



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Edna da Silva Machado Rodrigues

**ESTUDO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCLOUDERS DE
OURO**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Edna da Silva Machado Rodrigues

**ESTUDO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCLOUDERS DE
OURO**

Tese de Doutorado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe.

Orientador: Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior

Coorientadora: Profa. Dra. Viviane Costa Felicíssimo

***Study of Density Functional Theory (DFT) in the Structural and
Optical Properties of Gold Nanoclusters***

*Thesis exam presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
Ph.D. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R696e Rodrigues, Edna da Silva Machado
Estudo da teoria do funcional da densidade (DFT) nas propriedades estruturais e ópticas de nanoclusters de ouro / Edna da Silva Machado Rodrigues ; orientador Nivan Bezerra da Costa Júnior - São Cristóvão, 2019.
121 f. : il.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Densidade funcional. 3. Ions complexos – Propriedades elétricas. 4. Ions complexos – Propriedades ópticas. 5. Solventes. I. Costa Júnior, Nivan Bezerra da orient. II. Título.

CDU 546.9



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de EDNA DA SILVA MACHADO RODRIGUES apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 31/05/2019.

Prof. Dr. Nivaly Bezerra da Costa Jr.
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Iara de Fátima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. José Diógo de Lisboa Dutra
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
Departamento de Física - UFS

Prof.ª Dr.ª Kátia Júlia de Almeida - UFLA

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Maio, 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e pelas bênçãos concedidas.

À minha família, em especial a minha irmã Edilma e aos meus pais, que tanto me admira e transmite confiança na busca de meus sonhos e objetivos.

À minha coorientadora (orientadora) Profa. Dra. Viviane Costa Felicíssimo pela orientação fundamental deste trabalho, amizade, paciência e pela confiança depositada em mim. Com a senhora aprendi muito, desde química, inglês a ensinamentos da vida. A senhora é show!!!!

Agradeço ao meu orientador o Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior, pela orientação, ensinamentos, apoio e incentivo.

Ao meu esposo Nailton, pelo amor, carinho, paciência e por ter me ajudado tanto no desenvolvimento desta pesquisa e nos momentos de desespero. Muito obrigada e te amo!!

Agradeço a todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica: Iara Gimenez, Péricles, Valéria Barros, Anne Michele, Luiz Eduardo. Em especial agradeço a professora Iara por sua amizade, pelos momentos de descontrações, que foram muitos por sinal, e pela confiança depositada em mim. Obrigada por tudo, a senhora se tornou uma grande amiga para mim.

Aos amigos que fazem parte do laboratório Pople, em especial a Diogo Papers, Danylo, Jeanyne, Larissa e Marcus.

À minha amiga Vilma, que sempre esteve lado a lado comigo, tanto nas disciplinas cursadas, nos grupos de estudos ou nos momentos de descontração. Você é mais que uma amiga é uma irmã para mim.

Aos meus demais amigos: Givanilton, Adilson, Sanny, Camila, Thatiana e tantos outros malacabados que sempre estiveram comigo. Obrigada a todos!!!!

Agradeço também a Dona Edinalva por todo carinho e amor que ela transmitiu a mim. Seu abraço me fortaleceu muito, obrigada!

Ao Laboratório de Computação de Alto Desempenho (LCAD) da UFS pela disponibilidade dos recursos computacionais.

Aos recursos computacionais do laboratório Pople da UFS.

Ao CNPq, CAPES, FAPITEC pelo apoio financeiro.

“A felicidade não é viver sem problemas é vencer os obstáculos e transformar tristeza em aprendizado e sabedoria.”

RESUMO

Cálculos da teoria do funcional de densidade (do inglês, *Density Functional Theory* – DFT) e sua abordagem dependente do tempo (TDDFT) foram realizados para investigar a influência de diferentes ligantes nas propriedades estruturais e ópticas dos *clusters* de ouro Au_{13} e Au_{13}^{3+} . Inicialmente foi investigado, por meio das curvas de energia potencial, o sítio de coordenação mais favorável de diferentes ligantes (NH_3 , PH_3 , SCH_3 e SeCH_3) no *cluster* de Au_{13} . Os resultados mostram que o ligante aminado e o fosfinado se coordenam preferencialmente ao sítio *on top*, enquanto que, para os demais ligantes, a coordenação ao sítio da face (111) se mostra energeticamente mais favorável. Em seguida, foi estudada a influência dos ligantes sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do *cluster* de Au_{13}L , sendo $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SCH_3 , SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH e SeCH_3 . A análise dos resultados da estabilidade eletrônica revelou que os *clusters* de $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ e $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$ são os mais estáveis dentre àqueles que pertencem ao grupo dos tiolados ou selenolados e ao grupo dos aminados e fosfinados, respectivamente. Posteriormente, foi avaliada a influência dos ligantes sobre os espectros de absorção do Au_{13}L , onde o principal efeito está na intensidade da banda de mais alta energia. Na segunda parte deste trabalho foi realizada uma análise estrutural do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, onde $\text{L} = \text{SCH}_3$, SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$. Cálculos de energia de ligação indicam que o Au_{13} é mais estabilizado pelo ligante de acordo com a sequência: $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 > \text{SCH}_2\text{OCH}_3 > \text{SeCH}_3 > \text{SCH}_3$. A análise dos orbitais naturais de ligação (do inglês, *Natural Bond Orbitals* – NBO) mostra que a doação eletrônica mais forte ocorre dos orbitais não ligantes sobre os átomos de enxofre ou selênio para os orbitais antiligantes σ^* (Au-S) e σ^* (Au-Se), respectivamente. Além disso, ela permitiu entender a origem da maior estabilidade do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$. Os espectros ópticos de absorção do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ foram calculados em fase gasosa e sob o efeito de solventes. O espectro de absorção do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ mostra um perfil espectral que difere dos demais *clusters* em fase gasosa e o mesmo é fortemente afetado pelo efeito do solvente.

Palavras-chave: *Clusters* de ouro, DFT, propriedade eletrônica, espectros ópticos, efeito do ligante, efeito do solvente.

ABSTRACT

Density Functional Theory (DFT) calculations and its time dependent approach (TDDFT) have been performed to investigate the ligand effect on the structural and optical properties of the Au_{13} and Au_{13}^{3+} clusters. In the first part of this work, it has been investigated through the analysis of the potential energy curves, the most favorable coordination site of the NH_3 , PH_3 , SCH_3 and SeCH_3 ligands on the Au_{13} cluster. The results show that the NH_3 and PH_3 ligands bind preferentially on top site, while for the other ligands the coordination to the (111) site is energetically more favorable. In addition, it was studied the ligand influence on the structural, electronic and optical properties of the Au_{13}L , where $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SCH_3 , SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH and SeCH_3 . The analysis of the electronic stabilities reveals that the $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ and $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$ are the most stable among the other clusters of the thiolate or selenolate and of the phosphine or amine-ligated groups, respectively. The ligand effect on the optical absorption spectra of Au_{13}L is relatively small, in which the main change is observed in the intensity of the highest energy peak. In the second part of this work, it has been developed a systematic structural analysis of $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, where $\text{L} = \text{SCH}_3$, SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, to exam the influence of different ligands. Binding energy calculations indicate that the gold core is more stabilized by the ligand in the following sequence $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 > \text{SCH}_2\text{OCH}_3 > \text{SeCH}_3 > \text{SCH}_3$. Natural Bond Analysis (NBO) shows that the strongest electron donation occurs from a lone pair orbital on the sulfur and selenium atoms to the antibonding acceptor σ^* (Au-S) and σ^* (Au-Se), respectively. TDDFT calculations have been performed to simulate the optical absorption spectra of $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ in gas phase and under the effect of solvents with different polarities. The absorption spectrum of $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ shows a spectral profile that differs considerably from the others in gas phase and which is strongly affected by solvent.

Keywords: Gold clusters, DFT, electronic property, optical spectra, ligand effect, solvent effect

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Classificação dos nanomateriais segundo Siegel	19
Figura 1.2. Exemplos de nanomateriais nas diversas dimensionalidades. a) 0D, b) 1D, c) 2D e d) 3D	20
Figura 1.3. Contração relativística calculada para o orbital 6s.	22
Figura 1.4. Diagrama de níveis de energia relativísticos e não-relativísticos para os orbitais 5d, 6s e 6p dos elementos do sexto período.	23
Figura 1.5. Energias dos orbitais de valência de moléculas diatômicos AgH e AuH considerando os efeitos relativísticos (R) e sem os efeitos relativísticos(NR).	24
Figura 1.6. Construção de um cuboctaedro partindo de uma célula unitária c.f.c.	26
Figura 1.7. Transformação de uma estrutura cuboctaédrica para uma icosaédrica.	27
Figura 1.8. Diferentes estruturas cristalográficas partindo do <i>core</i> icosaédrico Au_{13} . (a) Porção da estrutura cristalográfica $[TOA+][Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}]^-$, em que os átomos de ouro são representados em verdes e os átomos de enxofre em vermelhos . (b) Estrutura cristalográfica do <i>cluster</i> catiônico $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$	27
Figura 1.9. Níveis de energia do átomo de Cl e do íon Cl^- , comparado com os níveis dos <i>clusters</i> de Al_{13} e Al_3^-	30
Figura 1.10. Metilbenzenotiol isoméricos para obtenção para síntese controlada de nanoclusters de $Au_n(SR)_m$	35
Figura 4.1. Diferentes sítios de coordenação do <i>cluster</i> de Au_{13} cuboctaédrico. Sítio <i>top</i> ocorre sobre um único átomo (ponto preto). Sítio <i>bridge</i> corresponde a uma ponte entre dois átomos (linha vermelha). Sítios <i>hollow</i> localizados em “buracos” formados por quatro e três átomos e ocorrem, respectivamente, nas faces (100) em azul e (111) em verde.	58

Figura 4.2. Interação do ligante SeCH_3 com o <i>cluster</i> de Au_{13} nos diferentes sítios de coordenação. (a) <i>on top</i> , b) <i>bridge</i> , c) sítio (111) e d) sítio (100).	58
Figura 4.3. Curvas de energia potencial para diferentes sistemas Au_{13}L , sendo $\text{L} = \text{NH}_3$, PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 . A distância $\text{Au}_c\text{-X}$ é representada em Angstrom, sendo $\text{X} = \text{N}$, P , S ou Se . As curvas em preto referem-se às interações localizadas no sítio <i>top</i> do Au_{13} cubocatédrico, em vermelho no sítio <i>bridge</i> , em verde e em azul os ligantes estão interagindo na face (111) e (100), respectivamente.	60
Figura 4.4. Estruturas otimizadas dos <i>clusters</i> de Au_{13}L , onde $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SCH_3 , SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH e SeCH_3	63
Figura 4.5. Superfícies de energia potencial para um sistema no estado neutro e o ionizado. Representação esquemática de VIP e VEA.	66
Figura 4.6. Variação do VIP, VEA, dureza química (η), potencial químico (μ) e energias dos orbitais de fronteira para os diferentes <i>clusters</i> de Au_{13}L . À esquerda são apresentados os valores de tais parâmetros para os <i>clusters</i> de camada aberta e à direita para os de camada fechada.	68
Figura 4.7.. Representação da redistribuição de carga NPA para o <i>cluster</i> de $\text{Au}_{13}\text{SCH}_3$	72
Figura 4.8 Espectros de absorção para os diferentes <i>clusters</i> de Au_{13}L . Os espectros em a) são para <i>clusters</i> de camada aberta e em b) para os de camada fechada..	74

Figura 4.9. Representação gráfica da contribuição dos orbitais atômicos das espécies atômicas para formação dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas dos diferentes clusters $\text{Au}_{13}\text{-L}$. Os orbitais atômicos do Au (6s, 6p e 5d) são combinados e representados na barras de coloração preta. As barras em azul representam a composição dos orbitais atômicos dos ligantes, enquanto que as barras em vermelho simbolizam a contribuição de outros orbitais atômicos (orbitais de “caroço”). 75

4.10. Orbitais moleculares de fronteira para os *clusters* de Au_{13} (O_h) e $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$ 77

Figura 4.11. Estruturas otimizadas do a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, c) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e d) $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ em fase gasosa. Cores dos átomos: amarelo: Au, rosa: S, verde: Se, laranja: C, vermelho: O, azul: N e branco: H. 82

Figura 4.12. Orbitais NBO associado com a análise de transferência de carga do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ 88

Figura 4.13. Espectro de absorção teórico com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais Kohn-Sham (KS) do a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e do b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ 90

Figura 4.14. Orbitais moleculares com suas respectivas energias e simetrias dos *clusters* a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, c) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e d) $[\text{Au}_{13}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$. A simetria dos orbitais é indicada no grupo pontual O_h para a) e b) e no grupo pontual D_{4h} para c) e d). Os orbitais KS *quasi*-degenerados na simetria D_{4h} são agrupados de acordo com a tabela de correlação do grupo O_h : $a_{2u} + e_u \rightarrow t_{1u}$, $b_{2g} + e_g \rightarrow t_{2g}$ e $b_{1g} + a_{1g} \rightarrow e_g$. Uma média das energias é indicada para os orbitais KS *quasi*-degenerados na simetria D_{4h} 93

Figura 4.15. Espectro de absorção teórico com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais Kohn-Sham (KS) do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ 95

Figura 4.16. Espectro de absorção teórico com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais Kohn-Sham (KS) do $[\text{Au}_{13}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$	97
Figura 4.17. Energia de ligação (em eV) do <i>cluster</i> $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ em fase gasosa sob efeito de diferentes solventes.	99
Figura 4.18. Espectros de absorção óptica em gás e sob efeito de diferentes solventes nos <i>clusters</i> a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, c) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e d) $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$	100
Figura 4.19. Representação esquemática da desestabilização progressiva dos orbitais moleculares sob influência do solvente, no sentido do gás para água nas transições eletrônicas: a) $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$ (banda <i>b</i>) e b) $\text{HOMO}-2 \rightarrow \text{LUMO}+1$ (banda <i>e</i>).	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Energia de ligação (em kcal mol ⁻¹) e distância de equilíbrio em Angstrom para os <i>clusters</i> Au ₁₃ L, sendo L = NH ₃ , PH ₃ , SCH ₃ e SeCH ₃ nos diferentes sítios de coordenação do Au ₁₃ (<i>O_h</i>).	61
Tabela 4.2. Parâmetros estruturais (comprimento de ligação, em Å) dos <i>clusters</i> de Au ₁₃ (<i>O_h</i>) e do Au ₁₃ L.	65
Tabela 4.3. Cargas Naturais (NPA) do <i>cluster</i> de Au ₁₃ (<i>O_h</i>) e Au ₁₃ L	71
Tabela 4.4. Parâmetros estruturais (comprimento de ligação (em Å) e ângulos de ligação (em graus)) dos <i>clusters</i> Au ₁₃ L ₈ ³⁺ e suas respectivas energias de ligação (em eV).	83
Tabela 4.5. Interações do tipo doador-aceitador dos orbitais naturais de ligação dos <i>clusters</i> Au ₁₃ L ₈ ³⁺ e suas respectivas energias de perturbação de segunda ordem (<i>E</i> (2)).	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Nm	Nanômetro
0D	Zero dimensão
1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
TM	Metais de transição, do inglês, <i>Transitions Metals</i>
c.f.c	Cúbica de face centrada
^t Bu	Terc-Butil
I_h	Icosaédrico
D_h	Decaédrico
O_h	Cubocatédrico ou Octaédrico
C_5	Eixo de simetria de ordem 5
C_3	Eixo de simetria de ordem 3
C_4	Eixo de simetria de ordem 4
Dppe	1,2-bis-difenilfosfinaetano
PPH ₃	Trifenilfosfina
Me	Metil (CH ₃)
SAMs	Monocamadas automontadas, do inglês, <i>Self-Assembled Monolayers</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade, do inglês, <i>Density Functional Theory</i>
TDDFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo, do inglês, <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
Ph	Fenil (C ₆ H ₅)
PW91	Perdew-Wang-1991
MBT	Metilbenzenotiol
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia, do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia, do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>

gap HOMO-LUMO	Separação de energia entre os orbitais HOMO e o LUMO
VIP	Potencial de ionização vertical, do inglês, <i>Vertical Ionization Potential</i>
VEA	Afinidade eletrônica vertical, do inglês, <i>Vertical Electron Affinity</i>
LDA	Aproximação da densidade local, do inglês, <i>Local Density Approximation</i>
LSDA	Aproximação da densidade local de spin, do inglês, <i>Local Spin Density Approximation</i>
GGA	Aproximação do gradiente generalizado, do inglês, <i>Gradient Generalized Approximation</i>
B3LYP	Becke-Lee-Yang-Parr
ECP	Potencial efetivo de caroço, do inglês, <i>Effective Core Potential</i>
LANL	Los Alamos National Laboratory
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory Double ζ (zeta)
HWHM	Meia largura a meia altura, do inglês, <i>Half Width at Half Maximum</i>
DMSA	Ácido 2,3-dimercaptosuccínico
C_{3v}	Grupo pontual C_{3v}
C_s	Grupo pontual C_s
C_1	Grupo pontual C_1
Au _c	Átomo de ouro central
Au _p	Átomos de ouro periférico
SOMO	Orbital molecular ocupado por um único elétron, do inglês, <i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
PMH	Princípio da dureza máxima, do inglês, <i>Principle of Maximum Hardness</i>
NPA	Análise da População Natural, do inglês, <i>Natural Population Analysis</i>
C-PCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
NBO	Orbitais naturais de ligação, do inglês, <i>Natural Bond</i>

Orbitals

D_{4h}	Grupo pontual D_{4h}
E_b	Energia de ligação, do inglês, <i>binding energy</i>
TBBT	4-terc-butilbenzenotiol
CT	Transferência de carga, do inglês, <i>Charge Transfer</i>
OM	Orbitais moleculares
AO	Orbitais atômicos
KS	Kohn-Sham
THF	Tetrahidrofurano (C_4H_8O)
DCM	Diclorometano (CH_2Cl_2)

Sumário

1 Introdução

1.1. Prólogo Geral do Tema da Tese	19
1.2. A Química do Ouro	22
1.3. Nanoclusters de Ouro	25
1.4. A Origem da Estabilidade – O Modelo Superatômico	28
1.5. A Natureza dos Ligantes nos Nanoclusters de Ouro	32
1.6. A Interferência dos Elétrons nas Propriedades dos <i>Clusters</i> de Au	36
1.7. <i>Clusters</i> Bimetálicos	37
1.8. Efeito do Solvente nas Propriedades de <i>Clusters</i> de Ouro	39

2 Teoria e Métodos Computacionais

2.1. Introdução	42
2.2. Método Hartree-Fock	43
2.3. Teoria do Funcional de Densidade	47
2.4. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo	49
2.5. Pseudopotenciais	50

3 Objetivos

3.1. Objetivo Geral	53
3.2. Objetivos Específicos	53

4 Resultados e Discussão

4.1. Investigação DFT/TDDFT sobre as propriedades estruturais e ópticas de <i>clusters</i> de Au ₁₃ L	55
4.1.1. Apresentação	55
4.1.2. Detalhes Computacionais	56
4.1.3. Resultados e Discussão	57
4.1.3.1. Sítio preferencial de ligação	57
4.1.3.2. Propriedades estruturais do estado fundamental (S ₀) ..	62
4.1.3.3. Estabilidade eletrônica	65

4.1.3.4. Transferência de Carga	70
4.1.3.5. Espectros de absorção	73
4.1.4. Conclusão	78
4.2. Efeito do ligante e do solvente nas propriedades estruturais e ópticas de clusters de $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$: Um estudo da Teoria do Funcional de Densidade	80
4.2.1. Apresentação	80
4.2.2. Detalhes Computacionais	81
4.2.3. Resultados e Discussão	82
4.2.3.1. Propriedades Estruturais – Estrutura e Estabilidade	82
4.2.3.2. Propriedades Estruturais – Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	85
4.2.3.3. Propriedades Ópticas – Efeito dos ligantes	89
4.2.3.4. Propriedade Estrutural – Efeito do Solvente	98
4.2.3.5. Propriedades Ópticas – Efeito do Solvente	99
4.2.4. Conclusão	102
5 Considerações Finais	105
6 Referências Bibliográficas	107

Capítulo 1:

Introdução

1.1. Prólogo Geral do Tema da Tese

Pesquisas relacionadas a nanociência vêm sendo intensificadas nas últimas décadas, devido a acentuada potencialidade em diferentes aplicações nos mais diversos campos do conhecimento. O crescente interesse por esta área refere-se às novas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais adquiridas pela redução de suas dimensões estruturais ao atingir escala nanométrica, mais especificamente de 1 a 100 nm, o que caracteriza os nanomateriais [1,2].

Os nanomateriais são definidos como materiais que apresentam em sua estrutura ao menos uma dimensão na escala nanométrica (10^{-9} m) e são classificados de acordo com sua dimensionalidade [1-4]. Para Siegel, estes materiais nanoestruturados são classificados em zero dimensão (0D), uma dimensão (1D), duas dimensões (2D) e três dimensões (3D), conforme apresentado na Figura 1.1 [5].

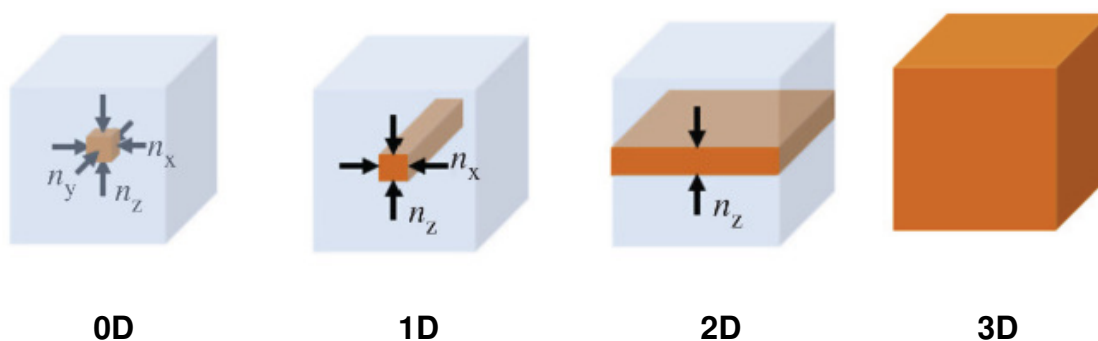


Figura 1.1. Classificação dos nanomateriais segundo Siegel.

Nanomateriais classificados como 0D apresentam nanodimensões em todas as três direções, estando presente esta característica principalmente em esferas, aglomerado atômico ou molecular (do inglês, *clusters*), pontos quânticos (do inglês, *quantum dots*) e nanopartículas, sendo esta última a representação mais comum deste tipo de nanomaterial. Na nanoescala 1D são incluídos os nanobastões, nanofios e os nanotubos, por exemplo, que apresentam uma dimensão fora da escala *nano*. Quando duas dimensões não estão confinadas à nanoescala, estes materiais são classificados como 2D, por

exemplo, as nanocamadas e os nanofilmes. Já para os materiais 3D, não classificados como nanomateriais, todas as dimensões estão fora da escala nanométrica, tendo como exemplo o material macroscópico *bulk* [3]. A Figura 1.2 mostra alguns exemplos de nanomateriais de acordo com a avaliação de Siegel.

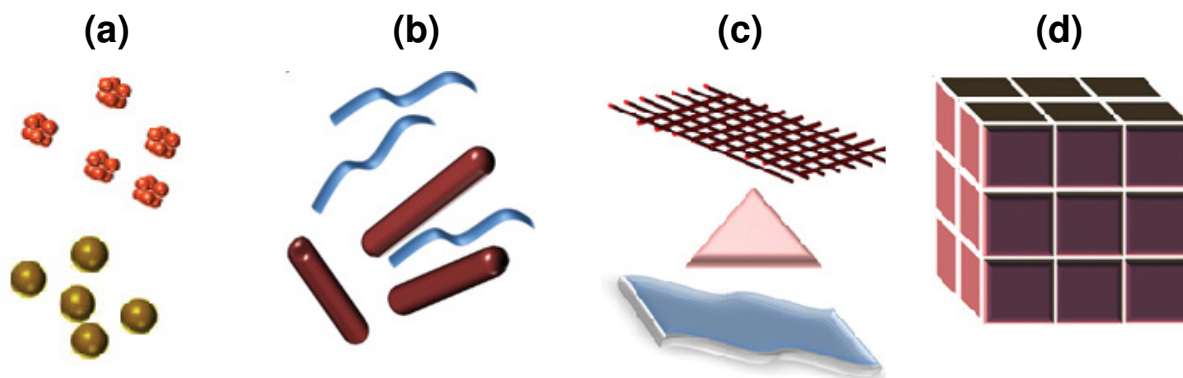


Figura 1.2. Exemplos de nanomateriais nas diversas dimensionalidades. **(a)** 0D *clusters* e esferas, **(b)** 1D nanofibras, fios e bastões, **(c)** 2D Filmes finos, camadas e superfícies e **(d)** 3D *Bulk*.

Os nanomateriais 0D, em especial os *clusters*, exercem um papel significativo na nanociência por serem considerados os “blocos de construção” dos nanomateriais. Estes ainda são definidos como aglomerados de átomos ou moléculas que apresentam dimensões inferiores a 2 nm e exibem propriedades físicas e químicas diferentes comparado a sua porção macroscópica, o *bulk*, em virtude do aumento da razão área-volume, das geometrias específicas e das estruturas eletrônicas dos *nanoclusters* [6-9].

Em consequência do aumento da proporção área-volume nos *clusters*, sua superfície é alterada, passando a adquirir características particulares apropriadas a diversas aplicações. Na catálise, por exemplo, quanto maior for a área superficial do catalisador mais intenso será o desempenho do nanocatalisador durante a reação [4]. Outras propriedades físicas como ponto de fusão, condutividade térmica e a variação na estrutura do *core*, também são afetadas pela mudança na proporção área-volume deste material.

Os *clusters* de forma geral ainda são classificados conforme as características da ligação estabelecida entre os átomos. Um dos mais

conhecidos é aquele onde a interação predominante entre os átomos é a do tipo de van der Waals, como é o caso dos agregados de $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ e $(\text{NH}_3)_n$ [9,10]. Além deste tipo de *clusters*, os *clusters* metálicos, e em particular os de metais de transição (do inglês, *transition metals* – *TM*), vêm realçando o contexto atual por apresentarem características diversificadas como a reatividade e o magnetismo [9].

Dos vários *TM clusters*, os nanoclusters de ouro, em especial, têm atraído bastante atenção da comunidade científica, uma vez que sua síntese é considerada simples e economicamente viável, além de apresentarem propriedades físico-químicas sensíveis à forma e ao tamanho do material [11,12]. Dentre estas propriedades destacam-se as propriedades ópticas, que especificamente, são aquelas mais suscetíveis a alteração do número de átomos. Por conta disso, Wu e colaboradores compararam a fluorescência dos nanoclusters $\text{Au}_n(\text{SR})_x$, sendo n o número de átomos de ouro ($n = 20, 24, 25, 28, 38, 44$ e 52), x o número de SR e R o tipo de ligante ($\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$) e constataram que a fluorescência não depende exclusivamente da quantidade de átomos de ouro presentes, mas também dos estabilizantes destes nanomateriais [13].

Ao longo deste capítulo serão abordados conceitos fundamentais para entendimento desta tese. Dentre eles, cabe ressaltar as singularidades do átomo de ouro, bem como a descrição de alguns dos principais fatores que interferem nas mais diversas propriedades dos nanoclusters de ouro.

1.2. A Química do Ouro

O ouro (Au) é classificado como um metal de transição do grupo 11 da tabela periódica com número atômico 79 e massa atômica 197 u.a., para o seu isótopo mais abundante. Sua configuração eletrônica de valência é $5d^{10}6s^1$ e se assemelha aos metais alcalinos por apresentarem um único elétron no orbital s mais externo [14].

As propriedades físico-químicas deste elemento são influenciadas pelos efeitos relativísticos [14-23]. Na química este efeito refere-se às altas velocidades dos elétrons que se movem próximo ao núcleo pesado, e em decorrência do aumento de massa, é observada uma estabilização energética, bem como uma contração radial de seus respectivos orbitais [23]. Em 1979, Pyykkö e Desclaux demonstraram que a contração radial r_R/r_{NR} , sendo r_R o raio relativístico e r_{NR} o raio não-relativístico, para o orbital $6s$ apresenta um mínimo local para os elementos do sexto período da tabela periódica, sendo mais acentuada para o átomo de ouro (Figura 1.3) [19]. Consequentemente, este efeito estabiliza o orbital $6s$, resultando em uma elevada afinidade eletrônica de 2,309 eV além de uma alta energia de ionização de 9,225 eV [14,17].

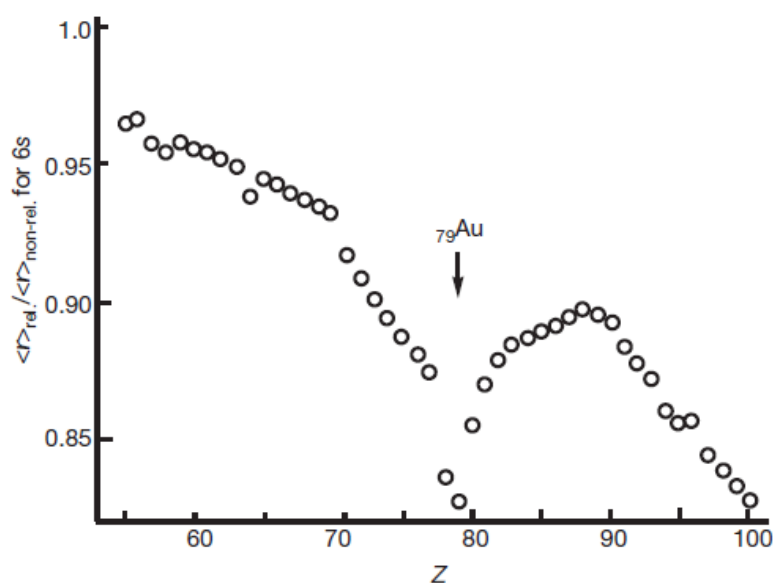


Figura 1.3. Contração relativística calculada para o orbital $6s$ [19].

A mudança na energia dos orbitais é outro fator provocado pelos efeitos relativísticos. Os orbitais do tipo s e p são estabilizados em energia quando estes efeitos são incluídos e uma quebra de degenerescência dos orbitais p é observada. Para os orbitais d observa-se um aumento em suas energias, além da quebra de degenerescência [21]. A Figura 1.4 retrata as mudanças nos orbitais atômicos $5d$, $6s$ e $6p$ para os elementos do sexto período da tabela periódica, incluindo o átomo de ouro.

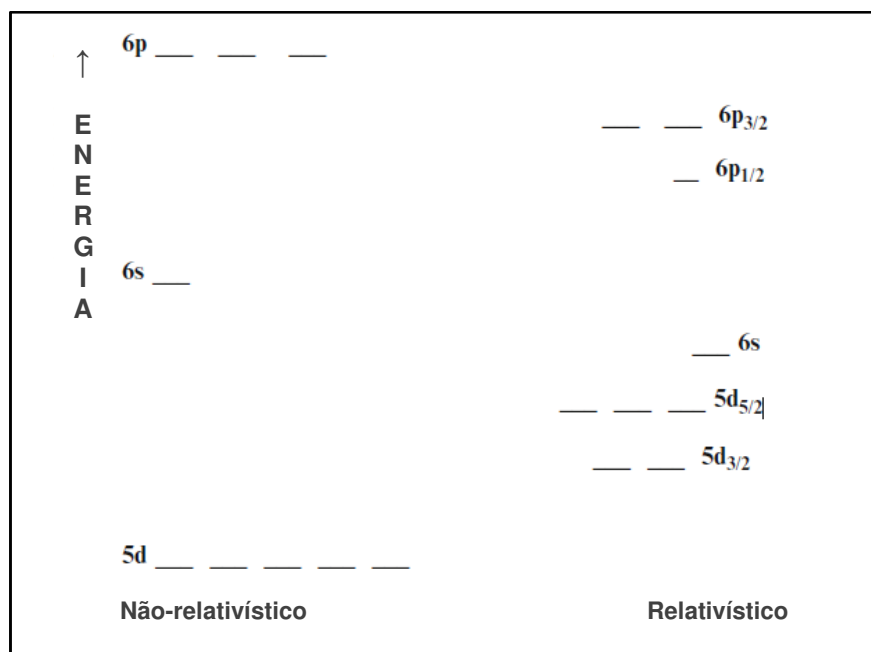


Figura 1.4. Diagrama de níveis de energia não-relativístico e relativístico para os orbitais $5d$, $6s$ e $6p$ dos elementos do sexto período [21].

Uma das observações experimentais mais explicadas pelo efeito relativístico refere-se à coloração do ouro [17]. Sua tonalidade amarela é decorrente da desestabilização dos orbitais $5d$, que provoca uma redução no *gap* de energia dos orbitais $s-d$, impulsionando uma intensa absorção na região próxima do azul (em torno de 2,4 eV), ocasionada pela excitação eletrônica do orbital $5d$ totalmente preenchido para o nível de Fermi. Devido à absorção nessa região, o ouro emite no amarelo [15,16]. Por outro lado, o seu vizinho, a prata (Ag), apresenta um *gap* de energia $s-d$ superior ao do átomo ouro, consequência do enfraquecimento do efeito relativístico, promovendo uma absorção superior a 3,5 eV [19]. A Figura 1.5 mostra esta discrepância na

energia $s-d$ de um sistema AuL com seu análogo AgL (sendo L=H), bem como a semelhança nas energias dos orbitais não-relativísticos.

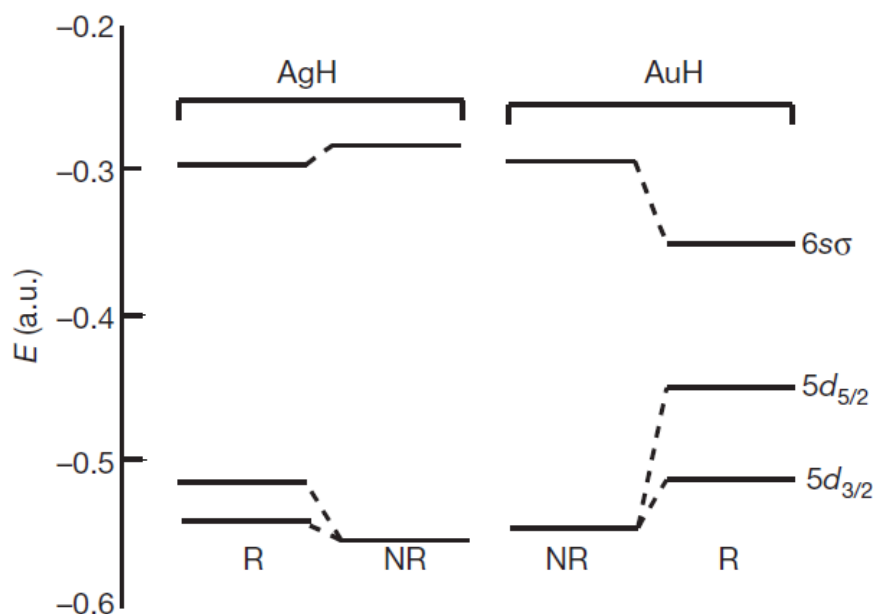


Figura 1.5. Energias dos orbitais de valência de moléculas diatômicas AgH e AuH considerando os efeitos relativísticos (R) e sem os efeitos relativísticos (NR) [17].

Dos resultados provocados pelo efeito relativístico do ouro outras características ainda são observadas. Uma delas refere-se à capacidade deste elemento em adquirir diversos estados de oxidação, assim como a particularidade em formar uma diversidade de *clusters*. Destas características, a primeira refere-se à estabilidade do ouro em formar compostos com diferentes estados de oxidação (0, +I, +III e +V), em consequência do decréscimo de energia dos orbitais 6s e $5d_{5/2}$ [22,23]. Quando se trata de *clusters* de ouro com estado de oxidação 0 poucos relatos ainda são observados, em particular estudos teóricos são os pioneiros [23]. Em relação a segunda característica apresentada, temos a facilidade do ouro em gerar diversos *clusters* dos mais variados tipos e formas, o que difere dos *clusters* de prata e cobre.

1.3. *Nanoclusters* de Ouro

Os *nanoclusters* de ouro exibem uma ampla variedade de propriedades físico-químicas sensíveis ao tamanho e ao seu arranjo estrutural [11, 12]. Em meados do século XIX, o cientista inglês Michael Faraday iniciou um estudo pioneiro e sistemático sobre a relação entre as propriedades ópticas e o tamanho das partículas de ouro, o qual mostrou que a coloração avermelhada exibida por uma solução coloidal de ouro é previamente preparada a partir de um sal de ouro (III), contendo partículas de 20 nm, aproximadamente [24]. Foi observado que o aumento no tamanho médio das partículas na suspensão coloidal provoca mudanças em sua coloração. Diante disso, uma análise estrutural detalhada destes nanomateriais ajuda-nos a entender o seu papel em reações catalíticas, em atividades ópticas e magnéticas, como também em outras aplicações [11].

A estrutura dos *nanoclusters* de ouro pode ser distinta do seu material de origem, o *bulk*, que apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (c.f.c). Os arranjos estruturais icosaédrico (I_h), decaédrico (D_{4h}) e cuboctaédrico (O_h) são os mais observados experimentalmente e teoricamente, sendo que os dois primeiros apresentam um eixo de simetria de maior ordem 5 (C_5) e por esta razão são categorizados como estruturas quasicristalinas, já as estruturas classificadas como cuboctaédricas não alteram nenhuma característica da estrutura c.f.c que lhes deu origem [25].

A Figura 1.6 mostra um esquema de obtenção de uma estrutura cuboctaédrica proposto por Chen e colaboradores [25]. A célula unitária exposta na Figura 1.6 A, possui 8 átomos em seus vértices e 1 átomo no centro de cada face, totalizando 14 átomos de ouro. De início a célula c.f.c é estendida por uma meia-célula (Figura 1.6 B), enquanto que a meia-célula da esquerda é removida, levando a uma estrutura com 13 átomos de ouro, como pode ser visto na Figura 1.6 C. Após as ligações Au-Au serem formadas para construção de uma estrutura Au_{13} , a estrutura cuboctaédrica é gerada, preservando as características da estrutura c.f.c (Figura 1.6 D). Além disso, o cuboctaedro é visto ao longo de um eixo de rotação de ordem 3 e 4 (C_3 e C_4), observado na sequência das Figuras 1.6D à 1.6F, e é caracterizado como um

fragmento da estrutura c.f.c com oito faces triangulares (111) e 6 quadráticas (100) [25].

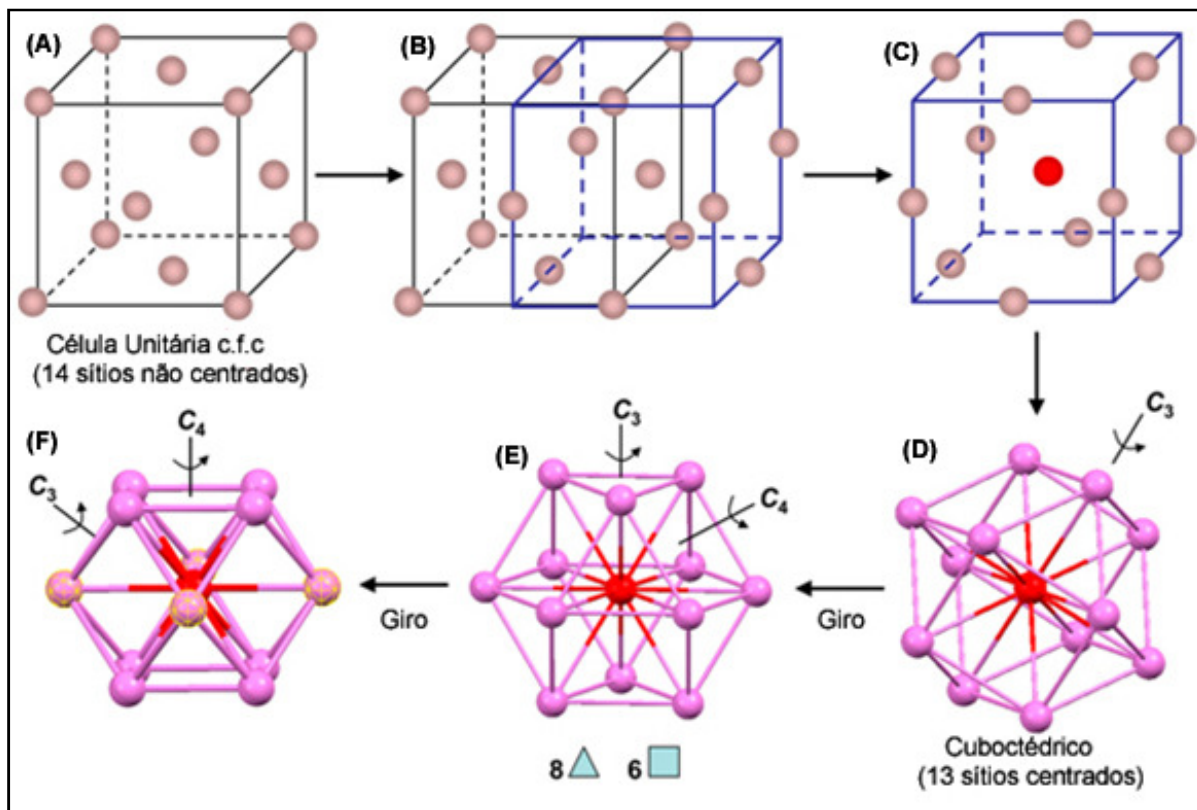


Figura 1.6. Construção de um cuboctaedro partindo de uma célula unitária c.f.c [25].

Os *clusters* metálicos icosaédricos, em destaque para o Au_{13} , apresentam em sua estrutura 12 vértices, 20 faces triangulares (111) e 30 arestas, além de uma área superficial inferior a estrutura cuboctaédrica que lhe deu origem. Nota-se que no *cluster* icosaédrico o átomo central permanece com 12 ligações radiais Au-Au, porém ao observar o número de ligações periféricas Au-Au um aumento é observado, de 24 para 30, quando comparado ao cubocatédrico, levando a um ganho em energia provocada pela formação de mais ligações e consequentemente a estrutura icosaédrica é estabilizada. É importante ressaltar que ambas as ligações, radiais e axiais, são de suma importância para estabilização da estrutura I_h , uma vez que tanto o volume quanto a área superficial são reduzidas se comparada a O_h . A Figura 1.7 mostra o esquema de obtenção de uma estrutura I_h partindo de uma O_h . [25, 26].

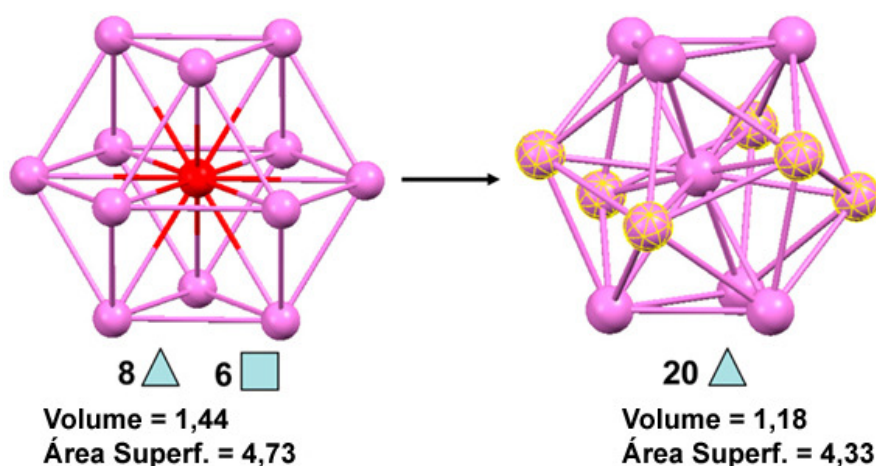


Figura 1.7. Transformação de uma estrutura cuboctaédrica para icosaédrica [25].

Os *nanoclusters* de Au_{13} icosaédricos são bastante estudados entre os nanoclusters metálicos, principalmente quando se trata de pesquisas envolvendo catálise [27]. Sua popularidade também é explicada pelo fato do componente icosaédrico estar presente em subunidades de *clusters* maiores, como é o caso do Au_{25} [28] e do Au_{38} [29]. Por outro lado, em estruturas de *clusters* menores, como por exemplo, no Au_9 e no Au_{11} são observados fragmentos do Au_{13} icosaedro [28-30]. As estruturas cristalográficas dos *clusters* com o *core* metálico de 25 e 9 átomos de ouro comprovam esta afirmativa, como pode ser visto na Figura 1.8.

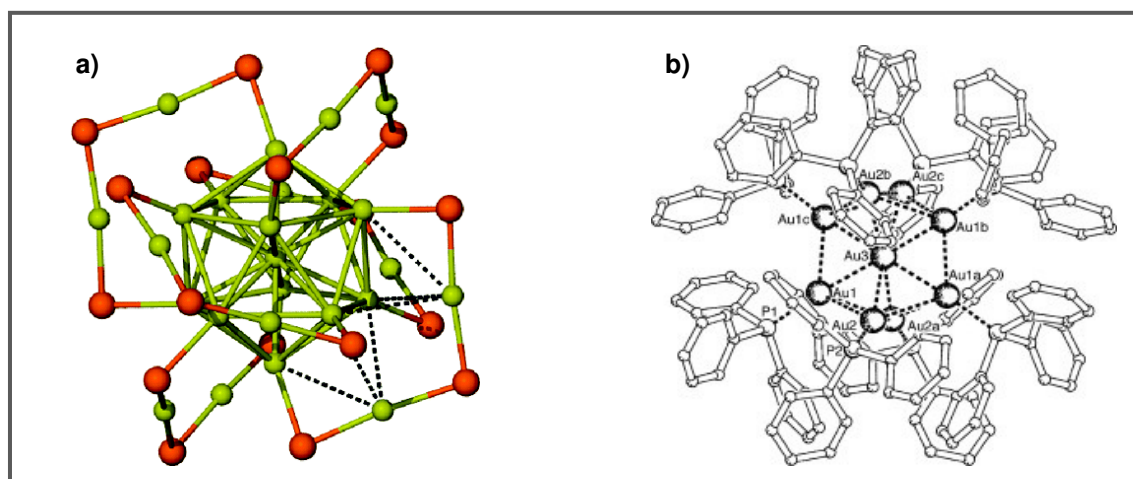


Figura 1.8. Diferentes estruturas cristalográficas partindo do *core* icosaédrico Au_{13} . (a) Porção da estrutura cristalográfica $[\text{TOA}^+][\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}^-]$, em que os átomos de ouro são representados em verdes e os átomos de enxofre em vermelhos [28]. (b) Estrutura cristalográfica do *cluster* catiônico $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ [30].

Outras formas geométricas de *clusters* de Au_{13} são estudadas por diversos pesquisadores, tais como as estruturas planares, as do tipo *flake* e as decaédricas [11,25,31]. Rahman e colaboradores estudaram por meio de cálculos DFT/PBE o efeito dos ligantes nas estruturas geométricas de diferentes isômeros estruturais do Au_{13} (planar, *flake*, cubocatédrico e icosaédrico). Dos resultados obtidos, os autores notaram que a estrutura do Au_{13} planar, sem a presença dos ligantes, foi a que adquiriu a maior estabilidade energética frente às demais: planar ($\Delta E=0$ eV), *flake* ($\Delta E=+0,38$ eV), cubocatédrica ($\Delta E=+1,83$ eV) e icosaédrica ($\Delta E=+2,98$ eV). Entretanto, eles também observaram que à medida que ligantes fosfinados (PH_3) eram adicionados ao *cluster*, $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{12}$, a estrutura planar ia perdendo sua estabilidade para a estrutura icosaédrica: planar ($\Delta E=+0,47$ eV), *flake* ($\Delta E=+0,09$ eV), cubocatédrica ($\Delta E=+0,32$ eV) e icosaédrica ($\Delta E=0$ eV) [31]. A estrutura quasicristalina decaédrica (D_{4h}), como reportado por Pundlik e colaboradores, é uma forma geométrica que existe somente em *clusters* nanométricos, como é o caso dos *clusters* de Au_{13} , que segundo os autores são mais estáveis em energia quando comparado aos *clusters* com geometria icosaédrica [11].

Além da forma estrutural exibida pelos *clusters*, a proteção (capeamento) destes nanomateriais também vêm sendo amplamente discutidos no cenário atual, por conta do aumento da estabilidade conferida ao *core* metálico e da vasta aplicação em nanotecnologia. Desta forma, a estrutura eletrônica bem como as propriedades adquiridas por diferentes ligantes podem ser representadas por meio do modelo da camada eletrônica modificada, denominado de modelo superatômico [32-34].

1.4. A Origem da Estabilidade – O Modelo Superatômico

Por volta de 1986, Watanabe e Inoshita apresentaram no contexto da nanotecnologia o termo “superatômico” com o intuito de descrever a distribuição eletrônica no *core* de semicondutores nanoestruturados [33]. No entanto, na química este conceito apenas foi difundido em 1989 pelo cientista Castleman, que mediante estudos sobre a reatividade de *clusters* de alumínio (Al) o possibilitou observar a forte dependência da reatividade com o tamanho

dos *clusters* aniônicos de Al , contendo 13, 23 e 37 átomos, baseado no modelo esférico de Jellium [34]. Este modelo foi implementado para explicar a ocorrência de *clusters* com “números mágicos” de elétrons ($n^* = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$) explicado por Knight e colaboradores [35], no qual os elétrons de valência ficam limitados a se moverem dentro de uma esfera sob a interferência de um potencial de Coulomb gerado por uma carga positiva uniforme e com níveis de energia discretos [36,37].

Seguindo os princípios do modelo de Jellium, a “teoria eletrônica do superátomo” vem alcançando bastante sucesso por explicar a estabilidade de *clusters* de metais puros em fase gasosa, uma vez que o modelo de Jellium descreve surpreendentemente bem sistemas com baixa densidade eletrônica, como é o caso dos *clusters* de metais alcalinos (sódio e potássio, por exemplo), mas quando se trata de metais com alta densidade eletrônica este modelo ainda apresenta alguns erros considerados significativos [37]. Diante disso, o modelo superatômico, como é mais conhecido, é inserido neste contexto para suprir a lacuna deixada pelo modelo de Jellium.

Os *clusters* superatômicos apresentam características semelhantes às de um átomo comum, conforme retratado por Castleman e colaboradores [34]. Eles retrataram que os *clusters* de alumínio icosaédrico Al_{13}^- (40 elétrons de valência) podem ser descritos pelos seus orbitais superatômicos $1S^2|1P^6|1D^{10}|1F^{14}|2S^2|2P^6|$, onde S, P, D e F representam os caracteres dos momentos angulares e as barras verticais indicam o *gap* entre os níveis de energia, e apresentam características similares às do íon cloro, como é o caso da configuração eletrônica e afinidade eletrônica [38,39]. A Figura 1.9 mostra uma comparação dos níveis de energia do *cluster* Al_{13}^-/Al_{13} com os níveis do halogênio Cl^-/Cl , onde os elétrons da camada de valência do *cluster* coincidem com os do halogênio, tornando-o conhecido como superhalogênio.

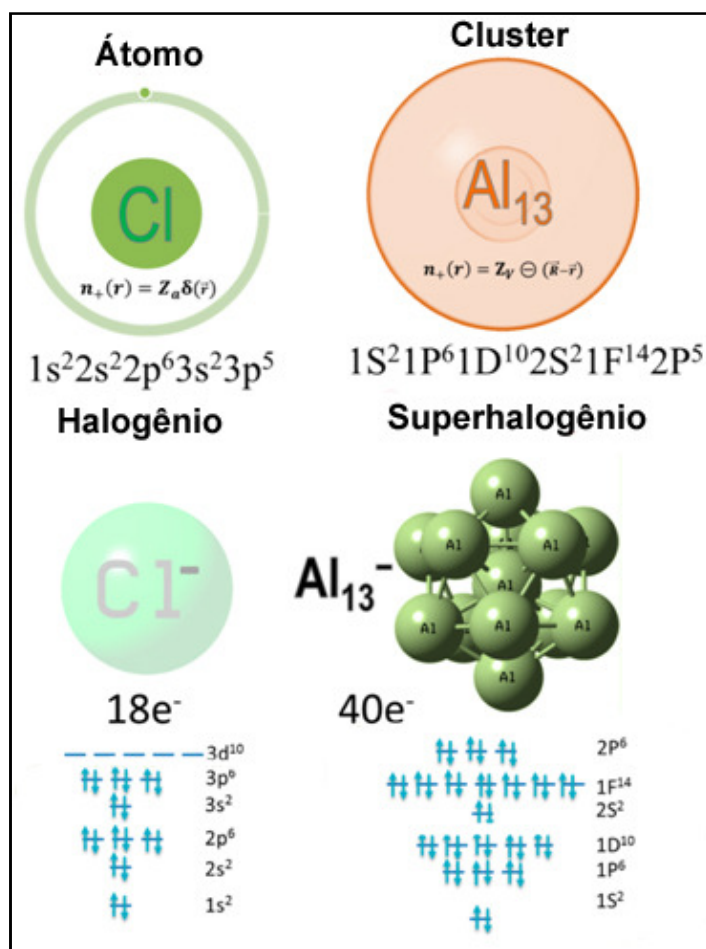


Figura 1.9. Níveis de energia do átomo de Cl e do íon Cl^- , comparado com os níveis dos clusters Al_{13} e Al_{13}^- [34].

Recentemente, tem sido proposto que o conceito de superátomo também pode ser ampliado a *clusters* metálicos, tais como os *clusters* de ouro, os quais são estabilizados pelo capeamento de diferentes ligantes. Esses ligantes podem ser caracterizados como ligantes retiradores de elétrons (X), ou como bases fracas de Lewis (L) que se coordenam aos átomos do *core* metálico (A). Diante disso, estes *clusters* podem ser descritos por meio da expressão geral $[L_s Au_n X_m]^q$, evidenciando que os *clusters* Au_n suportam a carga q ($q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) e são estabilizados por m ligantes retiradores de elétrons X (ligantes tiolados, por exemplo) e por uma certa quantidade s de ligantes L (ligantes fosfinados) fracamente ligados ao ouro, o que proporciona uma proteção esférica ao *core* [40].

Diante disso, a necessidade para que um *cluster* de camada eletrônica fechada possa atribuir as ideias propostas pelo modelo superatômico, o seu

número total de elétrons de valência devem ser $n^* = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$, os quais passam a ser chamados de *clusters* “mágicos” ou superatômicos e formulados como:

$$n^* = N\nu - M - z \quad (1)$$

onde n^* corresponde ao número total de elétrons de valência do sistema $[L_s A_n X_m]^q$, que deve satisfazer o número de elétrons de camada fechada (números mágicos), N é o número de átomos do *core* metálico, ν corresponde a valência formal do metal, para *clusters* de ouro esse termo é igual a uma unidade, M refere-se ao número de ligantes retiradores de elétrons (X_m), considerado que cada um destes ligantes contribuem com 1 elétron, e o termo z pertence à carga total do *cluster* [33]. Cabe ressaltar que os ligantes fracos L_s são usados apenas para a proteção da superfície do *core* metálico, não contribuindo com nenhum elétron na expressão 1.

Diante disso, o modelo superatômico torna-se capaz de explicar a existência de *clusters* tiolados $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), com $n^*=8$; $\text{Au}_{102}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_{44}$, com $n^*=58$, fosfinados como é o caso dos *clusters* $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{+3}$ (dppe é 1,2-bis-difenilfosfinaetano) com $n^*=8$; $[\text{Au}_{39}\text{Cl}_6(\text{PH}_3)_{14}]^-$ com $n^*=34$, ou até mesmo *clusters* mistos como $\text{Au}_{11}(\text{PH}_3)_7(\text{SCH}_3)_3$ com $n^*=8$ [40,41]. Em contrapartida, há *clusters* que não satisfazem os princípios dos “números mágicos” de elétrons de valência, como é o caso do $\text{Au}_{32}(\text{SR})_{18}$, que apresenta um número total de 14 elétrons de valência em sua composição, sendo sua estabilidade explicada pelo modelo da camada elipsoidal, no qual a camada eletrônica é tratada como um conjunto de subcamadas elipsoidais [42]. Logo, diante dos relatos descritos anteriormente, nota-se que a natureza dos ligantes apresenta um papel especial tanto na síntese quanto na estabilidade dos *nanoclusters* produzidos, fazendo com que as propriedades físico-químicas adquiridas por estes nanomateriais sejam modificadas.

1.5. A Natureza dos Ligantes nos Nanoclusters de Ouro

Clusters de ouro estabilizados com diferentes ligantes têm atraído um crescente interesse por diversos pesquisadores nos últimos anos, por conta de suas propriedades singulares [43]. Dentre os principais tipos de ligantes que protegem os *clusters* de ouro destacam-se, os ligantes fosfinados [44-50], tiolados [51-65], selenolados [66-72] e mistos [73-75], sendo este último ainda pouco explorado.

Os primeiros ligantes estudados em *clusters* de ouro foram os fosfinados, os quais foram sintetizados a partir da reação do NaBH_4 com PPH_3AuCl , proposto por Naldini e colaboradores em 1965 [44]. O composto formado tinha uma cor vermelha e acreditava-se na época que sua estrutura correspondia à fórmula molecular $\text{Au}_5(\text{PPH}_3)\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [45]. Fundamentado nos compostos obtidos anteriormente, a primeira estrutura cristalográfica de um *cluster* fosfinado foi apenas apresentada em 1969 por Mason e colaboradores, $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3]$, os quais perceberam que as espécies formadas eram mais complexas do que se imaginava [46]. Logo, após este marco, várias estruturas novas de *clusters* de ouro protegido por ligantes fosfinados foram investigadas, sendo uma delas a estrutura icosaédrica do $[\text{Au}_{13}(\text{PPhMe}_2)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ [47].

Apesar dos *clusters* fosfinados serem os precursores no estudo de *clusters* de ouro, a instabilidade adquirida por eles é a sua grande desvantagem, uma vez que eles se decompõem em poucos dias, limitando o número de aplicações [76]. Assim sendo, ligantes tiolados vêm sendo reconhecidos como os principais capeadores ou estabilizantes dos *clusters* de ouro, proveniente de sua alta estabilidade resultante da forte ligação entre o átomo de ouro e o de enxofre nos ligantes tiolados [77].

No final da década de 1980, o interesse em estudar a química do ouro-tiol foi impulsionado por conta das pesquisas envolvendo monocamadas automontadas (do inglês, *self-assembled monolayers* - SAMs) de moléculas tioladas sobre uma superfície de ouro [51]. Consequentemente, em 1994 Brust e colaboradores deram início às pesquisas envolvendo *clusters* de ouro protegidos com tióis, os quais propuseram um método de duas fases (água-tolueno) para a síntese de nanopartículas de ouro, de 1–3 nm, preparadas a

partir da redução do AuCl_4^- por NaBH_4 , na presença do alquiltiol dodecanotiol ($\text{HSC}_{12}\text{H}_{25}$) [52].

Posteriormente, vários estudos envolvendo *clusters* de ouro tiolados vêm sendo reportados por diversos grupos de pesquisas. Recentemente, Dimuthu e colaboradores reportaram as mudanças estruturais e eletrônicas no $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) após a fotoexcitação usando o método da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (*do inglês*, time-dependent density functional theory – TDDFT). Diante disso, tais autores observaram um deslocamento Stokes de 0,49, 0,58, 0,56 e 0,68 eV para os *clusters* de $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), respectivamente, em consequência das mudanças estruturais sofridas em decorrência dos diferentes ligantes [65].

Conforme já mencionado, os *clusters* protegidos com ligantes selenolados compõem a classe dos principais estabilizantes dos *clusters* de ouro ($\text{Au}:\text{SeR}$). Apesar do átomo de selênio pertencer ao mesmo grupo do átomo de enxofre e apresentar características semelhantes, *clusters* de ouro estabilizados com ligantes selenolados formam ligações Au–Se mais fortes quando comparadas às dos tiolados, decorrente do alto grau de covalência entre os átomos envolvidos [40, 68]. Nessa situação, trabalhos recentes abordam que a substituição de ligantes tiolados por selenolados acarretam na produção de *nanoclusters* mais estáveis. Assim, investigar as mudanças ocorridas nas propriedades dos *nanoclusters* selenolados quando comparados aos tiolados é de fundamental interesse de diversos pesquisadores [66-72]. Esta mudança pode ser certificada em um trabalho proposto por Zhu e colaboradores em 2013, em que foram demonstradas diferenças significativas nos espectros de absorção do $\text{Au}_{18}(\text{SePh})_{14}$ quando comparados aos do seu análogo tiolado [66].

Além destes tipos de estabilizantes, as proteínas, os peptídeos e os aminoácidos formam outra classe de moléculas que são bastante usadas como estabilizantes de *clusters* metálicos. O real interesse em estudar esta variedade de ligantes biológicos advém de sua vasta aplicabilidade desde sensores químicos até o uso em diagnósticos biomédicos [25, 40].

O uso de proteínas em *clusters* de ouro tem proporcionado a obtenção de *clusters* com tamanhos variados. As condições reacionais bem como a

estrutura da molécula são fatores que influenciam na variedade da dimensão deste material, sendo este último relacionado à massa molar da proteína [40]. Deste modo, é observado que quanto maior a massa molecular da proteína usada durante a síntese, maior é o tamanho do *cluster* obtido. Esta afirmativa é comprovada, quando se analisa a preparação de *clusters* de Au_{55} estabilizados com albumina, cuja massa molar é de $66,5 \text{ Kg mol}^{-1}$, enquanto que os *clusters* menores (Au_{10} , Au_{11} e Au_{12}) foram preparados usando lisozima, $14,3 \text{ Kg mol}^{-1}$, por meio de análise empírica [78, 79].

A glutathione ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$) é um tripeptídeo formado por glutamato, glicina e cisteína apresentando um grupo tiol ($-\text{SR}$) em sua estrutura. Esta molécula apresenta papéis importantes na natureza como, por exemplo, a função de desintoxicar as células e remover os radicais livres do organismo [80]. Sendo assim, muitos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de entender a reatividade da glutathione na presença de nanopartículas metálicas [80-83].

Um dos principais precursores da síntese da glutathione é a cisteína. Esta molécula é um aminoácido formado por grupos funcionais HS , NH_2 e COOH em sua composição e é considerado um forte ligante para metais de transição, [84, 85]. A interação deste aminoácido com *clusters* de ouro foi discutida por Gautier e Bürgi em 2006, os quais relataram que *clusters* de ouro estabilizados com cisteína apresentam propriedades que assemelham àqueles estabilizados com glutathione [86].

Diante do exposto, estudos teóricos e experimentais vêm investigando o efeito dos ligantes em diferentes *nanoclusters* de ouro. Aikens em 2010 por meio de cálculos DFT, retratou mudanças nos espectros de absorção em $\text{Au}_{25}(\text{SPhL})_{18}^-$ à medida que L era substituído por H, F, Cl, Br, CH_3 e OCH_3 [87]. Em 2012, Han e colaboradores analisaram por meio de cálculos DFT/PW91, a influência de vários ligantes tiolados na estabilidade eletroquímica e termodinâmica de *nanoclusters* de $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ e $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$, sendo R ligantes alifáticos e aromáticos. Tais autores concluíram que ligantes de cadeia aberta são fundamentais para a compreensão da estabilidade eletrônica e termodinâmica de *nanoclusters* de ouro estabilizados com tióis [88]. Em 2015, por meio de uma análise experimental Jin e colaboradores planejaram uma estratégia para obtenção de *nanoclusters* de

ouro com tamanhos variados $\text{Au}_{40}(\text{MBT})_{24}$, $\text{Au}_{104}(\text{MBT})_{41}$ e $\text{Au}_{130}(\text{MBT})_{50}$, usando como estabilizantes isômeros de posição *orto*-, *meta*-, *para*-metilbenzenotiol (MBT), respectivamente. Para os autores o decréscimo observado no tamanho dos *nanoclusters* sob mudança na posição do grupo metila (da posição *para* a *orto*) é provocado pelo impedimento estérico do grupo metila (CH_3) com a ligação interfacial Au-S [89]. A Figura 1.10 mostra um esquema de obtenção destes *nanoclusters* com tamanhos diversificados.



Figura 1.10. Metilbenzenotiol isoméricos para obtenção da síntese controlada de *nanoclusters* de $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ [89].

Desta forma, o capeamento do *core* da superfície metálica com diferentes tipos de ligantes é uma das técnicas que vêm sendo desenvolvida para se obter propriedades físico-químicas diversificadas. Várias estratégias, como a interferência da carga, a “dopagem” do *core* metálico com outros metais (*clusters* bimetálicos) ou até mesmo a inclusão do efeito de diferentes solventes, têm sido desenvolvidas para enfatizar as mudanças provocadas por tais efeitos nas características dos *clusters* de ouro.

1.6. A Interferência dos Elétrons nas Propriedades dos *Clusters* de Ouro

Uma alternativa para o estudo de *clusters* catiônicos e aniônicos, os quais são descritos pela “teoria da camada de elétrons preenchida” ou como pode ser chamado de “modelo superatômico”, é determinar as mudanças ocorridas nos espectros de absorção e fluorescência entre os *clusters* neutros e aqueles com cargas $[\text{Au}_{13}(\text{XR})_n]^q$ (sendo $X = \text{S}$ ou Se ; $n = 1, 4, 8, 10$ e q = carga do *cluster*). Uma análise comparativa deste tipo de estudo remete-se a Pichugina e colaboradores, os quais analisaram os resultados obtidos dos espectros de absorção UV-Vis para um *cluster* de ouro aniônico, $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ e outro de carga zero, $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$. Para o $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ foi possível verificar três bandas bem definidas localizadas em 400, 450 e 670 nm e uma banda larga em 800 nm, porém com o seu similar neutro, $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$, as mudanças mais significativas foram observadas para as bandas em 400 nm e 450 nm, as quais passaram a estar localizadas em regiões de maiores e menores comprimentos de onda, respectivamente [40].

Além deste trabalho, outros reportaram que as propriedades físico-químicas são alteradas sob interferência dos elétrons, como é o caso da alteração das propriedades magnéticas dos *nanoclusters* de $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^0$ quando comparado ao seu análogo aniônico, $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ [90-93]. Recentemente, Zhu e colaboradores em sua primeira tentativa de observar a influência dos elétrons nas propriedades químicas dos *nanoclusters* de Au_{25} capeado com ligantes fosfinados e tiolados em diferentes cargas, $[\text{Au}_{25}(\text{PPH}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2]^q$ com $q = +1$ ou $+3$, não obtiveram resultados satisfatórios nesta investida. Alternativamente eles substituíram os ligantes tiolados por selenolados bem como a redução de uma das cargas, de $q = +3$ para $+2$ e obtiveram resultados satisfatórios. As estruturas dos *clusters* de Au_{25} com carga $+1$ apresentaram aspectos estruturais que os diferem daqueles com carga $+2$, como por exemplo, o aumento da simetria do *nanocluster* com carga $+1$ quando comparado com aquele de carga $+2$, além disso, os autores também reportaram modificações nas propriedades magnéticas e óticas destes *nanoclusters* sob interferência da remoção/adição de um único elétron [94].

Para *nanoclusters* de ouro com 13 átomos a interferência da carga na estrutura deste material ainda é pouco explorada. Remacle e colaboradores realizaram um estudo teórico sobre *clusters* de Au_{13} protegidos com ligantes fosfinados em diferentes cargas, $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^q$ com $q = 0, +3, +5$, a fim de analisar qual conformação estrutural é a mais estável para cada variação de carga. Eles concluíram que para os *clusters* de carga zero e +3 a conformação em *flake* foi a mais estável, enquanto que para o *cluster* $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{+5}$ a icosaédrica foi a que adquiriu maior estabilidade [95].

Sendo assim, o interesse em compreender o comportamento do estado de carga sobre as propriedades dos *clusters* de ouro, em particular do ponto de vista teórico, é fundamental para descrever o papel do modelo superatômico nas propriedades físico-químicas destes *clusters*.

1.7. *Clusters* Bimetálicos

Atualmente, *clusters* bimetálicos (nanoligas ou *clusters* binários, como também podem ser chamados) de metais de transição têm se tornado alvo de grande interesse, uma vez que o efeito aditivo de um segundo componente metálico à composição do *cluster* monometálico provoca uma melhoria em suas propriedades catalíticas, magnéticas, eletrônicas e ópticas [96-107]. Em consequências destas excelentes propriedades, os *clusters* bimetálicos podem ser usados em uma grande variedade de aplicações, desde o interesse tecnológico em catálise [97] como também no desenvolvimento de novos nanodispositivos eletrônicos [96].

Uma série de trabalhos experimentais e teóricos envolvendo esta classe de *clusters* vem sendo amplamente discutida na literatura. Pd-Pt [101], Pd-Ga [102], Ag-Ni [96], Au-Pd [103], Au-Ni [104], Au-Pt [105] e Au-Ag [106] são alguns destes exemplos. Tais investigações resultam em mostrar os efeitos provocados pela adição de outros átomos metálicos sobre a estabilidade estrutural e eletrônica dos diferentes *clusters* estudados.

Tlahuice-Flores em 2013 por meio de um estudo teórico analisou um conjunto de *clusters* $\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}^-$ ($n = 2-12, 13, 25$), com o objetivo de observar como o *gap* HOMO-LUMO e as propriedades ópticas mudam com a presença da prata no *cluster* de $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$. Foi possível notar um aumento no

gap de energia HOMO-LUMO em torno de 0,41 eV quando 12 átomos de Ag eram incluídos ao $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$. Por outro lado, ao substituir todos os átomos de ouro por átomos de prata, $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}^-$, um decréscimo de 1,26 eV no *gap* HOMO-LUMO foi observado [107]. Sob o mesmo raciocínio, em um trabalho mais recente, Tlahuice-Flores e colaboradores analisaram as mudanças ocorridas em *clusters* tiolados menores, $\text{Au}_{18-n}\text{Ag}_n$, à medida que átomos de ouro também eram substituídos por átomos de Ag. Os resultados mostraram que ao substituir mais de quatro átomos de ouro por átomos de prata um aumento na intensidade da banda referente à transição eletrônica HOMO-LUMO foi verificado [106].

Sendo assim, para entender como os *clusters* bimetálicos são formados e como suas propriedades são modificadas, diferentes fatores e mecanismos vêm sendo apresentados, todos eles com o intuito de analisar a estabilidade dos *clusters* formados. Dentre estes fatores destaca-se a força relativa das ligações químicas homo e heteroatômicas das nanoligas, o qual sugere que as misturas são favorecidas quando a força da ligação hétero é maior que aquela observada na ligação homo [97]. Outro fator em destaque refere-se ao raio atômico dos átomos envolvidos, o qual exprime a ideia de que os elementos com menor raio atômico (raio de Wigner-Seitz) tende a ocupar regiões mais próximas do centro geométrico dos *clusters* bimetálicos, com o intuito de diminuir as tensões superficiais comumente encontradas em *clusters* com estruturas icosaédricas [96, 97].

Ainda no contexto dos *clusters* bimetálicos, cabe ressaltar um trabalho proposto por Luo e colaboradores sobre as propriedades eletrônicas, geométricas e magnéticas de *clusters* icosaédricos e cubocatédricos com 13 átomos metálicos, sendo estes constituídos por 12 átomos de Ag (átomos periféricos) e um metal de transição dos grupos 3d, 4d e 5d localizado no centro do sistema, concentrando uma estrutura do tipo MAg_{12} , onde M refere-se aos diferentes tipos metais de transição. Os resultados mostraram que os valores dos momentos magnéticos variaram entre 0 e 4 μB , dependendo do metal de transição adicionado ao sistema, sugerindo que os *clusters* MAg_{12} possam adquirir uma vasta utilidade em novos materiais com propriedades magnéticas flexíveis [98].

Além dos *clusters* binários, uma série de artigos envolvendo sistemas trimetálicos vem sendo explorada gradativamente. Em um trabalho prévio, Wu e colaboradores observaram que a atividade catalítica e a seletividade de *clusters* trimetálicos são melhoradas se comparadas a um correspondente mono ou bimetálico [100].

Diante disso, a maioria das investigações, sejam elas teóricas ou experimentais deste nanomaterial, tem como principal finalidade detalhar as propriedades estruturais e investigar os principais efeitos provocados pelo acréscimo ou pela substituição de outro metal à estrutura de um *cluster* formado por um único tipo de metal.

1.8. Efeito do Solvente nas Propriedades de *Clusters* de Ouro

Além da influência do ligante, do tamanho, da carga do *cluster* e da sua composição tem sido reportado que o efeito do solvente também afeta as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de *clusters* de ouro [101-112]. Cabe ressaltar que apesar da importância em estudar a inclusão do solvente neste tipo de nanomaterial, do ponto de vista teórico esta análise ainda é pouco explorada.

Em 2012, Wei e colaboradores investigaram a transformação estrutural de *nanoclusters* de Au_{13} (icosaédrico para cuboctaédrico) por meio de uma simples troca do solvente hexano para etanol [111]. Em um trabalho mais recente, Wei com seu grupo de pesquisa observaram que o tamanho dos *nanoclusters* também é outro fator influenciado pelo solvente, os quais retrataram que solventes polares levam à formação de *clusters* com tamanhos menores, obtidos pelas interações das ligações de hidrogênio existentes [108].

Do ponto de vista teórico, como discutido anteriormente, estudos que investigam as modificações nas mais diversas características de *clusters* de ouro ainda são pouco explorados. Recentemente Akola e colaboradores estudaram por meio de cálculos de mecânica quântica e mecânica molecular os efeitos da água e de ligantes biológicos (glutathione) nas propriedades estruturais e ópticas de *clusters* de $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$. Os autores observaram que os *nanoclusters* solvatados em água, usando o ligante glutathione, implicam em

uma redução do *gap* HOMO-LUMO de 0,65 eV, quando comparado ao sistema em fase gasosa e com o ligante metiltiol [109].

Capítulo 2:

Teoria e Métodos Computacionais

2.1. Introdução

O enorme avanço da Química Computacional e o desenvolvimento dos computadores nos últimos anos têm tornado os métodos teóricos uma ferramenta fundamental na pesquisa em química. Atualmente, os cálculos teóricos permitem-nos prever as energias de vários processos químicos, calcular com exatidão as geometrias de diferentes sistemas, obter espectros vibracionais, eletrônicos e nucleares de diversas estruturas moleculares, além de nos auxiliar na interpretação de resultados experimentais, e possivelmente prever e solucionar novos fenômenos.

Sendo assim, o desenvolvimento dos princípios da mecânica quântica, especificamente a obtenção da equação de Schrödinger sem quaisquer efeitos relativísticos, foi o primeiro passo para a determinação de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Além disso, a inclusão dos efeitos relativísticos, proposta por Dirac em 1928, permitiu cálculos cada vez mais precisos devido a inclusão de efeitos não suportados pela equação não-relativística de Schrödinger [113]. Desta forma, a química teórica proporciona uma variedade de métodos para cálculos de diferentes propriedades químicas, sendo eles os métodos *ab initio*, que englobam, por exemplo, a teoria de Hartree-Fock, os métodos perturbativos e multiconfiguracionais, estes formulados em termos de várias funções de um elétron, além do método da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT), que usa a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável básica para descrição de sistemas eletrônicos [114].

Diante disso, neste capítulo será apresentado um breve resumo do método Hartree-Fock, da Teoria do Funcional de Densidade e de sua versão dependente do tempo, conhecida como Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (do inglês, *Time-Dependent Density Theory Functional*), além de explicar o método pseudopotencial chamado de Potencial Efetivo de Carvão (do inglês, *Effective Core Potential* – ECP).

2.2. Método Hartree-Fock

Sabe-se que para sistemas moleculares ou multieletrônicos a equação de Schrödinger independente do tempo não possui solução analítica (2.1). Porém, para obtenção de uma resolução possível desta equação o uso de aproximações torna-se necessário [113-118].

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2.1)$$

em que r refere-se às coordenadas dos elétrons, R às coordenadas dos núcleos e H o operador Hamiltoniano que age na função de onda ψ dependente exclusivamente das coordenadas espaciais dos elétrons e dos núcleos. Este operador corresponde à energia total do sistema e é definido de acordo com a seguinte equação:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Nesta expressão há diferentes termos referentes à energia do sistema. Os dois primeiros referem-se às energias cinéticas de cada um dos i -elétrons e dos A -núcleos atômicos de massa M_A , em relação a um sistema de coordenadas esféricas. Os demais termos correspondem à interação

coulombiana entre dois corpos, sendo o termo $\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$ referente à energia

potencial de atração núcleo-elétron, o termo $\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ relacionado à

energia potencial de repulsão núcleo-núcleo e $\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ à energia potencial

de repulsão elétron-elétron. Já os termos ∇_i^2 e ∇_A^2 são pertinentes aos operadores Laplacianos associados às coordenadas do i -ésimo elétron e dos

núcleos A , respectivamente. Assim, a equação 2.2 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.3)$$

onde T_N refere-se ao operador da energia cinética nuclear, T_e é o operador da energia cinética eletrônica, V_{eN} referente à atração núcleo-elétron, V_{NN} é o operador da energia potencial de repulsão núcleo-núcleo e V_{ee} alusivo à energia potencial de repulsiva elétron-elétron.

Uma vez conhecido a massa do núcleo M_A frente à massa do elétron, observa-se que a velocidade dos elétrons é muito maior quando comparado a dos núcleos com isso, o segundo termo da equação (2.2) pode ser desprezada. Tal metodologia passou a ser conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Segundo ela os núcleos se encontram em posições fixas, fazendo com que o termo referente à interação de repulsão núcleo-núcleo torne-se uma constante.

Portanto, usando a aproximação de Born-Oppenheimer, tem-se que o Hamiltoniano é reescrito em função do operador hamiltoniano da parte eletrônica com uma constante, V_{NN} :

$$H = H_{ele} + V_{NN} \quad (2.4)$$

Nesta expressão o Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$H_{ele} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \rightarrow H_{ele} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Sendo assim, a equação de Schrödinger independente do tempo passa a ser resolvida em função do Hamiltoniano eletrônico, onde a energia eletrônica depende das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas

dos núcleos, o que significa que diferentes configurações nucleares produzem diferentes funções de onda eletrônica.

$$H_{ele}\psi_{ele} = E_{ele}\psi_{ele} \quad (2.6)$$

Definindo a energia total para uma dada configuração dos núcleos tem-se que:

$$E_{total} = E_{ele} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

Por definição, sabe-se que a função de onda para um sistema de muitos elétrons obedece ao princípio da exclusão de Pauli, o qual diz que em um mesmo sistema não pode existir duas ou mais partículas com todos os números quânticos iguais [114, 115]. Desta forma, a função de onda deve ser antissimétrica mediante a troca de coordenadas de dois elétrons, conforme pode ser visto na expressão seguinte:

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (2.8)$$

Assim, a função de onda antissimétrica para um sistema de n elétrons pode ser escrito na forma de um determinante. Nesta circunstância este determinante passa a ser chamado de determinante de Slater:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ refere-se ao fator de normalização da função de onda ψ_0 e os termos χ 's que são ortonormais representam as funções spins-orbitais, pois são um produto de uma função orbital ϕ por uma função de spin (α e β) [114].

Conforme discutido anteriormente, o método Hartree-Fock faz uso de várias aproximações como, por exemplo, a aproximação de Born-

Oppenheimer. Porém, além destas aproximações é necessário dividir o operador Hamiltoniano em duas partes, a primeira referente ao termo do operador de um único elétron, representado por $O_1 = \sum_{i=1}^n h(i)$ e a segunda

parte referente ao operador de dois elétrons, descrito por $O_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ [114].

$$H = O_1 + O_2 \quad (2.10)$$

Vários formalismos matemáticos são realizados à vista das operações descritas previamente, com o objetivo de alcançar uma expressão de autovalores para os spins-orbitais moleculares [113-118]. No método Hartree-Fock estes spins-orbitais são construídos de acordo com o princípio do variacional, o qual afirma que o valor esperado do Hamiltoniano para uma função de onda aproximada apresenta um valor superior ou igual à energia para uma função de onda exata [114]. Este enunciado é representado pela equação a seguir.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata} \quad (2.11)$$

Para chegar à equação canônica de Hartree-Fock vários procedimentos matemáticos são realizados, como é o caso da diagonalização da matriz obtido pelos multiplicadores de Lagrange, que possui o objetivo de minimizar a função de onda resultante [114-116]. Sendo assim, a equação canônica de Hartree-Fock é definida como:

$$F(1) = h(1) + \sum_{b=1}^n [J_b(1) - K_b(1)] \quad (2.12)$$

onde $h(1)$ refere-se ao operador hamiltoniano de um elétron e os termos $J_b(1)$ e $K_b(1)$ são os operadores de repulsão média de Coulomb e de troca, respectivamente. Estes operadores atuam nos spins-orbitais da seguinte maneira:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.13)$$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.14)$$

Sendo assim, uma expressão para a energia eletrônica total, obtida pela soma das energias orbitais, é apresentada:

$$E = \sum_{a=1}^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \left\langle \chi_a(1) \left| \sum_{b=1}^n [J_b(1) - K_b] \right| \chi_a(1) \right\rangle \quad (2.15)$$

Tendo em vista estas equações pode-se observar que a aproximação de Hartree-Fock trata os elétrons independentemente. A repulsão eletrônica sentida por um único elétron é incluída como uma média do movimento dos outros $n-1$ elétrons.

2.3. Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) surgiu como uma alternativa aos métodos *ab initio* tradicionais no estudo das propriedades de sistemas moleculares [114, 119]. Esta teoria é desenvolvida com o intuito de descrever sistemas de muitas partículas interagentes que apresenta a densidade eletrônica (ρ) como variável principal, diferenciando dos demais métodos da mecânica quântica que se baseiam na própria função de onda [113-120]. Além do mais, a DFT apresenta uma grande vantagem em relação aos demais métodos *ab initio*, que está no ganho da velocidade de processamento no cálculo das integrais [114, 119].

A DFT foi desenvolvida com base nos estudos quânticos baseados na densidade eletrônica propostas por Thomas e Fermi em 1927, que apesar de calcular a energia eletrônica por meio de um modelo estatístico, apresentava falhas na precisão dos resultados [119]. Apesar disso, este modelo passou a ser conhecido como o precursor da Teoria do Funcional de Densidade.

Com o intuito de corrigir as falhas apresentadas no método Thomas-Fermi, os pesquisadores Hohenberg e Kohn (1964) propuseram um estudo em que a energia exata de um sistema de muitos corpos pode ser determinada por meio de sua densidade eletrônica [121]. O desenvolvimento dos trabalhos de Hohenberg e Kohn é exposto em dois teoremas, que apresentam um esquema para resolução do problema eletrônico [120, 121]. O primeiro teorema demonstra que o potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(r)$. Sendo assim, este teorema nos mostra que a energia pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica, de acordo com a seguinte equação:

$$E = E_v[\rho] \quad (2.16)$$

O segundo teorema obedece ao princípio variacional da energia eletrônica, os quais a partir de uma dada densidade $\tilde{\rho}(r)$ condições de contorno devem ser satisfeitas (i) $\tilde{\rho}(r) \geq 0$; (ii) $\int \tilde{\rho}(r) dr = n$; (iii) a densidade eletrônica é aquela que minimiza o funcional da energia $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$. Com isso, uma equação definindo um funcional universal que independe do sistema em questão é conhecida:

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.17)$$

Diante dos argumentos apresentados, observa-se que os teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem os princípios da Teoria do Funcional de Densidade, no entanto, não justifica a forma da dependência do funcional de energia com a densidade eletrônica. Assim sendo, Kohn e Sham [122] apresentaram um conjunto de equações para calcular a densidade eletrônica, e posteriormente também calcular a energia em função da própria densidade.

No teorema de Kohn-Sham o funcional de energia é descrito como um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial arbitrário, que reproduz as condições do sistema interagente, conforme pode ser visto na equação 2.18:

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.18)$$

onde $T_s[\rho]$ representa o funcional de energia cinética do sistema não interagente, o termo $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de energia de troca-correlação o qual é incluído o termo de interação elétron-elétron e a parte residual da energia cinética ($T[\rho] - T_s[\rho]$, onde $T[\rho]$ representa a energia cinética exata em um sistema de elétrons interagentes) [122, 123].

O formalismo da equação de Kohn-Sham nos mostra um termo até então desconhecido, sendo ele a energia de troca e correlação E_{xc} . Portanto, fazer uso de algumas aproximações é de fundamental interesse para que seja possível solucionar a energia total determinada por Kohn-Sham. Geralmente, as principais aproximações utilizadas para determinar o termo de correlação e troca na DFT são: a Aproximação da Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation* – LDA), a Aproximação da Densidade Local de Spin (do inglês, *Local Spin Density Approximation* – LSDA), a Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês, *Gradient Generalized Approximation* – GGA) e os funcionais híbridos. Esses funcionais híbridos também são conhecidos como funcionais de correlação e de troca híbridos os quais, foi introduzida por Becke e feita por meio da fórmula da conexão adiabática [124]. No âmbito atual o funcional B3LYP (Becke, Lee-Yang-Parr) é o funcional híbrido mais utilizado [125].

2.4. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

Os métodos computacionais descritos anteriormente são apropriados para descrever as propriedades moleculares no estado fundamental, uma vez que eles substituem o problema de interação de muitos corpos por um problema efetivo de uma única partícula [126]. Por outro lado, para estudos que envolvam cálculos de propriedades no estado excitado, como por exemplo, a obtenção de espectros de absorção, métodos alternativos que se baseiam no tempo são de fundamental importância, e dentre eles destaca-se a abordagem DFT dependente do tempo (do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory* – TDDFT) [127-129]. A TDDFT utiliza da densidade eletrônica de um corpo dependente do tempo, $\rho(r,t)$, a qual é adquirida com ajuda de um

sistema hipotético de elétrons não interagentes suscetível a um potencial efetivo, chamado de potencial de Kohn-Sham dependente do tempo, além de apresentar suas bases teóricas provenientes do teorema de Runge-Gross [128].

O teorema de Runge-Gross origina-se do teorema de Hohenberg-Kohn proveniente da equação de Schrödinger dependente do tempo [130]. Tal teorema prova que, para um sistema de N -elétrons interagentes sob ação do potencial externo depende do tempo ($v(r,t)$), duas densidades $\rho(r,t)$ e $\rho'(r,t)$ evoluindo a partir de um mesmo estado inicial de muitos corpos, $\psi_0 = \psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t_0)$, sujeito à influência de dois diferentes potenciais ($v(r,t)$ e $v'(r,t) \neq v(r,t) + c(t)$) serão sempre distintos uma vez que estes potenciais sejam expandíveis em séries de Taylor em t_0 e que sejam diferentes por mais de uma simples constante que depende somente de t . Como resultado, há uma correspondência um a um entre densidades e potenciais para qualquer estado inicial fixo de muitos corpos [129]. Uma apresentação mais minuciosa do teorema de Runge-Gross pode ser vista nas referências [128-130].

2.5. Pseudopotenciais

O uso de caminhos eficazes que busquem solucionar o problema eletrônico de compostos com um alto número de elétrons, como é o caso dos metais de transição, deve ser levado em consideração, visto que os esforços computacionais são minimizados. Um destes caminhos refere-se ao uso de pseudopotenciais, ou o chamado Potencial Efetivo de Caroço (do inglês, *Effective Core Potential* – ECP), que tem como propósito substituir os elétrons mais internos de um determinado átomo por um potencial efetivo [131]. A utilização destes métodos proporciona inúmeros benefícios que vão desde a redução da demanda computacional, uma vez que a ECP causa redução no tamanho da base que descreve o átomo, até a inclusão de correções relativísticas nos elétrons de caroço [132].

Dentre os pseudopotenciais mais usados destaca-se aquele desenvolvido por Hay e Wadt em 1985, chamado de Los Alamos National Laboratory ou simplesmente LANL. Esta base, por sua vez, é caracterizada com valência

double ζ (DZ), e esta combinação do método pseudopotencial com a base de valência passa a ser designada como LANL2DZ [133]. Porém, a LANL2DZ não é bem definida para elementos H-Ne, sendo mais apropriada no uso cálculos com metais de transição. Sendo assim, a base LANL2DZ é apropriada para o nosso estudo, em razão dos átomos de ouro estarem presentes em nosso sistema de análise.

Capítulo 3:

Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal realizar um estudo estrutural e óptico do *cluster* Au_{13} cuboctaédrico sob interferência de diversos fatores usando as metodologias DFT e TDDFT.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta tese estão divididos em duas partes, cada uma delas referente a um subcapítulo mostrado no capítulo 4 desta tese.

No primeiro subcapítulo temos como objetivos:

- Investigar como os ligantes NH_3 , PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 se coordenam ao “*cluster* mágico” cuboctaédrico Au_{13} ;
- Observar as mudanças estruturais no *cluster* de Au_{13} quando os ligantes SCH_3 , SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH e SeCH_3 são adicionados;
- Verificar a estabilidade dos diferentes ligantes, SCH_3 , SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH e SeCH_3 , no *cluster* de ouro por meio de resultados dos parâmetros eletrônicos VIP, VEA, dureza química e potencial químico;
- Caracterizar as bandas e avaliar as mudanças observadas nos espectros de absorção UV-Vis dos *clusters* Au_{13}L sob a influência de diferentes ligantes;

No segundo subcapítulo os objetivos específicos são:

- Analisar as diferenças estruturais do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, onde $\text{L} = \text{SCH}_3$, SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$;
- Investigar por meio de cálculos de energia de ligação (E_b) e dos resultados das energias de estabilização de segunda ordem, obtida sob análise NBO, qual dos seguintes ligantes, SCH_3 , SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, melhor estabiliza o *cluster* de Au_{13}^{3+} ;
- Avaliar o efeito dos ligantes sobre os espectros ópticos do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, $\text{L} = \text{SCH}_3$, SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$;
- Observar o efeito de diferentes solventes nos espectros ópticos do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, $\text{L} = \text{SCH}_3$, SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

Capítulo 4:

Resultados e Discussão

-Subcapítulo 4.1-

Investigação DFT/TDDFT sobre as propriedades estruturais e ópticas de clusters $Au_{13}L$

4.1.1. Apresentação

Entender a natureza das interações envolvendo átomos metálicos com diferentes espécies químicas, em pequenos *clusters*, serve como modelo para compreender as principais características de *clusters* maiores ou em superfícies metálicas. Sendo assim, esta primeira etapa do trabalho está dividida da seguinte maneira: *i)* investigar, por meio das curvas de energia potencial, o sítio de coordenação mais favorável de diferentes ligantes (NH_3 , PH_3 , SCH_3 e $SeCH_3$) no *cluster* de Au_{13} , sendo este considerado geometricamente a menor estrutura estável de camada fechada, chamado de “*cluster mágico*” *ii)* conhecido o sítio preferencial de cada uma destas espécies, serão discutidas as principais mudanças na estrutura do *cluster* de Au_{13} cubocatédrico na presença de diferentes ligantes, os quais incluem o NH_3 , PH_3 , SCH_3 e $SeCH_3$ e outros gerados a partir deles: $N(CH_3)_3$, $P(CH_3)_3$, SCH_2Ph , $SCH(CH_3)NH_2$, $SCH(CH_3)Cl$, SPh , $SPhCH_3$ e $SPhCOOH$; *iii)* em seguida, este estudo investigará as propriedades eletrônicas do $Au_{13}L$ (onde $L = NH_3$, $N(CH_3)_3$, PH_3 , $P(CH_3)_3$, SCH_3 , SCH_2Ph , $SCH(CH_3)_3NH_2$, $SCH(CH_3)_3Cl$, SPh , $SPhCH_3$, $SPhCOOH$ e $SeCH_3$) por meio de resultados de VIP (do inglês, *vertical ionization potential*), VEA (do inglês, *vertical electron affinity*), dureza química (η) e do potencial químico (μ). Por fim, *iv)* serão reportados os resultados das propriedades ópticas do *cluster* de Au_{13} sob influência de diferentes ligantes.

4.1.2. Detalhes Computacionais

O primeiro estágio deste estudo refere-se à obtenção das curvas de energia potencial do $\text{Au}_{13}\text{-L}$, sendo $\text{L} = \text{NH}_3$, PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 , construídas em função da distância e da energia da estrutura otimizada. Para este tipo de análise foi utilizado o programa computacional ORCA 4.0.1 [134]. Todos os cálculos tanto desta etapa quanto das etapas posteriores foram realizados com a metodologia da Teoria do Funcional de Densidade [135]. Para os estágios subsequentes, deste trabalho, o programa computacional Gaussian09 (G09) passou a ser utilizado [135].

Após este estágio, *clusters* de Au_{13}L , com L incluindo os ligantes observados anteriormente e outros como: $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH também foram otimizados, cada um coordenado em seu respectivo sítio de coordenação. Para isto, a escolha do funcional de densidade é um fator importante quando se trata de metais de transição. Neste trabalho o funcional híbrido utilizado foi o B3LYP, o qual contém os funcionais de troca-correlação juntamente com a parte de troca de Hartree-Fock [124, 125].

Além do funcional, o Pseudo-Potencial Efetivo (ECP) relativístico constitui outro ponto importante para a reprodução do ambiente eletrônico dos metais de transição, o ECP relativístico do tipo LANL2DZ com o respectivo conjunto de base atômica, desenvolvido por Hay e Wadt [133], foi o escolhido para este trabalho. O efetivo potencial de caroço tem sido usado para descrever os elétrons do *core* do átomo de ouro (60 elétrons). Os elétrons de valência (19 elétrons) são explicitamente tratados usando um conjunto de bases ζ permitindo o efeito da interação dos elétrons 5s, 5p, 5d e 6s, do átomo de ouro, seja incluído nos cálculos [136]. Enquanto os átomos de ouro serão tratados com pseudo-potenciais do tipo LANL2DZ, as funções de base atômicas padrão 6-311G++(d,p) serão usadas para representar o ambiente eletrônico dos átomos que compõem os ligantes que se coordenaram aos *clusters*. Cabe ressaltar que o funcional B3LYP e as bases descritas anteriormente foram as mesmas usadas na etapa inicial deste trabalho.

A estrutura eletrônica do estado excitado e as propriedades ópticas de todos os *clusters* foram calculadas com a metodologia da Teoria do Funcional

Dependente do Tempo (TDDFT) [130]. Tais cálculos foram então realizados para os primeiros 30 estados avaliados nos espectros ópticos. Os espectros de absorção foram construídos com a função Gaussiana com uma largura de banda à meia altura (do inglês, *half width at half maximum* – HWHM) de 0,13 eV.

4.1.3. Resultados e Discussão

4.1.3.1. Sítio preferencial de ligação

Primeiramente, para obter uma melhor compreensão atomística dos efeitos de diferentes ligantes sobre o *cluster* de Au₁₃ cubocatédrico, foram simuladas curvas de energia potencial do Au₁₃-NH₃, Au₁₃-PH₃, Au₁₃-SCH₃ e Au₁₃-SeCH₃, ao longo de coordenadas geométricas que representam a interação do ligante em diferentes sítios de coordenação do Au₁₃. O *cluster* metálico Au₁₃ é constituído de quatro diferentes sítios coordenação (ver Figura 4.1): o primeiro ocorre sobre um único átomo e é chamado de sítio *on top* ou simplesmente *top*; o segundo faz uma ponte entre dois átomos de ouro, o chamado de sítio *bridge*; e, finalmente, os sítios *hollow* os quais estão localizados em “buracos” formados por 4 e 3 átomos de ouro das faces (100) e (111), respectivamente. A face (100) é aquela contida no plano σ_h perpendicular ao eixo de rotação de maior ordem C_4 . A face (111) é representada pelo triângulo contido no plano perpendicular ao eixo C_3 paralelo ao plano diedral, σ_d .

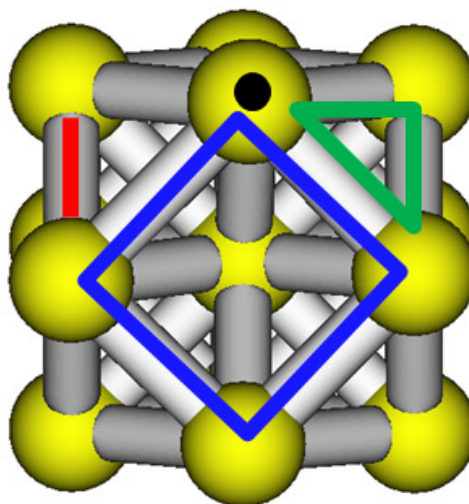


Figura 4.1. Diferentes sítios de coordenação do *cluster* de Au_{13} cuboctaédrico. Sítio *top* ocorre sobre um único átomo (ponto preto). Sítio *bridge* corresponde a uma ponte entre dois átomos (linha em vermelho). Sítios *hollow* localizados em “buracos” formados por quatro e três átomos e ocorrem, respectivamente, nas faces (100) em azul e (111) em verde.

Uma vez discutidos os possíveis sítios de coordenação do *cluster* Au_{13} cuboctaédrico, podemos agora discutir os resultados das simulações das curvas de energia potencial, que representam a interação entre o *cluster* de ouro com seus diferentes ligantes. Tal estudo é de fundamental importância para o presente trabalho, pois permitirá conhecer o sítio de coordenação do *cluster* de Au_{13} (O_h) em que cada um dos seguintes ligantes NH_3 , PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 se coordenam, preferencialmente. A Figura 4.2 mostra a interação do ligante selenolado nos diferentes sítios de coordenação do Au_{13} .

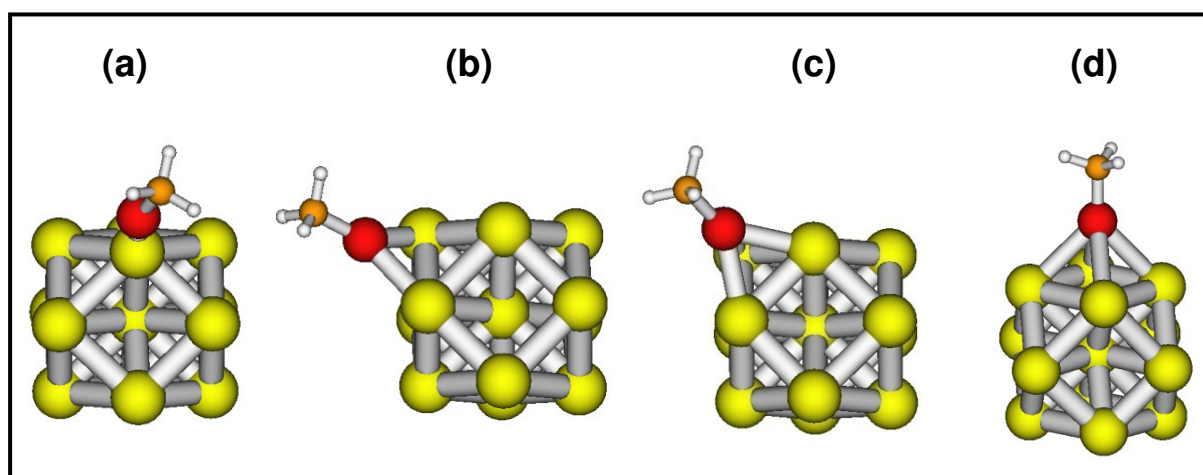


Figura 4.2. Interação do ligante SeCH_3 com o *cluster* de Au_{13} nos diferentes sítios de coordenação. (a) *on top*, b) *bridge*, c) sítio da face (111) e d) sítio da face (100).

Para a construção das curvas de energia potencial, foi realizada a aproximação dos ligantes aos diferentes sítios de coordenação do Au_{13} . Durante os cálculos, os parâmetros geométricos do *cluster* e dos diferentes ligantes puderam ser relaxados, mantendo fixos o ângulo $\angle(\text{XAu}_c\text{Au}_p)$ e o diedro $\angle(\text{XAu}_c\text{Au}_p\text{Au}_p')$, onde X = N, P, S e Se dos ligantes, Au_c compreende o átomo de ouro central e Au_p e Au_p' são distintos átomos de ouro periféricos do Au_{13} (O_h). Logo, a aproximação foi realizada pelo encurtamento da distância entre os átomos X- Au_c , de modo que a trajetória seja descrita por uma linha reta em direção aos sítios de coordenação investigados. Cabe ressaltar que esta trajetória variou de 7,00 a 3,55 Å em passos de 0,15 Å.

Na Figura 4.3 são mostradas as curvas de energia potencial ao longo da distância entre o *cluster* Au_{13} (O_h) e os ligantes NH_3 , PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 . Verifica-se que para cada sistema Au_{13}L foram obtidas quatro curvas de energia potencial distintas ao longo dos eixos, que representam os quatro sítios de coordenação do ligante ao *cluster* de ouro: *top* (curva em preto), *bridge* (curva em vermelho), *face* (111) (curva em verde) e *face* (100) (curva em azul). Os valores de energia e as respectivas distâncias de equilíbrio interatômica (d_e) $\text{Au}_c\text{-X}$, sendo X = N, P, S ou Se, são apresentados na Tabela 4.1.

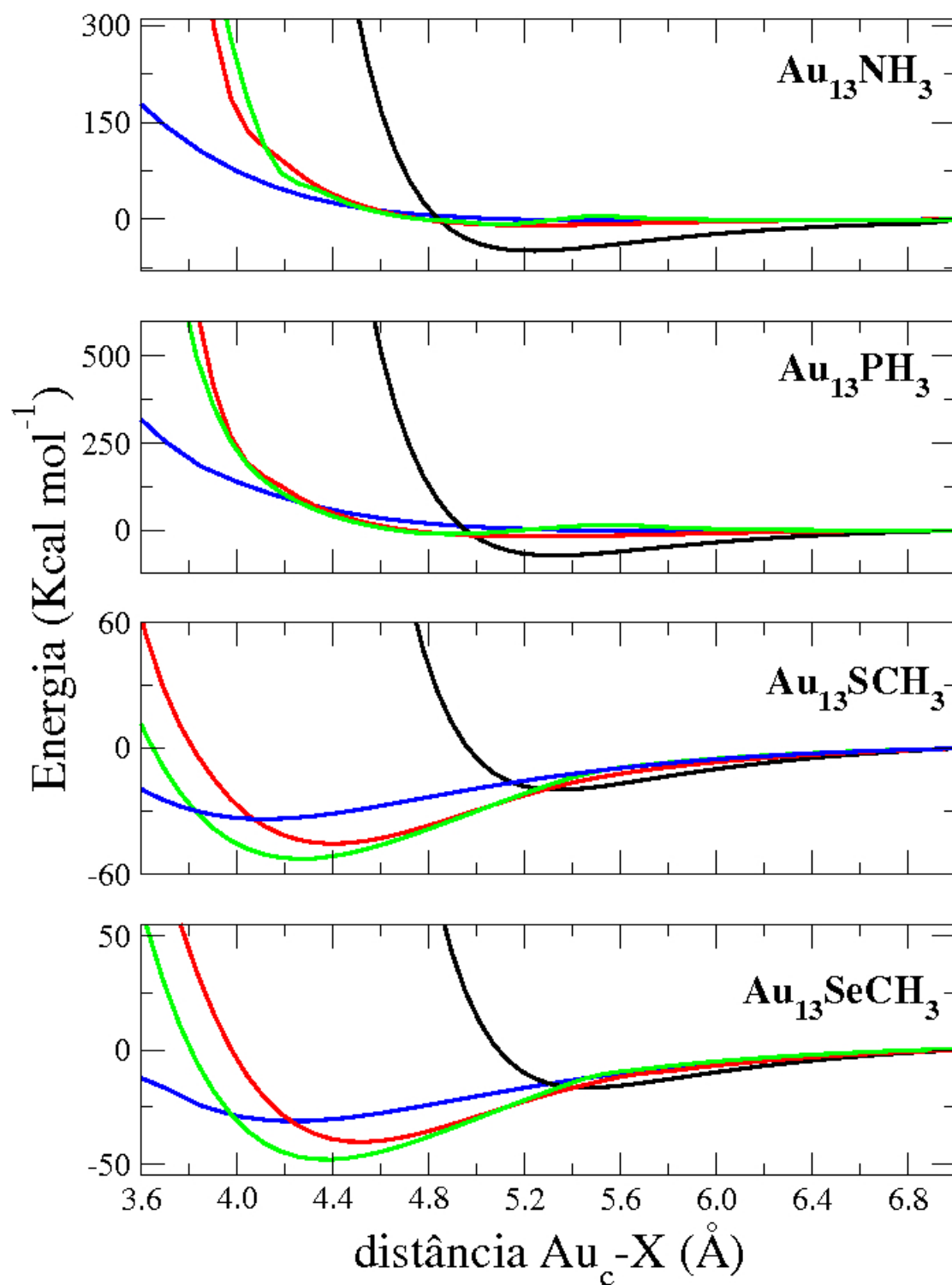


Figura 4.3. Curvas de energia potencial para diferentes sistemas Au_{13}L , sendo $\text{L} = \text{NH}_3$, PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 . A distância $\text{Au}_c\text{-X}$ é representada em Angstrom, sendo $\text{X} = \text{N}$, P , S ou Se . As curvas em preto referem-se às interações localizadas no sítio *top* do Au_{13} cubocatédrico, em vermelho no sítio *bridge*, em verde e em azul os ligantes estão interagindo na face (111) e (100), respectivamente.

* Au_c refere-se ao átomo de ouro central.

Tabela 4.1. Energia de ligação (em Kcal mol⁻¹) e distância de equilíbrio, em Å, para os *clusters* Au₁₃L, sendo L = NH₃, PH₃, SCH₃ e SeCH₃ nos diferentes sítios de coordenação do Au₁₃ (O_h).

	<i>On Top</i>		<i>Bridge</i>		<i>Face (111)</i>		<i>Face (100)</i>	
	E	<i>d_e</i>	E	<i>d_e</i>	E	<i>d_e</i>	E	<i>d_e</i>
Au ₁₃ NH ₃	-48,67	5,20	-9,17	5,20	-7,36	5,05	-2,12	5,65
Au ₁₃ PH ₃	-71,20	5,35	-17,24	5,20	-5,99	4,75	-2,03	5,95
Au ₁₃ SCH ₃	-19,76	5,35	-45,32	4,45	-52,68	4,30	-33,18	4,15
Au ₁₃ SeCH ₃	-16,46	5,50	-39,89	4,45	-47,52	4,30	-31,10	4,30

Ao examinar a estabilidade relativa das moléculas de NH₃ e PH₃ nos diferentes sítios de coordenação do Au₁₃, observa-se que tanto o ligante aminado quanto o fosfinado têm a preferência em se coordenarem via os átomos de nitrogênio ou fósforo ao sítio *on top* (-48,67 Kcal mol⁻¹ para Au₁₃NH₃ e -71,20 Kcal mol⁻¹ para Au₁₃PH₃), seguido dos sítios *bridge*, face (111) e por último na face (100). Este resultado está de acordo com o trabalho reportado por Da Silva e colaboradores, os quais mostraram que o PH₃ liga-se aos nanoclusters de Pt₅₅ e Au₅₅ no sítio *on top*, por intermédio de seu par de elétrons livres [137]. Mingos e colaboradores também observaram, por meio de dados cristalográficos, que os diferentes ligantes fosfinados estudados, PPh₃, PMePh₂ e PMe₂Ph, se coordenavam diretamente sobre os átomos de ouro periférico do *cluster* Au₁₃ icosaédrico [47].

Em análise aos resultados das curvas de energia potencial para os *clusters* de Au₁₃SCH₃ e do seu similar selenolado, foi observado que ambos apresentaram perfis semelhantes, porém diferentes dos resultados obtidos para o Au₁₃NH₃ e Au₁₃PH₃. Na Figura 4.3 nota-se que a interação entre as moléculas de SCH₃ e SeCH₃ com o *cluster* de ouro é energeticamente mais favorável no sítio da face (111), seguido do sítio *bridge*, da face (100), e por último a interação localizada diretamente no átomo (sítio *on top*). A Tabela 4.1 expõe estes resultados quantitativamente.

Diante disso, os resultados dos sítios de coordenação mais favoráveis para cada sistema, estão de acordo com os dados descritos na literatura. Negishi e Tsukuda examinaram por meio de análises de espectroscopia dispersa, um possível modelo estrutural para o *cluster* de ouro tiolado

$\text{Au}_{13}(\text{DMSA})$, no qual as oito faces (111) do Au_{13} cuboctaédrico são capeadas com os ligantes DMSA (ácido 2,3-dimercaptosuccínico) [138]. Esta mesma característica pode ser observada para *clusters* selenolados, uma vez que enxofre e selênio, por pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica, apresentam propriedades químicas semelhantes [66]. Para os ligantes fosfinados, dados cristalográficos mostram que este tipo de ligante se coordena diretamente no átomo de ouro, como mostrado por Mingos e colaboradores [47]. Este mesmo resultado foi observado por Martínez para o NH_3 , o qual mostrou que o sítio *on top* é o preferencial para este ligante, em diferentes *clusters* metálicos [139].

4.1.3.2. Propriedades estruturais do estado fundamental (S_0)

Após ser verificado o sítio preferencial dos ligantes NH_3 , PH_3 , SCH_3 e SeCH_3 , outros ligantes, gerados a partir destes, foram incluídos nas etapas seguintes deste trabalho: $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, os quais foram coordenados ao sítio *on top* do Au_{13} e os ligantes tiolados SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 e o SPhCOOH , coordenados ao sítio da face (111).

As geometrias otimizadas no estado fundamental são mostradas na Figura 4.4 para os *clusters* de Au_{13}L , onde $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SCH_3 , SCH_2Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH e SeCH_3 . Conforme descrito na seção anterior, os ligantes contendo átomos de enxofre ou selênio são preferencialmente ligados a três átomos de ouro que formam uma das oito faces (111) do Au_{13} cuboctaedro. Por outro lado, quando $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, PH_3 ou $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, a ligação Au-N ou Au-P ocorre via o par de elétrons livres localizado sobre o nitrogênio ou o fósforo, que é ligado apenas a um único átomo de ouro, como pode ser visto na Figura 4.4. Estes dois tipos de interações metal–ligante induzem mudanças distintas na estrutura cubocatédrica do Au_{13} , com uma redução na simetria de octaédrica (O_h) para C_{3v} , C_s ou C_1 .

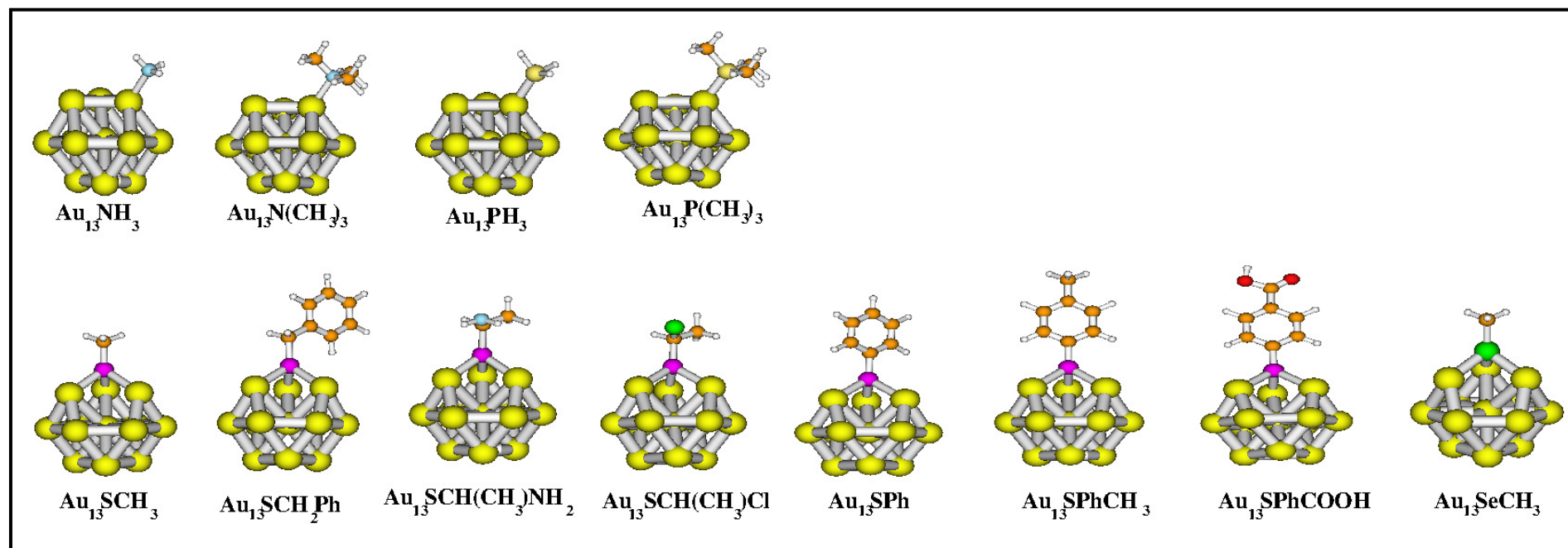


Figura 4.4. Estruturas otimizadas dos *clusters* de Au_{13}L , onde $\text{L} = \text{NH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{SCH}_3, \text{SCH}_2\text{Ph}, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}, \text{SPh}, \text{SPhCH}_3, \text{SPhCOOH}$ e SeCH_3 .

O *cluster* de Au_{13} cuboctaédrico apresenta uma simetria molecular O_h , onde os doze átomos de ouro periféricos (Au_p) são quimicamente equivalentes e são 2,901 angstroms distantes um dos outros ($\text{Au}_p\text{--Au}_p$) e 2,904 angstroms distante do átomo de ouro central ($\text{Au}_c\text{--Au}_p$). Para os *clusters* tiolados e selenolado, observa-se uma mudança estrutural significativa sobre os três átomos de ouro pertencentes à face (111) do Au_{13} em que o ligante se coordena. A distância de ligação entre tais átomos de ouro aumenta para 3,600 Å ($\text{L} = \text{SCH}_3$) e 3,706 Å ($\text{L} = \text{SeCH}_3$) em relação ao *cluster* de ouro sem o ligante (do inglês, *bare cluster*), representando um grande aumento no comprimento de ligação de 22% e 27%, respectivamente. Um aumento similar do comprimento de ligação $\text{Au}_p\text{--Au}_p$ é observado para os outros *clusters* tiolados, como pode ser visto na Tabela 4.2. Este efeito está em acordo com os resultados calculados de 24% para o $\text{Au}_{13}\text{SCH}_3$, usando o nível de teoria DFT/B3LYP como reportado por Larsson e colaboradores [136].

Tabela 4.2. Comprimento de ligação, em Å, dos *clusters* de Au₁₃ (*O_h*) e do Au₁₃L.

<i>Cluster</i>	Parâmetros	
	$r(\text{Au}_c\text{--Au}_p)$	$r(\text{Au}_p\text{--Au}_p)$
Au ₁₃	2,901	2,940
Au ₁₃ NH ₃	2,750	—
Au ₁₃ N(CH ₃) ₃	2,761	—
Au ₁₃ PH ₃	2,784	—
Au ₁₃ P(CH ₃) ₃	2,798	—
Au ₁₃ SCH ₃	—	3,600
Au ₁₃ SCH ₂ Ph	—	3,591
Au ₁₃ SCH(CH ₃)NH ₂	—	3,539
Au ₁₃ SCH(CH ₃)Cl	—	3,599
Au ₁₃ SPh	—	3,579
Au ₁₃ SPhCH ₃	—	3,601
Au ₁₃ SPhCOOH	—	3,619
Au ₁₃ SeCH ₃	—	3,706

Para os *clusters* contendo os ligantes NH₃, N(CH₃)₃, PH₃ e P(CH₃)₃, a principal mudança estrutural é verificada sobre um átomo de ouro no qual o N ou P está ligado. Comparado ao *cluster* Au₁₃ sem a presença do ligante, observa-se que a distância entre o átomo de ouro periférico e o ouro central reduz para 2,750 Å (NH₃), 2,761 Å (N(CH₃)₃), 2,784 Å (PH₃) e 2,798 Å (P(CH₃)₃), o que corresponde a um encurtamento da ligação Au_c–Au_p de 5%, 4%, 5% e 4%, respectivamente. Desta forma, é notável que os diferentes sítios de ligação induzam efeitos distintos sobre o arranjo estrutural do Au₁₃, o que mostra ser muito menos pronunciado quando o ligante está coordenado diretamente a um único átomo de ouro.

4.1.3.3. Estabilidade eletrônica

Para obter uma visão sobre as influências de diferentes ligantes na estabilidade eletrônica (chamada de estabilidade química) do *cluster* de ouro, o VIP (do inglês, *vertical ionization potential* – potencial de ionização vertical),

VEA (do inglês, *vertical electron affinity* – afinidade eletrônica vertical), η (dureza química), o potencial químico (μ) e os autovalores dos orbitais HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital* – orbital molecular ocupado de mais alta energia) ou SOMO (do inglês, *singly occupied molecular orbital* – orbital molecular ocupado por um único elétron) e LUMO (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital* – orbital molecular desocupado de mais baixa energia) são calculados nas geometrias de equilíbrio do estado fundamental dos *clusters* $Au_{13}L$, onde $L = NH_3, N(CH_3)_3, PH_3, P(CH_3)_3, SCH_3, SCH_2Ph, SCH(CH_3)_3NH_2, SCH(CH_3)_3Cl, SPh, SPhCH_3, SPhCOOH$ e $SeCH_3$.

O VIP e o VEA são calculados como a diferença de energia entre a espécie neutra e iônica (catiônica ou aniônica) na geometria do estado fundamental neutra, de acordo com as equações apresentadas abaixo. A Figura 4.5 mostra um diagrama que representa as definições do VIP e do VEA.

$$VIP = E(Au_{13}L)^+ - E(Au_{13}L) \quad (4.1)$$

$$VEA = E(Au_{13}L) - E(Au_{13}L)^- \quad (4.2)$$

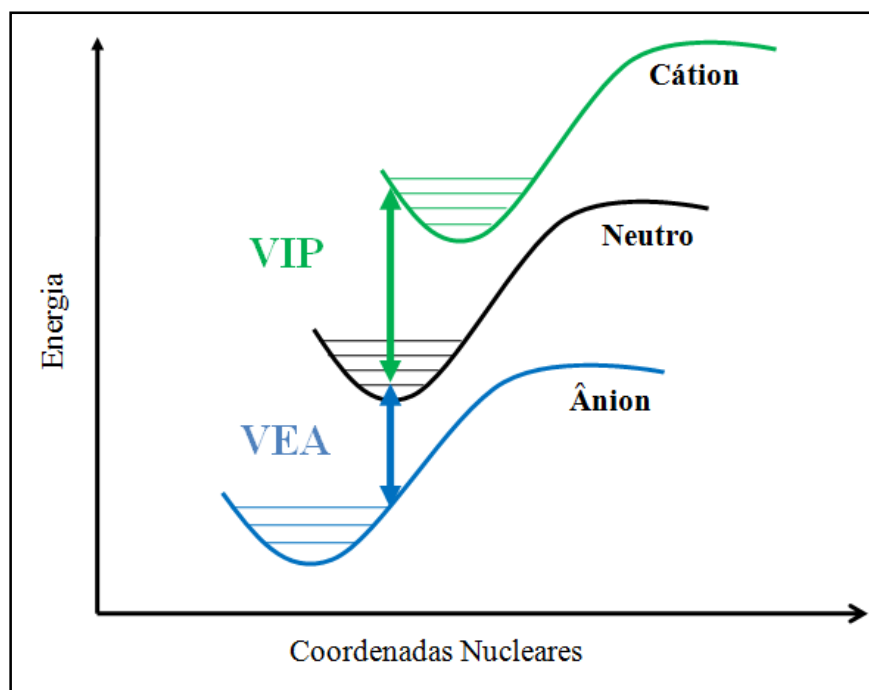


Figura 4.5. Superfícies de energia potencial para um sistema no estado neutro e ionizado. Representação esquemática de VIP e VEA.

Com o cálculo do VIP e do VEA é possível calcular a dureza química (η) e o potencial químico (μ), os quais podem ser definidos com base numa aproximação de diferenças finitas usando o teorema de Koopmans [135], de acordo com as seguintes equações:

$$\eta = \frac{1}{2}(VIP - VEA) \quad (4.3)$$

$$\mu = -\frac{1}{2}(VIP + VEA) \quad (4.4)$$

O VIP é definido como a energia necessária para remover um elétron do *cluster* neutro, enquanto que o VEA é a energia liberada quando um elétron se liga à estrutura neutra do estado fundamental, ambos sem nenhuma relaxação estrutural. O VIP, VEA, η , μ , $\varepsilon(\text{SOMO})$ ou $\varepsilon(\text{HOMO})$ e $\varepsilon(\text{LUMO})$ são apresentadas na Figura 4.6 para o Au_{13}L com diferentes ligantes. Da Figura 4.6 é possível interpretar que quanto maior o valor de VIP, mais profundo é o HOMO ou o SOMO, o que indica, em geral, uma maior estabilidade química ou uma menor reatividade do $\text{Au}_{13}\text{SCH}_2\text{Ph}$, $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ e do $\text{Au}_{13}\text{SPhCOOH}$, dentre os *clusters* tiolados e o $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$, $\text{Au}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{Au}_{13}\text{PH}_3$, quando comparado ao $\text{Au}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

Neste trabalho, foi examinado o efeito de um único ligante sobre o Au_{13} cubocatedro. *Clusters* de ouro contendo um número ímpar de ligantes podem ter diferentes estados de spin, dependendo do número de elétrons do ligante, se é par ou ímpar. Os *clusters* de ouro investigados neste estudo são divididos em dois grupos com diferentes estados de spin: *clusters* tiolados e selenolado (estado singleto) e *clusters* aminados e fosfinados (estado dubleto). Analisando estes dois grupos de sistemas, também pode ser visto que os valores de VIP são mais altos para os *clusters* tiolado e selenolado do que para os aminados e fosfinados (Figura 4.6). Este fato pode ser atribuído ao efeito da paridade eletrônica. Os *clusters* aminados e fosfinados têm um número total ímpar de elétrons e o HOMO, que neste caso é chamado de SOMO, é ocupado por um único elétron. Por outro lado, o HOMO dos *clusters* tiolado e selenolado, com um número total par de elétrons, é duplamente ocupado, implicando que a remoção de elétrons de um sistema de camada fechada, com o orbital de mais alta energia duplamente ocupado (orbital HOMO), é mais

difícil do que em um sistema de camada aberta, que apresenta apenas um elétron no orbital ocupado de mais alta energia (orbital SOMO).

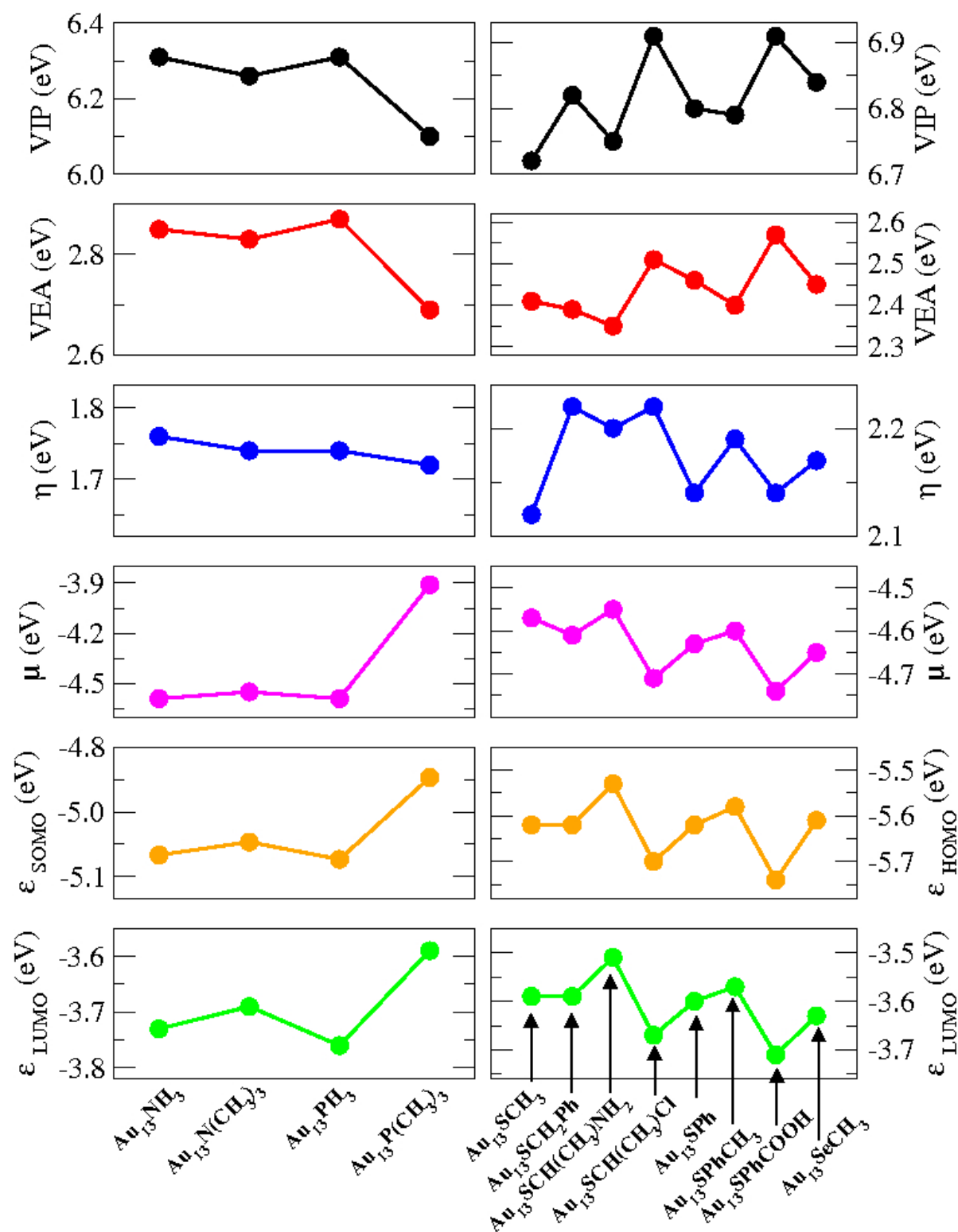


Figura 4.6. Variação do VIP, VEA, dureza química (η), potencial químico (μ) e energias dos orbitais de fronteira para os diferentes *clusters* de Au_{13}L . À esquerda são apresentados os valores de tais parâmetros para os *clusters* de camada aberta e à direita para os de camada fechada.

Uma análise similar é realizada comparando os valores de VEA dos dois grupos de ligantes distintos. A Figura 4.6 mostra que os valores de VEA para os *clusters* aminados e fosfinados são maiores do que para os tiolados ou selenolado. Este resultado é também explicado pelo efeito da paridade eletrônica. Quando um *cluster* neutro com o orbital com um único elétron (SOMO) é adicionado com um elétron extra, mais energia é liberada na formação do ânion de camada fechada, do que em um processo semelhante em formar um ânion de camada aberta a partir de sistema neutro de camada fechada.

Além do efeito da paridade eletrônica, a mera presença do átomo de enxofre ou de selênio no esqueleto do *cluster* contribui para uma estabilidade química aumentada dos *clusters* tiolados e selenolado, quando comparado aos aminados e fosfinados. Isto é possivelmente explicado devido às diferenças estruturais entre os dois grupos de *clusters* investigados neste trabalho, em que o átomo de enxofre ou de selênio no ligante se torna uma parte do esqueleto do *cluster*, enquanto que os átomos de nitrogênio e fósforo, presentes nos *clusters* aminados e fosfinados, não participam do esqueleto metálico do *cluster* mantendo quase intacto a estrutura do *core* de ouro.

Além do VIP, o VEA é também, em geral, um indicador de avaliação da estabilidade química. Comparando os valores de VEA dentro do grupo dos *clusters* tiolados e selenolado ou dos aminados e fosfinados, observa-se uma tendência similar àquela obtida para os valores de VIP. Os valores de VEA para todos os *clusters* investigados são muito menores quando comparados aos seus respectivos valores de VIP, indicando que para esses *clusters* é muito mais fácil aceitar do que perder um elétron. Um alto VIP com um baixo VEA sugere uma alta estabilidade química dos *clusters*. Uma análise conjunta destes parâmetros pode ser extraída da dureza e do potencial químico.

De acordo com o princípio da dureza máxima (do inglês, *Principle of Maximum Hardness* – PMH) proposto por Pearson [140], a dureza química é uma quantidade eletrônica que caracteriza a estabilidade relativa dos *clusters*. Ela também pode ser visto como uma resistência à transferência de carga. Por outro lado, o potencial químico descreve a tendência de perda dos elétrons de um sistema em equilíbrio para outro com um valor mais baixo de μ . Portanto, é esperado que *clusters* com um número de elétrons ímpares, como os aminados

e os fosfinados, apresentem valores de μ mais altos, porque eles têm uma camada aberta e após a transferência de um elétron, eles vão fechar sua camada eletrônica e consequentemente irão se tornar mais estáveis do que os *clusters* originais de camada aberta. Em geral, um alto η e um baixo μ podem ser associados com uma maior estabilidade, indicando que o *cluster* é menos reativo. Da Figura 4.6 nota-se que o $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ tem o maior valor de η e um baixo valor de μ e, portanto, é o mais estável entre os *clusters* tiolados. Dentre os *clusters* aminados e fosfinados, o $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$ é indicado como o *cluster* mais estável porque tem o mais alto valor de η e um baixo μ .

Comparando a dureza e o potencial químico do $\text{Au}_{13}\text{SeCH}_3$ com $\text{Au}_{13}\text{SCH}_3$, é observado que o *cluster* selenolado apresenta um maior η e um menor μ , os quais indicam uma estabilidade superior sobre o seu similar tiolado. Ambos os átomos de enxofre (em *clusters* tiolados) e selênio (*cluster* selenolado) pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e exibem muitas similaridades. Por outro lado, em comparação ao átomo de S, o raio atômico e a eletronegatividade do Se são de fato mais próximos do átomo de Au, sendo assim, a ligação Au–Se é mais covalente e apresenta uma maior energia de ligação do que a ligação Au–S, o que pode aumentar ainda mais a estabilidade do *cluster*.

4.1.3.4. Transferência de Carga

A análise da população natural (do inglês, *Natural Population Analysis* – NPA) proposta por Reed e colaboradores [141] foi realizada com o intuito de examinar as cargas atômicas nos *clusters* de Au_{13} (O_h) e Au_{13}L . Cabe ressaltar que a NPA é conhecida por fornecer uma boa descrição da distribuição de carga e uma excelente representação da transferência de carga entre o *cluster* metálico e seu respectivo ligante [141-142]. Além disso, as cargas NPA usam os orbitais naturais ligantes com a densidade eletrônica máxima e os orbitais atômicos naturais para localizar os elétrons sobre os átomos, fazendo com que reduza a dependência do conjunto de funções de base [143]. As cargas parciais NPA para estes sistemas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Cargas Naturais (NPA) do *cluster* de Au₁₃ (*O_h*) e Au₁₃L^a.

<i>Cluster</i>	Carga Natural			
	Au _c	Au–X	Au (remanescente)	Ligante
Au ₁₃ (<i>O_h</i>)	–1,517	–	1,517	–
Au ₁₃ NH ₃	–1,480	0,103	1,247	0,129
Au ₁₃ N(CH ₃) ₃	–1,457	0,079	1,144	0,233
Au ₁₃ PH ₃	–1,450	–0,121	1,148	0,422
Au ₁₃ P(CH ₃) ₃	–1,431	–0,130	1,068	0,493
Au ₁₃ SCH ₃	–1,375	0,170	0,990	–0,124
Au ₁₃ SCH ₂ Ph	–1,375	0,176	0,925	–0,172
Au ₁₃ SCH(CH ₃)NH ₂	–1,230	0,223	0,844	–0,283
Au ₁₃ SCH(CH ₃)Cl	–1,248	0,234	0,884	–0,338
Au ₁₃ SPh	–1,369	0,175	1,005	–0,161
Au ₁₃ SPhCH ₃	–1,244	0,241	0,862	–0,338
Au ₁₃ SPhCOOH	–1,376	0,175	0,901	–0,198
Au ₁₃ SeCH ₃	–1,351	0,099	0,945	0,108

^aAs cargas naturais são dadas em |e|. A carga natural do átomo de ouro central (Au_c) é reportada. A notação Au–X refere-se à carga do átomo de ouro que se liga aos átomos de N, P, S ou Se, designadas como X. A denominação Au (remanescente) diz respeito à soma das cargas parciais atômicas dos nove átomos de ouro restantes.

Os resultados apresentados acima revelam que a carga parcial sobre o átomo de ouro central, para todos os *clusters* Au₁₃ e Au₁₃L, é negativa, enquanto que os demais átomos de ouro são positivos, com exceção dos átomos de ouro ligados a ligantes fosfinados que também apresentam carga negativa. A Figura 4.7 confirma esta veracidade. A coloração vermelha do ouro revela a intensa carga negativa localizada sobre este átomo, enquanto que a coloração em verde representa que os átomos possuem cargas parciais positivas, já para os átomos escuros suas cargas estão muito próximas ou são neutras.

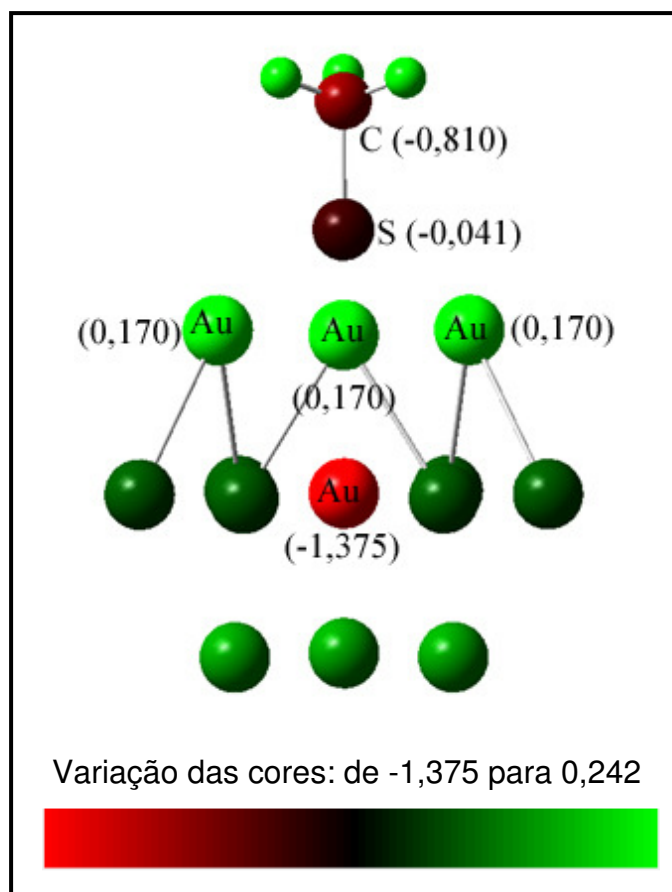


Figura 4.7. Representação da redistribuição de carga NPA para o *cluster* de $\text{Au}_{13}\text{SCH}_3$.

Na Tabela 4.3 é possível observar que todos os ligantes se comportam como doadores de carga (carga positiva), exceto os ligantes tiolados que são considerados receptores ou retiradores de elétrons, resultando em cargas parciais negativas. A redistribuição de carga ocorre sempre com a transferência de carga do átomo central para os átomos remanescentes ou para o ligante, independente se o ligante adicionado é doador ou receptor de carga, sendo a transferência, em geral mais forte, quando o ligante é receptor de elétrons. Ao adicionar ligantes doadores é observado que os átomos remanescentes recebem carga tanto do átomo central como do ligante, enquanto que a adição de ligantes receptores a mudança ocorre nos dois sentidos para os átomos remanescentes, ora eles recebem carga do átomo central, em geral numa menor intensidade, e ora eles também doam carga para o ligante.

Ao analisar a presença de grupos metílicos nos *clusters* aminados e fosfinados, verifica-se uma maior perda da carga do átomo central para estes *clusters*, $0,06|e|$ para o $\text{Au}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ e $0,09|e|$ para o $\text{Au}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_3$, em comparação com o ligante sem o grupo metílico. Um resultado similar também foi observado para os *clusters* tiolados, como pode ser visto na Tabela 4.3. Ao substituir o ligante tiolado SCH_3 por SPhCH_3 , por exemplo, um maior decréscimo da carga do Au_C , $0,27|e|$, foi verificada para o $\text{Au}_{13}\text{SPhCH}_3$. Além disso, também foi possível identificar que este ligante aromático apresenta uma elevada carga parcial negativa, sendo considerado um forte ligante receptor de elétrons.

4.1.3.5. Espectros de absorção

Para investigar a influência do tipo do ligante sobre as bandas do *cluster* de Au_{13} cubocatedro, foram realizados cálculos TDDFT dos espectros ópticos do Au_{13}L , onde $\text{L} = \text{NH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{SCH}_3, \text{SCH}_2\text{Ph}, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}, \text{SPh}, \text{SPhCH}_3, \text{SPhCOOH}$ e SeCH_3 . Os espectros ópticos dos *clusters* fosfinados e aminados são apresentados na Figura 4.8a, enquanto que para os *clusters* tiolados e selenolado as bandas de absorção podem ser vistas na Figura 4.8b.

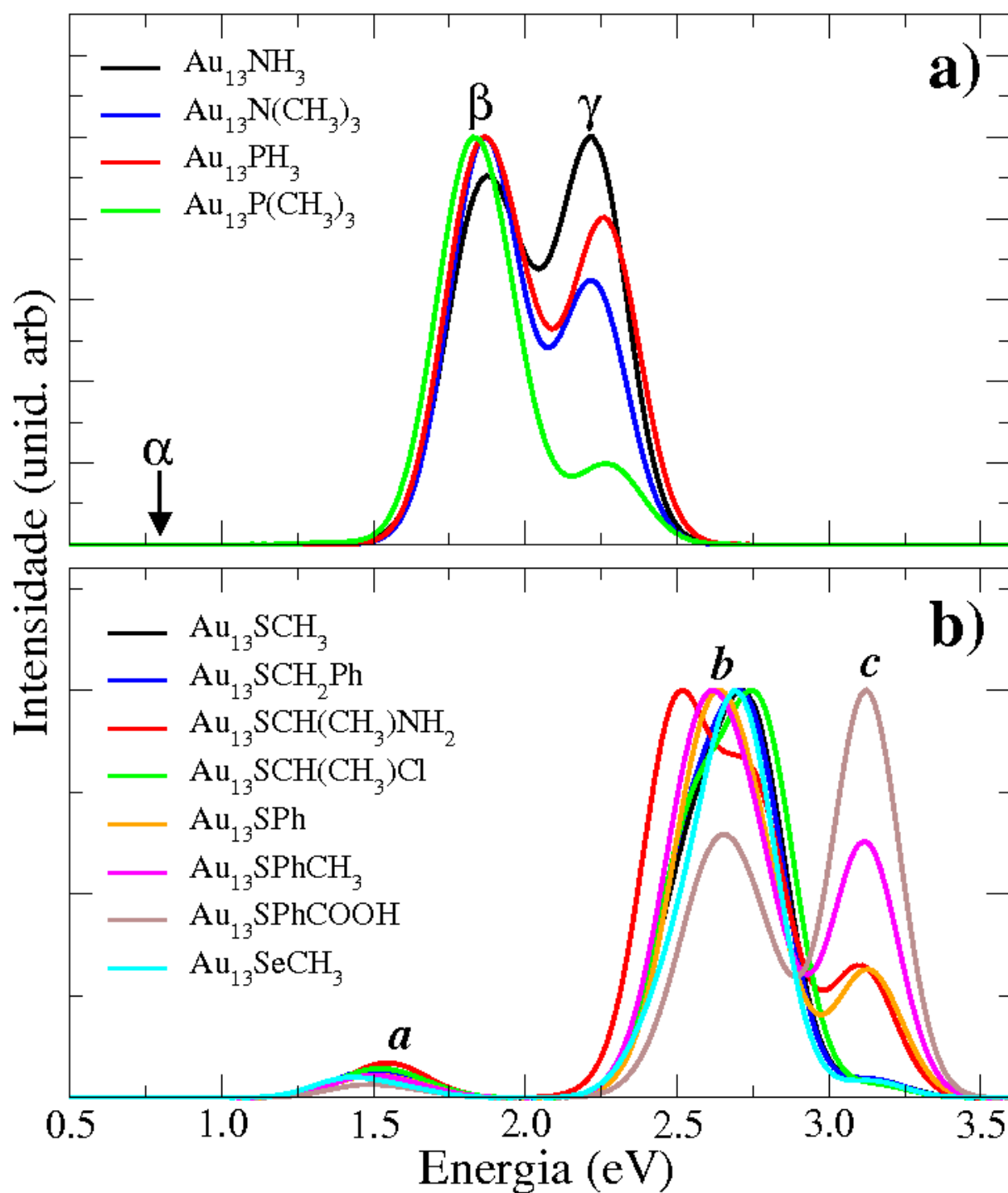


Figura 4.8. Espectros de absorção para os diferentes *clusters* de Au_{13}L . Os espectros em a) são para *clusters* de camada aberta e em b) para os de camada fechada.

Da Figura 4.8a é possível observar uma similaridade nos perfis espectrais dos *clusters* fosfinados e aminados mostrando duas bandas indicadas por β e γ , as quais aparecem em torno de 1,85 eV e 2,22 eV, respectivamente. A banda β é atribuída às seguintes transições eletrônicas: SOMO $\rightarrow$ LUMO+3 e

SOMO-3→SOMO. A banda de mais alta energia, atribuída como γ , refere-se à transição eletrônica do SOMO-5 para o SOMO. Todos os orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas mencionadas acima são compostos principalmente de orbitais 6s, 6p e 5d dos átomos de ouro, com contribuições acima de 67%, como pode ser visto na Figura 4.9.

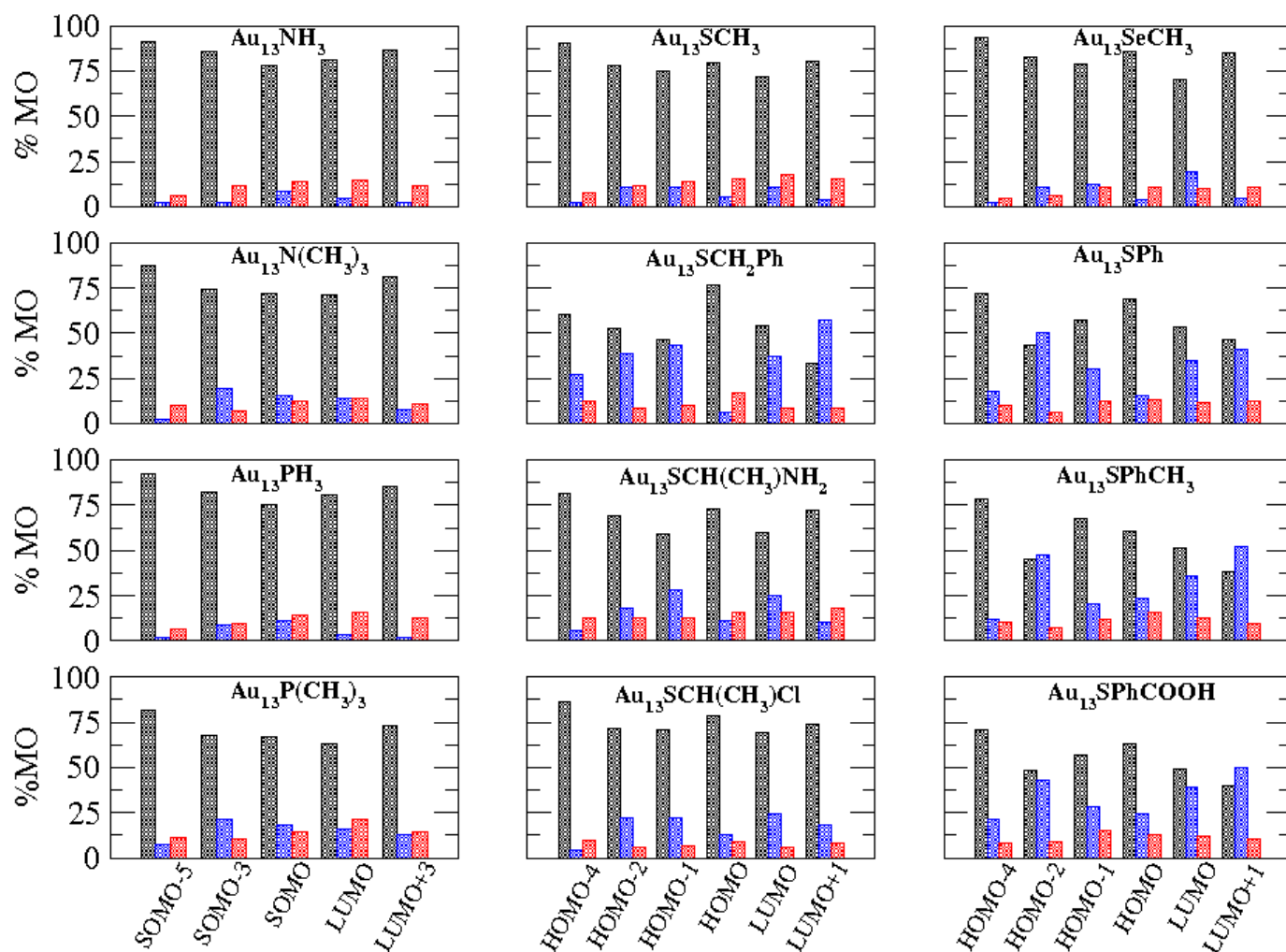


Figura 4.9. Representação gráfica da contribuição dos orbitais atômicos das espécies atômicas para formação dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas dos diferentes *clusters* Au_{13}L . Os orbitais atômicos do Au (6s, 6p e 5d) são combinados e representados na barras de coloração preta. As barras em azul representam a composição dos orbitais atômicos dos ligantes, enquanto que as barras em vermelho simbolizam a contribuição de outros orbitais atômicos (orbitais de “caroço”).

Portanto, todas as transições eletrônicas atribuídas às bandas observadas nos espectros ópticos dos *clusters* aminados e fosfinados podem ser classificadas como excitações metal–metal. O efeito do ligante sobre as

propriedades ópticas dos *clusters* aminados e fosfinados é bastante pequena, apesar de um suave efeito do ligante ser perceptível. Tal efeito refere-se ao decréscimo da intensidade da banda γ relativa à banda β , quando os átomos de hidrogênio nos ligantes são substituídos por grupos metilas. A intensidade relativa γ/β diminui na seguinte ordem: $\text{Au}_{13}\text{NH}_3 > \text{Au}_{13}\text{PH}_3 > \text{Au}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{Au}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Como pode ser visto na Figura 4.8, quanto menor a contribuição dos orbitais atômicos do ouro nos orbitais moleculares dos *clusters* aminado e fosfinado, menor a intensidade relativa γ/β .

A transição SOMO→LUMO é indicada por α no espectro 4.8a. Tal excitação eletrônica tem uma força do oscilador igual a zero, a qual pode ser explicada pela alta similaridade de seus orbitais SOMO e LUMO com os do *bare* do Au_{13} , como pode ser visto na Figura 4.10, a qual apresenta a transição SOMO→LUMO proibida pelas regras de seleção de dipolo elétrico. Além disso, os *clusters* aminados e fosfinados mantêm a mesma multiplicidade do Au_{13} (dubleto).

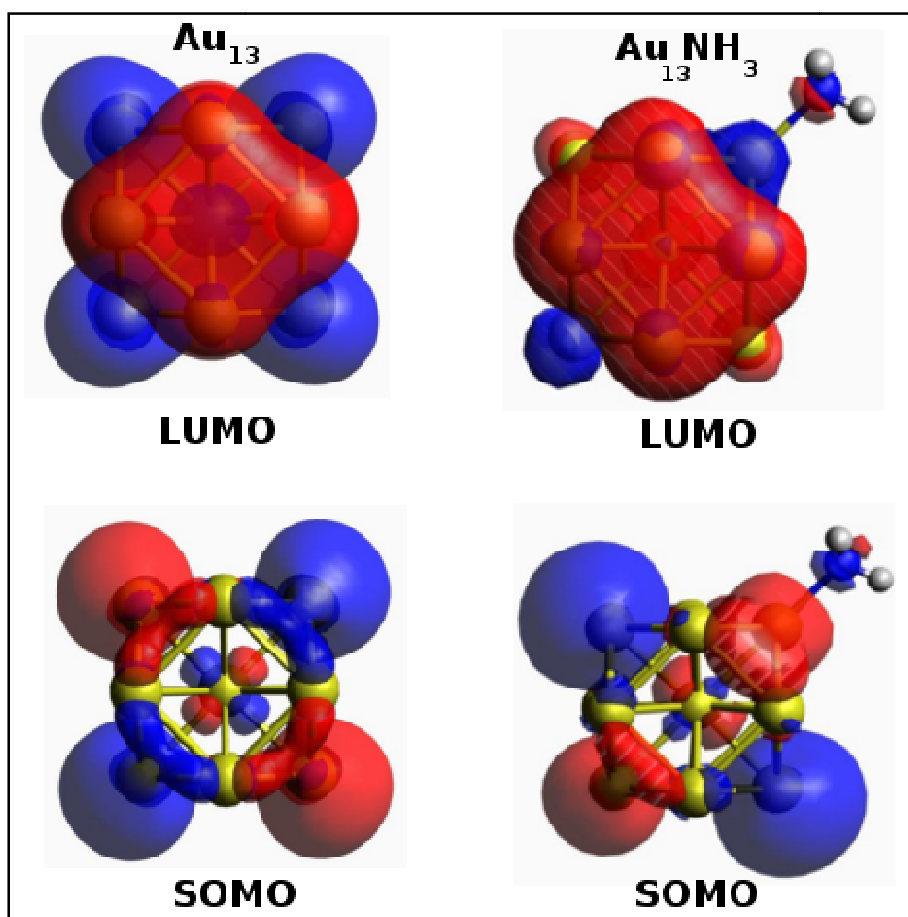


Figura 4.10. Orbitais moleculares de fronteira para os *clusters* de Au_{13} (O_h) e $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$.

Os espectros ópticos dos *clusters* tiolados e selenolado mostram um perfil espectral composto de três bandas de absorção designadas como *a*, *b* e *c*, as quais estão localizadas em torno de 1,55 eV, 2,65 eV e 3,13 eV, respectivamente. A baixa intensidade da banda indicada por *a* na Figura 4.8b é atribuída à transição eletrônica do orbital HOMO para o LUMO. A pobre sobreposição espacial do HOMO e do LUMO é possivelmente responsável pela baixa força do oscilador desta transição eletrônica. Duas transições eletrônicas, HOMO-1→LUMO+1 e HOMO-2→LUMO, são responsáveis pela banda de absorção *b*. No caso do *cluster* $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, um deslocamento de energia acentuado (de 0,26 eV) entre estas duas transições eletrônicas resulta em um perfil espectral mais detalhado da banda *b*, onde é evidente a contribuição de cada transição.

A banda de mais alta energia, atribuída como *c*, corresponde à transição eletrônica do HOMO-4 para o LUMO. Da Figura 4.8b é possível observar que

os *clusters* contendo todos os ligantes aromáticos (um tiol com ligação direta S-Ph) e o ligante contendo amina terminal mostram o espectro de absorção com uma maior intensidade relativa da banda *c* com relação à *b*. O *cluster* $\text{Au}_{13}\text{SPhCOOH}$ mostra a maior razão da intensidade da banda *c* para banda *b*, sendo igual a 1,56, e é seguido pelo $\text{Au}_{13}\text{SPhCH}_3$ (0,62), $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ (0,32) e Au_{13}SPh (0,31). Esta razão da intensidade é muito menor para os outros *clusters* tiolados e o selenolado, sendo em torno de 0,04. Da Figura 4.9 pode-se ver que uma composição distinta dos orbitais envolvidos na transição HOMO-4→LUMO resulta em um aumento na intensidade relativa da banda *c* em referência à banda *b*. É observado que todos os *clusters* contendo tióis aromáticos e o $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ mostram, em ambos, as seguintes características: (i) o orbital HOMO-4 exibe uma contribuição majoritária de orbitais atômicos do ouro (superior a 70%) e (ii) o orbital LUMO apresenta uma mistura de orbitais mais pronunciadas, onde os orbitais atômicos do ouro têm uma contribuição menor que 60% e os orbitais atômicos dos ligantes contribuem com pelo menos 25%. Logo, esta transição eletrônica caracteriza uma transferência de carga do metal para o ligante.

4.1.4. Conclusão

Uma abrangente investigação nos *clusters* neutros Au_{13}L , onde $\text{L} = \text{NH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SCH_3 , SCH_3Ph , $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, SPh , SPhCH_3 , SPhCOOH e SeCH_3 , usando DFT e TDDFT no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p), foi reportada. Nós estudamos o efeito do ligante nas propriedades estrutural, eletrônica e óptica do *cluster* de Au_{13} . Os *clusters* investigados neste trabalho estão divididos em dois grupos com propriedades distintas entre eles, que dependem do sítio de coordenação do ligante e da estrutura eletrônica do *cluster*, sendo de camada fechada ou aberta. Os dois grupos são (i) *clusters* fosfinados ou aminados e (ii) *clusters* tiolados ou selenolados. A principal mudança estrutural provocada pelo ligante no *cluster* de Au_{13} está localizada sobre o sítio de coordenação do ligante, onde a distância interatômica entre os átomos de ouro no qual o ligante está ligado aumenta em torno de 22–23% para os tiolados e 27% para os *clusters* selenolados. No caso dos *clusters* fosfinados ou aminados, em que o ligante é coordenado a um

único átomo de ouro, é observado um pequeno decréscimo de aproximadamente 4–5% para a distância interatômica entre o átomo de ouro em que o ligante está ligado e o ouro central. Logo, pode ser visto que a diferença no sítio de ligação induz a diferentes mudanças na estrutura geométrica do Au_{13} , que são menos pronunciadas quando o ligante é ligado diretamente a um átomo de ouro.

As estabilidades eletrônicas dos *clusters* de Au_{13}L são discutidas baseadas nos parâmetros de energia, tais como o VIP, VEA, η e μ . Comparando os valores de VIP e VEA dos *clusters* tiolado e selenolado com os dos *clusters* fosfinados e aminados, é observado que os tiolado e o selenolado apresentam valores mais altos de VIP e mais baixos de VEA, o que indica sua maior estabilidade frente aos *clusters* fosfinados e aminados. Uma análise conjunta do VIP e do VEA pode ser extraída do η e do μ . O maior valor de η e um baixo valor de μ , os quais são atribuídos ao $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ e $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$, indicam que estes *clusters* são os mais estáveis quimicamente dentre os outros *clusters* do mesmo grupo.

Os espectros de absorção óptica dos *clusters* de Au_{13}L têm sido simulados após a influência de diferentes ligantes. Os espectros de absorção dos *clusters* fosfinados e aminados mostraram perfis similares, onde a banda γ , localizada em 2,2 eV, é a mais afetada pela troca do ligante. O aumento da intensidade em γ está associado a uma maior contribuição dos orbitais atômicos de ouro nos orbitais moleculares que participam da transição eletrônica, $\text{SOMO-5} \rightarrow \text{SOMO}$. O efeito do ligante nos espectros de absorção dos *clusters* tiolado e selenolado está principalmente associado a um aumento da intensidade da banda c , o qual é mais pronunciado para os *clusters* contendo os seguintes ligantes SPh, SPhCH₃, SCH(CH₃)NH₂ e SPhCOOH, na ordem crescente da influência do ligante. É observado que transferência de carga, para esta banda de mais alta intensidade, refere-se à excitação do tipo metal–ligante.

- Subcapítulo 4.2 -

Efeito do ligante e do solvente nas propriedades estruturais e ópticas de clusters de $Au_{13}L_8^{3+}$: Um estudo da Teoria do Funcional de Densidade

4.2.1. Apresentação

Este subcapítulo reporta uma sistemática investigação, no nível DFT, sobre a influência de diferentes ligantes e o efeito do solvente nas propriedades estruturais e ópticas do *cluster* de Au_{13}^{3+} cubocatedro capeado com um ligante em cada face (111). A motivação em estudar o *cluster* $Au_{13}L_8^{3+}$, sendo L diferentes ligantes, veio de dois trabalhos sendo um experimental, publicado por Negish e Tsukuda, e outro teórico, publicado por Nobusada [138, 145]. Do trabalho experimental, foi retirada a ideia em investigar *clusters* de ouro Au_{13} com simetria O_h e em cada uma das faces (111) um ligante é coordenado a três átomos de ouro [138]. Enquanto que, a decisão em estudar o *cluster* metálico com carga +3 foi motivada pelo trabalho proposto Nobusada [145]. Para o autor, os *clusters* metálicos protegidos com diferentes ligantes são comumente sintetizados em solventes, em que as formas iônicas e os íons negativos equivalentes estão presentes em conjunto formando compostos neutros, e para evitar a realização de cálculos DFT com um elevado estado de multiplicidade (isto é, o estado quarteto) do $Au_{13}L_8$, o $Au_{13}L_8^{3+}$ foi escolhido. Sendo assim, neste trabalho nós investigaremos o $Au_{13}L_8^{3+}$, onde L = SCH₃, SeCH₃, SCH₂OCH₃ e S(CH₂)₂NH₂ em fase gasosa e sob efeito de solventes com polaridade variada (água: H₂O > etanol: C₂H₅OH > DCM: CH₂Cl₂ > THF: C₄H₈O > tolueno: C₇H₈ > hexano: C₆H₁₄).

4.2.2. Detalhes Computacionais

Todos os cálculos foram realizados usando o método da Teoria do Funcional de Densidade [135] implementado no programa ORCA [134]. A estrutura eletrônica dos estados excitados e as respectivas propriedades ópticas de todos os sistemas moleculares foram calculadas com a metodologia da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT) [130]. O funcional de troca de três parâmetros do Becke combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP), conhecido como B3LYP [124, 125], foi utilizado em todos os cálculos. O conjunto de base 6-311++G(d,p) [144] foi usado para os átomos de H, S, C, N, O e Se, enquanto que para os átomos de ouro o conjunto de base LANL2DZ [133] foi utilizado. Todas as geometrias foram totalmente otimizadas considerando o *cluster* $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ em fase gasosa ou sob o efeito de diferentes solventes. A geometria inicial usada nos cálculos de otimização foi construída da estrutura otimizada do Au_{13}^{3+} (O_h) em fase gasosa, na qual o ligante pré-otimizado foi adicionado em cada uma das oito faces (111) do *cluster* de ouro. Foram calculados 50 estados excitados para obtenção dos espectros ópticos. Tais espectros foram ajustados na função Gaussiana com largura de banda a meia altura de 0,13 eV. O modelo C-PCM (do inglês, *conductor-like polarizable continuum model*) [146] foi usado para o tratamento do efeito da solvatação implícita nos espectros de absorção. Finalmente, a análise dos orbitais naturais de ligação (do inglês, *Natural Bond Orbital – NBO*) [147] foi empregada para obter as cargas naturais e observar a transferência de carga entre o *cluster* metálico e os ligantes, usando o programa computacional Gaussian09 [135]. Os orbitais NBOs dos vários *clusters* estudados foram obtidos usando o programa GaussView [148].

4.2.3. Resultados e Discussão

4.2.3.1. Propriedades Estruturais – Estrutura e Estabilidade

As geometrias otimizadas do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, onde $\text{L} = \text{SCH}_3$, SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, são mostradas na Figura 4.11 e seus respectivos parâmetros geométricos resumidos na Tabela 4.4. Cabe ressaltar que as estruturas dos *clusters* de $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ foram otimizadas com a simetria O_h , enquanto que para o $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ observa-se uma leve compressão ao longo dos eixos C_4 , provocando a redução do grupo de simetria O_h para D_{4h} .

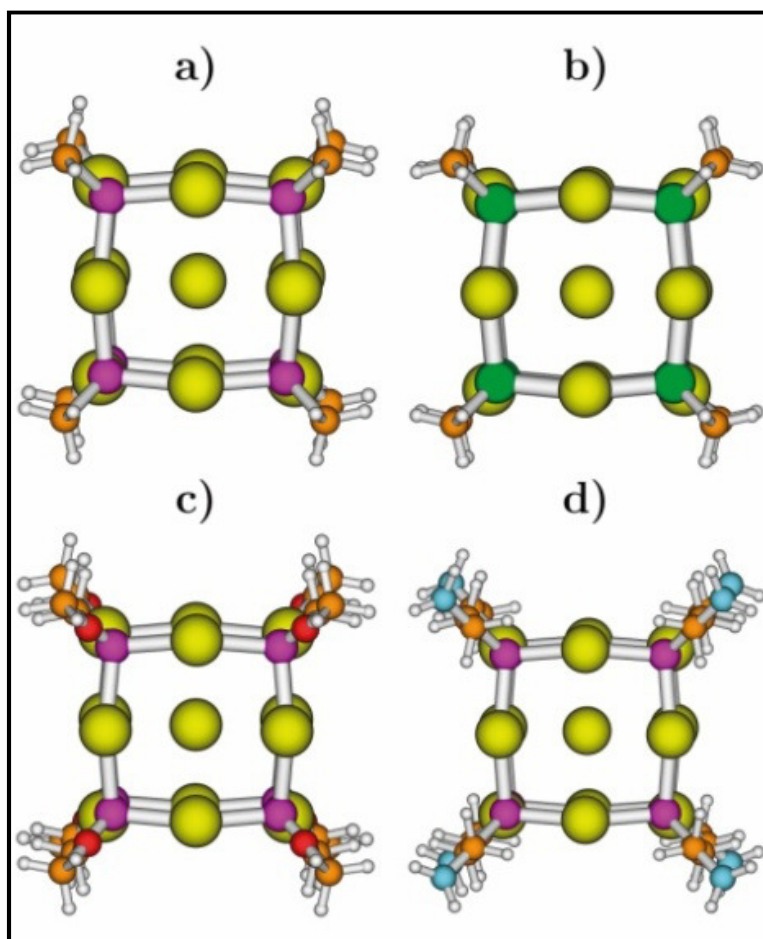


Figura 4.11. Estruturas otimizadas do a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, c) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e d) $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ em fase gasosa. Cores dos átomos: amarelo: Au, rosa: S, verde: Se, laranja: C, vermelho: O, azul: N e branco: H.

Table 4.4. Parâmetros estruturais (comprimento de ligação (em Å) e ângulos de ligação (em graus)) dos *clusters* $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ e suas respectivas energias de ligação (em eV).^a

Parâmetros	$\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$			
	L = SCH ₃	L = SeCH ₃	L = SCH ₂ OCH ₃	L = S(CH ₂) ₂ NH ₂
$r(\text{Au}_c\text{--Au}_p)$	3,642 ± 0,003	3,819 ± 0,002	3,636 ± 0,001	3,643 ± 0,000
$r(\text{Au}_p\text{--Au}_p)$	3,642 ± 0,001	3,819 ± 0,001	3,627 ± 0,000	3,625 ± 0,003
$r(\text{Au}_p\text{--S})$	2,390 ± 0,000	-	2,385 ± 0,000	2,385 ± 0,000
$r(\text{Au}_p\text{--Se})$	-	2,487 ± 0,000	-	-
$r(\text{S--C})$	1,846 ± 0,002	-	1,868 ± 0,000	1,865 ± 0,000
$r(\text{Se--C})$	-	1,987 ± 0,000	-	-
$\angle(\text{Au}_p\text{--S--Au}_p)$	99,292 ± 0,031	-	98,973 ± 0,015	98,841 ± 0,001
$\angle(\text{Au}_p\text{--Se--Au}_p)$	-	100,270 ± 0,034	-	-
$\angle(\text{Au}_p\text{--S--C})$	118,391 ± 0,105	-	117,017 ± 0,075	119,235 ± 0,001
$\angle(\text{Au}_p\text{--Se--C})$	-	117,623 ± 0,048	-	-
E_b	-3,05	-3,10	-3,15	-3,20

^aAu_c: átomo de ouro central. Au_p: átomo de ouro periférico. E_b : energia de ligação (*do inglês*, binding energy).

Analizando os resultados do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ com o do seu similar selenolado, $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, nota-se algumas diferenças estruturais entre eles. O comprimento médio da ligação Au-Se é maior do que a ligação Au-S no *cluster* $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$. Este aumento é atribuído ao maior raio covalente do átomo de selênio ($r = 1,20 \text{ \AA}$) quando comparado ao de enxofre ($r = 1,05 \text{ \AA}$). O mesmo comportamento é observado para distância média das ligações de Se-C ($1,987 \text{ \AA}$) and S-C ($1,846 \text{ \AA}$). A substituição do ligante tiolado SCH_3 pelo selenolado SeCH_3 promove um aumento da distância média entre o átomo de ouro central e os átomos de ouro periféricos ($\text{Au}_\text{C}-\text{Au}_\text{p}$) e entre dois átomos de ouro periféricos ($\text{Au}_\text{p}-\text{Au}_\text{p}$). Deste modo, é esperado que esta substituição afete não somente as características estruturais do *cluster*, mas também a distribuição da densidade eletrônica e as energias dos orbitais moleculares [149].

Ao comparar os parâmetros geométricos calculados do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ com os dos outros *clusters* tiolados, pode-se observar que a substituição do ligante SCH_3 por SCH_2OCH_3 ou $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ altera ligeiramente os parâmetros estruturais dos *clusters* de ouro tiolados. Este resultado está de acordo com o estudo de Aikens e colaboradores, que mostraram que a substituição de um grande ligante aromático (o 4 *tert*-butilbenzenotiol, TBBT) por um pequeno ligante alifático (SCH_3) não provoca mudanças significativas nos parâmetros geométricos do $\text{Au}_{20}\text{SR}_{16}$, $\text{R} = \text{CH}_3$ and TBBT [65].

Para prever a estabilidade relativa (isto é, a estabilidade termodinâmica) de um determinado *cluster*, sua energia de ligação (E_b) foi calculada. Han e colaboradores [88], por exemplo, calcularam as energias de ligação dos *clusters* $\text{Au}_m(\text{SR})_n$, com R = ligantes alifáticos e aromáticos, e observaram que o E_b aumenta na seguinte ordem de R : $\text{PhF} < \text{Ph} < \text{PhCOOH} < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_{13} < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ para todos os *clusters* tiolados (Au_{25} , Au_{38} e Au_{102}). Eles concluíram que a estabilização de Au_m por $n\text{SR}$ para o $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ pode ser explicada predominantemente pela estabilização de um átomo de Au por um SR para moléculas simples do tipo AuSR , independentemente da interação interligada, bem como do tamanho ou da forma do *cluster*.

Portanto, para investigar a estabilização do *cluster* de Au_{13} pelos diferentes ligantes estudados, a energia de ligação da seguinte reação foi calculada: $\text{Au}_{13}^{3+} + 8\text{L} \rightarrow \text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$. Esses valores foram obtidos por meio da

equação $E_b = E_{\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}} - (E_{\text{Au}_{13}^{3+}} + 8 \times E_L)$ por unidade de L, e são mostrados na Tabela 4.4. Dentre todos os ligantes estudados neste trabalho, os resultados claramente mostram que o $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ é aquele que estabiliza o *cluster* de Au_{13}^{3+} com mais eficiência, seguido por SCH_2OCH_3 , SeCH_3 e SCH_3 , respectivamente.

4.2.3.2. Propriedades Estruturais – Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

Os Orbitais Naturais de Ligação (do inglês, *Natural Bond Orbitals* – NBO) são formulados em termos dos Orbitais Naturais Atômicos (do inglês, *Natural Atomic Orbitals* – NAO), um conjunto ortonormal que permite a otimização da descrição de constituintes efetivos de átomos dentro do ambiente molecular [147]. A análise NBO é um importante método para estudar as interações intra- e inter- moleculares entre ligantes e *clusters* metálicos, seja com o ouro [150, 151] ou com outros metais [152]. Além disso, a análise NBO oferece informações necessárias sobre a transferência de carga ou interação conjugativa nos sistemas moleculares [147].

Neste estudo, o método NBO foi aplicado para quantificar as interações do tipo doador-aceitador entre o *cluster* de ouro e os ligantes tiolados e selenolados, as quais são estimadas pela energia de estabilização de segunda ordem $E(2)$. A perturbação de segunda ordem da matriz na base NBO fornece a energia associada à interação entre os orbitais naturais doadores (orbitais ocupados) e aceptores de carga (orbitais desocupados). Para cada orbital NBO doador (i) e aceitador (j), a energia $E(2)$ associada com a transferência de carga (do inglês, *charge transfer* – CT) é dada por:

$$E(2) = \Delta E_{CT} = -n_i \frac{\langle i | \hat{F} | j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (4.4)$$

em que ε_i e ε_j são as energias dos orbitais NBO, i e j , n_i refere-se a ocupações eletrônicas, e $\langle i|\hat{F}|j\rangle$ é o elemento de matriz do operador de Fock [147]. Quanto maior o valor de $E(2)$ maior a interação entre os orbitais doadores e aceptadores de elétrons.

Assim, todas as possíveis interações entre os orbitais doadores do tipo Lewis e aceptadores do tipo não-Lewis foram examinadas e suas respectivas importâncias energéticas obtidas pela teoria de perturbação de segunda ordem, no entanto, apenas as interações de maior relevância serão discutidas. Desta forma, a Tabela 4.5 apresenta três tipos de interações do tipo doador-aceitador com seus respectivos valores de $E(2)$, para todos os *clusters* investigados. Na Figura 4.12 são apresentadas as sobreposições dos orbitais NBO doador-aceitador para o $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, em particular. Os resultados analisados a seguir serão direcionados aos *clusters* tiolados, mas uma discussão similar pode ser considerada para o *cluster* selenolado, substituindo os átomos de enxofre por selênio.

Table 4.5. Interações do tipo doador-aceitador dos orbitais naturais de ligação dos *clusters* $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ e suas respectivas energias de perturbação de segunda ordem ($E(2)$).^a

$\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$	Transferência de Carga	$E(2)$ (kcal mol ⁻¹)
L = SCH ₃	$n_S \rightarrow \sigma_{\text{Au}_p-S}^*$	49,36
	$\sigma_{\text{Au}_p-S} \rightarrow n_{\text{Au}_c}^*$	13,68
	$n_S \rightarrow n_{\text{Au}_p}^*$	9,56
L = SeCH ₃	$n_{\text{Se}} \rightarrow \sigma_{\text{Au}_p-\text{Se}}^*$	54,78
	$\sigma_{\text{Au}_p-\text{Se}} \rightarrow n_{\text{Au}_c}^*$	20,19
	$n_{\text{Se}} \rightarrow n_{\text{Au}_p}^*$	13,85
L = SCH ₂ OCH ₃	$n_S \rightarrow \sigma_{\text{Au}_p-S}^*$	67,95
	$\sigma_{\text{Au}_p-S} \rightarrow n_{\text{Au}_c}^*$	19,07
	$n_S \rightarrow n_{\text{Au}_p}^*$	10,66
L = S(CH ₂) ₂ NH ₂	$n_S \rightarrow \sigma_{\text{Au}_p-S}^*$	68,95
	$\sigma_{\text{Au}_p-S} \rightarrow n_{\text{Au}_c}^*$	20,28
	$n_S \rightarrow n_{\text{Au}_p}^*$	11,12

^aAu_c: átomo de ouro central. Au_p: átomo de ouro periférico. n , n^* , σ and σ^* refere-se, respectivamente, ao par de elétrons, par de elétrons antiligantes, orbitais ligantes e antiligantes.

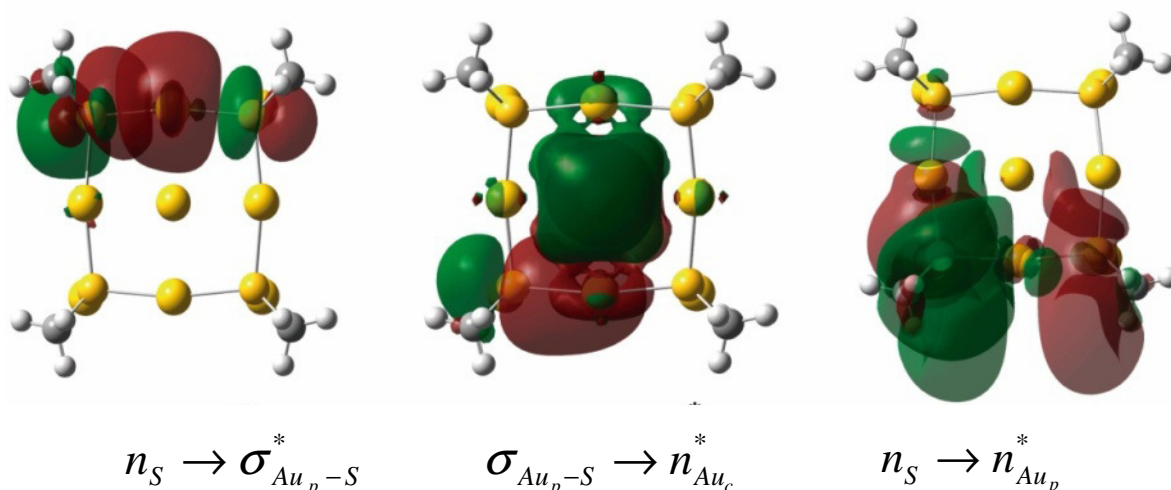


Figure 4.12. Orbitais NBO associados com a análise de transferência de carga do $[Au_{13}(SCH_3)_8]^{3+}$.

Da Tabela 4.5, observa-se que duas interações do tipo doador-aceitador, resultam da transferência de carga entre o par de elétrons livres (*lone pair*) do orbital 3p do enxofre (n_S) e o par de elétrons vazio do átomo de ouro periférico ($6p - n_{Au_p}^*$) ou do orbital antiligante (σ^*) da ligação Au_p-S . No entanto, a transferência do n_S para $\sigma_{Au_p-S}^*$ é mais favorecida do que para $n_{Au_p}^*$. Tal resultado é comprovado pelo maior valor de $E(2)$ da $n_S \rightarrow \sigma_{Au_p-S}^*$. É importante frisar que as interações dominantes de transferência de carga pertencem a subsistemas adjacentes. A terceira interação apresentada na Tabela 4.5 indica uma doação de elétrons do orbital ligante σ da ligação Au_p-S para o par de elétrons vazio do átomo de ouro central ($n_{Au_c}^*$). A menor energia de estabilização de segunda ordem de tal interação demonstra que a transferência eletrônica do σ_{Au_p-S} para o $n_{Au_c}^*$ é menos favorecida do que $n_S \rightarrow \sigma_{Au_p-S}^*$.

Comparando os valores de $E(2)$ da interação dominante de transferência de carga doador-aceitador, $n_S \rightarrow \sigma_{Au_p-S}^*$ na Tabela 4.5 para os diferentes *clusters*, observa-se a mesma tendência que as energias de ligação: $[Au_{13}(S(CH_2)_2NH_2)_8]^{3+} > [Au_{13}(SCH_2OCH_3)_8]^{3+} > [Au_{13}(SeCH_3)_8]^{3+} >$

$[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$. Este resultado demonstra que o ligante que contém o grupo amina apresenta uma maior capacidade de estabilizar o *cluster* Au_{13}^{3+} .

Dentre os *clusters* tiolados, os $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ mostram as maiores energias de segunda ordem de 68,95 e 67,95 kcal mol⁻¹, respectivamente. Tais valores são maiores que o do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, com $E(2)$ de 49,36 kcal mol⁻¹. Este resultado está condizente com as menores distâncias S-Au para os *clusters* tiolados que contêm os grupos amina e éter, como pode ser visto na Tabela 4.4.

4.2.3.3. Propriedades Ópticas – Efeito dos Ligantes

Para analisar o efeito de diferentes ligantes nas propriedades ópticas, realizamos cálculos TDDFT para obter os espectros ópticos do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, L = SCH_3 , SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Apesar dos *clusters* $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ apresentarem uma simetria D_{4h} , devido a uma leve compressão ao longo dos eixos C_4 , seus orbitais moleculares *quasi*-degenerados serão agrupados de acordo com o correspondente na simetria O_h : $a_{2u} + e_u \rightarrow t_{1u}$, $b_{2g} + e_g \rightarrow t_{2g}$ e $b_{1g} + a_{1g} \rightarrow e_g$. Isso permitirá uma interpretação padrão para o perfil espectral dos quatro *clusters* investigados neste estudo.

Primeiramente, o espectro de absorção do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ é comparado com o do seu similar selenolado, $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$. Deste modo, para estes dois sistemas, os espectros ópticos calculados e o diagrama de energia dos orbitais moleculares (OM) de Kohn-Sham com suas respectivas contribuições dos orbitais atômicos (OA) são mostradas nas Figuras 4.13a e 4.13b.

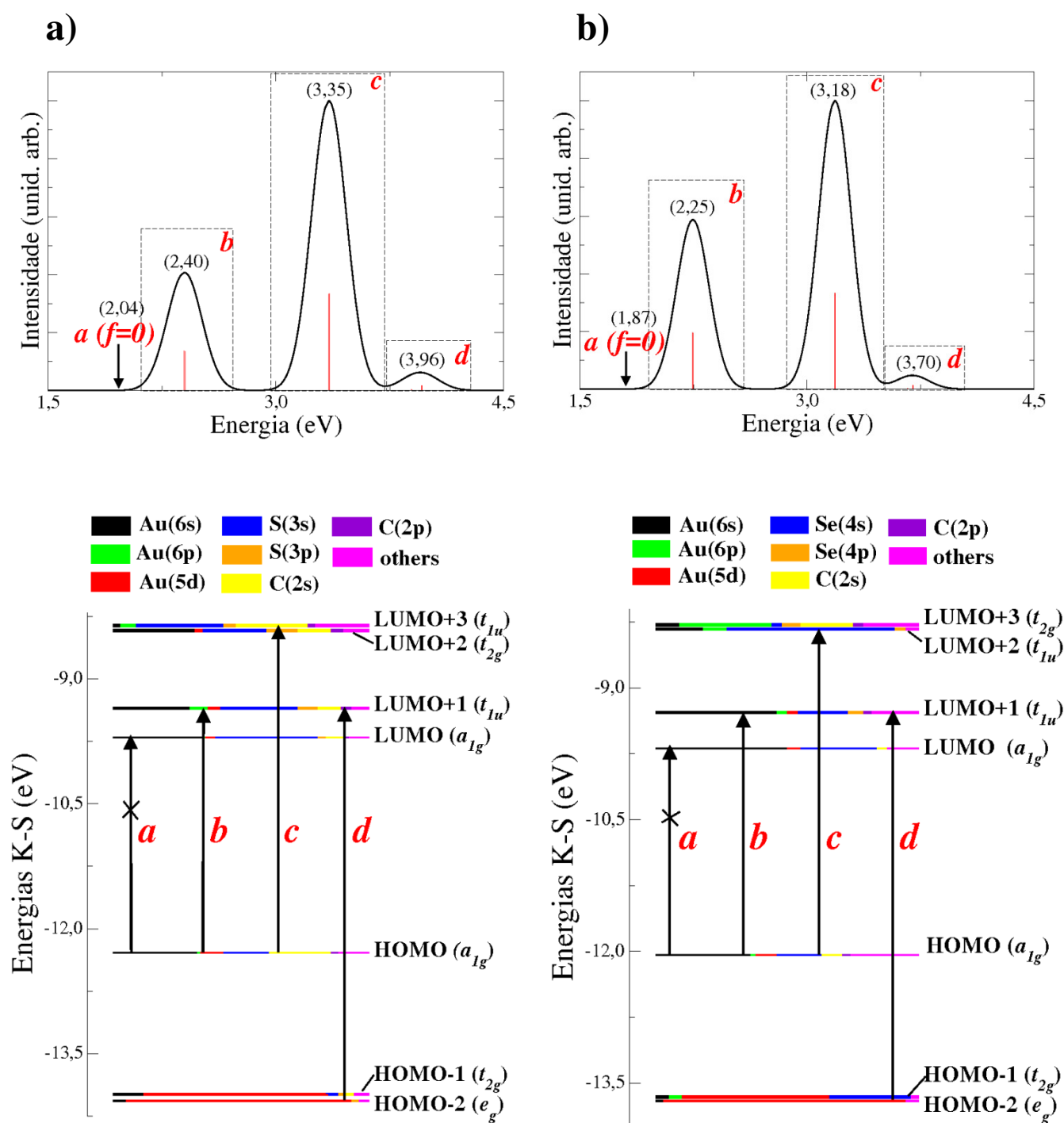


Figura 4.13. Espectro de absorção teórico com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais Kohn-Sham (KS) do a) [Au₁₃(SCH₃)₈]³⁺ e do b) [Au₁₃(SeCH₃)₈]³⁺.

Como pode ser visto na Figura 4.13a e 4.13b, os espectros de absorção de ambos os sistemas mostram três bandas caracterizadas como *b*, *c* e *d*. A transição do orbital HOMO para o orbital LUMO, que é uma transição proibida

por paridade, $a_{1g} \rightarrow a_{1g}$, é identificada como a e ocorre em 2,04 eV para $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e em 1,87 eV para $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$. O valor do *gap* HOMO-LUMO decresce do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ para o $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, que correlaciona com um *red-shift* no espectro de absorção. A análise da composição dos orbitais atômicos revela que o HOMO é formado quase exclusivamente do orbital atômico Au(6s) do átomo de ouro central, enquanto que o LUMO apresenta uma contribuição preferencial de orbitais atômicos Au(6s) dos átomos de ouro periférico e do S(3s) ou Se(4s), como pode ser visto em seus respectivos diagramas (Figura 4.13a e b). A contribuição do Au(6s) nos orbitais HOMO e LUMO aumenta do *cluster* tiolado para o selenolado (33,0% e 34,1% em $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e 36,0% e 50,3% em $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$).

A banda de média intensidade atribuída como b refere-se à transição eletrônica do HOMO para o orbital triplamente degenerado LUMO+1 e está localizada em 2,40 eV e 2,25 eV para os sistemas tiolado e selenolado, respectivamente. O LUMO+1 é um OM composto principalmente de orbitais desocupados 6s e 6p dos átomos de ouro periféricos. Então, a excitação HOMO→LUMO+1 provoca uma transferência de carga do átomo de ouro central para os átomos de ouro periféricos.

Uma banda de forte intensidade, indicada por c em ambos os espectros de $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ ocorre, respectivamente, em 3,35 eV (força do oscilador, $f = 0,155$) e 3.18 eV ($f = 0,140$). Assim, o *red-shift* de 0,17 eV para a banda c mantém a mesma magnitude que é observada para as outras bandas atribuídas na Figura 4.13a e 4.13b. A razão para isto, é que a substituição dos átomos de enxofre pelos átomos de selênio promove, em geral, uma desestabilização regular na energia de todo o conjunto de orbitais moleculares, sendo mais pronunciado para os orbitais ocupados (0,32 eV) do que para os desocupados (0,08 eV). Entre os orbitais moleculares desocupados, o LUMO+2 mostra uma desestabilização energética mais considerável (0,15 eV) causando um reordenamento deste orbital com o LUMO+3, que é muito próximo em energia. Desta maneira, a banda c em $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ refere-se à transição eletrônica do HOMO para o LUMO+3 e LUMO+2, respectivamente. O orbital LUMO+3 do *cluster* tiolado e seu equivalente, o orbital LUMO+2 do selenolado, apresentam uma composição majoritária de orbitais atômicos do enxofre e do selênio, como

pode ser vista nas Figuras 4.14a e 4.14b. Portanto, a banda *c* é atribuída à transição eletrônica que induz a transferência de carga do metal central para os ligantes. A análise das intensidades relativas das bandas *b*, *c* e *d*, nos espectros das Figuras 4.13a e 4.13b, revelam que tal transferência de carga metal para os ligantes é responsável pela alta intensidade da banda *c*.

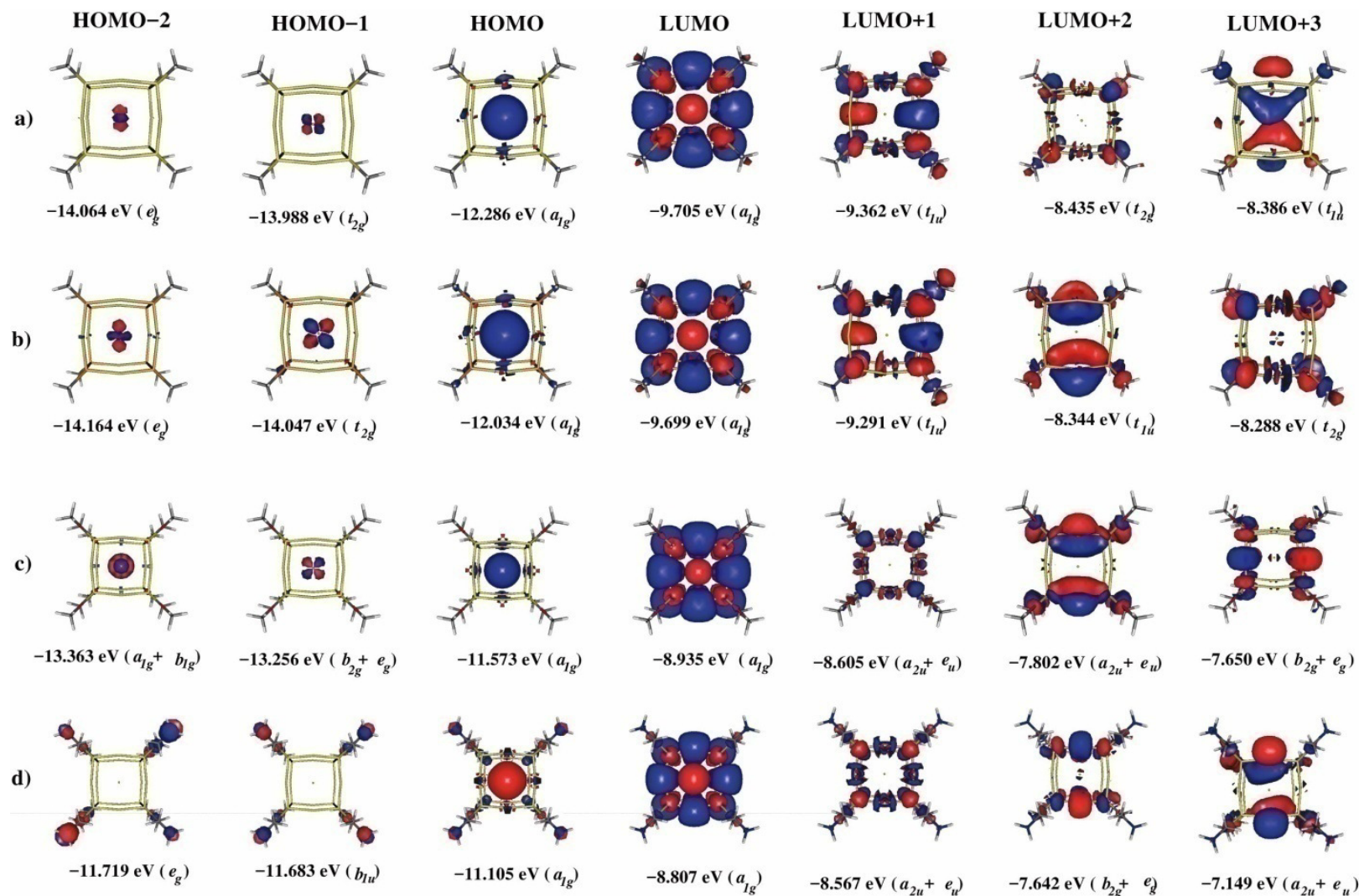


Figura 4.14. Orbitais moleculares com suas respectivas energias e simetrias dos *clusters* a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, c) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e d) $[\text{Au}_{13}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$. A simetria dos orbitais é indicada no grupo pontual O_h para a) e b) e no grupo pontual D_{4h} para c) e d). Os orbitais KS quase-degenerados na simetria D_{4h} são agrupados de acordo com a tabela de correlação do grupo O_h : $a_{2u} + e_u \rightarrow t_{1u}$, $b_{2g} + e_g \rightarrow t_{2g}$ e $b_{1g} + a_{1g} \rightarrow e_g$. Uma média das energias é indicada para os orbitais KS quase-degenerados na simetria D_{4h} .

A banda de mais alta energia, porém de baixa intensidade, designada como *d* nas Figuras 4.13a e 4.13b são localizadas em 3,96 eV ($f = 0,008$) e 3,70 eV ($f = 0,005$), respectivamente. Esta banda é atribuída à transição eletrônica HOMO-2→LUMO+1. O orbital duplamente degenerado HOMO-2 é composto principalmente de orbitais atômicos 5d do átomo de ouro central. Logo, esta transição eletrônica relacionada à banda *d* corresponde a uma redistribuição de carga do metal central para os periféricos, como também foi observado para a banda *b*.

Uma análise similar, como foi realizada acima para os espectros de absorção óptica dos *clusters* tiolado e selenolado, é esperada para o espectro do *cluster* tiolado que contem o grupo funcional éter, o $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$. Seu espectro de absorção e o diagrama de energia dos OM são mostrados na Figura 4.15. Três bandas indicadas como *b*, *c* e *d* são observadas em tal espectro, e elas aparecem em 2,46 eV, 3,28 eV e 4,00 eV, respectivamente. Semelhante ao espectro de $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, as bandas *b* e *c* são atribuídas às transições eletrônicas HOMO→LUMO+1 e HOMO→LUMO+2, nesta devida ordem. Os três orbitais envolvidos nestas transições eletrônicas, também apresentam uma composição semelhante àquela discutida para o *cluster* $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$.

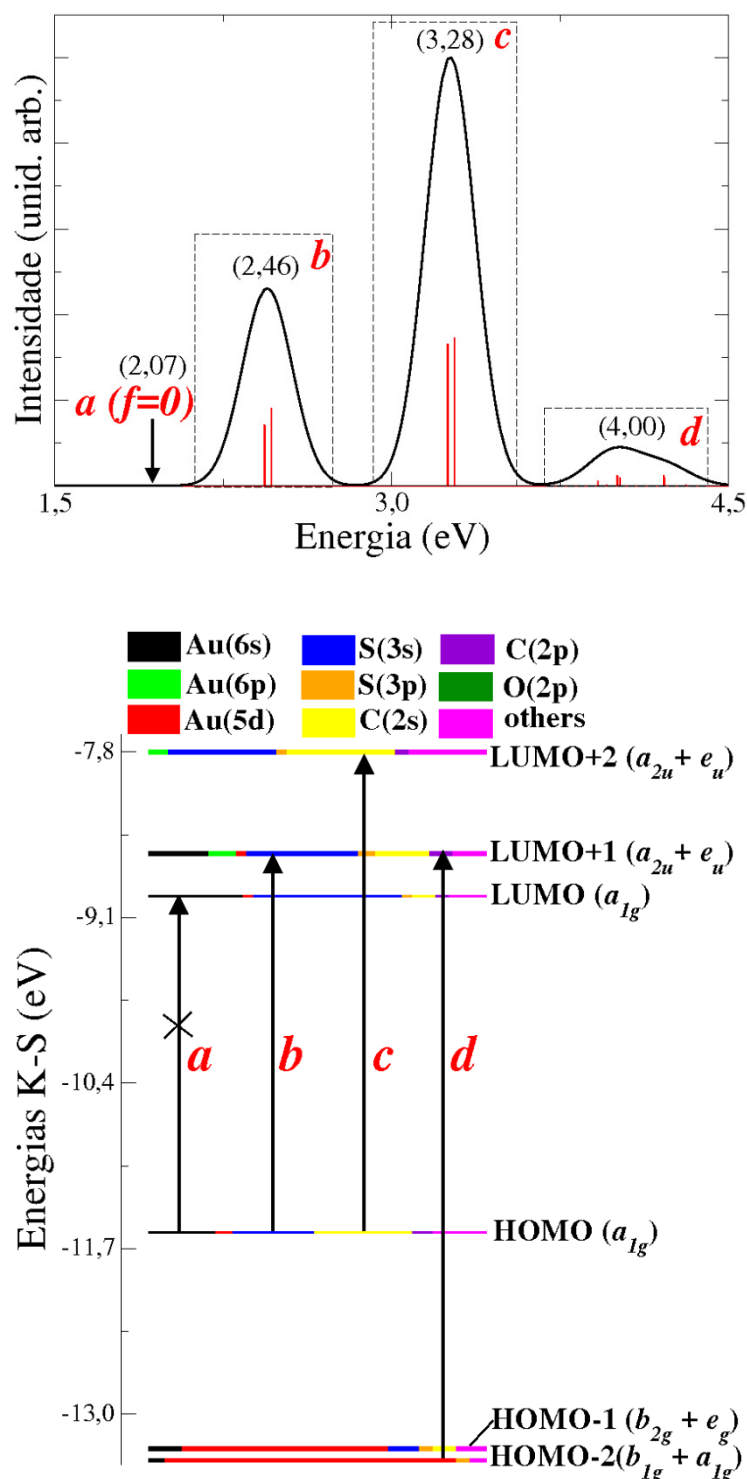


Figura 4.15. Espectro de absorção teórico com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais Kohn-Sham (KS) do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$.

Uma pequena diferença entre os espectros de absorção do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ com o do $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ é observada para a banda fraca *d*. A banda *d* no espectro do *cluster* tiolado que contém o grupo éter tem uma contribuição de ambas as transições eletrônicas: $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+1}$ e

HOMO-3→LUMO. Esta contribuição extra (HOMO-3→LUMO) provoca uma sutil assimetria na estrutura da banda, como mostrado na Figura 4.15. O orbital HOMO-3 é formado quase exclusivamente de orbitais do ligante, que são, C(2s), O(2p) e H(1s). Sendo assim, a transição eletrônica HOMO-2→LUMO+1 induz uma transferência de carga elétrica do Au central para os periféricos, e a excitação HOMO-3→LUMO refere-se a uma redistribuição de carga dos ligantes para os metais periféricos.

O espectro óptico do $[\text{Au}_{13}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ e seu respectivo diagrama de energia são apresentados na Figura 4.16. Três bandas *b*, *e* e *c* são localizadas, respectivamente, em 2,09 eV, 2,80 eV e 3,37 eV. Comparado com os espectros ópticos discutidos anteriormente, a banda *b* é similarmente atribuída à transição eletrônica HOMO→LUMO+1 e ela também ocorre na posição de mais baixa energia. A banda *c*, referente à transição eletrônica HOMO→LUMO+3, mantém com a maior força do oscilador, mas ela aparece na posição de mais alta energia, enquanto que a banda *d* não é observada neste espectro. Entretanto, uma nova banda atribuída como *e*, é verificada na posição de energia entre as bandas *b* e *c*. A banda *e* é atribuída principalmente à transição eletrônica HOMO-2→LUMO+1. O HOMO-1 e HOMO-2 mostram uma composição distinta daquelas verificadas para os outros sistemas, sendo composta majoritariamente de orbitais atômicos N(2p).

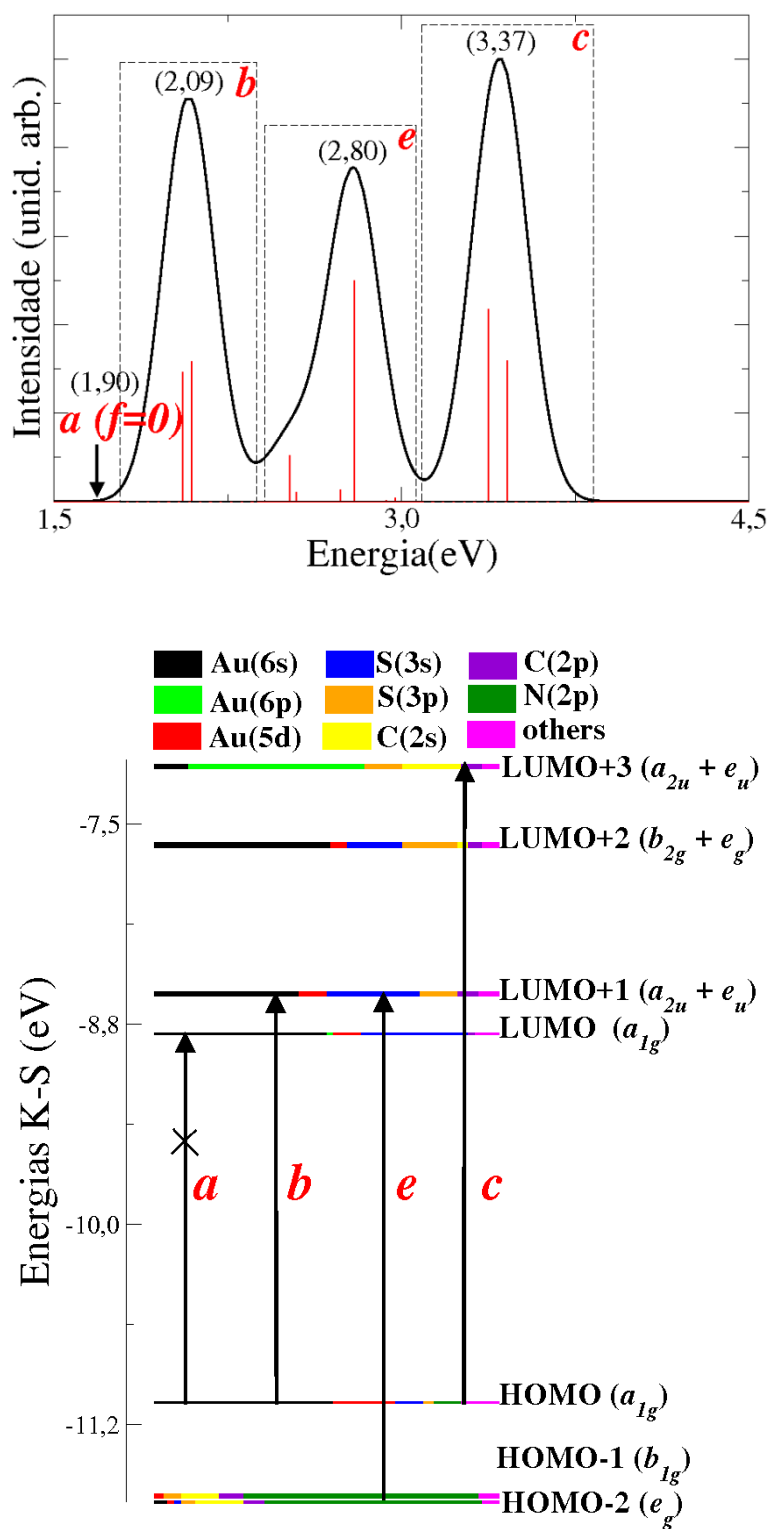


Figura 4.16. Espectro de absorção teórico com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais Kohn-Sham (KS) do $[\text{Au}_{13}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_8^{3+}$.

Para os *clusters* de $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8^{3+}$, $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$, há uma diferença de energia média de 1,66 eV entre o

HOMO ($Au_c(6s)$) e o HOMO-1 ($Au_c(5d)$). Para o $[Au_{13}S(CH_2)_2NH_2)_8]^{3+}$, devido a proximidade de energia entre os orbitais de valência dos fragmentos isolados (Au_{13}^{3+} e $S(CH_2)_2NH_2$), os orbitais compostos estritamente dos ligantes contendo o grupo amina aparecem entre os orbitais de caráter atômico do ouro central, $Au(6s)$ e $Au(5d)$. Assim, a transição HOMO-2→LUMO+1 está relacionada a uma transferência de carga do grupo amina para os metais. Uma contribuição mais significativa dos ligantes na composição dos orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 do $[Au_{13}S(CH_2)_2NH_2)_8]^{3+}$ aumenta a intensidade relativa das bandas *b* e *e* em relação à banda *c*.

4.2.3.4. Propriedade Estrutural – Efeito do Solvente

Conforme discutido anteriormente, obter as energias de ligação (E_b) do $Au_{13}L_8^{3+}$, sendo $L = SCH_3$, $SeCH_3$, SCH_2OCH_3 , $S(CH_2)_2NH_2$, ajuda-nos a verificar qual destes ligantes melhor estabiliza o *cluster* de Au_{13}^{3+} . Na seção 4.2.3.1 deste trabalho, foi observado que em fase gasosa o ligante aminado ($S(CH_2)_2NH_2$) é aquele que melhor estabiliza o Au_{13}^{3+} . Diante disso, também foram calculadas as energias de ligação para os diferentes *clusters* sob efeito de solventes com polaridade variada, usando o modelo C-PCM de solvatação implícita [146]. Estes resultados podem ser vistos na Figura 4.17.

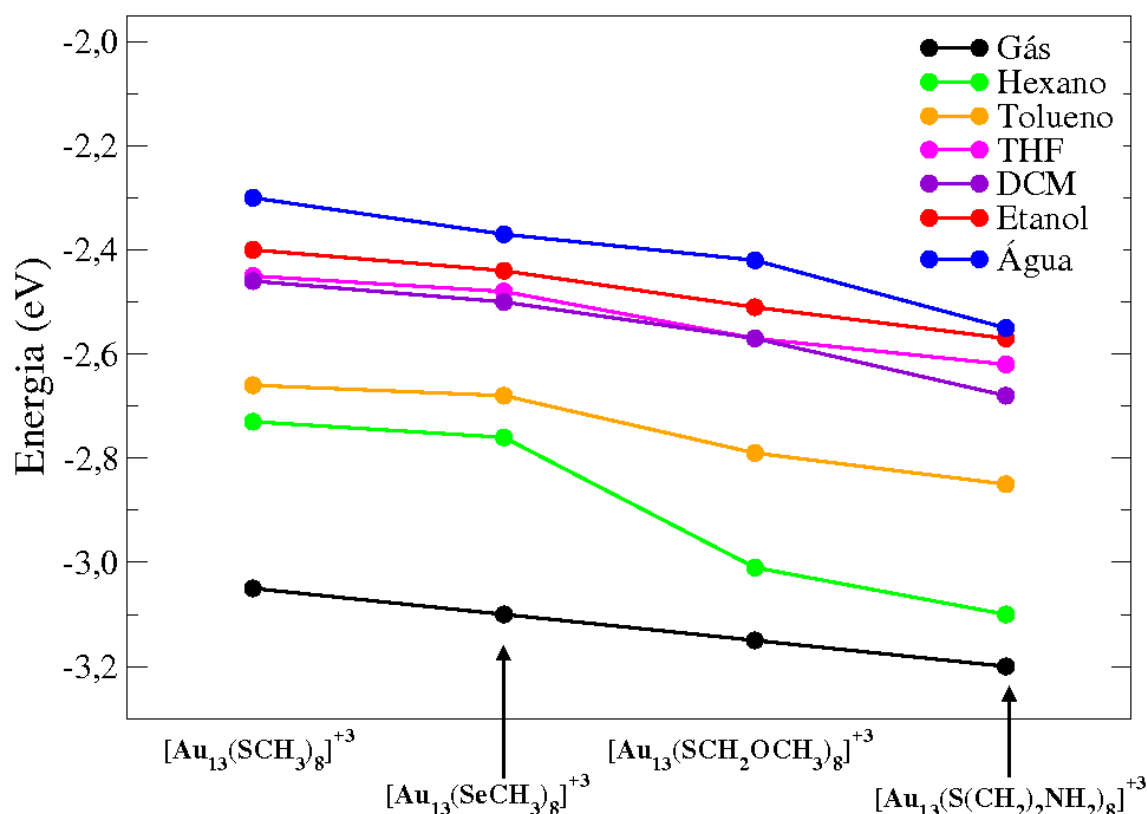


Figura 4.17. Energia de ligação (em eV) do *cluster* $Au_{13}L_8^{3+}$ em fase gasosa sob efeito de diferentes solventes.

Comparando os valores de E_b do $Au_{13}L_8^{3+}$, sob efeito de diferentes solventes, observa-se que à medida que a polaridade do solvente aumenta, os valores de E_b diminuem (ficam menos negativos): gás > hexano > tolueno > THF > DCM > etanol > água. Além disso, também foi notado que independente do solvente utilizado a ordem do ligante que melhor estabiliza o *cluster* de ouro continua a mesma daquela observada em fase gasosa: $[Au_{13}(S(CH_2)_2NH_2)_8]^{3+} > [Au_{13}(SCH_2OCH_3)_8]^{3+} > [Au_{13}(SeCH_3)_8]^{3+} > [Au_{13}(SCH_3)_8]^{3+}$.

4.2.3.5. Propriedades Ópticas – Efeito do Solvente

As consequências diretas e indiretas da solvatação nos espectros de absorção dos *clusters* $Au_{13}L_8^{3+}$ são ilustradas na Figura 4.18.

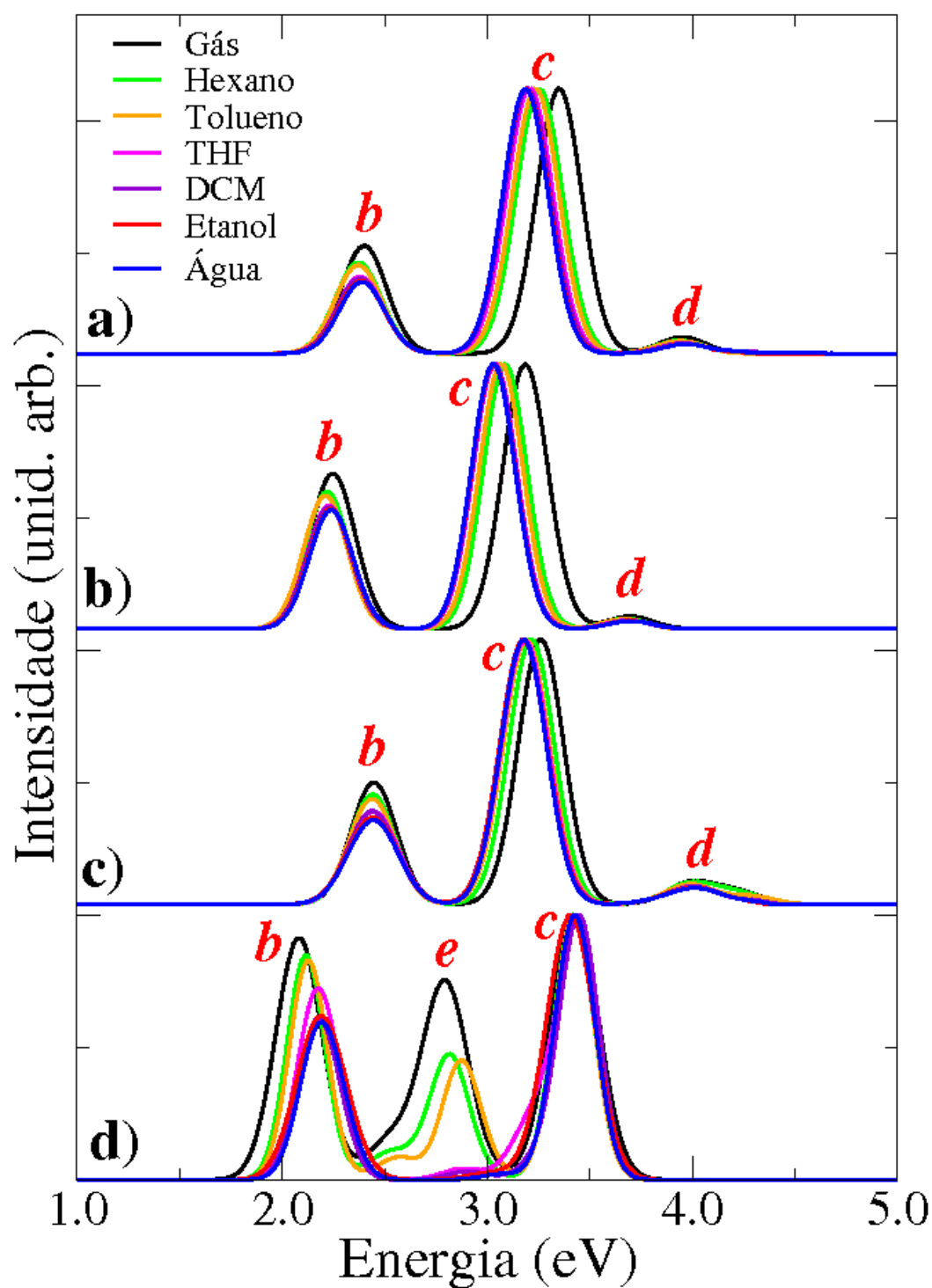


Figura 4.18. Espectros de absorção óptica em gás e sob efeito de diferentes solventes nos *clusters* a) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, b) $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$, c) $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ e d) $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$.

Como pode ser visto nas Figuras 4.18a, 4.18b e 4.18c, os espectros ópticos dos *clusters* $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ apresentam uma tendência similar quando a polaridade do solvente é aumentada. O efeito do solvente é mais pronunciado para banda c, no qual é

observado um *red-shift* de 0,16 eV, para $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ e o $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ e 0,08 eV para o $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$, à medida que a polaridade do solvente aumenta, da fase gasosa para a água. Este resultado pode ser explicado considerando que a transição eletrônica correspondente à banda compreende o orbital LUMO+3 (para o $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ ou seu equivalente, orbital LUMO+2 (para os *clusters* $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$, apresentam uma composição majoritária dos ligantes os quais serão fortemente afetados pelo solvente. O *red-shift* da banda *c* pode ser explicado como um resultado da energia dos orbitais LUMO+3 ou LUMO+2 serem menos desestabilizados em energia do que o HOMO, em solventes com maior polaridade, fazendo com que a diferença de energia entre esses orbitais seja reduzida. À medida que a polaridade do solvente aumenta, da fase gasosa à água, e usando as energias dos OM dos estados eletrônico fundamental, observa-se que o aumento na energia de tais orbitais desocupados são de 6,87 eV para $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, 6,69 eV para o $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ e 5,46 eV para $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$, enquanto que a energia do HOMO para estes *clusters* são 7,04 eV, 6,80 eV e 6,21 eV, respectivamente.

Um resultado distinto é observado no espectro óptico do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ quando o efeito do solvente é incluído, como mostrado na Figura 4.18d. Para este sistema, o efeito do solvente promove um *blue-shift* das bandas *b* e *e* com o aumento da polaridade do solvente. A banda *b* sofre um *blue-shift* de 0,17 eV da fase gasosa para a água, enquanto que para a banda *e* este deslocamento é de 0,60 eV. Este pronunciado *blue-shift* da banda *e* resulta em sua sobreposição com a banda *c* no sentido do aumento na polaridade do solvente. As transições eletrônicas referentes às bandas *b* e *e* são, respectivamente, HOMO→LUMO+1 e HOMO-2→LUMO+1. Assim, à medida que a polaridade do solvente aumenta, aumenta também a diferença de energia entre os orbitais envolvidos em tais transições eletrônicas, causadas por uma progressiva desestabilização das energias dos orbitais HOMO-2, HOMO e LUMO+1, sendo mais acentuado para este último orbital. O aumento de energia do HOMO-2, HOMO e LUMO+1, calculado a partir das energias dos OM dos estados eletrônicos fundamental, são 5,18 eV, 5,83 eV e 5,96 eV, respectivamente, indo do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ em fase gasosa para a água. A

Figura 4.19 mostra este acréscimo em energia dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas, no sentido do gás para a água, das bandas *b* e *e*.

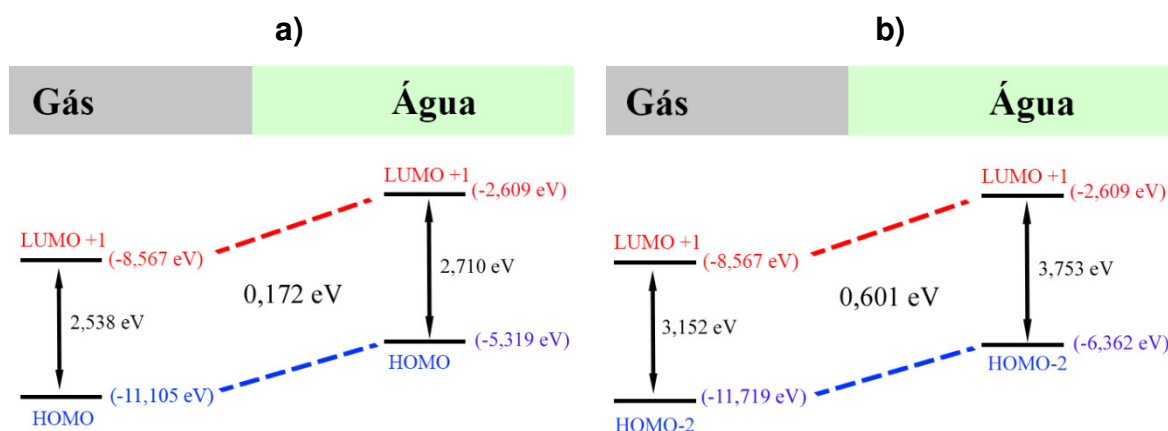


Figura 4.19. Representação esquemática da desestabilização progressiva dos orbitais moleculares sob influência do solvente, no sentido do gás para água nas transições eletrônicas: a) HOMO→LUMO+1 (banda *b*) e b) HOMO-2→LUMO+1 (banda *e*).

Para o *cluster* contendo o grupo amina é observado que devido à contribuição considerável dos ligantes, o orbital desocupado LUMO+1 deverá ser fortemente afetado pelo solvente. Ao contrário do que foi observado para os outros *clusters*, o solvente não causa mudanças significativas da banda *c* no espectro óptico do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$. Esta banda corresponde à transição eletrônica HOMO→LUMO+3. À medida que a polaridade do solvente aumenta as energias dos orbitais HOMO e LUMO+3 passam por uma desestabilização progressiva e mais próximas, de 5,83 eV e 5,90 eV, respectivamente, mantendo quase inalterada a diferença de energia entre estes orbitais. Devido a isso, o solvente não afeta significativamente a posição da banda *c*.

4.2.4. Conclusão

Neste estudo, utilizamos a teoria do funcional de densidade para investigar o efeito de diferentes ligantes nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, L = SCH_3 , SeCH_3 , SCH_2OCH_3 e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Primeiramente, mostramos que os parâmetros geométricos dos *clusters* tiolados são levemente

afetados com a variação do ligante, enquanto que uma mudança mais pronunciada é observada comparando os *clusters* tiolados ao selenolado. A média das energias de ligação para os quatro sistemas apresentaram a ordem $E_{b[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}} (-3,20 \text{ eV}) > E_{b[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}} (-3,15 \text{ eV}) > E_{b[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}} (-3,10 \text{ eV}) > E_{b[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}} (-3,05 \text{ eV})$. A análise NBO mostra que a energia de estabilização de segunda ordem $E(2)$, da interação de transferência de carga doador-aceitador dominante, $n_S \rightarrow \sigma_{\text{Au}_p-S}^*$, apresenta a mesma tendência que as energias de ligação, E_b : $E(2)_{[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}} (68,95 \text{ kcal mol}^{-1}) > E(2)_{[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}} (67,95 \text{ kcal mol}^{-1}) > E(2)_{[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}} (54,78 \text{ kcal mol}^{-1}) > E(2)_{[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}} (49,36 \text{ kcal mol}^{-1})$. Ambos os resultados demonstraram que o ligante contendo o grupo amina apresenta uma maior capacidade em estabilizar o *cluster* Au_{13}^{3+} .

Os espectros ópticos têm sido simulados para o $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ em fase gasosa e sob efeito de solventes com polaridades diferentes. Os espectros de $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$, $[\text{Au}_{13}(\text{SeCH}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_2\text{OCH}_3)_8]^{3+}$ mostraram um perfil similar, onde a banda *c*, que é a mais afetada pelo efeito do solvente, apresenta um *red-shift* mais pronunciado à medida que a polaridade do solvente aumenta. O espectro de absorção do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ mostra um perfil espectral que difere consideravelmente dos outros *clusters* em fase gasosa, onde uma nova banda indicada como *e*, é observada. Este *cluster* é fortemente afetado pelo efeito do solvente, onde é observado um *blue-shift*, para as bandas *b* e *e*, com o aumento da polaridade do solvente.

Capítulo 5:

Considerações Finais

Neste projeto de doutorado, através de cálculos DFT/B3LYP foi inicialmente investigado o efeito de diferentes ligantes sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas no *cluster* neutro Au_{13} cubocatedro. Do ponto de vista estrutural, foi conhecido que distintos sítios de coordenação induzem a mudanças variadas na estrutura geométrica do *cluster*, sendo menos pronunciado quando o ligante é coordenado diretamente em um único átomo de ouro.

Em análise aos resultados da estabilidade eletrônica do *cluster* de Au_{13}L , sendo $\text{L} = \text{NH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{SCH}_3, \text{SCH}_2\text{Ph}, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2, \text{SPh}, \text{SPhCH}_3, \text{SPhCOOH}$ e SeCH_3 , foi discutido que parâmetros de energia como VIP (potencial de ionização vertical), VEA (afinidade eletrônica vertical), dureza (η) e potencial químico (μ) são indicadores da estabilidade química de *cluster*. Além disso, uma análise conjunta dos valores de η e μ contribuiu para indicar os *clusters* de $\text{Au}_{13}\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ e $\text{Au}_{13}\text{NH}_3$ como os mais estáveis quimicamente.

Dos resultados dos espectros ópticos dos *clusters* de Au_{13}L foi verificado que a banda de mais alta intensidade, tanto nos *clusters* fosfinados ou aminados, quanto nos tiolados ou selenolados, foi a mais afetada pela troca do ligante.

Na segunda etapa deste trabalho, também por meio de cálculos DFT/B3LYP foi investigado o efeito de diferentes ligantes nas propriedades estruturais e ópticas, em gás e sob efeito de solventes com polaridade variada, no *cluster* $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$, sendo $\text{L} = \text{SCH}_3, \text{SeCH}_3, \text{SCH}_2\text{OCH}_3$ e $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Por meio de cálculos de energia de ligação e de análises NBO foi demonstrado que o ligante $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ apresenta uma capacidade aumentada em estabilizar o *cluster* de Au_{13}^{3+} .

Os cálculos da abordagem DFT dependente do tempo foram realizados para simular os espectros ópticos do $\text{Au}_{13}\text{L}_8^{3+}$ em fase gasosa e sob efeito de solventes com polaridades diferentes. Dentre os resultados, o espectro de absorção do $[\text{Au}_{13}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_8]^{3+}$ foi aquele que apresentou um perfil espectral diferente dos outros *clusters* em fase gasosa, onde uma nova banda foi observada. Este *cluster* é fortemente afetado pelo efeito do solvente, onde é observado um *blue-shift*, para as duas primeiras bandas, com o aumento da polaridade do solvente.

Capítulo 6:

Referências Bibliográficas

- [1] MANASREH, O. Introduction to Nanomaterials and Devices. *Wiley*, 2011.
- [2] VOLLATH, D. Nanomaterials: An Introduction Synthesis, Properties and Applications. *Wiley*, 2013.
- [3] TIWARI, J.N., TIWARI, R.N., KIM, K.S. *Progress in Materials Science* 2012, **57**, 724-803.
- [4] FERREIRA, H. S., RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação em Catálise. *Química Nova* 2009, **32**, 1860-1870.
- [5] SIEGEL, R. W. Nanophases Materials. In. *Encyclopedia of Applied Physics*, 1994.
- [6] NAGARAJAN, R. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. *ACS Symposium Series*, 2008, Vol. 996.
- [7] JORTNER, J. Cluster size effects. *Zeitschrift Für Physik*. 1992, **24**, 247-275.
- [8] ALI, A., MYASNICHENKO, V.S., NEYTS, E.C. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, **18**, 792-800.
- [9] ALONSO, J. A. Structure and Properties of Atomic Nanocluster. *Imperial College Press*, 2ª edição, 2011.
- [10] DONG, F., HEINBUCH, S., ROCCA, J.J., BERNSTEIN, E.R. Dynamics and fragmentation of van der Waals clusters: $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ and $(\text{NH}_3)_n$ upon ionization by 26.5 eV soft x-ray laser. *The Journal of Chemical Physics* 2006, **124**, 224319-1–224319-17.
- [11] PUNDLIK, S. S., KALYANARAMAN, K., WAGHMARE, V.V. First-Principles Investigation of the Atomic and Electronic Structure and Magnetic Moments in Gold Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, **115**, 3809-3820.
- [12] PAUL, J., MUKHERJEE, S., SAHA-DASGUPTA, T. A First Principles Density Functional of Ligand Protected Eight Atom Gold Nanocluster. *AIP Advances* 2011, **1**, 1-11.
- [13] GAN, Z., LIN, Y., LUO, L., HAN, G., LIU, W., LIU, Z., YAO, C., WENG, L., LIAO, L., CHEN, J., LIU, X., LUO, Y., WANG, C., WEI, S., WU, Z. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, **55**, 11567-11671.
- [14] WANG, L. Covalent Gold. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, **12**, 8694–8705.
- [15] LAGUNA, A. Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications. *Wiley Online Library*, 2008.

- [16] SCHWERDTFEGGER, P.; BOYD D. W., BURRELL, A. K., ROBINSON W. T., TAYLOR M.J. Relativistic Effects in Gold Chemistry. Gold(I) Complexes. *Inorganic Chemistry* 1990, **29**, 3593-3607.
- [17] GORIN, D.J., TOSTE, D. Relativistic Effects in Homogeneous Gold Catalysis. *Nature Reviews* 2007, **446**, 395-403.
- [18] BARYSZ, M., ISHIKAWA, Y. Relativistic Methods for Chemists. *Springer* 2010.
- [19] PYYKKÖ, P., DESCLAUX, J.P. Relativity and the Periodic System of Elements. *Accounts of Chemical Research* 1979, **12**, 276-281.
- [20] PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. *Annual Review of Physical Chemistry* 2012, **63**, 45-64.
- [21] THAYER, J.S. Relativistic Effects and the Chemistry of the Heaviest Main-Group Elements. *Journal of Chemical Education* 2005, **82**, 1721-1729.
- [22] SCHWERDTFEGGER, P. Relativistic Effects in Properties of Gold. *Heteroatom Chemistry* 2002, **13**, 578-584.
- [23] PYYKKÖ, P. Theoretical Chemistry of Gold. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, **43**, 4412-4456.
- [24] FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental relations of Gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions: The Royal Society* 1857, **147**, 145-181.
- [25] JIN, R., ZENG, C., ZHOU, M., CHEN, Y. Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chemical Reviews* 2016, **116**, 10346-10413.
- [26] JIN, R., ZHU, Y., QIAN, H. Quantum-Sized Gold Nanoclusters: Bridging the Gap between Organometallics and Nanocrystals. *Chemistry A European Journal* 2011, **17**, 6584-6593.
- [27] SHICHIBU, Y., SUZUKI, K., KONISHI, K. Facile synthesis and optical properties of magic-number Au₁₃ clusters. *Nanoscale* 2012, **4**, 4125-4129.
- [28] HEAVEN, M. W., DASS, A., WHITE, P. S., HOLT, K.M., MURRAY, R.W. Crystal Structure of the Gold Nanoparticle [N(C₈H₁₇)₄][Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈]. *Journal of American Chemical Society* 2008, **130**, 3754-3755.
- [29] QIAN, H.; ECKENHOFF, W. T.; ZHU, Y.; PINTAUER, T.; JIN, R. Total Structure Determination of Thiolate-Protected Au₃₈ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2010, **132**, 8280-8281.

- [30] WEN, F., ENGLERT, U., GUTRATH, B., SIMON, U. Crystal Structure, Electrochemical and Optical Properties of $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008, **1**, 106-111.
- [31] SHAFAI, G., HONG, S., BERTINO, M., RAHMAN, T.S. Effect of Ligands on the Geometries and Electronic Structure of Au_{13} Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, **113**, 12072-12078.
- [32] LOPES-ACEVEDO, O., CLAYBORNE, P.A. HÄKKINEN, H. Electronic structure of gold, aluminum, and gallium superatom complexes. *Physical Review B* 2011, **84**, 035434-1-035434-6.
- [33] WALTER, M., AKOLA, J., LOPEZ-ACEVEDO, O., JADZINSKY, P.D., CALERO, G., ACKERSON, C.J., WHETTEN, R.L., GRÖNBECK, H., HÄKKINEN, H. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *PNAS* 2008, **105**, 9157-9162.
- [34] LUO, Z., CASTLEMAN, W. Special and General Superatoms. *Accounts of Chemical Research* 2014, **47**, 2931–2940.
- [35] KNIGHT, W. D., CLEMENGER, K., HEER, W.A. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Physical Review Letters* 1984, **52**, 2141-2143.
- [36] CHENG, L., YANG, J. Communication: New insight into electronics shells of metal clusters: Analogues of simple molecules. *The Journal of Chemical Physics* 2013, **138**, 141101-1-141101-4.
- [37] KOSKINEN, M., LIPAS, P.O. MANNINEN, M. Electron-gas clusters: the ultimate jellium model. *Zeitschrift Für Physik D* 1995, **35**, 285-297.
- [38] SCHACHT, J., GASTON, N. From the Superatom Model to a Diverse Array of Superelements: A Systematic Study of Dopant Influence on the Electronic Structure of Thiolate-Protected Gold Clusters. *ChemPhysChem* 2016, **17**, 3237-3244.
- [39] KING, R. B. Magnetic Superatoms. *Nature* 2009, **1**, 260-261.
- [40] PICHUGINA, D. A., KU'ZMENKO, N. E., SHESTAKOV, A. F. Ligand-protected gold clusters: the structure, synthesis and applications. *Russian Chemical Reviews* 2015, **84** (11) 1114-1144.
- [41] MAITY, P., XIE, S., YAMAUCHI, M., TSUKUDA, T. Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis. *Nanoscale*, 2012, **4**, 4027-4037.

- [42] CLEMENGER, K. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters *Physical. Review B* 1985, **32** (2)1359-1362.
- [43] Mingos, D. M. P. Structural and Bonding Issues in Clusters and Nanoclusters. In *Gold Clusters, Colloids, and Nanoparticles II*; Mingos, D. M. P., Ed.; Structure and Bonding; Springer International Publishing: Berlin, **2014**, 162, 1–65.
- [44] MALATESTA, L., NALDINI, L., SIMONETTA, G., CARIATI, F. Triphenylphosphine–gold(0) gold(I) compounds. *Chemical Communications (London)* 1965, **11**, 212-213.
- [45] MALATESTA, L., NALDINI, L., SIMONETTA, G., CARIATI, F. Triphenylphosphine–gold(0) gold(I) compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 1966, **1**, 255-262.
- [46] MCPARTLIN, M., MASON, R. Novel Clusters Complexes of Gold (0)-Gold(I). *Journal of the Chemical Society D, Chemical Communications* 1969, **7**, 334-334.
- [47] BRIANT, C.E., THEOBALD, B.R.C., WHITE, J.W., BELL, L.K., MINGOS, M.P. Synthesis and X-Ray Structural Characterization of the Centred Icosahedral Gold Cluster Compound $[\text{Au}_{13}(\text{PMe},\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$; the Realization of a Theoretical Prediction. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1981, **5**, 201-202.
- [48] WAN, X. L., LIN, Z., WANG, Q. Au_{20} Nanocluster Protected by Hemilabile Phosphines. *Journal of the American Chemical Society* 2012, **134**, 14750-14752.
- [49] GUTRATH, B. S., OPPEL, I.M., PRESLY, O., BELJAKOV, I., MEDE, V., WENZEL, W., SIMON, U. $[\text{Au}_{14}(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_4]$: An Example of a New Class of $\text{Au}(\text{NO}_3)$ -Ligated Superatom Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* 2013, **52**, 3529-3532.
- [50] Wan, X., YUAN, S., LIN, Z., WANG, Q. A Chiral Gold Nanocluster Au_{20} Protected by Tetradentate Phosphine Ligands. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, **53**, 2923-2926.
- [51] BAIN, C.D., EVALL, J., WHITESIDES, G.M. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent. *Journal of the American Chemical Society* 1989, **111**, 7155-7164.

- [52] BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D.J.; WHYMANN, R. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid Liquid System. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1994, **7**, 801-802.
- [53] YUAN, X.; ZHANG, B.; LUO, Z.; YAO, Q.; LEONG, D. T.; YAN, N.; XIE, J. Balancing the Rate of Cluster Growth and Etching for Gram-Scale Synthesis of Thiolate-Protected Au₂₅ Nanoclusters with Atomic Precision. *Angewandte Chemie International edition* 2014, **53**, 4623-4627.
- [54] ZENG, C.; LI, T.; DAS, A.; ROSI, N. L.; JIN, R. Chiral Structure of Thiolate-Protected 28-Gold-Atom Nanocluster Determined by X-ray Crystallography. *Journal of the American Chemical Society* 2013, **135**, 10011-10013.
- [55] ZENG, C.; LIU, C.; CHEN, Y.; ROSI, N. L.; JIN, R. Gold-Thiolate Ring as a Protecting Motif in the Au₂₀(SR)₁₆ Nanocluster and Implications. *Journal of the American Chemical Society* 2014, **136**, 11922-11925.
- [56] NEGISHI, Y.; NOBUSADA, K.; TSUKUDA, T. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* 2005, **127**, 5261-5270.
- [57] YAO, C.; TIAN, S.; LIAO, L.; LIU, X.; XIA, N.; YAN, N.; GAN, Z.; WU, Z. Synthesis of fluorescent phenylethanethiolated gold nanoclusters via pseudo-AGR method. *Nanoscale* 2015, **7**, 16200-16203.
- [58] DAS, A.; Li, G.; NOBUSADA, K.; ZENG, C.; ROSI, N. L.; JIN, R. Crystal structure and electronic properties of a thiolate-protected Au₂₄ nanocluster. *Nanoscale* 2014, **6**, 6458-6462.
- [60] ZHU, M.; AIKENS, C. M.; HOLLANDER, F. J.; SCHATZ, G. C.; JIN, R. Correlating the Crystal Structure of A Thiol-Protected Au₂₅ Cluster and Optical Properties. *Journal of the American Chemical Society* 2008, **130**, 5883-5885.
- [61] CHEN, S.; WANG, S.; ZHONG, J.; SONG, Y.; ZANG, J.; SHENG, H.; PEI, Y. The Structure and Optical Properties of the [Au₁₈(SR)₁₄] Nanocluster. *Angewandte Chemie International edition* 2015, **54**, 1-6.
- [62] WEERAWARDENE, K. L. D.; AIKENS, C. M. Theoretical Insights into the Origin of Photoluminescence of Au₂₅(SR)₁₈⁻ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2016, **138**, 11202-11210.

- [63] CHEN, Y.; ZENG, C.; KAUFFMAN, D. R.; JIN, R. Tuning the Magic Size of Atomically Precise Gold Nanoclusters via Isomeric Methylbenzenethiols. *NanoLetters* 2015, **15**, 3603-3609.
- [64] YUAN, X.; ZHANG, B.; LUO, Z.; YAO, Q.; LEONG, D. T.; YAN, N.; XIE, J. Balancing the Rate of Cluster Growth and Etching for Gram-Scale Synthesis of Thiolate-Protected Au₂₅ Nanoclusters with Atomic Precision. *Angewandte Chemie International edition* 2014, **53**, 4623-4627.
- [65] DIMUTHU, K.L. WEERAWARDENE, M., AIKENS, C.M. Effects of Aliphatic versus Aromatic Ligands on the Structure and Optical Absorption of Au₂₀(SR)₁₆. *The Journal of Chemistry C* 2016, **120**, 8354-8363.
- [66] XU, Q., WANG, Z., LIU, Z., XU, G., MENG, X., ZHU, M. Synthesis of selenolate-protected Au₁₈(SeC₆H₅)₁₄ nanoclusters. *Nanoscale* 2013, **5**, 1176-1182.
- [67] SONG, Y., WANG, S., ZHANG, J., KANG, J., CHEN, S., LI, P., SHENG, H., ZHU, M. Crystal Structure of Selenolate-Protected Au₂₄(SeR)₂₀ Nanocluster. *Journal of the American Chemical Society* 2014, **136**, 2963-2965.
- [68] NEGISHI, Y., KURASHIGE, W., KAMIMURA, U. Isolation and Structural Characterization of an Octaneselenolate-Protected Au₂₅ Cluster. *Langmuir* 2011, **27**, 12289-12292.
- [69] KURASHIGE, W., YAMAZOE, S., KANEHIRA, K., TSUKUDA, T., NEGISHI, Y. Selenolate-Protected Au₃₈ Nanoclusters: Isolation and Structural Characterization. *The Journal of Physical Chemical Letters* 2013, **4**, 3181-3185.
- [70] SONG, Y., FU, F., ZHANG, J., CHAI, J., KANG, X., LI, P., LI, S., ZHOU, H., ZHU, M. The Magic Au₆₀ Nanocluster: A New Cluster-Assembled Material with Five Au₁₃ Building Blocks. *Angewandte Communications* 2015, **54**, 8430-8434.
- [71] Meng, X.; Xu, Q.; Wang, S.; Zhu, M. Ligand-exchange synthesis of selenophenolate-capped Au₂₅ nanoclusters. *Nanoscale* 2012, **4**, 4161-4165.
- [72] Xu, Q.; Wang, S.; Liu, Z.; Xu, G.; Meng, X.; Zhu, M. Synthesis of selenolate-protected Au₁₈(SeC₆H₅)₁₄ nanoclusters. *Nanoscale* 2013, **5**, 1176-1182.
- [73] SHICHIBU, Y., NEGISHI, Y., WATANABE, T., CHAKI, N., KAWAGUCHI, H., TSUKUDA, T. Biicosahedral Gold Clusters [Au₂₅(PPh₃)₁₀(SC_nH_{2n+1})₅Cl₂]²⁺ (n = 2-18): A Stepping Stone to Cluster-Assembled Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, **111**, 7845-7847.

- [74] QIAN, H., ECKENHOFF, W.T., BIER, M., PINTAUER, T., JIN, R. Crystal Structures of Au_2 Complex and Au_{25} Nanocluster and Mechanistic Insight into the Conversion of Polydisperse Nanoparticles into Monodisperse Au_{25} Nanoclusters. *Inorganic Chemistry* 2011, **50**, 10735-10739.
- [75] JIN, R., LIU, C., ZHAO, S., DAS, A., XING, H., GAYATHRI, C., XING, Y., ROSI, L., GIL, R.R., JIN, R. Tri-icosahedral Gold Nanocluster $[\text{Au}_{37}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}\text{X}_2]^+$: Linear Assembly of Icosahedral Building Blocks. *ACS Nano* 2015, **9**, 8530-8536.
- [76] KURASHIGE, W., NEGISHI, Y. Synthesis, Stability, and Photoluminescence Properties of $\text{PdAu}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ Clusters. *Journal of Cluster Science* 2012, **23**, 365-374.
- [77] NEGISHI, Y. KURASHIGE, W., NIIHORI, Y., NOBUSADA, K. Toward the creation of stable, functionalized metal clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, **15**, 18736-18751.
- [78] XIE, J., ZGENG, Y., YING, J.Y. Protein-Directed Synthesis of Highly Fluorescent Gold Nanoclusters. *Journal of American Chemical Society* 2009, **131**, 888-889.
- [79] BAKSI, A., XAVIER, P.L., CHAUDARY, K., GOSWANI, N., PAL, S.K., PRADEEP, T. Protein-encapsulated gold cluster aggregates: The case of lysozyme. *Nanoscale* 2013, **5**, 2009-2016.
- [80] LIM, I.S., MOTT, D., WUI, I. NJOKI, P. N., PAN, Y. P., ZHOU, S. ZHONG, C. Interparticle Interactions in Glutathione Mediated Assembly of Gold Nanoparticles. *Langmuir* 2008, **24**, 8857-8863.
- [81] ALIAKBAR, Z., JAMSHIDI, Z., JAVAN, M.J., FATTAHI, A. Interactions of Glutathione Tripeptide with Gold Cluster: Influence of Intramolecular Hydrogen Bond on Complexation Behavior. *The Journal of Physical Chemistry A* 2012, **116**, 4338-4347.
- [82] SUDEEP, P. K., JOSEPH, S. T. S., THOMAS, K. G., Selective Detection of Cysteine and Glutathione Using Gold Nanorods. *Journal of American Chemical Society* 2005, **127**, 6516-6517.
- [83] KOU, X., ZHANG, S., YANG, Z., TSUNG, C., STUCKY, G. D., SUN, L., WANG, J., YAN, C. Glutathione- and Cysteine-Induced Transverse Overgrowth on Gold Nanorods. *Journal of American Chemical Society* 2007, **129**, 6402-6404.

- [84] NAZMUTDINOV, R. R., ZHANG, J., ZINKICHEVA, T. T., MANYUROV, I. R., ULSTRUP, J. Adsorption and In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Cysteine on Au(111): Structure, Energy, and Tunneling Contrasts. *Langmuir* 2006, **22**, 7556-7567.
- [85] FELICE, R., SELLONI, A. Adsorption modes of cysteine on Au (111): Thiolate, amino-thiolate, disulfide. *Journal of Chemical Physics* 2004, **120**, 4906-4914.
- [86] GAUTIER, C. BÜRGI, T. Chiral N-Isobutyryl-cysteine Protected Gold Nanoparticles: Preparation, Size Selection, and Optical Activity in the UV-vis and Infrared. *Journal of American Chemical Society* 2006, **128**, 11079-11087.
- [87] AIKENS, C. M. Geometric and Electronic Structure of $\text{Au}_{25}(\text{SPhX})_{18}^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{and OCH}_3$). *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, **1**, 2594–2599.
- [88] JUNG, J., KANG, S., HAN, Y. Ligand effects on the stability of thiol-stabilized gold nanoclusters: $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ and $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$. *Nanoscale* 2012, **4**, 4206-4210.
- [89] CHEN, Y., ZENG, C., KAUFFMAN, D. R., JIN, R. Tuning the Magic Size of Atomically Precise Gold Nanoclusters via Isomeric Methylbenzenethiols. *Nano Letters* 2015, **15**, 3603–3609.
- [90] ZHU, M.; AIKENS, C. M.; HENDRICH, M. P.; GUPTA, R.; QIAN, H.; SCHATZ, G. C.; JIN, R. Reversible Switching of Magnetism in Thiolate Protected Au_{25} Superatoms. *Journal of American Chemical Society* 2009, **131**, 2490-2492.
- [91] ANTONELLO, S.; PERERA, N.; RUZZI, M.; GASCÓN, J.; MARAN, F. Interplay of Charge State, lability, and Magnetism in the Molecule-like $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ Cluster. *Journal of American Chemical Society* 2013, **135**, 15585-15594.
- [92] ZHU, M.; ECKENHOFF, W. T.; PINTAUER, T.; JIN, R. Conversion of Anionic $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]^-$ Cluster to Charge Neutral Cluster via Air Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, **112**, 14221-14224.
- [93] ANTONELLO, S.; HESARY, M.; POLO, F.; MARAN, F. Electron Transfer Catalysis with Monolayer Protected Au_{25} Clusters. *Nanoscale* 2012, **4**, 5333-5342.

- [94] SONG, Y.; KANG, X.; XIANG, J.; DENG, H. D.; ZHU, M. How a Single Electron Affects the “Non-Superatom” Au₂₅ Nanoclusters. *Chemistry of Materials* 2016, **28**, 2609-2617.
- [95] FRESCH, B.; DUFOR, F.; REMACLE, F. Interplay of structural and electronic stabilizing factors in neutral and cationic phosphine protected Au₁₃ clusters. *The European Physical Journal D* 2012, **66**, 1-9.
- [96] HARB, M.; RABILLOUD, F.; SIMON, D. Structural, electronic, magnetic and optical properties of icosahedral silver–nickel nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, **12**, 4246–4254.
- [97] FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JELLINEK, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* 2008, **108**, 845-910.
- [98] ZHANG, M.; GU, X-Y., ZHANG, W-L; ZHAO, L-N; HE, L-M.; LUO, Y-H. Probing the magnetic and structural properties of the 3d, 4d, 5d impurities encapsulated in an icosahedral Ag₁₂ cage. *Physica B* 2010, **405**, 642–648.
- [100] WU, X.; LIU, Q.; SUN, Y.; WU, G. Structural characterization of metal dopants (M = Ag or Au) in trimetallic M–Pd–Pt clusters. *RSC Advances* 2015, **5**, 51142-51148.
- [101] TOSHIMA, N.; HARADA, M.; YONEZAWA, T.; KUSHIHASHI, K.; ASAKURA, K. Structural analysis of polymer-protected palladium/platinum bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 1991, **95**, 7448–7453.
- [102] KAUL, I.; GHOSH, P. First principles investigations of small bimetallic PdGa clusters as catalysts for hydrogen dissociation. *Chemical Physics* 2017, **487**, 87–96.
- [103] Kee Eun LEE, K. E.; SHIVHARE, A.; HU, Y.; SCOTT, R. W. J. Supported bimetallic AuPd clusters using activated Au₂₅ clusters. *Catalysis Today* 2017, **280**, 259–265,
- [104] SHIRAKAWA, S.; OSAKI M.; NAGAI, Y.; NISHIMURA, Y. F.; DOHMAE, K.; MATSUMOTO, S.; HIRATA, H. XAFS study on promoting effect of Au via NiO reduction in Au-Ni bimetallic clusters. *Catalysis Today* 2017, **281**, 429–436.
- [105] LI, Y.D; HONG, T.C. ; LIAO, T.W. ; LUO, M.F. Surface structures of Au–Pt bimetallic nanoclusters on thin film Al₂O₃/NiAl(100) probed with CO. *Surface Science* 2013, **618**, 132–139.

- [106] MOLINA, B.; TLAHUICE-FLORES, A. Thiolated Au₁₈ cluster: preferred Ag sites for doping, structures, and optical and chiroptical properties. *Physics Chemical Chemical Physics* 2016, **18**, 1397–1403.
- [107] TLAHUICE-FLORES, A.. Optical properties of thiolate-protected Ag_nAu_{25-n}(SCH₃)₁₈⁻ Clusters. *Journal of Nanoparticle Research* 2013, **15**, 1-7.
- [107] DUFOUR, F.; FRESCH, B.; DURUPHTY, O.; CHANEAC, C.; REMACLE, F. Ligand and Solvation Effects on the Structural and Electronic Properties of Small Gold Clusters. *Journal of Physical Chemistry C* 2014, **118**, 4362-4376.
- [108] JIANG, X., HUANG, Y., CHENG, H., LIU, Q., XIE, Z., YAO, T., JIANG, Z., HUNG, Y., BIAN, Q., PAN, G., SUN, Z., WEI, S. Solvent Influence on the Role of Thiols in Growth of Thiols-Capped Au Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, **118**, 714–719.
- [109] ROJAS-CERVELLERA, V., ROVIRA, C., AKOLA, J. How do Water Solvent and Glutathione Ligands Affect the Structure and Electronic Properties of Au₂₅(SR)₁₈⁻ ? *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2015, **6**, 3859–3865.
- [110] THANTHIRIGE, V. D., SINN, E., WIEDERRECHT, G. P., RAMAKRISHNA, G. Unusual Solvent Effects on Optical Properties of Bi-icosahedral Au₂₅ Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017, **121**, 3530–3539.
- [111] LI, Y., CHENG, H., YAO, T., SUN, YAN, W., JIANG, Y., XIE, Y., SUN, Y., HUANG, Y., LIU, S., ZHANG, J., XIE, Y., WU, Z., WEI, S. Hexane-Driven Icosahedral to Cuboctahedral Structure Transformation of Gold Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society* 2012, **134**, 17997–18003.
- [112] CLIFFEL, D. E., ZAMBORINI, F. P., GROSS, S. M. MURRAY, R. W. Mercaptoammonium-Monolayer-Protected, Water-Soluble Gold, Silver, and Palladium Clusters. *Langmuir* 2000, **16**, 9699-9702.
- [113] LEVINE, I., N., Quantum Chemistry, Pearson Education Inc, 2009.
- [114] MORGON, H.N., COUTINHO, K., Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Editora Livraria da Física, 2007.
- [115] TRSIC, M. PINTO, M.F.S. Química Quântica: Fundamentos e Aplicações. Manole, 2009.
- [116] JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltda, 1999.

- [117] ALCÁCER, L. Introdução à química quântica computacional. Coleção Ensino da Ciência e da Tecnologia, 2007.
- [118] VIANA, J.D.M., FAZZIO, A., CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional. Editora Livraria da Física, 2004.
- [119] MORGON, N.H., CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova* 1995, **18**, 44-55.
- [120] RINO, J.P. STUART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. *Química Nova* 2001, **24**, 838-845.
- [121] HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* 1964, **136**, 864-871.
- [122] KOHN, W., SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review A* 1965, **140**, 1133- 1138.
- [123] DUARTE, H.A. Índices de Reatividade Química a Partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas. *Química Nova*, 2001, **24**, 501-508.
- [124] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* 1993, **98**, 5648-5652.
- [125] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 1988, **37**, 785–789.
- [126] BURKE, K., GROSS, J. W. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics* 2005, **123**, 062206-1-062206-9.
- [127] MORGON, N. H. Estudo Teórico das Transições Eletrônicas Usando Métodos Simples e Sofisticados. *Química Nova* 2013, **36**, 593-599.
- [128] MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U., A Primer in Density Functional Theory. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [129] ULLRICH, C., Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications. Oxford University Press, 2012.
- [130] RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Physical Review Letters*, 1984, 52, 997–1000.

- [131] CUNDARI, T.R., BENSON, M.T., LUTZ, M.L. SOMMERER, S.O. Effective Core Potential Approaches to the Chemistry of the Heavier Elements. *Reviews in Computational Chemistry* 1996, **8**, 145-202.
- [132] MORGON, N.H. KENNEDY, R. Theoretical Study of the Gas-Phase Reaction: $\text{SF}_6 + \text{CO}^+ \leftarrow \text{SF}_5^+ + \text{FCO}$. *Journal of Brazilian Chemical Society* 2008, **19**, 74-80.
- [133] HAY, P.J, WADT, W. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics* 1985, **82**, 270-283.
- [134] NESSE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science* 2012, **2**, 73–78.
- [135] PARR, R. G. In *Horizons of Quantum Chemistry*; Fukui, K.; Pullman, A., eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1980, p.5-15.
- [135] FRISCH, M. J, et al., Gaussian 09. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, Ct, USA.
- [136] LARSSON, J. A., NOLAN, M., GREER, J. C. Interaction Between Thiol Molecular Linkers and the Au_{13} Nanoparticle. *Journal of Physical Chemistry B* 2002, **106**, 5931-5937.
- [137] GUEDES-SOBRINHO, D.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J., da SILVA, J. L. F. Density functional investigation of the adsorption effects of PH_3 and SH_2 on the structure stability of the Au_{55} and Pt_{55} nanoclusters. *The Journal of Chemical Physics* 2017, **146**, 164304.
- [138] NEGISHI, Y., TSUKUDA, T. One-Pot Preparation of Subnanometer-Sized Gold Clusters via Reduction and Stabilization by meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid. *Journal of American Chemical Society* 2003, **125**, 4046-4047.
- [139] MARTÍNEZ, A., Bonding Interactions of Metal Clusters [Mn (M= Cu, Ag, Au; n=1-4] with Ammonia. Are the Metal Clusters Adequate as a Model of Surface? *Journal of Brazilian Chemical Society* 2005, **16**, 337-344.
- [140] PEARSON, R. G. The principle of maximum hardness. *Accounts of Chemical Research* 1993, **26**, 250-255.
- [141] REED, A.. WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics* 1985, **83**, 735-746.

- [142] ZHAO, Y.; ZHOU, F.; ZHOU, H.; SU, H. The structural and bonding evolution in cysteine–gold. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, **15**, 1690-1698.
- [143] WANG, B.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. Modeling the Partial Atomic Charges in Inorganometallic Molecules and Solids and Charge Redistribution in Lithium-Ion Cathodes cluster complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2014, **10**, 5640–5650.
- [144] KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A. Selfconsistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics* 1980, **72**, 650-654.
- [145] NOBUSADA, K. Electronic Structure and Photochemical Properties of Monolayer-Protected Gold Clusters. *Journal of Physical Chemistry B* 2004, **108**, 11904-11908.
- [146] COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; BARONE, V. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *The Journal of Chemical Physics* 2002, **117**, 43.
- [147] GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. *Advanced Review* 2012, **2**, 1-42.
- [148] DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M.; GaussView Version 6; Semichem Inc., Shawnee Mission, 2016.
- [149] SONG, Y.; ZHONG, J.; YANG, S.; WANG, S.; CAO, Ti.; ZHANG, J.; LI, P.; HU, D.; PEI, Y.; ZHU, M. Crystal structure of Au₂₅(SePh)₁₈ nanoclusters and insights into their electronic, optical and catalytic properties. *Nanoscale* 2014, **6**, 13977-13985.
- [150] ZHAO, Y.; ZHOU, F.; ZHOU, H.; SU, H. The structural and bonding evolution in cysteine–gold cluster complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, **15**, 1690-1698.
- [151] BLASKO, M.; RAJSKY, T.; URBAN, M. A comparative DFT study of interactions of Au and small gold clusters Au_n (n = 2–4) with CH₃S and CH₂ radicals. *Chemical Physics Letters* 2017, **671**, 84-91.
- [152] JAMSHIDI, Z.; FARHANGIAN, H.; TEHRANI, Z.A. Glucose interaction with Au, Ag, and Cu clusters: Theoretical investigation. *International Quantum Chemistry* 2013, **113**, 1062-1070.