diffraction Theory, in Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Volume 138, (1996) John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA
27. Morrish A. H. *The physical principles of magnetism*, Wiley Interscience (1968).
28. Gatteschi D., Sessoli R & Villain J. *Molecular Nanomagnets*. (Oxford Scholarship, 2006).
29. Stöhr, J. & Siegmann, H. C. *Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics. Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* **152**, (2006).
30. Brustolon, M. & Giamello, E. *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit. Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit* (2008).
31. Bencini A. & Gatteschi D. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Inorg. Electron. Struct. Spectrosc.* **1**, 93 (1999).
32. Fittipaldi M. *et al.* Molecular nanomagnets and magnetic nanoparticles: the EMR contribution to a common approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6555 (2009).
33. Cirri A., Silakov A., & Lear B. J., Ligand Control over the Electronic Properties within the Metallic Core of Gold Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 1 (2015).
34. De Nardi, M. *et al.* Gold Nanowired: A Linear (Au₂₅)_n Polymer from Au₂₅ Molecular Clusters. *ACS Nano* **8**, 8505 (2014).