



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS POR  
LIGANTES CALCOGENADOS**

**Felipe Silveira de Souza Schneider**

Florianópolis  
Dezembro/2014

**Felipe Silveira de Souza Schneider**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS POR  
LIGANTES CALCOGENADOS**

Relatório apresentado ao Departamento de  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina, como requisito parcial da disciplina  
de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori**  
**Coorientador: Prof. Dr. Maximiliano Segala**

Florianópolis  
Dezembro/2014

**Felipe Silveira de Souza Schneider**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS POR  
LIGANTES CALCOGENADOS**

---

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos  
Madureira  
Coordenador de Estágio do Curso de  
Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori  
Orientador

---

Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis  
Dezembro/2014

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Edson Schneider e Laureci Silveira de Souza Schneider, pelo apoio e compreensão imensurável, e à minha irmã Mônica de Souza Schneider pela amizade que conservamos ainda que tão distantes.

O agradecimento às pessoas que fizeram parte da minha vida nesta trajetória não poderia faltar. Gostaria de agradecer ao Idejan, ao Simon e à Juliana por implicarem com meus tiques, ao Pedro que também achava que era dez. Aos tomates, sem os quais este trabalho não teria se tornado realidade. Ao Ícaro, ao Max, ao Michi e ao Greg pelo tempo no 68. Ao Luciano, ao Sobis, ao Xandinho, ao Renanzinho, à Carol, ao Nelsinho, ao Paulo, ao Brunão, ao Ícaro Pirata, ao Cristóvão, ao Tesão, ao Salgado, à Oksana e a todos os outros torcedores do FCK.

Agradeço também ao corpo de professores e funcionários do Departamento de Química pela formação superior de qualidade que me proporcionaram.

Aos membros do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular pelo ótimo ambiente de trabalho e pelas horas do café. Em especial agradeço ao Daniel, ao David e ao Glaucio pelas discussões, pelo auxílio que me deram e pelas dúvidas que me tiraram. Agradeço também imensamente aos Prof. Dr. Maximiliano Segala e Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori pelas valiosas orientações e pela oportunidade que me proporcionaram.

Agradeço a todos os desenvolvedores de programas livres, em especial aos do  $\LaTeX$  e do  $\text{abnTeX2}$ .

Por último, agradeço ao Centro Nacional de Supercomputação do Rio Grande do Sul (CESUP) pela disponibilidade dos recursos computacionais.

## SUMÁRIO

	Sumário . . . . .	4
1	INTRODUÇÃO . . . . .	9
2	REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	11
2.1	O Elemento Ouro . . . . .	11
2.2	Nanopartículas de Ouro . . . . .	14
2.2.1	Modelo de Superátomos . . . . .	16
2.3	Química Computacional . . . . .	17
3	OBJETIVOS . . . . .	19
3.1	Objetivo Geral . . . . .	19
3.2	Objetivos Específicos . . . . .	19
4	METODOLOGIA . . . . .	20
4.1	Modelos Estruturais . . . . .	20
4.2	Modelagem Computacional . . . . .	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	23
5.1	Modelos sem Ligantes . . . . .	23
5.2	<i>Clusters</i> Relaxados com Ligantes Livres . . . . .	26
5.3	<i>Clusters</i> Rígidos com Ligantes em Posições Forçadas . . . . .	31
5.4	<i>Clusters</i> Rígidos com Ligantes Livres . . . . .	33
6	CONCLUSÕES . . . . .	39
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	40

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Face (1 1 1) do Ouro. . . . .	12
Figura 2	Conformações para adsorbatos sobre a superfície (1 1 1). . . . .	13
Figura 3	Icosaedro Au <sub>13</sub> . . . . .	16
Figura 4	Geometrias dos NCs otimizados sem ligantes. . . . .	23
Figura 5	Comparação dos modelos com e sem números mágicos. . . . .	24
Figura 6	Gráficos dos BEs e das diferenças HOMO-LUMO para os NCs sem ligantes. . . . .	25
Figura 7	<i>Clusters</i> relaxados contendo SCH <sub>3</sub> adsorvido. . . . .	27
Figura 8	<i>Clusters</i> relaxados contendo SeCH <sub>3</sub> adsorvido. . . . .	27
Figura 9	<i>Clusters</i> relaxados contendo TeCH <sub>3</sub> adsorvido. . . . .	27
Figura 10	Estruturas centrais semelhantes ao icosaedro experimental. . . . .	29
Figura 11	<i>Clusters</i> rígidos contendo SCH <sub>3</sub> adsorvido de maneira forçada. . . . .	31
Figura 12	<i>Clusters</i> rígidos contendo SeCH <sub>3</sub> adsorvido de maneira forçada. . . . .	31
Figura 13	<i>Clusters</i> rígidos contendo TeCH <sub>3</sub> adsorvido de maneira forçada. . . . .	32
Figura 14	<i>Clusters</i> rígidos contendo SCH <sub>3</sub> adsorvido relaxado. . . . .	35
Figura 15	<i>Clusters</i> rígidos contendo SeCH <sub>3</sub> adsorvido relaxado. . . . .	35
Figura 16	<i>Clusters</i> rígidos contendo TeCH <sub>3</sub> adsorvido relaxado. . . . .	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Energias de ligação por átomo e HOMO-LUMO para os NCs relaxados. . .	24
Tabela 2	Varição de energia entre as adsorções forçadas e os ligantes livres. . .	28
Tabela 3	Parâmetros dos NCs relaxados. . . . .	28
Tabela 4	Comparação entre os modelos com 19 e 22 átomos e o icosaedro. . . .	29
Tabela 5	EDA-NOCV para os NCs relaxados. . . . .	30
Tabela 6	Parâmetros dos NCs rígidos com 10 átomos de ouro e adsorções forçadas.	32
Tabela 7	Parâmetros dos NCs rígidos com 15 átomos de ouro e adsorções forçadas.	32
Tabela 8	Parâmetros dos NCs rígidos com 19 átomos de ouro e adsorções forçadas.	32
Tabela 9	Parâmetros dos NCs rígidos com 22 átomos de ouro e adsorções forçadas.	32
Tabela 10	EDA-NOCV para os NCs rígidos com adsorções forçadas. . . . .	34
Tabela 11	Parâmetros dos NCs rígidos com 15 átomos de ouro e ligantes livres. . .	35
Tabela 12	Parâmetros dos NCs rígidos com 19 átomos de ouro e ligantes livres. . .	36
Tabela 13	Parâmetros dos NCs rígidos com 22 átomos de ouro e ligantes livres. . .	36
Tabela 14	EDA-NOCV para os NCs rígidos com ligantes livres. . . . .	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

- BE – *Binding energy*, Energia de ligação.
- BP86 – Funcional de troca de Becke de 1988 com de correlação de Perdew de 1986.
- D3BJ – Correção de dispersão par-a-par de Grimme, com *damping* Becke-Johnson.
- DFT – *Density functional theory*, Teoria do funcional da densidade.
- EDA – *Energy decomposition analysis*, Análise de decomposição de energia.
- EDA-NOCV – *Energy decomposition analysis*, análise de decomposição de energia, em conjunto com os *natural orbitals for chemical valence*, orbitais naturais para valência química.
- FCC – *Face-centered cubic structure*, Estrutura cúbica de face centrada.
- GGA – *Generalized gradient approximation*, Aproximação generalizada do gradiente.
- GNC – *Gold nanocluster*, *Nanocluster* de ouro.
- GNP – *Gold nanoparticle*, Nanopartícula de ouro.
- HCP – *Hexagonal close-packed structure*, Estrutura hexagonal de empacotamento fechado.
- HF – Método de Hartree-Fock.
- HOMO – *Highest occupied molecular orbital*, Orbital ocupado de maior energia.
- L – Ligante.
- LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*, Orbital desocupado de menor energia.
- NC – *Nanocluster*
- NP – *Nanoparticle*, Nanopartícula.
- p-MBA – Ácido *p*-mercaptobenzóico
- pós-HF – Métodos de pós-Hartree-Fock.
- RI – *Resolution of identity*, Resolução de identidade.
- SAM – *Self-assembled monolayer*, Monocamada auto-organizada.
- TOAB – Brometo de tetraoctilamônio
- ZORA – *Zeroth order regular approximation*, Aproximação regular de ordem zero.



## RESUMO

Tanto a produção de nanopartículas (NPs) funcionalizadas quanto de monocamadas auto-organizadas (SAMs) são consideradas hoje formas promissoras de nanotecnologia. O presente trabalho compara as diferenças de ambiente químico da superfície de *nanoclusters* de ouro (GNCs) passivados por calcogenetos e monocamadas auto-organizadas de baixa densidade dos mesmos ligantes na face (1 1 1) de ouro, valendo-se de metodologias computacionais baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT).

Foram avaliados *nanoclusters* contendo 10, 15, 19 e 22 átomos de ouro, com e sem os ligantes tiolato de metila, selenoato de metila e teluroato de metila adsorvidos, com o objetivo de caracterizar a ligação ouro-calcogênio nestes sistemas, bem como o impacto da adsorção na estabilidade dos mesmos. Modelos do mesmo tamanho para a superfície (1 1 1) do ouro também foram avaliados. Nestes, quatro tipos de adsorções possíveis foram consideradas: topo, ponte, *three-fold hollow* HCP e *three-fold hollow* FCC.

Observou-se para os *nanoclusters* com 19 e 22 átomos metálicos a formação de geometrias de energia mínima semelhantes ao icosaedro já relatado na literatura (HEAVEN et al., 2008), enquanto que os modelos da superfície (1 1 1) relatam adsorção em ponte como a mais estável, também de acordo com os resultados experimentais (GOTTSCHALCK; HAMMER, 2002; BRYANT; PEMBERTON, 1991).

A Análise de Decomposição de Energia (EDA) foi aplicada de forma a se estudar a interação entre os ligantes e as estruturas contendo 15 e 19 átomos de ouro para os diferentes ambientes químicos citados. Observaram-se estruturas com maior energia de interação para os *nanoclusters* (NCs) na ordem S, Te e Se com contribuições orbitais e eletrostática de magnitude similar. Para os modelos da face (1 1 1), as estruturas com 19 átomos de ouro e Te mostraram-se mais estáveis, com contribuições orbitais mais significativas.

*Palavras-chave:* nanopartículas de ouro protegidas por ligantes calcogenados (GNPs). modo de estabilização. DFT. EDA.

## 1 INTRODUÇÃO

As idéias e conceitos por trás das nanociências remetem às idéias do físico Richard Feynman, que imaginou pela primeira vez em 1959 um processo pelo qual cientistas seriam capazes de manipular e controlar átomos e moléculas individuais (FEYNMAN, 1959). Uma década depois, o professor Norio Taniguchi criou o termo “nanotecnologia”. Seria porém apenas em 1981 com o desenvolvimento do microscópio de corrente de tunelamento que a nanotecnologia moderna começaria.

Acredita-se que o desenvolvimento de materiais cujos blocos construtores estejam na escala nanométrica possa alavancar várias tecnologias no futuro. Uma evidência é o crescimento nos últimos anos da produção técnica na área de novos materiais, sendo fortemente motivada pelas limitações físicas dos atuais.

Uma das limitações mais severas é a dos semicondutores baseados em silício. Estes compõem praticamente todos os dispositivos eletrônicos e são produzidos pelo processo de fotolitografia. Neste processo de microfabricação o produto é construído camada a camada através da incidência de luz sobre um substrato fotossensível, mas parcialmente protegido por um material fotorresistente. A dimensão mínima dos detalhes assim produzidos são por este motivo da ordem do comprimento de onda da luz utilizada, ou seja, da ordem de centenas de nanômetros (LEGGETT, 2005).

Para se alcançar dimensões ainda menores são necessários novos métodos de fabricação, sem os quais muitas das promessas da nanotecnologia não serão realizáveis. Tais métodos deverão se basear em princípios-guia calcados na natureza dos blocos construtores, assim como de que maneira estes se unem para estruturar o material final.

Muitos blocos construtores cujas dimensões se encontram na escala nanométrica já são conhecidos. Dentre estes destacam-se substratos compostos por metais de transição, vários dos quais são capazes de produzir nanopartículas (NPs) da ordem de alguns nanômetros. Estas morfologias são quase sempre obtidas passivando-se a superfície do metal com ligantes. Em termos dimensionais, dois casos extremos destas nanopartículas podem ser citados: os *nanoclusters* (NCs), definidos como NPs com diâmetro menor que 2 nm ou compostas por menos de 100 átomos; e monocamadas auto-organizadas (SAMs), uma forma de nanotecnologia aonde sobre uma superfície do substrato se organiza uma camada ordenada de ligantes. Juntos, estes dois extremos formam um espectro de materiais distintos variando-se tamanho de partícula, metal e ligantes.

A estrutura cristalina destas NPs metálicas assemelha-se à do *bulk* quando os diâmetros são suficientemente grandes. Estes nanocristais têm o comportamento esperado do metal em questão quando se leva em conta o efeito da grande área superficial. Além disso, suas superfícies passivadas comportam-se como SAMs. Nanoclusters metálicos, ao contrário, possuem estruturas bastante distintas e dependentes do diâmetro de partícula, o que faz com que novas características de interesse tecnológico sejam observadas nesses regimes diminutos (JIN, 2010).

Deste de 1857, com o trabalho seminal de Faraday sobre ouro coloidal, materiais nanoparticulados baseados em ouro vêm sendo estudados (REDDY, 2006). Este elemento

têm destaque especial neste contexto, pois é capaz de produzir NPs das mais estáveis e amplamente estudadas que se conhece. E, ao contrário do ouro cristalino, que é bastante inerte, NCs de ouro comportam-se de maneira diferente, podendo catalizar reações de oxidação, por exemplo (YAMAZOE; KOYASU; TSUKUDA, 2014). Além disso, suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas podem ser controladas variando seus diâmetros de partícula (DANIEL; ASTRUC, 2004).

Diversos tipos de ligantes podem ser usados na passivação da superfície de NPs de ouro. Estes devem satisfazer critérios de estabilidade, produzindo ligações fortes com a superfície do metal. Alquilíóis são, sob esta ótica, bastantes interessantes, uma vez que não satisfazem somente estes critérios: ao serem capazes de se ligar covalentemente à superfície do ouro e, simultaneamente, a uma cadeia carbônica, permitem a formação de uma junção entre uma superfície inorgânica e uma cadeia orgânica, o que abre portas para a funcionalização destas superfícies. Além disto, estas características não se restringem ao enxofre, podendo uma discussão similar ser traçada ao selênio.

Apesar do grande progresso feito nas últimas duas décadas na síntese de NCs de ouro protegidos por ligantes calcogenados de diâmetro controlado, o número de estruturas determinadas por difração de raios X ainda é pequeno (JIN, 2010). Isto se deve em grande parte pela dificuldade de se produzir estes materiais de maneira monodispersa. E a falta de modelos atômicos limita a velocidade com que se desenvolvem critérios para a fabricação de novos materiais baseados nestes blocos construtores.

Este conjunto de características — dificuldade experimental e interesse tecnológico — torna a problemática dos NCs de ouro protegidos por ligantes calcogenados bastante atrativa para estudos computacionais. Em especial no que diz respeito a um dos fatores mais interessantes acerca destas estruturas: a dependência de suas propriedades com suas dimensões quando estas são diminutas.

No presente trabalho é apresentado o estudo computacional feito sobre *nanoclusters* contendo 10, 15, 19 e 22 átomos de ouro, bem como suas interações com ligantes contendo os calcogênios enxofre, selênio e telúrio. Os tamanhos foram escolhidos de forma a serem os menores possíveis capazes de comportar quatro tipos de adsorções diferentes. Além disso, de forma a entender o efeito do tamanho, os resultados são comparados com modelos da face (1 1 1) do ouro cristalino. As metodologias utilizadas são abordadas na Seção 4.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 O ELEMENTO OURO

O ouro ( $^{79}\text{Au}$ ,  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ), juntamente com os outros elementos não sintéticos do grupo 11 da tabela periódica — cobre ( $^{29}\text{Cu}$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ) e prata ( $^{47}\text{Ag}$ ,  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ) — são comumente denominados cunháveis por terem sido historicamente usados na produção de moedas. Além disso, têm baixa resistividade elétrica, podem formar cátions monovalentes e formam todas estruturas cristalinas cúbicas de face centrada (FCC, *face-centered cubic*). Já o ouro e a prata, juntamente com outros metais como a platina, o irídio e o paládio, compõem o grupo dos metais nobres, por serem relativamente inertes e, em especial, resistirem à corrosão e oxidação no ar. Especificamente no grupo 11, essa tendência “nobre” cresce ao descermos o grupo, sendo o ouro considerado mais nobre que a prata, por exemplo.

As superfícies dos metais cunháveis podem permitir a adsorção de moléculas orgânicas do meio, processo no qual uma monocamada bem ordenada pode ser formada. A esta monocamada dá-se o nome de auto-organizada (SAM, *self-assembled monolayer*). Este é um método de se alterar as propriedades desses materiais e, devido às dimensões da estrutura assim gerada, é tido como uma forma de nanotecnologia (LOVE et al., 2005). Existe uma variedade de moléculas com a propriedade de adsorver de maneira estável sobre nanopartículas (NPs) de metais nobres, podendo ser citadas fosfinas, calcogenetos e haletos (CANO et al., 2014). Destes, os calcogenetos recebem especial interesse pois, ao contrário de fosfinas e haletos, que são ligantes terminais, calcogenetos permitem a ligação de outros centros à superfície metálica, permitindo portanto funcionalização da mesma (YOKOTA et al., 2010). Além disso, o enxofre costuma produzir ligações químicas bastante estáveis com os elementos do grupo 11 — fato evidenciado pela ocorrência natural de minerais como a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), a acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) e a piroargirita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) (EVANS, 1971; WARMADA; LEHMANN; SIMANDJUNTAK, 2003). E, devido à acidez (no sentido de Lewis) crescente em direção ao metal mais pesado, espera-se que calcogênios mais macios (S, Se e Te) permitam a formação de interfaces mais estáveis com os elementos mais pesados deste grupo, enquanto ligantes mais duros preferam os mais leves.

Os alquiltiolatos adsorvidos em ouro, prata, cobre, paládio e platina (LOVE et al., 2005) estão entre os tipos mais bem estudados de SAMs, em grande parte pelo fato de estas superfícies orgânicas serem relativamente bem ordenadas e permitirem grande liberdade na funcionalização do resultado. Em especial, o uso do ouro como substrato é bastante corrente, principalmente pela estabilidade que estas estruturas adquirem e pela alta afinidade que o elemento têm por calcogênios.

Várias faces podem ser usadas para a produção de SAMs. As diversas faces não têm necessariamente as mesmas propriedades uma vez que o empacotamento atômico em cada uma delas é distinto e isto se mostra mais uma variável para o ajuste fino das propriedades do produto final. Em especial, a face (111) do ouro, mostrada na Figura 1, apresenta o maior empacotamento atômico de todas e, portanto, o maior número de sítios de adsorção.

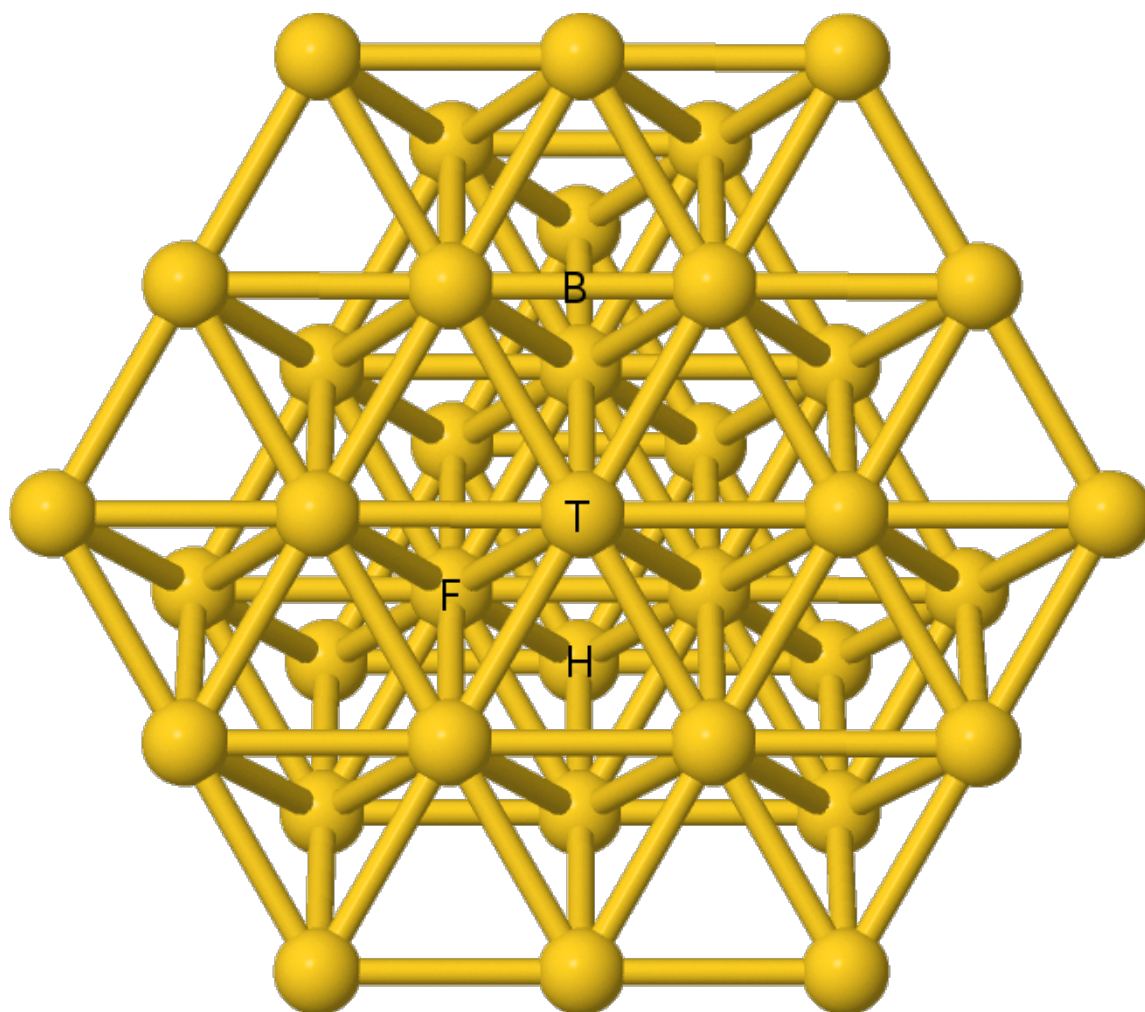


Figura 1: Estrutura superficial da face (1 1 1) do ouro. As letras indicam quatro tipos de interação distintas sobre a superfície: (T) para topo, (B) para ponte, (F) para *three-fold hollow* FCC e (H) para *three-fold hollow* HCP (veja a Figura 2).

É comum que em superfícies de cristais os átomos assumam conformações diferentes das do interior cristalino, fenômeno conhecido como relaxação ou reconstrução superficial, uma vez que os fatores energéticos para ambas as regiões do sistema podem diferir drasticamente. Esse é um fenômeno bastante importante para a química que ocorre na superfície desses materiais, especialmente quando compostos estão adsorvidos sobre a mesma. A reconstrução pode acontecer na superfície de metais cunháveis (TAKEUCHI; CHAN; HO, 1991).

A reconstrução de superfícies pode gerar o aparecimento de adátomos, que são átomos sobre uma superfície, de mesma identidade dos átomos constituintes do *bulk* ou não, que contribuem para a “rugosidade” da superfície. Embora muitas vezes desfavorável termodinamicamente, este efeito torna-se importante em superfícies contendo adsorbatos.

Sobre a face (1 1 1) não reconstruída de ouro existem quatro sítios de adsorção de alta simetria distintos, denominados na literatura por topo (*atop*), ponte (*bridge*), *three-fold hollow* FCC e *three-fold hollow* HCP (SCIENOMICS, 2013; FERTITTA; VOLOSHINA; PAULUS, 2014). A Figura 2 dá exemplos com o adsorbato tiolato de metila.

A conformação é chamada topo quando ocorre sobre um único átomo da superfície,

ponte quando ocorre entre dois desta e *three-fold hollow* quando ocorre no interstício de três. Esta última conformação, por sua vez, divide-se em: FCC, quando o interstício situa-se na camada imediatamente abaixo da superfície metálica; e HCP, quando este situa-se a duas camadas de distância desta superfície.

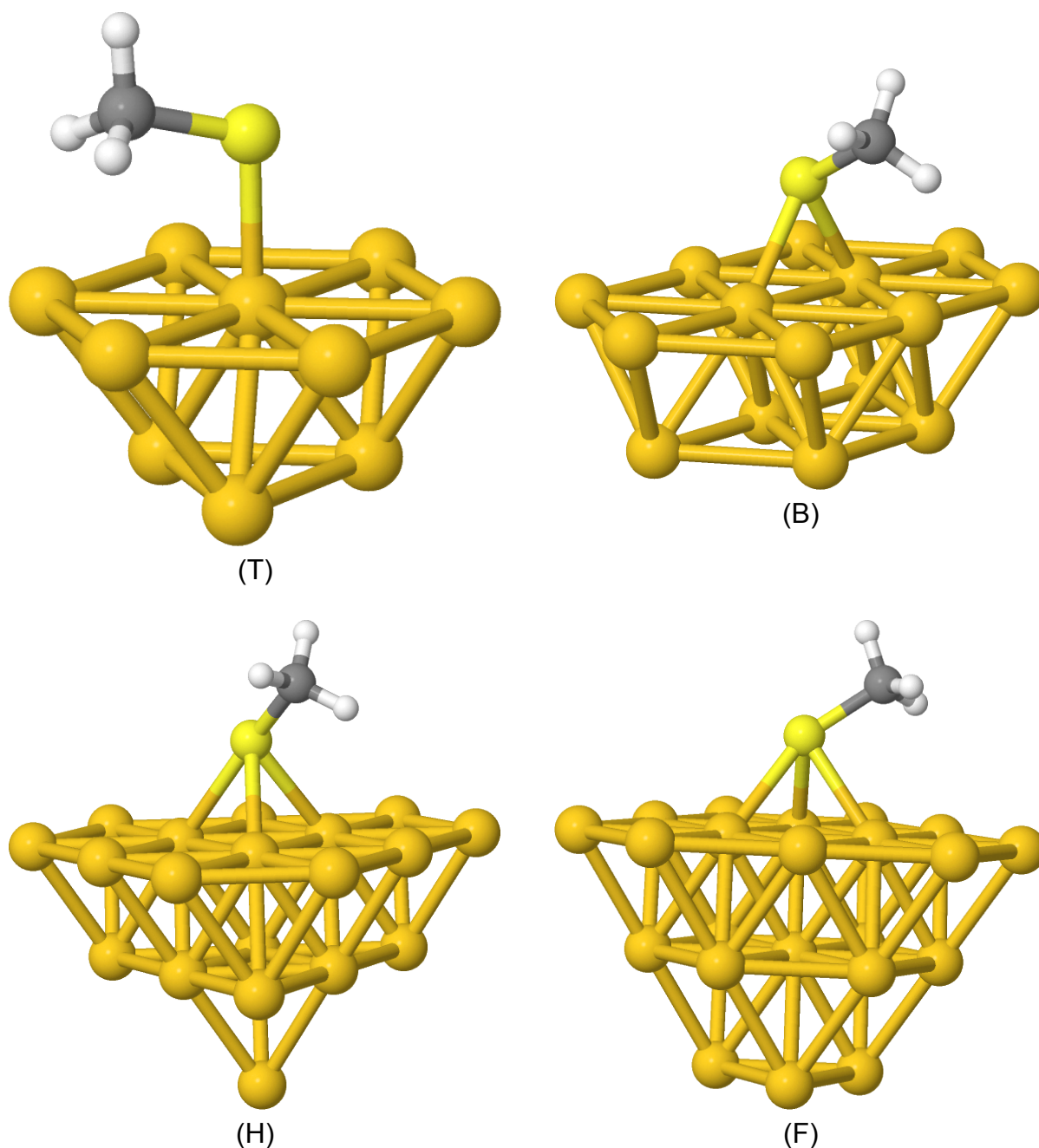


Figura 2: Conformações para adsorbatos sobre a superfície (111) de cristais FCC: (T) indica topo (monocoordenado), (B) indica em ponte (*bridge*, bicoordenado), (F) e (H) indicam os dois sítios *three-fold hollow* (tricoordenados) possíveis: FCC e HCP, respectivamente, estando o primeiro situado sobre um interstício da camada imediatamente abaixo da superfície metálica, e o último sobre um interstício duas camadas de distância abaixo desta (SCIENOMICS, 2013; FERTITTA; VOLOSHINA; PAULUS, 2014).

## 2.2 NANOPARTÍCULAS DE OURO

O desenvolvimento científico acerca de NPs de ouro começou em 1857 com o trabalho de Michael Faraday. Este produziu um material a partir da redução de um sal de ouro que batizou de “ouro ativado” (FARADAY, 1857). No entanto, NPs de ouro e prata já foram encontradas incorporadas em vidros e cerâmicas de muitos séculos de idade. Devido ao efeito chamado de confinamento quântico, NPs podem absorver radiação eletromagnética com comprimentos de onda da luz visível, conferindo a vitrais de igrejas medievais cores tão variadas quando vermelho, verde, azul ou laranja (REDDY, 2006).

Hoje, as NPs de ouro estão entre as mais estáveis conhecidas, além de serem provavelmente também as mais bem estudadas. Devido a esta capacidade de produzir partículas coloidais — dimensões na faixa de 1 nm a 1  $\mu$ m — o ouro é considerado bastante adequado ao ramo das nanociências (MURPHY et al., 2006).

NPs de ouro podem ser sintetizadas pela simples redução do ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) com citrato ou boroidreto de sódio, em meio orgânico ou aquoso. Alquilíóis em solução ligam-se à superfície das estruturas formadas, estabilizando-as e evitando que se agreguem em demasiado. No entanto, o método de síntese bifásica de NPs de ouro protegidas por tiolatos, desenvolvido por Brust e Schiffrin no início dos anos 1990, permitiu a produção de NPs de ouro com controle de tamanho bastante eficiente. Esta consiste geralmente da mistura de duas soluções imiscíveis, uma de  $\text{HAuCl}_4$  em água e outra de brometo de tetraoctilamônio (TOAB) em tolueno. Este último age como um catalisador de transferência de fase. A fase orgânica é então separada e reduzida com boroidreto de sódio na presença de alquilíóis, que irão proteger a superfície das NPs resultantes (BRUST et al., 1994).

Fica claro que quanto menores forem as dimensões destas partículas, mais significativas serão as contribuições de suas superfícies para as propriedades das mesmas, uma vez que a razão entre área e volume cresce rapidamente com o decréscimo do raio de partícula. De fato, foi reportado que estes materiais possuem propriedades ópticas e eletrônicas fortemente dependentes de seus tamanhos, com novas características catalíticas e condutoras quando abaixo do regime de 2 nm de diâmetro, em comparação com partículas maiores (DANIEL; ASTRUC, 2004; YAMAZOE; KOYASU; TSUKUDA, 2014; TSUNOYAMA et al., 2005). Atribuem-se estes fenômenos não só ao efeito da área superficial, mas ao empacotamento atômico distinto que as NPs de ouro têm quanto nestas dimensões.

*Nanoclusters* (NCs) de ouro, definidos como NPs com diâmetros menores do que 2 nm ou formados por até 100 átomos, são materiais com tamanho adequado para exibirem propriedades na fronteira entre o regime molecular e o regime de estado sólido (YAMAZOE; KOYASU; TSUKUDA, 2014). Ao contrário do ouro em dimensões macroscópicas, que é condutor pois possui estados eletrônicos acessíveis à temperatura ambiente, NCs deste elemento possuem estrutura eletrônica em bandas, típica de semicondutores. Estas e outras características evidenciam as diferenças entre as estruturas geométrica e eletrônica dos NCs de ouro com relação às do *bulk* metálico (YAMAZOE; KOYASU; TSUKUDA, 2014).

Não só o empacotamento e a área superficial destas estruturas de ouro determinam

suas características. Efeitos relativísticos influenciam fortemente suas propriedades, independente do tamanho de partícula. Enquanto atribui-se a isto o brilho amarelo característico do ouro, outros comportamentos ocorrem em regimes nanométricos. Foi reportado por exemplo que NCs de ouro aniônicos com até 13 átomos tendem a preferir uma estrutura bidimensional — na forma planar ou tipo gaiola — quando em fase gasosa e este efeito foi explicado por, e atribuído a, efeitos relativísticos, onde a diferença de energia entre os orbitais *s* e *p* é reduzida, induzindo assim uma hibridização aparente dos níveis atômicos 5d e 6s, o que causa uma sobreposição dos níveis 5d de átomos vizinhos (HÄKKINEN; YOON et al., 2003; BULUSU et al., 2006). De maneira mais geral, os efeitos relativísticos sofridos pelo elemento ouro resultam em hibridizações *s*–*p* aparentes mais significativas do que em comparação com outros metais cunháveis, o que leva a estruturas e propriedades novas para NCs de ouro em dimensões nanométricas (PEI; ZENG, 2012).

Até 2007,  $[\text{Au}_{39}(\text{PPh}_3)_{14}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$  detinha o recorde da maior NP de ouro cristalizada com sucesso (TEO; SHI; ZHANG, 1992). No fim daquele ano, a estrutura atômica de uma nanopartícula protegida por tióis, especificamente  $\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}$ , foi determinada por difração de raios X (JADZINSKY et al., 2007). Mas foi com a determinação da estrutura cristalina de  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]^-$  que portas se abriram para o estudo de NCs de ouro realmente pequenos (HEAVEN et al., 2008; ZHU et al., 2008). Este foi um avanço bastante significativo na busca do entendimento da estabilidade destas estruturas diminutas. E o fato de a geometria deste *nanocluster* de ouro ter sido predita anteriormente por investigações computacionais, baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT), despertou ainda mais interesse para o estudo teórico destes materiais (AKOLA et al., 2008). Portanto, a variedade de estruturas já conhecidas de *clusters* de ouro reportada nos últimos anos é rica, apesar de ainda insuficiente para a compreensão satisfatória dos fenômenos relacionados às mesmas: são necessários mais estudos acerca da estabilidade destas espécies (FABIANO; CONSTANTIN; SALA, 2011; MURPHY et al., 2006). Neste sentido, investigações computacionais podem contribuir bastante para a elucidação dos fenômenos.

As estruturas de NCs de ouro apresentam em geral, além de empacotamento atômico distinto do *bulk* metálico, presença de adátomos. Um caso especialmente interessante, é o da estrutura icosaédrica (Figura 3 (b)) encontrada no  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]^-$  já citado (Figura 3 (a)). Esta é composta por 13 átomos de ouro, sendo um central dodeca-coordenado, rodeada por outros 12 adátomos de ouro. As ligações Au–Au entre o átomo central e seus 12 vizinhos é da ordem de 2,8 Å, enquanto as ligações entre os átomos adjacentes da superfície do icosaedro estão entre 2,8 e 2,95 Å, com os adátomos distando dos seus vizinhos de aproximadamente 3,15 Å (MACDONALD et al., 2011). Quando vista a partir de um dos pentágonos distorcidos que compõe sua superfície, esta estrutura assemelha-se fortemente ao sítio *three-fold hollow* FCC encontrado sobre a superfície cristalográfica (1 1 1) do ouro, pois o átomo central do icosaedro localiza-se na camada imediatamente abaixo da camada de ligação.

A face (1 1 1) da estrutura cristalina cúbica de face centrada do ouro pode então ser usada, devido à sua semelhança com estruturas de NCs já determinados experimentalmente, como modelo computacional para os mesmos (compare as Figuras 1 e 3 (b)). Nesta



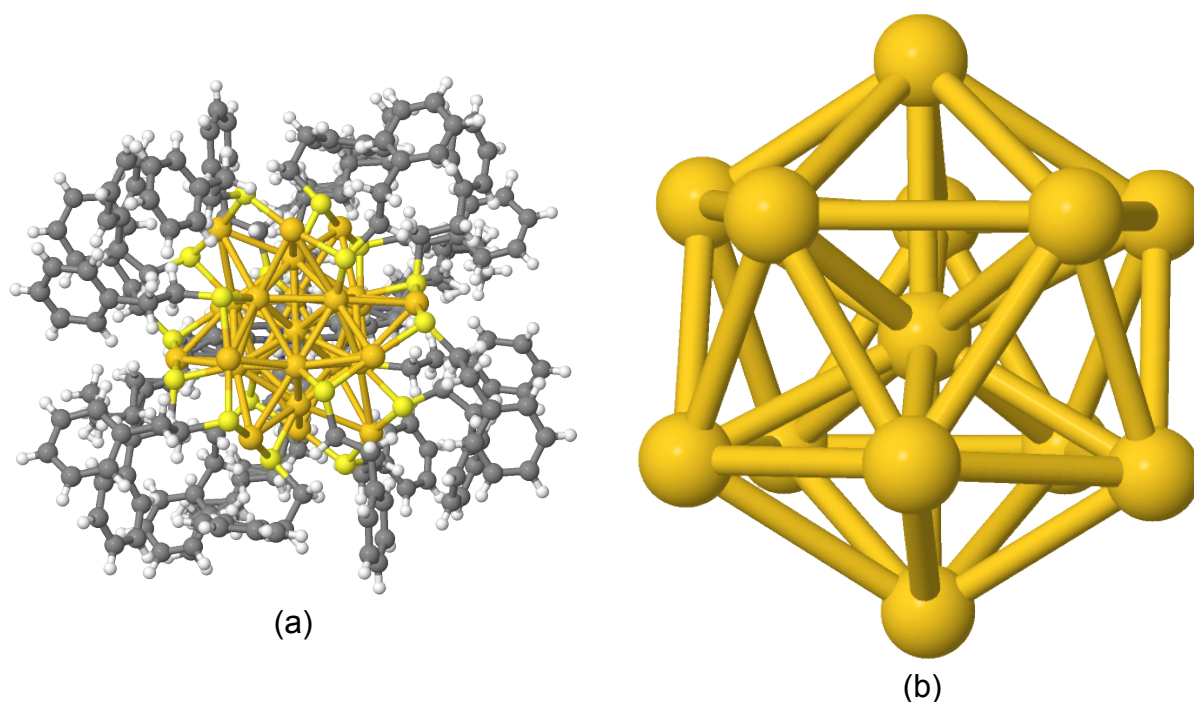


Figura 3: (a) Estrutura do  $[N(C_8H_{17})_4]^+[Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}]^-$ ; (b) Estrutura icosaédrica interna  $Au_{13}$  (HEAVEN et al., 2008). Observe que o núcleo icosaédrico é semelhante ao interstício do tipo FCC (veja a Figura 2).

face, as distâncias Au–Au são da ordem de 2,9 Å, bastante semelhante às distâncias do icosaedro. Além disso, esta é a superfície com maior empacotamento de átomos, o que também condiz com a tendência para os NCs. Devido à existência no icosaedro de um átomo de ouro dodecacoordenado imediatamente abaixo da camada de adsorção, espera-se que distorções da superfície (111) frente ao tipo de adsorção *three-fold hollow* FCC sejam as mais condizentes com as estruturas experimentais de *nanoclusters* de ouro.

### 2.2.1 Modelo de Superátomos

Sabe-se que NPs de ouro, estabilizadas ou não por ligantes, apresentam-se experimentalmente em tamanhos discretos, cujos números de elétrons de valência são bem definidos ( $n_e = 2, 8, 18, 34, 58, \dots$ ), levando-se à criação do termo “número mágico”. O número mágico está para o núcleo icosaédrico assim como o número de elétrons de valência está para o átomo presente em um complexo metálico. Apesar dos fatores exatos que governam este fenômeno ainda não terem sido totalmente esclarecidos, acredita-se que estes tamanhos estejam relacionados a um preenchimento específico dos níveis eletrônicos moleculares, análogo ao princípio de *aufbau* e à regra de Hund (MEDEL et al., 2011). Esta descoberta culminou com o conceito de “superátomos”, referente à estabilidade adquirida por átomos de gases nobres devido ao preenchimento de seus orbitais atômicos (WALTER et al., 2008).

Uma vez que a adsorção de calcogenetos em nanopartículas de metais nobres é um exemplo de adsorção química, formando ligações covalentes e, conseqüentemente, alterando a população eletrônica da superfície, observa-se uma estabilização por parte destas

estruturas quando a adsorção contribui para que o número de elétrons do sistema seja um número mágico, isto é, corresponda à uma estrutura de camada fechada.

A exigência para que um complexo de superátomo  $[Au_N X_M \cdot L_S]^Z$  tenha camada eletrônica fechada é dada pela Equação 2.1 (WALTER et al., 2008).

$$n_e = Nv_a - M - z, \quad (2.1)$$

em que  $z$  é a carga total,  $N$  é o número de elétrons de valência atômica  $v_a$  (no presente caso o átomo é ouro e  $v_a = +1$ ) e  $M$  o número de elétrons compartilhados por ligantes.

### 2.3 QUÍMICA COMPUTACIONAL

A química computacional propõe-se a estudar sistemas químicos com base em modelos teóricos, objetivando assim desvendar fenômenos associados a estas espécies. Os modelos adequados para o estudo da estrutura eletrônica molecular são baseados na mecânica quântica, em geral resolvendo-se numericamente, com o auxílio de computadores, aproximações da equação de Schrödinger (CUSTODIO et al., 2002). Aproximações pois, apesar de as equações que regem o comportamento de átomos e moléculas já estarem disponíveis desde o desenvolvimento da física quântica, estas são de grande complexidade e métodos satisfatórios de resolução só se tornaram possíveis com os avanços relativamente recentes nas áreas da computação concorrente e da análise numérica. A conquista de espaço veio porém apenas quando a química computacional obteve precisão numérica suficiente para reproduzir e analisar experimentos. Hoje a sua utilidade concentra-se principalmente na capacidade de propor experimentos e de complementar os resultados obtidos em laboratório. Além disso, devido a vasta disponibilidade de *softwares* avançados desenvolvidos para este ramo de pesquisa, sua aplicabilidade tornou-se presente em quase todos os ramos da ciência química.

Diferentes metodologias podem ser empregadas na investigação de propriedades de espécies químicas, de geometrias moleculares a espectros vibracionais, passando pela predição de energias de ligação, energias de ativação, entre outras. Entre estes métodos, podemos citar os semi-empíricos, a dinâmica molecular e pós-Hartree-Fock (pós-HF) — como a teoria da perturbação de Møller-Plesset e *coupled cluster theory*. Porém, a teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham (*density functional theory*, DFT) oferece atualmente o melhor custo-benefício entre qualidade do resultado e custo computacional (KOHN; SHAM, 1965; KOHN; SHERRILL, 2014). Esta pode ser empregada para moléculas orgânicas, metais de transição, polímeros, estruturas supramoleculares e estruturas biológicas, permitindo que grandezas de difícil mensuração experimental possam ser estimadas com relativa precisão (KOHN; SHERRILL, 2014). Além disso, DFT pode ser utilizada para a investigação de nanoestruturas metálicas, em particular devido a densidade eletrônica relativamente homogênea encontrada nestes sistemas e ao baixo custo computacional associado — quando comparada com outros métodos que também incorporam correlação eletrônica —, como mostram estudos sistemáticos acerca da performance de vários funcionais desse tipo em cálculos com NCs de ouro (FABIANO; CONSTANTIN; SALA, 2011).

Nesse contexto, cálculos computacionais vêm se mostrando importantes para a investigação de estruturas, ajudando a elucidar aspectos eletrônicos e a natureza das ligações químicas. Estas ferramentas não apenas auxiliam experimentalistas a interpretar seus resultados, elas podem ajudar a indicar caminhos para novos experimentos. No caso dos NCs de ouro, não parece óbvio como as exigências de geometria e estrutura eletrônica possam ser observadas no mesmo material e, aliadas às dificuldades de se conseguir monodispersidade, metodologias teóricas ganham espaço neste sentido.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Compreender a estabilidade proporcionada pelos adsorbatos-modelo tiolato de metila, selenolato de metila e teluolato de metila a *nanoclusters* de ouro contendo até 22 átomos metálicos, valendo-se de um modelo da superfície (111) da estrutura cristalina cúbica de face centrada deste metal.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Otimizar a geometria dos *nanoclusters* de ouro e destes contendo os ligantes modelo adsorvidos;
2. Investigar a estabilidade das estruturas otimizadas frente os números mágicos e frente os ligantes sobre estas adsorvidos, por meio de análises computacionais;
3. Comparar e caracterizar as ligações metal-molécula em cada uma das estruturas com base nos resultados obtidos pelos estudos computacionais;
4. Obter um modelo adequado para o núcleo icosaédrico.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MODELOS ESTRUTURAIS

A face (1 1 1) do cristal cúbico de face centrada do ouro foi proposta como modelo para a superfície de *nanoclusters* deste metal. Isto é justificado pela discussão da Seção 2.2. Portanto, em uma primeira etapa, um paralelepípedo cúbico de face centrada constituído de átomos de ouro foi obtido com o auxílio do programa `make_crystals.pl`, desenvolvido previamente pelo Prof. Dr. Maximiliano Segala para este fim. A constante de retículo cristalino utilizada foi de 407,82 pm, disponível na literatura (MAELAND; FLANAGAN, 1964). A partir desta proposta, a escolha dos modelos foi orientada de acordo com os tipos diferentes de adsorção que poderiam ocorrer nos sistemas em estudo, sendo escolhidos tamanhos menores possíveis que ainda pudessem comportar as adsorções em estudo. Do modelo da cela unitária cúbica de face centrada (FCC) do ouro, a face (1 1 1) foi exposta (Figura 1) e estruturas com 10, 15, 19 e 22 átomos foram diretamente recortadas, valendo-se dos programas gráficos Molden e Avogadro (HANWELL et al., 2012; SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000). A Figura 2 apresenta os NCs de 10, 15, 19 e 22 átomos propostos inicialmente como modelos para o trabalho adsorvidos com tiolato de metila.

A escolha dos ligantes deu-se pela extensão dos calcogênios propostos no estudo e pela simplicidade quanto ao grupo funcional. Portanto, os ligantes tiolato, selenolato e telurato de metila são escolhas naturais. As estruturas com os ligantes adsorvidos à superfície (1 1 1) foram geradas a partir das anteriores, respeitando-se os sítios de coordenação possíveis: em topo (*atop*), ponte (*bridge*), *three-fold hollow* FCC e *three-fold hollow* HCP (Figura 2). Os mesmos programas anteriores foram utilizados para a produção destas estruturas.

De forma a se acessar a relação entre a estabilidade destas estruturas com suas populações eletrônicas à luz do modelo de superátomos, modelos de 17 e 18 átomos foram construídos a partir do modelo de 19 e modelos de 8 e 9 átomos a partir do de 10. Desta forma desejou-se comparar as estabilidades dos modelos apresentados no trabalho sem ligantes e estruturas que representem os números mágicos 8 e 18 (de acordo com a Equação 2.1 para estruturas sem ligantes). Estas espécies tiveram suas geometrias otimizadas e checadas como mínimo energético de acordo com a metodologia apresentada na Seção 4.2. Observe que as estruturas com 19 átomos de ouro adsorvidas com os ligantes calcogenados representam também o número mágico 18, de acordo com a Equação 2.1. A comparação se deu por meio de Energias de Ligação por Átomo (BE, *Binding Energies*), que foram calculadas seguindo-se a metodologia apresentada na literatura (PAWLUK; HIRATA; WANG, 2005):

$$E_B = E_{\text{Átomo}} - \frac{E_{\text{Cluster}}}{n}, \quad (4.1)$$

sendo  $E_{\text{Átomo}}$  e  $E_{\text{Cluster}}$  as energias totais de um único átomo de ouro e do NC, respectivamente, e  $n$  o número de átomos de ouro no modelo respectivo. A energia para o átomo de ouro foi acessada valendo-se do mesmo nível de teoria usado para os outros modelos do trabalho, exposto na Seção 4.2. Foram também acessadas as energias de transição

HOMO-LUMO, como forma adicional de se mensurar estabilidade. Esta foi obtida como a diferença de energia entre o orbital desocupado de menor energia (LUMO) e o ocupado de maior energia (HOMO).

De forma a se comparar a influência da estrutura do substrato na interação com os ligantes, além de se estimar as diferenças dos vários tipos de adsorção química da face (1 1 1) de ouro, os NCs com ligantes adsorvidos foram otimizados de três maneiras diferentes:

- (a) permitindo-se a relaxação de todos os graus de liberdade do sistema;
- (b) fixando-se os graus de liberdade dos átomos de ouro (e assim modelando-se uma superfície não-reconstruída da face (1 1 1) de ouro); e
- (c) restringindo-se, além dos graus de liberdade dos átomos de ouro como em (b), também os graus de liberdade do calcogênio paralelos à superfície de ouro, de forma que estes possam se mover apenas na direção perpendicular ao plano. Isto permite que possamos forçar os tipos de adsorção resultantes, otimizando apenas os graus de liberdade do grupo ligado ao calcogênio e a distância do mesmo à face (1 1 1).

Os ângulos e distâncias de ligação para as estruturas com ligantes adsorvidos foram catalogadas e tabeladas, de forma a ser possível comparar quais efeitos se dão em cada ambiente químico estudado. Tendências foram analisadas para cada caso. Desta maneira foi possível estudar três ambientes químicos distintos possíveis para a interação de estruturas de ouro e compostos calcogenados. As diferenças entre estes resultados (que são apresentados na Seção 5) nos permitem compreender o comportamento da ligação calcogênio-ouro nesses sistemas.

## 4.2 MODELAGEM COMPUTACIONAL

A teoria do funcional da densidade (DFT) foi aplicada com o funcional não-local (GGA) BP86 em todos os cálculos. Este consiste do funcional de troca B88 (BECKE, 1988) e do funcional de correlação P86 (PERDEW, 1986), tendo sido escolhido uma vez que já havia sido demonstrado por outros autores ser capaz de calcular adequadamente as energias de ligação de compostos contendo ouro e enxofre (FABIANO; CONSTANTIN; SALA, 2011). Valeu-se também de resolução de identidade (RI) como forma de se acelerar os cálculos, sem perdas significativas de qualidade nos resultados (REN et al., 2012). De forma a se corrigir as dificuldades encontradas com muitos funcionais para interações a longa distância, a correção de dispersão par-a-par de Grimme foi também utilizada (GRIMME; ANTONY et al., 2010; GRIMME, 2011) juntamente com *damping* de Becke e Johnson (GRIMME; EHRlich; GOERIGK, 2011). O conjunto de base de qualidade *triple zeta* de Ahlrichs, def2-TZVP, foi empregado (PANTAZIS; NEESE, 2014; PANTAZIS; CHEN et al., 2008; SCHÄFER; HUBER; AHLRICH, 1994; WEIGEND; AHLRICH, 2005). Em termos gerais, o nível de teoria empregado no estudo foi RI-BP86-D3/def2-TZVP.

É necessário modelar este tipo de estrutura de ouro levando-se em conta efeitos relativísticos, uma vez que estes são os efeitos responsáveis por uma série de proprieda-

des do ouro, como a transição planar-tridimensional já discutida (HÄKKINEN; MOSELER; LANDMAN, 2002). Como correção relativística escalar, a aproximação relativística regular de ordem zero (ZORA, *Zeroth Order Regular Approximation*) para os átomos de ouro foi empregada (PANTAZIS; NEESE, 2014; PANTAZIS; CHEN et al., 2008).

Todas as estruturas foram otimizadas valendo-se de um algoritmo de pseudo-segunda ordem empregando-se a versão 3.0.2 do programa ORCA (NEESE, 2012). Além disso, as estruturas sem restrições geométricas foram detectadas como mínimos de energia através do cálculo das frequências vibracionais, usando-se o mesmo *software*. De forma a se estudar os modelos neutros, os com número ímpar de elétrons — que no caso dos modelos sem ligantes são os com número ímpar de átomos de ouro — foram considerados dubletos. Para a execução das otimizações e frequências vibracionais, muitos das quais de elevado custo computacional, as capacidades de processamento do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular da Universidade Federal de Santa Catarina (GEEM) e do Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP) foram utilizadas.

Para a investigação da interação entre os ligantes e os NCs, a EDA-NOCV (*energy decomposition analysis* em combinação com os *natural orbitals for chemical valence*) foi empregada para os sistemas sem elétrons desemparelhados — com 15 e 19 átomos de ouro (MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009). Esta análise decompõe a energia de interação  $\Delta E^{\text{int}}$ , nos termos eletrostático, de repulsão de Pauli e orbital (Equação 4.2):

$$\Delta E^{\text{int}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta E^{\text{Pauli}} + \Delta E^{\text{orb}}, \quad (4.2)$$

aonde  $\Delta E^{\text{ele}}$  descreve a interação eletrostática clássica entre os fragmentos,  $\Delta E^{\text{Pauli}}$  a repulsão entre os orbitais ocupados dos fragmentos e  $\Delta E^{\text{orb}}$  tanto a interação entre os orbitais ocupados de um fragmento com os do outro, como a polarização dos mesmos. Para estes sistemas foram calculadas também as cargas de Hirshfeld para cada fragmento (HIRSHFELD, 1977). Os cálculos de EDA-NOCV foram feitos usando-se a versão 2013 do programa ADF e, com exceção do conjunto de base usado (TZ2P), o mesmo nível de teoria dos outros cálculos (VELDE et al., 2001).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 MODELOS SEM LIGANTES

Na Figura 4 são apresentados os NCs relaxados sem ligantes com 10, 15, 19 e 22 átomos de ouro. Estes foram otimizados e caracterizados como mínimos energéticos através da análise de frequências vibracionais.

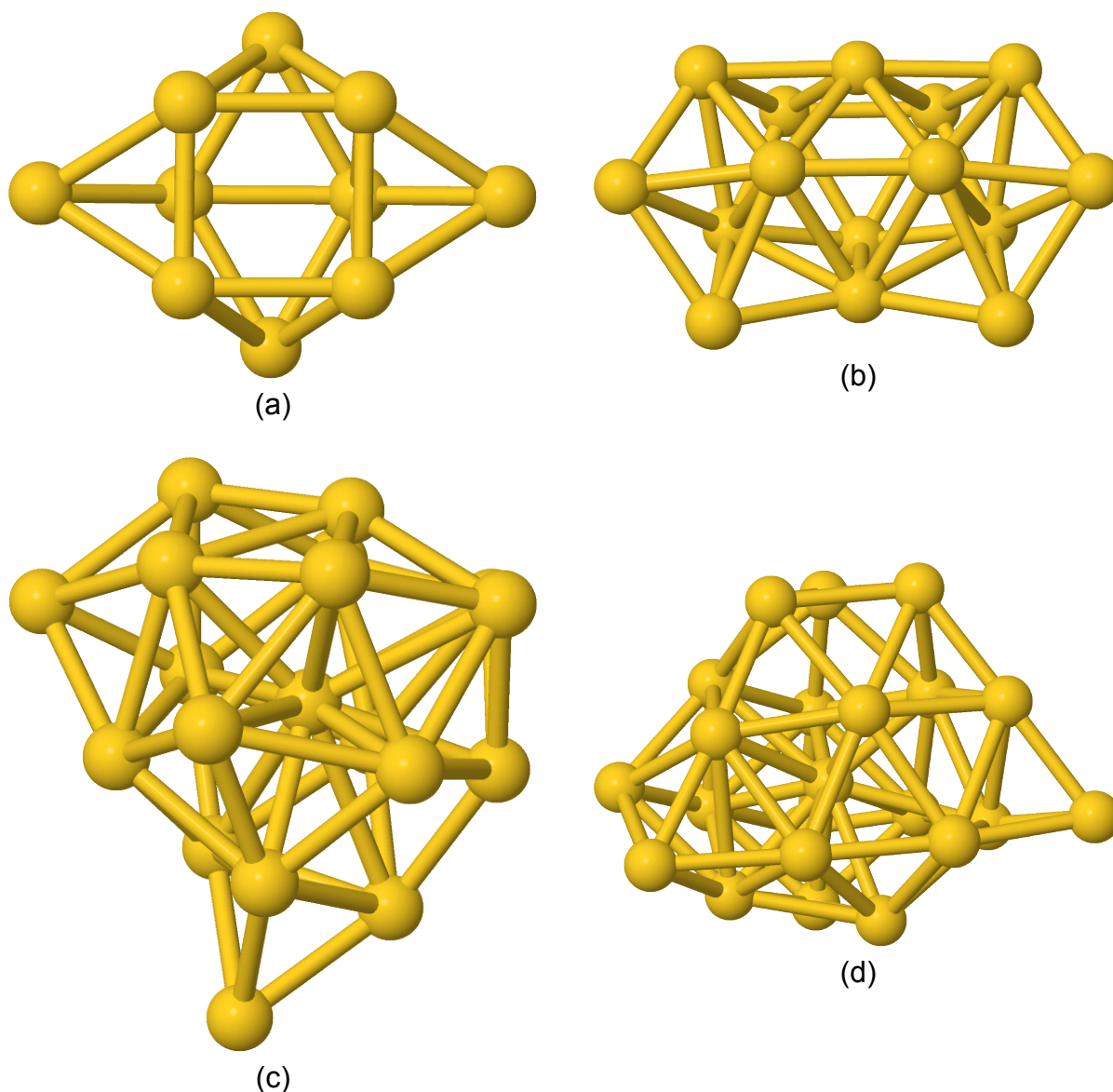


Figura 4: Geometrias dos NCs otimizados sem ligantes com (a) 10, (b) 15, (c) 19 e (d) 22 átomos de ouro.

As geometrias otimizadas de NCs com 8, 9, 17 e 18 átomos de ouro sem ligantes, em comparação com os anteriores de 10 e 19 átomos, são apresentados na Figura 5. Os com 8 e 18 átomos de ouro são referentes a números mágicos, conforme a Equação 2.1. As BEs — calculadas de acordo com a Equação 4.1 — e as diferenças HOMO-LUMO estão sumarizados na Tabela 1 e postos na forma de gráfico na Figura 6. Com o mesmo nível de teoria utilizado para os outros NCs, obteve-se  $E_{\text{Átomo}} = -535,94$  keV, necessário para o cálculo da Equação 4.1.



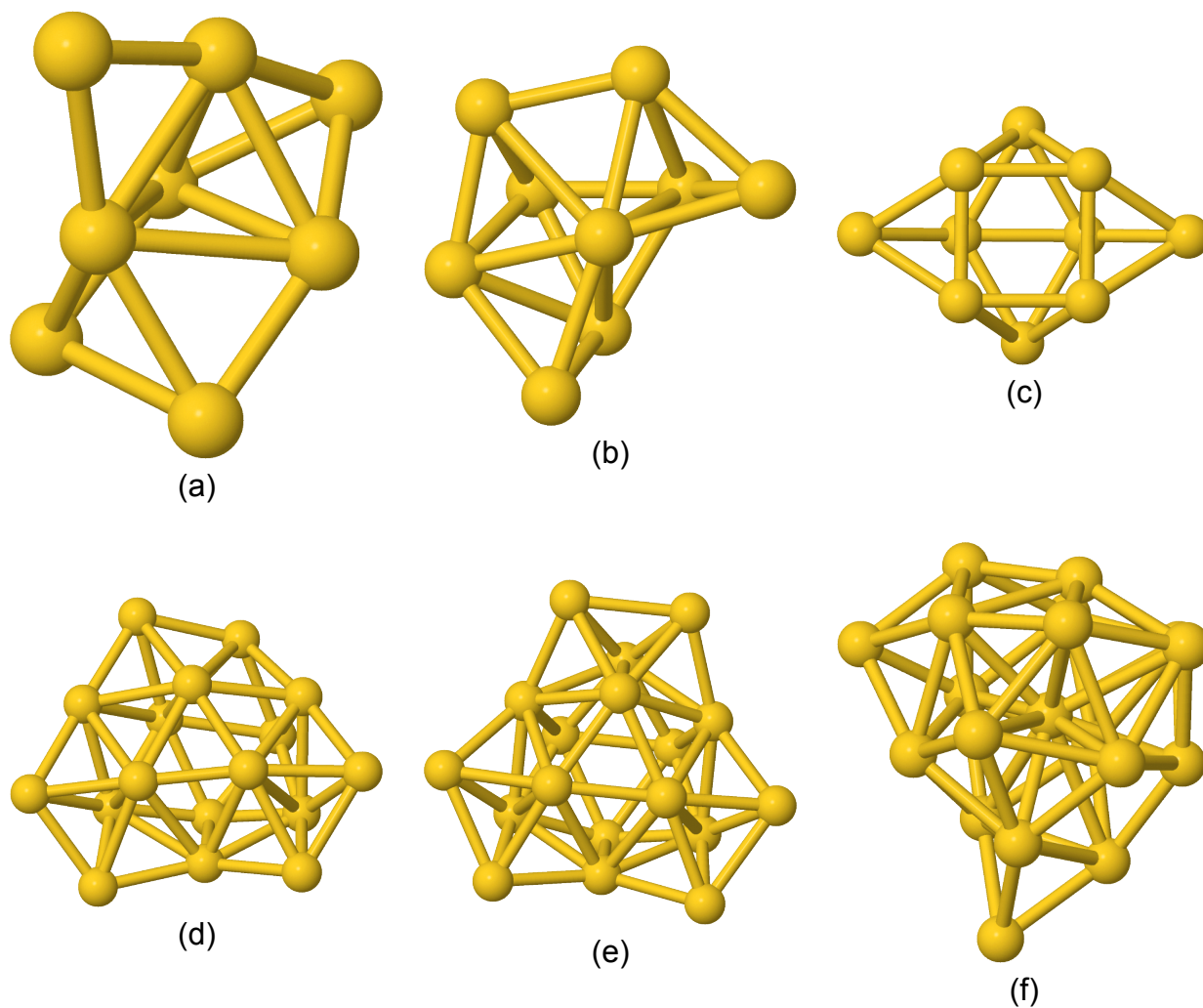


Figura 5: Comparação dos modelos sem ligantes com e sem números mágicos de (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 17, (e) 18 e (f) 19 átomos de ouro.

Tabela 1: Energias de ligação por átomo e HOMO-LUMO para os NCs relaxados.

$n$	$E_B$ (eV)	HOMO-LUMO (eV)
1	0,0	0,77
8	-472,36	1,29
9	-472,33	0,26
10	-472,21	1,83
15	-472,99	0,19
17	-471,89	0,14
18	-471,85	0,82
19	-471,80	0,12
22	-471,72	0,56

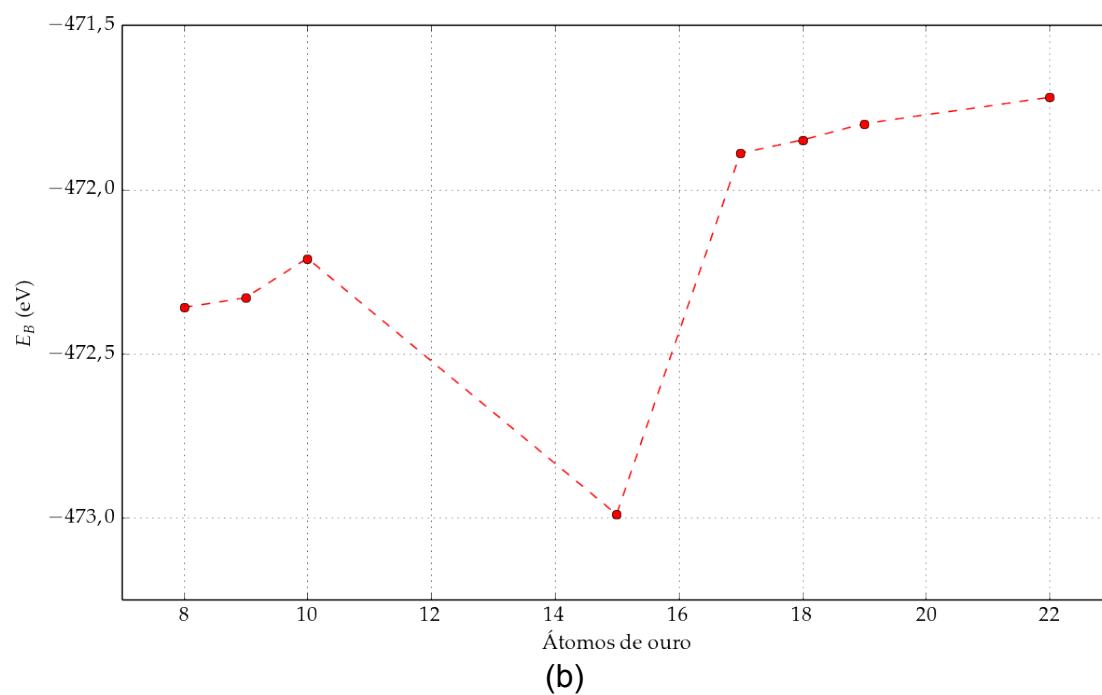
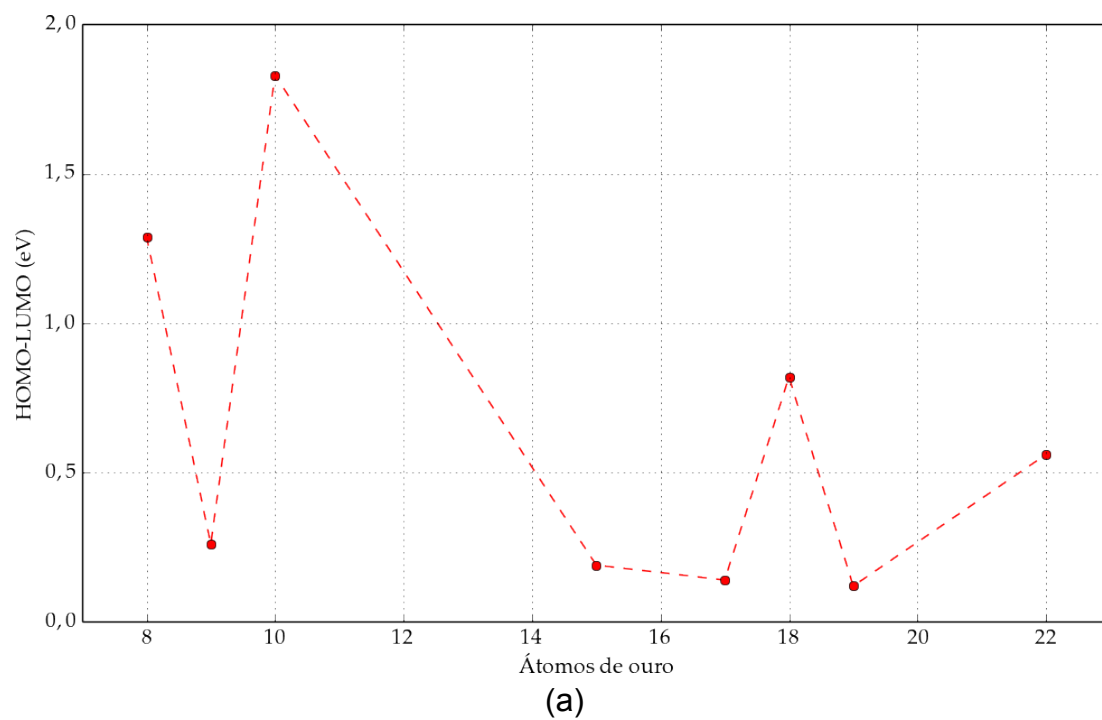


Figura 6: Gráficos dos (a) BEs e das (b) diferenças HOMO-LUMO para os NCs sem ligantes.

Para comparação, as estruturas não otimizadas (como recortadas da cela unitária do ouro e expostas na Figura 2) obtiveram 2,22, 2,49, 2,60 e 2,78 eV para 10, 15, 19 e 22 átomos, respectivamente. Da literatura obtêm-se 3,81 eV por átomo para o *bulk* de ouro (KHEIN; SINGH; UMRIGAR, 1995). Espera-se que o número de átomos tenha influência nestes resultados. Já as diferenças HOMO-LUMO mostraram-se 0,16 eV, 0,17 eV, 0,15 eV e 0,46 eV para as mesmas estruturas iniciais contendo 10, 15, 19 e 22 átomos, respectivamente.

Valendo-se das diferenças HOMO-LUMO como uma medida de reatividade e correlacionando as BEs com a estabilidade destas estruturas, certos padrões podem ser observados. Em todos os casos, há uma forte dependência do número de átomos. Por conta dos resultados acima, fica clara a diminuição das BEs para os NCs otimizados com relação aos pontos de partida. Observa-se também uma certa estabilidade com relação às diferenças de HOMO-LUMO para os NCs com 8, 10 e 18 átomos de ouro. As BEs também evidenciam uma leve estabilidade adicional aos NC com 8 e 18 átomos com relação aos seus vizinhos com 9, 10 e 19 átomos, mas não indica diferença significativa entre o com 17 e o com 18 átomos de ouro. Já para o NC com 15 átomos, a BE indica uma grande estabilização relativa, fugindo da tendência linear apresentada pelas outras estruturas.

## 5.2 CLUSTERS RELAXADOS COM LIGANTES LIVRES

Nas Figuras 7, 8 e 9 são apresentadas as estruturas otimizadas dos modelos contendo tiolato de metila, selenolato de metila e telurolato de metila adsorvidos, respectivamente, obtidas a partir das geometrias iniciais apresentadas na Figura 2. Assim como no caso sem ligantes, as deformações das estruturas metálicas é significativa. Estas estruturas foram checadas mínimas por meio de cálculo das frequências vibracionais, exceto as contendo 22 átomos de ouro (Figuras 7 (d), 8 (d) e 9 (d)), cujas frequências vibracionais contêm termos imaginários de pequena magnitude. É interessante notar que, apesar de partirem de modos de coordenação distintos (topo, ponte, *three-fold hollow* FCC e *three-fold hollow* HCP), todas — com exceção da com 10 átomos de ouro e  $\text{SeCH}_3$  — evoluíram naturalmente para a coordenação em ponte, a qual é observada experimentalmente por cristalografia (HEAVEN et al., 2008). O ganho energético da transição das adsorções forçadas para as relaxadas é apresentado na Tabela 2.

Na Tabela 3 são correlacionadas distâncias e ângulos de ligação de cada uma das estruturas relaxadas estudadas. Observa-se um aumento gradual das distâncias de ligação ouro-calcogênio em todos os sistemas com relação ao calcogênio, como esperado pelo aumento do raio atômico do mesmo: enquanto a ligação Au–Te mantém-se entre 2,60 Å e 2,64 Å e a ligação Au–Se entre 2,39 Å e 2,50 Å, a ligação Au–S fica entre 2,31 Å e 2,38 Å. Quanto aos ângulos, apesar de serem bastante dependentes da estrutura do *cluster*, apresentam uma tendência clara de crescimento na ordem inversa do alongamento das ligações. Já as distâncias de ligação calcogênio-carbono parecem ser dependentes apenas da natureza do calcogênio.

Para o enxofre, as distâncias de ligação mostraram-se na ordem  $15 < 10 < 19 < 22$  com relação ao número de átomos de ouro no NC. Retirando da discussão a estrutura com

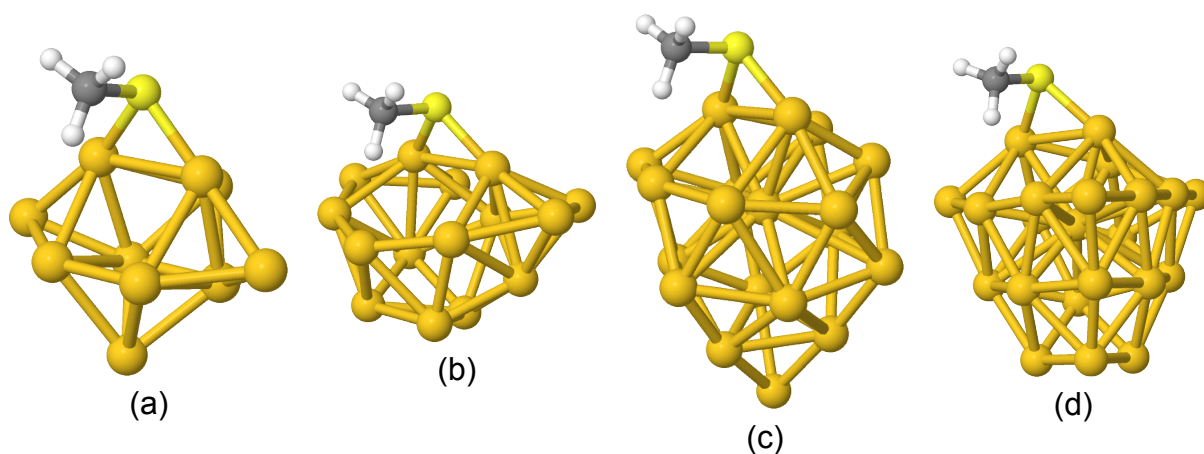


Figura 7: *Clusters* relaxados contendo  $\text{SCH}_3$  adsorvido com: (a) 10 átomos de ouro; (b) 15; (c) 19; (d) 22.

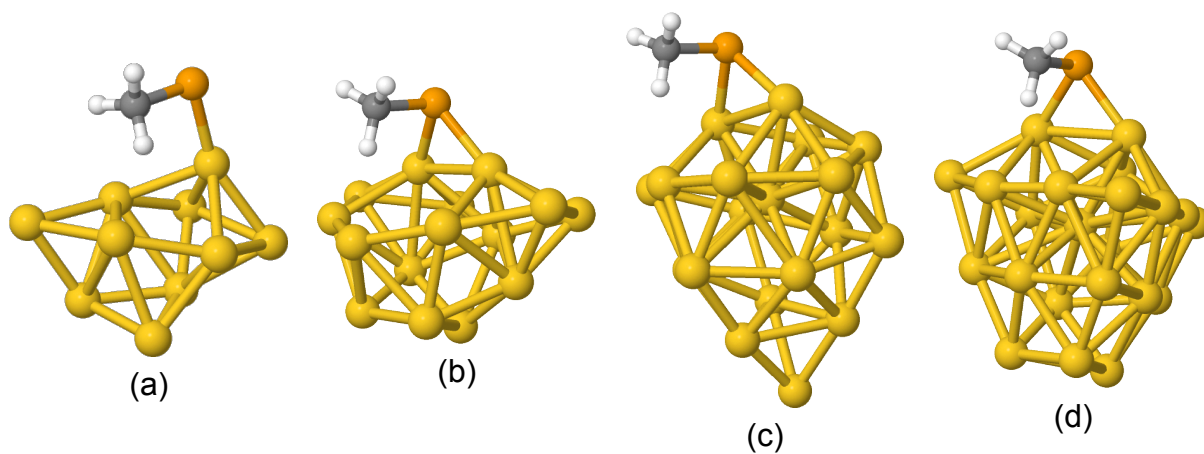


Figura 8: *Clusters* relaxados contendo  $\text{SeCH}_3$  adsorvido com: (a) 10 átomos de ouro; (b) 15; (c) 19; (d) 22.

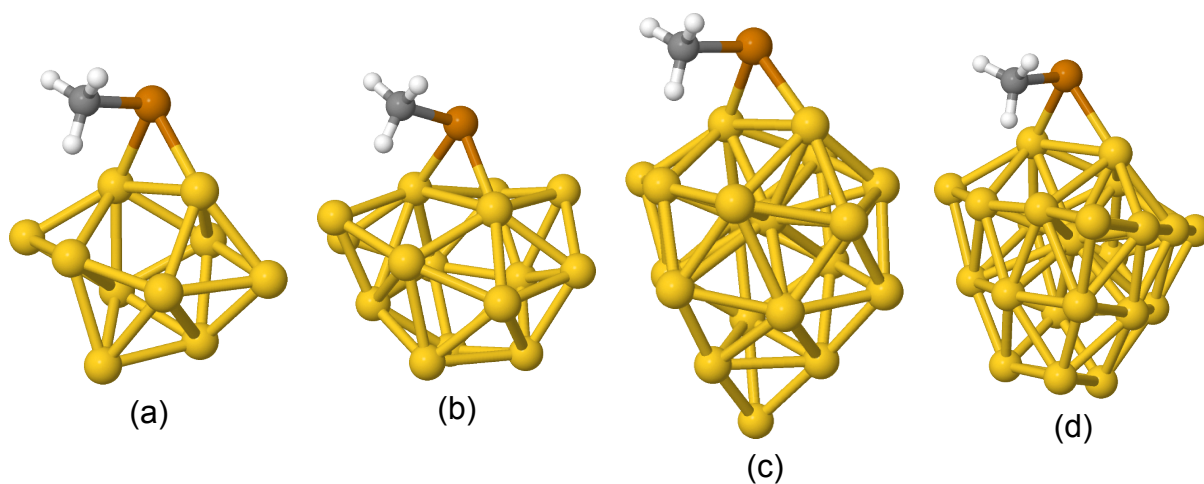


Figura 9: *Clusters* relaxados contendo  $\text{TeCH}_3$  adsorvido com: (a) 10 átomos de ouro; (b) 15; (c) 19; (d) 22.

Tabela 2: Variação de energia entre as adsorções forçadas e os ligantes livres.

$n$		$\Delta E$ (eV)
15	S	-0,033
	Se	-0,033
	Te	-0,031
19	S	-0,224
	Se	-0,157
	Te	-0,092
22	S	-0,172
	Se	-0,126
	Te	-0,046

Tabela 3: Parâmetros dos NCs relaxados.

$n$	X	Au-X (média, Å)	C-X	Au-X-Au (°)
10	S	2,34	1,84	81,9°
	Se	2,39	1,97	<i>atop</i>
	Te	2,63	2,18	71,9°
15	S	2,31	1,83	88,5°
	Se	2,45	1,98	77,3°
	Te	2,60	2,18	75,7°
19	S	2,37	1,83	84,1°
	Se	2,48	1,98	81,5°
	Te	2,62	2,18	80,2°
22	S	2,38	1,83	82,4°
	Se	2,50	1,98	78,9°
	Te	2,64	2,17	74,8°

10 átomos de ouro devido à incomparabilidade de conformações, observa-se uma ordem de crescimento semelhante para as estruturas com selênio ( $15 < 19 < 22$ ). Para o caso do telúrio, a relação é igual à do enxofre, mas com troca de ordem entre os NC de 10 e 19 átomos ( $15 < 19 < 10 < 22$ ). Isto indica uma interação maior dos ligantes com as estruturas de menor quantidade de átomos de ouro.

Os NCs de 19 e 22 átomos mostram distorções semelhantes às do icosaedro encontrado na literatura, que pode ser visto na Figura 3, dado que possuem um átomo de ouro central não presente na estrutura usada como ponto de partida (Figura 10). Isto ocorreu para todos os calcogênios do estudo. Na estrutura experimental este átomo é vizinho de outros doze, todos distando de aproximadamente 2,8 Å dele (Figura 3 (b)). Os modelos revelaram sempre treze átomos vicinais, com comprimentos de ligação de até 3,4 Å. Isto é indicativo de que os modelos com 10 e 15 átomos sejam pequenos demais para reproduzir

este fenômeno. A Tabela 4 traz a distância média de ligação entre o átomo de ouro central nos modelos otimizados com 19 e 22 átomos e seus vizinhos respectivos, comparando este valor com o do icosaedro.

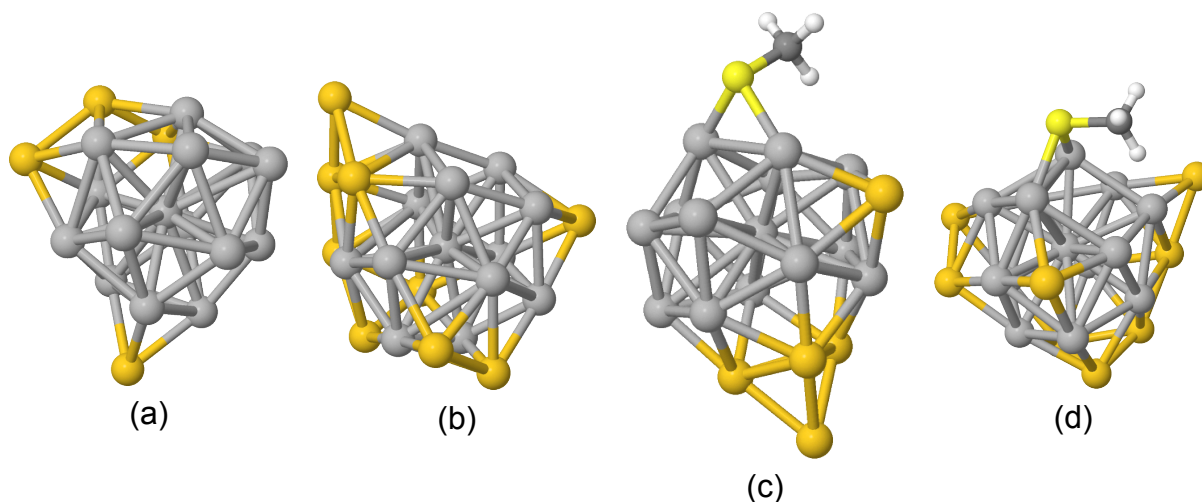


Figura 10: Estruturas centrais semelhantes ao icosaedro experimental com (a) 19 e (b) 22 átomos de ouro, sem ligantes e; (c) e (d) com ligante tiolato de metila.

Tabela 4: Comparação entre os modelos com 19 e 22 átomos e o icosaedro experimental (HEAVEN et al., 2008).

X	$Au_{\text{central}}-Au$ (média, Å)
Icosaedro	2,78
$Au_{19}$	2,99
$Au_{19}-XMe$	2,99
$Au_{22}$	2,95
$Au_{22}-XMe$	3,00

Observa-se que as distâncias na Tabela 4 não são, na média, influenciadas pela natureza do ligante, em nenhum dos dois tamanhos de modelo. No entanto, ocorre uma “expansão” da estrutura central quando da presença de um ligante nos modelos com 22 átomos de ouro.

A Tabela 5 mostra os resultados da análise de EDA-NOCV para os modelos relaxados sem elétrons desemparelhados, nos quais as interações entre os ligantes e o *nanocluster* de ouro foram avaliadas. Nesta tabela também são apresentadas as cargas sobre cada fragmento do sistema.

Observam-se as interações mais significativas com enxofre em todos os casos, seguido do telúrio. Para as estruturas com 15 átomos de ouro, as interações eletrostáticas e orbitais seguem, em valores absolutos, a ordem  $S > Se > Te$ , a primeira ganhando importância proporcional na mesma ordem. Já para as estruturas com 19 átomos de ouro, a ordem para a interação orbital mantém-se a mesma, mas a eletrostática segue a ordem  $Te > S > Se$  em magnitude. Observam-se graus de importância semelhantes para ambos os fatores orbital e eletrostático em todos os casos.

Tabela 5: EDA-NOCV para os NCs relaxados, com energias em kcal·mol<sup>-1</sup>.

	S		Se		Te	
	15	19	15	19	15	19
$\Delta E^{\text{int}}$	-83,99	-77,39	-73,93	-73,31	-76,45	-74,66
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	407,51	337,44	364,06	317,78	336,87	323,83
$\Delta E^{\text{ele}}$	-251,94 (51,25% <sup>a</sup> )	-211,67 (51,02%)	-225,86 (51,56%)	-205,72 (52,60%)	-222,93 (53,93%)	-215,31 (54,03%)
$\Delta E^{\text{orb}}$	-239,57 (48,74%)	-203,16 (48,97%)	-212,14 (48,43%)	-185,37 (47,39%)	-190,39 (46,06%)	-183,18 (45,96%)
$q_{\text{NC}}$ <sup>b</sup>	-0,0676	-0,0211	-0,1135	-0,0626	-0,1791	-0,1098
$q_{\text{L}}$	0,0676	0,0211	0,1135	0,0627	0,1791	0,1098

<sup>a</sup> Contribuições dadas em porcentagem com relação à soma estabilizante  $\Delta E^{\text{ele}} + \Delta E^{\text{orb}}$ .

<sup>b</sup> Cargas parciais de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977).

As cargas parciais sobre os ligantes ( $q_L$ ) mostraram-se crescentes com a ordem S, Se, Te, porém decrescentes em magnitude com o tamanho dos *clusters*, sempre positivas no ligante e negativas na estrutura de ouro ( $q_{NC}$ ). As estruturas com 15 átomos de ouro relaxadas se mostraram as com maior separação de cargas de todas as estruturas investigadas.

### 5.3 CLUSTERS RÍGIDOS COM LIGANTES EM POSIÇÕES FORÇADAS

Uma vez que as estruturas apresentadas na Seção 5.2 se deformaram fortemente e com o objetivo de se avaliar a influência do modo de adsorção, nas Figuras 11, 12 e 13 são mostradas as estruturas de mínima energia encontradas fixando-se os átomos de forma a reproduzir a face (111) não reconstruída de ouro, além de restringir a mobilidade dos ligantes de forma a assumirem as geometrias das adsorções possíveis por simetria nesta face.

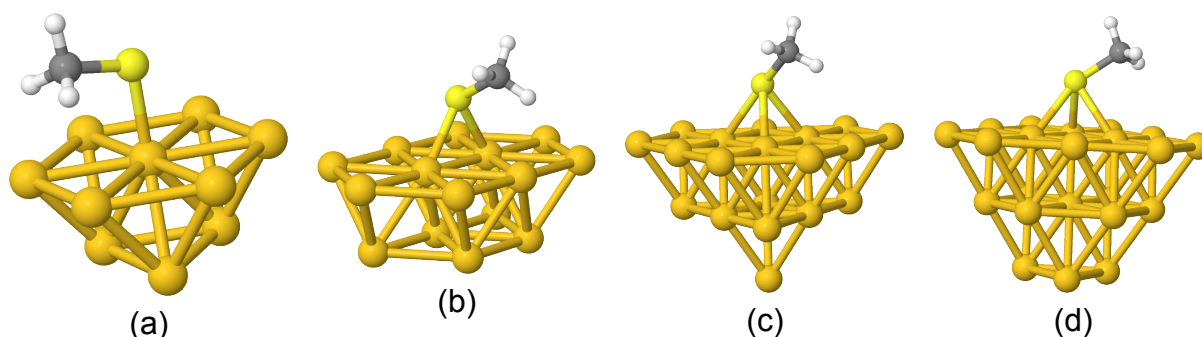


Figura 11: *Clusters* rígidos contendo SCH<sub>3</sub> adsorvido: (a) em topo sobre cluster com 10 átomos de ouro; (b) em ponte sobre cluster com 15 átomos de ouro; (c) em *three-fold HCP* sobre cluster com 19 átomos de ouro; (d) em *three-fold FCC* sobre cluster com 22 átomos de ouro.

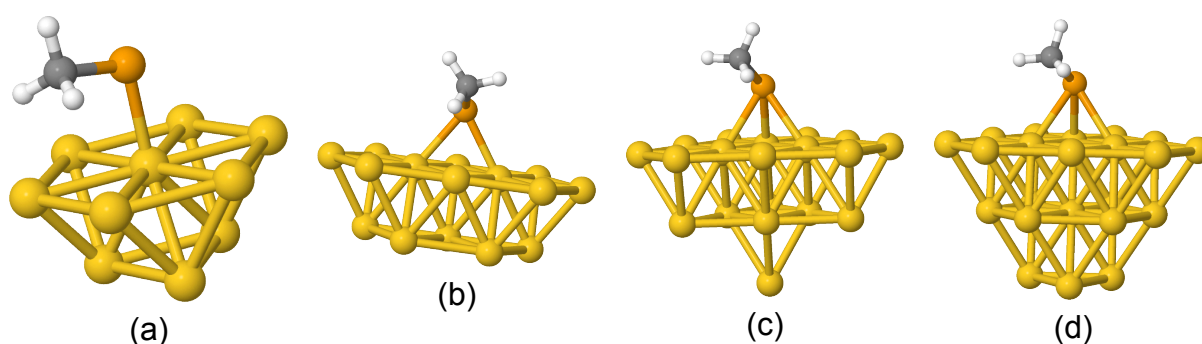


Figura 12: *Clusters* rígidos contendo SeCH<sub>3</sub> adsorvido: (a) em topo sobre cluster com 10 átomos de ouro; (b) em ponte sobre cluster com 15 átomos de ouro; (c) em *three-fold HCP* sobre cluster com 19 átomos de ouro; (d) em *three-fold FCC* sobre cluster com 22 átomos de ouro.

Nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 são expostos parâmetros geométricos das estruturas com 10, 15, 19 e 22 átomos de ouro, respectivamente. Nestas tabelas, “||” representa o ponto imediatamente abaixo do calcogênio na superfície de adsorção, não representando necessariamente a posição de um átomo.



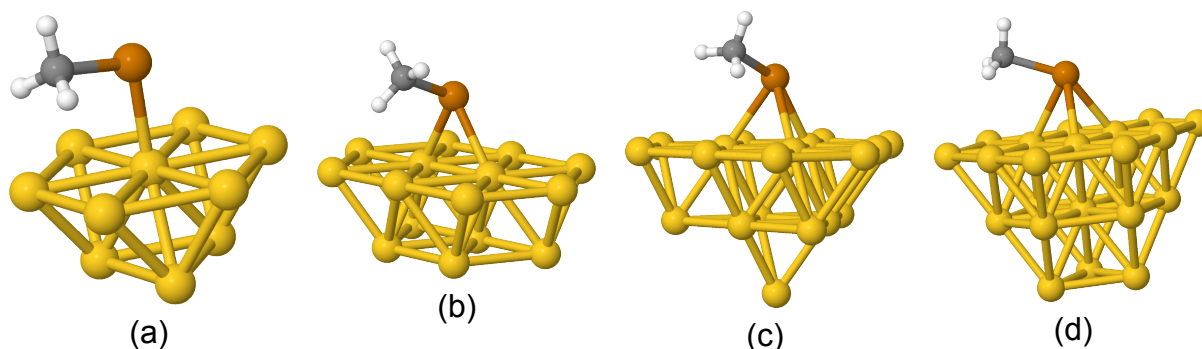


Figura 13: *Clusters* rígidos contendo  $\text{TeCH}_3$  adsorvido: (a) em topo sobre cluster com 10 átomos de ouro; (b) em ponte sobre cluster com 15 átomos de ouro; (c) em *three-fold HCP* sobre cluster com 19 átomos de ouro; (d) em *three-fold FCC* sobre cluster com 22 átomos de ouro.

Tabela 6: Parâmetros dos NCs rígidos com 10 átomos de ouro e adsorções forçadas.

X	X–Au (Å)	C–X	C–X–Au (°)
S	2,41	1,80	105,3°
Se	2,51	1,97	104,5°
Te	2,65	2,17	102,7°

Tabela 7: Parâmetros dos NCs rígidos com 15 átomos de ouro e adsorções forçadas.

X	X–Au (média, Å)	X–	C–X	C–X–Au (média, °)	C–X–
S	2,49	2,03	1,83	113,9°	119,8°
Se	2,61	2,17	1,99	112,1°	116,8°
Te	2,74	2,33	2,19	109,6°	113,2°

Tabela 8: Parâmetros dos NCs rígidos com 19 átomos de ouro e adsorções forçadas.

X	X–Au (média, Å)	X–	C–X	C–X–    (°)
S	2,63	2,04	1,85	129,8°
Se	2,75	2,19	2,01	120,5°
Te	2,86	2,33	2,21	114,0°

Tabela 9: Parâmetros dos NCs rígidos com 22 átomos de ouro e adsorções forçadas.

X	X–Au (média, Å)	X–	C–X	C–X–    (°)
S	2,60	2,00	1,85	125,2°
Se	2,73	2,16	2,01	118,4°
Te	2,86	2,32	2,21	113,4°

Assim como para os NCs relaxados, observa-se um alongamento da ligação ouro-calcogênio com o raio atômico do calcogênio: Au–S fica entre 2,41 e 2,63 Å, Au–Se entre 2,51 e 2,75 Å e Au–Te entre 2,65 e 2,86 Å. Seguindo a mesma lógica, quanto maior for o calcogênio, mais longe o mesmo situa-se da superfície metálica, e mais longa é a distância carbono-calcogênio. Além disso, as distâncias ouro-calcogênio aumentam com relação ao tipo de adsorção na seguinte ordem: topo (10 átomos de ouro), ponte (15), *three-fold hollow* FCC (22) e *three-fold hollow* HCP (19). Já a ordem de crescimento dos ângulos plano-calcogênio-carbono crescem na mesma ordem das ligações ouro-calcogênio, uma vez que, ao se distanciar da superfície, o calcogênio dá mais espaço para o grupo ao qual está ligado.

Os modelos com adsorção *three-fold hollow* FCC mostraram distâncias plano-calcogênio ligeiramente menores do que os com adsorção *three-fold hollow* HCP, indicando uma provável interação atrativa entre o calcogênio e o átomo de ouro do interstício FCC, que situa-se na camada imediatamente abaixo da camada de coordenação, arranjo este que é semelhante ao desempenhado pelo átomo central na estrutura do icosaedro experimental.

Em comparação com as estruturas livres, observa-se um claro aumento das distâncias de ligação com relação a todos os modelos estudados, da ordem de 0,1 Å para as estruturas com 10 átomos de ouro e o dobro disto para as com 19 átomos de ouro. Isto indica que as interações são mais significativas nas estruturas relaxadas do que nas com adsorções forçadas, como era de se esperar.

A Tabela 10 mostra os resultados da análise de EDA-NOCV para os modelos rígidos com adsorção forçada e sem elétrons desemparelhados, nos quais as interações entre os ligantes e o *nanocluster* de ouro foram avaliadas, além das cargas sobre cada fragmento do sistema.

Observam-se as mesmas ordens para  $\Delta E^{\text{int}}$  que no caso dos NCs irrestritos apresentados na Seção 5.2, exceto para o caso de 19 átomos de ouro, aonde o telúrio gera uma estabilização da ordem de 14 vezes maior do que o enxofre, sendo a maior contribuição para isto a interação orbital, aproximadamente 3,6 vezes maior em magnitude do que para o enxofre. Em valores absolutos, as contribuições eletrostáticas para os com 15 átomos de ouro seguem a ordem  $Te > S > Se$ , enquanto para os com 19,  $Te > Se > S$ . Já as contribuições orbitais são, em magnitude, das ordens  $S > Te > Se$  e  $Te \gg S > Se$  para 15 e 19 átomos de ouro, respectivamente. A importância da interação orbital para o modelo com 19 átomos de ouro e  $TeCH_3$  é em torno de 20% maior do que no caso do  $SCH_3$ .

As cargas sobre cada fragmento mostraram-se fortemente dependentes do calcogênio. Os calcogenetos apresentaram cargas levemente positivas, exceto para a estrutura com 19 átomos de ouro e  $TeCH_3$ , cujo ligante apresentou carga negativa e *cluster* positivamente carregado ( $q_{NC} = 0,0116$ ).

#### 5.4 CLUSTERS RÍGIDOS COM LIGANTES LIVRES

As estruturas com adsorções forçadas foram relaxadas, retirando-se as restrições anteriormente impostas sobre os ligantes mas mantendo-se as impostas sobre os átomos de

Tabela 10: EDA-NOCV para os NCs rígidos com adsorções forçadas, com energias em kcal·mol<sup>-1</sup>.

	S		Se		Te	
	15	19	15	19	15	19
$\Delta E^{\text{int}}$	-48,15	-24,57	-46,12	-23,82	-47,68	-361,52
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	278,92	231,12	267,67	230,95	292,50	286,68
$\Delta E^{\text{ele}}$	-161,13 (49,26% <sup>a</sup> )	-132,90 (51,97%)	-159,70 (50,89%)	-142,67 (55,99%)	-180,49 (53,05%)	-205,18 (31,65%)
$\Delta E^{\text{orb}}$	-165,93 (50,73%)	-122,79 (48,02%)	-154,09 (49,10%)	-112,11 (44,00%)	-159,69 (46,94%)	-443,01 (68,34%)
$q_{\text{NC}}$ <sup>b</sup>	-0,0476	-0,0434	-0,0886	-0,0821	-0,1475	0,0116
$q_{\text{L}}$	0,0477	0,0434	0,0887	0,0821	0,1474	-0,0116

<sup>a</sup> Contribuições dadas em porcentagem com relação à soma estabilizante  $\Delta E^{\text{ele}} + \Delta E^{\text{orb}}$ .

<sup>b</sup> Cargas parciais de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977).

ouro. As estruturas pertinentes estão nas Figuras 14, 15 e 16 para enxofre, selênio e telúrio, respectivamente. Parâmetros geométricos podem ser encontrados nas Tabelas 11, 12 e 13.

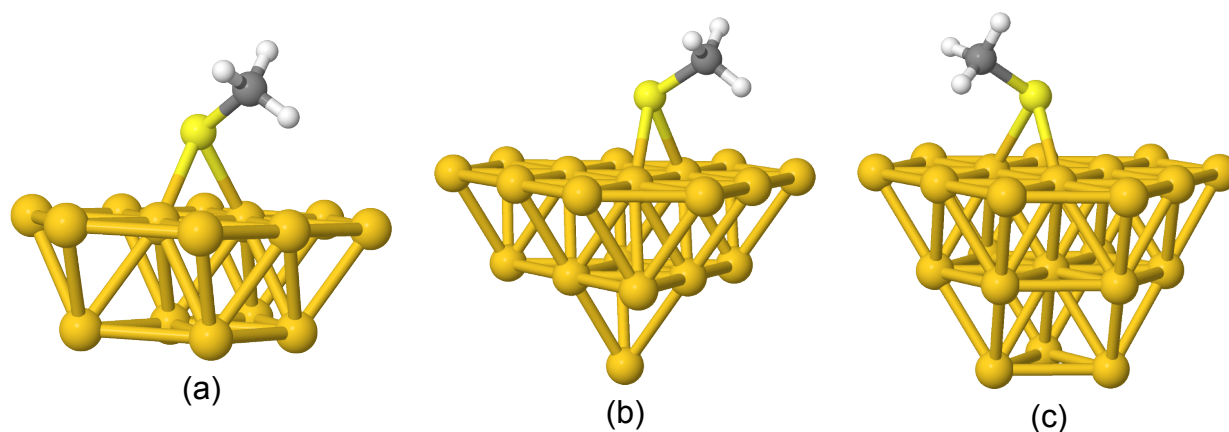


Figura 14: *Clusters* rígidos contendo SCH<sub>3</sub> adsorvido relaxado: (a) sobre cluster com 15 átomos de ouro; (b) sobre cluster com 19 átomos de ouro; (c) sobre cluster com 22 átomos de ouro.

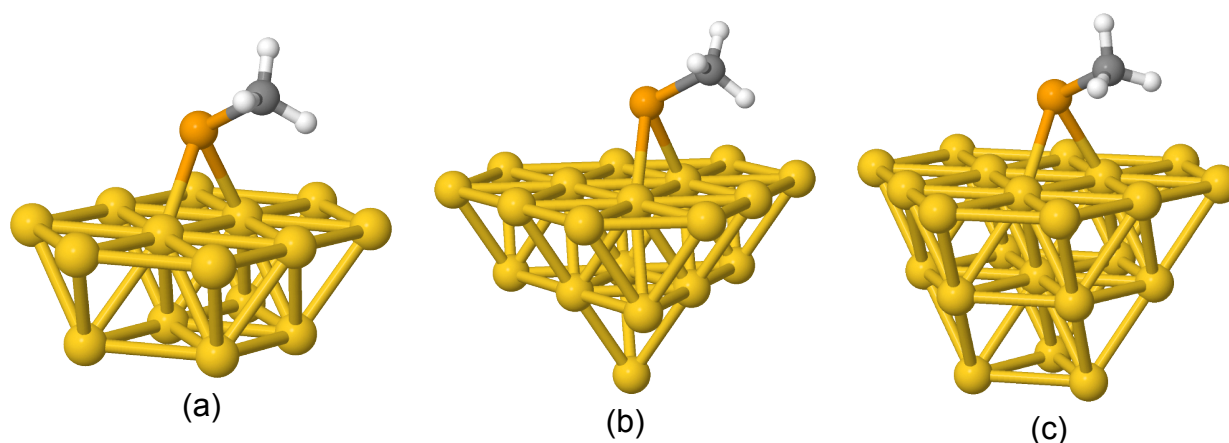


Figura 15: *Clusters* rígidos contendo SeCH<sub>3</sub> adsorvido relaxado: (a) sobre cluster com 15 átomos de ouro; (b) sobre cluster com 19 átomos de ouro; (c) sobre cluster com 22 átomos de ouro.

Tabela 11: Parâmetros dos NCs rígidos com 15 átomos de ouro e ligantes livres.

X	X–Au (média, Å)	C–X	C–X–Au (média, °)	Diedro Au–X–Au–
S	2,48	1,84	111,55°	68,2°
Se	2,60	2,00	109,10°	67,5°
Te	2,73	2,19	106,55°	66,8°

As estruturas com 10 átomos de ouro, por serem muito pequenas para comportar os ligantes sobre si, tiveram os mesmos migrados para a borda e portanto não são apresentadas neste trabalho. As outras, no entanto, mostram-se capazes de modelar de maneira adequada o comportamento da superfície auto-montada de baixa densidade no ouro quando

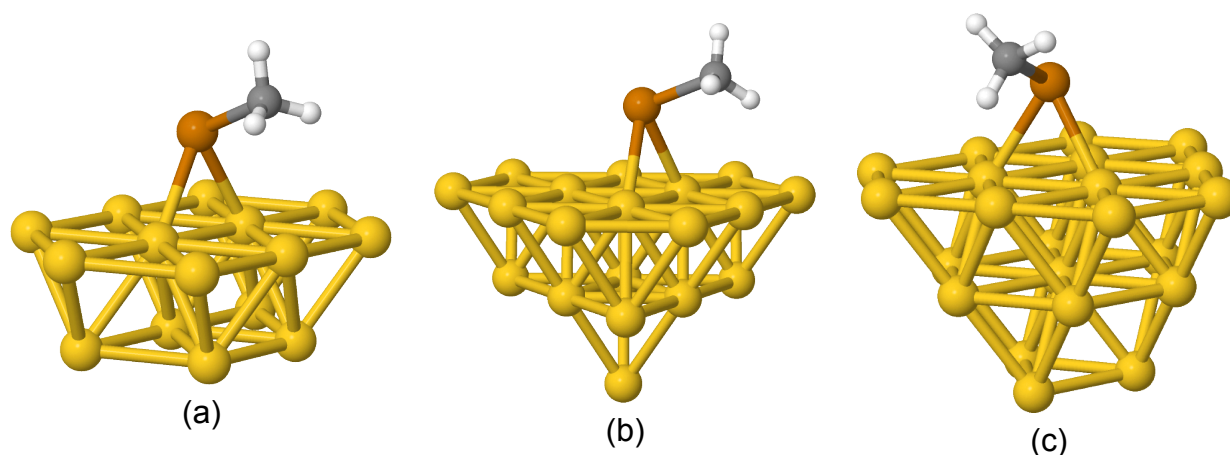


Figura 16: *Clusters* rígidos contendo  $\text{TeCH}_3$  adsorvido relaxado: (a) sobre cluster com 15 átomos de ouro; (b) sobre cluster com 19 átomos de ouro; (c) sobre cluster com 22 átomos de ouro.

Tabela 12: Parâmetros dos NCs rígidos com 19 átomos de ouro e ligantes livres.

X	X–Au (média, Å)	C–X	Diedro Au–X–Au–    (°)
S	2,54	1,83	68,2°
Se	2,67	1,99	67,6°
Te	2,79	2,19	67,5°

Tabela 13: Parâmetros dos NCs rígidos com 22 átomos de ouro e ligantes livres.

X	X–Au (média, Å)	C–X	Diedro Au–X–Au–    (°)
S	2,50	1,84	68,9°
Se	2,63	1,99	67,9°
Te	2,77	2,20	68,1°

não ocorre reconstrução da superfície, tendo em vista que reproduzem a adsorção em ponte como mais estável (FERTITTA; VOLOSHINA; PAULUS, 2014).

As estruturas com 15 átomos de ouro com ligantes relaxados (Tabela 11) ou com adsorção forçada em ponte (Tabela 7) concordam em distâncias de ligação ouro-calcogênio, o que indica um efeito do tipo de adsorção. Já as outras modalidades de adsorção forçada apresentam um encurtamento da ordem de 0,1 Å quando seus ligantes são relaxados, indicando uma interação mais significativa com o NC. As ligações ouro-calcogênio crescem na ordem  $15 < 22 < 19$  e de acordo com os raios atômicos do calcogênio, ficando entre 2,48 e 2,54 Å para S, 2,60 e 2,67 Å para Se e 2,73 e 2,79 Å para Te. Ainda assim, estas distâncias de ligação são maiores das que as encontradas para as estruturas de ouro totalmente otimizadas. Os ângulos de diedro ouro-calcogênio-ouro-superfície são todos próximos de 67°–69°, não apresentando diferenças significativas. As distâncias X–C também não parecem ser afetadas pelo ambiente químico dos calcogênios destes casos.

A Tabela 14 mostra os resultados da análise de EDA-NOCV para os modelos rígidos com ligantes livres e sem elétrons desemparelhados, nos quais as interações entre os ligantes e o *nanocluster* de ouro foram avaliadas. Na mesma tabela são apresentadas também

as cargas de cada fragmento.

As ordens de estabilidade para este caso são basicamente as mesmas para quando os ligantes foram forçados em adsorções específicas. Para os NCs com 19 átomos, a estabilidade causada pelo telúrio é da ordem de 8 vezes maior do que a com enxofre.

Em comparação com as estruturas de adsorção forçada, observa-se um aumento da energia de interação em todos os casos, mas mais acentuada para as estruturas com 19 átomos de ouro. Nesta estrutura com  $\text{TeCH}_3$ , tanto a contribuição orbital quanto a eletrostática diminuem.

As cargas de Hirshfeld indicam neste caso uma dependência não só do calcogênio, como é o caso das adsorções forçadas, mas do tamanho do modelo, havendo as estruturas com 19 átomos de ouro maior separação de cargas. A única exceção à esta regra é novamente a estrutura com  $\text{TeCH}_3$ , aonde a estrutura com 19 átomos de ouro apresenta menor carga sobre o ligante do que a com 15. Isto pode ser atribuído à maior contribuição orbital para este caso.

Tabela 14: EDA-NOCV para os NCs rígidos com ligantes livres, com energias em kcal·mol<sup>-1</sup>.

	S		Se		Te	
	15	19	15	19	15	19
$\Delta E^{\text{int}}$	-48,79	-29,24	-46,52	-27,76	-47,75	-238,96
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	283,55	243,46	282,41	232,90	287,78	263,77
$\Delta E^{\text{ele}}$	-163,34 (49,14% <sup>a</sup> )	-146,61 (53,76%)	-173,24 (52,66%)	-146,40 (56,16%)	-172,18 (51,31%)	-181,27 (36,05%)
$\Delta E^{\text{orb}}$	-168,99 (50,85%)	-126,09 (46,23%)	-155,69 (47,33%)	-114,27 (43,83%)	-163,34 (48,68%)	-321,46 (63,94%)
$q_{\text{NC}}$ <sup>b</sup>	-0,0478	-0,0578	-0,0790	-0,0957	-0,1619	-0,1147
$q_{\text{L}}$	0,0478	0,0578	0,0790	0,0957	0,1619	0,1148

<sup>a</sup> Contribuições dadas em porcentagem com relação à soma estabilizante  $\Delta E^{\text{ele}} + \Delta E^{\text{orb}}$ .

<sup>b</sup> Cargas parciais de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977).

## 6 CONCLUSÕES

As estruturas sem ligantes seguiram certos padrões de estabilidade. As otimizadas com 8, 10 e 18 átomos de ouro mostraram-se bastante estáveis, fato evidenciado por suas diferenças de energia HOMO-LUMO (Figura 6 (a)). Já a com 15 átomos de ouro mostrou pequena diferença HOMO-LUMO, mas com grande Energia de Ligação por Átomo (Figura 6 (b)). As estruturas com 10 e 15 átomos de ouro não possuem números mágicos de elétrons e portanto suas estabilidades não podem ser explicadas por esta teoria.

As estruturas relaxadas com ligantes adsorvidos foram otimizadas com sucesso, fato verificado pela análise das frequências vibracionais, exceto para as estruturas contendo 22 átomos, nas quais as frequências vibracionais imaginárias permaneceram em pequenas magnitudes. Quase todas as estruturas relaxadas apresentaram calcogenetos interagindo com dois átomos de ouro da superfície do NC — similar ao tipo de adsorção em ponte na face (1 1 1) do ouro. A única exceção foi o modelo de 10 átomos de ouro adsorvido com  $\text{SeCH}_3$  (Figura 8 (a)), que apresentou interação com um único átomo de ouro — similar à adsorção em topo da face (1 1 1). Tendo em vista que os resultados experimentais apontam maior estabilidade para a adsorção ponte, isto pode ser indício de o modelo com 10 átomos de ouro seja pequeno demais.

A interação dos ligantes com os NCs se mostram mais fortes para as estruturas com 15 átomos quando comparadas com as de 19 átomos, como mostram as distâncias de ligação e as energias de interação. As únicas excessões foram os casos de adsorção de  $\text{TeCH}_3$  sobre os modelos com 15 e 19 átomos da face (1 1 1) do ouro. Embora a partir da análise de decomposição de energia os modelos de NCs tenham sido observados mais estáveis com o ligante tiolato de metila, o modelo com 19 átomos de ouro para a face (1 1 1) se mostra mais estável adsorvido com  $\text{TeCH}_3$ .

Observa-se uma tendência nas estruturas convergidas dos NCs relaxados com 19 e 22 átomos de ouro de se assemelharem à estrutura do icosaedro encontrado na estrutura  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]^-$ . Isto é um indício de que estas estruturas têm tamanho suficiente para reproduzir este fenômeno. Neste sentido, o modelo com 19 átomos de ouro mostra-se promissor para futuras investigações, uma vez que é o menor dos abordados neste trabalho a apresentar átomo central como relatado experimentalmente.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOLA, J. et al. On the structure of thiolate-protected Au<sub>25</sub>. **J. Am. Chem. Soc.** V. 130, n. 12, p. 3756–7, mar. 2008.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, set. 1988.
- BRUST, M. et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. en. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** N. 7, p. 801, jan. 1994.
- BRYANT, M. A.; PEMBERTON, J. E. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver. **J. Am. Chem. Soc.** V. 113, n. 22, p. 8284–8293, out. 1991.
- BULUSU, S. et al. Evidence of hollow golden cages. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** V. 103, n. 22, p. 8326–30, maio 2006.
- CANO, I. et al. Air-stable gold nanoparticles ligated by secondary phosphine oxides for the chemoselective hydrogenation of aldehydes: crucial role of the ligand. **J. Am. Chem. Soc.** V. 136, n. 6, p. 2520–8, fev. 2014.
- CUSTODIO, R. et al. Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 159–170, fev. 2002.
- DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. en. **Chem. Rev.** V. 104, n. 1, p. 293–346, jan. 2004.
- EVANS, H. T. Crystal Structure of Low Chalcocite. en. **Nature**, v. 232, n. 29, p. 69–70, jul. 1971.
- FABIANO, E.; CONSTANTIN, L. A.; SALA, F. D. Exchange-correlation generalized gradient approximation for gold nanostructures. **J. Chem. Phys.** V. 134, n. 19, p. 194112, maio 2011.
- FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philos. Trans. R. Soc. London**, v. 147, p. 145–181, jan. 1857.
- FERTITTA, E.; VOLOSHINA, E.; PAULUS, B. Adsorption of multivalent alkylthiols on Au(111) surface: insights from DFT. **J. Comput. Chem.** V. 35, n. 3, p. 204–13, jan. 2014.
- FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **J. Microelectromechanical Syst.** V. 1, n. 1, p. 60–66, mar. 1959.
- GOTTSCHALCK, J.; HAMMER, B. A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111). **J. Chem. Phys.** V. 116, n. 2, p. 784, jan. 2002.
- GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.** V. 1, n. 2, p. 211–228, mar. 2011.
- GRIMME, S.; ANTONY, J. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **J. Chem. Phys.** V. 132, n. 15, p. 154104, abr. 2010.

- GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **J. Comput. Chem.** V. 32, n. 7, p. 1456–65, maio 2011.
- HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; LANDMAN, U. Bonding in Cu, Ag, and Au Clusters: Relativistic Effects, Trends, and Surprises. **Phys. Rev. Lett.** V. 89, n. 3, p. 033401, jun. 2002.
- HÄKKINEN, H.; YOON, B. et al. On the Electronic and Atomic Structures of Small Au<sub>N</sub> (N = 4 – 14) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, n. 32, p. 6168–6175, ago. 2003.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **J. Cheminform.** V. 4, n. 1, p. 17, jan. 2012.
- HEAVEN, M. W. et al. Crystal structure of the gold nanoparticle [N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>][Au<sub>25</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>18</sub><sup>-</sup>]. **J. Am. Chem. Soc.** V. 130, n. 12, p. 3754–5, mar. 2008.
- HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theor. Chim. Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.
- JADZINSKY, P. D. et al. Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 Å resolution. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 430–3, out. 2007.
- JIN, R. Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters. en. **Nanoscale**, v. 2, n. 3, p. 343–62, mar. 2010.
- KHEIN, A.; SINGH, D.; UMRIGAR, C. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 7, p. 4105–4109, fev. 1995.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.** V. 140, n. 4A, 1965.
- KOHN, W.; SHERRILL, C. D. Editorial: Reflections on fifty years of density functional theory. **J. Chem. Phys.** V. 140, n. 18, 18A201, maio 2014.
- LEGETT, G. *Nanolithography and Patterning Techniques in Microelectronics*. Elsevier, 2005, p. 238–266.
- LOVE, J. C. et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. **Chem. Rev.** V. 105, n. 4, p. 1103–69, abr. 2005.
- MACDONALD, M. A. et al. The Structure and Bonding of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> Nanoclusters from EXAFS: The Interplay of Metallic and Molecular Behavior. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 31, p. 15282–15287, ago. 2011.
- MAELAND, A.; FLANAGAN, T. B. Lattice Spacings of Gold-Palladium Alloys. en. **Can. J. Phys.** V. 42, n. 11, p. 2364–2366, nov. 1964.
- MEDEL, V. M. et al. Hund's rule in superatoms with transition metal impurities. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** V. 108, n. 25, p. 10062–6, jun. 2011.
- MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. **J. Chem. Theory Comput.** V. 5, n. 4, p. 962–975, abr. 2009.

- MURPHY, C. J. et al. One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures. **Inorg. Chem.** V. 45, n. 19, p. 7544–54, set. 2006.
- NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.** V. 2, n. 1, p. 73–78, jan. 2012.
- PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y. et al. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **J. Chem. Theory Comput.** V. 4, n. 6, p. 908–919, jun. 2008.
- PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. All-electron basis sets for heavy elements. **Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.** V. 4, n. 4, p. 363–374, jul. 2014.
- PAWLUK, T.; HIRATA, Y.; WANG, L. Studies of iridium nanoparticles using density functional theory calculations. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 44, p. 20817–23, nov. 2005.
- PEI, Y.; ZENG, X. C. Investigating the structural evolution of thiolate protected gold clusters from first-principles. en. **Nanoscale**, v. 4, n. 14, p. 4054–72, jul. 2012.
- PERDEW, J. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, jun. 1986.
- REDDY, V. Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications. en. **Synlett**, v. 2006, n. 11, p. 1791–1792, jul. 2006.
- REN, X. et al. Resolution-of-identity approach to Hartree-Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2, and GW with numeric atom-centered orbital basis functions, jan. 2012.
- SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **J. Chem. Phys.** V. 100, n. 8, p. 5829, abr. 1994.
- SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. en. **J. Comput. Aided. Mol. Des.** V. 14, n. 2, p. 123–134, fev. 2000.
- SCIENOMICS. *Density functional study of CO chemisorption on Ni(111) surface.* 2013.
- TAKEUCHI, N.; CHAN, C.; HO, K. Reconstruction of the (100) surfaces of Au and Ag. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 18, p. 14363–14370, jun. 1991.
- TEO, B. K.; SHI, X.; ZHANG, H. Pure gold cluster of 1:9:9:1:9:9:1 layered structure: a novel 39-metal-atom cluster  $[(\text{Ph}_3\text{P})_{14}\text{Au}_{39}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$  with an interstitial gold atom in a hexagonal antiprismatic cage. **J. Am. Chem. Soc.** V. 114, n. 7, p. 2743–2745, mar. 1992.
- TSUNOYAMA, H. et al. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water. **J. Am. Chem. Soc.** V. 127, n. 26, p. 9374–5, jul. 2005.
- VELDE, G. te et al. Chemistry with ADF. **J. Comput. Chem.** V. 22, n. 9, p. 931–967, jul. 2001.
- WALTER, M. et al. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** V. 105, n. 27, p. 9157–62, jul. 2008.

WARMADA, I. W.; LEHMANN, B.; SIMANDJUNTAK, M. Polymetallic Sulfides and Sulfosalts of the Pongkor Epithermal Gold-Silver Deposit, West Java, Indonesia. **Can. Mineral.** V. 41, n. 1, p. 185–200, fev. 2003.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. en. **Phys. Chem. Chem. Phys.** V. 7, n. 18, p. 3297–305, set. 2005.

YAMAZOE, S.; KOYASU, K.; TSUKUDA, T. Nonscalable oxidation catalysis of gold clusters. **Acc. Chem. Res.** V. 47, n. 3, p. 816–24, mar. 2014.

YOKOTA, K. et al. Molecule-electrode bonding design for high single-molecule conductance. **J. Am. Chem. Soc.** V. 132, n. 49, p. 17364–5, dez. 2010.

ZHU, M. et al. Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au<sub>25</sub> cluster and optical properties. **J. Am. Chem. Soc.** V. 130, n. 18, p. 5883–5, maio 2008.