



# UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
E BIOTECNOLOGIA**

**ESTUDOS SOBRE O MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS  
METÁLICAS EM SISTEMAS COLOIDAIAS ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE  
DINÂMICA MOLECULAR**

**JOSÉ ADRIANO DA SILVA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

Campus A. C. Simões  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 - Maceió - AL

JOSÉ ADRIANO DA SILVA

ESTUDOS SOBRE O MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS  
METÁLICAS EM SISTEMAS COLOIDAISS ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE  
DINÂMICA MOLECULAR

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito para obtenção do título de doutor em química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Augusto Netz

Maceió – AL  
2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e Silva, José Adriano da.

Estudos sobre o mecanismo de crescimento de nanoestruturas metálicas em sistemas coloidais através de cálculos de dinâmica molecular / José Adriano da Silva. – 2020.

125 f. : il., graf., tabs. color.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.

Co-orientador: Paulo Augusto Netz.

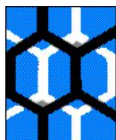
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 100-115.

Apêndices: f. 116-125.

1. Dinâmica molecular. 2. Nanopartículas metálicas. 3. Ouro - Nanopartículas. 4. Cobre - Nanofios. 5. Nanopartículas, Crescimento de . I. Título.

CDU: 544.272



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



Av. Lourival de Melo Mota, s/n  
Campus A. C. Simões, Cidade Universitária  
57072-900, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
E-mail: [ppqob.ufal@gmail.com](mailto:ppqob.ufal@gmail.com)

### FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **JOSÉ ADRIANO DA SILVA** intitulada: “**ESTUDOS SOBRE O MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS METÁLICAS EM SISTEMAS COLOIDAIIS ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 27 de julho de 2020, às 13h30, por meio de videoconferência realizada através da ferramenta *Google Meet*.

#### Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
(Presidente da banca - Orientador –  
PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Paulo Augusto Netz  
(Coorientador - IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Julio Cosme Santos da Silva  
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Ricardo Lutz Longo  
(DQF/UFPE)

Prof. Dr. André Farias de Moura  
(DQ/UFSCar)

Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte  
(DQ/UFMG)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus.

A meus familiares;

Ao Prof. Dr. Mario R. Meneghetti, por ter aceitado ser meu orientador e por tudo que me ensinou;

Ao Prof.Dr. Paulo A. Netz, pela grande contribuição neste trabalho;

Ao Prof.Dr. Claudio Manuel Soares da Universidade Nova de Lisboa, pela importante contribuição nas simulações de Síntese por Poliol, disponibilizando os recursos computacionais necessários;

Ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (PPGQB/IQB/UFAL), pela oportunidade de realização do doutorado;

Aos professores do PPGQB/IQB/UFAL, por contribuírem com minha formação acadêmica;

A todos os componentes do GCaR, pela ajuda que me forneceram durante o período de realização desta etapa do doutorado;

À Capes pela bolsa de estudos.

Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.

**Carl Sagan**

## RESUMO

Esta tese de doutorado foram realizados estudos através de simulações de dinâmica molecular (MD) para estudar o mecanismo de crescimento anisotrópico de nanopartículas metálicas. Neste contexto, mais especificamente, três sistemas foram estudados: i) nanobastões de ouro (AuNRs); ii) nanofios de cobre (CuNWs), ambos em meio aquoso; e iii) nanocubos e nanofios de prata (AgNCs e AgNWs, respectivamente) em solução de etileno glicol (EG), empregando surfactantes ou polímeros como agentes de direcionamento do crescimento da nanopartícula (NP). Empregou-se modelos de superfície desses metais em contato com as soluções contendo os direcionadores de crescimento. O projeto de tese teve como objetivo obter informações sobre o mecanismo de crescimento destas nanopartículas metálicas, confrontando os resultados teóricos obtidos com dados experimentais encontrados na literatura e, se for o caso, sugerir novos experimentos. No primeiro grupo de experimentos, foram selecionados parâmetros de simulação de sistemas micelares de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água e adsorvido em superfícies de ouro. Neste caso, foram observadas a formação de estruturas em bicamada de CTAB e de micelas adsorvidas na superfície de ouro. Na sequência, foram elaborados modelos de adsorção em superfícies que representam as laterais e as extremidades dos AuNRs em formação, com inclusão do efeito de curvatura. Nesses estudos, com simulações de *umbrella sampling*, determinou-se a barreira de energia livre para a passagem de espécies  $[\text{AuBr}_2]^-$  até a superfície de ouro através dos canais entre as micelas ancoradas ou a estrutura em bicamada de CTAB. Quanto ao mecanismo de crescimento de CuNWs, mostrou-se que o transporte de íons cloreto pela camada de hexadecilamina (HDA) adsorvida na superfície de cobre é facilitado pela presença da forma protonada de HDA ( $\text{HDA}^+$ ). Além disso, verificou-se que as moléculas de HDA podem se adsorver de tal maneira que formam camadas empilhadas de HDA paralelas à superfície de cobre. Esse resultado explica, de certa forma, o transporte das espécies Cu(I) para a superfície do CuNW em crescimento, formando complexos  $(\text{HDA})_2\text{CuCl}_2$ . Por fim, com os resultados obtidos na Síntese com Poliol de AgNCs e AgNWs, verificou-se que a camada de polivinilpirrolidona (PVP) tende a se compactar na superfície da Ag. Verificou-se também que a presença de moléculas de NO na solução provocam a expansão da estrutura compacta de PVP, o que implica em novos aspectos no entendimento do mecanismo de Síntese por Poliol.

**Palavras-chave:** Dinâmica molecular. Nanopartículas metálicas. Nanobastões de ouro. Nanofios de cobre. Nanofios de prata. Nanocubos de prata. Mecanismo de crescimento de nanopartículas.



## ABSTRACT

This doctoral thesis was carried out through simulations of molecular dynamics (MD) to study the anisotropic growth mechanism of metallic nanoparticles. In this context, more specifically, three systems were studied: i) gold nanorods (AuNRs); ii) copper nanowires (CuNWs), both, in an aqueous medium; and iii) nanocubes and silver nanowires (AgNCs and AgNWs, respectively) in solution of ethylene glycol (EG), using surfactants or polymers as agents to direct the growth of the nanoparticle (NP). Surface models of these metals in contact with the solutions containing the growth drivers were used. The thesis project aimed to obtain information about the growth mechanism of these metallic nanoparticles, comparing the theoretical results obtained with experimental data found in the literature and, if applicable, suggesting new experiments. In the first group of experiments, simulation parameters of micellar systems of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in water and adsorbed on gold surfaces were selected. In this case, the formation of CTAB bilayer structures and adsorbed micelles on the gold surface was observed. Subsequently, adsorption models on surfaces that represent the sides and ends of the AuNRs in formation, including the curvature effect, were elaborated. In these studies, with umbrella sampling simulations, the free energy barrier for the passage of species  $[\text{AuBr}_2]^-$  up to the gold surface through the channels between the anchored micelles or the CTAB bilayer structure was determined. As for the CuNWs growth mechanism, it was shown that the transport of chloride ions through the hexadecylamine layer (HDA) adsorbed on the copper surface is facilitated by the presence of the protonated form of HDA ( $\text{HDA}^+$ ). In addition, it has been found that HDA molecules can adsorb in such a way that they form stacked layers of HDA parallel to the copper surface. This result explains, in a way, the transport of Cu(I) species to the growing CuNW surface, forming  $(\text{HDA})_2\text{CuCl}_2$  complexes. Finally, with the results obtained in the Synthesis with Polyol of AgNCs and AgNWs, it was found that the layer of polyvinylpyrrolidone (PVP) tends to compact on the surface of the Ag. It was also verified that the presence of NO molecules in the solution provoke the expansion of the compact PVP structure, which implies new aspects in the understanding of the Polyol Synthesis mechanism.

**Keywords:** Molecular dynamics. Metalnanoparticles. Gold nanorods. Copper nanowires. Silver nanowires. Silver nanocubes. Nanoparticlegrowthmechanism.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Morfologias comuns em nanopartículas de ouro .....	17
Figura 2 - Número de artigos da literatura contendo o termo GOLD NANORODS .....	19
Figura 3 - Número de artigos da literatura contendo o termo COPPER NANOWIRES .....	20
Figura 4 - Número de artigos da literatura contendo o termo POLYOLSYNTHESIS .....	21
Figura 5 - (A) LSPRs característicos de um nanobastão de ouro ( $AR > 1.1$ ) e (B) nanoesfera ( $AR = 1.1$ ). (C) Espectro característico de absorção em nanoesferas ( $AR = 1.1$ ) e em nanobastões de ouro ( $AR > 1.1$ ) .....	23
Figura 6 - (A) Imagem de filme de tela <i>touchscreen</i> . (B) Comparação da medida de transmitância em filmes de nanofios de cobre e em ITO .....	24
Figura 7 - Disposição dos átomos em (A) estrutura cristalográfica CFC, (B) Disposição de planos de átomos, (C) Padrão apresentando um <i>twin plane</i> .....	24
Figura 8 - Planos mostrando a posição dos átomos em facetas de baixo índice .....	25
Figura 9 - Aspecto das estruturas das sementes obtidas na presença de (A) citrato de sódio (decaédricas) e (B) CTAB (cubo-octaédricas). .....	25
Figura 10 - Aspecto de facetas de nanobastões de ouro tipo A) Pentageminados e B) cristalino simples .....	26
Figura 11 - Aspecto geral de facetas de A) Nanofios de prata ou Cobre Pentageminados e B) Nanocubo de Prata .....	27
Figura 1-3.1 - Preparação das sementes decaédricas .....	31
Figura 1-3.2 - Preparação da solução crescimento .....	31
Figura 1-3.3 - Etapa de crescimento dos nanobastões de ouro penta geminados .....	32
Figura 1-3.4 - Preparação das sementes .....	33
Figura 1-3.5 - Preparação da solução crescimento .....	33
Figura 1-3.6 - Etapas de crescimento de nanobastões de ouro cristalino simples .....	34
Figura 1-3.7 - Definição dos estágios de crescimento de um nanobastões de ouro cristalino simples e as facetas cristalográficas presentes .....	35
Figura 1-3.8 - Aspecto da evolução do tamanho nas laterais e nas pontas do nanobastões de ouro cristalino simples durante o crescimento. ....	36
Figura 1-3.9 - Ilustração original do mecanismo <i>zipping</i> .....	37
Figura 1-3.10 - Modelo de Meena-Sulpizi para estudo do mecanismo de crescimento de AuNR na síntese coloidal. ....	38
Figura 1-3.11 - Padrão de adsorção de CTAB em superfícies de ouro de acordo com MEENA e SULPIZI. Em azul, fragmento $CTA^+$ , em magenta, superfície e ouro. Visão frontal (A) e visão lateral (B) .....	38
Figura 1-3.12 - Ilustração do número de coordenação da prata após deposição nas diferentes facetas de ouro de baixo-índice .....	39
Figura 1-3.13 - Ilustração de como a deposição em subpotencial de prata interfere no mecanismo de crescimento dos nanobastões de ouro .....	40

Figura 1-3.14 - Reprodução original da representação esquemática dos passos para a quebra de simetria em um nanobastões de ouro cristalino simples.....	41
Figura 1-3.15 - Ilustração do efeito da prata na determinação do tamanho que ocorre quebra de simetria das sementes.....	41
Figura 1-3.16 - Ilustração do efeito da prata na determinação do tamanho que ocorre quebra de simetria das sementes.....	42
Figura 1-4.1 - Configuração inicial dos surfactantes em arranjo de bicamada com razões $\text{Br}^-/\text{Au}$ de (A) 0,10 e (B) 0,20 em superfície plana de ouro.....	45
Figura 1-4.2 - Ilustração dos modelos de simulação para as pontas (A) e as laterais (B).....	46
Figura 1-4.3 - Ilustração de posições de <i>pulling</i> das simulações de <i>umbrella sampling</i> em diferentes superfícies.....	48
Figura 1-5.1 - (A) Imagem da simulação de MD da adsorção de CTAB na superfície Au(250) com a proporção de $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ . As moléculas de água foram omitidas por claridade. (B) Imagem da simulação de MD mostrando apenas as moléculas de água e a superfície Au(250). As estruturas de CTAB foram omitidas para mostrar o perfil dos canais. (C) Medida da densidade de alguns grupos de átomos em relação a superfície de ouro.....	49
Figura 1-5.2 - (A) Imagem da simulação de MD da adsorção de CTAB na superfície Au(250) com a proporção 0,20 de $\text{Br}^-/\text{Au}$ . As moléculas de água foram omitidas por claridade. (B) Imagem da simulação de DM mostrando apenas as moléculas de água e a superfície Au(250). As estruturas de CTAB foram omitidas para mostrar o perfil dos canais. (C) Medida da densidade de alguns grupos de átomos em relação a superfície de ouro.....	51
Figura 1-5.3 - Canais intermicelares nas facetas de baixo índice com $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ .....	52
Figura 1-5.4 - Canais intermicelares nas facetas de baixo índice com $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ .....	52
Figura 1-5.5 - (A) Imagem da simulação de MD da adsorção de CTAB na superfície Au(100) com a proporção 0,20 de $\text{Br}^-/\text{Au}$ . As moléculas de água foram omitidas por claridade. (B) Imagem da simulação de DM mostrando apenas as moléculas de água e a superfície Au(100). As estruturas de CTAB foram omitidas para mostrar o perfil dos canais. (C) Medida da densidade de alguns grupos de átomos em relação a superfície de ouro.....	53
Figura 1-5.6 - Visão lateral do padrão de adsorção de CTAB com $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ em uma superfície com curvatura (A) e em superfície plana (B). .....	54
Figura 1-5.7 - (A) Vista lateral do padrão de adsorção de CTAB com $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ em uma superfície com curvatura. (B) Vista frontal do padrão de adsorção de CTAB na curvatura com $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ . (C) Vista frontal do padrão de adsorção do CTAB em uma superfície plana..	55
Figura 1-5.8 - Curvas de simulação de Umbrella sampling para precursor Au(I) .....	56
Figura 1-5.9 - (A) Curvas de simulação de <i>umbrella sampling</i> para o precursor Au(I) na superfície plana (B) e curva (C).....	57
Figura 1-5.10 - Ilustração dos estágios de crescimento de nanobastões de ouro cristalino simples na síntese coloidal mediada por sementes.....	58
Figura 2-3.1 - Procedimento de preparação de nanofios de cobre com HDA.....	62
Figura 2.3.2 - Produto da síntese com surfactantes alquilaminado diferentes tamanhos de cadeias carbônicas.....	62
Figura 2-3.3 - Ilustração do mecanismo proposto para o efeito da variação do comprimento da cadeias surfactantes alquilamina.....	63

Figura 2-3.4 - Dependência do Produto da síntese com a presença de íons cloreto.....	63
Figura 2-3.5 - (A) Dados experimentais de placa de cobre em contato com a solução de crescimento de nanofios de cobre em diferentes concentrações de cloreto. (B) Simulação de DFT com a presença de cloretos adsorvidos na interface Cu/HDA. (C) e (D) resultado de DFT que mostra que o HDA continua quimissorvido em concentração de íons $\text{Cl}^-$ de 0,25 M. (E) Resultado de DFT que mostra que o HDA continua quimissorvido em concentração de íons $\text{Cl}^-$ de 0,33 M em (100), mas passa a ser fisissorvido em (111).....	64
Figura 2-4.1 - Imagem da configuração inicial de (A) Monocamada de HDA, (B) bicamada de HDA e C) bicamada de HDA/HDA <sup>+</sup> na superfície de cobre. As moléculas de água são omitidas por claridade.....	66
Figura 2-5.1 - Visão lateral da simulação de adsorção de HDA na superfície de Cu(111) (A) e Cu(100) (B). as moléculas de águas são omitidas por claridade. Medida da densidade de HDA (C) e moléculas de águas (D) relativas à superfície de cobre.....	69
Figura 2-5.2 - Visão lateral da simulação de MD de HDA/HDA <sup>+</sup> na superfície de cobre Cu(100) (A) e Cu(111) (B). As moléculas de água foram omitidas por claridade. Medida da densidade de HDA em ambas as facetas (C) e moléculas de águas e íons cloreto na faceta Cu(100) (D) relativas a superfície de cobre..	71
Figura 2-5.3 - Visão lateral da configuração inicial do sistema com HDA/HDA <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> (A) e simulação de MD para HDA/HDA <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> na superfície de Cu(100) (B). As moléculas de água foram omitidas por claridade. Medida da densidade de HDA (C) e moléculas de águas (D) relativa a superfície de cobre .....	72
Figura 2-5.4 - Visão lateral das simulações de DM para a monocamada de HDA/HDA <sup>+</sup> , em alta densidade, adsorvida na superfície Cu(100) com íons $\text{Cl}^-$ e moléculas de água (A), íons $\text{Cl}^-$ e moléculas de água iniciando-se a passagem pela monocamada (B), íons $\text{Cl}^-$ atravessando a monocamada e (C) íons $\text{Cl}^-$ alcançando a superfície de cobre Cu(111). (D) Nós mostramos apenas as moléculas de água próximas a monocamada, por claridadeda representação. Medida de distância mínima entre os íons $\text{Cl}^-$ que penetram a monocamada e a superfície de cobre (E)..	74
Figura 2-5.5 - Visão lateral das simulações de MD para a adsorção de HDA/HDA <sup>+</sup> na superfície decobre Cu(100) (A) e Cu(111) (B) em baixa densidade. As moléculas de água formam omitidas por clareza. Perfis de densidade de HDA/HDA <sup>+</sup> em ambas as facetas (C) e moléculas de água e íons cloreto na faceta Cu(100) (D) relativa a superfície de cobre.....	75
Figura 2-5.6 - Modelo do mecanismo de crescimento de nanofios de cobre .....	76
Figura 3-3.1 - Ilustração geral dos componentes da Síntese por Poliol para a preparação de nanofios e nanocubos de prata.....	78
Figura 3-3.2 - Esquema proposto para o papel do nitrato interagindo com a superfície de nanopartícula de prata, os íons cloreto e o PVP.....	80
Figura 3-3.3 - Espectro de SERS da cobertura de PVP em nanocubos de prata, facetas (100), e octaedros de prata, facetas (111).....	81
Figura 3-4.1 - (A) Imagem da configuração inicial da conformação do PVP55 imerso em uma caixa contendo EG puro. (B) Imagem da conformação inicial de três cadeias de PVP55 na superfície de prata.....	84
Figura 3-5.1 - Conformação final (1550 ns) de três replicas de simulação depois da compressão. Painéis A, B e C correspondem aos runs #1, #2 e #3, respectivamente. Painéis D, E e F	

correspondem a conformação final obtida nos mesmos runs, mas com uma rotação em torno do eixo X para visualizar o PVP de cima. As moléculas de EG foram omitidas por claridade. ... 85

Figura 3-5.2 - Perfil de densidade do PVP55 e do EG ao longo do eixo z durante a simulação, posterior ao processo de compressão. Painéis (A) e (B) correspondem ao run #1, painéis (C) e (D) correspondem aos run #2 e painéis (E) e (F) correspondem ao run #3. Os painéis da esquerda correspondem ao PVP55, enquanto os painéis da direita correspondem ao EG. As superfícies de prata começam em  $Z=0$ . ..... 86

Figura 3-5.3 - Perfil de densidade dos átomos de carbono (C), nitrogênio (N5) oxigênio (O6) dos átomos do PVP55 adsorvido na superfície Ag(100) para Run #1 (A), Run #2 (B) e Run #3 (C). Visão lateral da camada de PVP55 destacando as estruturas de polímeros na camada adsorvida (D). ..... 87

Figura 3-5.4 - (A) Imagem da conformação de PVP (carbonos em amarelo) imersos em uma caixa contendo moléculas de EG atuando como solvente (carbonos como esferas verdes transparentes). Esta conformação foi obtida da réplica 1 depois de 1 000 ns de simulação. Evolução temporal do raio de giro do PVP55 em EG. Resultados para as três simulações independentes estão apresentadas em (B). ..... 88

Figura 3-5.5 - Conformação final (1500 ns) das três réplicas de simulação de PVP55 em EG com 0,25 M  $Ag^+NO_3^-$ . Painéis (A), (B) e (C) correspondem aos runs #1, #2 e #3, respectivamente. O PVP55 é representado usando *sticks* e os íons  $Ag^+$  e  $NO_3^-$  são representados como esferas. As moléculas de EG são omitidas por claridade. Evolução temporal do raio de giro do PVP55 em EG com 0,25 M  $Ag^+NO_3^-$ . Resultados para as três simulações independentes são apresentadas em (D). ..... 89

Figura 3-5.6 - Conformação final (1000 ns) das três replica de PVP55 em EG com 0,25M NO. Painéis (A), (B) e (C) correspondem aos runs #1, #2 e #3, respectivamente. O PVP55 está representado usando *sticks* e as moléculas de NO são representadas usando esferas. As moléculas de EG são omitidas por claridade. Resultados para as três simulações independentes são apresentados em (D). ..... 90

Figura 3-5.7 - Histogramas dos valores de superfícies acessíveis de (A) NO, (B)  $Ag^+$  e (C)  $NO_3^-$  na simulação de PVP55 em EG nas concentrações de 0,25 M em 443 K. Os resultados das três réplicas foram usados para construir o histograma. (D) evolução temporal da simulação do N° de moléculas de NO dentro do PVP55 em EG na concentração de 0,25 M NO. Um valor mínimo de área acessível de 0,33 nm<sup>2</sup> foi usado para definir que a molécula de NO está dentro do polímero. .... 92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>A.C.</b>	Antes de Cristo
<b>AgNW</b>	Nanofios de prata ( <i>Silver nanowires</i> )
<b>AgNC</b>	Nanocubos de prata ( <i>Silver nanocubes</i> )
<b>AR</b>	Razão comprimento/largura ( <i>Aspect ratio</i> )
<b>AuNR</b>	Nanobastões de ouro ( <i>gold nanorods</i> )
<b>AuNS</b>	Nanoesferas de ouro ( <i>gold nanosphere</i> )
<b>CFC</b>	Cúbica de face centrada
<b>CMC</b>	Concentração micelar crítica
<b>CTAB</b>	Brometo de cetiltrimetilamônio ( <i>cetyltrimethylammonium bromide</i> )
<b>CuNW</b>	Nanofio de cobre ( <i>copper nanowire</i> )
<b><i>e</i></b>	Carga elétrica elementar
<b>EG</b>	Etileno glicol
<b>EXAFS</b>	Estrutura fina de absorção de raio X ( <i>X-ray absorption fine structure</i> )
<b>GCaR</b>	Grupo de Catálise e Reatividade Química
<b>HDA</b>	Hexadecilamina
<b>HDA<sup>+</sup></b>	Hexadecilamina protonada (cátion hexadecilamônio)
<b>LSPR</b>	Ressonância plasmônica de superfície localizada ( <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> )
<b>MD</b>	Dinâmica Molecular ( <i>Molecular Dynamics</i> )
<b>NP</b>	Nanopartícula
<b>NPT</b>	condições isotérmicas-isobáricas (número de partículas, pressão e temperatura constantes)
<b>ns</b>	Nanosegundo
<b>NR</b>	Nanobastão ( <i>nanorod</i> )
<b>NS</b>	Nanoesfera ( <i>nanosphere</i> )
<b>NW</b>	Nanofio ( <i>nanowire</i> )
<b>PME</b>	<i>Particle Mesh Ewald</i>
<b>PMF</b>	<i>Potential of mean force</i>
<b>PVP</b>	Polivinilpirolidona
<b>SANS</b>	Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo ( <i>Small-angle neutron scattering</i> )
<b>SAXS</b>	Espalhamento de Raio X a baixo ângulo ( <i>Small-angle X-ray scattering</i> )

Formatado: Inglês (Estados Unidos)

<b>SERS</b>	Espectroscopia Raman amplificada por superfície ( <i>Surface-enhanced Raman spectroscopy</i> )
<b>SPC</b>	<i>Simple Point Charge</i>
<b>TEM</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>Transmission electron microscopy</i> )
<b>TGA</b>	
<b>UFAL</b>	Análise Termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric analysis</i> )
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal de Alagoas
<b>UNICAMP</b>	Universidade Federal de Rio Grande do Sul
<b>UNOVA</b>	Universidade Estadual de Campinas
<b>UPD</b>	Universidade Nova de Lisboa
<b>UV-vis</b>	Deposição em subpotencial ( <i>under potential deposition</i> )
<b>XRF</b>	Ultravioleta-visível
<b>WHAM</b>	Fluorescência de raio X ( <i>X-ray fluorescence</i> ) Método de Análise de Histograma Ponderado ( <i>Weighted Histogram Analysis Method</i> )

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL .....	17
1.1 Aspectos Históricos Sobre às Nanopartículas Metálicas .....	17
1.2 Propriedades e Aplicações das Nanopartículas Metálicas .....	21
1.3 As Estruturas das Sementes e Nanopartículas Metálicas .....	24
1.4 Métodos de Síntese Mediada por Semente .....	27
CAPÍTULO 1 – NANOBASTÕES DE OURO .....	29
1-1 Introdução .....	29
1-2 OBJETIVOS .....	30
1-2.1 Geral .....	30
1-2.2 Específicos .....	30
1-3.1 Síntese de Nanobastões de Ouro sem a Presença de Prata .....	30
1-3.2 Síntese de Nanobastões de Ouro na Presença de Prata .....	32
1-3.3 O Estudo do Mecanismo de Síntese Mediado por Sementes .....	34
1-4 METODOLOGIA .....	42
1-5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	49
1-5.1 Simulação de Adsorção de CTAB na Superfície de Au(250) como 0,10 Br/Au .....	49
1-5.2 Simulação de Adsorção de CTAB na Superfície de Au(250) como 0,20 Br/Au .....	50
1-5.3 Simulação de Adsorção de CTAB nas Superfícies de Au(110), Au(100) e Au(111) como 0,10 Br/Au .....	51
1-5.4 Simulação de Adsorção de CTAB na Superfície de Au(100) como 0,20 Br/Au .....	53
1-5.5 Efeito da Curvatura Sobre a Adsorção de CTAB .....	54
1-5.6 Perfil de Energia Livre Medida por <i>Umbrella Sampling</i> .....	56
1-5.7 Proposta de Mecanismo para Nanobastões de Ouro Cristalino Simples .....	57
1-6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	59
CAPÍTULO 2 – NANOFIOS DE COBRE .....	60
2-1 Introdução .....	60
2-2 OBJETIVOS .....	61
2-2.1 Geral .....	61
2-2.2 Específicos .....	61
2-3.1 Síntese de Nanofios de Cobre .....	61
2-3.2 O Estudo do Mecanismo de Síntese de Nanofios de Cobre .....	62
2-4 METODOLOGIA .....	65



2-5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	68
2-5.1 Evolução da Configuração Inicial de Monocamada na Superfície Cu(100) com Duas Diferentes Densidades de HDA .....	68
2-5.2 Evolução da Configuração Inicial de Bicamada nas Superfícies Cu(100) e Cu(111) .....	70
2-5.3 Evolução da Configuração Inicial de Bicamada de Cu/HDA/HDA <sup>+</sup> e íons Cloretos nas Superfícies Cu(100) e Cu(111) .....	71
2-5.4 Evolução da Configuração Inicial de Monocamada de HDA e Íons Cloreto na Superfície Cu(100) .....	73
2-5.5 Papel das Facetas Cristalográficas no Mecanismo de Formação dos Nanofios de Cobre .....	75
2-6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	77
CAPÍTULO 3 – SÍNTESE POR POLIOL .....	78
3-1 Introdução.....	78
3-2 OBJETIVOS .....	78
3-2.1 Geral.....	78
3-2.2 Específicos .....	78
3-3.1 Protocolo de Síntese por Poliol.....	79
3-3.2 O Estudo do Mecanismo de Síntese por Poliol .....	79
3-4 METODOLOGIA .....	81
3-5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	85
3-5.1 Adsorção de 3 Cadeia de PVP55 em uma Superfície de Ag(100) .....	85
3-5.2 Interação do PVP na Solução de Etileno Glicol a 443 K .....	88
3-5.3 Efeito da Presença de Íons de Prata e Nitrato e Gás Óxido Nítrico na Cadeia de PVP55 em Solução de Etileno Glicol .....	89
3-5.4 Perspectivasno Mecanismo de Crescimento de Nanopartículas de Prata na Síntese por Poliol .....	93
3-6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	94
CONCLUSÕES GERAIS .....	96
REFERÊNCIAS .....	97
APÊNDICE .....	113

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

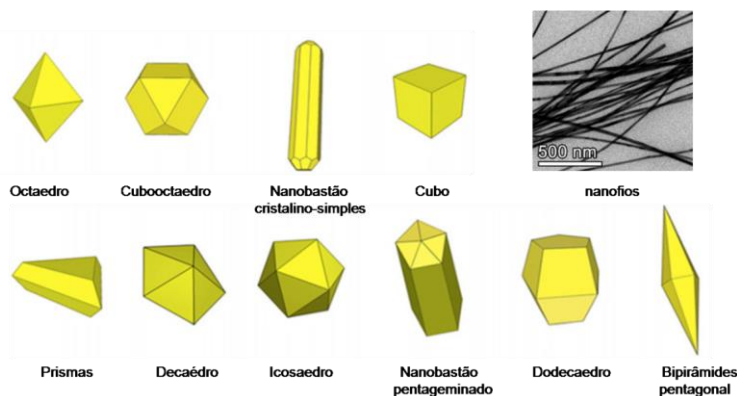
### 1.1 Aspectos Históricos Sobre as Nanopartículas Metálicas

Os estudos sobre nanopartículas metálicas constitui um amplo campo de pesquisas que se associa a uma grande diversidade de composições, formas, propriedades e aplicações. O elemento chave que desencadeou este desenvolvimento foi a descoberta de técnicas de síntese de fácil reprodução, baixo custo e que apresentam rendimentos satisfatórios, permitindo assim a manipulação destes materiais [1].

De fato, os métodos de síntese de materiais nanoestruturados podem ser divididos em dois tipos gerais: os métodos com as abordagens *top-down* (normalmente físicos) e *bottom-up* (normalmente químicos). Os métodos *top-down* consistem da obtenção das nanoestruturas a partir de materiais em maior escala que é dividida até que seja atingida à escala de tamanho desejada. Por outro lado, nos métodos *bottom-up*, os nanomateriais são obtidos a partir de estruturas atômicas ou moleculares que interagem entre si até a formação das estruturas na escala de tamanho desejada [2].

Houve muito progresso na síntese de NPs nas últimas décadas e um grande número de métodos está disponível para a preparação de nanocristais de vários materiais puros ou combinados. Em particular, NP metálicas podem ser obtidas por redução química [3], redução eletroquímica [4], redução fotoquímica [5] e diferentes métodos físicos e gerar formas tão variadas como nanoesferas (NSs), nanobastões (NRs), nanoprismas, nanocubos (NCs), nanofios (NWs) e outras nanoestruturas poliédricas ou irregulares (Figura 1).

Figura 1 – Morfologias comuns em nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptado de [6]. Imagem de nanofios retirado de [2].

Dentre os métodos de síntese, o método de síntese coloidal, tem por base a presença de precursor metálico, agente redutor e de um agente direcionador de crescimento (surfactantes ou polímeros) que controlam a deposição dos átomos de metal que torna possível a formação de nanopartículas metálicas [7]. Neste trabalho, focamos nos três principais agentes direcionadores de nanopartícula metálica com a presença de agente de recobrimento, isto é, CTAB, HDA e PVP.

As nanopartículas de ouro (AuNPs) já foram conhecidas como **ouro coloidal** antes do desenvolvimento da química moderna. Seu uso remonta ao tempo em que foi usado como um corante para fazer vidro rubi e cerâmicas coloridas no século 5 A.C.[8].

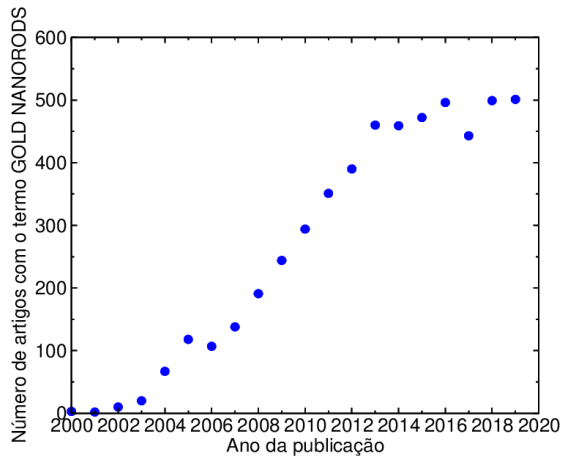
Entretanto, foi o cientista inglês FARADAY o primeiro a reconhecer que a cor brilhante da solução contendo AuNP é devido à presença de ouro metálico na forma coloidal em 1857 [9]. No século XX, vários métodos de preparação de ouro coloidal foram descritos [10]. Por um longo tempo, um dos mais populares foi via redução do ácido tetracloráurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) com citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) em água, introduzido por TURKEVITCH em 1951 [11].

Desde que nanobastões de ouro (AuNRs) foram observados como subproduto da síntese de nanopartículas de ouro esféricas (AuNS) em 1992 [12], muitos esforços têm sido feitos na direção de atingir um controle sobre sua síntese. Entre as várias abordagens sintéticas para a obtenção de AuNR, o método de **síntese mediado por semente** (ou método de síntese por semeadura) provou ser o mais versátil, com bons rendimentos e baixa dispersão de forma e tamanho, por isso, é o método mais utilizado na obtenção de AuNRs [13,14]. Essa metodologia de síntese de AuNRs consolidou-se com os trabalhos pioneiros do grupo de MURPHY a partir de 2001, separando as etapas de produção de “sementes” da etapa de “crescimento” dos AuNRs [15]. Em 2003, NIKOOBAKHT e EL-SAYED introduziram modificações neste método, produzindo AuNRs menores, mas com maior rendimento [16].

Na literatura é grande o interesse por AuNRs devido a suas propriedades e amplo potencial de aplicações. Na Figura 2 são indicados os números de publicações com o termo GOLD NANORODS.

A maior parte destes trabalhos são relativos a aplicações de AuNRs, mas uma fração considerável é dedicada ao estudo do mecanismo de crescimento dos AuNRs. O Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) vem colaborando com dados experimentais e novas interpretações sobre a síntese coloidal de AuNRs [17-19], sendo que parte desta tese também busca trazer mais luz na elucidação do mecanismo de formação de AuNRs por métodos de via úmida **mediada por sementes**.

**Figura 2 - Número de artigos da literatura contendo o termo GOLD NANORODS.**

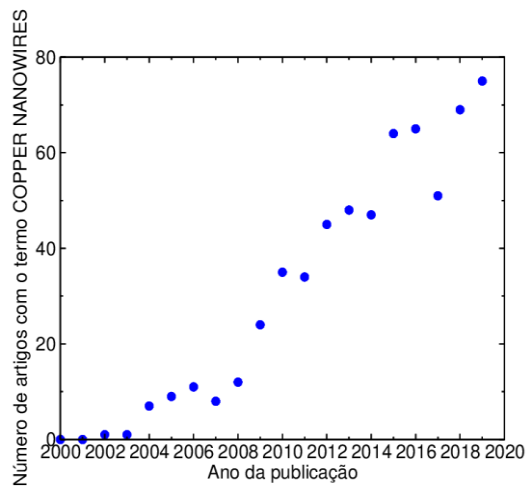


Fonte: Elaborada pelo autor com dados do PubMed.

Os nanofios metálicos, assim como nanobastões, são classificados como nanopartículas unidimensionais, e também apresentam importantes propriedades que os habilitam a serem usados em muitas aplicações. Um conceito importante relacionado a nanopartículas 1-dimensional é o chamado *aspect ratio* (AR, razão comprimento/largura), que é definido como a medida da razão entre o comprimento e a largura de uma NP 1-dimensional. No geral, o AuNR pode ter AR até 50, é classificado como nanofio a NP que tem AR acima de 100 [20]. Casos intermediários são de designação variável. Na literatura é grande o interesse por nanofios de cobre (CuNWs) devido a suas propriedades e aplicações e na Figura 3 são indicados os números de publicações com o termo COPPER NANOWIRES.

O principal método de obtenção de CuNWs é a chamada síntese hidrotérmica, e usa o surfactante hexadecilamino (HDA), como agente de recobrimento e foi introduzido por MOHL et al. [21] em 2010 e produz CuNWs cristalino simples. Posteriormente, o grupo de XIA mostrou que a síntese poderia ser refinada com o controle sobre a cristalinidade da semente, produz CuNWs penta-geminados em maiores rendimentos e de maior uniformidade [22].

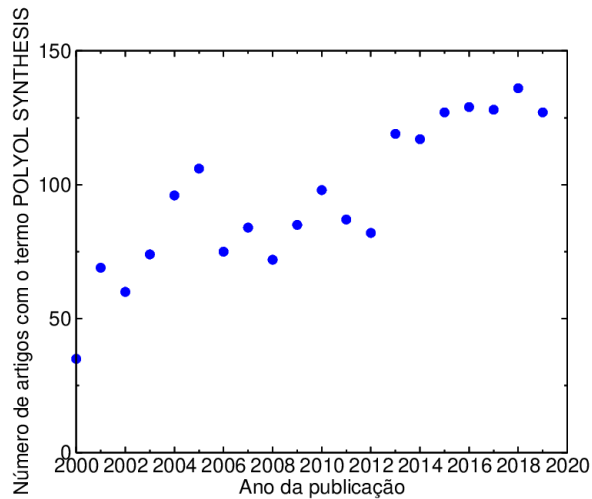
**Figura 3 - Número de artigos da literatura contendo o termo COPPER NANOWIRES.**



Fonte: Elaborada pelo autor com dados do PubMed.

O processo de Síntese por Polioli (ou Método por Polioli) é baseado na redução, a alta temperatura (150-180 °C), de um sal inorgânico, na presença de um polímero, onde o “Polioli” é o solvente etileno glicol, que age como redutor, enquanto o polímero impede a aglomeração e direciona a geometria da partícula formada. A Síntese por Polioli foi desenvolvido primeiramente por FIGLARZ et al. [23] que sintetizaram nanobastões de prata (AgNRs) e AgNWs em 1989 usando etileno glicol como solvente e agente redutor e usando polivinilpirolidona (PVP) como agente de recobrimento e usando  $\text{AgNO}_3$  como precursor da prata. Posteriormente, o procedimento foi aprimorado, para melhor controle das morfologias e rendimento com os trabalhos do grupo de XIA [24,25]. Através da Síntese por Polioli é possível gerar uma diversidade de formas geométricas e particularmente estudadas são os nanofios de prata (AgNWs) e nanocubos de prata (AgNCs). Embora este trabalho tenha foco na Síntese por Polioli para AgNPs, o procedimento também funciona para outros metais. Na Figura 4 são indicados os números de publicações com o termo POLYOL SYNTHESIS.

Figura 4 - Número de artigos da literatura contendo o termo POLYOL SYNTHESIS.



Fonte: Elaborada pelo autor com dados do PubMed.

## 1.2 Propriedades e Aplicações das Nanopartículas Metálicas

As aplicações dos chamados nanomateriais são de grande importância na sociedade moderna e existem muitos exemplos de novas tecnologias que têm por base os efeitos pronunciados provenientes das dimensões reduzidas e do aumento da razão superfície/volume características destes materiais [26].

As NPs, em particular aquelas à base de AuNRs, CuNW e as AgNP, estão sendo empregadas em uma grande variedade de aplicações como óptica-eletrônica [27-31], espectroscopia [32], catálise [33-35], energia [36], biologia [37], biossensores [38-40], *gene delivery* [41], *drug delivery* [42], armazenamento de dados [43], eletrônica [44], fotônica [45,46], imageamento médico [47], tratamento do câncer [48], baterias de íons lítio [49], células solares [50] e muitas outras.

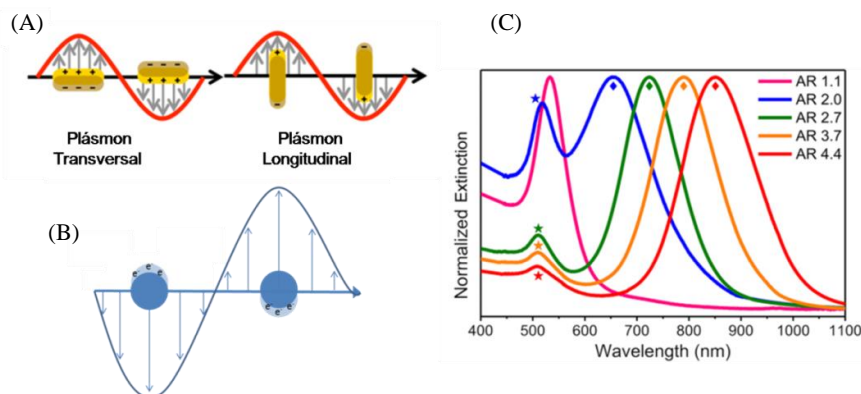
Uma das principais razões das propriedades exclusivas destes materiais está diretamente relacionada às características dos átomos presentes na superfície dessas partículas. Esses átomos são insaturados em termos de coordenação e, conseqüentemente, são menos estáveis termodinamicamente, sendo suscetível a formar ligações com espécies presentes no entorno [51].

De modo geral, o desempenho de NPs metálicas como catalisadores depende fortemente de tipo de facetas presentes nas superfícies da partícula. Facetas de alto índice (com planos mais abertos) exibem uma reatividade química maior que aquelas de baixo índice, pois planos de alto índice contam com uma alta densidade de átomos de baixa coordenação situados, geralmente encontrado sem “terraços” e “degraus” da superfície, apresentando alta reatividade, como é requerida para atividades catalíticas [52].

Também importantes são as propriedades ópticas das AuNPs e de outros metais nobres, que tem origem no chamado **efeito de superfície plasmônica**. Este fenômeno ocorre quando um campo eletromagnético incidente sobre a NP interage com a banda eletrônica de condução do material e induz uma oscilação coerente dos elétrons livres. Como resultado, uma intensa banda de absorção aparece em algumas regiões do espectro eletromagnético referente à amostra contendo as AuNP. Esta banda de absorção plasmônica é um efeito particular para NP, sendo ausente para átomos individuais ou para materiais de dimensões microscópicas ou maiores [53].

Estas absorções são decorrentes da ressonância plasmônica de superfície localizadas (LSPR) e são fortemente dependentes da forma e tamanho das nanoestruturas com que a luz interage. Neste sentido, os AuNRs tem se destacado, pois comparado com nanocristais com outras formas, como as AuNSs (Figura 5B, AR = 1,1) que só apresentam uma banda de absorção LSPR, os AuNRs apresentam dois diferentes tipos de banda de absorção LSPR (Figura 5A, AR > 1,1). Estas duas bandas estão respectivamente associadas às LSPRs no sentido longitudinal e transversal da partícula [54].

**Figura 5 - (A) LSPRs características de um AuNR e (B) de uma AuNS (C) Espectro característico de absorção de AuNSs (AR = 1.1) e de AuNRs (AR > 1.1).**



Fonte: Adaptado de [13]. Figura de (B) retirada de: <https://nanohybrids.net/pages/plasmonics>, acessado em 15/11/2019.

Código de campo alterado

A LSPR transversal do AuNR é identificado pela ressonância por volta de 520 nm (Figura 5C), enquanto que a ressonância longitudinal depende fortemente do AR da partícula. Quando o AR aumenta, o pico correspondente à oscilação longitudinal se desloca para a região do vermelho (maiores comprimentos de onda). De fato, a posição do LSPR longitudinal pode ser ajustada desde a metade da região do visível do espectro eletromagnético (~600 nm) até a região do infravermelho (~1800 nm), simplesmente pela mudança do AR do AuNR. HUANG et al. [55] encontraram que a relação empírica entre o comprimento de onda da adsorção longitudinal com o AR de um AuNR, isto é:

$$\lambda_{\max} = 95AR + 420 \quad (1).$$

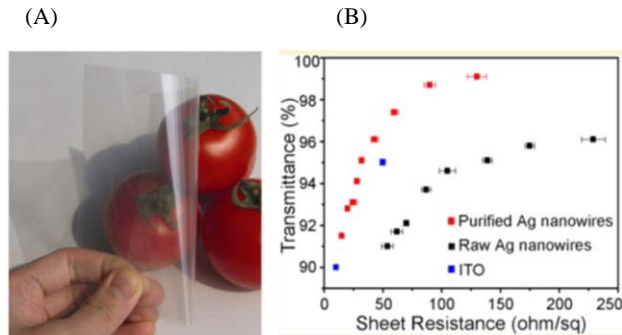
Enquanto isso, as AuNSs com diâmetro entre ~3-20 nm mostram uma LSPR (Figura 5C, AR = 1,1) com intensidade máxima centrada em aproximadamente 520 nm. AuNSs maiores que 20 nm absorvem em comprimentos maiores, mas próximos a 520 nm [56].

Essas propriedades de absorção em diferentes regiões do espectro eletromagnético podem ser usadas para a elaboração de dispositivos para terapias de combate ao câncer, por exemplo. Anticorpos podem ser facilmente ligados a AuNPs [57] e, quando associados seletivamente a células cancerígenas, sem significativa ligação a células saudáveis, a irradiação com LASER de comprimento de onda próximo ao máximo de adsorção da LSPR, leva à destruição das células como resultado do aquecimento da NP (hipertermia) que irradia para sua vizinhança [58]. Para que o processo seja aplicável, usa-se uma intensidade de LASER muito menor do que aquelas usadas para destruir células saudáveis e, para penetrar profundo nos tecidos, neste caso, uma radiação do infravermelho próximo [59]. Deste modo, a aplicação de AuNRs é essencial para que a absorção seja feita pela banda longitudinal localizada na região do infravermelho próximo. Os avanços feitos através dessa abordagem têm se mostrado uma das técnicas mais promissoras no tratamento do câncer [60].

Os nanofios metálicos podem ser aplicados, por exemplo, em filmes transparentes de tela de *touch screens*, por conta das propriedades de transmitância dos nanofios imerso em um filme (Figura 6A). O compósito formado pode substituir o material usado na tecnologia atual, isto é, filmes de Óxido de Estanho-Índio (ITO) [61,62], podendo superarem eficiência na transmitância e em custo (Figura 6B).

**Figura 6 - (A) Imagem de filme de tela *touch screens*. (B) Comparação da medida de transmitância em filmes de AgNWs e em ITO.**





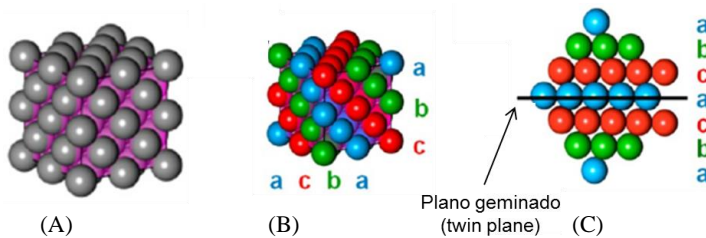
Fonte: retirado de [62].

### 1.3 As Estruturas das Sementes e das Nanopáticulas Metálicas

Partículas de ouro, de cobre e de prata (em sua forma mássica ou nanométrica) contam com um arranjo cristalino de seus átomos de forma **Cúbica de Face Centrada (CFC)** (Figura 7) [63,64]. As superfícies dessas partículas podem expor diferentes planos cristalinos que, a depender do ângulo exposição em relação à estrutura global da célula unitária, podem gerar facetas cristalinas com diferentes características em termos do número de coordenação dos átomos expostos na superfície. Estas facetas podem ser descritas por um conjunto de números inteiros, conhecidos como **Índices de MILLER**, que indicam a orientação do plano da faceta em relação à célula unitária.

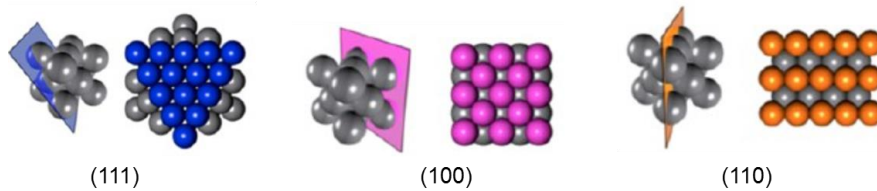
De fato, a disposição dos átomos em cada faceta define as energias relativas dessas superfícies e afeta as interações dos componentes do sistema com essas facetas. Facetas em que todos os índices de MILLER têm os valores 1 ou 0 são referidas como facetas de **baixo índice** (Figura 8).

Figura 7- Disposição dos átomos em (A) estrutura cristalográfica CFC, (B) Disposição de planos de átomos, (C) Padrão apresentando um *twin plane*.



Fonte: Adaptado de [96].

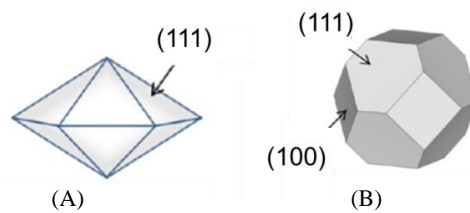
Figura 8 - Planos mostrando a posição dos átomos em facetas de baixo índice.



Fonte: Adaptado de [96].

Para os AuNRs, LIU et al. mostraram que as sementes utilizadas no método sem prata, estabilizadas por citrato de sódio, são de geometria decaédrica pentageminadas (*twin planes*) [65]. Estas sementes possuem facetas de baixo índice do tipo (111) (Figura 9A). Este mesmo grupo, mostrou que as sementes estabilizadas por CTAB são geometricamente diferentes, apresentando-se como uma estrutura cubo-octaédrica convencional de cristal simples ligado por 8 facetas (111) e 6 facetas (100) arranjadas simetricamente (Figura 9B).

**Figura 9 - Aspecto das estruturas das sementes obtidas na presença de A) citrato de sódio (decaédricas) e B) CTAB (cubo-octaédricas).**



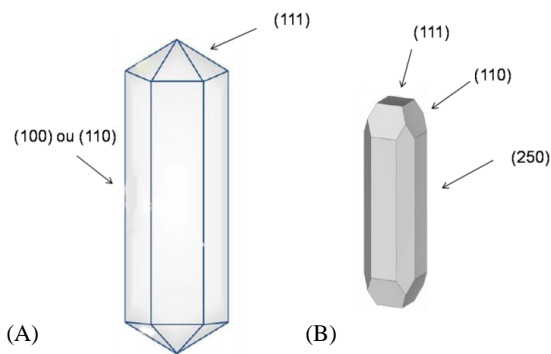
Fonte: Adaptado de [69].

Os AuNRs podem ter duas estruturas cristalográficas em função do método (com ou sem prata). Os AuNRs resultantes do procedimento de síntese introduzida por MURPHY et al. em 2001, chamados pentageminados (no original *penta-twinned*), originados de sementes estabilizadas por citrato (Figura 10A), tiveram sua estrutura cristalográfica estudada por JOHNSON et al.[66]. Eles verificaram que os AuNRs apresentam uma estrutura com cinco facetas (111) arranjadas radialmente na direção [110], apresentando cinco planos geminados (*twin planes*) nas extremidades e facetas laterais que podem ser de tipo (110) ou (100), como aparece na Figura 10A.

Os AuNRs preparados com a adição de nitrato de prata, geralmente chamados AuNRs cristalino-simples, tiveram sua estrutura cristalográfica estudada por KATZ-BOON et al.[67] e CARBO-ARGIBAY et al.[68], sendo verificado que possuem uma distribuição de facetas como

mostrada na Figura 10B. Neste modelo, a estrutura do AuNR resultante possui cristalografia de um cristal simples bem definido, sem planos geminados e seção transversal octogonal compostos de facetas (250) nas laterais e extremidades que se alteram entre facetas do tipo (111) e (110) (Figura 10B).

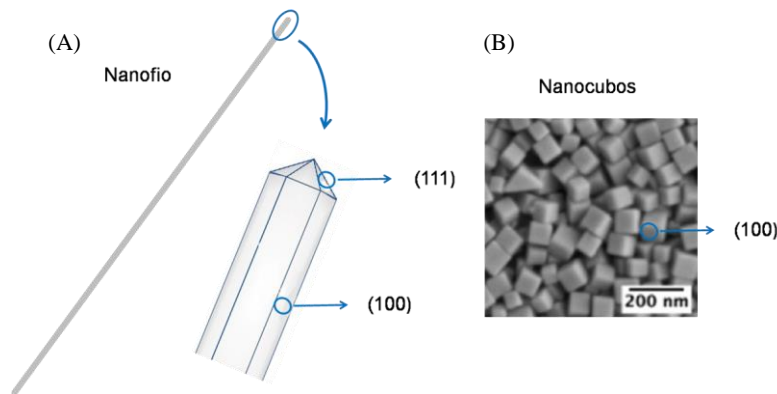
**Figura 10 - Aspecto de facetas de nanobastões de ouro tipo A) Pentageminados e B) cristalino simples.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os CuNWs podem ser gerados a partir de sementes tipo cristalino simples ou tipo pentageminadas. XIA et al. mostraram que o ajuste da concentração do surfactante HDA pode promover a formação do tipo cristalino pentageminado, gerando CuNWs em maior rendimento. Os CuNWs crescidos a partir de sementes pentageminadas apresentam estrutura cristalográfica com facetas (100) nas laterais e facetas (111) nas pontas, distribuídas em cinco planos separados por cinco planos geminados [22] (Figura 11 A).

**Figura 11 - Aspecto geral de facetas de A) Nanofios de prata ou cobre Pentageminados e B) Nanocubo de prata.**



Fonte: A) Elaborado pelo Autor. B) recortado de [102] e adaptado.

A estrutura cristalográfica das AgNPs obtidas na Síntese por Poliol também dependem da estrutura cristalográfica inicial das sementes. Mas de modo geral, os AgNCs são gerados a partir de sementes cristalino-simples, apresentando facetas Ag(100) em todas as faces do cubo (Figura 11B). Por outro lado, os AgNW são gerados a partir de sementes pentageminadas, apresentam facetas laterais (100) e (111) nas pontas do AgNW [24,25] (Figura 11A) distribuídas em cinco planos separados por cinco planos geminados.

#### 1.4 Métodos de Síntese Mediada por Semente

Metodologias de síntese de NPs mediada por semente se caracterizam por serem realizadas em duas etapas. De fato, a realização em duas etapas está associada à separação dos processos de **nucleação** e **crescimento** que ocorrem durante a formação das NPs a partir de fontes atômicas ou moleculares [69].

Em geral, a formação de partículas sólidas, a partir de um precursor em solução, é a estratégia comumente aplicada para a fabricação de nanopartículas em suspensão. De maneira resumida, afirma-se que quando uma solução atinge o ponto de supersaturação da fonte atômica ou molecular, pequenas partículas (núcleos) são formadas através de um processo conhecido como nucleação. Esses pequenos núcleos podem se redissolver ou crescer se houver material disponível para seu crescimento [70]. Em uma condição ideal, em que são formadas partículas monodispersas, os núcleos devem ser formados ao mesmo tempo, de maneira que a etapa de crescimento subsequente ocorra somente após todos os núcleos terem sido formados. Por esse motivo, métodos de síntese de nanopartículas mediadas por sementes são considerados bastante

eficazes, gerando partículas com uma excelente distribuição de tamanho e forma, pois há um controle, de fato, das etapas de nucleação e crescimento das NPs [71]. A seguir, são discutidas brevemente duas das sínteses mais utilizadas na preparação de AuNRs empregando métodos mediados por semente, seguido da apresentação do procedimento de síntese de CuNWs e em seguida pela Síntese por Poliol.

## **CAPÍTULO 1 - Nanobastões de Ouro**

### **1-1 Introdução**

O surfactante brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) é largamente utilizado na síntese de AuNPs como agente estabilizante e direcionador de crescimento. Em geral, em soluções de crescimento típicas, o CTAB encontra-se numa concentração de 0,1 M, valor este acima da Primeira e da Segunda Concentração Micelar Crítica, ( $CMC_1 = 1 \text{ mM}$  [72] e  $CMC_2 = 20 \text{ mM}$  [73], respectivamente). Além disso, e sua temperatura de KRAFFT é de 298 K [74].

HAFNER et al. [75], estudando a adsorção de surfactantes em AuNRs cristalino simples através da técnica de SERS (*Analytical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), forneceram vários dados importantes. Eles verificaram que há a adsorção de íons brometo na superfície dos AuNRs, pois é observada a banda correspondente a ligação  $\text{Au-Br}^-$ . Também foi constatado, por dados de SERS, que as estruturas adsorvidas na superfície podem ser de dois tipos. Analisando a organização das cadeias de CTAB em AuNRs maduros, o padrão é coerente com a estrutura de uma bicamada de CTAB, contudo, após a centrifugação e redispersão dos AuNRs em uma solução de concentração de CTAB mais baixa, detecta-se um padrão semelhante a de uma “bicamada colapsada”, pois foi detectado um forte sinal indicando interações entre a cadeia apolar do íon  $\text{CTA}^+$  e a superfície dos AuNRs.

GOMEZ-GRAÑA et al. [76], usando técnicas de TEM (*transmission electron microscopy*), SAXS (*Small-angle X-rays cattering*) e SANS (*Small-angle x-rays scattering*), detectaram um valor de  $3,2 \pm 0,2 \text{ nm}$  para a espessura da camada de surfactante CTAB na superfície do AuNRs cristalino simples. Esse resultado aponta para a ocorrência de uma interação lateral entre as cadeias hidrofóbica do  $\text{CTA}^+$ , pois este valor é menor do que o comprimento de duas cadeias hidrofóbicas estendidas.

## 1-2 OBJETIVOS

### 1-2.1 Geral

Estudar, por meio de simulações de MD, alguns aspectos relacionados à síntese de nanobastões de ouro na síntese coloidal, ou seja, o papel do surfactante CTAB na síntese de AuNRs mediada por semente, determinar o grau de interação e organização dos surfactantes e metálica em crescimento.

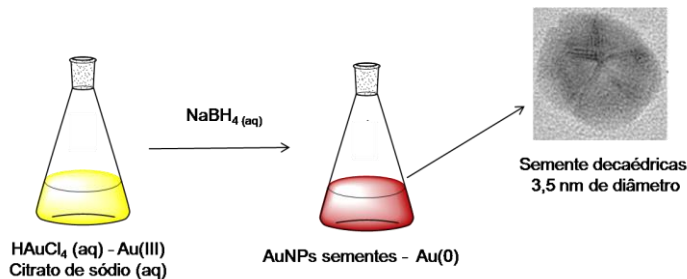
### 1-2.2 Específicos

- Avaliar criticamente os méritos e as limitações dos mecanismos de crescimento de AuNRs propostos na literatura;
- Escolher e refinar os parâmetros de simulação adotados para os cálculos de modo a alcançar uma maior conformidade com os dados experimentais conhecidos;
- Obter os padrões de adsorção, de CTAB, relatadas na literatura (bicamada e micelas cilíndricas adjacentes) nas superfícies de ouro;
- Incluir o efeito da curvatura no modelo de adsorção de CTAB, como modo de aproximar o ambiente presente nas extremidades dos AuNRs em crescimento;
- Usar simulações de *umbrella sampling* para medir a barreira de energia livre relativa da passagem do precursor Au(I) pelos canais entre as micelas presentes em superfícies de ouro planas e curvas;
- Propor um mecanismo de crescimento de AuNRs que seja mais detalhado com base nos resultados obtidos e dados experimentais;

### 1-3.1 Síntese de Nanobastões de Ouro sem a Presença de Prata

Esse procedimento de síntese de AuNRs mediada por sementes foi desenvolvido por MURPHY et al. em 2001 [77]. Como esperado, duas soluções aquosas são preparadas concomitantemente, a solução de sementes e a solução de crescimento. Na solução semente são preparadas AuNPs relativamente pequenas, com diâmetro em torno de 3,5 nm e geometria decaédrica (bipirâmide pentagonal), estas obtidas através da redução do ácido tetracloráurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) comum agente redutor relativamente forte, tetra-hidrobórato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), empregando citrato de sódio como agente estabilizante (Figura 1-3.1).

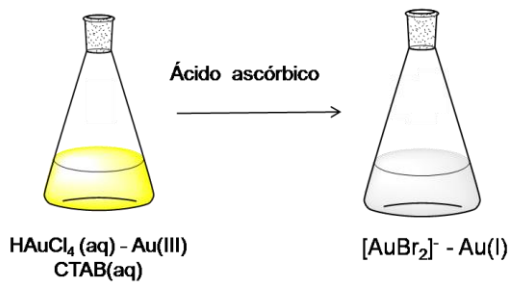
**Figura 1-3.1 - Preparação das sementes decaédricas.**



Fonte: Elaborada pelo autor. Imagem de semente de [9].

Em paralelo, é preparada a solução de crescimento a partir da redução de  $\text{HAuCl}_4$  com ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), gerando espécies de Au(I). Nessa solução há a presença de uma elevada concentração do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) que atua como agente estabilizante e de direcionador de crescimento das NPs a serem formadas (Figura 1-3.2).

Figura 1-3.2 - Preparação da solução crescimento.

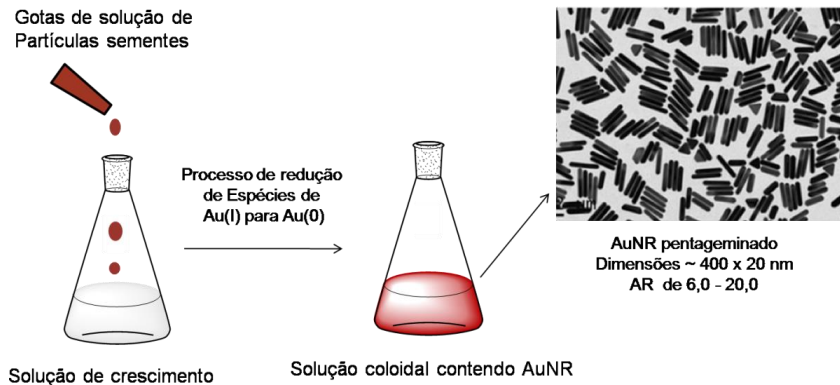


Fonte:Elaborada pelo autor.

Quando da adição das AuNPs sementes na solução de crescimento, as espécies de Au(I) contidas na solução de crescimento são reduzidas a Au(0) (Figura 1-3.3). De fato, na presença das AuNPs sementes, o agente redutor ainda presente na solução de crescimento, que antes era capaz apenas de promover a redução das espécies de Au(III) a Au(I), agora consegue reduzir as espécies de Au(I) a Au(0) na superfície dessas partículas, permitindo, assim o crescimento das mesmas. Além disso, devido à presença de CTAB, que atua como agente de estabilização e como agente de direcionador de crescimento, leva a formação das AuNRs.

Figura 1-3.3 - Etapa de crescimento dos nanobastões de ouro penta geminados.





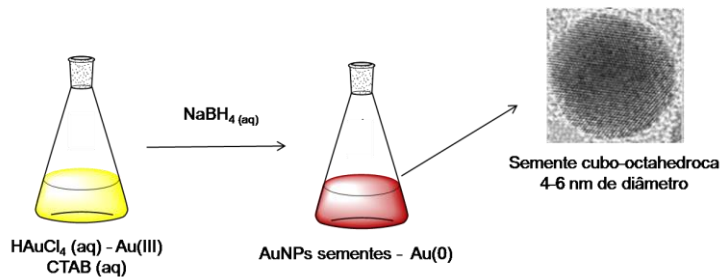
Fonte: Elaborada pelo autor. Imagem de AuNRs de [9].

Vale destacar que, com esse método, é possível obter AuNRs ultralongos, utilizando AuNRs gerados anteriormente como sementes em outras soluções de crescimento [78]. Entretanto, este protocolo gera AuNRs com baixo rendimento (ca. 5%) entre as nanopartículas formadas, por isso requer etapas de centrifugação para separar os AuNRs das outras formas de NPs (e.g. esferas, prismas etc.). O rendimento pode ser melhorado com o ajuste de pH na solução de crescimento (com adição de NaOH), podendo chegar a 80 % [79].

### 1-3.2 Síntese de Nanobastões de Ouro na Presença de Prata

Este procedimento desenvolvido por NIKOOBAKHT e EL-SAYED [16] em 2003, é muito semelhante ao descrito acima, mas permite a produção de AuNRs com maiores rendimentos e homogeneidade. As sementes produzidas apresentam um diâmetro em torno de 4-6 nm e uma geometria cubo-octaédrica, estas obtidas através da redução do ácido tetracloráurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) com  $\text{NaBH}_4$ , empregando CTAB como agente estabilizante (Figura 1-3.4).

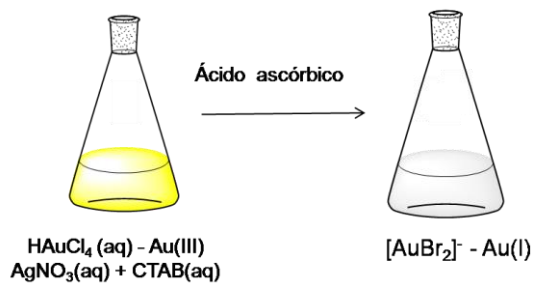
Figura 1-3.4 - Preparação das sementes.



Fonte: Elaborado pelo autor. Imagem de semente de [9].

Da mesma forma, paralelamente, a solução aquosa de crescimento é preparada CTAB,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ (aq) e ácido ascórbico levando também a geração de íons  $\text{Au(I)}$ , também na forma de  $[\text{AuBr}_2]^-$  como espécie majoritária de ouro (Figura 1-3.5).

Figura 1-3.5 - Preparação da solução crescimento.

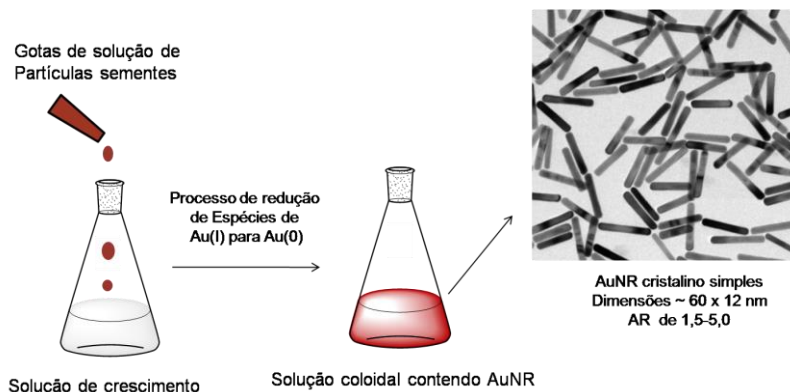


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a adição das partículas sementes na solução de crescimento contendo  $[\text{AuBr}_2]^-$ , ácido ascórbico, CTAB e  $\text{AgNO}_3$ , o processo de crescimento das NPs inicia-se, e devido a presença de CTAB essas partículas crescem na forma de bastões (Figura 1-3.6).

O papel da prata em solução é ainda matéria de controvérsia na literatura [80,81], contudo sua presença permite uma produção mais elevada e seletiva de AuNRs (ca. 98%), contudo não se consegue obter bastões com elevado AR ( $< 5,0$ ).

Figura 1-3.6 - Etapa de crescimento dos nanobastões de ouro cristalinos simples.



Fonte: Elaborada pelo autor. Imagem de AuNRs de [9].

É relatado na literatura o efeito causado pela variação de muitos parâmetros destes procedimentos, como: as características das sementes (concentração, tamanho e forma) [81-83], variação da concentração de íons prata na solução crescimento [84], influência do pH do meio [85], variação da cadeia apolar do surfactante [86], variação da estrutura do grupo polar do surfactante [87], concentração dos surfactante [88], efeito da temperatura de crescimento [89], variação da concentração de brometos [90], adição de cossurfactantes [91], adição de compostos aromáticos como aditivos [92], agente redutores alternativos ao ácido ascórbico [93,94], variação da concentração de agente redutor [95], adição de polímeros [96], entre outras [97].

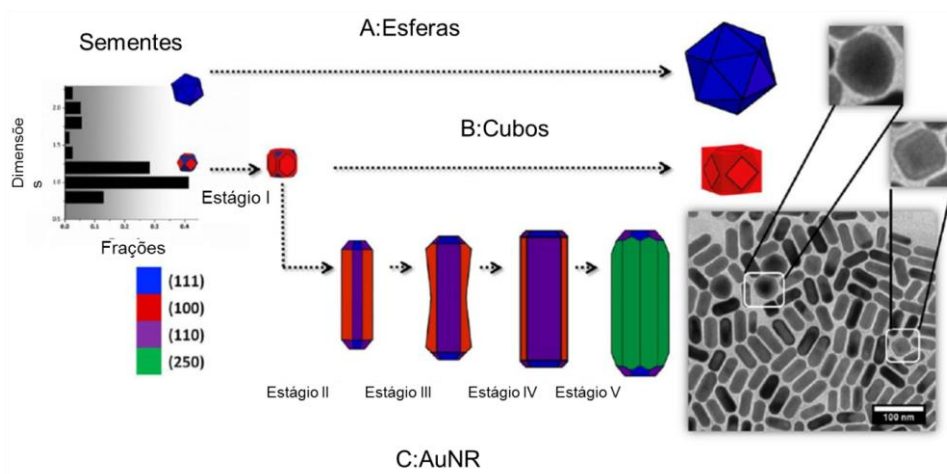
### 1-3.3 O Estudo do Mecanismo de Síntese de Nanobastões de Ouro

O estudo do mecanismo de crescimento de AuNRs por via úmida é um tema muito ativo de pesquisa devido aos múltiplos aspectos do problema, sendo necessário abordar dados de experimentos de síntese, de microscopia, espectroscopias diversas e estudos teóricos.

PARK et al. [98] determinaram estágios distintos de crescimento de AuNRs cristalino simples. Eles dividiram o processo de crescimento em cinco estágios (Figura 1-3.7C). O **Estágio I** inicia-se logo após à adição de sementes na solução de crescimento. Nesse estágio observa-se o crescimento isotrópico da semente, primeiramente com facetas (100), (110), e (111), até um raio crítico (raio crítico sendo definido como o tamanho do cristal contendo facetas longas o suficiente para suportar a adsorção micelar). No **Estágio II** ocorre adsorção micelar preferencial nas facetas (100) e rápido crescimento anisotrópico. Nos **Estágios III e IV** são caracterizados pelos refinamentos na forma dos cristais anisotrópicos e, finalmente, o

**Estágio V** tem-se a formação de superfícies de alto índice (250). Além disso, nesse trabalho é mostrado como são geradas as poucas AuNPs que não se encontram na forma de bastões (Figura 1-3.7A e B).

**Figura 1-3.7 - Definição dos estágios de crescimento de um nanobastões de ouro cristalino simples e as facetas cristalográficas presentes.**



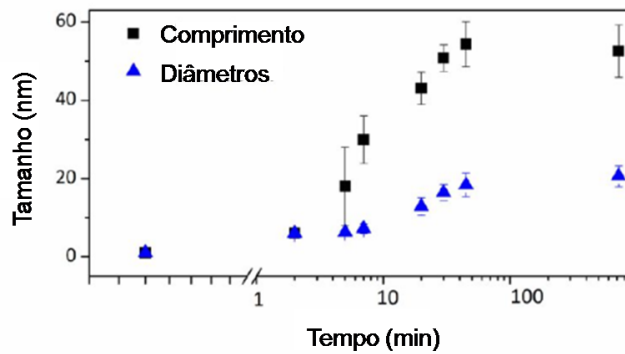
C:AuNR

Fonte: Adaptado de [119].

No mesmo trabalho PARK et al. monitoraram o crescimento das facetas laterais e das pontas, verificando que em ambas as direções ocorre crescimento, principalmente nos estágios iniciais, mas em velocidades diferentes (Figura 1-3.8).

Portanto, qualquer proposta de mecanismo de crescimento deve ser coerente com a ocorrência de crescimento diferenciado das pontas e das laterais. É interessante também desenvolver uma proposta de mecanismo que indique: i) o momento da quebra de simetria de uma estrutura isotrópica para anisotrópica, que geralmente ocorre quando a partícula em crescimento se encontra entre 4 a 6 nm [99]; ii) a influência da concentração de íons Ag(I) na relação comprimento/largura (AR) da partícula formada [100].

**Figura 1-3.8 - Aspecto da evolução do tamanho nas laterais e nas pontas do nanobastões de ouro cristalino simples durante o crescimento.**

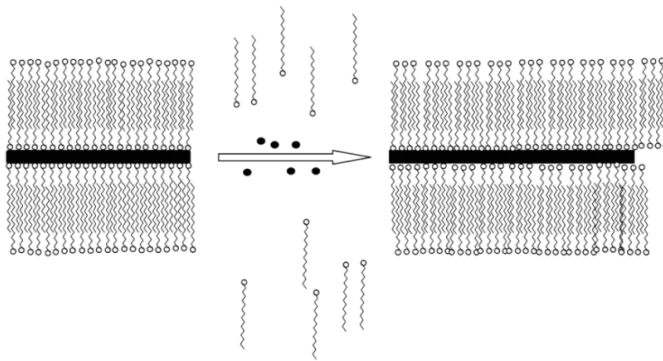


Fonte: Adaptado de [119].

MURPHY et al. propuseram, em 2002 [101], um mecanismo de crescimento em que surfactantes CTAB poderiam se adsorver preferencialmente nas facetas laterais do AuNR em crescimento. Eles afirmaram que quando o AuNR começa a desenvolver a anisotropia, ocorre a formação de uma bicamada nas facetas laterais, dificultando o acesso da fonte de ouro, Au(I), nestas facetas, favorecendo assim o crescimento das facetas nas extremidades do AuNR, onde existe uma estrutura de CTAB (não definida pelo mecanismo), mas que permitiria um maior acesso da fonte de ouro. Esta proposta de mecanismo ficou conhecida como mecanismo *zipping* (Figura 1-3.9) e tem sido adotada como principal referência para o mecanismo na literatura.

As razões para a maior aderência do CTAB nas facetas laterais é geralmente atribuída à evidência experimental de que brometos adsorvem seletivamente em diferentes facetas cristalográfica de superfície de ouro, com a adsorção mais forte nas facetas (100), tal qual as presentes nas laterais dos AuNR [102], e portanto a ligação preferencial de CTAB nas facetas laterais seria mediada pela adsorção de brometos nestas facetas.

Figura 1-3.9 - Ilustração original do mecanismo *zipping*.



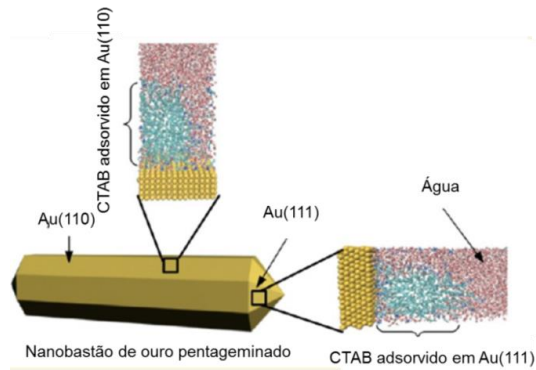
Fonte: Retirado de [123].

Portanto, o mecanismo *zipping* tem como fundamentos a existência de adsorção de CTAB na forma de bicamada na superfície de um AuNR [75], a constatação de que as facetas laterais e das pontas dos AuNR apresentam potenciais de superfície distintos [102] e, uma vez que as facetas laterais devem conter estruturas de CTAB mais compactadas, o crescimento é favorável nas extremidades do AuNR em crescimento.

MEENA e SULPIZI [103-105] foram os pioneiros no estudo de dinâmica molecular (MD) voltada para o mecanismo de crescimento anisotrópico de AuNRs. Eles criaram um sistema representando as condições da interface ouro/CTAB/água (Figura 1-3.10) e, deste modo, verificam as diferenças na adsorção que justifiquem o crescimento anisotrópico.

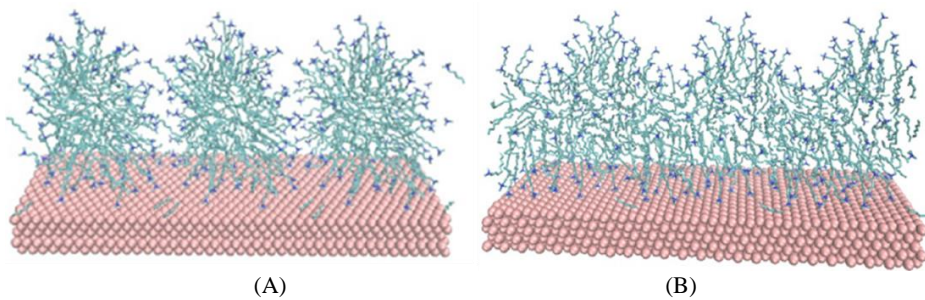
Segundo os resultados de MEENA e SULPIZI, o arranjo permite a formação de micelas cilíndricas ancoradas na superfície das nanopartículas de ouro, gerando canais de água-íons entre as micelas adjacentes (Figura 1-3.11) [103,104]. Os autores defendem que estes canais são um espaço possível para a difusão das espécies de Au(I) em direção a superfície de ouro. Além disso, mostraram que estes canais são de espessura relativamente diferentes a depender da faceta em que as micelas estão ancoradas, sendo nas superfícies de Au(111) os que apresentamos maiores canais (Tabela 1-3.1) [104]. Assim, devido a diferença no tamanho dos canais é o que causaria o crescimento anisotrópico da nanopartícula, gerando os AuNRs.

**Figura 1-3.10 - Modelo de MEENA-SULPIZI para estudo do mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro na síntese coloidal.**



Fonte: Adaptado de [103].

**Figura 1-3.11 - Padrão de adsorção de CTAB em superfícies de ouro de acordo com MEENA e SULPIZI. Em azul, fragmento CTA<sup>+</sup>, em magenta, superfície e ouro. Visão frontal (A) e visão lateral (B).**



Fonte: Retirado de [103].

**Tabela 1-3.1 - Reprodução dos resultados das simulações de Meena e Sulpizi [104].**

Superfície	Au(111)	Au(110)	Au(100)	Au(250)
CTA <sup>+</sup> [íons /nm <sup>2</sup> ]	1,31	1,49	1,49	1,38
Br <sup>-</sup> [íons/nm <sup>2</sup> ]	1,09	1,41	1,40	1,53
Largura do canal [nm]	0,94	0,71	0,73	0,56

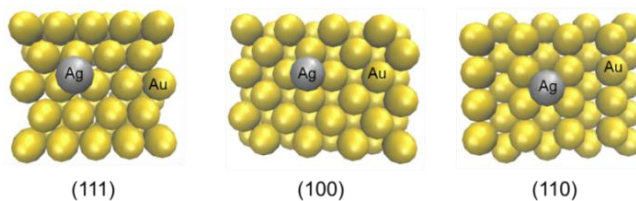
Segundo suas simulações, todas as facetas, até mesmo as de alto-índice (250), contam com a mesma estrutura de micelas cilíndricas de CTAB separadas por canais, sem a formação de uma típica bicamada como comumente relatado na literatura. Os autores destacam que a largura do canal é inversamente proporcional a quantidade de brometos adsorvida nas facetas

(Tabela 1-3.1), o que está em acordo com a tendência de adsorção relativa de brometos em facetas de diferentes índices relatada na literatura [102].

A presença de prata, na forma de nitrato de prata, na solução de crescimento, permite a obtenção de AuNRs cristalino simples com excelente rendimento, sendo que há várias hipóteses para explicar seus efeitos no processo de crescimento. NIKOOBAKHT e EL-SAYED [16] mostraram que a variação da concentração da prata na solução de crescimento tem efeito no AR do AuNR formado e sem sua presença, AuNR não são formados.

LIU e GUYOT-SIONNEST [65] observaram que os íons  $\text{Ag(I)}$  em solução aquosa de CTAB só podem ser reduzido a  $\text{Ag(0)}$  pelo ácido ascórbico, em condições de pH acima de  $\text{pH} = 8,7$ . Enquanto que nas condições típicas de síntese de AuNR, o pH da solução crescimento está por volta de 3. Deste modo, os íons de  $\text{Ag(I)}$  não são reduzidos a  $\text{Ag(0)}$ , mas poderiam ser depositados sobre a superfície de ouro em condição de deposição em subpotencial (UPD - do inglês *under potential deposition*). Considerando a disposição dos átomos de ouro nas diferentes facetas de baixo índice, a deposição de  $\text{Ag(I)}$  deve ser mais favorecida nas facetas (110) e (100), presentes nas laterais dos AuNRs, por conta do número de coordenação dos átomos de Ag ser 4, enquanto que o número de coordenação para a deposição na faceta (111) é 3 (Figura 1-3.12).

**Figura 1-3.12 - Ilustração do número de coordenação da prata após deposição nas diferentes facetas de ouro de baixo-índice.**

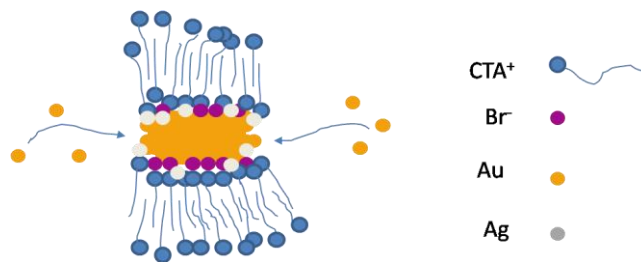


Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo os GRZELCZAK et al.[106] e ALMORA-BARRIOS et al.[107] a deposição de prata em uma superfície tem o efeito de inibir a taxa de redução de  $\text{Au(I)}$  na superfície da AuNP e assim, em particular nos AuNRs, a deposição de  $\text{Ag(I)}$  nas laterais poderia ser o promotor do crescimento anisotrópico (Figura 1-3.13).



**Figura 1-3.13 - Ilustração de como a deposição em subpotencial de prata interfere no mecanismo de crescimento dos nanobastões de ouro.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

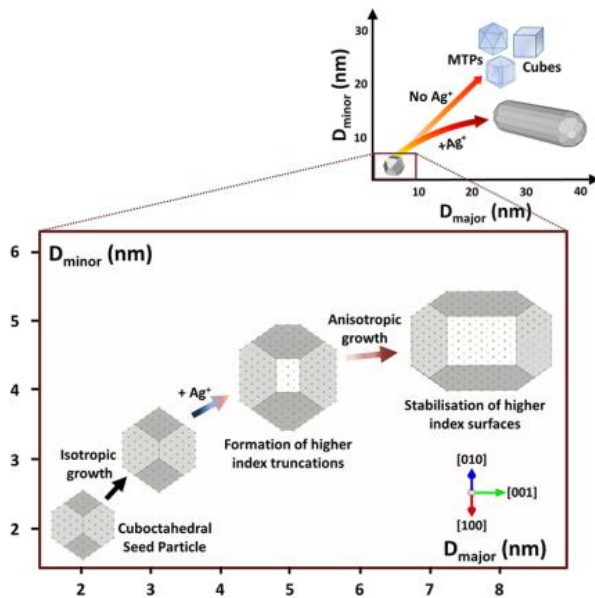
HUBERT et al. defenderam que o complexo CTA-Br-Ag<sup>+</sup> está presente *in situ* nas condições da solução crescimento e eles mostraram que a combinação de CTA-Br-Ag<sup>+</sup> (gerado *ex situ*) com CTAB pode ser usado na síntese de AuNRs, sem a adição de AgNO<sub>3</sub>, e finalmente eles encontraram que o complexo pode adsorver nas superfícies de ouro mais forte do que o CTAB [108]. Por outro lado, CAO et al. verificaram que as condições para a formação do complexo CTA-Br-Ag<sup>+</sup> em solução, a proporção de CTAB/AgNO<sub>3</sub> deve ser acima de 1,5:1 (10 000 x maior do que é encontrado nas condições da solução crescimento) [109]. Portanto é questionável se o complexo realmente existe nas condições da solução crescimento.

Um dos principais pontos na discussão do mecanismo de síntese de AuNRs é a quebra de simetria das sementes em direção a uma forma anisotrópica. WALSH et al. [99] mostraram que na síntese de AuNRs cristalinos simples, a quebra de simetria é resultado da interação da prata com as facetas das sementes quando estas estão entre 4 e 6 nm de diâmetro. E este processo de quebra de simetria só ocorre quando estas sementes apresentam estrutura de cristal simples, por outro lado, as sementes contendo planos geminados evoluem para AuNS e outros subprodutos (Figura 1-3.14).

TONG et al. [100] mostraram que a quantidade de AgNO<sub>3</sub> adicionada é o fator que determina quando ocorre a quebra da simetria da semente e, neste caso, é o momento da quebra de simetria que irá definir o AR do AuNR a ser formado (Figura 1-3.15).

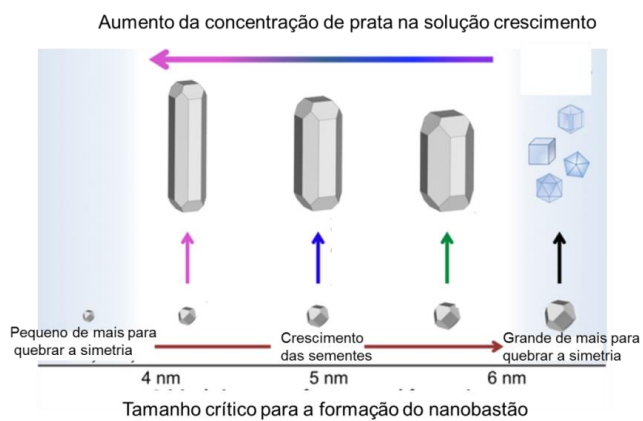
Eles mostraram também que a adição de quantidades suplementares de prata em etapas posteriores a quebra de simetria não provoca efeito significativo sobre o AR dos AuNRs formados.

**Figura 1-3.14 - Reprodução original da representação esquemática dos passos para a quebra de simetria em um nanobastão de ouro cristalino simples.**



Fonte: Retirado de [99].

Figura 1-3.15 - Ilustração do efeito da prata na determinação do tamanho que ocorre quebra de simetria das sementes.

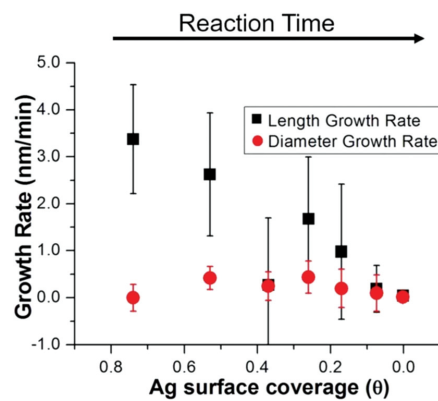


Fonte: Adaptado de [100].

Por sua vez MIRKIN et al. [110], combinando resultados de *X-ray absorption fine structure* (EXAFS) e *X-ray fluorescence* (XRF), avaliaram a taxa de crescimento das laterais, das pontas e a variação da taxa de cobertura de Ag na superfície do AuNR em crescimento. Os resultados mostram que a presença de Ag é maior nas laterais do que nas pontas, suportando a

hipótese de UPD, e que a taxa de cobertura de Ag diminui durante o crescimento. Além disso, a taxa do crescimento diâmetro não é afetada pela variação da taxa de recobrimento de Ag, de modo que a presença de prata não parece estar relacionada ao controle da redução de Au(I) (Figura 1-3.16). Finalmente os autores mostraram que a taxa de crescimento nas pontas diminui com o tempo.

**Figura 1-3.16 - Ilustração do efeito da prata na determinação do tamanho que ocorre quebra de simetria das sementes.**



Fonte: Retirado de [110].

## 1-4 METODOLOGIA

Para começar, verifica-se que o mecanismo que inclui efeitos de adsorção preferencial de CTAB em facetas de diferentes índices cristalográficos confronta com os resultados de VIVEK e BURGESS, que realizaram experimentos eletroquímicos de adsorção de surfactante, análogo ao CTAB, em superfícies de ouro de planos (100) e (111). Eles demonstraram que não há diferença significativa no comportamento de adsorção do surfactante nas duas superfícies, mesmo com diferentes níveis de adsorção de brometos. Além disso, os autores afirmam que não há base termodinâmica que invoque um modelo de adsorção preferencial de CTAB em facetas de baixo índice cristalográfico na presença de brometos [111,112].

O mecanismo de deposição da prata em condição de deposição em subpotencial considera que a prata adsorve seletivamente nas superfícies e contribui para a interação seletiva dos surfactantes nessas superfícies [65]. MIRKIN et al. [110] mostraram que a variação da taxa de cobertura de prata não afeta a taxa de deposição lateral de Au(I). Além disso, TONG et al.

[100] mostraram que a adição de prata, após o processo de quebra de simetria das sementes, não afeta a razão comprimento/largura (AR) dos AuNRs formados, o que pode indicar que a prata atue apenas na quebra de simetria das sementes, tendo efeitos negligenciáveis nos estágios posteriores de crescimento. Por isso, não será incluído a presença de prata nos modelos de simulação para estudar o padrão de adsorção de CTAB nos diferentes cálculos elaborados neste estudo.

O mecanismo de *zipping* está em acordo com dados experimentais que constata a presença de uma bicamada de CTAB na superfície de AuNRs já formados, ditos maduros [75], mas admitir que esta bicamada compacta exista durante todo o processo é contrastante com o crescimento lateral dos AuNRs verificado experimentalmente nos primeiros estágios de crescimento anisotrópico [98], pois implicaria em que as espécies  $[\text{AuBr}_2]^-$  saiam do meio aquoso e atravessem uma barreira hidrofóbica espontaneamente, processo este que deve ser muito desfavorável.

O mecanismo de MEENA-SULPIZI é uma maneira muito coerente de conceber a presença de crescimento lateral e nas extremidades dos AuNRs em crescimento. Contudo, todos os modelos de simulação adotados por MEENA e SULPIZI são superfícies planas, não levando em conta o efeito da curvatura presente nas pontas dos AuNRs e por isso pode estar incompleto, pois as diferenças de espessuras dos canais intermicelares em qualquer tipo de superfície plana são pequenas (Tabela 1-3.1) para justificar o crescimento anisotrópico tão pronunciado nas extremidades [98]. Além disso, outro ponto importante nos resultados de MEENA e SULPIZI é o fato de não observarem uma bicamada de CTAB, observação esta amplamente reportada na literatura em AuNRs maduros.

Vale destacar que as observações de HAFNER et al. [75] mostraram que numa estrutura de adsorção de CTAB, em que não temos uma bicamada, há interações entre a região apolar (cadeia alquila) do CTAB e a superfície de ouro e este padrão não aparece nas simulações de MEENA e SULPIZI.

Assim, frente aos modelos propostos, tanto com base em resultados experimentais, quanto teóricos, há margem para refinar o modelo de simulação.

A base deste trabalho foi iniciada durante o meu mestrado, partindo do ponto de que as simulações de MEENA não estão em acordo com certas características observadas experimentalmente na adsorção do CTAB na superfície de ouro. Assim, com novos parâmetros de simulação, iniciou-se com a simulação para formação de micelas de CTAB em água, seguido da simulação da interação do CTAB em uma superfície de ouro. Nessa primeira etapa, pode-se

confirmar que o modelo e os parâmetros adotados para as simulações expressavam resultados mais coerente para representar o comportamento experimental de adsorção de CTAB.

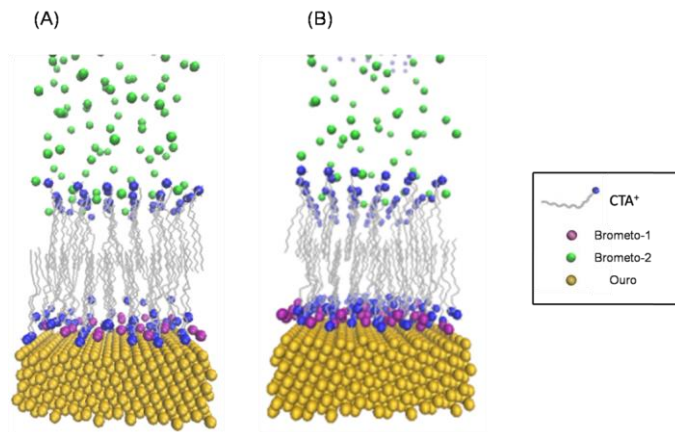
Durante o mestrado, foi realizado estudos de MD de formação de micelas de CTAB, usando diferentes parâmetros de brometos e  $\text{CTA}^+$ , confrontando com propriedades experimentais como o raio micelar e grau de dissociação do contraíon; seguindo pelo estudo de adsorção dos modelos selecionados de surfactantes em superfícies de ouro (100). Dessa forma, foram observadas propriedades ausentes em modelos anteriores, como as interações hidrofóbicas detectadas por HAFNER et al. [75]. Contudo, seguimos buscando outras condições que levassem a obtenção de uma estrutura de CTAB em bicamada ao final do processo de crescimento.

#### Superfícies Planas.

Para obter uma bicamada de CTAB levantamos a hipótese de que o sistema deve ter um maior número de brometos na interface  $\text{Au}/\text{CTA}^+$  visto que, em uma bicamada, é necessário manter os grupos polares voltados para a superfície de ouro. Com os dados dos artigos de MEENA, podemos estimar a quantidade de brometos na interface  $\text{Au}/\text{CTA}^+$  e a partir do número de átomos de ouro exposto na superfície cristalográfica (250) (predominante na estrutura dos AuNRs maduros) estimar a razão  $\text{Br}^-/\text{Au}$  na simulação e comparar com o valor experimental. Segundo as medidas realizadas por ZHANG et al. [113], a razão  $\text{Br}^-/\text{Au}$  deve ser de 0,17 nas superfícies de um AuNR cristalino simples, sendo que a razão  $\text{Br}^-/\text{Au}$  nos modelos de MEENA e SULPIZI é de 0,10. Assim, com base nestes dados, nos ocorreu gerar sistemas cujas configurações iniciais apresentam razões  $\text{Br}^-/\text{Au}$  nas interfaces  $\text{Au}/\text{CTA}^+$  de 0,10 e 0,20 (Figura 1-4.1). Foram preparados sistemas com a proporção 0,10 nas facetas de baixo índice (100), (110) e (111) e sistemas com proporção de  $\text{Br}^-/\text{Au}$  0,20 em superfícies com índices (250) e (100) que ocorrem nas facetas laterais de AuNR maduros. Com esses sistemas, é possível então verificar se estas mudanças permitem gerar estruturas de CTAB em bicamada ou de micelas cilíndricas com canais intermicelares.

Dessa forma, são gerados dois tipos de brometos na configuração inicial (*input*): os presentes na interface  $\text{Au}/\text{CTA}^+$ , brometos-1 (Br-1); e os presentes na interface  $\text{CTA}^+/\text{água}$ , brometos-2 (Br-2) (Figura 1-4.1).

**Figura 1-4.1 - Configuração inicial dos surfactantes em arranjo de bicamada com razões  $\text{Br}^-/\text{Au}$  de (A) 0,10 e (B) 0,20 em superfície plana de ouro.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na solução de crescimento, a concentração de íons cloreto (proveniente da fonte de ouro,  $\text{HAuCl}_4$ ) é muito pequena, ao contrário da concentração de íons brometo (provenientes do CTAB) que é bastante elevada (ca. 400:1,  $\text{Br}^-:\text{Cl}^-$ ). Assim, por esse motivo que quando dos experimentos de simulação realizados nesse trabalho, a concentração de íons cloreto é negligenciada.

Nas simulações, a densidade de empacotamento do surfactante em todas as facetas é igual e com valor ligeiramente maior do que calculado pela secção transversal do grupo polar do  $\text{CTA}^+$  ( $0,32 \text{ nm}^2$ ) [114]. Um resumo das características dos sistemas está na Tabela 1-4.1.

Tabela 1-4.1 - Dados do sistema de simulação.

Superfícies	Num.de átomos de ouro	Num. de íons $\text{Br}^-$ e $\text{Br}^-$	Moléculas de solventes	Unidades de surfactantes	Dimensões da caixa x, y e z (nm)	Espessura da superfície de ouro(nm)
Au(250)	1310	80, 116	4181	196	4,00; 4,07; 16,39	1,59
Au(250)	1310	40, 156	4141	196	4,00; 4,07; 16,39	1,59
Au(111)	1332	40, 156	3955	196	4,10; 4,10; 15,60	1,26
Au(100)	1600	40, 156	3785	196	4,10; 4,10; 15,61	1,43
Au(100)	1600	80, 116	3785	196	4,10; 4,10; 16,61	1,43
Au(110)	1400	40, 156	3782	196	4,08; 4,08; 15,90	1,45

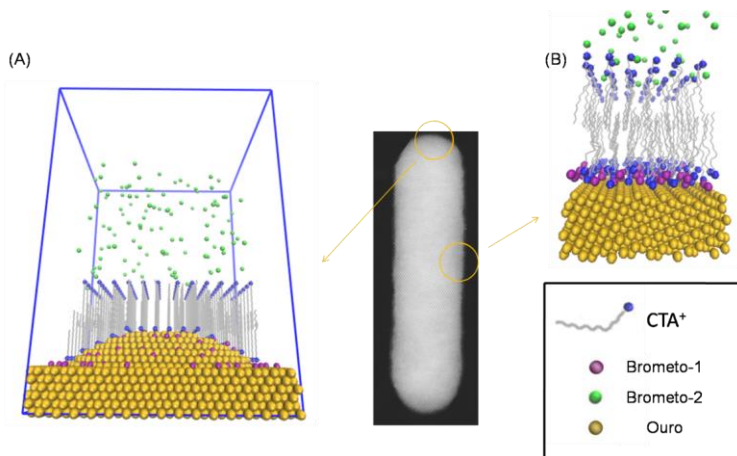
Os parâmetros dos fragmentos  $\text{CTA}^+$  são os mesmos selecionados em estudos anteriores [115,116], em que foram realizadas simulações com micelas, sendo obtidos dados que representam as propriedades experimentais em termos de raio micelar, grau de dissociação do contraíons e de interação entre a parte hidrofóbica do CTAB com a superfície de ouro. Os parâmetros adotados para os íons brometo são os de RAISER et al. [117], que já foram testados

em estudos prévios [115,116]. Os parâmetros usados para a superfície de ouro são aqueles definidos por HEINZ et al. [118] e são capazes de reproduzir as densidades, tensão superficial e propriedades de interface em cristais CFC como ouro, cobre e prata e por isso foi adotado em todas as nossas simulações.

### Superfícies Curvas.

Considerando que todos os modelos de adsorção de CTAB em superfícies de ouro apresentados na literatura são de superfícies planas de diferentes índices e que as diferenças de espessuras observadas nos canais não são suficientes para explicar a intensidade do crescimento anisotrópico, criamos um modelo de superfície com uma curvatura local que seja representativa do ambiente encontrado nas pontas de um AuNR em crescimento. Para tal, considerando as limitações da modelagem com o tamanho do sistema e o tempo de simulação, criamos uma superfície de ouro com uma calota esférica com uma área de superfície 4 vezes maior do que o nosso modelo de superfície plana. Assim, pretendemos verificar como a presença de curvatura modifica a adsorção de CTAB em comparação a superfície plana (Figura 1-4.2).

**Figura 1-4.2 - Ilustração dos modelos de simulação para as pontas (A) e as laterais (B).**



Fonte: Elaborada pelo autor. A figura mostra a camada de surfactantes na superfície curva cobrindo apenas a metade, para destacar a presença da curvatura. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um AuNR com 20 minutos de crescimento [100].

Deste modo, consideremos que a **superfície plana** (Figura 1-4.1) representa o modelo que mais aproxima a adsorção de CTAB nas laterais de um AuNR em crescimento, com descrições mostradas Tabela 1-4.1. Já a superfície curva apresenta dimensões de  $x = 8,21$  nm,

$y = 8,21$  nm e  $z = 11,60$  nm, sendo construída com faceta cristalográfica (111) exposta com 7499 átomos de ouro. Sobre esta superfície, foram posicionados 340 fragmentos de CTA<sup>+</sup> (na mesma proporção de grupo polar por área que foi usada nas superfícies planas), e na interface CTA<sup>+</sup>/Au foram posicionados íons Br-1 na proporção 0,10 (80 íons Br-1). O volume da caixa foi preenchido com 13903 moléculas de água e 260 íons Br-2 para neutralizar o sistema.

Neste trabalho, todas as configurações iniciais dos sistemas de superfícies planas e curva foram submetidas a um procedimento de minimização de energia de 5000 passos com o algoritmo *steepest descent*. O modelo de água empregado em todas as simulações foi o SPC (*Simple Point Charge*) [119]. Os sistemas foram simulados sobre condições isotérmicas-isobáricas, i.e. com número de partículas, pressão e temperatura constantes (*NPT*) e condições periódicas de fronteira foram aplicadas na caixa retangular em todas as direções. Durante as fases de equilíbrio e produção, o algoritmo *leap-frog* foi usado para integrar a equação de movimento de Newton com um tempo de passo de 0,002 ps. Cada simulação tem uma trajetória na superfície plana de 200 ns e na superfície curva de 100 ns. O centro de massa do movimento foi removido a cada 5 *steps*. O termostato de BERENDSEN foi usado para manter o sistema a uma temperatura de 298 K, via um acoplamento independente de temperaturas do soluto e solvente, com tempo constante de 0,4 ps [120]. A pressão foi mantida pelo barostato de PARRINELLO-RAHMAN pela sujeição de um fraco acoplamento de partículas coordenadas e dimensões da caixa em todas as direções para uma pressão de 1,0 bar [121]. O *Anisotropic coordinate scaling* foi usado com tempo de relaxação de 0,4 ps e uma compressibilidade de  $4,5 \times 10^{-5}$  bar<sup>-1</sup>, que é apropriado para água [122]. O *Generalized reaction field* foi usado para as interações eletrostáticas e para as interações de VAN DER WAALS foi usado um raio de corte de 1,4 nm. A permissividade (constante dielétrica) utilizada foi 66. As configurações da trajetória foram registradas a cada 1 ps.

Todos os cálculos foram realizados com o programa GROMACS versão 4.5.5 [123], usando o campo de força GROMOS54a7 [124] e todas as figuras foram feitas com o programa VMD versão 1.9.1 [125].

Para calculamos a barreira de energia livre necessária para que a espécie percussora Au(I) atravessem os canais da camada adsorvida de CTAB nas superfícies plana e curva, foi realizada a parametrização da espécie [AuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> no GROMOS 54a7 (Apêndice A).

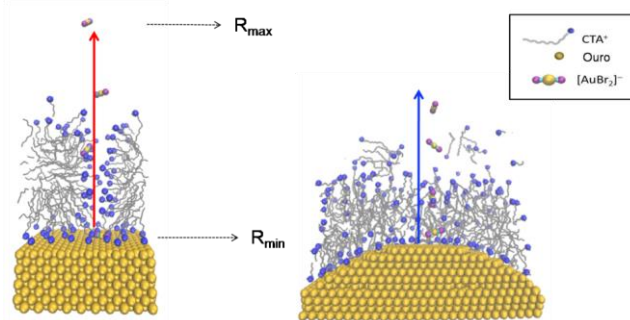
Para gerar o sistema de simulação para o cálculo de *umbrella sampling*, inserimos o íon [AuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> próximo a superfície, com o valor de coordenada  $z$  descrito como  $\mathbf{R}_{\min}$ . Inicialmente a espécie [AuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> é puxada a partir da superfície de Au (*positive pulling*) até a coordenada  $z$



acima da superfície, descrito como  $R_{\max}$ . Este procedimento foi feito para a superfície plana e para a superfície curva (Figura 1-4.3). Então, para cada caso, simulações de *pulling* de 7 ns foram realizadas, até estes alcançarem o *bulk* (a solução). Todas as simulações de *pulling* foram usadas *compulling\_geometry = distance*, constante harmônica de  $100 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$  e *pulling rate* de  $0,001 \text{ nm ps}^{-1}$ .

Para o cálculo de *umbrella sampling*, um conjunto de *snapshots* (posições) da espécie  $[\text{AuBr}_2]^-$  gerados na simulação de *pulling positivo*, foram escolhidas e ordenadas de acordo com a distância crescente e filtradas para obter um conjunto de configurações espaçadas igualmente (por volta de 100 posições em cada simulação). Iniciou-se cada configuração com 5 ns de simulação retendo a posição, com *pull = umbrella*, *pull\_rate = 0.0*. Baseado nas simulações de *pulling* positivo, o *potential of mean force* (PMF) foi estimado usando *umbrella sampling* [126-129] e o Método de Análise de Histograma Ponderado (WHAM) [130] (ver detalhes do método em LEMKUL e BEVAN) [131].

Figura 1-4.3 - Ilustração de posições de *pulling* das simulações de *umbrella sampling* nas superfícies plana e curva.



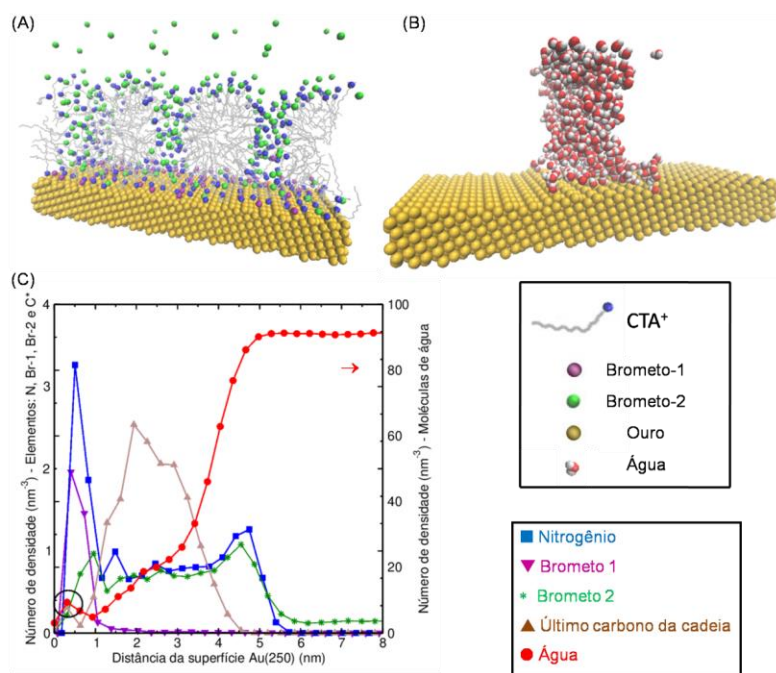
Fonte: Elaborada pelo autor.

## 1-5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 1-5.1 Simulação de adsorção de CTAB na Superfície de Au(250) com $\text{Br}^-/\text{Au}$ de 0,10

Nesta simulação inicia-se com uma quantidade relativamente pequena de brometos próximos a superfície de ouro (Br-1), em comparação com o número total de íons brometos (Br-1 + Br-2). A configuração resultante deste sistema é a formação de micelas cilíndricas adjacentes de CTAB ancoradas na superfície de ouro, ver Figura 1-5.1A. Na Figura 1-5.1B mostra que as moléculas de água estão arranjadas no espaço entre as micelas, chamado de canais intermicelares.

Figura 1-5.1 – (A) Imagem da simulação de DM da adsorção de CTAB na superfície Au(250) com a proporção de  $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ . As moléculas de água foram omitidas por claridade. (B) Imagem da simulação de DM mostrando apenas as moléculas de água e a superfície Au(250). As estruturas de CTAB foram omitidas para mostrar o perfil dos canais. (C) Medida da densidade de alguns grupos de átomos em relação a superfície de ouro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi medido a densidade do nitrogênio do fragmento  $\text{CTA}^+$ , Br-1, Br-2 e do último carbono da cadeia alquila ( $\text{CH}_3$ ), como também das moléculas de água ao longo do eixo perpendicular à superfície de ouro (valores estimados para os últimos 50 ns de simulação). Estes resultados estão apresentados na Figura 1-5.1C e a partir deste gráfico é possível observar um

pico de densidade para o último carbono da cadeia de CTAB (destacado com uma circunferência preta), que representa a constante tendência de adsorção de cauda apolar na superfície de ouro. Esta interação já foi detectada experimentalmente por HAFNER et al. [75], e esta estrutura de adsorção corresponde a formação de micelas cilíndricas adjacentes de CTAB na superfície de ouro ou como os referidos autores chamam “bicamada colapsada”. A distribuição de átomos de nitrogênio permeia o canal e a posição dos íons Br-1 permanecem próxima a superfície e enquanto o canal está preenchido com íons de Br-2 (Figure 1-5.1A e 1-5.1C).

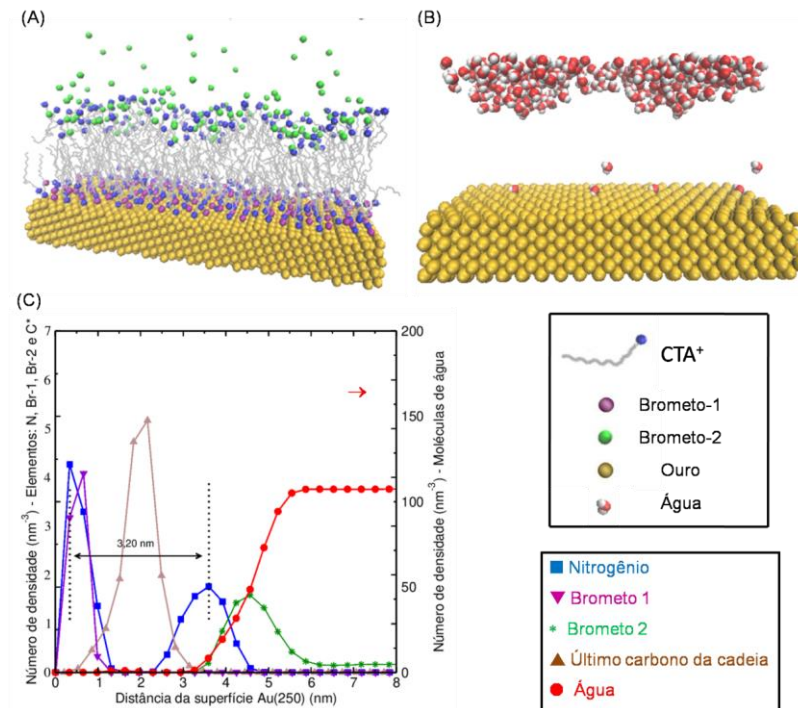
### 1-5.2 Simulação da Adsorção de CTAB na Superfície de Au(250) com Br<sup>-</sup>/Au de 0,20

Esta simulação de adsorção de CTAB em Au(250) adota um valor relativo alto de íons brometos na superfície de ouro. A adsorção de CTAB se apresenta na forma de bicamada, ver Figure 1-5.2A. Na Figura 1-5.2B, podemos ver que apenas poucas moléculas de água alcançam a superfície. Este padrão de adsorção é relatado experimentalmente na literatura [75].

A medida da densidade de nitrogênios, Br-1, Br-2 e do último carbono da cadeia apolar, como também de moléculas de água ao longo do eixo perpendicular a superfície (estimado para os últimos 50 ns de simulação) estão apresentados na Figure 1-5.2C. Nota-se que a distribuição geral dos dois conjuntos de brometos (Br-1 e Br-2) não realizam uma migração entre as camadas, o que indica que o núcleo hidrofóbico da bicamada é uma barreira para a passagem de espécies carregadas como brometos e outros íons como o [AuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

No gráfico, a variação dos dois picos de nitrogênio pode ser utilizada para estimar a espessura da bicamada, i.e., um valor ligeiramente maior que 3,20 nm. Este valor é consistente com a espessura das camadas de CTAB medidas experimentalmente [76] nas superfícies de AuNRs por SANS ( $3,2 \pm 0,2$  nm).

**Figure 1-5.2 - (A) Imagem da simulação de DM da adsorção de CTAB na superfície Au(250) com a proporção 0,20 de Br<sup>-</sup>/Au. As moléculas de água foram omitidas por claridade. (B) Imagem da simulação de DM mostrando apenas as moléculas de água e a superfície Au(250). As estruturas de CTAB foram omitidas para mostrar o perfil dos canais. (C) Medida da densidade de alguns grupos de átomos em relação a superfície de ouro.**



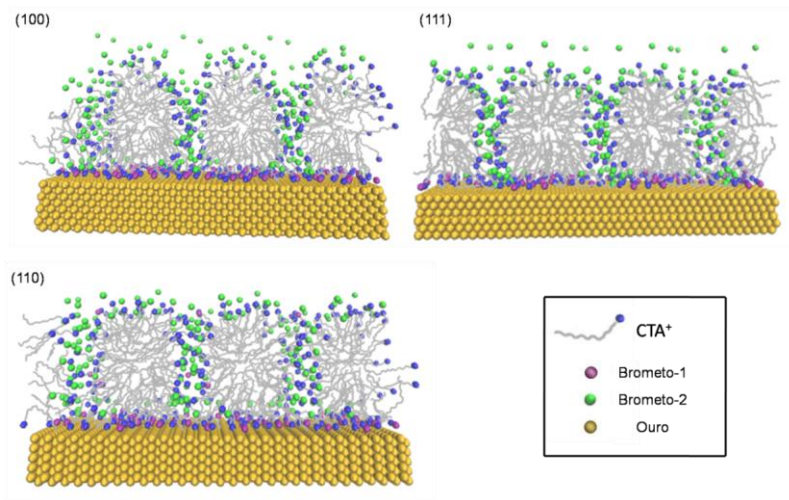
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 1-5.3 Simulação de Adsorção de CTAB na Superfície de Au(110), Au(100) e Au(111) com Br<sup>-</sup>/Au de 0,10

Nestas simulações, todos os padrões de adsorção de CTAB são de micelas cilíndricas adjacentes. Para representação dos canais intermicelares de água em cada superfície, ver Figura 1-5.3.

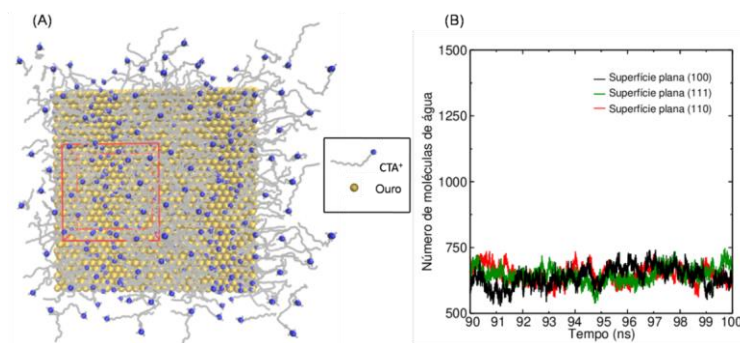
Um padrão similar de adsorção de CTAB foi descrito por MEENA e SULPIZI em superfícies de baixo índice [103-105]. Para medirmos o tamanho relativo dos canais, definimos uma região no espaço, como uma caixa cúbica com aresta de 3 nm, centrada nos canais e medimos a espessura relativa dos canais de água pela contagem do número de moléculas de água (Figura 1-5.4A). Desse modo, observamos que não há uma diferença significativa nas espessuras dos canais presentes entre as micelas de CTAB ancoradas nas diferentes facetas planas de baixo-índice (Figura 1-5.4B).

Figure 1-5.3 - Canais intermicelares nas facetas de baixo índice com Br<sup>-</sup>/Au = 0,10.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figure 1-5.4 - Vista frontal dos canais intermicelares nas facetas de baixo índice com  $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$  (A). Gráfico da medida do número de moléculas de água dentro da caixa (B).



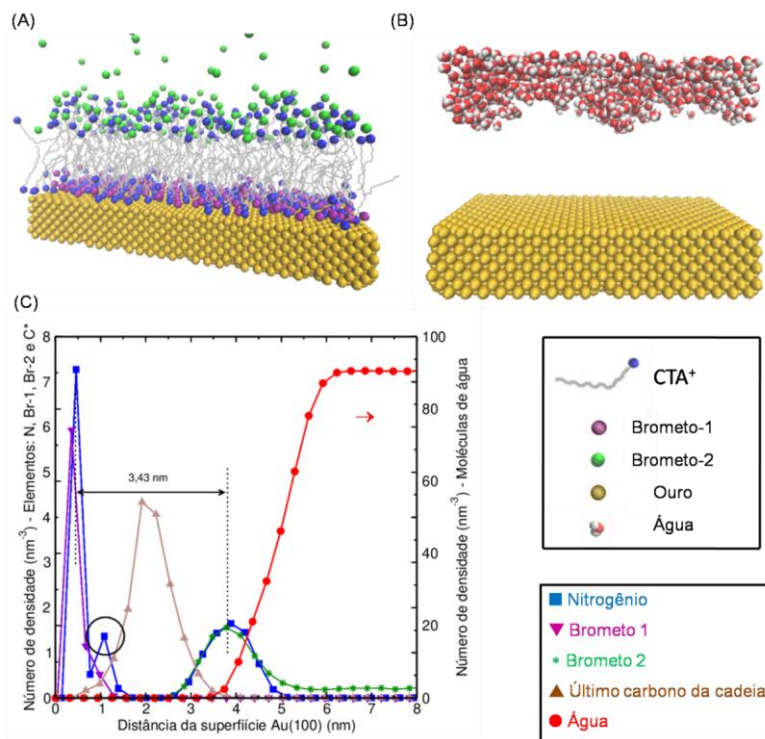
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 1-5.4 Simulação da Adsorção de CTAB na Superfície de Au(100) com $\text{Br}^-/\text{Au}$ de 0,20

Nesta simulação de adsorção de CTAB sobre uma superfície Au(100) mostra um padrão de bicamada de CTAB ancorada na superfície de ouro (Figura 1-5.5A) sem a presença de moléculas de água (Figura 1-5.5B). Então, medimos as densidades do nitrogênio, último carbono da cadeia apolar, Br-1, Br-2 e água ao longo do eixo perpendicular a superfície

(estimada para os últimos 50 ns de simulação); estes resultados estão apresentados na Figura 1-5.5C.

**Figura 1-5.5 - (A) Imagem da simulação de DM da adsorção de CTAB na superfície Au(100) com a proporção 0,20 de Br<sup>-</sup>/Au. As moléculas de água foram omitidas por claridade. (B) Imagem da simulação de DM mostrando apenas as moléculas de água e a superfície Au(100). As estruturas de CTAB foram omitidas para mostrar o perfil dos canais. (C) Medida da densidade de alguns grupos de átomos em relação a superfície de ouro.**



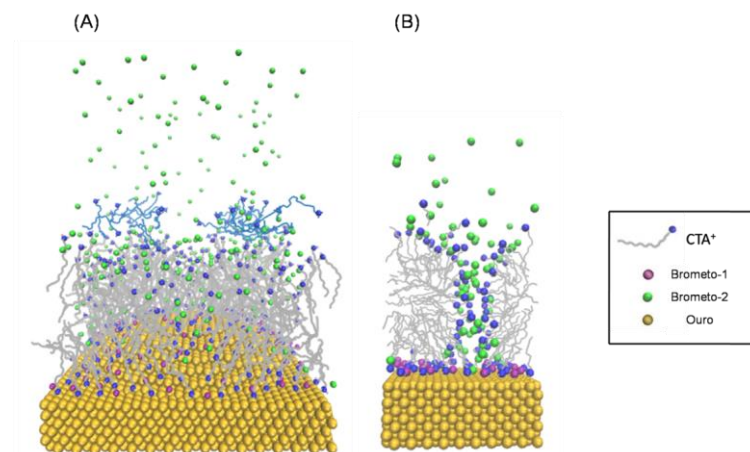
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 1-5.5C, pode-se observar que a distribuição de nitrogênio conta com três picos de alta densidade (o menor está destacado por uma circunferência preta). Esse segundo pico próximo a superfície de ouro, pode ocorrer em consequência da menor intensidade de ligação entre o íon Br-1 e superfície Au(100), permitindo uma maior mobilidade da cabeça polar do fragmento CTA<sup>+</sup>. A espessura da camada de surfactante adsorvido é de 3,43 nm, que é maior do que 3,20 nm medido para Au(250).

### 1-5.5 Efeito da Curvatura Sobre a Adsorção da Camada de CTAB

A adsorção de CTAB na superfície curva mostra que a configuração inicial de bicamada evolui para canais intermicelares quando  $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$  (Figura 1-5.6A) de modo semelhante ao que ocorre nas superfícies planas nas mesmas condições (Figura 1-5.6B), mas também podemos ver que alguns fragmentos de  $\text{CTA}^+$  (caudas em azul escuro) são desligados da camada adsorvida, indicando que a adsorção na superfície curva apresenta uma menor densidade de CTAB comparada com a superfície plana.

**Figura 1-5.6 - Vista lateral do padrão de adsorção de CTAB com  $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$  em uma superfície com curvatura(A) e em superfície plana (B).**

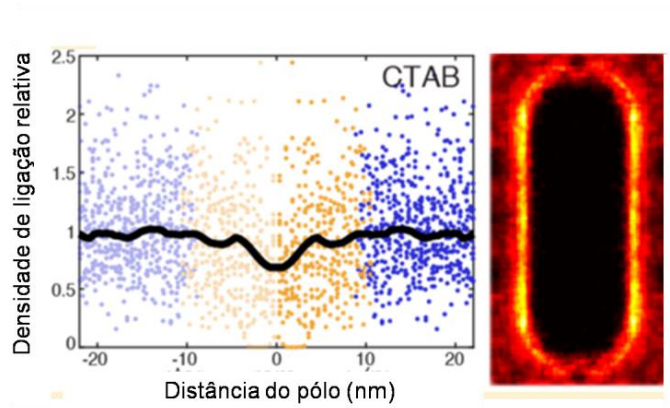


Fonte: Elaborada pelo autor.

Esta previsão teórica de que a densidade de CTAB deve ser menor nas pontas dos AuNRs foi recentemente confirmada por HUANG et al. [132] (Figura 1-5.7), usando a técnica de *Electron Energy Loss Spectroscopy* em um *Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope*.

**Figura 1-5.7 - Medida experimental da densidade de CTAB nas laterais e nas pontas de um nanobastão de ouro.**





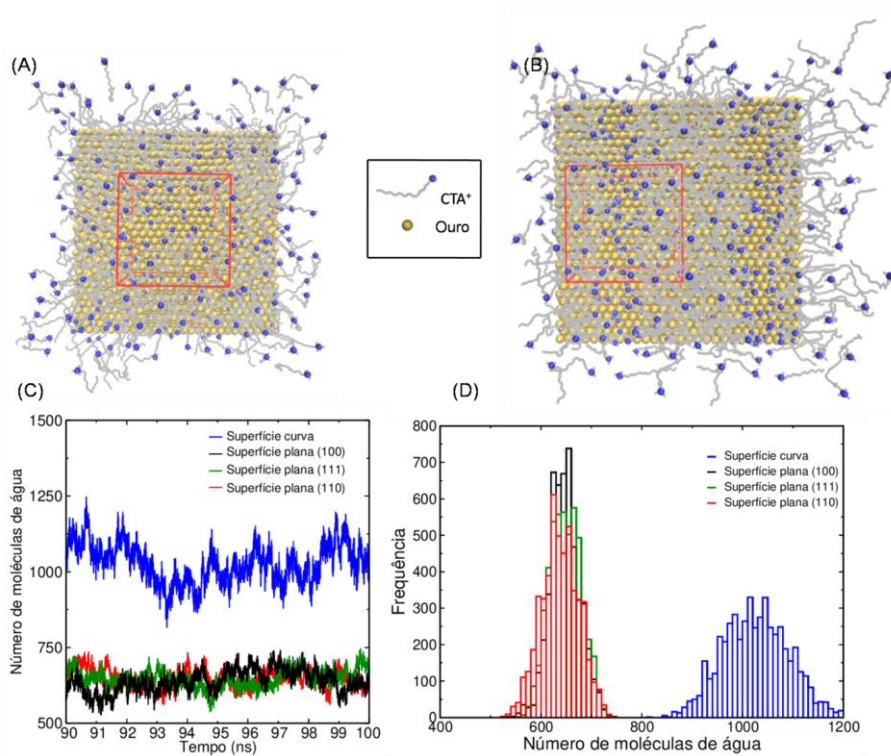
Fonte: Adaptado de [132].

Na intenção de comparar o tamanho dos canais intermicelares, delimitamos uma caixa cúbica de 3 nm de aresta centrada no centro do canal em superfície curva (Figura 1-5.8A) e outra na superfície plana (Figura 1-5.8B). Com isso, associou-se o tamanho do canal a partir da quantidade de moléculas de água dentro da caixa cúbica. De acordo com as medidas do gráfico (Figura 1-5.8C) e do histograma (Figura 1-5.8D), não aparece diferença significativa no tamanho dos canais entre as superfícies planas de diferentes índices cristalográficos, mas os canais observados são significativamente maiores na superfície curva.

Além disso, a variação no número de moléculas de água, durante o tempo, mostra que a camada de CTAB conta com uma grande mobilidade na superfície curva, e apresenta um padrão bastante irregular, contrastando com as micelas cilíndricas adjacentes presentes nas superfícies planas.

**Figura 1-5.8 - (A) Vista lateral do padrão de adsorção de CTAB com  $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$  em uma superfície com curvatura. (B) Vista frontal do padrão de adsorção de CTAB na curvatura com  $\text{Br}^-/\text{Au} = 0,10$ . (C) Vista frontal do padrão de adsorção do CTAB em uma superfície plana. (D) Histogramas das medidas do número de moléculas de águas dentro da caixa.**





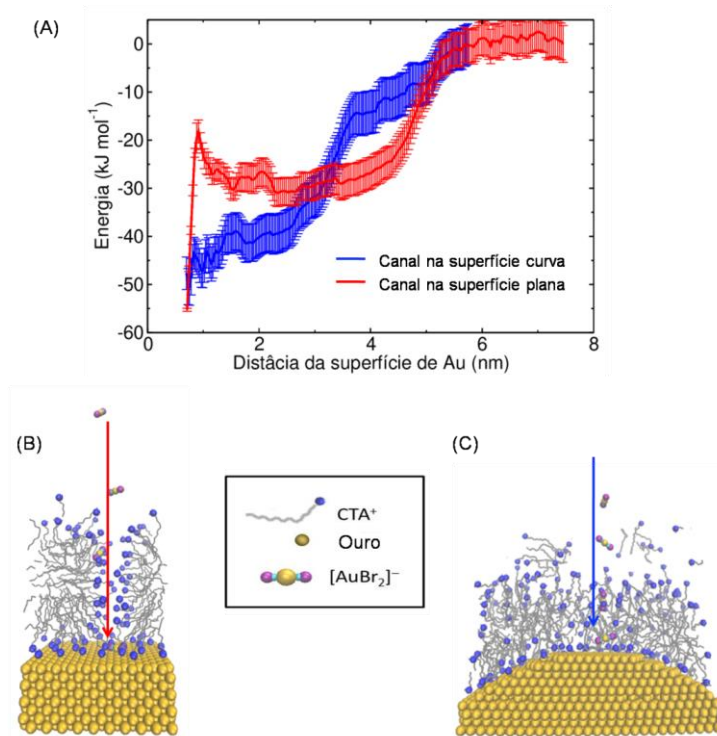
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 1-5.6 Perfis de Energia Livre Medida por *Umbrella Sampling*

Os perfis de energia livre, com barra de erro, observados e calculados para as superfícies plana e curva, mostra que a energia livre aumenta da superfície de Au em direção ao *bulk*. Isso significa que a migração de  $[\text{AuBr}_2]^-$  para a superfície do AuNR é favorável em ambos os casos (Figura 1-5.9A).

Porém a energia livre característica para a migração dos íons  $[\text{AuBr}_2]^-$  pelos canais em direção a superfície plana (Figura 1-5.9B) apresenta uma barreira de energia livre, ausente nos canais na superfície curva (Figura 1-5.9C) e portanto é esperado que a migração dos íons  $[\text{AuBr}_2]^-$  pela superfície curva seja termodinamicamente mais favorável.

**Figura 1-5.9 - (A) Curvas de simulação de *umbrella sampling* para o precursor Au(I) na superfície plana (B) e curva (C).**



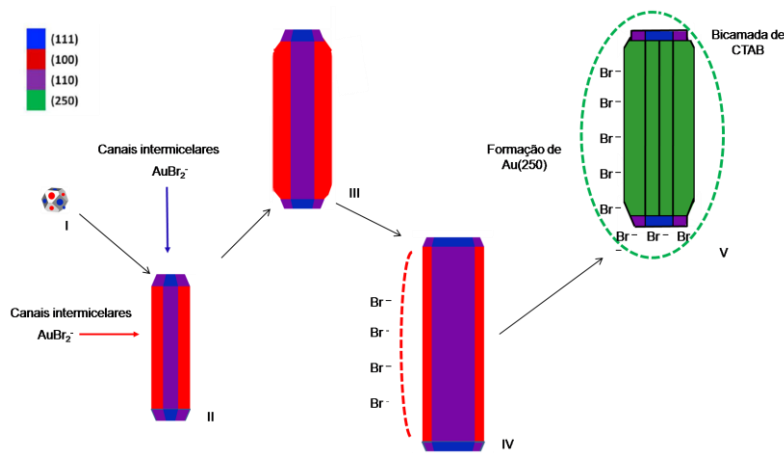
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 1-5.7 Proposta de Mecanismo para Nanobastões de Ouro Cristalino Simples

Na Figura 1-5.10 estão representados os estágios de crescimento de um AuNR cristalino simples. O crescimento inicia com a quebra de simetria das sementes (*estágio I*) e a adsorção relativa de unidades de CTAB, via íons brometos, nas superfícies Au(100) e Au(111).

Como reportado por PARK et al., o AuNR apresenta crescimento nas laterais (aumenta a espessura do bastão) durante os estágios iniciais. Assim, a passagem de  $[AuBr_2]^-$  até a superfície está de acordo com a presença de canais intermicelares nas facetas laterais (estágios II-IV) e com a energia da passagem da espécie  $[AuBr_2]^-$  por canais intermicelares (Figura 1-5.9). Dessa forma, nos estágios iniciais, uma concentração relativamente baixa de íons brometos deve ocorrer na superfície de ouro com um padrão de adsorção de micelas cilíndricas adjacentes de CTAB.

Figura 1-5.10 - Ilustração dos estágios de crescimento de nanobastões de ouro cristalino simples na síntese coloidal mediada por sementes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como nas pontas do AuNR há superfícies curvas e, portanto, maiores canais (Figura 1-5.8), um menor perfil de energia para a passagem da espécie  $[AuBr_2]^-$  deve ocorrer, se comparada as condições presentes em uma superfície plana (Figura 1-5.9). Nessas condições, assim descritas, é que há a promoção da deposição diferenciada dos íons  $[AuBr_2]^-$  na superfície dos AuNRs. Estudos do padrão de adsorção de CTAB em AuNRs maduros cristalino simples reportam a presença de uma bicamada [75]. As nossas simulações mostram que esta estrutura aparece em condições maior concentração de brometos na interface (Figura 1-5.2). A hipótese de acúmulo de brometos é razoável, pois a redução de Au(I) para Au(0) libera brometos *in loco*. Deste modo a viabilidade deste mecanismo de crescimento [133,134], que supõe a existência de uma transição de um arranjo de micelas ancoradas na superfície das nanopartículas para um arranjo em bicamada requer a existência de um processo de acumulação de brometos na interface ouro/CTA<sup>+</sup>, sendo este o ponto pendente de prova experimental para a confirmação do mecanismo.

Por fim, sabe-se que na síntese de AuNRs cristalino simples, a maior parte dos Au(I) presentes na solução de crescimento não é reduzido [135], isto se deve a formação de uma bicamada compacta de CTAB em todas as facetas de um AuNR maduro e deste modo evitando o acesso das espécies Au(I) a superfície da nanopartícula.

## **1-6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Até o presente estágio do projeto estudamos o papel do surfactante CTAB no mecanismo de crescimento anisotrópico de AuNR na síntese coloidal e detectando os tipos de estrutura de adsorção de CTAB na superfície de ouro (bicamada, micelas cilíndricas), a comparação do efeito da curvatura e dos índices cristalográficos e confrontamos com os dados da literatura para propor um mecanismo de formação mais coerente com os dados experimentais.

## **CAPÍTULO 2 – Nanofios de Cobre**

### **2-1 Introdução**

O surfactante hexadecilamina (HDA) é largamente usado na síntese coloidal hidrotérmica de CuNPs como agente estabilizante ou como agente direcionador de crescimento [21-22]. Um dos grandes obstáculos de estudos deste sistema é a ausência de dados caracterizando a estrutura da camada adsorvida em superfície de cobre ou qualquer outro metal.

No melhor de nosso conhecimento, a única referência é o estudo de adsorção de HDA em superfície de ouro, em interface com tolueno, que relatou a presença de uma monocamada de HDA [136].

LIU et al., usando cálculos de DFT, mostraram que uma configuração inicial na forma de monocamada se estabiliza como monocamada no modelo de superfície de cobre, e que a interação de HDA na faceta (100) é maior do que na faceta (111). Esta interação seletiva foi apontada como fator essencial na formação dos CuNWs, como já defendido anteriormente [137,138]. Por outro lado, estudos experimentais de HDA adsorvendo em superfícies de CuNPs, usando *Fourier transform infrared spectroscopy* (FT-IR) [139] e *nuclear magnetic resonance* (NMR) *spectroscopy* [140] reportam a presença simultânea de interações das porções polares e apolares da HDA com superfície das CuNPs.

Entender o papel do HDA no mecanismo de crescimento anisotrópico do CuNWs significa descrever como as diferentes estruturas moleculares presentes nas interfaces dos CuNWs em crescimento, com facetas laterais Cu(100) e nas pontas em Cu(111), podem promover a deposição preferencial nas pontas [141].

MOON et al., usando espectroscopia de UV-vis e FT-IR, mostraram que o HDA, nas condições de síntese de CuNWs, geram o complexo HDA-Cu(II) [142]. WILEY et al. [143] demonstraram que o complexo é um dialquilaminodichlorocobre(II),  $(\text{HDA})_2\text{CuCl}_2$ , mas a espécie que reduz de Cu(I) para Cu(0), é um complexo  $(\text{HDA})_2\text{CuCl}$ , do qual a estrutura precisa não foi precisamente determinada.

## 2-2 OBJETIVOS

### 2-2.1 Geral

Estudar, por meio de simulações de MD, alguns aspectos relacionados à síntese de surfactante HDA na síntese hidrotérmica de CuNWs. Em todos os casos, mais especificamente, determinar o grau de interação e organização dos surfactantes e polímeros nananopartícula metálica em crescimento.

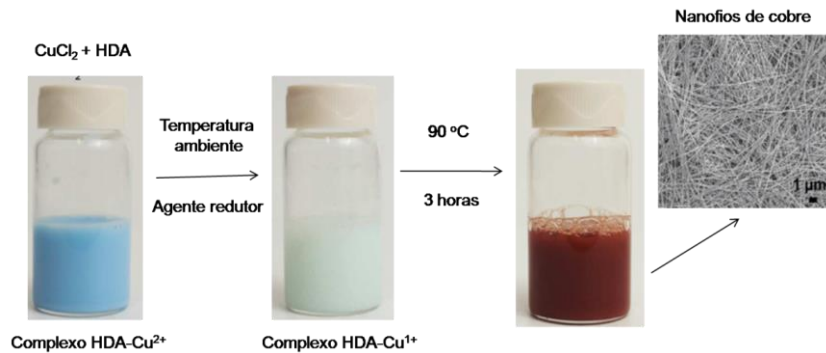
## 2-2.2 Específicos

- Avaliar as limitações do mecanismo de CuNWs proposto na literatura;
- Construir a monocamada de HDA e a estrutura gerada com o “rompimento” da monocamada;
- Propor um mecanismo de crescimento de CuNWs que seja mais detalhado com base nos resultados obtidos e dados experimentais;

## 2-3.1 Síntese Hidrotérmica de Nanofios de Cobre

Entre os vários métodos de preparação de CuNWs, a síntese com surfactantes alquilaminas é a que apresenta o maior potencial de produção em larga escala [88,89]. Esta síntese geralmente envolve o aquecimento de uma solução contendo um sal do metal (e.g.  $\text{CuCl}_2$ ), um agente redutor (glucose ou ácido ascórbico) e um agente direcionador de crescimento, um surfactante alquilamina de cadeia longa (e.g. HDA), necessário para o crescimento anisotrópico. Nesta síntese, os átomos de cobre são reduzidos e agregados em núcleos (sementes) que são posteriormente crescem na forma de NWs, i.e. com alto AR (Figura 2-3.1).

**Figura 2-3.1 - Procedimento de preparação de nanofios de cobre com HDA.**

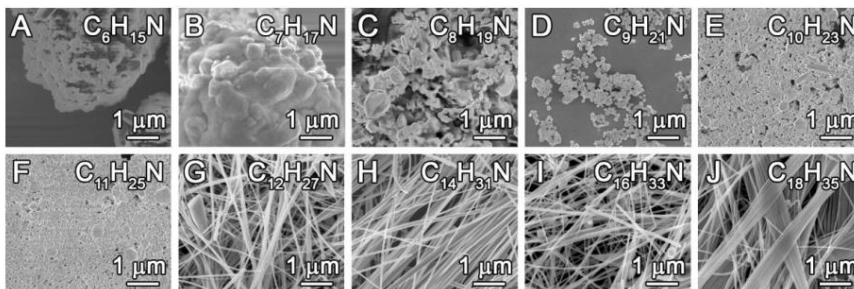


Fonte: Adaptado de [143].

### 2-3.2 O Estudo do Mecanismo de Síntese de Nanofios de Cobre

WILEY et al. [143] fizeram estudos de variação do comprimento da cadeia do surfactante alquilamina sobre a formação de CuNWs e verificaram que variando o tamanho da cauda hidrofóbica de 6 carbonos a 18 carbonos, apenas aminas com cadeia carbônica maior ou igual a 12 carbonos podem gerar CuNWs (Figura 2-3.2).

Figura 2-3.2 - Produto da síntese com surfactantes alquilamina de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas.



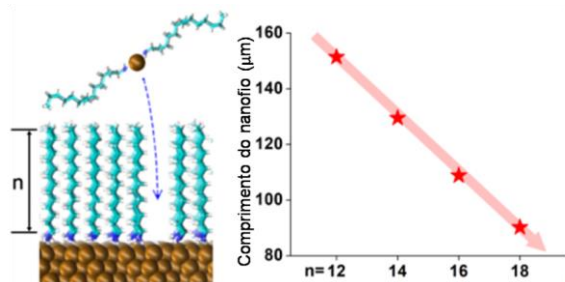
Fonte: Retirado de [143].

Estudos comparativos, empregando surfactantes alquilamina com cadeias entre 12 e 18 carbonos, mostram que CuNWs preparados com surfactantes com menor comprimento de cadeia observa-se um aumento na taxa de redução de cobre e um aumento no comprimento dos CuNWs formados, sem afetar significativamente seus diâmetros. Os autores, usando simulação de *Potential of Mean Force* (PMF), explicam estes resultados. Para tanto, eles supõem que com a formação de uma monocamada, quanto maior o comprimento da cadeia do surfactante, mais

energia é necessária para retirar surfactantes da monocamada e adicionar átomos de cobre associados ao complexo  $\text{Cu}-(\text{HDA})_2$  (Figura 2-3.3).

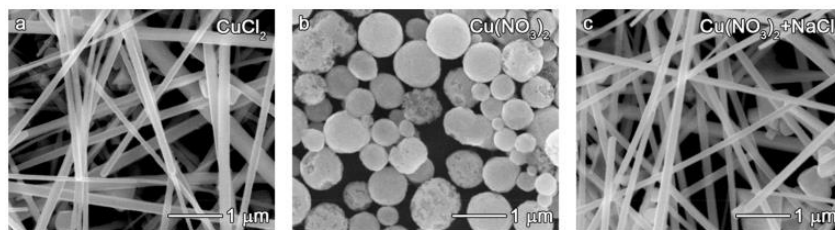
WILEY et al. [144], por meio medidas de eletroquímicas, com pequenas placas de cobre ( $\sim 1,0 \text{ mm}^2$ ) com índices cristalográficos de facetas  $\text{Cu}(100)$  e  $\text{Cu}(111)$ , mostraram que a presença de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  no protocolo de síntese não é suficiente para gerar CuNWs, sendo necessária a presença de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), tanto pela adição de  $\text{CuCl}_2$  (como fonte de cobre) ou pela adição de  $\text{NaCl}$  junto com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Deste modo, os autores concluem que a interação preferencial de HDA na superfície  $\text{Cu}(100)$  em relação às facetas  $\text{Cu}(111)$  pode não ser suficiente para explicar a formação dos CuNWs, mas a presença de íons  $\text{Cl}^-$  têm um papel fundamental no mecanismo de crescimento anisotrópico (Figura 2-3.4).

**Figura 2-3.3 - Ilustração do mecanismo proposto para o efeito da variação do comprimento da cadeia dos surfactantes alquilamina.**



Fonte: Adaptado de [143].

**Figura 2-3.4 - Dependência do Produto da síntese com a presença de íons cloreto.**



Fonte: Adaptado de [144].

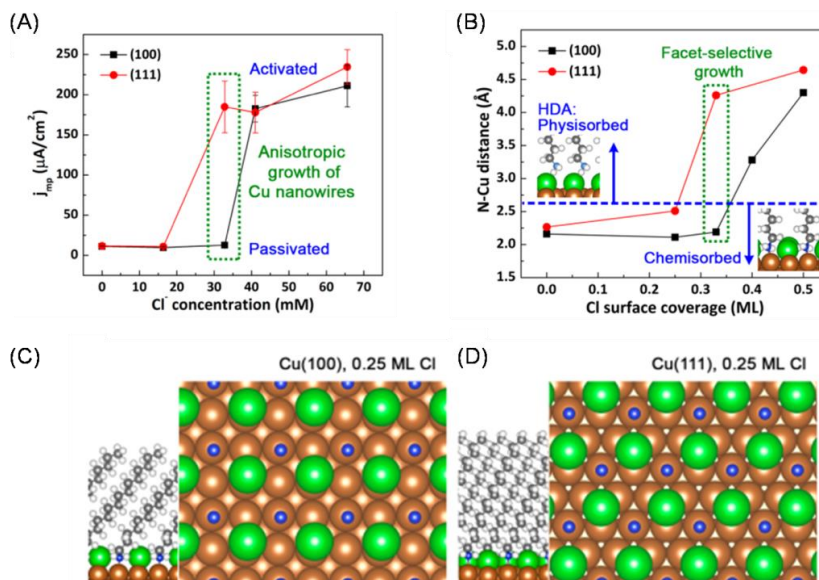
No mesmo artigo, os autores mostraram que a adição de íons  $\text{Cl}^-$  em concentrações crescentes pode manter a camada de HDA estável em  $\text{Cu}(100)$ , mas pode romper a camada na

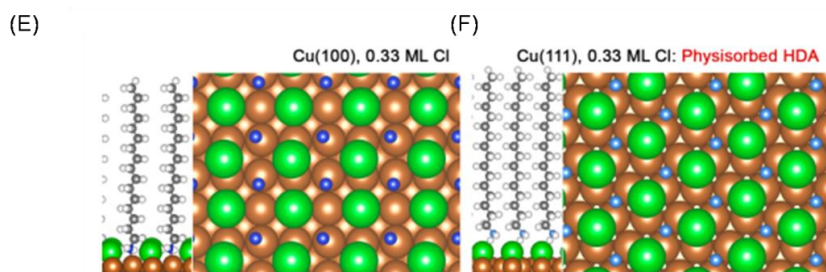


faceta em Cu(111). Em sequência, mostraram que uma quantidade relativamente maior de  $\text{Cl}^-$ , a camada de HDA é rompida em ambas as facetas (Figura 2-3.5A).

De acordo com o modelo computacional criado pelos autores, baseado em cálculos de DFT, uma monocamada de HDA na superfície de cobre pode ser permeável a íons  $\text{Cl}^-$  a partir da solução aquosa e se acumular na interface Cu/HDA em ambas as facetas. Mas é proposto que o tipo de interação entre o HDA e as superfícies é similar para ambas as facetas, sendo uma adsorção química até certa concentração de íons  $\text{Cl}^-$ . Com base nos dados de eletroquímica (Figura 2-3.5A) e nos cálculos de DFT (Figura 2-3.5B), os autores defendem que a partir da concentração de íons  $\text{Cl}^-$  de 32,8 mM, uma transição no tipo de adsorção do HDA na superfície de Cu(111), passando de quimissorção para fisissorção, enquanto que a adsorção do HDA permanece quimissorvido em Cu(100) nesta concentração. Deste modo, a faceta Cu(100) permanece em certo grau mais passivada, fazendo com que o crescimento lateral seja inibido pelo HDA, o que se explica o elevado AR dos CuNWs.

Figura 2-3.5 - (A) Dados experimentais de placa de cobre em contato com a solução de crescimento de nanofios de cobre em diferentes concentrações de cloreto. (B) Simulação de DFT com a presença de cloretos adsorvidos na interface Cu/HDA. (C) e (D) resultado de DFT que mostra que o HDA continua quimissorvido em concentração de íons  $\text{Cl}^-$  de 0,25 M. (E) Resultado de DFT que mostra que o HDA continua quimissorvido em concentração de íons  $\text{Cl}^-$  de 0,33 M em (100), mas passa a ser fisissorvido em (111).





Fonte: Adaptado de [144].

## 2-4 METODOLOGIA

Já no mecanismo de crescimento anisotrópico de CuNWs, tendo por base o mecanismo mais recente proposto por WILEY et al. [143,144], podemos apontar as seguintes limitações: i) Os autores não explicam como uma espécie carregada, como o  $\text{Cl}^-$ , poderia se mover da água, passando por uma região hidrofóbica compacta de monocamada de HDA e alcançar a interface HDA/Cu ;ii) Os autores não descrevem a estrutura resultante do rompimento da monocamada de HDA em Cu(111); e iii) Os autores não descrevem como o complexo das espécies de cobre em solução alcançam a superfície de cobre onde sofrem redução.

Nós escolhemos três diferentes conjuntos de configuração iniciais para as simulações de MD:

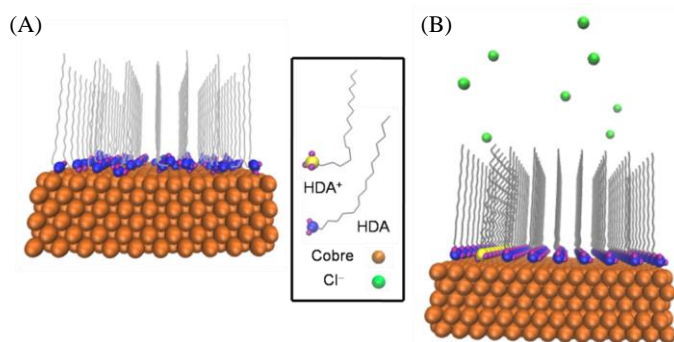
i) Na intenção de explorar a dependência da estrutura de HDA com relação a densidade de surfactantes, escolhemos dois valores de densidade de empacotamento próximos a  $0,25 \text{ nm}^2$  de área por grupo polar, pois é o valor reportado experimentalmente para a monocamada de HDA [136]. Verificamos também o efeito da densidade de HDA sobre a estrutura de adsorção nas facetas Cu(100) e Cu(111) com configuração iniciais na forma de uma monocamada regular de HDA. Além disso, simulamos condições de baixa densidade de HDA na superfície de Au(100) para verificar o efeito dos parâmetros do metal na estrutura e organização da camada de HDA.

ii) Simulamos o efeito da presença de íons na monocamada de HDA, adicionando 10 íons  $\text{Cl}^-$  e 10 íons  $\text{Na}^+$  nas coordenadas finais da monocamada do sistema (i), para verificar a penetrabilidade dos íons na camada de HDA.

iii) Em sequência, simulamos o efeito da presença de íons  $\text{Cl}^-$  na monocamada adsorvida em Cu(100) e Cu(111), em analogia ao sistema anterior, empregando os mesmos dois valores de densidade de empacotamento, mas com cerca de 10 % dos HDA protonados ( $\text{HDA}^+$ ), similar

a fração protonada que estaria presente em condições de  $\text{pH} \sim 3,4$  na solução crescimento de CuNWs [143]. Uma imagem de cada sistema (i) e (iii) pode ser visto na Figura 2-4.1.

**Figura 2-4.1 - Imagem da configuração inicial de (A) Monocamada de HDA, (B) monocamada de HDA/HDA<sup>+</sup> na superfície de cobre. As moléculas de água são omitidas por clareza.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um resumo das características dos sistemas está na Tabela 2-4.1.

Tabela 2-4.1. Parâmetros dos sistemas simulados.

Monocamada na superfície	Densidade de surfactantes (área por grupo polar)	Num. de átomos de metal	Num.de íons	Num.de moléculas de água	Unidades de HDA	Unidades de HDA <sup>+</sup>	Dimensões da caixa x/y/z (nm)	Espessura da superfície de ouro (nm)
Cu(100)	0,20	1600	0	6588	81	0	4,10/4,10/15,61	1,43
Cu(111)	0,20	1332	0	6875	81	0	4,08/4,08/15,90	1,26
Cu(100)	0,24	1600	0	6588	70	0	4,10/4,10/15,61	1,43
Cu(111)	0,24	1332	0	6875	70	0	4,08/4,08/15,90	1,26
Au(100)	0,24	1600	0	6588	70	0	4,10/4,10/15,61	1,43
Cu(100)	0,20	1600	10 Cl <sup>-</sup> / 10 Na <sup>+</sup>	6568	81	0	4,10/4,10/15,61	1,43
Cu(100)	0,24	1600	7 Cl <sup>-</sup>	6581	63	7	4,10/4,10/15,61	1,43
Cu(111)	0,24	1332	7 Cl <sup>-</sup>	6868	63	7	4,08/4,08/15,90	1,26
Cu(100)	0,20	1600	8 Cl <sup>-</sup>	6580	73	8	4,10/4,10/15,61	1,43
Cu(111)	0,20	1332	8 Cl <sup>-</sup>	6667	73	8	4,08/4,08/15,90	1,26

Em todos os sistemas uma quantidade de moléculas de água SPC foi adicionado no espaço vazio da caixa de simulação para ser o solvente da interface [119]. As densidades de empacotamento das camadas de HDA ou HDA/HDA<sup>+</sup> foram escolhidas de maneira a serem

ligeiramente maiores que o valor calculado por medidas experimentais em superfície metálica ( $0,25 \text{ nm}^2$ ) [136]. A temperatura de simulação, em todos os sistemas, é o valor típico da síntese de CuNWs (363 K). As topologias e parâmetros de HDA,  $\text{HDA}^+$ , superfície de cobre e íons cloreto são compatíveis com o campo de força GROMOS54a7 [124].

Neste trabalho, todas as configurações iniciais dos sistemas em estudo foram submetidas a um procedimento de minimização de energia de 5000 passos com o algoritmo *steepest descent*. Os sistemas foram simulados sobre condições isotérmicas-isobáricas *NPT* e condições periódicas de fronteira foram aplicadas na caixa retangular em todas as direções. Durante as fases de equilíbrio e produção, o algoritmo *leap-frog* foi usado para integrar a equação de movimento de Newton com um tempo de passo de 0,002 ps. Cada simulação tem uma trajetória na superfície é de 100 ns, com exceção ao teste de permeabilidade de íons  $\text{Cl}^-$  que foi de 200 ns. O centro de massa do movimento foi removido a cada 5steps. O termostato de BERENDSEN foi usado para manter o sistema a uma temperatura de 300 K, via um acoplamento independente de temperaturas do soluto e solvente, com tempo constante de 0,4 ps [120]. A pressão foi mantida pelo barostato de PARRINELLO-RAHMAN pela sujeição de um fraco acoplamento de partículas coordenadas e dimensões da caixa em todas as direções para uma pressão de 1,0 bar [121]. O *Anisotropic coordinate scaling* foi usado com um tempo de relaxação de 0,4 ps e uma compressibilidade de  $4,5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , que é apropriado para água. Nenhuma *Bond constraints* foi aplicada durante as simulações. O *Generalized reaction field* foi usado para as interações eletrostáticas e para as interações de VAN DER WAALS foi usado um raio de corte de 1,4 nm. A permissividade (constante dielétrica) utilizada foi 66. As configurações da trajetória foram registradas a cada 1 ps.

Todos os cálculos foram realizados com o programa GROMACS 4.5.5 [123], usando o campo de força GROMOS 54a7 [124] e todas as figuras foram feitas com o programa VMD versão 1.9.1 [125].

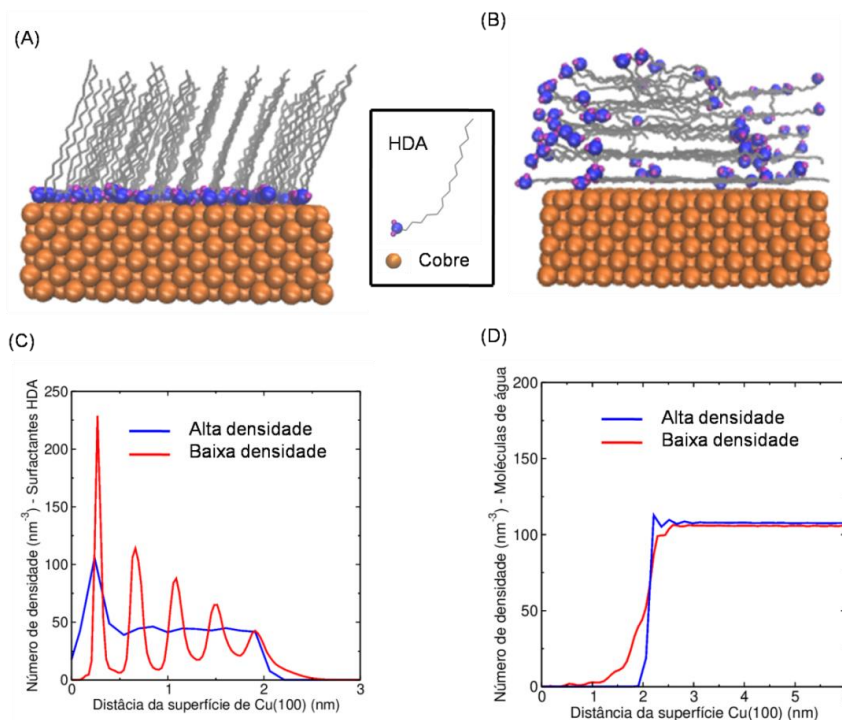
## **2-5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **2-5.1Evolução da Configuração Inicial de Monocamada na Superfície Cu(100) com Duas Diferentes Densidades de HDA**

A configuração inicial de monocamada de densidade relativamente alta em Cu(100) (Figura 2-4.1) estabiliza como monocamada de HDA (Figura 2-5.1A), esta estrutura já foi previamente reportada na literatura [136]. Com a configuração de densidade relativamente baixa, entretanto, estabiliza como camadas empilhadas paralelas a superfície (Figura 2-2-5.1B). Resultado similar aparece nas simulações para a faceta Cu(111) (ver Figura A2), o que mostra que os surfactantes HDA não apresentam um comportamento seletivo entre as facetas Cu(111) e Cu(100), em acordo com os resultados experimentais de WILEY et al. [144]. Na intenção de investigar as propriedades destas estruturas, nós calculamos os perfis de densidade dos átomos de HDA (Figura 2-5.1C) e moléculas de água (Figura 2-5.1D) perpendicular a superfície, para os últimos 10 ns de simulação. No melhor do nosso conhecimento, a estrutura de adsorção de camadas empilhadas de HDA na superfície de metal não foi ainda reportada na literatura, mas é consistente com estudos de adsorção de HDA em nanopartículas de cobre usando *Fourier transform infrared spectra* (FT-IR) [139] e *nuclear magnetic resonance* (NMR) *spectroscopy* [140] que reportam a presença de interação simultânea do grupo polar do surfactante e cadeias apolares com a superfície de cobre. Na sequência dos resultados nós vamos mostrar que as camadas empilhadas são adequadas para explicar importantes aspectos da síntese de CuNWs, mas nós reconhecemos que a confirmação definitiva da existência desta estrutura de adsorção demanda uma prova experimental.

Para elucidar o efeito do parâmetro da superfície sobre a estrutura formada, nós fizemos simulações de DM de HDA, em densidade mais baixa, na superfície de ouro Au(100) e nós encontramos o mesmo padrão de camadas empilhadas, com uma estrutura similar (ver Figura A3), indicando que o padrão de camadas empilhadas é provavelmente causado pela estrutura do surfactante e concentração, mais do que por efeitos da natureza da superfície do metal. Em nossas simulações de DM com surfactante catiônico CTAB, adsorvidos na superfície de ouro, mostram a existência de interações entre as caudas hidrofóbicas com a superfície, interações entre as caudas hidrofóbicas e interações entre os grupos polares catiônicos e os contraíons, resultando no padrão de adsorção de micelas cilíndricas adjacentes (seção anterior). Então, deste modo, nós concluímos que, quando o surfactante é neutro, como o HDA, as principais interações são entre as caudas hidrofóbicas e o nitrogênio com a superfície de metal, gerando uma primeira camada de HDA completamente estendida. As interações entre as caudas hidrofóbicas induzem, por sua vez, um alinhamento similar nas camadas superiores, formando camadas empilhadas estáveis, com picos de densidade bem definidos, como pode ser visto pela medida de densidade de HDA (Figure 2-5.1C).

**Figura 2-5.1 - Visão lateral de simulações de MD para a adsorção de HDA na superfície de cobre Cu(100) com maior densidade de HDA (A) e menor densidade de HDA (B). As moléculas de água são omitidas por claridade. Perfil da densidade de HDA (C) e de moléculas de águas (D) relativas à superfície de cobre.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

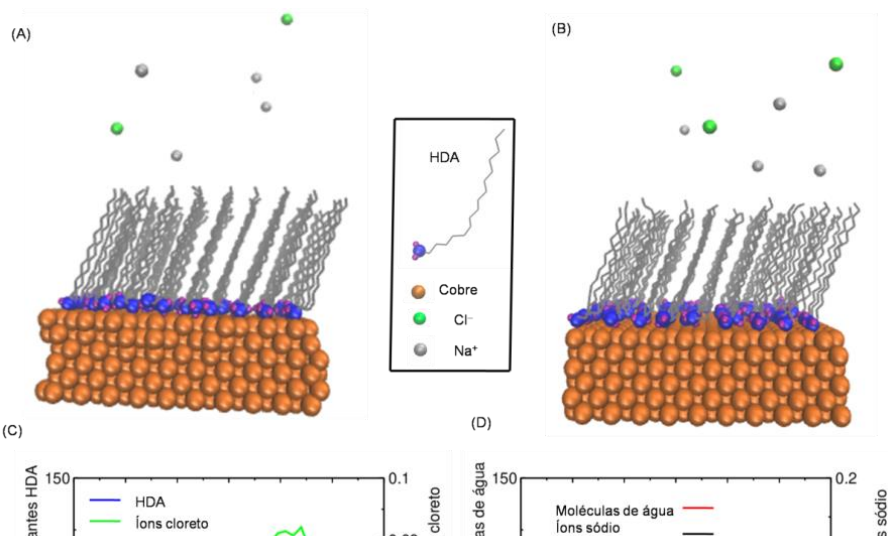
Na monocamada, os surfactantes HDA estão ligeiramente inclinados em relação ao eixo perpendicular a superfície e nós medimos um ângulo de 26°, e este valor está próximo ao valor medido por DE LA LLAVE et al. (30°) [136]. A estrutura de monocamada é estável graças ao elevado grau de empacotamento de HDA e não permite a passagem de moléculas de água através da monocamada (Figura 2-5.1D e Figura A4).

A densidade de moléculas de água, para as camadas empilhadas de HDA, mostram que a permeabilidade de moléculas de água ocorre até a metade da camada de HDA, entre as camadas adjacentes de HDA, mas não alcançam a superfície (Figura 2-5.1D e A4).

## 2-5.2 Evolução da Configuração Inicial da Monocamada de HDA na Superfície de Cu(100) e Íons Cloreto de Sódio na Água

Nós adicionamos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  nas coordenadas finais da simulação que geram a monocamada em Cu(100) (Figura 2-5.2A) e nós geramos a configuração vista em Figura 2-5.2A. Neste sistema nós fizemos uma simulação de 200 ns e a imagem da configuração no final da simulação aparece na Figura 2-5.2B. A medida da densidade dos átomos de HDA e íons  $\text{Cl}^-$  (Figura 2-5.2C), moléculas de água e íons sódio (Figura 2-5.2D) perpendicular a superfície, para os últimos 10 ns de simulação, mostra que os íons  $\text{Cl}^-$  não penetram a monocamada de HDA. Então nós podemos estimar que a passagem de íons  $\text{Cl}^-$  através da monocamada de HDA deve ser um evento muito desfavorável e não é claro se esta estrutura pode ser atravessada por íons  $\text{Cl}^-$ .

**Figura 2-5.2 - Visão lateral das simulações de configuração inicial de monocamada de HDA / $\text{Cl}^-$  / $\text{Na}^+$  (A) e simulação de MD para o sistema de monocamada de HDA/ $\text{Cl}^-$  / $\text{Na}^+$  na superfície de Cu(100) depois de 200 ns (B). As moléculas de água foram omitidas por claridade. Perfil de densidade dos surfactantes HDA e íons cloreto (C) e moléculas de água e íons sódio (D) relativa à superfície de cobre.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

### **2-5.3 Evolução da Configuração Inicial de Bicamada de Cu/HDA/HDA<sup>+</sup> e íons Cloretos nas Superfícies Cu(100) e Cu(111) com Baixa Densidade**

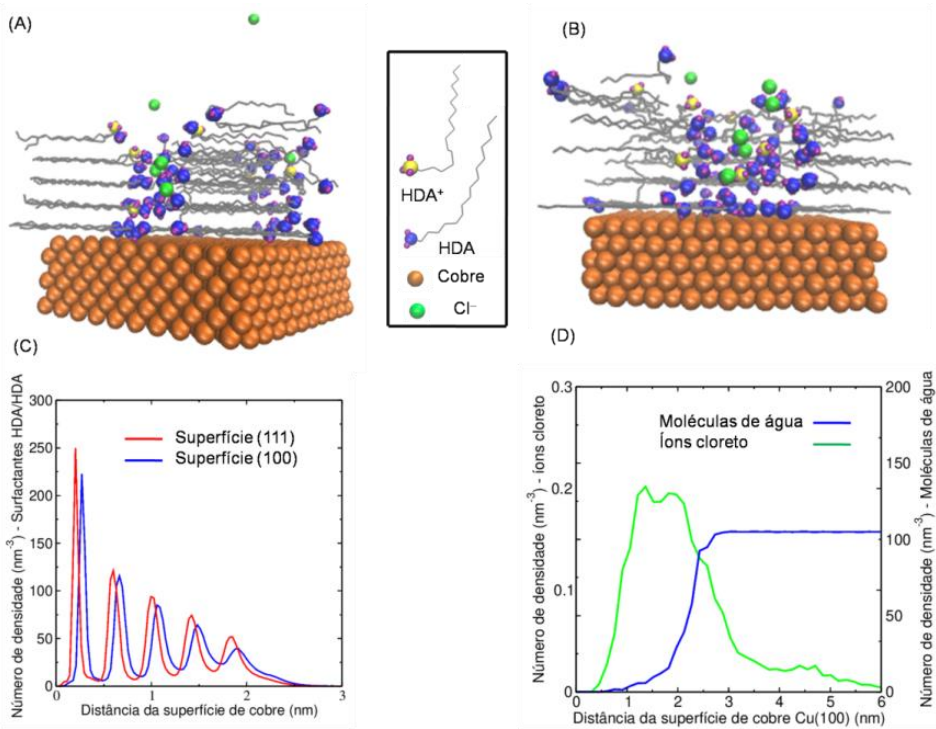
A protonação de surfactantes HDA foi simulada substituindo alguns surfactantes HDA neutros por espécies protonadas, carregadas positivamente (HDA<sup>+</sup>). Entretanto, nestes sistemas, com baixa densidade, nós observamos que a presença de grupos HDA<sup>+</sup> e íons Cl<sup>-</sup> não afeta significativamente a estrutura relativa ao HDA puro, formando também camadas empilhadas paralelas a superfície em ambas as facetas Cu(100) (Figure 2-5.3A) e Cu(111) (Figure 2-5.3B), novamente a camada de HDA não apresenta seletividade entre as facetas.

Os cálculos de densidade dos átomos de HDA (Figure 2-5.3C), moléculas de água e íons Cl<sup>-</sup> perpendicular a superfície (Figura 2-5.3D), para os últimos 10 ns de simulação, destaca a estabilidade das camadas empilhadas de HDA/HDA<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> e a medida de densidade para as moléculas de água em Cu(100) mostram que a permeabilidade das moléculas de água ocorrem



até a metade da espessura da camada e não alcançam a superfície, como ocorre no sistema com HDA puro. Entretanto os íons  $\text{Cl}^-$  podem atravessar o canal, entre as camadas adjacentes (Figura 2-5.3D) e comportamento similar é observado para moléculas de água e íons  $\text{Cl}^-$  na superfície Cu(111) (ver Figura A5).

**Figure 2-5.3 - Visão lateral das simulações de MD para a adsorção de HDA/HDA<sup>+</sup> na superfície de cobre Cu(100) (A) e Cu(111) (B) em baixa densidade. As moléculas de água formam omitidas por claridade. Perfis de densidade de HDA/HDA<sup>+</sup> em ambas as facetas (C) e moléculas de água e íons cloreto na faceta Cu(100) (D) relativa a superfície de cobre.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

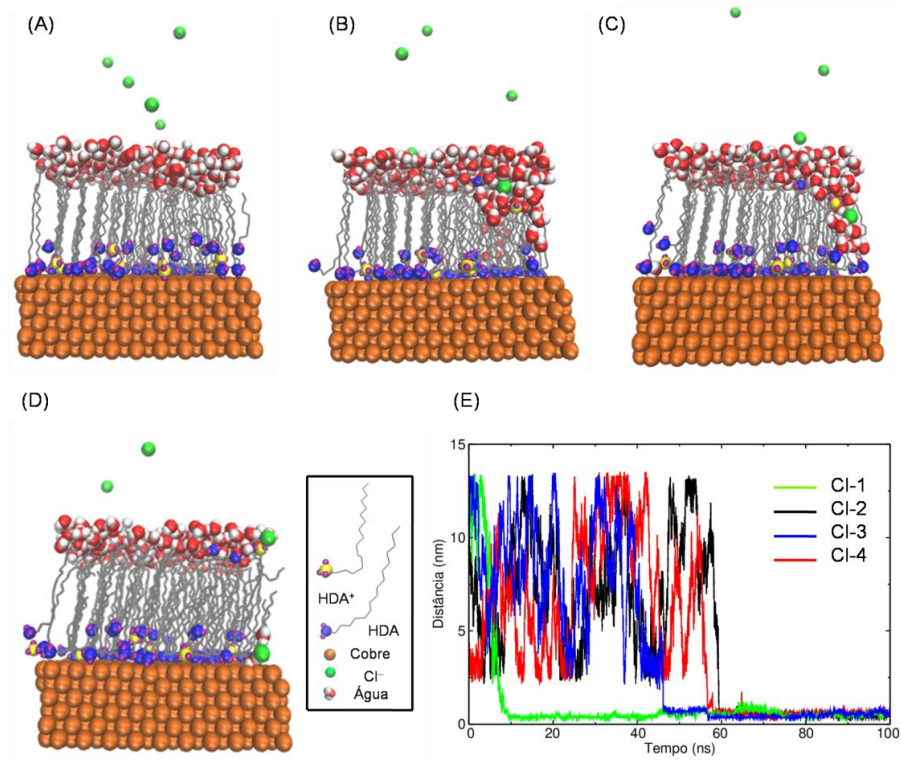
### 2-5.4 Evolução da Configuração Inicial de Bicamada de Cu/HDA/HDA<sup>+</sup> e Íons Cloretos nas Superfícies Cu(100) e Cu(111) com Alta Densidade

Neste sistema, a protonação do HDA, em alta densidade, mostra que a configuração inicial da camada de surfactantes, envolve para uma monocamada com alguns grupos polares em contato com a interface da água em Cu(100) (Figura 2-5.4A). Também interessante é

observado que esta estrutura permite a passagem de íons  $\text{Cl}^-$  da água para a interface surfactante/cobre. Uma sequência de imagens deste evento mostra que os íons  $\text{Cl}^-$  podem ser aproximados da camada, interagindo com o grupo polar positivamente carregado de  $\text{HDA}^+$  (Figura 2-5.4B) e pode acessar o core hidrofóbico da monocamada, junto de algumas moléculas de água (Figura 2-5.4C), e depois os íons  $\text{Cl}^-$  alcançam a superfície de cobre e a maior parte das moléculas de água são expelidas da camada de surfactantes e resta os íons  $\text{Cl}^-$  com 3 moléculas de água (Figura 2-5.4D). Em nosso tempo de simulação, este evento ocorreu 4 vezes e o gráfico de distância mínima desses íons com a superfície de cobre aparece na Figura 5.4E. Resultado similar aparece para a faceta  $\text{Cu}(111)$  com 2 eventos de passagem de íons  $\text{Cl}^-$  (ver Figura A6).

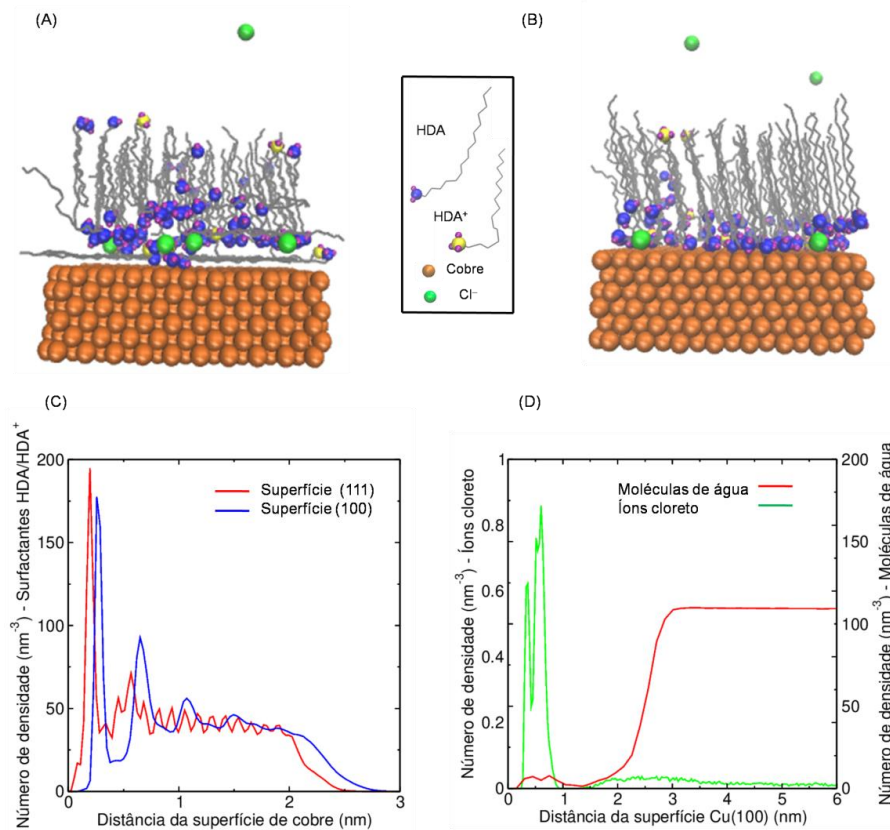
Uma imagem do último frame para a simulação em  $\text{Cu}(100)$  (Figura 2-5.5A) e para a faceta  $\text{Cu}(111)$  (Figura 2-5.5B), e os cálculos de densidade de átomos de  $\text{HDA}/\text{HDA}^+$  (Figura 2-5.6C) e moléculas de água e íons cloreto, perpendicular a superfície  $\text{Cu}(100)$  (Figura 2-5.5D) e para  $\text{Cu}(111)$  (Figura A3), para os últimos 10 ns de simulação, mostra que a camada adsorvida, depois de 100 ns, apresenta a maior parte dos HDA posicionada perpendicular a superfície e alguns HDA com as interações da região hidrofóbica com a superfície. Sabendo que nosso modelo de simulação é incapaz de diferenciar os HDA quimisorvidos dos que estão fisissorvidos. De toda forma, o modelo ajusta-se mais a sistemas próximos a situações de fisissorção. Assim, podemos pensar nas interações da região apolar com a superfície como protótipo do processo de ruptura que deve gerar as camadas empilhadas de  $\text{HDA}/\text{HDA}^+$ , mas em nosso tempo de simulação, nós não podemos ver um processo completo de ruptura, indicando que este deve ser lento, dependente do tempo, como defendido por WILEY et al. [144].

**Figura 2-5.4 - Visão lateral das simulações de MD para a monocamada de  $\text{HDA}/\text{HDA}^+$ , em alta densidade, adsorvida na superfície  $\text{Cu}(100)$  com íons  $\text{Cl}^-$  e moléculas de água (A), íons  $\text{Cl}^-$  e moléculas de água iniciando-se a passagem pela monocamada (B), íons  $\text{Cl}^-$  atravessando a monocamada (C) e íons  $\text{Cl}^-$  alcançando a superfície de cobre  $\text{Cu}(111)$  (D). Nós mostramos apenas as moléculas de água próximas a monocamada, por clareza da representação. Medida de distância mínima entre os íons  $\text{Cl}^-$  que penetram a monocamada e a superfície de cobre (E).**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 2-5.5 - Visão lateral das simulações de MD para a adsorção de HDA/HDA<sup>+</sup> na superfície Cu(100) (A) e Cu(111) (B) em baixa densidade. As moléculas de água foram omitidas por claridade. Perfis de densidade de HDA/HDA<sup>+</sup> em ambas as facetas (C) e moléculas de água e íons cloreto na faceta Cu(100) (D) relativa a superfície de cobre.



Fonte: Elaborada pelo autor.

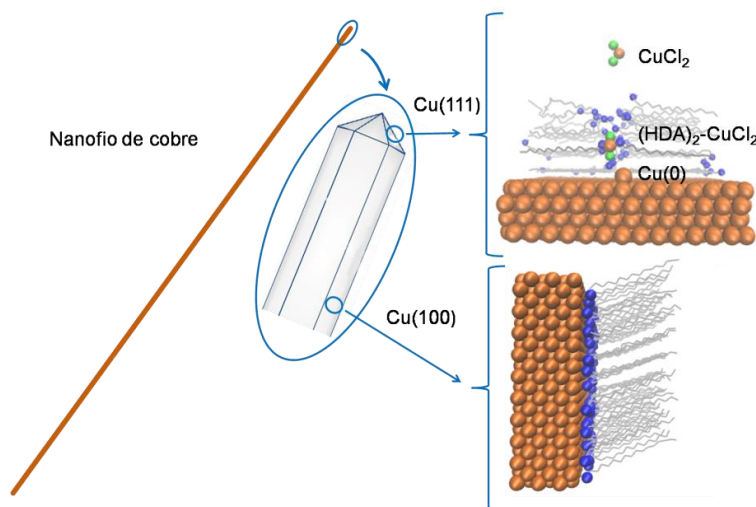
## 2-5.6 Papel das Facetas Cristalográficas no Mecanismo de Formação dos Nanofios de Cobre

Sabendo que a concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , no sistema da Figura 2-5.1A, é maior do que a concentração reportada nas facetas de cobre em que há o rompimento da camada de HDA (60 mM) [144] e na simulação, a monocamada de HDA se mantém estável e não permite a passagem de íons  $\text{Cl}^-$  depois de 200 ns de simulação. Por outro lado, a configuração inicial da monocamada HDA/HDA<sup>+</sup>, em alta densidade, é menos estável e permite a passagem de íons  $\text{Cl}^-$  (ver Figura 2-5.14 e A5). Então, se os íons  $\text{Cl}^-$  penetram a monocamada e rompe nas facetas Cu(111), isto pode gerar camadas empilhadas paralelas a superfície. Por outro lado, verificamos

que a presença de íons  $\text{Cl}^-$  não muda a estrutura de camadas empilhadas de HDA/HDA<sup>+</sup> (Figure 2-5.3), e o principal papel dos íons  $\text{Cl}^-$ , neste estágio, deve ser a participação na formação do complexo  $(\text{HDA})_2\text{-CuCl}_2$ , necessário para a redução de Cu(I) para Cu(0), desde que a espécie  $\text{CuCl}_2$  pode se mover, trocando de par de HDA para outro par de HDA, acima ou abaixo, nas camadas empilhadas e se mover dentro dos canais intramicelares e pode assim alcançar a superfície de cobre para a redução [145].

Considerando nossos resultados, o papel do surfactante HDA no mecanismo de crescimento de CuNWs é consistente com a presença de monocamada de HDA/HDA<sup>+</sup>, de alta densidade, que permite a passagem de íons  $\text{Cl}^-$ , mas não é rompida nas facetas laterais Cu(100), seguindo as idéias de WILEY et al. [144], e nas facetas das pontas Cu(111), a camada de HDA/HDA<sup>+</sup> permite a passagem de íons  $\text{Cl}^-$  e rompe a camada, gerando camadas empilhadas HDA/HDA<sup>+</sup> que permite o fluxo de  $\text{Cl}^-$ , glucose,  $\text{CuCl}_2$  e é um ambiente favorável para a formação do complexo  $(\text{HDA})_2\text{-CuCl}_2$  (Figura 2-5.6).

Figure 2-5.6 - Modelo do mecanismo de crescimento de nanofios de cobre.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença da estrutura de camadas empilhadas e formação do complexo nas pontas é consistente com os dados experimentais de WILEY et al. que mostrou que o uso de surfactantes alquilaminas de cadeias mais longas (12, 14, 16 e 18 carbonos), gera CuNWs mais curtos e uma taxa de redução de Cu(I) mais lenta, mas com diâmetros similares [143]. Então, nós podemos

inferir que com diâmetros similares, deve-se ter áreas de superfícies similares nas facetas das pontas Cu(111) e para surfactantes de menores caudas alquiâminas, é esperado que seja gerado um maior número de regiões polares, e portanto, um maior número de sítios para formar o complexo  $(\text{HDA})_2\text{-CuCl}_2$  e deste modo podemos ter uma maior taxa de redução e consequentemente CuNWs mais longos.

## **2-6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Quanto as simulações voltadas para o mecanismo de crescimento anisotrópico de CuNWs, nós conseguimos adicionar importantes conclusões, como a presença de espécies protonadas ( $\text{HDA}^+$ ) como parte do mecanismo para fazer os íons  $\text{Cl}^-$  atravessar a monocamada, a possível existência do padrão de camadas empilhadas como resultado da disrupção da camada de HDA em Cu(111) e o papel dos  $\text{Cl}^-$  na formação do complexo  $(\text{HDA})_2\text{-CuCl}_2$  para a redução de Cu(I).

A principal perspectiva é a prova experimental da existência de estrutura de camadas empilhadas e logo em seguida vai justificar a investigação mais detalhada de aspectos de mobilidade de  $\text{CuCl}_2$  pelos canais de camadas empilhadas.

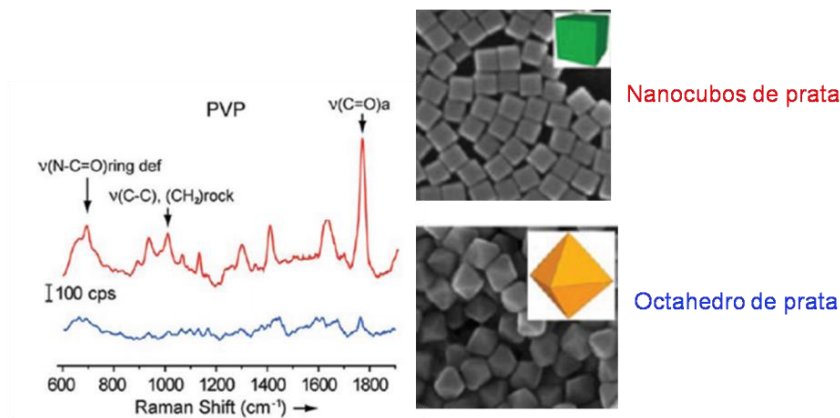
## **CAPÍTULO 3 – Nanocubos e Nanofios de Prata**

### **3-1 Introdução**

O polímero PVP é largamente usado na Síntese por Poliol [146] e sua função ainda é tema de debate, mas lhe é atribuído o papel de proteger as NPs da aglomeração e direcionar o crescimento por ligação face-seletiva ou, segundo outros autores [147,148], apenas proteção estérica [149]. Alguns estudos lançam luz sobre algumas propriedades da estrutura de adsorção da PVP na superfície de AgNPs, como RIOUX et al. que mostrou que PVPs com diferentes massas moleculares apresentam a densidade média de 20 monômeros/nm<sup>2</sup> na superfície dos AgNCs [150].

O modelo mais aceito de interação entre o PVP e superfícies de prata em Sínteses por Poliol baseia-se na adsorção seletiva dos polímeros de PVP através dos grupos carbonila nas facetas Ag(100), o que não ocorre de forma tão significativa nas facetas Ag(111) (Figura 3-3.1) [147,151]. Esta ligação preferencial deve afetar a energia de deposição entre as facetas (100) e (111), explicando o crescimento anisotrópico das AgNPs, gerado NWs. Essas seletividades de interação entre PVP e facetas afetam as energias de superfícies que controlam a evolução das várias estruturas descritas pela construção de WULFF [152].

**Figura 3-3.1 - Espectro de SERS da cobertura de PVP em nanocubos de prata, facetas (100), e octaedros de prata, facetas (111).**



Fonte: Adaptado de [147].

### 3-2 OBJETIVOS

### 3-2.1 Geral

Estudar, por meio de simulações de MD, alguns aspectos relacionados a interação do polímero PVP em um modelo de uma superfície de uma nanopartícula de prata (AgNP). Em todos os casos, mais especificamente, determinar o grau de interação e organização dos polímeros na nanopartícula de prata em crescimento.

### 3-2.2 Específicos

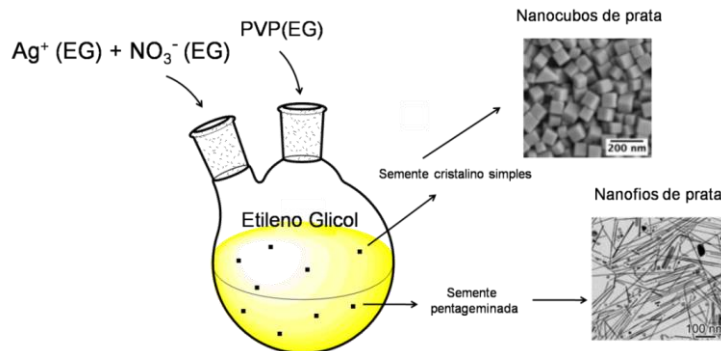
- Avaliar as limitações dos modelos de simulação de MD, apresentados na literatura, para o mecanismo de crescimento de nanopartículas de prata, na Síntese por Poliol;
- Gerar modelos de interface da Síntese por Poliol que seja mais representativo dos dados experimentais;
- Propor novos aspectos do mecanismo de crescimento de AgNPs, na Síntese por Poliol, que seja mais coerente com base nos resultados obtidos nas simulações e dados experimentais relatados na literatura.

### 3-3.1 Protocolo da Síntese de Nanocubos e Nanofios de Prata por Poliol

A Síntese por Poliol é o método mais popular e versátil para a produção de AgNPs, particularmente na forma de fios e cubos (AgNWs e AgNCs, respectivamente), com controle sobre a uniformidade e em alto rendimento. Tipicamente, a Síntese por Poliol de AgNPs envolve a adição de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  em etileno glicol (EG) e de PVP em EG a alta temperatura (160-180 °C). Durante a síntese, sementes decaédricas ou cubo-octahédricas são formadas (dependendo da condição) através na nucleação homogênea, seguido da evolução do crescimento que pode gerar NWs ou NCs ou ainda outras morfologias, dependendo das condições utilizadas de síntese [153-154] (Figura 3-3.2).

**Figura 3-3.2 - Ilustração geral dos componentes da Síntese por Poliol para a preparação de nanofios e nanocubos de prata.**





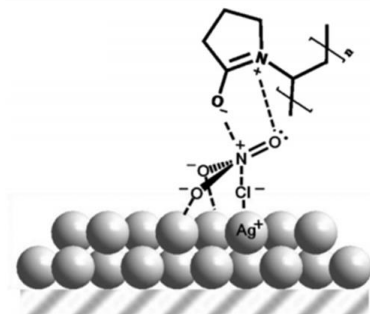
Fonte: Elaborada pelo autor. Com figuras de cubo de [153] e de nanofio de [154].

### 3.2 O Estudo do Mecanismo da Síntese por Poliol

O entendimento do papel do polímero PVP e dos outros componentes na Síntese por Poliol de AgNPs anisotrópicas depende, em grande medida, das condições em que a reação de formação das mesmas ocorre. Por exemplo, XIA et al. mostraram que na síntese controlada de AgNPs com variadas morfologias (i.e. NCs, NRs, NWs e NSs) requer uma proporção PVP/AgNO<sub>3</sub> adequada, além disso, a morfologia é fortemente afetada pela velocidade de adição dos reagentes empregada [155]. Por conta da complexidade da reação, os detalhes de como estas modificações podem afetar a morfologia não são ainda conhecidos, mas é sabido que os íons Ag<sup>+</sup> podem ser reduzidos a Ag(0) ou podem interagir com haletos no meio reacional para formar cristais de AgBr e AgCl que são decompostos durante a reação [156,157].

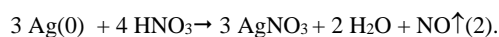
Outros estudos mostram que íons nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) atuam de forma muito ativa no mecanismo da Síntese por Poliol. HWANG et al. mostraram que na síntese de AgNWs o aumento da concentração de íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, p. ex. com a adição de KNO<sub>3</sub>, a taxa de redução de Ag<sup>+</sup> aumenta. Também mostraram que a substituição de AgNO<sub>3</sub>, como fonte de prata, por Ag(CIO<sub>4</sub><sup>-</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) gera AgNPs irregulares, sem a formação de AgNWs ou AgNCs [158]. Os autores explicam estes resultados defendendo que o íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup> interage com os cloretos adsorvidos na superfície e promove a complexação do PVP com a superfície de Ag (Figura 3-3.3).

**Figura 3-3.3 - Esquema proposto para o papel do nitrato interagindo na superfície de uma nanopartícula de prata com os íons cloreto e o PVP.**



Fonte: Retirado de [158].

Um resultado muito importante foi reportado por WHITCOMB et al. [159], em que verificaram que na síntese de AgNWs, a maior parte dos íons  $\text{NO}_3^-$  é convertida em óxido nítrico (NO), pois íons  $\text{NO}_3^-$  em contato com aglomerados de átomos de prata observa-se a seguinte reação:



Os autores mostraram também dados que estabelecem uma relação entre a presença de NO no meio reacional e a taxa de redução das espécies Ag(I), mas admitem não ter uma explicação sobre os detalhes moleculares de como o processo ocorre.

FICHTHORN et al. usaram simulações de MD para descrever várias propriedades da interface Ag/PVP/EG, com um sistema que é uma simplificação do sistema real, mostrando adsorções de PVP de tamanho de 5, 10 e 20 oligômeros sobre superfícies de Ag na forma de uma monocamada. Os autores usaram este modelo para cálculos de barreira de energia para a passagem de íons  $\text{Ag}^+$  até as facetas, para calcular a energia de superfície das facetas Ag(100) e Ag(111) e estimar o efeito do comprimento da cadeia de PVP na construção de WULFF [152] para diferentes AgNPs, definindo as tendências cinéticas e termodinâmicas de formação de formação do nanocristal na Síntese por Poliol [160,161].

### 3-4 METODOLOGIA

Como as únicas simulações de MD encontradas na literatura que descrevem a interface da Síntese por Poliol são baseadas nos trabalhos de FICHTHORN et al. [160,161], podemos ver que estes trabalhos apresentam as seguintes limitações: i) Os autores usam modelos de PVP com tamanhos relativos a 5, 10 e 20 monômeros de vinilpirrolidona, ao mesmo tempo que XIA

et al. mostraram que na Síntese por Poliol, o protocolo não funciona com monômeros pequenos e nem mesmo com PVP de tamanho relativo a 90 monômeros; ii) A densidade de PVP no modelo dos autores é muito pequena (uma monocamada) em relação as medidas experimentais recentes de RIOUX et al. [150] mostraram que a densidade de PVP na superfície de um AgNC é de 20 monômeros/nm<sup>2</sup>, mesmo com PVP de diferentes tamanhos, e isto é uma densidade várias vezes maior que a usada no modelo dos autores; iii) Os autores não informam a procedência e detalhes de parametrização do modelo de EG usado nas simulações; e iv) na literatura, o modo de ligação da estrutura de PVP e as facetas cristalográficas (100) e (111) é bem definido experimentalmente, mas isto não aparece nos modelos dos autores. Portanto, acreditamos que estas limitações podem não revelar aspectos fundamentais da dinâmica da interface da nanopartícula em crescimento na Síntese por Poliol, como será comprovado mais à frente.

Com isso, criamos um sistema com a adsorção de PVP de tamanho real (ca. 500 monômeros) e adsorvemos na superfície de Ag(100) com densidade real reportada na literatura (20 monômeros/nm<sup>2</sup>) e em interface com moléculas etileno glicol, parametrizada para expressar as propriedades de densidade e entalpia de vaporização em 443 K (Apêndice D), temperatura comumente adotada na Síntese por Poliol. Dessa forma, podemos estudar a estrutura modelo de interface com características mais semelhantes ao sistema encontrado experimentalmente e verificar as propriedades da interface Ag/PVP/EG e as interações de PVP/EG com os íons Ag<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> solvatados em EG, assim como o efeito do NO nas cadeias de PVP.

Para simular a interface de crescimento de uma AgNP em condições de Síntese por Poliol, criamos 4 sistemas diferentes:

i) Considerando a importância da interação PVP-EG, simulamos uma cadeia de PVP55 (ca. 500 monômeros) em solução de EG em 443 K em três réplicas.

ii) Na sequência, investigamos o comportamento de 3 cadeias de PVP55 na superfície planar Ag(100) (5696 átomos e espessura de 1,43 nm), com uma densidade que é equivalente ao valor de densidade experimental (20 monômeros/nm<sup>2</sup>) [118] na presença do solvente EG em três réplicas de simulação.

iii) Para verificar o efeito das espécies iônicas predominantes na solução em Síntese por Poliol foram adicionados no sistema (i), depois de 1000 ns de simulação, íons Ag<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na estrutura do PVP em meio de EG. O número de íons adicionados é igual à necessária para atingir uma concentração de AgNO<sub>3</sub> igual a 2,5 M, comumente encontrada na síntese de nanocubos de prata [155].

iv) Para verificar o efeito do gás NO, gerado pela degradação do  $\text{NO}_3^-$ , foram adicionadas moléculas de NO na estrutura de PVP55 em EG sobre a condição resultante do sistema (i), depois de 1000 ns de simulação, em três réplicas. O número de moléculas de NO adicionadas foi a mesma para manter a mesma concentração de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  do sistema (i) anterior, compatível com o alto grau de degradação de ânions  $\text{NO}_3^-$  na Síntese por Poliol. Um resumo dos sistemas está na Tabela 3-4.1. Uma imagem da configuração inicial do sistema (i) pode ser vista na Figura 3-4.1A e uma imagem do sistema (ii) na Figura 3-4.1B.

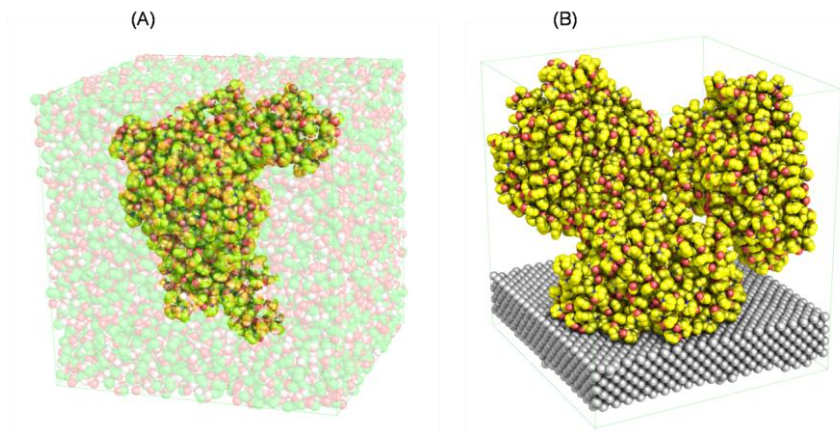
**Tabela 3-4.1. Parâmetros dos sistemas simulados.**

Tipo de sistema	Nº de íons $\text{Ag}^+$ e $\text{NO}_3^-$	Nº de moléculas de NO	Nº de moléculas de EG	Tempo de simulação (ns)	Dimensões da caixa x/y/z (nm)
1PVP55 em EG	0	0	6089	1000	9,22/9,22/8,51
1PVP55 em EG e íons	100 e 100	0	6089	1500	9,31/9,31/8,59
1PVP55 em EG e NO	0	100	6089	1000	9,26/9,26/ 8,55
3PVP55 em $\text{Ag}(100)$ e EG	0	0	4799	1550	9,19/9,19/10,50

As coordenadas e parâmetros do PVP são as mesmas do artigo do KYRYCHENKO et al. e já foram usadas para descrever a interação PVP-AgNP [162], os parâmetros de  $\text{NO}_3^-$  [163],  $\text{Ag}^+$  [164] e NO [165] também são compatíveis com o GROMOS56a3 [164].

**Figura 3-4.1 - (A) Imagem da configuração inicial da conformação do PVP55 (carbonos coloridos com amarelo, oxigênios em vermelho e hidrogênios em branco) imerso em uma caixa contendo EG puro**

(carbonos em esferas verdes e transparentes).(B) Imagem da conformação inicial de três cadeias de PVP55 na superfície de prata (colorida em cor prata). As moléculas de EG foram removidas por claridade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os sistemas foram preenchidos com o modelo de EG que foi parametrizado para gerar as propriedades de densidade e entalpia de vaporização na temperatura adotada nos sistemas (447 K) que é comumente empregada na Síntese por Poliol. Todas as configurações iniciais dos sistemas em estudo foram submetidas a um procedimento de minimização de energia de 5000 passos com o algoritmo *steepest descent*. Os sistemas foram simulados sobre condições isotérmicas-isobáricas (*NPT*) e condições periódicas de fronteira foram aplicadas na caixa retangular em todas as direções. Durante as fases de equilíbrio e produção, o algoritmo *leap-frog* foi usado para integrar a equação de movimento de Newton com um tempo de passo de 0,002 ps. O centro de massa do movimento foi removido a cada 5 *steps*. O termostato de BERENDSEN foi usado para manter o sistema a uma temperatura de 447 K, via um acoplamento independente de temperaturas do soluto e solvente, com tempo constante de 0,4 ps. A pressão foi mantida pelo barostato de PARRINELLO-RAHMAN pela sujeição de um fraco acoplamento de partículas coordenadas e dimensões da caixa em todas as direções para uma pressão de 1,0 bar [121]. LINCS [166] foi usado para gerar *Bond constraints* durante as simulações, e PME [167] foi usado para os cálculos de interações eletrostáticas, usando um raio de corte de 1,4 nm e as configurações foram salvas a cada 1 ps.

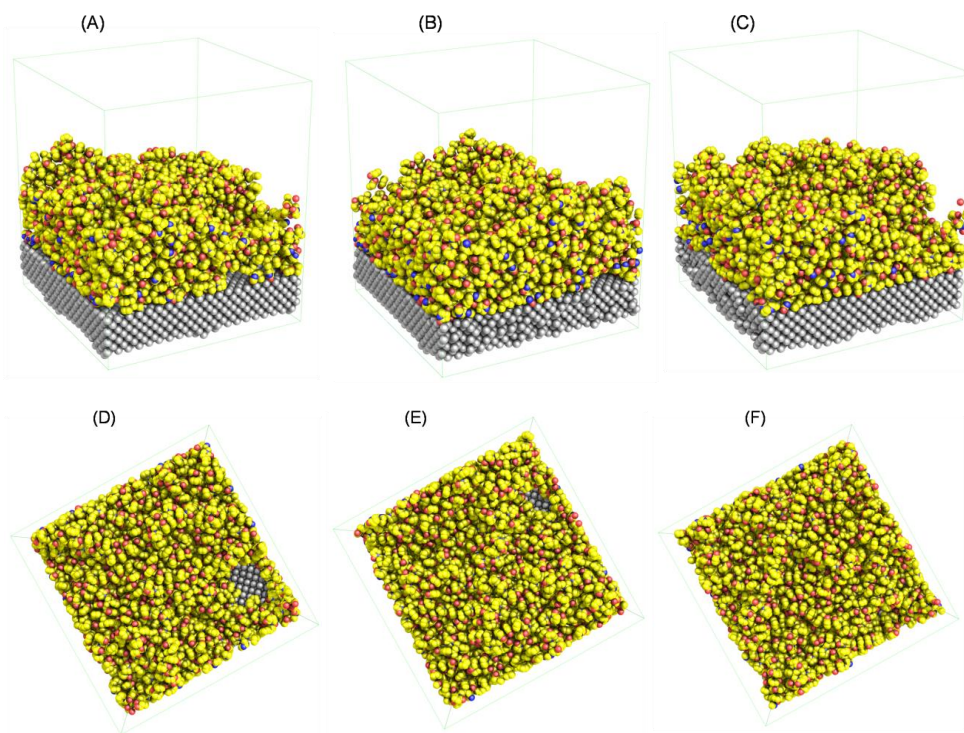
Todos os cálculos foram realizados com o programa GROMACS 2018.3 [123] e todas as figuras foram feitas com o programa Pymol [168].

### 3-5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3-5.1 Adsorção de 3 Cadeia de PVP55 em uma Superfície de Ag(100)

A simulação da interface Ag/PVP/EG evolui para a adsorção e compactação contínua do polímero sobre a superfície de Ag(100) até a configuração final mostrada na Figura 3-5.1 e a evolução dos perfis de densidade do PVP55 e do EG podem ser vista nos gráficos da Figura 3-5.2.

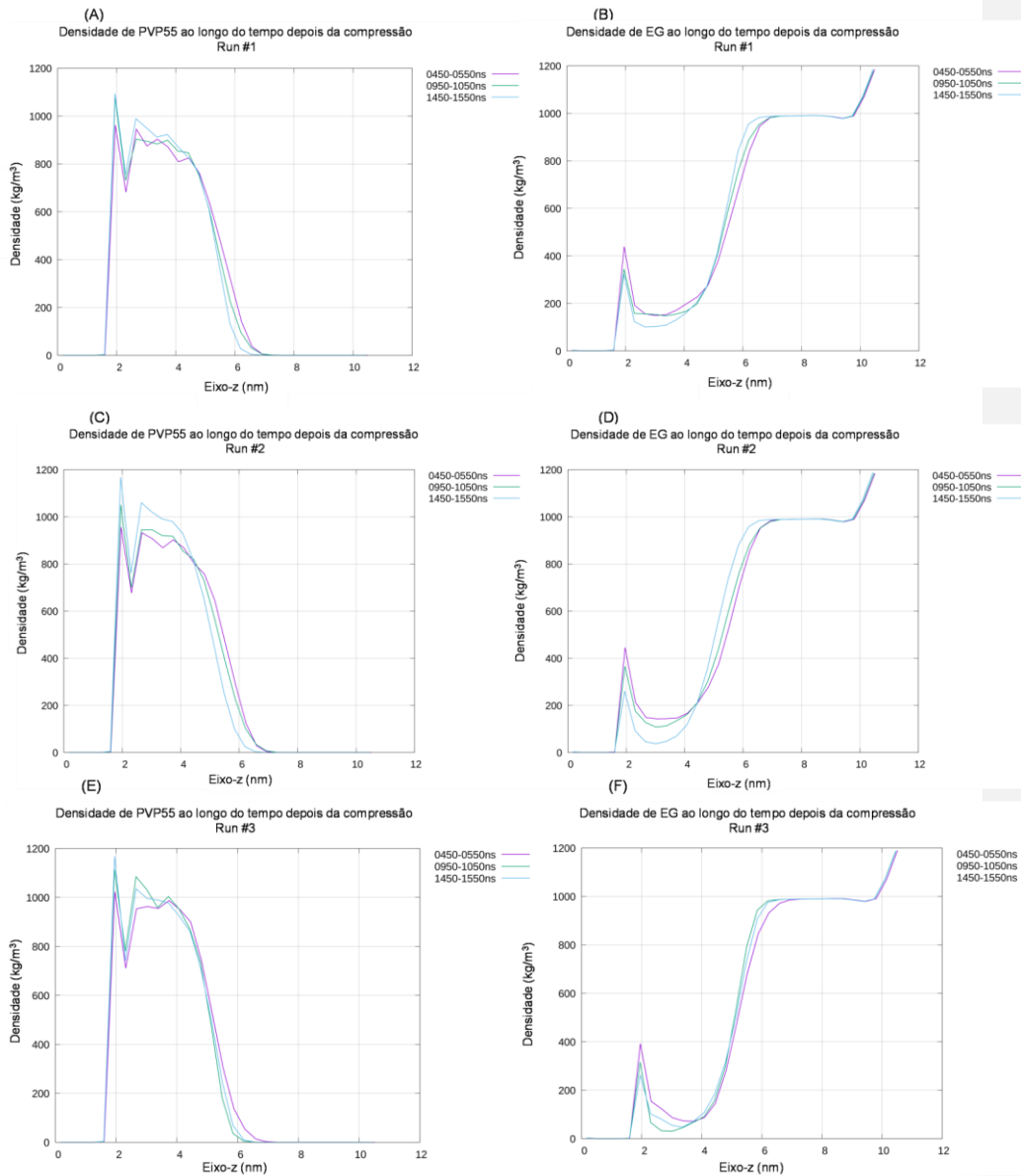
**Figure 3-5.1 - Conformação final (1 550ns) de três réplicas de simulação depois da compressão. Painéis (A), (B) e (C) correspondem aos runs #1, #2 e #3, respectivamente. Painéis (D), (E) e (F) correspondem a conformação final obtida nos mesmos runs, mas com uma rotação em torno do eixo X para visualizar o PVP de cima. As moléculas de EG foram omitidas por clareza.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figure 3-5.2 - Perfil de densidade do PVP55 e do EG ao longo do eixo z durante a simulação, posterior ao processo de compressão. Painéis (A) e (B) correspondem ao *run* #1, painéis (C) e (D) correspondem aos *run***

#2 e painéis (E) e(F) correspondem ao *run* #3. Os painéis da esquerda correspondem ao PVP55, enquanto os painéis da direita correspondem ao EG. As superfícies de prata começam em  $Z=0$ .

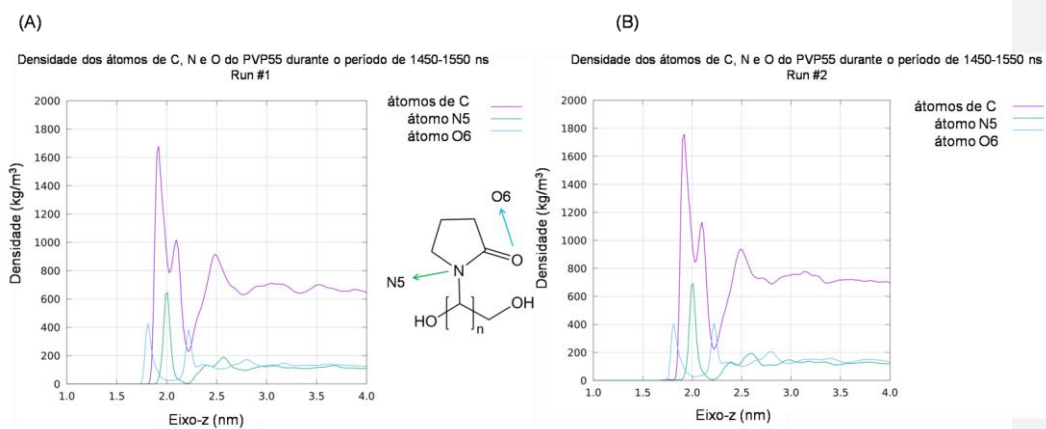


Fonte: Elaborada pelo autor.

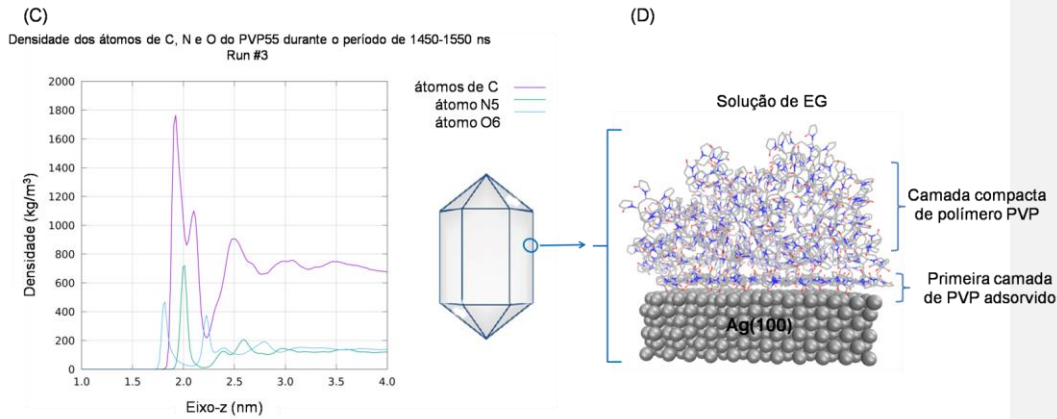
Durante o tempo de simulação, os perfis de densidade da camada de PVP55 e EG mudam, aumentando-se e diminuindo-se a densidade do PVP55 e EG, respectivamente, próximo a superfície de prata. Contudo, mesmo após 1550 ns ainda há moléculas de EG em contato com a superfície de prata. Neste estágio não é possível dizer o que vai acontecer em seguida, mas acreditamos que o sistema vai manter a tendência de aproximação do PVP55 deslocando mais moléculas de EG, mas a simulação em maiores escalas de tempo está fora do estado de arte dos recursos computacionais da atualidade.

Podemos ver na Figura 3-5.3 que a camada de PVP55 apresenta um padrão ordenado de interações com a superfície de prata, mostrando as cadeias de polímero quase estendida sobre a superfície, interagindo com a superfície através dos átomos de oxigênio do grupo carbonil. Esta observação está em acordo com os resultados experimentais de interação do PVP-Ag(100) [147,151].

**Figure 3-5.3 - Perfil de densidade dos átomos de carbono (C), nitrogênio (N5) oxigênio (O6) dos átomos do PVP55 adsorvido na superfície Ag(100) para Run #1 (A), Run #2 (B) e Run #3 (C). Visão lateral da camada de PVP55 destacando as estruturas de polímeros na camada adsorvida (D).**





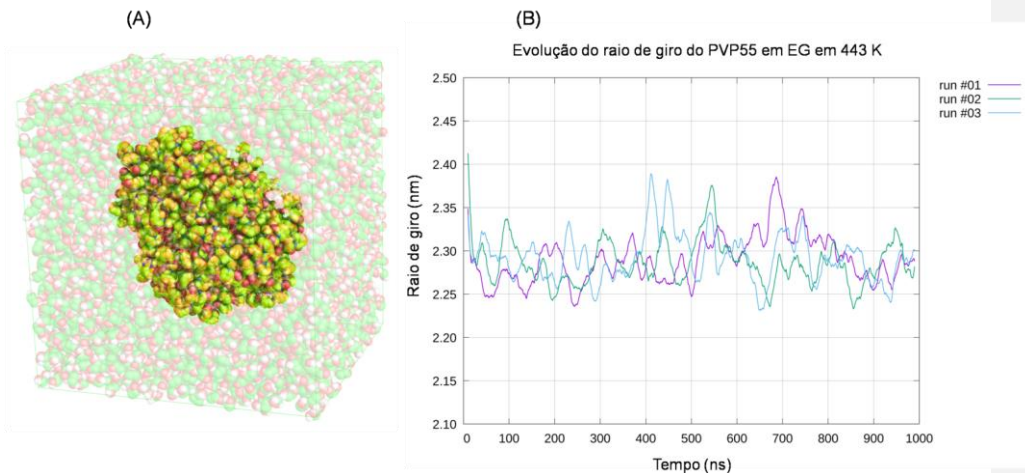


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3-5.2 Interação do PVP na Solução de Etileno Glicol a 443 K

O sistema de uma única cadeia de PVP em solução de EG gera uma estrutura compacta de PVP como pode ser visto na Figura 3-5.4A e pela medida do raio de giro mostrado na Figura 3-5.4B.

**Figure 3-5.4 - (A) Imagem da conformação de PVP (carbonos em amarelo) imersos em uma caixa contendo moléculas de EG atuando como solvente (carbonos como esferas verdes transparentes). Esta conformação foi obtida da réplica1 depois de 1 000 ns de simulação. Evolução temporal do raio de giro do PVP55 em EG. Resultados para as três simulações independentes estão apresentadas em (B).**

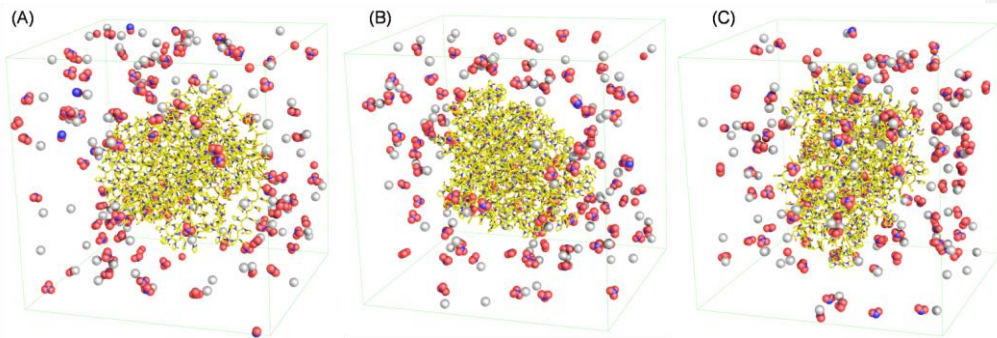


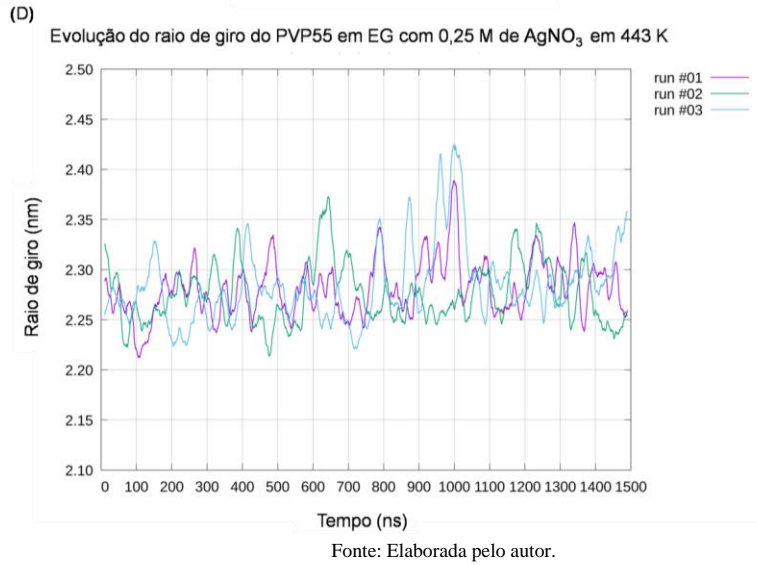
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3-5.3 Efeito da Presença de Íons de Prata e Nitrato e Moléculas de Óxido Nítrico na Cadeia de PVP55 em Solução de Etileno Glicol

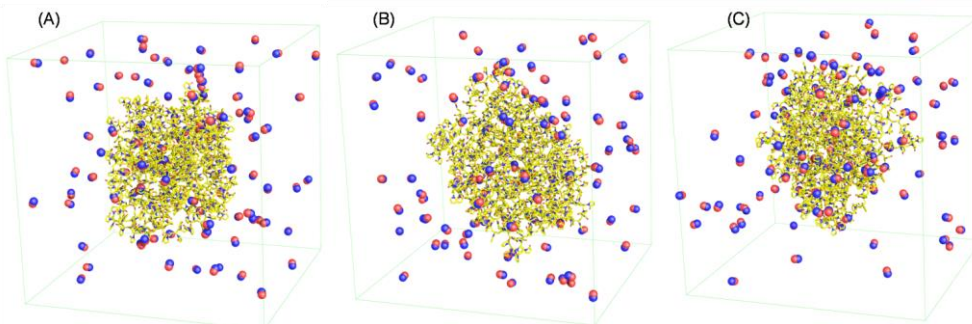
O sistema anterior apresenta uma única cadeia de PVP em solução de EG. Quando ocorre a com a adição de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  para ver a interação com as cadeias de PVP, a configuração final resultante, está ilustrada nas Figuras 3-5.2A, B e C e gráficos de raio de giro dos três sistemas (Figura 3-5.2D). Já os mesmos sistemas com a adição de NO tem suas configurações finais nas Figuras 3-5.5A, B e C e gráficos de raio de giro na Figura 3-5.5D.

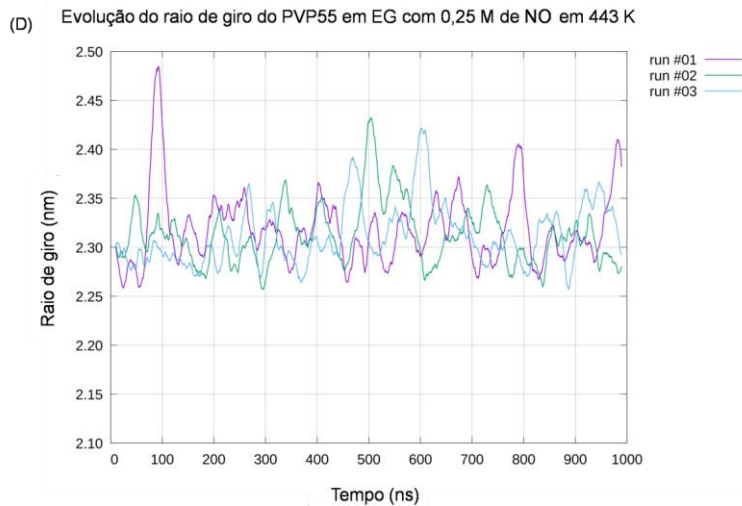
**Figure 3-5.5 - Conformação final (1 500 ns) das três réplicas de simulação de PVP55 em EG com 0,25 M  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ . Painéis (A), (B) e (C) correspondem aos runs #1, #2 e #3, respectivamente. O PVP55 é representado usando *sticks* e os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  são representados como esferas. As moléculas de EG são omitidas por clareza. Evolução temporal do raio de giro do PVP55 em EG com 0,25 M  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ . Resultados para as três simulações independentes são apresentadas em (D).**





**Figure 3-5.6 - Conformação final (1000 ns) das três replica de PVP55 em EG com 0,25 M NO.** Painéis (A), (B) e (C) correspondem aos runs #1, #2 e #3, respectivamente. O PVP55 está representado usando *sticks* e as moléculas de NO são representadas usando esferas. As moléculas de EG são omitidas por clareza. Resultados para as três simulações independentes são apresentados em (D).





Fonte: Elaborada pelo autor.

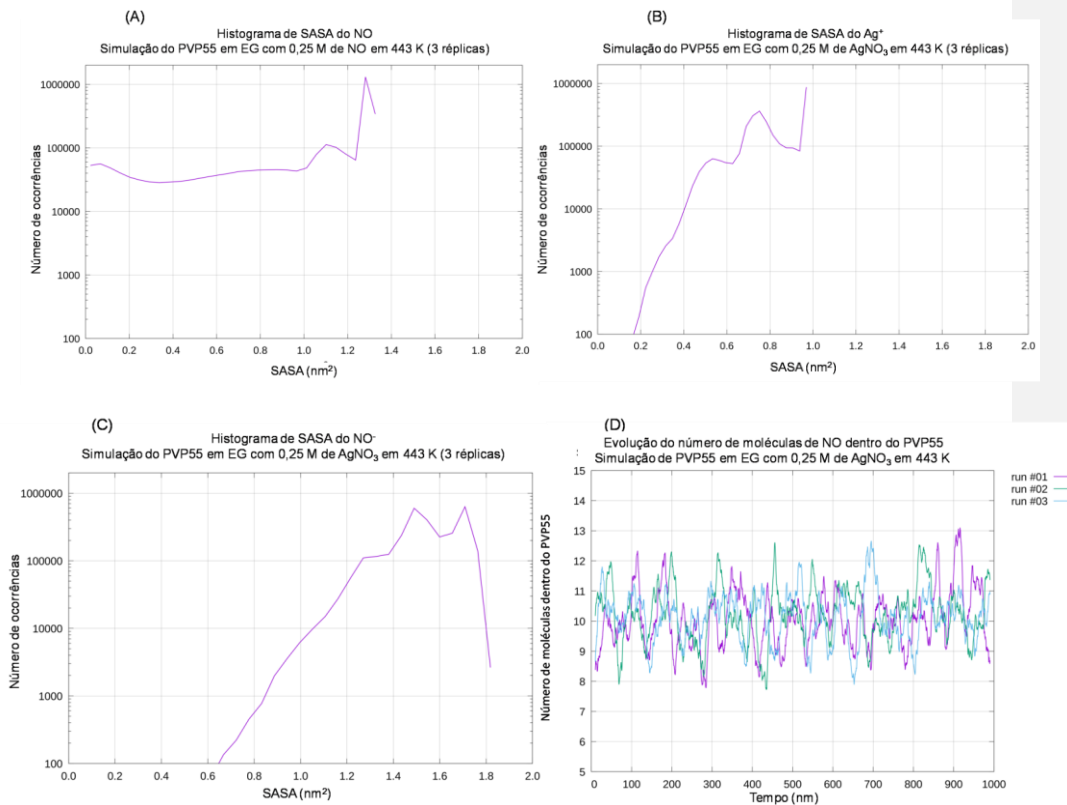
Com um erro de intervalo estrito de 95%, todos os valores podem ser considerados diferentes, pois os intervalos não são sobreponíveis. A adição de NO claramente expande o polímero. Por outro lado, a adição de íons  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$  parece contrair o polímero, mesmo em relação a situação do EG puro (Tabela 3-5.1). As interações de PVP com NO já foi reportada antes na literatura, em um contexto muito diferente da Síntese por Poliol, que é a absorção e liberação de NO por compósitos de PVA/PVP em solução aquosa [169].

O aumento do raio de giro do PVP quando o NO está presente nos propõe a procurar se as moléculas entram no polímero. Para isto nós calculamos a superfície acessível para cada molécula de NO do sistema e dos íons  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ . Isto significa que as moléculas de EG não interferem nos cálculos de superfície acessível.

**Tabela 3-5.2. Média do raio de giro do PVP obtido nos últimos 500 ns de simulação. Os valores correspondem a média das três simulações e o erro é expresso em desvio padrão.**

Raio de giro (nm)	PVP em EG puro em 443K	PVP em EG puro com 0,25 M de NO em 443K	PVP em EG puro com 0,25 M de $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ em 443K
Run #1	2,303	2,318	2,288
Run #2	2,288	2,314	2,280
Run #3	2,288	2,320	2,297
Média	2,293 ± 0,008	2,318 ± 0,003	2,289 ± 0,008

**Figure 3-5.7. Histogramas dos valores de superfícies acessíveis de (A) NO, (B) Ag<sup>+</sup> e (C) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na simulação de PVP55 em EG nas concentrações de 0,25 M em 443K. Os resultados das três réplicas foram usados para construir o histograma. (D) evolução temporal da simulação do N<sup>o</sup> de moléculas de NO dentro do PVP55 em EG na concentração de 0,25 M NO. Um valor mínimo de área acessível de 0,33 nm<sup>2</sup> foi usado para definir que a molécula de NO está dentro do polímero.**



Os valores de superfície acessível do NO (Figura 3-5.7A) são distribuídos sobre um largo intervalo, variando desde moléculas completamente solvatadas (pico de 1,3 nm<sup>2</sup>), parcialmente solvatados (pico de 1,1 nm<sup>2</sup>), um intervalo de população menos bem definida (pico em torno de 0,8 nm<sup>2</sup>) e finalmente uma população desolvatada (pico em torno de 0,05 nm<sup>2</sup>). Na intenção de definir quais moléculas de NO está inserido nas camadas de PVP e quais não estão. Nós decidimos usar a região de inflexão entre os dois últimos picos, que é aproximadamente 0,33 nm<sup>2</sup>. Esta escolha foi motivada por inspeção visual. Em contraste, a

distribuição de superfície acessível para os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  nas simulações de PVP55 em EG com  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$  mostra uma tendência completamente diferente, como observada nas Figuras 3-2B e 5-2C.

Estes dados mostram que nestas simulações, não existe a tendência para as espécies iônicas serem inseridas, estando a maior parte em solução de EG, algumas vezes formando pares iônicos. A evolução percentual de moléculas de NO inserido ao longo do tempo pode ser observada na Figura 3-5.3D para as três simulações individuais.

Da Figura 3-5.7D nós podemos ver que as moléculas de NO entram imediatamente no PVP55 e o número permanece mais ou menos constante ao longo do tempo de simulação. Entretanto, por inspeção visual nós podemos ver que as moléculas dentro do polímero não são as mesmas, mudando freqüentemente com as da solução. As estatísticas do Número de moléculas dentro do PVP55 são apresentadas na Tabela 3-5.2.

**Tabela 3-5.2. Número médio de NO dentro (definida com uma superfície acessível de  $0,33 \text{ nm}^2$ ) do PVP55 obtido para os últimos 500 ns de simulação. Os valores correspondem a média das medias obtidas nas três simulações e o erro é expresso como desvio padrão.**

Nº de moléculas de NO dentro	PVP55 em EG puro com 0,25M de NO em 443K
Run #1	10,2
Run #2	10,4
Run #3	10,1
Média	$10,2 \pm 0,1$

Então, aparentemente, o número máximo de moléculas de NO que uma cadeia de PVPP55 pode reter nestas condições é por volta de 10 moléculas, de um total de 100 moléculas da solução.

### 3-5.4 Perspectivas no Mecanismo de Crescimento de Nanopartículas de Prata na Síntese por Poliol

De acordo com simulação com 3 PVP55 na superfície de  $\text{Ag}(100)$  (Figura 3-5.2 e 3-5.3) ocorre a compactação da camada adsorvida em  $\text{Ag}(100)$  e nas as simulações em 1 PVP55 em EG, há a compactação do polímero em EG, e esta configuração não permite a adsorção de íons  $\text{Ag}(I)$ , como mostra o gráfico da Figura 3-5.2B em que o íons  $\text{Ag}^+$  não adentram nas camadas do polímero. Deste modo, a compactação é um fator que deve ser considerado como inibidor

do crescimento das AgNP, na Síntese por Poliol, pois os íons  $\text{Ag}^+$  precisam passar pela camada de PVP55.

Uma vez que a presença de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  não aumenta o raio de giro em relação ao PVP em EG (Figura 3-5.2), isto sugere que a expansão do estado compacto da camada de PVP na superfície da AgNP pode não ser gerada pela presença destes íons. Na intenção entender a expansão da camada de PVP deve-se considerar outros fatores que deve estimular a formação do estado expandido.

Como a presença de moléculas de NO aumenta o raio de giro relativo ao PVP em EG puro (Figura 3-5.2). Isto sugere que o estado expandido do PVP na superfície da AgNP pode ser obtido quando o PVP absorve NO. Esta hipótese está de acordo com a relação entre a taxa de liberação de NO e a taxa de redução de Ag(I) observado por WHITCOMB et al. [159]. E isto está de acordo com os dados experimentais que relacionam a necessidade de íons  $\text{NO}_3^-$  como ânions para a síntese de AgNP e a verificação de que o excesso de íons  $\text{NO}_3^-$  pode aumentar a taxa de redução de Ag(I), como reportado por HUANG et al. [139]. Podemos interpretar que os íons  $\text{NO}_3^-$  são necessários como precursor do NO para que a camada de PVP atingir o estado expandido, enquanto que os outros ânions não são precursores do NO e a presença de íons  $\text{NO}_3^-$  em quantidade adicional pode aumentar a geração de NO e aumentar a permeabilidade da camada de PVP e deste modo aumentar a taxa de redução de Ag(I). Esta hipótese funciona para explicar um conjunto de dados, mas pode ser refutada com os resultados de ZHANG et al. que mostraram que nanocubos de Ag de 30 a 70 nm de aresta podem ser obtidos usando  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  como precursor em a presença de  $\text{NO}_3^-$  ou adição de NO no meio reacional [170]. Portanto reconhecemos que o problema de passagens das espécies iônicas para os sítios de redução na Síntese por Poliol é um problema que demanda mais estudos.

### 3-6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Finalmente nas simulações de Síntese por Poliol, mostramos que a criação de um modelo mais coerente com os dados experimentais mostra pela primeira vez que a camada apresenta uma estrutura com um bolsão de EG entre a primeira camada de PVP em contato com a superfície de Ag(100) e as camadas superiores. Também destacável é a tendência de compactação da camada de PVP que trás a tona o problema de permeabilidade da camada de PVP adsorvido na superfície da AgNP. Mostramos que o óxido nítrico, resultante da degradação do nitrato, interage mais com o PVP e o faz expandir ligeiramente, diferente dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Ag}^+$  que mantém a estrutura compacta do polímero. Concluimos que o entendimento do

mecanismo de Síntese por Poliol demanda entender o problema da compactação da camada de PVP, mas ainda requer mais dado experimental, da interação de NO com a camada de PVP em diferentes condições, para a elucidação do mecanismo.



## **CONCLUSÃO GERAL**

Além disso, a área de síntese coloidal de nanopartículas metálicas vai muito além dos temas e tipos metálicos abordados nesta tese e a aplicação de técnica de MD é por si inovadora. Portanto, existem muitos fenômenos que podem ser melhor entendidos após ser abordados com simulação de DM e seguramente, este será tema foco de estudos futuros, para estabelecer uma ponte de simulação, ligando os dados experimentais de síntese de nanopartículas metálicas com o entendimento do mecanismo de formação da nanopartícula. Entre as várias direções de refinamento de modelo a ser implementado, podemos citar a adição de efeitos de polarização recentemente desenvolvidos para a superfície de ouro e que deverá ser estendida para outros metais.

## REFERÊNCIAS

- [1] XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics ? **Angew. Chem., Int. Ed.** 48, 60-103, 2009.
- [2] XIA, Y.; GILROY, K. G.; PENG, H.-C.; XIA, X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. **Angew. Chem. Int. Ed.** 55, 2-38, 2016.
- [3] TAO, A. R.; HABAS, S.; YANG, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. **Small** 4, 3, 310-325, 2008.
- [4] CHANG, S.; LEE, C.; WANG, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. **J. Phys. Chem. B**, 101, 6661-6664, 1997.
- [5] KIM, F.; SONG, J. H.; YANG, P. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. **J. Am. Chem. Soc.** 124 (48), 14316-14317, 2002.
- [6] CARBÓ-ARGIBAY, E.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B. Controlled Growth of Colloidal Gold Nanoparticles: Single-Crystalline versus Multiply-twinned Particles. **Isr. J. Chem.** 56, 4, 214-226, 2015.
- [7] HEUER-JUNGEMANN, A.; FELIU, N.; BAKAIMI, I.; HAMALY, M.; ALKILANY, A.; CHAKRABORTY, I.; MASOOD, A.; CASULA, M. F.; KOSTOPOULOU, A.; OH, E.; SUSUMU, K.; STEWART, M. H.; MEDINTZ, I. L.; STRATAKIS, E.; PARAK, W. J.; KANARAS, A. G. The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. **Chem. Rev.** 119, 8, 4819-4880, 2019.
- [8] POLLARD, A. P. *Archaeological Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 1996; cap. 5.
- [9] FARADAY, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philos. Trans.**, 147, 145-181, 1857.
- [10] FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature**, 241, 20-22, 1973.
- [11] TURKEVITCH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Faraday Discuss.** 11, 47-55, 1951.
- [12] FOSS, JR. C. A.; HORNIAK G. L.; STOCKERT J. A.; MARTIN C. R. Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders. **J. Phys. Chem.** 96, 19, 7497-7499, 1992.
- [13] LOHSE, S. E.; MURPHY, C. J. The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis. **Chem. Mater.** 25, 1250-1261, 2013.

- [14] SCARABELLI, L.; SÁNCHEZ-IGLESIAS, A.; PÉREZ-JUSTE, J.; LIZ-MARZÁN, L. M. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. **J. Phys. Chem. Lett.** 6 (21), 4270-4279, 2015.
- [15] JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. **J. Adv. Mater.** 13, 1389-1393, 2001.
- [16] NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. **Chem. Mater.** 15, 1957-1962, 2003.
- [17] DA SILVA, M. G. A.; NUNES, Á. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. New aspects of gold nanorod formation via seed-mediated method. **C. R. Chim.**, 16, 640-650, 2013.
- [18] DA SILVA, M. G. A.; MENEGHETTI, M. R. DENICOURT-NOWICKI, A.; ROUCOUX, A. New and tunable hydroxylated driving agents for the production of tailor-made gold nanorods. **RSC Adv.** 3, 18292-18295, 2013.
- [19] DA SILVA, M. G. A.; MENEGHETTI, M. R.; DENICOURT-NOWICKI, A.; ROUCOUX, A. Tunable hydroxylated surfactants: an efficient toolbox towards anisotropic gold nanoparticles. **RSC Adv.**, 4, 25875-25879, 2014.
- [20] HUO, D.; KIM, M. J.; LYU, Z.; SHI, Y.; WILEY, B. J.; XIA, Y. One-Dimensional Metal Nanostructures: From Colloidal Syntheses to Applications. **Chemical Reviews**, 119 (15), 8972-9073, 2019.
- [21] MOHL, M.; PUSZTAI, P.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z. Low-Temperature Large-Scale Synthesis and Electrical Testing of Ultralong Copper Nanowires. **Langmuir**, 26 (21), 16496-16502, 2010.
- [22] JIN, M.; HE, G.; ZHANG, H.; ZENG, J.; XIE, Z.; XIA, Y. Shape controlled synthesis of copper nanocrystals in an aqueous solution with glucose as a reducing agent and hexadecylamine as a capping agent. **Angew. Chem., Int. Ed.** 50, 10560-10564, 2011.
- [23] FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. **Solid State Ionics**, 32, 198-205, 1989.
- [24] SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chem. Mater.**, 14 (11), 4736-4745, 2002.
- [25] SUN, Y.; XIA, Y. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process. **Adv. Mater.**, 14 (11), 833, 2002.

- [26] TALAPIN, D. V. Introduction: Nanoparticle Chemistry. **Chem. Rev.**, 116 (18), 10343-10345, 2016.
- [27] ZIJLSTRA, P.; CHON, J. W. M.; GU, M. Five-Dimensional Optical Recording Mediated by Surface Plasmons in Gold Nanorods. **Nature**, 459, 410-413, 2009.
- [28] ZHANG, D.; WANG, R.; WEN, M.; WENG, D.; CUI, X.; SUN, J.; LI, H.; LU, Y. Synthesis of Ultralong Copper Nanowires for High Performance Transparent Electrodes. **J. Am. Chem. Soc.** 134, 14283-14286, 2012.
- [29] KUMAR, D. V. R.; WOO, K.; MOON, J. Promising wet chemical strategies to synthesize Cu nanowires for emerging electronic applications. **Nanoscale** 7, 17195-17210, 2015.
- [30] RATHMELL, A. R.; WILEY, B. J. The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates. **Adv. Mater.** 23, 4798-4803, 2011.
- [31] YE, S.; RATHMELL, A. R.; CHEN, Z.; STEWART, I. E.; WILEY, B. J. Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors. **Adv. Mater.** 26, 6670-6687, 2014.
- [32] JONES, M. R.; OSBERG, K. D.; MACFARLANE, R. J.; LANGILLE, M. R.; MIRKIN, C. A. Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures. **Chem. Rev.** 111, 3736, 2011.
- [33] SOMORJAI, G. A.; FREI, H.; PARK, J. Y. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. **J. Am. Chem. Soc.** 131, 16589, 2009.
- [34] LEENDERS, S. H. A. M.; GRAMAGE-DORIA, R.; DE BRUIN, B.; REEK, J. N. H. Transition Metal Catalysis in Confined Spaces. **Chem. Soc. Rev.** 44, 433-448, 2015.
- [35] MA, M.; DJANASHVILI, K.; SMITH, W. A. Controllable Hydrocarbon Formation from the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> over Cu Nanowire Arrays. **Angew. Chem., Int. Ed.** 55, 6680-6684, 2016.
- [36] ZHOU, Z. Y.; TIAN, N.; LI, J. T.; BROADWELL, I.; SUN, S. G.; Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage. **Chem. Soc. Rev.** 40, 4167, 2011.
- [37] GILJOHANN, D. A.; SEFEROS, D. S.; DANIEL, W. L.; MASSICH, M. D.; PATEL, P. C.; MIRKIN, C. A. Gold nanoparticles for biology and medicine. **Angew. Chem., Int. Ed.** 49, 3280, 2010.
- [38] NOVO, C.; FUNSTON, A. M.; MULVANEY, P. Direct Observation of Chemical Reactions on Single Gold Nanocrystals Using Surface Plasmon Spectroscopy. **Nat. Nanotechnol.** 3, 598-602, 2008.

- [39] ANKER, J. N.; HALL, W. P.; LYANDRES, O.; SHAH, N. C.; ZHAO, J.; VAN DUYN, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. **Nat. Mater.** 7, 442-453, 2008.
- [40] HUANG, J.; DONG, Z.; LI, Y.; LI, J.; WANG, J.; YANG, H.; LI, S.; GUO, S.; JIN, J.; LI, R. High Performance Non-Enzymatic Glucose Biosensor Based on Copper Nanowires-Carbon Nanotubes Hybrid for Intracellular Glucose Study. **Sens. Actuators B**, 182, 618-624, 2013.
- [41] SALEM, A. K.; SEARSON, P. C.; LEONG, K. W. Multifunctional Nanorods for Gene Delivery. **Nat. Mater.** 2, 668-671, 2003.
- [42] MURA, S.; NICOLAS, J.; COUVREUR, P. Stimuli-Responsive Nanocarriers for Drug Delivery. **Nat. Mater.** 12, 991-1003, 2013.
- [43] GU, M.; ZHANG, Q.; LAMON, S.; Nanomaterials for optical data storage. **Nature Reviews Materials**, 1, 12, 16070, 2016.
- [44] ZABET-KHOSOUSI, A.; DHIRANI, A. Charge transport in nanoparticle assemblies. **Chem. Rev.** 108, 4072-4124, 2008.
- [45] AL-RAWASHDEH, N.; COLBY, A.; FOSS, C. UV/visible and infrared spectra of polyethylene/nanoscope gold rod composite films: effects of gold particle size, shape and orientation. **Nanostruct. Mater.** 9, 383-386, 1997.
- [46] KOENDERINK, A. F.; ALU, A.; POLMAN, A. Nanophotonics: Shrinking Light-Based Technology. **Science** 348, 516-521, 2015.
- [47] AGARWAL, A.; HUANG, S. W.; DONNELL, M., O.; DAY, K. C.; DAY, M.; KOTOV, N.; ASHKENAZI, S. Targeted gold nanorod contrast agent for prostate cancer detection by photoacoustic imaging. **J. Appl. Phys.**, 102, 064701-064704, 2007.
- [48] HUANG, X. H.; JAIN, P. K.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. **Nanomedicine**, 2, 681-693, 2007.
- [49] LU, L.-L.; GE, J.; YANG, J.-N.; CHEN, S.-M.; YAO, H.-B.; ZHOU, F.; YU, S.-H. Free-standing copper nanowire network current collector for improving lithium anode performance. **Nano Lett.** 16, 4431-4437, 2016.
- [50] ZHAI, H.; LI, Y.; CHEN, L.; WANG, X.; SHI, L.; WANG, R.; SUN, J. Semi-transparent polymer solar cells with all-copper nanowire electrodes. **Nano Res.**, 11, 1956-1966, 2018.
- [51] MURPHY, C. J.; THOMPSON, L. B.; ALKILANY, A. M.; SISCO, P. N.; BOULOS, S. P.; SIVAPALAN, S. T.; YANG, J. A.; CHERNAK, D. J.; HUANG, J. The Many Faces of Gold Nanorods. **J. Phys. Chem. Lett.** 1 (19), 2867-2875, 2010.
- [52] ZHANG, Q.; WANG, H. Facet-Dependent Catalytic Activities of Au Nanoparticles Enclosed by High-Index Facets. **ACS Catal.**, 4 (11), 4027-4033, 2014.

- [53] LEE, J. S.; GUAN, Z.; XU, H.; MOSKOVITS, M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Nanogeometry: The Plasmonic Origin of SERS. **J. Phys. Chem. C**, 111 (49), 17985-17988, 2007.
- [54] LIN, K.; YI, J.; HU, S.; LIU, B.; LIU, J.; WANG, X.; REN, B. Size Effect on SERS of Gold Nanorods Demonstrated via Single Nanoparticle Spectroscopy. **J. Phys. Chem. C**, 120 (37), 20806-20813, 2016.
- [55] HUANG, X.; NERETINA, S.; EL-SAYED, M. A. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. **Adv. Mater.**, 21, 4880-4910, 2009.
- [56] ESUMI, K.; MATSUHISA, K.; TORIGOE, K. plasmons da nanoesferaem 520 nm Preparation of Rodlike Gold Particles by UV Irradiation Using Cationic Micelles as a Template. **Langmuir** 9, 3285-3287, 1995.
- [57] JAIN, P. K.; HUANG, X.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. **Acc. Chem. Res.** 41, 1578-1586, 2008.
- [58] DREADEN, E. C.; ALKILANY, A. M.; HUANG, X.; MURPHY, C. J.; EL-SAYED, M. A.; The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. **Chem. Soc. Rev.** 41, 2740-2779, 2012.
- [59] EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, 35, 209-217, 2006.
- [60] FALAGAN-LOTSCH, P.; GRZINCIC, E. M.; MURPHY, C. J. New Advances in Nanotechnology-Based Diagnosis and Therapeutics for Breast Cancer: An Assessment of Active-Targeting Inorganic Nanoplatforms. **Bioconjugate Chem.**, 28, 135-152, 2017.
- [61] TOKUNO, T.; NOGI, M.; KARAKAWA, M.; JIU, J.; NGE, T.; ASO, Y.; SUGANUMA, K. Fabrication of Silver Nanowire Transparent Electrodes at Room Temperature. **Nano Res.**, 4, 1215, 2011.
- [62] LI, B.; YE, S.; STEWART, I. E.; ALVAREZ, S.; WILEY, B. J. Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. **Nano Lett.** 15, 10, 6722-6726, 2015.
- [63] TAO, A. R.; HABAS, S.; YANG, P. D. Shape control of colloidal metal nanocrystals, **Small**, 4(3), 310-325, 2008.
- [64] BARNARD, A. S.; LIN, X. M.; CURTISS, L. A. Equilibrium Morphology of Face-Centered Cubic Gold Nanoparticles > 3 nm and the Shape Changes Induced by Temperature. **J. Phys. Chem. B**, 109, 24465-24472, 2005.

- [65] LIU, M.; GUYOT-SIONNEST, P. Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. **J. Phys. Chem. B**, 109, 22192-22200, 2005.
- [66] JOHNSON, C. J.; DUJARDIN, E.; DAVIS, S. A.; MURPHY, C. J.; MANN, S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. **J. Mater. Chem.** 12, 1765-1770, 2002.
- [67] KATZ-BOON, H.; ROSSOUW, C. J.; WEYLAND, M.; FUNSTON, A. M.; MULVANEY, P.; ETHERIDGE, J. Three-Dimensional Morphology and Crystallography of Gold Nanorods. **Nano Lett.** 11, 273-278, 2010.
- [68] CARBO-ARGIBAY, E.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ-GRANA, S.; GUERRERO-MARTÍNEZ, A.; PASTORIZA-SANTOS, I.; PÉREZ-JUSTE, J.; LIZ-MARZAN, L. M. The Crystalline Structure of Gold Nanorods Revisited: Evidence for Higher-Index Lateral Facets. **Angew. Chem., Int. Ed.**, 49, 9397-9400, 2010.
- [69] NIU, W.; ZHANG, L.; GUOBAO, X. Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control. **Nanoscale**, 5, 3172-3181, 2013.
- [70] WU, Z.; YANG, S.; WU, W. Shape control of inorganic nanoparticles from solution. **Nanoscale**, 8, 1237, 2016.
- [71] JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. **Chem. Mater.** 13 (7), 2313-2322, 2001.
- [72] GOYAL, P. S.; DASANNACHARYA, B. A.; KELKAR, V. K.; MANOHAR, C.; RAO, S.; VALAULIKAR, B. S.. Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies. **Phys. B.**, 174, 196, 1991.
- [73] EKWALL, P.; MANDELL, L.; SOLYOM, P. The aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions. **J. Colloid Interface Sci.**, 35, 519, 1971.
- [74] VAUTIER-GIONGO, C.; BALES, B. L. Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements. **J. Phys. Chem. B**, 107, 5398, 2003.
- [75] LEE, S.; ANDERSON, L. J. E.; PAYNE, C. M.; HAFNER, J. H. Structural Transition in the Surfactant Layer that Surrounds Gold Nanorods as Observed by Analytical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Langmuir**, 27, 14748-14756, 2011.
- [76] GOMEZ-GRAÑA, S.; HUBERT, F.; TESTARD, F.; GUERRERO-MARTÍNEZ, A.; GRILLO I.; LIZ-MARZÁN, L. M.; SPALLA, O. Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods. **Langmuir**, 28, 1453-1459, 2012.
- [77] JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. **J. Phys. Chem. B**, 105 (19), 4065-4067, 2001.

- [78] KHANAL, B. P.; ZUBAREV, E. R. Chemical Transformation of Nanorods to Nanowires: Reversible Growth and Dissolution of Anisotropic Gold Nanostructures. **ACS Nano** 13, 2, 2370-2378, 2019.
- [79] BUSBEE, D. D.; S. O. OBARE, S. O.; MURPHY, C. J. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. **Adv. Mater.**, 15, 5, 414-416, 2003.
- [80] WALSH, M. J.; TONG, W.; KATZ-BOON, H.; MULVANEY, P.; ETHERIDGE, J.; FUNSTON, A. M. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single Crystal Gold Nanorods. **Acc. Chem. Res.**, 50 (12), 2925-2935, 2017.
- [81] JACKSON, S. R.; MCBRIDE, J. R.; ROSENTHAL, S. J.; WRIGHT, D. W. Where's the Silver ? Imaging Trace Silver Coverage on the Surface of Gold Nanorods. **J. Am. Chem. Soc.**, 136, 5261-5263, 2014.
- [82] GOLE, A.; MURPHY, C. J. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. **Chem. Mater.**, 16, 3633-3640, 2004.
- [83] YOON, S.; LEE, B.; YUN, J.; HAN, J. G.; LEE, J.; LEE, J. H. Systematic study of interdependent relationship on gold nanorod synthesis assisted by electron microscopy image analysis. **Nanoscale**, 9, 7114, 2017.
- [84] ALI, M. R. K.; SNYDER, B.; EL-SAYED, M. A. Synthesis and Optical Properties of Small Au Nanorods Using a Seedless Growth Technique. **Langmuir**, 28, 9807-9815, 2012.
- [85] EDGAR, J. A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Formation of Gold Nanorods by a Stochastic "Popcorn" Mechanism. **ACS Nano**, 6 (2), 1116-1125, 2012.
- [86] WU, H.; CHU, H.; KUO, T.; KUO, C.; HUANG, M. H. Seed-Mediated Synthesis of High Aspect Ratio Gold Nanorods with Nitric Acid. **Chem. Mater.** 17 (25), 6447-6451, 2005.
- [87] GAO, J. X.; BENDER, C. M.; MURPHY, C. J. Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution. **Langmuir**, 19, 9065-9070, 2003.
- [88] KOU, X.; ZHANG, S.; TSUNG, C.-K.; YEUNG, M. H.; SHI, Q.; STUCKY, G. D.; SUN, L.; WANG, J.; YAN, C. Growth of Gold Nanorods and Bipyramids Using CTEAB Surfactant. **J. Phys. Chem. B** 110, 16377-16383, 2006.
- [89] PARK, K.; HSIAO, M.; YI, Y.; IZOR, S.; KOERNER, H.; JAWAID, A.; VAIA, R. A. Highly Concentrated Seed-Mediated Synthesis of Monodispersed Gold Nanorods. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 9 (31), 26363-26371, 2017.
- [79] LIU, X.; YAO, J.; LUO, J.; DUAN, X.; YAO, Y.; LIU, T. Effect of Growth Temperature on Tailoring the Size and Aspect Ratio of Gold Nanorods. **Langmuir**, 33 (30), 7479-7485, 2017.



- [90] GARG, N.; SCHOLL, C.; MOHANTY, A.; JIN, R. The Role of Bromide Ions in Seeding Growth of Au Nanorods. **Langmuir**, 26(12), 10271-10276, 2010.
- [91] YE, X.; ZHENG, C.; CHEN, J.; GAO, Y.; MURRAY, C. B. Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. **Nano Lett.**, 13, 765-771, 2013.
- [92] YE, X.; JIN, L.; CAGLAYAN, H.; CHEN, J.; XING, G.; ZHENG, C.; DOAN-NGUYEN, V.; KANG, Y.; ENGHETA, N.; KAGAN, C. R.; MURRAY, C. B. Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. **ACS Nano**, 6, 2804-2817, 2012.
- [93] VIGDERMAN, L.; ZUBAREV, E. R. High-Yield Synthesis of Gold Nanorods with Longitudinal SPR Peak Greater than 1200 nm Using Hydroquinone as a Reducing Agent. **Chem. Mater.**, 25 (8), 1450-1457, 2013.
- [94] SU, G.; YANG, C.; ZHU, J. Fabrication of Gold Nanorods with Tunable Longitudinal Surface Plasmon Resonance Peaks by Reductive Dopamine. **Langmuir**, 31 (2), 817-823, 2015.
- [95] KOEPL, S.; GHIEMMETTI, N.; CASERI, W.; SPOLENAK, R. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Control of the Aspect Ratio by Variation of the Reducing Agent. **J. Nanoparticle Res.**, 15, 1-11, 2013.
- [96] REQUEJO, K. I.; LIOPO, A.; DERRY, P. J.; ZUBAREV, E. R. Accelerating Gold Nanorods Synthesis with Nanomolar Concentrations of Poly(vinylpyrrolidone). **Langmuir**, 33, 12681-12688, 2017.
- [97] JANA, N. R.; Nanorod shape separation using surfactant assisted self-assembly. **Chem. Commun.** 1950-1951, 2003.
- [98] PARK, K.; DRUMMY, L. F.; WADAMS, R. C.; KOERNER, H.; NEPAL, D.; FABRIS, L.; VAIA, R. A. Growth Mechanism of Gold Nanorods. **Chem. Mater.**, 25, 555-563, 2013.
- [99] WALSH, M. J.; J. BARROW, S. J.; TONG, W.; FUNSTON, A. M.; ETHERIDGE, J. Symmetry Breaking and Silver in Gold Nanorod Growth. **ACS Nano**, 9, 715-724, 2015.
- [100] TONG, W.; WALSH, M. J.; MULVANEY, P.; ETHERIDGE, J.; FUNSTON, A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. **J. Phys. Chem. C**, 121, 3549-3559, 2017.
- [101] JOHNSON, C. J.; DUJARDIN, E.; DAVIS, S. A.; MURPHY, C. J.; MANN, S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. **J. Mater. Chem.**, 12, 1765-1770, 2002.
- [102] MAGNUSSEN, O. M. Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces. **Chem. Rev.**, 102, 679-726, 2002.

- [103] MEENA, S. K.; SULPIZI, M. Understanding the Microscopic Origin of Gold Nanoparticle Anisotropic Growth from Molecular Dynamics Simulations. **Langmuir**, 29, 14954-14961, 2013.
- [104] MEENA, S. K.; SULPIZI, M. From Gold Nanoseeds to Nanorods: The Microscopic Origin of the Anisotropic Growth. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 55, 1-6, 2016.
- [105] MEENA, S. K.; CELIKSOY, S.; SCHÄFER, P.; HENKEL, A.; SÖNNICHSEN, C.; SULPIZI, M. The role of halide ions in the anisotropic growth of gold nanoparticles: a microscopic, atomistic perspective. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 13246-13254, 2016.
- [106] GRZELCZAK, M.; PEREZ-JUSTE, J.; MULVANEY, P.; LIZ-MARZAN, L. M. Shape control in gold nanoparticle synthesis. **Chem. Soc. Rev.** 37, 1783-1791, 2008.
- [107] ALMORA-BARRIOS, N.; NOVELL-LERUTH, G.; WHITING, P.; LIZ-MARZÁN, L. M.; LÓPEZ, N. Theoretical description of the role of halides, silver, and surfactants on the structure of gold nanorods. **Nano Lett.**, 14 (2), 871-875, 2014.
- [108] HUBERT, F.; TESTARD, F.; SPALLA, O. Cetyltrimethylammonium Bromide Silver Bromide Complex as the Capping Agent of Gold Nanorods. **Langmuir**, 24, 9219-9222, 2008.
- [109] LIU, X. H.; LUO, X. H.; LU, S. X.; ZHANG, J. C.; CAO, W. L. A novel cetyltrimethyl ammonium silver bromide complex and silver bromide nanoparticles obtained by the surfactant counterion. **J. Colloid Interface Sci.**, 307, 94-100, 2007.
- [110] MOREAU, L. M.; JONES, M. R.; ROTH, E. W.; WU, J.; KEWALRAMANI, S.; O'BRIEN, M. N.; CHEN, B.-R.; MIRKIN, C. A.; BEDZYK, M. J. The role of trace Ag in the synthesis of Au nanorods. **Nanoscale**, 11, 11744, 2019.
- Applications, Academic Press, London, 2nd ed., 2002.
- [111] VIVEK, J. P.; BURGESS, I. J. Quaternary Ammonium Bromide Surfactant Adsorption on Low-Index Surfaces of Gold. 1. Au(111). **Langmuir**, 28 (11), 5031-5039, 2012.
- [112] VIVEK, J. P.; BURGESS, I. J. Quaternary Ammonium Bromide Surfactant Adsorption on Low-Index Surfaces of Gold. 2. Au(100) and the Role of Crystallographic-Dependent Adsorption in the Formation of Anisotropic Nanoparticles. **Langmuir**, 28 (11), 5040-5047, 2012.
- [113] ZHANG, Q.; HAN, L.; JING, H.; BLOM, D. A.; LIN, Y.; XIN, H. L.; WANG, H. Faceted Gold Nanorods: Nanocuboids, Convex Nanocuboids, and Concave Nanocuboids. **Nano Lett.**, 15, 4161-4169, 2015.
- [114] NAKAHARA, H.; SHIBATA, O.; MOROI, Y. Examination of surface adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecylsulfate. **J. Phys. Chem. B**, 115, 9077-9086, 2011.

- [115] DA SILVA, J. A.; DIAS, R. P.; DA HORA, G. C. A.; SOARES, T. A.; MENEGHETTI, M. R. Molecular dynamics simulations of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) micelles and their interactions with a gold surface in aqueous solution. **J. Braz. Chem. Soc.**, 29, 191-199, 2018.
- [116] DA SILVA, JOSÉ ADRIANO. **ESTUDOS DO MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOBASTÕES DE OURO EM SISTEMAS COLOIDAIIS ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2016.
- [117] REISER, S.; DEUBLEIN, S.; VRABEC, J.; HASSE, H. Molecular dispersion energy parameters for alkali and halide ions in aqueous solution. **J. Chem. Phys.**, 140, 044504, 2014.
- [118] HEINZ, H.; VAIA, R. A.; FARMER, B. L.; NAIK, R. R. Accurate Simulation of Surfaces and Interfaces of Face-Centered Cubic Metals Using 12-6 and 9-6 Lennard-Jones Potentials. **J. Phys. Chem. C**, 112, 17281-17290, 2008.
- [119] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, AND J. HERMANS, In *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 331.
- [120] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. **J. Phys. Chem.**, 91, 6269-6271, 1987.
- [121] BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **J. Chem. Phys.**, 81, 3684, 1984.
- [122] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **J. Appl. Phys.**, 52, 7182, 1981.
- [123] SPOEL, D. V. D.; LINDAHL, E.; HESS, B.; GROENHOF, G.; MARK, A. E.; BERENDSEN, H. J. C. GROMACS: fast, flexible, and free. **J. Comput. Chem.**, 26, 1701-1718, 2005.
- [124] SCHMID, N.; EICHENBERGER, A. P.; CHOUTKO, A.; RINIKER, S.; WINGER, M.; MARK, A. E.; VAN GUNSTEREN, W. F. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. **Eur. Biophys. J.**, 40, 843, 2011.
- [125] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: visual molecular dynamics. **J. Molec. Graphics**, 14, 33-38, 1996.
- [126] TIRONI, I. G.; SPERB, R.; SMITH, P. E.; VAN GUNSTEREN, W. F. A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations. **J. Chem. Phys.** 1995, 102, 5451.
- [127] PATEY, G. N.; VALLEAU, J. P. The free energy of spheres with dipoles: Monte Carlo with multistage sampling. **Chem. Phys. Lett.** 21, 297, 1973.

- [128] TORRIE, G. M.; VALLEAU, J. P. Monte Carlo free energy estimates using non-Boltzmann sampling: Application to the sub-critical Lennard-Jones fluid. **Chem. Phys. Lett.**, 28, 578, 1974.
- [129] TORRIE, G. M.; VALLEAU, J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. **J. Comput. Phys.** 23, 187, 1977.
- [130] HUB, J. S.; DE GROOT, B. L.; VAN DER SPOEL, D. g\_wham - A free weighted histogram analysis implementation including robust error and autocorrelation estimates. **J. Chem. Theory Comput.** 6, 3713-3720, 2010.
- [131] LEMKUL, J. A. BEVAN, D. B. Assessing the Stability of Alzheimer's Amyloid Protofibrils Using Molecular Dynamics. **J. Phys. Chem. B** 114, 1652, 2010.
- [132] JANICEK, B. E.; HINMAN, J. G.; HINMAN, J. J. H.; BAE, S. ; WU, M.; TURNER, J.; CHANG, H.; PARK, E.; LAWLESS, R.; SUSLICK, K. S.; MURPHY, C. J.; HUANG, P. Y. Quantitative Imaging of Organic Ligand Density on Anisotropic Inorganic Nanocrystals. **Nano Letters**, 19, 9, 6308-6314, 2019.
- [133] DA SILVA, J. A.; MENEGHETTI, M. R. New Aspects of the Gold Nanorod Formation Mechanism via Seed-Mediated Methods Revealed by Molecular Dynamics Simulations. **Langmuir**. 34, 1, 366-375, 2018.
- [134] DA SILVA, J. A.; NETZ, P. A.; MENEGHETTI, M. R. Growth mechanism of gold nanorods: the effect of tip-surface curvature as revealed by molecular dynamics simulations. **Langmuir**, 36, 1, 257-263, 2020.
- [135] ORENDORFF, C. J.; MURPHY, C. J. Quantitation of Metal Content in the Silver-Assisted Growth of Gold Nanorods. **J. Phys. Chem. B**, 110, 3990-3994, 2006.
- [136] DE LA LLAVE, E.; CLARENC, R.; SCHIFFRIN, D. J.; WILLIAMS, F. J. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole, and Electron Transfer. **J. Phys. Chem. C**, 118, 468-475, 2014.
- [137] LIU, S.; BALANKURA, T.; FICHTHORN, K. A. Self-assembled monolayer structures of hexadecylamine on Cu surfaces: density-functional theory. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 18, 32753, 2016.
- [138] LIU, S.; FICHTHORN, K. A. Interaction of Alkylamines with Cu Surfaces: A Metal-Organic Many Body Force Field. **J. Phys. Chem. C**, 121 (40), 22531-22541, 2017.
- [139] JIA, B.; QIN, M.; ZHANG, Z.; CHU, A.; ZHANG, L.; LIU, Y.; QU, X. The influence of reagents on the preparation of Cu nanowires by tetradecylamine-assisted hydrothermal method. **J. Mater. Sci.** 48, 4073-4080, 2013.

- [140] GLARIA, A.; CURE, J.; PIETTRE, K.; COPPEL, Y.; TURRIN, C. O.; CHAUDRET, B.; FAU, P. Deciphering Ligands' Interaction with Cu and Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals Surface by NMR Solution Tools. **Chem.-Eur. J.** 21, 1169-1178, 2015.
- [141] KIM, M. J.; BROWN, M.; WILEY, B. J. Electrochemical investigations of metal nanostructure growth with single crystals. **Nanoscale**, 11, 21709-21723, 2019.
- [142] KUMAR, D. V.; KIM, I.; ZHONG, Z.; KIM, K.; LEE, D.; MOON, J. Cu(II)-alkyl amine complex mediated hydrothermal synthesis of Cu nanowires: exploring the dual role of alkyl amines. **Phys.Chem.Chem.Phys.** 16, 22107, 2014.
- [143] KIM, M. J.; ALVAREZ, S.; YAN, T.; TADEPALLI, V.; FICHTHORN, K. A.; WILEY, B. J. Modulating the Growth Rate, Aspect Ratio, and Yield of Copper Nanowires with Alkylamines. **Chem. Mater.**, 30, 2809-2818, 2018.
- [144] KIM, J. M.; ALVAREZ, S.; CHEN, Z.; FICHTHORN, K. A.; WILEY, B. J. Single-Crystal Electrochemistry Reveals Why Metal Nanowires Grow. **J. Am. Chem. Soc.**, 140 (44), 14740-14746, 2018.
- [145] DA SILVA, J. A.; MENEGHETTI, M. R.; NETZ, P. A. Molecular Dynamics Simulations of Structural Arrangement and Density of Alkylamine Surfactants on Copper Surfaces: Implications for Anisotropic Growth of Copper Nanowires. **ACS Appl. Nano Mater.** 3, 6, 5343-5350, 2020.
- [146] KOCZKUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Trans.** 44, 17883, 2015.
- [147] XIA, X.; ZENG, J.; OETJEN, L. K.; LI, Q.; XIA, Y. Quantitative Analysis of the Role Played by Poly(vinylpyrrolidone) in Seed-Mediated Growth of Ag Nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, 134 (3), 1793-1801, 2012.
- [148] SUN, Y.; MAYERS, B.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. **Nano Letters**, 3 (7), 955-960, 2003.
- [149] MURSHID, N.; KITAEV, V. Role of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and other sterically protecting polymers in selective stabilization of (111) and (100) facets in pentagonally twinned silver nanoparticles. **Chem. Commun.**, 50, 1247, 2014.
- [150] CHEN, Z.; CHANG, J. W.; BALASANTHIRAN, C.; MILNER, S. T.; RIOUX, R. M. Anisotropic Growth of Silver Nanoparticles Is Kinetically Controlled by Polyvinylpyrrolidone Binding. **J. Am. Chem. Soc.** 141 (10), 4328-4337, 2019.

- [151] SAIDI, W. A.; FENG, H.; FICHTHORN, K. A. Binding of Polyvinylpyrrolidone to Ag Surfaces: Insight into a Structure-Directing Agent from Dispersion-Corrected Density Functional Theory. **J. Phys. Chem. C**, 117, 1163-1171, 2013.
- [152] WULFF, G. On the Question of Speed of Growth and Dissolution of Crystal Surfaces. **Z. Krystallogr.** 34, 449-530, 1901.
- [153] FIÉVET, F.; AMMAR-MERAH, S.; BRAYNER, R.; CHAU, F.; GIRAUD, M.; MAMMERI, F.; PERON, J.; PIQUEMAL, J.-Y.; SICARDA, L.; VIAUB, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chem. Soc. Rev.** 47, 5187-5233, 2018.
- [154] SKRABALAK, S. E.; WILEY, B. J.; KIM, M.; FORMO, E. V.; XIA, Y. On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent. **Nano Lett.** 8, 2077-2081, 2008.
- [155] WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. **Chem. Eur. J.** 11 (2), 454-463, 2005.
- [156] SCHUETTE, W. M.; BUHRO, W. E. Silver Chloride as a Heterogeneous Nucleant for the Growth of Silver Nanowires. **ACS Nano**, 7 (5), 3844-3853, 2013.
- [157] SCHUETTE, W. M.; BUHRO, W. E. Polyol Synthesis of Silver Nanowires by Heterogeneous Nucleation; Mechanistic Aspects Influencing Nanowire Diameter and Length. **Chem. Mater.**, 26 (22), 6410-6417, 2014.
- [158] KUO, C. L.; HWANG, K. C. Nitrate Ion Promoted Formation of Ag Nanowires in Polyol Processes: A New Nanowire Growth Mechanism. **Langmuir**, 28 (8), 3722-3729, 2012.
- [159] WHITCOMB, D. R.; CLAPP, A. R.; BÜHLMANN, P.; BLINN, J. C.; ZHANG, J. New Perspectives on Silver Nanowire Formation from Dynamic Silver Ion Concentration Monitoring and Nitric Oxide Production in the Polyol Process. **Cryst. Growth Des.** 16 (4), 1861-1868, 2016.
- [160] QI, X.; BALANKURA, T.; ZHOU, Y.; FICHTHORN, K. A. How Structure-Directing Agents Control Nanocrystal Shape: Polyvinylpyrrolidone-Mediated Growth of Ag Nanocubes. **Nano Lett.** 15, 7711-7717, 2015.
- [161] QI, X.; FICHTHORN, K. A. Theory of the thermodynamic influence of solution-phase additives in shape-controlled nanocrystal synthesis. **Nanoscale**, 9 (40), 15635-15642, 2017.
- [162] KYRYCHENKO, A.; KORSUN, O. M.; GUBIN, I. I.; KOVALENKO, S. M.; KALUGIN, O. N. Atomistic Simulations of Coating of Silver Nanoparticles with Poly(Vinylpyrrolidone) Oligomers: Effect of Oligomer Chain Length. **J. Phys. Chem. C**, 119, 7888-7899, 2015.

- [163] MICAËLO, N. M.; SOARES, C. M. Protein Structure and Dynamics in Ionic Liquids. Insights from Molecular Dynamics Simulation Studies. **J. Phys. Chem. B**, 112, 9, 2566-2572, 2008.
- [164] OOSTENBRINK, C.; VILLA, A.; MARK, A. E.; VAN GUNSTEREN, W. F. A Biomolecular Force Field Based on the Free Enthalpy of Hydration and Solvation: The Gromos Force-Field Parameter Sets 53a5 and 53a6. **J. Comput. Chem.** 25, 1656-1676, 2004.
- [165] VICTOR, B. L.; BAPTISTA, A. M.; SOARES, C. M. Dioxygen and nitric oxide pathways and affinity to the catalytic site of rubredoxin: oxygen oxidoreductase from *Desulfovibrio gigas*. **J. Biol. Inorg. Chem.** 14, 853-862, 2009.
- [166] HESS, B.; BEKKER, H.; BERENDSEN, H. J. C.; FRAAIJE, J. G. E. M. Lincs: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. **J. Comput. Chem.** 18, 1463-1472, 1997.
- [167] DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle Mesh Ewald: An  $N \times \log(N)$  Method for Ewald Sums in Large Systems. **J. Chem. Phys.** 98, 10089-10092, 1993.
- [168] The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.2r3pre, Schrödinger, LLC.
- [169] SEABRA, A. B.; DE OLIVEIRA, M. G. Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blended films for local nitric oxide release. **Biomaterials**, 25, 3773-3782, 2004.
- [170] ZHANG, Q.; LI, W.; WEN, L.-P.; CHEN, J.; XIA, Y. Facile Synthesis of Ag Nanocubes of 30 to 70 nm in Edge Length with  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  as a Precursor. **Chem. - Eur. J.**, 16, 10234-10239, 2010.
- [171] DOIG, M.; WEDIG, U.; STOLL, H.; PREUSS, H. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the first row transition elements. **J. Chem. Phys.**, 86, 866, 1987.
- [172] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORTIZ, A. F. IZMAYLOV, J. L. SONNENBERG, D. WILLIAMS-YOUNG, F. DING, F. LIPPARINI, F. EGIDI, J. GOINGS, B. PENG, A. PETRONE, T. HENDERSON, D. RANASINGHE, V. G. ZAKRZEWSKI, J. GAO, N. REGA, G. ZHENG, W. LIANG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, K. THROSSELL, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, J. M. MILLAM, M.

KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, AND D. J. FOX, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[173] CIOSLOWSKI, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. **J. Am. Chem. Soc.**, 111 (22), 8333-8336, 1989.

[174] CIOSLOWSKI, J. General and unique partitioning of molecular electronic properties into atomic contributions. **Phys. Rev. Lett.**, 62, 1469, 1989.

[175] PATEY, G. N.; VALLEAU, J. P. The free energy of spheres with dipoles: Monte Carlo with multistage sampling. **Chem. Phys. Lett.**, 21, 297, 1973.

[176] TORRIE, G. M.; VALLEAU, J. P. Monte Carlo free energy estimates using non-Boltzmann sampling: Application to the sub-critical Lennard-Jones fluid. **Chem. Phys. Lett.**, 28, 578, 1974.

[177] TORRIE, G. M.; VALLEAU, J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. **J. Comput. Phys.**, 23, 187, 1977.

[178] GEERKE, D. P.; VAN GUNSTEREN, W. F. The performance of non-polarizable and polarizable forcefield parameter sets for ethylene glycol in molecular dynamics simulations of the pure liquid and its aqueous mixtures. **Molecular Physics**, 105:13-14, 1861-1881, 2007.

[179] J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification* (John Wiley & Sons, New York, 1986).

[180] AMBROSONE, L.; D'ERRICO, G.; SARTORIO, R.; COSTANTINO, L. Dynamic properties of aqueous solutions of ethylene glycol oligomers as measured by the pulsed gradient spin-echo NMR technique at 25[deg ]. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.** 93, 3961, 1997.

[181] KNAUTH, P.; SABBAAH, R. Energetics Of Intramolecular And Intermolecular Bonds In Omega-Alkanediols .1. Calorimetric Investigation Of The Enthalpies Of Vaporization At 298.15 K. **Bull. Soc. Chim. Fr.** 834-836, 1988.

[182] BOHNE, D.; FISHER, S.; OBERMEIER, E. Thermal Conductivity, Density, Viscosity, and Prandtl-Numbers of Ethylene Glycol-Water Mixtures. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** 88, 739-742, 1984.

[183] SCHIERHOLTZ, O. J.; STAPLES, M. L. Vapor Pressures of Certain Glycols. **JACS** 57, 2709-2711, 1935.



## APÊNDICE

### APÊNDICEA - Parametrização do $[\text{AuBr}_2]^-$

A estrutura do  $[\text{AuBr}_2]^-$  foi otimizada e as cargas parciais foram calculadas usando DFT, com *Local Spin Density Approximation*, usando o *Stuttgart Dresden Effective Core Potential* (SDD) [171], e o programa *Gaussian 09* [172] com as opções (`#opt=calcfcfreqsda/sddgeom=connectivity`). Os cálculos de frequência permitem a estimativa dos comprimentos de ligação e de *Bond constants*. A eficácia do método foi testada aplicando o mesmo método para calcular os parâmetros de  $[\text{AuCl}_2]^-$  e comparando com os parâmetros fornecido por MEENA e SULPIZI [103]. Nós obtivemos, para este íon, um comprimento de ligação de 0,234 nm, cargas parciais APT (*atomic polar tensor* [173,174]) para o Au e o Cl de  $0,128e$  e  $-0,564e$  respectivamente e constante de ligação quártica (tal qual é usado no campo de força potencial GROMOS) de  $1,4 \times 10^6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-4}$ , em concordância com os valores usados por MEENA e SULPIZI. Para  $[\text{AuBr}_2]^-$ , os parâmetros obtidos foram 0,245 nm de comprimento de ligação e cargas parciais do Au e Br  $0,2512e$  e  $-0,6256e$  respectivamente e constante de ligação de  $1,3 \times 10^6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-4}$ . Assumindo os mesmos parâmetros de LENNARD-JONES de Au e Br usados in HEINZ e et al. [118] e REISER et al. [117] obtivemos os parâmetros correspondentes para este íon, compatível com o campo de força GROMOS 54a7 e está listado abaixo (*AuBr2\_5sites.itp*):

Parametrizamos um modelo rígido com cinco centros, onde os ângulos de deformação e o grau estiramento do comprimento de ligação foram mantidos rígidos (detalhes do método usado para construir uma topologia geral de cinco centros pode ser encontrados em <http://www.mdtutorials.com/gmx/vsites/index.html>). Esta topologia, também é compatível com o campo de força GROMOS 54A7, e está listada abaixo (*AuBr2\_5sites.itp*):

```
; AuBr2- topology with virtual sites
;  
; Two massive particles that each have 1/2 the mass of AuBr2-  
; Each massive particle has no nonbonded interactions  
; The virtual sites represent Au and Br atoms, which have charge  
; and LJ parameters but no mass  
;  
; Overall structure is Br--M---Au---M--Br where "M" indicate mass centers  
;
```

Código de campo alterado

```

; Moment of inertia and total mass must be correct
; Mass is easy - virtual sites are 1/2 * mass(AuBr2)
;
; Total mass = (2 * 79.9) + 197 = 356.8 amu
; each M particle has a mass of 178.4 amu
;
; Moment of inertia for three linear atoms
; I = 2 * m(Br) * R^2
; where R is the Au-Br bond length
;
; I = 2 * (79.9) * (0.2453)^2
; I = 159.8 * 0.06017
; I = 9.6155
;; Moment of inertia for two atoms
;I = ((m_A * m_B))/m_Total * R^2
;R = sqrt[ I/((m_A * m_B)/m_Total) ]
;R = sqrt[ 9.6155 / ((178.4 * 178.4)/356.8) ]
;R = sqrt[ 9.6155 / 89.2 ]
;R = 0.32832466
; R = 0.32832
;
; R/2 = 0.16416233
; R/2 = 0.16416
;
; Here we introduce a special virtual site (mass center)
;[atomtypes ]
; name bond_type mass charge ptype sigma epsilon
; MAU MAU 0.000 0.000 A 0.000 0.000
[ moleculetype ]
; name nrexcl
AuBr 2
[ atoms ]
; nr type resnr residue atom cgnr charge mass typeBchargeBmassB
1 BR- 1 AuBr Br3 1 -0.6256 0.0000
2 Au 1 AuBr Au 1 0.2512 0.0000
3 BR- 1 AuBr Br4 1 -0.6256 0.0000
4 DUM 1 AuBr M1 1 0.000 178.4
5 DUM 1 AuBr M2 1 0.000 178.4
[ constraints ]
; There are no bonds in this system

```

```

; Instead, we fix the distance between the mass centers such that
; the virtual sites can be reconstructed
  4 5 1 0.32832
[ virtual_sites2 ]
; the M--Br distance is 0.2453 - 0.16416 = 0.08114
; the M--M distance is 0.32832
  5  DUM  1 AuBr  M2  1  0.000  178.4
[ constraints ]
; There are no bonds in this system
; Instead, we fix the distance between the mass centers such that
; the virtual sites can be reconstructed
  4 5 1 0.32832
[ virtual_sites2 ]
; the M--Br distance is 0.2453 - 0.16416 = 0.08114
; the M--M distance is 0.32832
; therefore, the fraction of the distance along the M--M length is (0.32832+0.08114)/0.32832 = 1.247137
; thus placing the virtual Br sites beyond the M--M distance
; site aiajfunct a
  1 4 5  1 1.24714 ; relative to mass center 4, extends beyond mass center 5
  2 4 5  1 0.5000  ; right in the middle
  3 5 4  1 1.24714 ; as in the case of site 1
;[ system ]
;AuBr2- in vacuo
;[ molecules ]
;AuBr  1

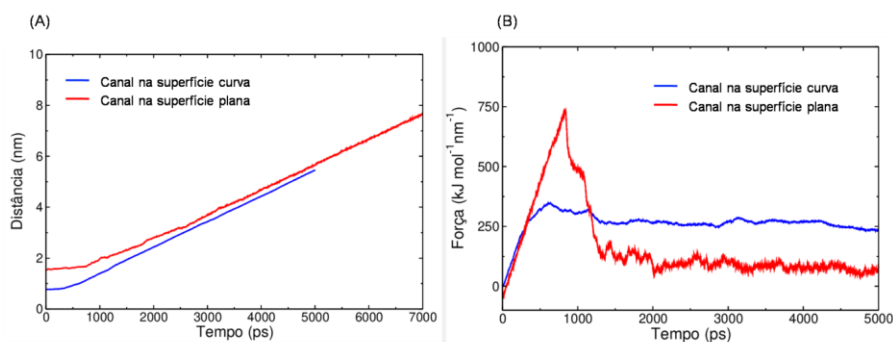
```

## APÊNDICE B - Detalhes do *Umbrella Sampling*

Baseado nas simulações de positive pulling, o PMF foi estimado usando *umbrella sampling* [175-177], com o método de *Weighted Histogram WHAM* [130], ver detalhes do método em LEMKUL e BEVAN [131]. Um conjunto de coordenadas de posições foi gerado para a simulação de pulling e os quadros foram ordenados de acordo com o aumento da distância e filtrados para obter um conjunto igualmente espaçadas de configurações (em torno de 100 para cada simulação). Partindo de cada uma destas configurações, 5 ns de simulação de restrição foi executada (com  $pull = umbrella$ ,  $pull\_rate = 0.0$ ). Baseada nas similaridade de perfis de força prévios, é esperado que o PMF para cada diferente sistema, estimado com o *umbrella sampling*, poderia mostrar um comportamento similar.

Considerando-se que o evento em que o íon  $[AuBr_2]^-$  se aproximada superfície é relacionado com a adsorção da superfície e isto é um processo que deve ser modelado usando cálculos quânticos no lugar de uma aproximação clássica, nós desprezamos a parte inicial da trajetória e calculamos o PMF usando *umbrella sampling* partir do desgarramento da superfície (o tempo de quando a distância começa a aumentar na Figura A1). Em adição nós ajustamos as curvas para valor zero para o *bulk*.

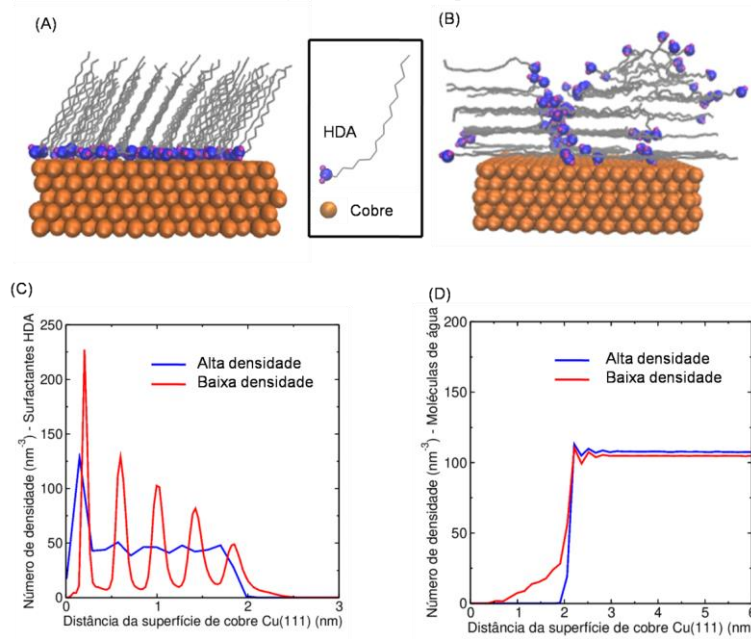
**Figura A1-** (A) Centro de massa da distância entre  $[AuBr_2]^-$  e o sítio escolhido na superfície de Au ao longo da simulação de positive pulling. (B) Perfil da Pulling Force ao longo da simulação de positive pulling.



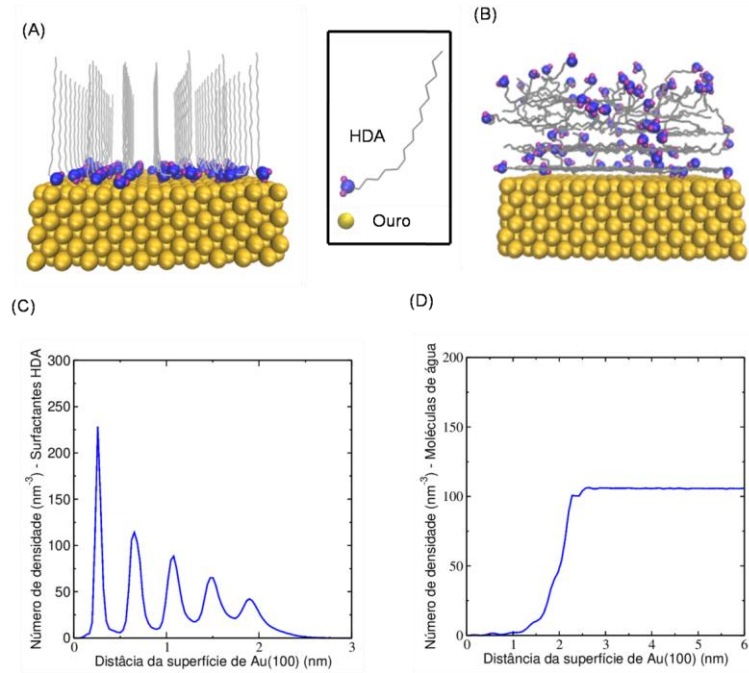
Fonte: Elaborada pelo autor.

## APÊNDICE C - Simulações Complementares do Mecanismo de Nanofios de Cobre.

Figura A2 - Representação da visão lateral da simulação de adsorção de HDA na superfície de cobre Cu(111). As moléculas de água foram omitidas por claridade. Medida de densidade de HDA (C) e moléculas de água (D) relativa a superfície de cobre.

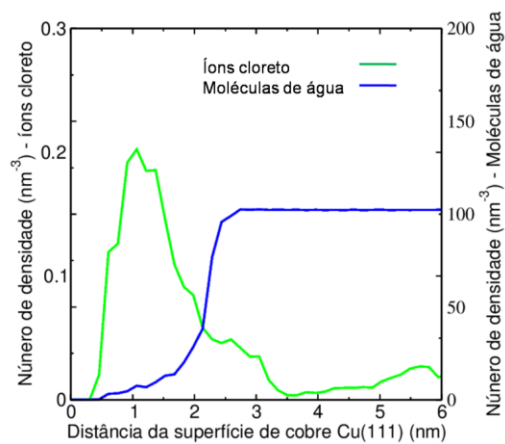


**Figura A3 - Imagem da configuração inicial de uma monocamada de HDA na superfície de Au(100) com um densidade menor de HDA (A). Representação da visão lateral da simulação de adsorção de HDA na superfície de Au(100) (B). As moléculas de água foram omitidas por claridade. Medida da densidade de HDA (C) e moléculas de água (D) relativa a superfície de ouro.**



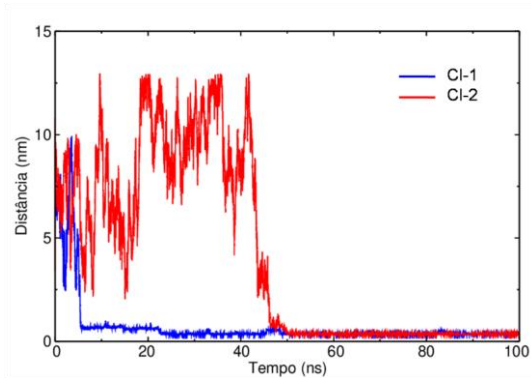
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura A4 - Medida da densidade de moléculas de água e íons  $\text{Cl}^-$  na faceta Cu(111) relativa a superfície de cobre.**



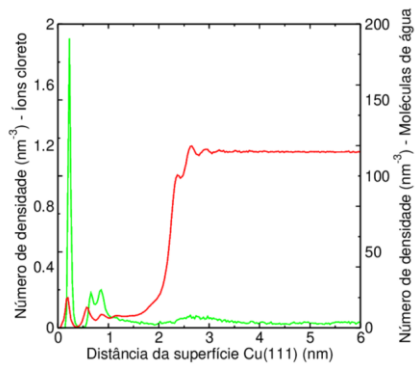
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura A5 - Medida da distância entre os íons que atravessaram a camada de HDA/HDA<sup>+</sup> e a superfície Cu(111).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura A6 - Medida da densidade de íons cloreto e moléculas de água para a simulação de HDA/HDA<sup>+</sup> na superfície Cu(111).



Fonte: Elaborada pelo autor.

## APÊNDICE D – Simulações para Parametrização do Etileno Glicol em 443 K para o Campo de Força GROMOS56a6

Os parâmetros de um modelo de molécula, como o EG, não pode reproduzir as propriedades deste fluido em todas as temperaturas. Para gerar um modelo de EG na temperatura de interesse, usamos como base o modelo G05 de GEERKE e VAN GUNSTEREN [178], que foi parametrizado para a temperatura de 298 K. Este modelo G05 foi simulado em diversas condições e se ajusta melhor usando PMF e um *cutoff* de 1,4 nm. O mesmo *cutoff* é usado para as interações de VAN DER WAALS. O algoritmo LINCS foi usado para todas as ligações para permitir um tempo de integração de 2fs de time step. Foi usado o termostato V-rescale, com 0,1ps tau\_t, e barostato de PARRINELLO-RAHMAN, com 2,0 tau\_p, para controlar a temperatura e a pressão das simulações. O algoritmo de VERLET neighbour lists foi usado em todas as simulações com o programa GROMACS.

Usando uma simulação de 100 ns (depois de uma equilibração prévia de 10 ns), o resultado para o modelo G05 está na tabela a seguir (os detalhes sobre como foi calculado a entalpia de vaporização, estão na próxima seção).

Tabela A1: Dados experimentais e do modelo de [178] para o EG.

	Densidade em 298K (kg/m <sup>3</sup> ) (1)	Erro	Entalpia de vaporização em 298K (kJ/mol) (2,3 e 4)	Erro
<b>Experimental</b>	1110		65,6 ; 67,8	
<b>Modelo G05 original</b>	1099,58	0,13	66,88	0,12

Os dados da Tabela A1, a densidade foi reproduzido de [178] e a entalpia de vaporização é da [179, 180].

Deste modo o modelo G05 funciona bem para reproduzir estas propriedades em 298 K, mas na temperatura usada na Síntese por Poliol, como 443 K, a densidade do EG é menor, com um valor de 988,4 kg/m<sup>3</sup> (um valor obtido por extrapolação dos dados apresentados por BOHME et al [180]. E a simulação dos parâmetros G05 em 443 K gera uma densidade de 958 kg/m<sup>3</sup>, que é significativamente mais baixa.

Por esta razão nós decidimos parametrizar o modelo G05 para a temperatura de 443K, modificando o edo átomo de CH<sub>2</sub>, aumentando o valor para tornar a molécula mais atrativa.

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Depois de testes com vários valores, nós geramos um conjunto final de valores de  $\epsilon$  e  $\sigma$  (que não foi modificado):

	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
<b>ModelodeG05 original</b>	0,388 (0,387510659)	0,411 (0,410880705)
<b>Modelo de G05 modificado</b>	0,388 (0,387510659)	0,560 (0,560000000)



Usando 100 ns de simulação a 443K, com as mesmas condições de 298K, os resultados seguem:

	Densidade em 443K (kg/m <sup>3</sup> )	Erro	Entalpia de vaporização em 443K (kJ/mol)	Erro
<b>Experimental (1)</b>	988,4		57,3	
<b>G05 modificado</b>	988,26	0,04	58,36	0,08

Como estes resultados são muito próximos dos valores experimentais, então nós usamos este modelo modificado para as simulações em 443K.

#### Detalhes do cálculo da entalpia de vaporização do EG usando simulação de DM.

Primeiro, os resultados experimentais de entalpia de vaporização para o EG na temperatura de interesse, não são fáceis de encontrar. Para a temperatura de 298,15 K existem dois valores: i) citado em GEERKE e VAN GUNSTEREN, mas não encontramos a publicação original: 65,6 kJ/mol e ii) [181]: 67,8 kJ/mol.

Para a temperatura de 443K temos de manipular os valores de pressão parcial obtidos por SHIERHOLTZ e STAPLES [182] e usar a equação de CLAUSIUS-CLAPEYRON. Os valores de pressão parcial ( $p_{mm}$ ) do EG está relacionado a seguinte equação (onde  $T$  é a temperatura absoluta e  $A$  e  $B$  são parâmetros ajustáveis):

$$\log_{10} p_{mm} = -\frac{A}{T} + B$$

$$p_{mm} = 10^{-\frac{A}{T} + B}$$

A equação de CLAUSIUS-CLAPEYRON relaciona as pressões parciais de um líquido a diferentes temperaturas com a entalpia de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ):

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_1 - \ln p_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 10^{-\frac{A}{T_1} + B} - \ln 10^{-\frac{A}{T_2} + B} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\left( -\frac{A}{T_1} + B \right) \ln 10 - \left( -\frac{A}{T_2} + B \right) \ln 10 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\left( -\frac{A}{T_1} + B \right) - \left( -\frac{A}{T_2} + B \right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R \ln 10} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$-\frac{A}{T_1} + \frac{A}{T_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R \ln 10} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$-A \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = - \frac{\Delta H_{vap}}{R \ln 10} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$A = \frac{\Delta H_{vap}}{R \ln 10}$$

$$\Delta H_{vap} = A R \ln 10$$

O artigo de SHIERHOLTZ e STAPLES ajustou as constantes A e B para dois intervalos, onde nós podemos calcular a entalpia de vaporização:

90-130 °C (363,15 - 404,15 K):

$$A = 3193,6$$

$$B = 9,7423$$

$$\Delta H_{vap} = 61,1 \text{ kJ/mol}$$

130 -197,2 °C (363,15 - 471,35 K):

$$A = 2994,4$$

$$B = 9,2477$$

$$\Delta H_{vap} = 57,3 \text{ kJ/mol.}$$

Deste modo, nós usamos o valor de 57,3 kJ/mol como entalpia de vaporização do EG na temperatura de 443K.

Quanto a simulação, a entalpia de vaporização é calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta H_{vap} = \langle U_{gas} \rangle - \langle U_{liq} \rangle + RT$$

Onde  $U$  é a energia potencial. Os dois valores de energia potencial foram calculados de duas simulações de 100 ns. Uma no estado líquido, em uma caixa de 512 EG (então precisamos dividir a energia potencial por 512) e a outra na fase gás usando uma única molécula.

**Para 298K** (modelo G05 modificado):

$$\langle U_{gas} \rangle = 152,215 \pm 0,11 \text{ kJ/mol}$$

$$\langle U_{liq} \rangle = 87,810 \pm 0,01 \text{ kJ/mol}$$

$$RT(298K) = 2,478 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{vap} = 66,883 \pm 0,12 \text{ kJ/mol} = 66,88 \pm 0,12 \text{ kJ/mol}$$

Enquanto que os valores experimentais para esta temperatura de Geerke e van Gunsteren são: 65,6 kJ/mol e 67,8 kJ/mol.

**Para 443K** (modelo G05 modificado):

$$\langle U_{gas} \rangle = 158,020 \pm 0,075 \text{ kJ/mol}$$

$$\langle U_{liq} \rangle = 103,338 \pm 0,002 \text{ kJ/mol}$$

$$RT(443K) = 3,683 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{vap} = 58,365 \pm 0,077 \text{ kJ/mol}$$

Valor experimental de [183]: 57,3 kJ/mol

Ambos os valores são um pouco maiores do que os resultados experimentais, mas considerando as dispersões dos resultados experimentais, estas diferenças não são significativas.