

EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR DE LIGANTES DE SUPERFÍCIE EM PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe DISPERSOS EM ÁGUA**Brener R. C. Vale, Kayo O. Vieira, José C. L. Sousa, Jefferson L. Ferrari e Marco A. Schiavon***Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, *Campus Dom Bosco*, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160 São João del-Rei – MG, Brasil

Recebido em 02/04/2014; aceito em 10/09/2014; publicado na web em 24/10/2014

EFFECT OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF SURFACE LIGANDS ON WATER-SOLUBLE CdTe QUANTUM DOTS. Water-soluble CdTe quantum dots are synthesized to investigate how short-chain surface ligands bearing -SH, -COOH, and -NH₂ groups interact with CdTe during nucleation/growth processes. Their optical properties and colloidal stability after the ligand exchange are also investigated. We then characterize the resulting CdTe by fluorescence, UV-Vis absorption, and infrared spectroscopies. The stability of the colloidal dispersions was determined by their Zeta potentials. The results show that in the synthesis of water-soluble CdTe, surface ligands with at least two functional groups are required and the hard/soft character of them is an important factor in the stability of CdTe.

Keywords: Quantum dots; CdTe; surface ligand; MEA; MPA.

INTRODUÇÃO

Semicondutores nanocristalinos coloidais, também denominados pontos quânticos (PQs), são descritos como sendo nanopartículas em suspensão, com diâmetros que variam de 2 a 20 nm, de vários materiais semicondutores e que apresentam efeito de confinamento quântico.¹ Este efeito está relacionado com o confinamento, nas três dimensões do espaço, dos portadores de carga (elétrons e buracos), fazendo com que suas propriedades físico-químicas sejam fortemente dependentes do tamanho dos nanocristais (NCs).² PQs têm sido extensivamente estudados nos últimos anos devido às aplicações tecnológicas como dispositivos fotovoltaicos,³ eletrônicos,⁴ e biomédicos,⁵ além de serem estudados com o objetivo de expandir o entendimento de suas propriedades.⁶⁻⁸ A síntese coloidal de PQs pode ser realizada tanto em meio orgânico, via precursores organometálicos,⁹ quanto em meio aquoso, via sais de precursores.¹⁰ Cada uma destas rotas sintéticas exibem vantagens intrínsecas, sendo possível modelar as propriedades dos PQs para aplicações específicas.^{11,12}

A fim de evitar agregação, dar estabilidade, possibilidade de controle do tamanho e da morfologia dos NCs, além de possibilitar funcionalizações, utiliza-se ligantes de superfície (LS).⁷ A primeira função dos LS é a de passivar eletronicamente a superfície dos PQs.^{9,13,14} É bem conhecido que os LS se coordenam nas ligações erráticas da superfície dos PQs, as quais são geradas por orbitais desacoplados dos átomos da superfície em um sistema finito, e então removem parcial ou totalmente os estados de armadilha de elétrons na superfície, promovendo um aumento do rendimento quântico de fotoluminescência (ϕ_f).¹⁵⁻²⁰

Os estudos dos processos químicos envolvidos na interface orgânica-inorgânica dos PQs têm se desenvolvido muito nos últimos anos, pois constituem uma importante estratégia para controlar a sua estrutura e propriedades.²¹ Como exemplo desses processos químicos, podemos citar o papel dos LS nos processos de nucleação e crescimento, no controle da composição da superfície dos PQs, nas propriedades de absorção e emissão dos PQs e nos processos Redox envolvendo acoplamento com outras estruturas.

A troca de ligantes é constituída geralmente pela substituição de um ligante de cadeia curta por um de cadeia longa. Neste caso,

os PQs são transferidos do meio aquoso para o meio orgânico, por meio de um transferidor de fase.²² É importante ressaltar que as propriedades físico-químicas dos materiais sejam mantidas inalteradas, no entanto, esse procedimento geralmente leva a uma diminuição do ϕ_f .⁷ Um dos primeiros trabalhos envolvendo a troca parcial de ligantes com grupos tióis de cadeia curta de PQs de CdTe por 1-dodecanotiol, tornando-os dispersos em meio orgânico não polar, foi proposta em 2002 por Rogach e colaboradores.²³ Esta estratégia abriu a possibilidade de preparar PQs dispersos em meio aquoso e orgânico apenas com a troca de LS. Embora a troca de LS possa levar à decréscimos no ϕ_f dos PQs, tem sido uma estratégia bastante usada, principalmente, para a troca de ligantes com funcionalidades desejadas.¹¹ Além disso, mostrou-se particularmente útil para caracterização dos PQs por microscopia eletrônica de transmissão, uma vez que evita a agregação dos PQs, geralmente observada quando água é usada.²⁴

Peng e colaboradores foram os primeiros a fazer um estudo sistemático da dinâmica de LS de PQs de CdTe,²⁵ aplicando-se um modelo de adsorção/dessorção de ligantes sobre a superfície dos PQs. Foi verificado que a dinâmica de LS de cadeia longa com grupos funcionais amino sobre PQs de CdTe dependem fortemente da temperatura de crescimento, da concentração do ligante e do tamanho da cadeia carbônica da molécula ligante. Assim, foi proposto que LS apresentam um comportamento do tipo *ligado/desligado* (*on/off*) na superfície dos PQs, sendo que no estado *ligado* eles estão conectados à superfície dos PQs, e, portanto, bloqueando o crescimento, enquanto no estado *desligado* eles se encontram desconectados da superfície dos PQs, permitindo o seu crescimento.²⁵ Deste modo, é desejável que LS apresentem uma dinâmica desligado no início da síntese e que estejam ligados após o seu término conferindo estabilidade coloidal ao PQ.^{26,27}

Nosso Grupo de Pesquisa investigou sistematicamente a influência da natureza de LS contendo grupos tiol e carboxilato sobre as propriedades ópticas de PQs de CdTe preparados em meio aquoso.²⁸ Foram comparadas as cinéticas de crescimento de LS como ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido tioglicólico (TGA), 1-tioglicerol (TGH) e glutatona (GSH). Observou-se que a cinética de crescimento, a distribuição de tamanhos e o rendimento quântico de fotoluminescência dependem fortemente do tipo de LS usado.²⁸ O papel do tamanho da cadeia de LS, no caso de ácidos mercaptos, também já

*e-mail: schiavon@ufsj.edu.br

foi estudado, tendo sido determinado que o ácido 3-mercaptopropiônico levou a melhores propriedades ópticas da série.²⁹

CdTe recobertos com TGA também foram obtidos pela troca de ácido oleico da superfície destes nanocristais. Reações subsequentes do grupo carboxílico com grupos amina introduziram novas funcionalidades a estes PQs, os quais puderam ser incorporados em uma resina epóxi.²⁰ O papel de LS contendo ambos grupos amina e carboxílico, como a cisteína, também foi extensivamente explorado na estabilidade coloidal de PQs de InP/ZnS.³⁰

Recentemente, foi relatado que ligantes dicarboxílicos se complexam preferencialmente a íons Cd de PQs de CdTe e CdSe, preparados via síntese orgânica, e que estes ligantes podem ser facilmente deslocados por várias bases de Lewis como tri-*n*-butilamina, tetrahidrofurano e *n*-octilamina. Constatou-se que a cinética de troca depende fortemente de fatores geométricos, como fatores estéricos e efeito quelante, mas também da combinação de caráter duro/mole com o íon cádmio. Além disso, a troca destes LS levou a um decréscimo da razão entre Cd/Se, resultando em considerável diminuição do ϕ_f dos PQs.³¹ Foi também demonstrado, por estudos teóricos envolvendo LS no crescimento de PQs, que mais importante que o papel de corrigir ligações erráticas de superfície ou de evitar agregação, a interação entre LS e a superfície de PQs possuem o papel de controlar a estequiometria da superfície dos PQs. Foi encontrado que quanto maior a interação entre PQs e LS maior a não-estequiometria de superfície para vários PQs binários estudados.³²

Desta forma, a motivação do presente trabalho foi investigar como LS de cadeias curtas contendo grupos -SH, -COOH e -NH₂ interagem com PQs de CdTe, sintetizados em meio aquoso. Foram estudados os efeitos destes grupos funcionais nas propriedades ópticas e estabilidade coloidal dos PQs de CdTe resultantes, após a troca de LS. Para isso, foram considerados os seguintes LS: ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), ácido propiônico (PPO), 1-propanotiol (PPT), 1-propilamina (PPA), 2-mercaptoetilamina (MEA) e 1-dodecanotiol (DDT).

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

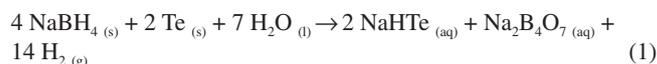
Os seguintes reagentes foram utilizados na síntese dos PQs de CdTe. Cloreto de cádmio monohidratado (CdCl₂·H₂O 99%) e ácido clorídrico (HCl, 37%) foram adquiridos da Vetec. Telúrio em pó (200 mesh, 99,8%), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA, 99%), ácido propiônico (PPO, 99,5%), 1-propanotiol (PPT, 99%), 2-mercaptoetilamina (MEA, 98%), 1-propilamina (PPA, 98%), 1-dodecanotiol (DDT, 98%), borohidreto de sódio (NaBH₄, 98%) todos obtidos da Sigma Aldrich. Hidróxido de sódio (NaOH, 98%) (Neon). Todos os reagentes foram manipulados com equipamentos de proteção individual. Água tipo II (condutividade elétrica menor que 1μS/cm) foi utilizada em todas as sínteses dos NCs e todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional.

Instrumentos utilizados

Agitadores magnéticos (Corning), controladores de temperatura com sensibilidade para 0,1 °C (Digisence); mantas aquecedoras (Glas-Col), pHmetro (Quimis); espectrofluorímetro (RF-5301PC, Shimadzu), utilizou-se resolução espectral de 1 nm; Espectrofotômetro UV-Vis (UV-2450/2550, Shimadzu), utilizou-se resolução espectral de 0,5 nm; cubetas de quartzo com 1 mm de caminho ótico (Hellma), espectrômetro infravermelho (Spectrum GX, Perkin-Elmer), analisador de tamanho de partículas e de potencial zeta (Delsnano, Beckman Coulter).

Síntese dos Pontos Quânticos de CdTe

A síntese dos PQs de CdTe foi realizada em duas etapas, a primeira consistiu na preparação de uma solução precursora de telúrio (NaHTe) e a segunda na injeção desta na solução precursora contendo íons cádmio e o ligante de superfície (MPA ou MEA).²⁸ No preparo da solução de NaHTe foram utilizados 0,4 mmol de telúrio (Te) em pó e 0,8 mmol de borohidreto de sódio (NaBH₄), os quais foram dissolvidos em 10 mL de água mili-Q, sob atmosfera inerte de argônio. Essa solução foi então submetida a um aquecimento controlado a 80 °C e agitação constante, por 30 minutos. A reação de formação do precursor de telúrio pode ser descrita de acordo com a equação abaixo:³³



A segunda etapa da síntese foi realizada do seguinte modo, 0,8 mmol de CdCl₂·H₂O, 2,8 mmol do ligante de superfície a ser utilizado (proporção de Cd²⁺/Ligante de 1 : 3,5), dissolvidos em 160 mL de água tipo II em agitação constante. O pH dessa solução foi ajustado a 10,0 por adição de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (somente para a síntese com o ligante MEA o pH foi ajustado a 5,8 por adição de HCl 1,0 mol L⁻¹) e posteriormente ela foi aquecida a 100 °C por um sistema controlado em refluxo e sob atmosfera inerte de argônio. Em seguida, adicionou-se 8,0 mL da solução de NaHTe, preparada na primeira etapa, a qual foi transferida com o auxílio de uma seringa de vidro para o balão contendo os íons Cd²⁺ junto ao ligante. A partir deste momento iniciou-se a formação dos PQs. Alíquotas foram retiradas do meio reacional em intervalos de tempo regulares e os seus respectivos espectros de absorção e de emissão foram registrados, à temperatura ambiente, para o monitoramento da síntese. Para as análises de infravermelho, amostras foram precipitadas pela adição de acetona, cuja função é desestabilizar a dispersão do meio aquoso que contém os PQs, por meio da redução gradual de suas camadas de solvatação, permitindo, assim, a sua agregação seguida de precipitação. Em seguida, foram centrifugadas e lavadas repetidas vezes com acetona e então secas à vácuo.

Troca de ligantes

Para a troca de ligantes foram utilizadas duas abordagens, uma já conhecida, que se trata da troca de um ligante de cadeia curta por um de cadeia longa,²³ e outra ainda não abordada, que é a troca de um ligante de cadeia curta com dois grupos funcionais para outro de cadeia curta, porém com um grupo funcional somente. A primeira abordagem constituiu-se na adição das soluções na seguinte ordem: primeiramente utilizou-se 1 mL da síntese de PQs de CdTe/MPA, 1 mL do novo ligante de superfície (DDT) e 3,5 mL de acetona, a qual é utilizada para diminuir a tensão superficial na interface água/DDT e pelo fato de ser solúvel em ambos os meios. Em seguida, a mistura foi agitada em agitador magnético e aquecida a 68 °C, acima da temperatura de ebulição da acetona, durante aproximadamente cinco minutos.^{22,34} Deste modo, os NCs dissolvidos em meio aquoso foram rapidamente transferidos para o meio orgânico (DDT). Essa mudança foi perceptível visualmente pela mudança da coloração da solução e pela fotoluminescência da fase orgânica, quando irradiada com luz UV (365 nm). Posteriormente, a solução foi deixada em repouso por aproximadamente dez minutos. Após a separação de fases, a fase orgânica foi retirada e solubilizada em hexano.

A segunda abordagem foi realizada, de acordo com adaptações da literatura,³⁵ da seguinte forma: mediu-se 1,00 g da solução aquosa de PQ de CdTe/MPA diretamente da síntese, 2,50 g de acetona,

2,50 g de hexano e 22,3 mmol do novo ligante (PPT, PPO ou PPA) adicionados nesta ordem em um tubo de ensaio. O hexano é utilizado como solvente para o novo ligante e a acetona para diminuir a tensão superficial entre a fase aquosa e orgânica. Então, o tubo foi agitado vigorosamente à mão por aproximadamente 30 segundos. Desta forma, deixou-se a mistura estabilizar, observou-se que os PQs concentraram-se na interface dos dois solventes. Em seguida, os PQs foram separados da fase aquosa de modo que fossem dispersos em diferentes solventes orgânicos, a fim de se avaliar o solvente mais adequado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são apresentados os espectros de fotoluminescência (a, c) e de absorção molecular no UV-Vis (b, d) dos pontos quânticos de CdTe estabilizados com os ligantes MPA e MEA, respectivamente. Foi utilizado o comprimento de onda de excitação de 470 nm para as amostras de CdTe/MEA devido ao fato delas apresentarem intensidade fotoluminescente muito baixa em 355 nm, o qual foi utilizado para as amostras de CdTe/MPA.

Como pode ser observado na Figura 1, à medida que o tempo de síntese aumenta, ocorreram deslocamentos das bandas de emissão e de absorção excitônica para maiores comprimentos de onda, tanto para o CdTe/MPA como para CdTe/MEA, o que evidencia o aumento do tamanho dos nanocristais, devido ao efeito de confinamento quântico.³⁶ Ainda na Figura 1, nota-se que no decorrer do tempo de síntese houve um aumento na intensidade de fotoluminescência do

CdTe/MPA (Figura 1a). Este efeito pode ser explicado por meio do deslocamento Stokes, o qual é definido como a diferença entre o comprimento de onda máximo de fotoluminescência e o comprimento de onda máximo de absorção. Os valores do deslocamento Stokes para os dados apresentados na Figura 1 (a e b) estão apresentados na Tabela 1.

Como pode ser observado na Tabela 1, verifica-se que com o aumento do tempo de síntese, os valores de deslocamento Stokes tendem a reduzir, levando ao aumento da intensidade de fotoluminescência. Além disso, a redução dos valores de deslocamento Stokes estão intimamente relacionados com o aumento dos valores de ϕ_f .^{24,28}

Na Figura 1c observa-se que os espectros de fotoluminescência do CdTe/MEA apresentaram largura de banda à meia altura iniciando-se com 124 nm e diminuindo-se ao longo do tempo de síntese até 65 nm, o que indica um sistema mais polidisperso em relação ao CdTe/MPA, que iniciou com 43 nm e aumentou até 53 nm. Ainda na Figura 1c, observou-se o aparecimento de duas bandas, uma banda de borda (BB), que ocorre em menores comprimentos de onda, e uma banda de armadilha (BA), em comprimentos de onda maiores. Essas bandas podem ser explicadas por meio de fenômenos fotoluminescentes.

Durante a fotoluminescência, o elétron presente na banda de valência é excitado para a banda de condução após a absorção de um fóton, deixando um buraco na banda de valência, formando-se, assim, o par elétron-buraco, denominado éxciton. O éxciton tende a se recombinar entrando em equilíbrio energético com a rede cristalina do material e atinge o nível de energia mais baixo do estado excitado. Em seguida, o éxciton se recombina rapidamente e emite fótons

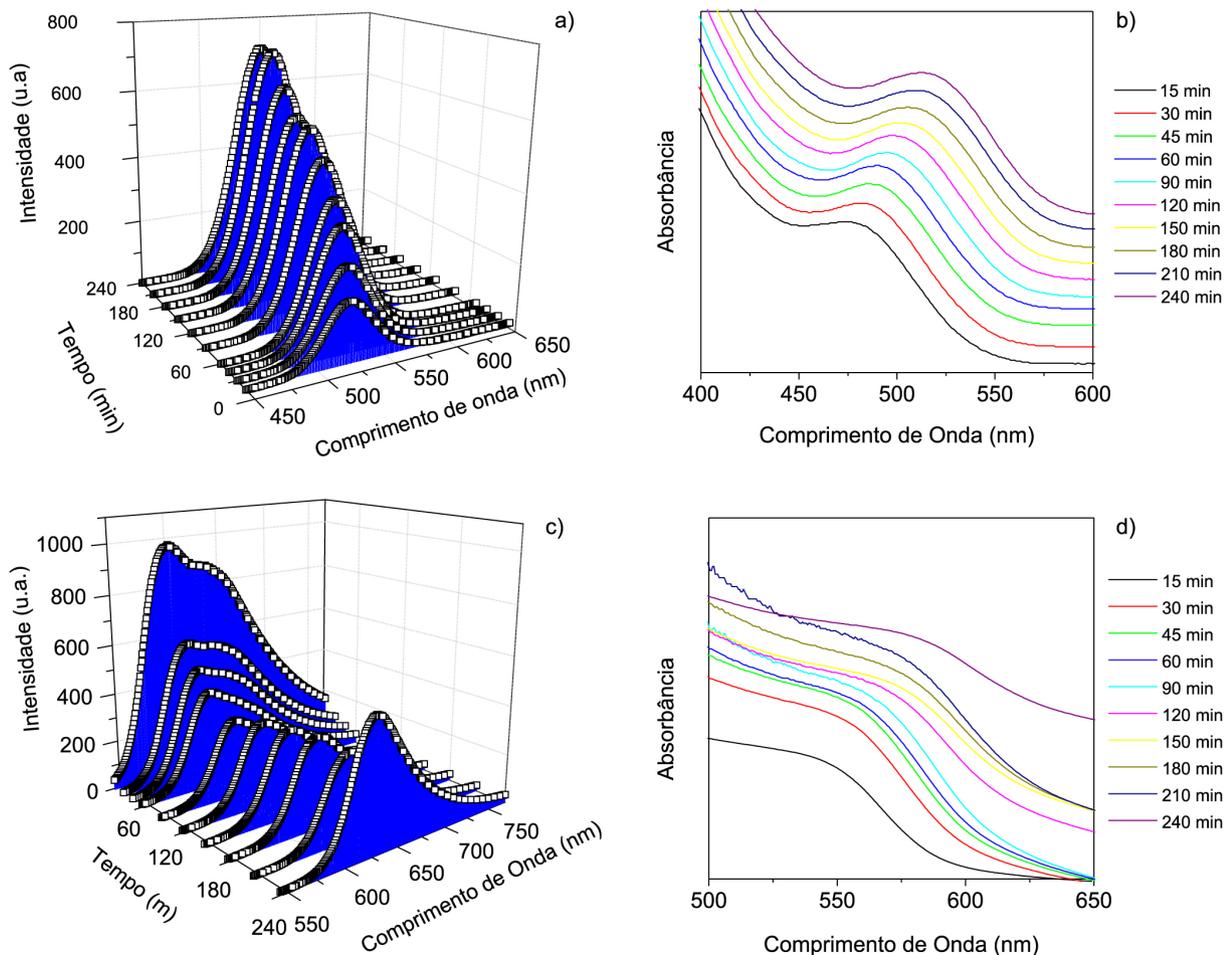


Figura 1. Evolução temporal da síntese: a) Espectro de emissão do CdTe/MPA ($\lambda_{exc} = 355$ nm) b) Espectro de absorção UV-Vis do CdTe/MPA c) Espectro de emissão do CdTe/MEA ($\lambda_{exc} = 470$ nm) d) Espectro de absorção UV-Vis do CdTe/MEA

Tabela 1. Valores de comprimentos de onda máximos de Fotoluminescência (PL) e Absorção (Abs) e os respectivos valores de deslocamentos Stokes para os diferentes tempos de síntese de CdTe/MPA

Tempo (min)	FL (nm)	Abs (nm)	Stokes (nm)	Tempo (min)	PL (nm)	Abs (nm)	Stokes (nm)
15	521	474	47	120	538	498	40
30	527	482	45	150	542	502	40
45	530	486	44	180	546	506	40
60	531	490	41	210	549	510	39
90	537	495	42	240	552	513	39

originando a banda de borda, cuja energia é equivalente à diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele.²²

Geralmente, esse processo é acompanhado de um pequeno deslocamento Stokes. No entanto, em se tratando de NCs, muitas vezes há uma alta densidade de estados de armadilha que podem aprisionar os transportadores de carga, liberando energia em processos não radiativos.³⁷ Assim, a BA aparece em maiores comprimentos de onda em relação à BB devido à perda de energia, além disso, com grande largura de banda, caracterizando uma larga distribuição de estados emissores, atribuída a um sistema polidisperso.³⁸ Na Figura 2a e 2b é apresentado um esquema da formação da BA e um espectro de fotoluminescência demonstrando a BB e BA, respectivamente. A origem da BA no sistema estudado tem sido atribuída à presença de excesso de átomos de Te na superfície dos PQs, conforme já confirmado por medidas eletroquímicas e de espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS).^{39,40} Esse excesso de átomos de telúrio na superfície dos PQs pode ter sido causada principalmente pela deficiente passivação oferecida pelo ligante MEA.

Com o aumento do tempo de síntese verificou-se que a BA diminuiu significativamente. Essa diminuição é provocada pois quanto maior o tempo de refluxo, maior o tamanho da partícula, o que provoca o deslocamento para o vermelho, devido à diminuição do efeito de confinamento quântico. Assim, a banda de valência

(BV) desestabiliza em energia e se aproxima da banda de condução (BC). Ao mesmo tempo, o nível de energia redox das armadilhas de Te se estabiliza,⁴⁰ como apresentado na Figura 2c. Quando o material atinge um determinado tamanho crítico, a BA é encontrada em níveis de energia menores que o nível de energia mais alto da banda de valência, desaparecendo, portanto, do espectro de emissão. Como consequência, um aumento significativo na intensidade de fotoluminescência é observado.^{24,39}

Na Figura 3 são apresentados os espectros infravermelho para os pontos quânticos CdTe/MPA e CdTe/MEA e para os respectivos LS puros. Na Tabela 2 são apresentadas todas as vibrações características dos principais grupos dos Ligantes estudados.⁴¹

Observa-se na Figura 3a no espectro do MPA as bandas características da deformação axial (ν) de S-H (banda L). No espectro dos pontos quânticos CdTe/MPA a banda L não é evidente, o que indica que o LS se liga ao ponto quântico por meio de ligação coordenada entre o átomo de S e Cd. No espectro do ligante MPA fica evidente a banda de ν C=O de ácidos carboxílicos (banda F) e a banda de deformação angular no plano (δ) C-O-H (banda P), essas bandas não aparecem no espectro dos pontos quânticos CdTe/MPA, porém são observadas duas bandas ν_{ass} e ν_s características do ânion carboxilato (COO⁻), as bandas G e H, respectivamente. Estas bandas ocorrem devido à desprotonação do grupo carboxílico da molécula de ligante

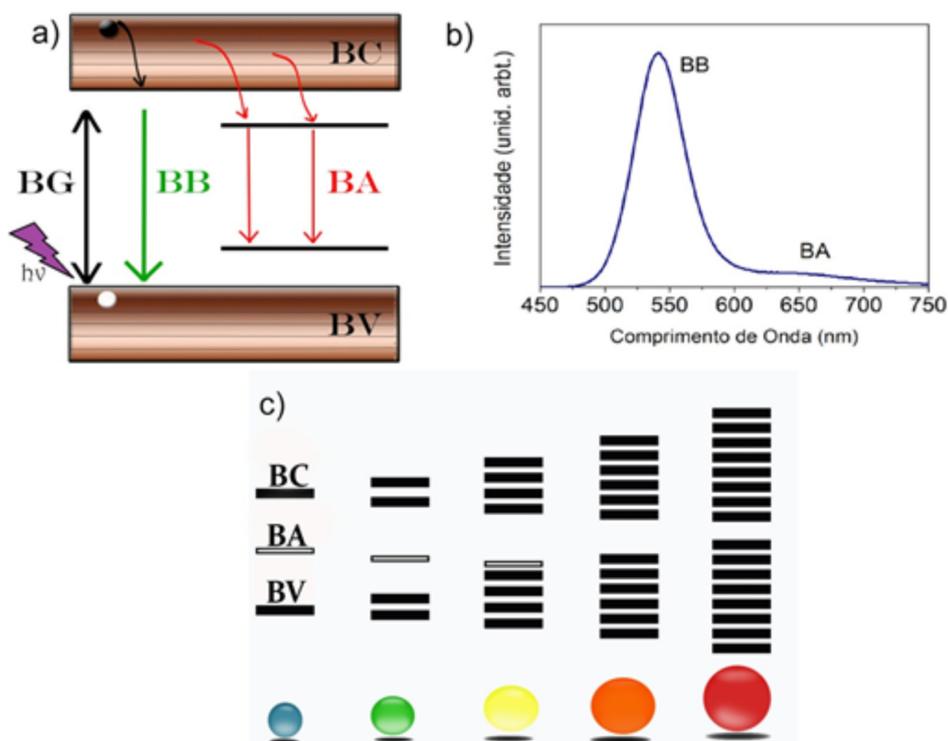


Figura 2. a) Esquema ilustrativo da formação da banda de armadilha; b) espectro de fotoluminescência apresentando a banda de borda (BB) e banda de armadilha (BA); c) esquema do desaparecimento da banda de armadilha

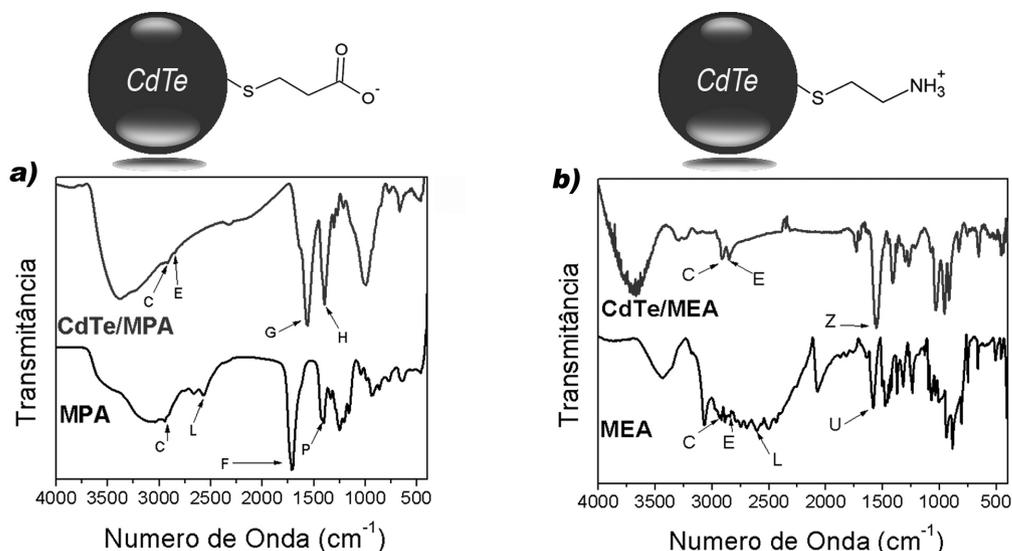


Figura 3. Espectros IVTF: a) CdTe/MPA e o ligante MPA puro; b) CdTe/MEA e o ligante MEA puro. Os esquemas representam a interação entre o PQ de CdTe e o LS

em pH = 10,0, uma vez que o pKa deste grupo no ligante MPA é da ordem de 4,34.²² No espectro de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) do CdTe/MEA, Figura 3b, observou-se um comportamento semelhante. Há o desaparecimento da banda L e o deslocamento da banda de deformação angular no plano (δ) N-H de NH_2 (banda U) para a banda δ_s N-H de NH_3^+ (banda Z). Deste modo, esses resultados sugerem que os dois ligantes se conectam aos NCs de CdTe pela extremidade contendo o átomo de enxofre, e que os íons carboxilato e amônio interagem com a água.

Tabela 2. Principais vibrações características dos grupos moleculares dos ligantes de superfície nos espectros infravermelho⁴⁰

Vibração	Posição (cm^{-1})	Símbolo
ν_{as} C-H (CH_3)	2962	B
ν_{as} C-H (CH_2)	2926	C
ν_{s} C-H (CH_3)	2872	D
ν_{s} C-H (CH_2)	2853	E
ν C=O (ác. Carboxílico)	1720-1706	F
ν_{as} C=O (carboxilato)	1650-1550	G
ν_{s} C=O (carboxilato)	1400	H
ν S-H	2600-2550	L
δ C-O-H	1420	P
δ_s N-H	1580-1650	U
δ_s N-H (NH_3^+)	1550-1504	Z

ν = vibrações de deformação axial; s = simétrico; as = assimétrico; δ = deformação angular no plano.

Comparando-se os resultados fornecidos pelos PQs de CdTe estabilizados com os ligantes MPA e MEA, verificou-se que o primeiro foi mais adequado para estabilizar os NCs em meio aquoso, devido às suas propriedades físico-químicas. No valor de pH utilizado na síntese (10,0), os grupos -COOH ($\text{pK}_a = 4,34$) e -SH ($\text{pK}_a \sim 8,3$) do MPA se apresentam desprotonados, o que confere ao primeiro grupamento estabilidade em solução e o segundo a interação com os PQs.³⁸ No caso do ligante MEA, o pK_a do grupo -SH é igual a 8,2, assim, no pH de síntese (5,8) uma pequena fração de -SH estará disponível na forma desprotonada para interagir fortemente com o NC, tornando

a ligação CdTe-SR fraca, o que contribui significativamente para a alta densidade de estados de armadilha. A síntese utilizando o ligante MEA foi realizada em pH ácido devido ao grupo $-\text{NH}_2$ do ligante ser solúvel somente em meio ácido, devendo então estar na forma catiônica ($-\text{NH}_3^+$), uma vez que é este grupo que interage com a água. Observou-se também que os NCs estabilizados com o ligante MEA apresentaram-se pouco estáveis (com potencial zeta próximo de 3 mV),⁴² além de demonstrarem baixa intensidade de fotoluminescência, devido à alta densidade de estados de armadilha.¹⁰

A fim de se estudar separadamente o efeito dos grupos funcionais dos dois LS acima mencionados, realizou-se novas sínteses com os ligantes 1-propanotiol (PPT), ácido propiônico (PPO) e 1-propilamina (PPA), os quais apresentam somente um grupo funcional. Todavia, estas sínteses não levaram a resultados satisfatórios para a preparação de PQs de CdTe com estes ligantes, mesmo sendo todos os três solúveis em meio aquoso. Nos três casos, ao se adicionar a solução de NaHTe na solução contendo o complexo Cd^{2+} /Ligante, (Ligante = PPT, PPO e PPA) foi observada a presença de uma solução turva e escura, que não apresentou fotoluminescência. Desta forma, quando o íon cádmio se liga ao grupo funcional do ligante, a parte hidrocarbônica do estabilizador fica exposta ao solvente, provocando a precipitação. Foram feitas várias tentativas com a variação da ordem de adição de reagentes, variação do pH, aquecimento e quantidades de ligante. Apesar disso, nenhum resultado satisfatório foi alcançado. Assim, constatou-se que para síntese em meio aquoso torna-se necessária a presença de pelo menos dois grupos funcionais polares, um para coordenar-se ao metal e o outro para interagir com o solvente.

Outra tentativa de investigar o comportamento desses ligantes contendo apenas um grupo funcional foi a realização do procedimento de troca de ligantes. Neste caso, resultados satisfatórios foram obtidos apenas com o ligante PPT. A Figura 4 apresenta os espectros de fotoluminescência e de absorção no UV-Vis para o CdTe/MPA após o procedimento de troca de ligantes, o qual gerou CdTe/PPT.

De acordo com a Figura 4a, constatou-se que os espectros de fotoluminescência do CdTe/MPA e CdTe/PPT, após a troca de ligantes, não alteraram significativamente suas propriedades espectroscópicas. No entanto, verificou-se a ocorrência de um sutil aumento na largura da banda de emissão, além do surgimento da banda de armadilha (BA), que conduz a um aumento na densidade de estados de armadilha na superfície dos NCs.^{23,34} Por outro lado, o espectro de absorção do CdTe/PPT apresentou um deslocamento da principal banda de

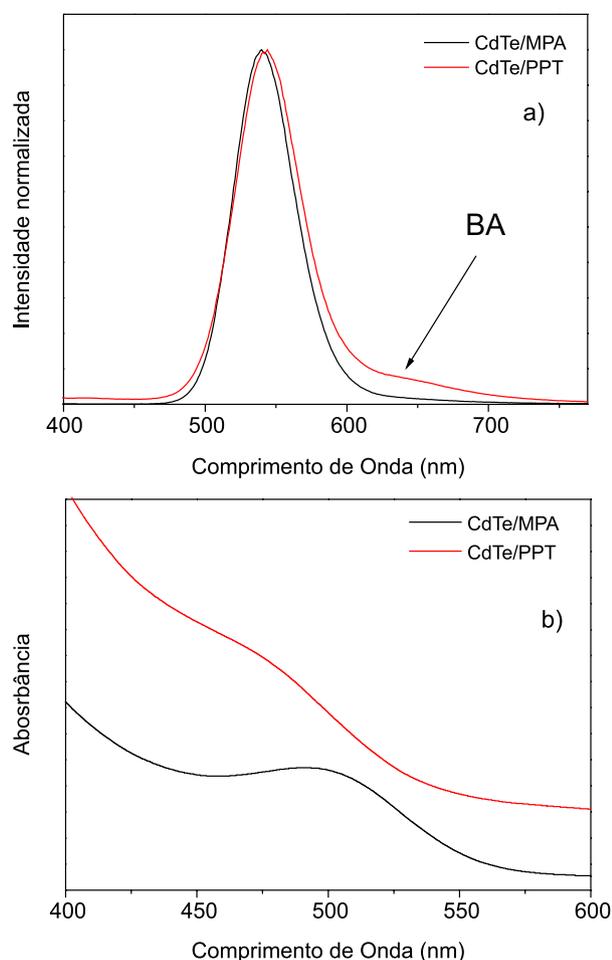


Figura 4. Comparação dos espectros de fotoluminescência (a) e Absorção no UV-Vis (b) para CdTe/MPA e CdTe/PPT

absorção para menores comprimentos de onda, quando comparado ao espectro do CdTe/MPA (Figura 4b), provavelmente devido à interação entre o solvente orgânico e os ligantes. Deslocamentos nas bandas de absorção e emissão de PQs após a troca de ligantes têm sido explicados devido às diferenças nas constantes dielétricas e interação do solvente com os ligantes de superfície.³⁰ Entretanto, o produto obtido a partir da troca de ligantes (CdTe/MPA para CdTe/PPT) apresentou estabilidade em meio orgânico (hexano) por apenas dois dias, precipitando-se após esse período. A fim de avaliar o melhor solvente para dispersar os PQs de CdTe/PPT, análises de potencial Zeta em diferentes solventes orgânicos foram realizadas. Os resultados estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de Potencial Zeta de dispersões de CdTe/PPT em diferentes solventes orgânicos

Solvente	Potencial Zeta (mV)	Solvente	Potencial Zeta (mV)
DMF	-18 ± 2	Acetato de etila	9 ± 5
Metanol	22 ± 3	Acetona	-39 ± 3
Etanol	11 ± 2	Acetonitrila	-71 ± 2
Isopropanol	-19 ± 5	Água*	-54 ± 14

*Valor de potencial zeta de CdTe/MPA dispersos em água.

Como pode ser observado na Tabela 3, as dispersões mais estáveis ocorreram na presença dos solventes acetona e acetonitrila,

com potências Zeta negativos de -39 e -71 mV, respectivamente. Quando o valor do potencial Zeta é maior que [30 mV], as cargas nas vizinhanças das partículas se repelem evitando a aglomeração, conferindo estabilidade coloidal.⁴³

A dupla camada elétrica (DCE) em sólidos dispersos em meios não aquosos é assumida ser de natureza iônica, com potencial Zeta mensurável.⁴⁴ Entretanto, a capacidade da DCE é muito mais baixa em solventes orgânicos que em água, uma vez que somente uma pequena superfície carregada é necessária para se obter um considerável potencial de superfície. Além disso, é assumido que cargas positivas na partícula resultam em potenciais positivos e cargas negativas na partícula resultam em potenciais negativos.^{44,45} Por outro lado, a adição de água no meio orgânico leva, geralmente, a um aumento do potencial Zeta e, quando se usa solventes orgânicos, sempre se assume a presença de traços de água, porque é muito difícil remover água em concentrações abaixo de 10 ppm.⁴⁵ Assim, traços de água tendem a ser adsorvidos na interface da fase polar dispersa, fazendo com que a superfície da partícula fique muito mais básica.⁴⁵ Além disso, já foi relatado que partículas de Al₂O₃ dispersas em propanol, butanol e pentanol mostrou variação de potencial zeta de negativo a positivo com aumento da quantidade de água adicionada.⁴⁶ Desta forma, como os PQs de CdTe/PPT possuem grupos remanescentes ionizáveis (grupos carboxilatos), estes podem explicar os valores dos potenciais Zeta negativos para a maioria dos solventes testados. Além disso, traços de água podem contribuir para o aumento do potencial Zeta negativo observado na maioria dos solventes estudados, bem como a variação para valores de potenciais zeta positivos para alguns solventes, como etanol e metanol.

A Figura 5 apresenta os espectros de fotoluminescência e absorção UV-Vis de CdTe/PPT em diferentes solventes orgânicos. É possível observar na Figura 5 que o PQ de CdTe/PPT disperso em acetonitrila, o qual apresentou maior valor de potencial Zeta, teve seu espectro de fotoluminescência deslocado de 12 nm para maiores comprimentos de onda em relação ao PQ de CdTe/MPA. Esse deslocamento tem sido explicado devido à mudança na constante dielétrica e cargas da superfície dos PQs.³⁰ Desta forma, o solvente mais indicado para se dispersar o CdTe/PPT foi acetona, apesar da dispersão neste solvente ter apresentado um menor valor de potencial Zeta comparado ao PQ disperso em acetonitrila. Observou-se também que o espectro de fotoluminescência do CdTe/PPT em acetona praticamente é superposto ao espectro de CdTe/MPA inicial, indicando que não houve alterações significativas dos PQs.

Com o intuito de se obter informações da interação PQ/LS após o processo de troca de ligantes, análises de IVTF foram realizadas e os resultados estão apresentados na Figura 6. Observou-se nos espectros de IVTF que após o procedimento de troca de ligantes as bandas G e H (atribuídas ao ânion carboxilato do ligante MPA) mantiveram-se inalteradas, o que indicou que a troca de ligante foi parcial e que os NCs de CdTe são estabilizados por ambos ligantes de superfície. As bandas B e D confirmam a presença do ligante PPT, uma vez que as mesmas são características do grupo CH₃ (o ligante MPA não contém grupos CH₃). Além disso, não foi observada a banda S-H presente nos ligantes puros, evidenciando que ambos os ligantes se conectam a partir da extremidade contendo o átomo de enxofre.

A explicação para o fato do ligante se conectar pela extremidade contendo o átomo de enxofre nos três sistemas, CdTe/MPA, CdTe/MEA e CdTe/MPA/PPT, pode ser baseada na teoria de ácidos e bases duros e moles de Pearson.⁴⁷ Basicamente, Pearson definiu que ácidos duros formam complexos mais estáveis com bases duras, enquanto que ácidos moles formam complexos mais estáveis com bases moles. Os critérios de dureza e moleza do composto está relacionado ao efeito de não-polarizável ou polarizável, respectivamente. Compostos com alto estado de oxidação e tamanho

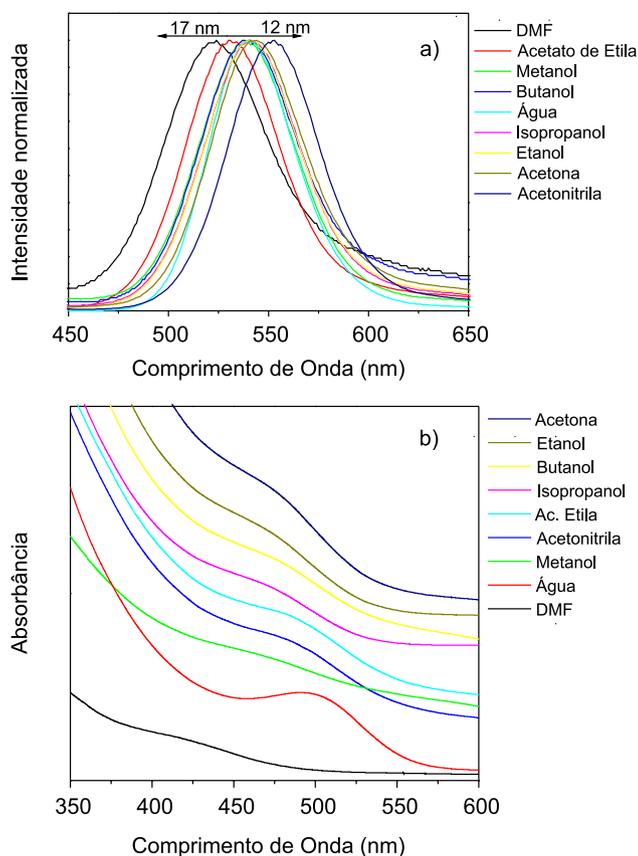


Figura 5. Espectros de Fotoluminescência (a) e de Absorção no UV-Vis (b) dos PQs de CdTe/PPT em diferentes solventes. (Em água refere-se à dispersão de CdTe/MPA)

reduzido do íon, levam a compostos não-polarizáveis, enquanto que o contrário é atribuído a compostos polarizáveis. Sendo assim, o íon Cd^{2+} é um ácido mole e o grupo $-\text{SH}$ é uma base mole. Assim, o complexo formado tenderá a ser mais estável quando o metal (Cd^{2+}) for coordenado pela base que contém o átomo de S.⁴⁷ O fato da troca de ligantes ter acontecido somente para o ligante PPT está de acordo com a teoria de Pearson.⁴⁷

A troca de ligantes utilizando o ligante 1-dodecanotiol (DDT) foi estudada como forma de comparação com o procedimento utilizando-se PPT, por ser o primeiro um ligante já bem estabelecido na literatura para esse tipo de trabalho. Os resultados obtidos com PPT foram semelhantes aos resultados utilizando-se DDT, no entanto, o PPT apresenta uma cadeia hidrocarbônica menor, o que pode ter conferido uma maior solubilidade dos NCs em solventes polares.

Um exemplo típico que ilustra a vantagem da troca de ligantes parcial foi demonstrada, recentemente, na obtenção de estruturas hierarquicamente organizadas como nanofios e nanotubos inorgânicos a partir dos PQs de CdTe recobertos com ácido tioglicólico e DDT.³⁴ A coordenação de ligantes com diferentes estruturas moleculares à superfície dos PQs mostrou ser o ponto chave para promover à formação de nanotubos e nanofios inorgânicos, os quais associam a fluorescência intrínseca dos PQs com o grande volume interno dos nanotubos e nanofios.

CONCLUSÕES

A síntese dos PQs em meio aquoso ocorreu somente com os ligantes MPA (ácido 3-mercaptopropiônico) e MEA (2-mercaptoetilamina), demonstrando a necessidade mínima de dois grupos funcionais polares na estrutura do ligante. A troca de LS foi satisfatória

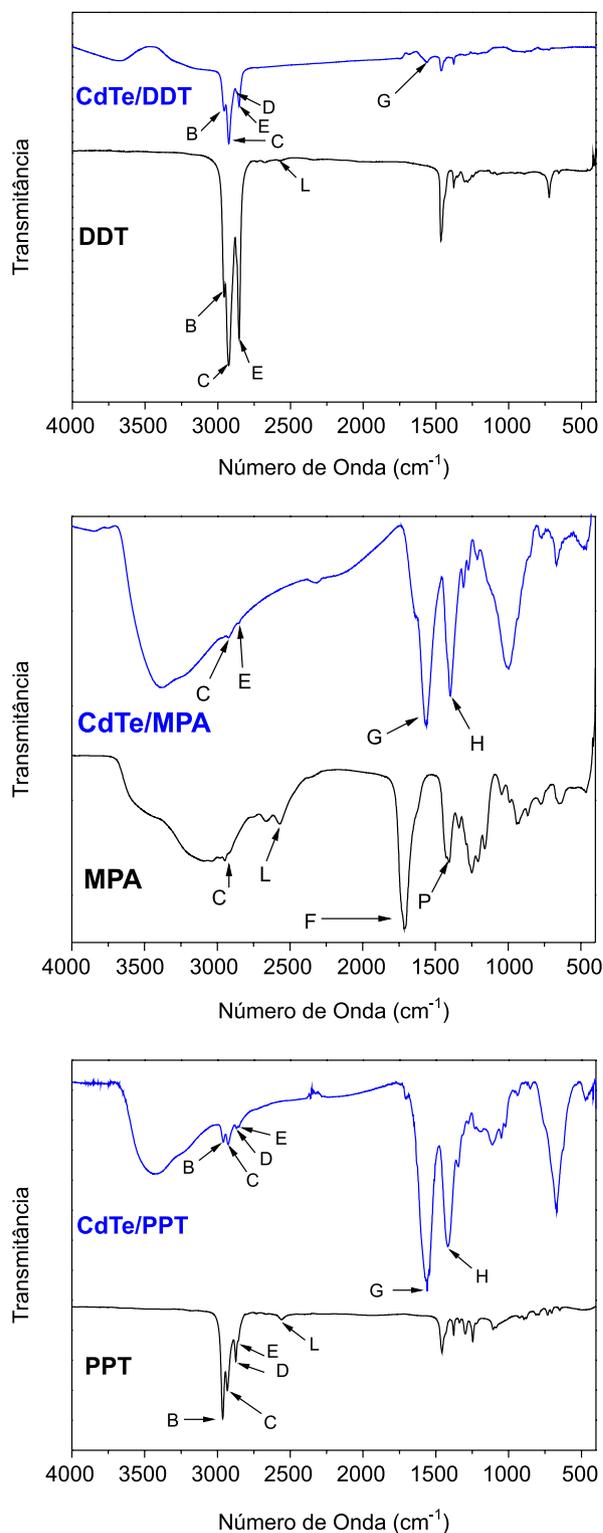


Figura 6. Espectros IVTF de CdTe na presença de ligantes de superfície e dos ligantes puros

somente para o ligante PPT e os dados espectroscópicos indicaram que não ocorreram mudanças significativas nas propriedades físico-químicas dos nanomateriais. Acetona foi o solvente mais adequado para dispersão dos PQs de CdTe/PPT. Análises de IVTF apontaram que a troca de ligantes na superfície dos PQs ocorreu parcialmente e que os ligantes MPA e MEA se conectaram aos PQs a partir da extremidade contendo o átomo de enxofre, em concordância com a teoria de ácidos e bases de Pearson.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FINEP e FAPEMIG pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

1. Samanta, A.; Deng, Z.; Liu, Y.; Yan, H.; *Nano Res.* **2013**, *6*, 853.
2. Zhang, J. Z.; Grant, C. D.; *Annual Review of Nano Research*, Vol. 2, 1st ed., World Scientific: Singapore, 2008, cap. 1.
3. Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 908.
4. Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
5. Cheki, M.; Moslehi, M.; Assadi, M.; *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* **2013**, *17*, 1141.
6. Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Rubner, M. F.; *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7965.
7. Zhang, Y.; Clapp, A.; *Sensors* **2011**, *11*, 11036.
8. Silva, F. O.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1933.
9. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
10. Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177.
11. Erathodiyil, N.; Ying, J.; *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 925.
12. Gao, M.; Kirstein, S.; Mohwald, H.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, A.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8360.
13. Peng, Z. A.; Peng, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.
14. Impellizzeri, S. McCaughan, B.; Callan, J. F.; Raymo, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2276.
15. Leung, K.; Whaley, K. B.; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11012.
16. Hill, N. A.; Whaley, K. B.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2831.
17. Fu, H. X.; Zunger, A.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *56*, 149.
18. Wang, L. L.; Jiang, J. S.; *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1301.
19. Pilla, V.; Munin, E.; *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1147.
20. Lin, W.; Zou, W.; Du, Z.; Li, H.; Zhang, C.; *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, 1629.
21. Weiss, E. A.; *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2607.
22. Silva, F. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João del-Rei, Brasil, 2011.
23. Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Weller, H.; *Nano Lett.* **2002**, *2*, 803.
24. Rogach, A. L.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Gaponik, N.; Lesnyak, V.; Shavel, A.; Eychmüller, A.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628.
25. Pradhan, N.; Reifsnnyder, D.; Xie, R.; Aldana, J.; Peng, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9500.
26. Ji, X.; Copenhaver, D.; Sichmeller, C.; Peng, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5726.
27. Banerjee, S.; Kar, S.; Perez, J. M.; Santra, S.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9659.
28. Silva, F. O.; Carvalho, M. S.; Mendonça, R.; Macedo, W. A. A.; Balzuweit, K.; Reiss, P.; Schiavon, M. A.; *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 536.
29. Fang, T.; Ma, K.; Ma, L.; Bai, J.; Li, X.; Song, H.; Guo, H.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12346.
30. Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P.; *ACS Nano* **2011**, *5*, 9392.
31. Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536.
32. Debnath, S.; Cherian, R.; Mahadevan, P.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21981.
33. Viol, L. C. S.; Silva, F. O.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 595.
34. Ding, J.; Wang, X.; Zhuo, L.; Tang, B.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3027.
35. Martin, M. N.; Basham, J. I.; Chando, P.; Eah, S.; *Langmuir* **2010**, *26*, 7410.
36. Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854.
37. Viol, L. C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João del-Rei, Brasil, 2011.
38. Li, H.; *Tese de Doutorado*, Drexel University, Estados Unidos, 2008.
39. Poznyak, S. K.; Osipovich, N. P.; Shavel, A.; Talapin, D. V.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Gaponik, N.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1094.
40. Borchert, H.; Talapin, D. V.; Gaponik, N.; McGinley, C.; Adam, S.; Lobo, A.; Möller, T.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9662.
41. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação espectralométrica de compostos orgânicos*, 5^a ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
42. Zhang, T.; Sun, X.; Liu, B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *79*, 1566.
43. Heurtault, B.; Saulnier, P.; Pech, B.; Proust, J. E.; Benoit, J. P.; *Biomaterials* **2003**, *24*, 4283.
44. Kitahara, A.; *Prog. Org. Coat.* **1973**, *2*, 81.
45. McGown, D. N. L.; Parfitt, G. D.; Willis, E.; *J. Colloid Sci.* **1965**, *20*, 650.
46. Lyklema, J.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1968**, *2*, 67.
47. Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.