Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Interação de moléculas e superfície Au(111)

Filipe Camargo Dalmatti Alves Lima

Orientadora: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física para obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Banca examinadora:
Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IF-USP)
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IF-USP)
Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IF-USP)
Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (IFSC-USP)
Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda (IFSC-USP)

São Paulo
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Lima, Filipe Camargo Dalmatti Alves

Interação de moléculas e superfície Au(111).
São Paulo, 2015

Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física da matéria condensada; 2. Física teórica; 3. Superfície física; 4. Eletroquímica; 5. Física computacional.

USP/IF/SBI-052/2015

Research is what I'm doing when I don't know what I'm doing.

Wernher von Braun

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as oportunidades e saúde que nunca me faltaram, olho para o passado e me recordo que já fui um *office-boy*, plantonista de dúvidas, técnico de informática e professor de ensino médio.

Aos meus pais, Roseli e Marcelo, aos meus avós Margarida, Antônio, Maria Amélia e Cláudio, pela excelente educação e presença familiar. Ao familiares próximos: Fernanda, Tio Buko, Guilherme, Gustavo(s), Rosana, Afonso, Nara, Lia, Tia Dani, Ronaldo, Marcella, Beatriz, Cláudia, Júlia, Carolina e Antony.

À minha **futura esposa**, Ana Paula Mazzini.

À professora Helena Petrilli pela paciência, dedicação, orientação e oportunidades.

À FAPESP (processo 2012/02326-8), CPG-USP, CNPq, CAPES e o INCT-INEO que financiaram meus estudos, congressos, equipamentos e visitas técnicas durante o doutorado.

Aos professores colaboradores e pesquisadores com quem eu trabalhei: Marília Caldas, Vera Constantino, Ana Maria Ferreira, Vanessa Rodrigues, José Roberto Leite e Osvaldo Novais de Oliveira Junior.

To the international researchers that I have been working with: Arrigo Calzolari and Paul Charles Whitford. Thank you very much.

Aos meus amigos, “professores particulares”, Marcos Gonçalves, Regina Sousa, Leonardo Jorge e Rodrigo Amorim que me ajudaram com referências, dúvidas em métodos, parte técnica dos softwares e aconselhamentos.

Aos meus amigos, “quase-irmãos”, que sempre suportaram as minhas brincadeiras, me ajudaram nos momentos difíceis e compartilharam muitas experiências: Philippe Petersen e Rafael Nascimento.

À secretaria do grupo de pesquisa Sandra Ribeiro que sempre me ajudou com os assuntos burocráticos.

A todos meus amigos da USP, em particular : Adamor, Eduardo, Ivan, Ricardo Igarashi, Rodrigo Ramos, Max, Ana, Henrique, Rebeca, Vanessa Sakai, Ana Mangoni, Luana, Pedro, Claudio, Thais, Bistafa, Lucas e outros que não me recordei.

Aos meus amigos que me acompanharam nestes últimos anos: Thiago de Castro Leite, Vitor Tonini e Estevan Queiroz.

Resumo

O estudo de sistemas híbridos compostos por interfaces orgânico/inorgânico, ou sólido/líquido, tem apresentado crescente interesse nas áreas de eletroquímica e nanotecnologia. Além de objetos de pesquisas básicas, estes sistemas apresentam um potencial para inúmeras aplicações, dentre elas: línguas eletrônicas, *self-assembled monolayers* (SAMs), dispositivos fotovoltaicos, baterias alternativas, carreadores de drogas, entre outras. Em especial, o uso de superfícies de ouro em pesquisas ocorre principalmente por causa da natureza inerte deste material, permitindo explorar uma ampla quantidade de potenciais eletrostáticos que induzem a eletrólise ou reações eletroquímicas em outras superfícies.

O estudo de voltametria cíclica em SAMs formadas por cadeias polipeptídicas funcionalizadas com ferroceno vem sendo realizado durante as duas últimas décadas. Recentemente, iniciou-se uma controvertida discussão a respeito do mecanismo de transporte eletrônico entre o centro oxidativo e o eletrodo destes sistemas. Alguns grupos argumentam a favor de tunelamento eletrônico do centro oxidativo, enquanto outros grupos têm proposto uma interação de pares *elétron-buraco* dos grupos amida dos peptídeos. Além disto, interfaces com sistemas primitivos, como por exemplo a água, ainda são temas de pesquisa correntes de diversos grupos de pesquisa, devido à complexidade dos resultados experimentais reportados.

De forma a contribuir com estas discussões correntes na literatura, selecionamos dois problemas distintos utilizando a superfície Au(111) como base comum: i) estudo do mecanismo de transferência de carga de um peptídeo funcionalizado com ferroceno; ii) estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da água interagindo com NaCl. Para realizarmos a investigação das propriedades eletrônicas, empregamos a Teoria do Funcional da Densidade no esquema de Kohn-Sham (KS). Para analisar as propriedades dinâmicas e estruturais, foi utilizada também a técnica de dinâmica molecular clássica (MD).

A partir de diversos modelos da interação do peptídeo sobre Au(111), investigamos as densidades de estados, cargas de Löwdin e funções de onda de KS. Notamos a presença de estados eletrônicos localizados tanto sobre o ferroceno quanto sobre o ouro, ambos sempre próximos da região da energia de Fermi, em todos os casos propostos. Estes resultados sugerem um tunelamento eletrônico entre sítio do ferroceno e a superfície Au(111) como o mecanismo de transferência eletrônica. Para o caso do sal dissociado em água, investigamos e discutimos a estrutura eletrônica em diversas situações e configurações. Além disto, realizamos um estudo MD, onde observamos que o ordenamento das moléculas de água é bastante sensível à presença da superfície Au(111). Os resultados obtidos apresentam uma visão ampla dos comportamentos eletrônicos e dinâmicos de sistemas envolvendo a superfície Au(111) que discutem questões correntes na literatura.

Abstract

The study of hybrid interfaces, e.g. organic/inorganic or solid/liquid, have been showing an increasing interest in electrochemistry and nanotechnology. Within this subject, there are basic and applied studies, such as electronic tongues, self-assembled monolayers (SAMs), photovoltaic devices, alternative batteries, drug carriers and others. In special, the preference for gold surface occurs due to its inert nature, allowing the exploration of a wide range of electrostatic potentials which induces electrolysis and chemical reactions in other surfaces.

The Cyclic Voltammetry study in Peptide-SAMs modified by ferrocene has been investigated in the literature. In recent years, a controversy on the charge transfer mechanism in biological materials started: at one hand, there are arguments in favor of an electronic tunneling process from the oxidative center to the electrode; on the other hand, some authors suggest electronic hopping from the amide groups of the peptides, generating an electron-hole pair that “walks” from the ferrocene to the electrode. Furthermore, systems with primitive interfaces, such as water, are also subject of current research due to the complexity of the experimental results reported in the literature.

Within this scenario, we selected two distinct problems using the surface Au(111): i) the study of charge transfer mechanism using a peptide modified by ferrocene; ii) the study of electronic and structural properties of water interacting with NaCl. In order to obtain the electronic properties, we employed the Density Functional Theory in the Kohn-Sham (KS) scheme. For the structural and dynamics properties, we also used classical molecular dynamics (MD).

Based on different models for the ferrocene-peptide/Au(111) interface, we investigate the density of states, Löwdin charges and KS wavefunctions. We notice the presence of localized electronic states on the ferrocene and gold which are close to the Fermi energy in all studied cases. These results suggest an electronic tunneling from the ferrocene site to the surface Au(111) as the mechanism for the charge transfer. In the case of salt dissociated in water, we investigated the electronic properties in several different configurations. Furthermore, in a MD perspective, the orientation of the water molecules presented a high sensitivity for the Au(111) interface. These results represent a wide view of the electronic and dynamic behavior of systems using the surface Au(111) as a common subject.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Superfície Au(111)	3
1.2	Estudo de peptídeos sobre Au(111)	5
1.3	Interação da água sobre Au(111)	10
1.3.1	Propriedades da Água	10
1.3.2	Interação Água/Soluto	11
1.3.3	Interface Água/Ouro	12
2	Metodologia	13
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	13
2.1.1	Funcional de Troca e Correlação	15
2.1.2	Fundamentos para o tratamento da função de onda	16
2.1.3	Base de Ondas Planas	17
2.1.4	Pseudopotencial Ultrasoft	19
2.1.5	Procedimento para otimização das distâncias atômicas	21
2.2	Inserindo solvente em simulação	23
2.3	Dinâmica molecular clássica (MD)	24
2.3.1	Campo de Força OPLS	26
2.3.2	Campo de Força GolP	27
3	Interação entre peptídeos modificados com ferroceno e superfície de ouro	31
3.1	Detalhes Metodológicos	31
3.2	Resultados e Discussão	36

3.2.1	Moléculas em fase gasosa	36
3.2.2	Moléculas sobre Au(111)	38
3.2.3	Outras configurações para o solvente	44
4	Interação entre água, sal e a superfície Au(111)	47
4.1	Cálculos <i>ab initio</i>	47
4.1.1	Primeira etapa: NaCl/Au(111)	48
4.1.2	Segunda etapa: NaCl/Au(111) em meio aquoso	55
4.2	Cálculos de Dinâmica Molecular Clássica	59
4.2.1	Simulação do solvente interagindo com Au(111)	60
4.2.2	Simulação da molécula de sal dissociada em solvente interagindo com Au(111)	62
4.2.3	Efeitos de restrição na posição dos íons de sal	64
4.3	Discussão	66
5	Conclusão	69
A	Resultados QM/MM da interface Água+Sal/Au(111)	71
B	Manuscritos publicados	75
	Bibliografia	76

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho investigamos a interface da superfície de ouro interagindo com dois sistemas distintos: peptídeos com centro óxido-redutivo em solução metanol e efeitos de sal dissociado em água.

O estudo de superfícies e interfaces engloba tópicos como catálise heterogênea, fabricação de dispositivos semicondutores, células combustíveis, monocamadas auto-montadas (*Self Assembled Monolayers* – SAMs), adesivos, baterias, etc. [1]. A interface sólida é definida por um pequeno número de camadas e muitas vezes possuem um contato característico com a outra parte, seja ela sólida, líquida ou gasosa, onde as propriedades diferem significativamente das propriedades de um material *bulk* [1]. A superfície é tipicamente originada da quebra de parte das ligações químicas que constituem a estrutura do cristal *bulk*, deste modo, os átomos da superfície possuem menos vizinhos. Como consequência da quebra da periodicidade 3D do cristal, a superfície possui uma estrutura eletrônica distinta tanto na camada superficial como em algumas camadas interiores. Estas alterações influenciam diretamente as propriedades macroscópicas na superfície, por exemplo, a energia da superfície, forças de adesão, reatividade química, entre outras [1]. Os fenômenos, em escala atômica e molecular, que ocorrem na interface de duas fases diferentes podem ser do tipo sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás e sólido-vácuo [1].

A descrição teórica da estrutura atômica e eletrônica de uma superfície é um problema bastante complexo: a estrutura eletrônica depende da disposição dos átomos, que por sua vez dependem das ligações químicas, ou seja, a disposição dos elétrons. Na

prática, uma das formas de estudar teoricamente a estrutura eletrônica de superfícies ocorre por meio de modelos estruturais elaborados a partir de resultados experimentais. Para garantir que o modelo seja consistente, são realizadas comparações de estrutura de bandas, densidade de estados e outras propriedades físicas que podem ser obtidas tanto por métodos teóricos como experimentais [1].

Para o caso de superfícies metálicas, o comportamento das funções de onda eletrônicas são diferentes nas vizinhanças da interface, onde as funções de onda dos elétrons de valência são diferentes das funções de Bloch de um cristal infinito (ou *bulk*), podendo ser de dois tipos: funções de onda estendidas ou localizadas. As funções de onda estendidas estão presentes na região interna à superfície e decaem exponencialmente no vácuo; os níveis de energia destes estados são bastante similares aos estados eletrônicos do sólido *bulk*. Desta forma, a estrutura de bandas do *bulk* são bastante similares às bandas de superfície com apenas pequenas alterações. Por outro lado, temos as funções de onda localizadas, isto é, funções que se propagam na superfície, também conhecidas por *estados de superfície*, possuindo uma grande amplitude na região de superfície, e também, causam o aparecimento de estados no *gap* da estrutura de bandas. Ainda há casos em que alguns estados estendidos podem ter uma amplitude grande perto da superfície e são capazes de interagir com o *bulk*. Esses estados são chamados de *ressonâncias de superfície*, originando-se a partir de bandas de estados de superfície que penetram até bandas *bulk*, gerando estados degenerados. Na estrutura de bandas dos estados desocupados existem os *estados de superfície de imagem*, onde os elétrons nesses estados estão localizados no lado do vácuo, próximos da superfície.

Entre as técnicas experimentais mais utilizadas para fornecer informações sobre a estrutura eletrônica das superfícies estão [1]:

- Técnicas que caracterizam a rede direta: *scanning tunneling microscopy* (STM) e *high resolution electron microscopy, field ion microscopy* (FIM).
- Técnicas que fornecem informações sobre a rede recíproca: *low energy electron diffraction* (LEED), *X-ray absorption spectroscopy* (XAS) e *molecular beam scattering, ion scattering*.

- Técnicas indiretas para acessar estruturas atômicas: *photoelectron diffraction*, *ion scattering*, *surface extended X-ray absorption fine structure* (SEXAFS), *electron and phonon stimulated desorption* (ESD-PSD) e *X-ray standing waves*.

1.1 Superfície Au(111)

O estrutura cristalina do Au *bulk* é do tipo cúbica de face centrada (FCC), possuindo um parâmetro de rede de 4,078 Å [2]. Cada átomo de Au possui 12 primeiros vizinhos, com uma distância de ligação Au-Au de 2,88 Å. No momento em que há a formação da superfície na direção [111], o número dos primeiros vizinhos na camada superficial reduz de 12 para 9, alterando assim as propriedades eletrônicas e estruturais com relação ao material *bulk*.

A superfície Au(111) tem sido bastante estudada experimentalmente e teoricamente ao longo das últimas décadas. Um dos primeiros resultados do reconhecimento atômico de uma superfície Au(111) ocorreu em 1974 por Perdereau *et al.* [3], onde observaram uma reconstrução da camada superior da superfície limpa utilizando a técnica LEED. Na época, estes resultados foram interpretados como uma camada hexagonal na superfície, comprimida em aproximadamente 5% do *bulk*. Em 1978, utilizando a técnica *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED), Melle e Menzel [4] reportaram a superestrutura Au(111)(23×1). Esta reconstrução corresponde a uma camada superior com a mesma periodicidade do *bulk* na direção [112] e comprimida de 4,2% com relação à direção [110]. Em 1981, van Hove *et al.* [5], utilizando a técnica LEED, reportaram uma reconstrução de uma célula unitária retangular ($22 \times \sqrt{3}$), com uma compressão total de 4,57% em relação ao *bulk* na direção [110]. Em 1985, Harten *et al.* [6] mostraram uma reconstrução ($23 \times \sqrt{3}$) para Au(111), compatível com os primeiros modelos reportados [4, 5]. Uma das primeiras imagens de uma superfície Au(111) foi reportada por Barth *et al.* [7] em 1990, utilizando a técnica STM, onde a estrutura foi caracterizada em termos das estruturas atômicas, superestruturas de longo alcance, domínios de rotação e defeitos de superfície. Reproduzimos na Figura 1.1 uma das imagens de STM obtidas por Barth *et al.* [7], onde é possível observar as reconstruções $23 \times \sqrt{3}$.

1.1 Superfície Au(111)

Figura 1.1: Reprodução dos resultados de STM extraídos da referência [7]. A imagem se refere a reconstrução da superfície Au(111), as faixas mais claras correspondem à transições dos ordenamentos *fcc* e *hcp*.

Dentro do estudo de superfícies Au(111), existem 3 sítios de interação que possuem uma particular atenção [1]: *top*, Figura 1.2a, localizado verticalmente acima de um único átomo de ouro; *bridge*, Figura 1.2b, localizado entre dois átomos de ouro vizinhos; *hollow*, Figura 1.2c, localizado entre três átomos de ouro vizinhos.

Figura 1.2: Ilustração da superfície Au(111), as esferas cor cinza representam os átomos de ouro. As esferas verde, vermelha e azul representam os sítios a) *top*, b) *bridge* e c) *hollow* respectivamente.

1.2 Estudo de peptídeos sobre Au(111)

A Eletroquímica estuda as reações químicas envolvendo transporte de elétrons em uma interface tipo eletrodo e eletrólito. Os eletrodos podem ser metais, semicondutores ou estruturas híbridas enquanto que os eletrólitos são formados por condutores iônicos, em outras palavras, soluções que possam ser dissociadas e ter suas cargas separadas. A eletroquímica estuda reações químicas de óxido-redução que ocorrem quando há uma voltagem externa aplicada sobre o sistema, de forma que há transferência de elétrons entre diferentes moléculas ou sólidos [8]. Em particular, a ênfase do presente trabalho é a investigação do mecanismo de transferência eletrônica heterogênea, ou seja, quando há o transporte de um elétron de uma espécie química para um eletrodo de estado sólido. O estudo de reações envolvendo transferência eletrônica (ET) é fundamental para o *design* de dispositivos eletrônicos no nível molecular [9]. No contexto específico de ET heterogêneas¹, uma das moléculas de maior interesse é o ferroceno (Fc), pois possui a capacidade de oxidar e reduzir de forma reversível em baixas voltagens ($< 0,5$ V) [10].

O complexo ferroceno (Fc) [10], bis(η^5 -ciclopentadienil)ferro, é um organometálico composto por um ion Fe^{2+} coordenado a duas moléculas ciclo-pentadienil (Cp), representado na Figura 1.3. Estes anéis possuem um número ímpar de elétrons e alocam uma carga negativa, levando a um número de 6 elétrons localizados nos orbitais π de cada anel, tornando-os aromáticos. Estes elétrons π são compartilhados com os seis elétrons da banda d do ion Fe^{2+} através de uma ligação covalente. Por este motivo, o Fc não é uma molécula magnética. As distâncias de ligação $C - C$ são de aproximadamente 1,40 Å, enquanto as distâncias $Fe - C$ são de 2,04 Å. Os anéis Cp podem rotacionar, com uma barreira de energia baixa, em torno do eixo que passa pelo centro dos anéis e o Fe .

Para que ocorra o processo de reação de ET a interface molécula/eletrodo deve ser necessariamente composta por um sistema doador-aceitador, onde o grupo eletroativo é conectado ao eletrodo através de uma molécula espaçadora, podendo ser um polipeptídeo, alcanotiol, lipídio, açúcar e outros. Em específico, monocamadas automontadas (*Self-Assembled monolayers* - SAMs) modificadas com ferroceno (Fc-SAMs)

¹O termo heterogêneo neste caso define uma ET entre uma espécie química e um material de estado sólido, usualmente um eletrodo.

Figura 1.3: Estrutura 3D do ferroceno. Esquema de cores para ilustrar os átomos: cinza (C), branco (H), azul escuro (Fe).

vem sendo consideradas como excelentes modelos para o estudo de ET [9, 11]. A teoria de Marcus [9, 12, 13] se tornou referência para explicar as velocidades das transferências eletrônicas nestes sistemas, onde foi introduzido o conceito de energia de reorganização.

Em 1990, Chidsey *et al.* [14] estudaram reações eletroquímicas de uma cadeia de alcanotiol modificada com ferroceno, sendo este um dos primeiros trabalhos utilizando Fc-SAMs. Desde esta época, a motivação para os estudos de sistemas desta natureza estava na investigação da cinética da ET, e também, na utilização de novas moléculas espaçadoras como as cadeias polipeptídicas [9]. A molécula ferrocenoil-glicilcistamina foi um dos primeiros peptídeos funcionalizados com Fc, desenvolvido em 2002 [15], sendo composta por unidades de Fc, glicina (Gly) e cistamina (CSA). Subsequentemente diversos trabalhos apresentaram resultados de ET utilizando peptídeos modificados com Fc [9, 11, 16–32]. Um trabalho em particular atraiu a atenção da comunidade, pois estudava as ETs formadas de Fc-SAMs com polipeptídeos como moléculas espaçadoras, onde foi observado que a taxa de transferência de elétrons era maior utilizando peptídeos do que um ligante tiol funcionalizado diretamente com o Fc [21]. Para explicar esta verificação, alguns estudos sobre a mobilidade molecular, *design* e orientação dos momentos de dipolo nos peptídeos espaçadores foram propostos. Estes resultados despertaram o interesse da comunidade e em menos de 3 anos foi publicado um trabalho de revisão [33] que discute desde o processo de fabricação de polipeptídeos modificados com Fc até potenciais aplicações nanotecnológicas.

Embora houvessem muitos progressos na área, em 2006 iniciaram-se discussões na literatura acerca do mecanismo de ET e, segundo Kraatz *et al.* [22],: “*To date, the mechanistic discussion of electron-transfer through α -helical peptides is highly contro-*

versial. A hopping mechanism through the amide groups was suggested but evidence in favor of “tunneling” through the intra-molecular hydrogen-bonding network has also been reported. Esta discussão a respeito do tipo de mecanismo de ET despertou o interesse da comunidade de forma que novos resultados experimentais foram reportados [9, 18, 26, 30, 31, 34–38] e consequentemente surgiram suposições de que podem existir três tipos possíveis de mecanismos de ET [28, 30, 37, 39], bem como combinações destes: mobilidade molecular, tunelamento eletrônico e *hopping*.

Resultados dos experimentos indicam que a ET é mais rápida em Fc-SAMs mais esparsas [37]. Isto significa que um dos aspectos que afetam a ET é o movimento molecular dos peptídeos. Outro aspecto explorado é o *tilt angle*, onde nota-se que alguns sistemas têm a transferência influenciada pelo ângulo formado entre a SAM e o eletrodo. Dentro do contexto das Fc-SAMs, a discussão a respeito da ET precisa ser limitada para os casos bem empacotados. Portanto, a mobilidade a ser discutida não se refere à capacidade de deformação ou estiramento global da estrutura, mas sim, a sensíveis movimentos que ocorrem durante a ET. Uma sugestão para o mecanismo de ET é a de mobilidade molecular [37], onde a transferência pode ocorrer por intermédio de um conjunto de vibrações moleculares coletivas, isto é, através das ligações $C - C$ e $C - N$ que fazem com que o peptídeo “chacoalhe” e aproxime o grupo Fc do eletrodo. Durante este movimento ocorre uma conformação específica determinante para que haja o acoplamento eletrônico, como é apresentado na Figura 1.4a. Outra possibilidade a ser considerada é que as Fc-SAMs se auto-organizem em uma disposição diagonal com o eletrodo no momento em que forem depositadas, então naturalmente existem flutuações que as aproximam do eletrodo. Embora sejam mecanismos plausíveis, devemos lembrar que estas ideias pressupõe que as Fc-SAMs estejam esparsas no eletrodo, o que nem sempre é verdade nestes sistemas. Portanto, somente a contração da hélice vertical parece razoável quando o movimento global e tunelamento de elétrons são responsáveis. Além disto, é bem estabelecido na literatura que o acoplamento vibracional desempenha um papel importante na ET entre as moléculas doadoras e aceitadoras [40].

Na teoria clássica de transferência eletrônica, proposta por Marcus *et. al.* [12, 13], apenas as esferas exteriores das energias de reorganização são consideradas, devido às rotações e vibrações de moléculas de solventes que permeiam o reagente e o produto. As energias dos graus de liberdade são muito inferiores à energia térmica, desta forma,

1.2 Estudo de peptídeos sobre Au(111)

Figura 1.4: Ilustração dos mecanismos de ET propostos: a) mobilidade molecular; b) tunelamento eletrônico; c) *hopping* através dos grupos amida. A figura foi extraída da referência [37]

as curvas de potencial dos estados iniciais e finais são representadas por duas parábolas contínuas, e a energia de ativação na sua intersecção é fornecida pela energia térmica. Por outro lado, quando a transferência de elétrons envolve mudanças dos comprimentos de ligação do par doador/aceitador², a descrição clássica utilizando parábolas não é suficiente, sendo necessário um tratamento quântico. Na teoria semi-clássica, a probabilidade de transição é determinada pela sobreposição de funções de onda dos estados inicial e final. Desta forma, uma das possíveis alternativas de ET é o tunelamento direto entre o grupo Fc e o eletrodo, Figura 1.4b.

Outra possibilidade para explicar o mecanismo de ET é o *hopping* de elétrons entre os grupos amida. Esta proposta é definida de forma que o grupo amida mais próximo da superfície Au(111) transfira um elétron, possivelmente pela ligação de enxofre, formando um cátion radical do grupo amida, ou seja, um buraco, de forma que o buraco avance em direção ao grupo Fc enquanto a carga é deslocada para o eletrodo. Esta sugestão foi proposta e discutida por Schlag e colaboradores [41] que estudaram o *hopping* em uma cadeia polipeptídica através de fotoionização. Eles demonstraram que os ângulos diedrais mudam a conformação no momento em que o buraco é transferido de um grupo amida para outro, como ilustrado na Figura 1.4c. Na presença de um campo elétrico, cria-se um forte acoplamento eletrônico entre os grupos amida neutros e os grupos radicais catiónicos formados próximo ao eletrodo, gerando uma barreira de ativação muito pequena. Esta explicação é baseada na premissa de

²Ou seja, quando as esferas internas de reorganização e as energias de vibração são mais elevadas do que a energia térmica

que os processos de *hopping* eletrônico entre os grupos amida, em uma conformação tipo α -hélice, é considerada forte. Se considerarmos SAMs maiores do que 20 Å de comprimento, devemos supor estados intermediários entre os peptídeos, pois longas distâncias tornam o tunelamento proibitivo. Isto também corrobora com a ideia de saltos intermoleculares gerados a partir dos *tilt angles*.

Combinações dos mecanismo de ET também são mencionadas na literatura [28, 39], onde alguns autores sugerem que exista uma competitividade entre tunelamento e *hopping*. Enquanto o tunelamento domina para polipeptídeos de até 20 Å de comprimento, o *hopping* é responsável por transferências em cadeias maiores.

Estas discussões a respeito do mecanismo de ET são um resumo das especulações experimentais ao longo dos últimos anos, de forma que descrevemos aqui um panorama a respeito das ideias que já existem, para então, desenvolver nossa proposta. Do ponto de vista de estrutura eletrônica é necessário investigar os estados eletrônicos acessíveis da molécula quando esta é adsorvida na superfície Au(111). A compreensão da interface sólido-SAMs proporciona informações sobre estes estados, fornecendo acesso ao acoplamento dos níveis moleculares acessíveis para uma ET. É importante ressaltar que não conseguimos encontrar nenhuma simulação de primeiros princípios na literatura que envolvem um estudo sistemático de Fc-SAMs e superfícies de ouro.

Em uma perspectiva teórica, os resultados encontrados na literatura, baseados em dinâmica molecular, discutem a determinação de potencial *redox* [42], propriedades estruturais das SAMs [43, 44], influência de contra-íons [45] e parâmetros de Marcus para ET [46], de forma que o mecanismo de ET não foi discutido até então. Embora alguns cálculos de primeiros princípios encontrados [23, 46–48] discutam o mecanismo para a ET em moléculas com terminais Fc isoladas no vácuo, estes não consideram explicitamente na simulação os efeitos de eletrodo e solvente.

Realizamos uma investigação *ab initio*, dentro do esquema de Kohn-Sham (KS) para teoria do funcional da densidade (DFT) [49], da interação entre a molécula Fc-Gly-CSA e a superfície Au(111) em um esquema de *slab* periódico, com a finalidade de propor um mecanismo de transferência de carga entre o grupo óxido-redutivo (Fc) e o eletrodo.

1.3 Interação da água sobre Au(111)

1.3.1 Propriedades da Água

A água participa ativamente dos processos de reconhecimento molecular ao mediar as interações entre diferentes sistemas, tais como íons, moléculas, polímeros, membranas lipídicas ou proteínas. Portanto, a água não pode ser tratada simplesmente como um ambiente inerte, e sim, como um componente ativo dos sistemas [50].

Até meados de 1960, as ferramentas utilizadas para descrever as propriedades dinâmicas e estruturais da água estavam limitadas aos experimentos. Os grandes pioneiros em simulação computacional de líquidos foram Stillinger e Rahman, apresentando-a como um método complementar para o estudo de líquidos [51]. Dentro do esquema clássico da dinâmica molecular (MD) foi possível entender muitas fenomenologias da água, dentre elas, o mecanismo microscópico da formação e quebras de ligações de hidrogênio (*Hydrogen bonds* - HB), e a interpretação do processo de relaxação observados nos experimentos de espectroscopia vibracional. A natureza das HB é assunto de intensa investigação, principalmente devido à sua essência quântica, altamente sensível a efeitos de estrutura eletrônica, como a interação eletrostática, polarização e transferência de carga. Um dos primeiros trabalhos, publicado em 1993 [51], utilizou MD de primeiros princípios (AIMD), apresentando a função de distribuição radial teórica ($g(\vec{r})$) de um *cluster* de 32 moléculas de água. As conclusões iniciais para a $g(\vec{r})$ sugerem que as HB formadas pelas moléculas de água a partir de primeiros princípios são mais intensas que as experimentais. Existem vertentes que acreditam que as simulações *ab initio* são altamente dependentes dos ajustes finos dos funcionais de troca e correlação e forças dispersivas. Entretanto, a baixa massa dos átomos de H propicia a existência de efeitos quânticos nucleares (NQE), podendo estes serem responsáveis pela reprodução da $g(\vec{r})$ O-H. Estes resultados foram revisitados diversas vezes [51] e até hoje permanecem em discussão na literatura, que tentam explicar as discrepâncias entre teoria e experimento.

Cabral *et al.* [52–54] apresentaram uma discussão sobre a variação das propriedades eletrônicas da água ao investigar *clusters* de duas até trinta moléculas de água, utilizando um método *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics* (QM/MM) sequencial. Seus resultados sugerem que *clusters* contendo, no mínimo, 10 moléculas são

capazes de reproduzir, em média, a estrutura eletrônica de grandes agregados de água até a região do *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO).

Mallamace *et al.* [55] sugerem que deve haver uma distinção entre a água “líquida” e água “confinada”³, pois seus resultados experimentais apresentam variações nas propriedades termodinâmicas nestes diferentes ambientes. Outros resultados teóricos e experimentais contestam o tratamento especial para água confinada [56], reforçando a ideia clássica de que a água é diferente da forma “líquida”, onde a perturbação do soluto pode afetar de três a cinco camadas de solvatação.

Por fim, todas as evidências encontradas na literatura sugerem que não existe uma abordagem única para o tratamento da água, mesmo nas condições em que esta é considerada isoladamente.

1.3.2 Interação Água/Soluto

O estudo da interface solvente/soluto é uma linha de pesquisa ainda mais desafiadora, pois a literatura reporta diversos efeitos anômalos da água na presença de sais [56–60]. Em 2014, este tópico de pesquisa recebeu uma edição especial do *Journal of Chemical Physics*, com o título *Special Topic on Interfacial and Confined Water*.

Muitos processos em reações eletroquímicas, como desolvatação iônica ou transferência de cargas, ocorrem na camada elétrica dupla (*electrical double layer* - EDL), também conhecida como a camada de Helmholtz [8, 61, 62]. Uma das características mais importantes da EDL é a presença de um forte campo elétrico perpendicular a superfície do eletrodo. Sais em meio líquido podem causar alterações nas medidas de diferença de potencial eletroquímico. Karageorgiev *et al.* [57] discutiram os efeitos da presença de *ethyl-ether* (EE) e *fluorinated-ethyl-ether* (FEE) alterando a composição estrutural da água. Eles realizaram medidas de espectro vibracional que, em comparação com a água pura, apresentam alterações no espectro na região entre 3600 e 3800 cm⁻¹. Outro importante resultado da literatura sugere uma reorganização dos grupos OH causada pela presença de sódio [59].

³Água dentro de proteínas e membranas lipídicas, por exemplo.

1.3.3 Interface Água/Ouro

A interação de moléculas de água sobre ouro já vem sendo explorada na literatura, tanto experimentalmente quanto teoricamente [8, 61–63]. Um trabalho bastante relevante, proposto por Michaelides *et al.* [64], discute a água interagindo sobre ouro utilizando a DFT. Houveram iniciativas que viabilizaram este tipo de estudo utilizando técnicas de dinâmica molecular clássica, ao propor parametrizações dos campos de força para a superfície Au(111) [65]. Em 2011, Cicero *et al.* [66] reportaram uma simulação AIMD da interface água/Au(111), discutindo os aspectos de cargas anômalas de água próximas dos átomos de ouro. Além de efeitos estruturais, efeitos eletrônicos também foram observados. Por fim, em novembro de 2014, Velasco-Velez *et al.* [62] apresentaram um resultado AIMD, realizado com 150 moléculas de água e 6 camadas de Au(111). Seus resultados teóricos, juntamente com resultados experimentais de espectroscopia XAS, foram capazes de explicar o aparecimento de estados das moléculas de água *delocalizados* com os estados da superfície de ouro.

Todos estes resultados, de alguma forma, trazem a discussão de que os problemas acerca da interação da água com a superfície Au(111) é um tópico mais complexo do que apenas um problema “estrutural” da água. Nossa proposta é ainda mais desafiadora: investigar a água com íons de sal diluídos interagindo com a superfície Au(111). Segundo a literatura, recentes resultados na detecção e biosensoriamento baseadas em medições elétricas apontam uma elevada sensibilidade, de forma que a introdução de uma quantidade de sal para cada parte por milhão (ou mais) de moléculas de água já é suficiente para ser detectada. Investigamos como as propriedades da água em contato com o eletrodo podem ser afetadas pela incorporação de uma molécula de NaCl. Embora não se possa reproduzir condições experimentais precisas, essencialmente devido a limitações computacionais, a compreensão das mudanças significativas observadas podem abrir caminho para explicar os comportamentos de sensores e biosensores até então não compreendidos [67].

Capítulo 2

Metodologia

Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que nos permite investigar uma grande variedade de sistemas com até algumas centenas de átomos. Há mais de 30 anos, a DFT têm sido o formalismo da mecânica quântica mais utilizado para a descrição de sistemas periódicos entre a comunidade de física, e mais recentemente, também pela comunidade de química quântica, a fim de tratar sistemas moleculares. Além disto, também utilizamos métodos de dinâmica molecular clássica (MD), com os quais investigamos propriedades dinâmicas e estruturais de alguns sistemas. A MD [68] vem se mostrando uma excelente ferramenta de estudos de sistemas com aplicação em físico-química, ciência dos materiais e modelagem biomolecular. Este capítulo foi baseado principalmente nas referências [65, 69–81].

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Muitos métodos para resolver a equação de Schrödinger têm sido desenvolvidos, visando sempre tentar resolver da melhor forma possível o problema de muitos corpos, na física dos materiais. Inicialmente a DFT foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn [82], que propuseram um mapeamento do problema de muitos corpos por meio da densidade de carga eletrônica.

Segundo a formulação de Kohn e Sham (KS) [49] para a DFT, dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer* (BO), o funcional energia da densidade eletrônica de KS,

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

$E[n(\vec{r})]$ ¹, pode ser escrito como a soma de três termos: energia cinética $T[n]$, interação com um potencial externo $V_{ext}[n]$ e a interação elétron-elétron $V_{ee}[n]$

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n] \quad (2.1)$$

onde a interação $V_{ext}[n]$ tem a seguinte forma:

$$V_{ext}[n] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.2)$$

O princípio deste método consiste em introduzir um sistema fictício de N elétrons não interagentes descritos por N funções de onda (usualmente denotados por “orbitais”) φ_i , onde a energia cinética é dada por

$$T_{KS}[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.3)$$

O índice “KS” enfatiza que esta não é a energia cinética real, e sim, a energia correspondente de um sistema de elétrons não interagentes. Por sua vez, a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ dos orbitais

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (2.4)$$

e a interação elétron-elétron, dada pela interação clássica de Coulomb (energia de Hartree no formalismo *Hartree-Fock*)

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.5)$$

Utilizando as equações (2.3), (2.4) e (2.5) podemos reescrever o funcional energia (2.1) da seguinte forma:

$$E[n] = T_{KS}[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.6)$$

¹Por simplicidade, não consideramos aqui a polarização de spin e omitiremos a dependência em $\vec{r}$ na notação.

Aqui introduzimos a energia de troca e correlação

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_{KS}[n]) + (V_{ee}[n] - V_H[n]) \quad (2.7)$$

para corrigir e levar em conta os efeitos de muitos corpos.

Escrevendo o funcional (2.6) explicitamente a partir da densidade eletrônica (2.4), e aplicando o teorema variacional [69], é possível obter os uma equação de autovalores de KS (níveis de energia) e as autofunções (orbitais de KS)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r})\right]|\varphi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i|\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad (2.8)$$

sendo

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (2.9)$$

Introduzimos aqui o potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$, que é a derivada funcional da energia de troca e correlação com relação à densidade. Os “orbitais” podem ser obtidos através de um método auto-consistente, e como resultado podemos obter a densidade e a energia do estado fundamental, a partir das equações (2.4) e (2.6).

É importante ressaltar que as equações de KS possuem a mesma estrutura das equações de Hartree-Fock, ou de equações de Schrödinger para uma única partícula, sendo que os efeitos de muitos corpos estão no potencial de troca e correlação v_{xc} . O esquema de KS para a DFT reduz o problema de N partículas interagentes para um sistema de N partículas não interagentes com um potencial de interação, problema pode ser resolvido num processo auto consistente da densidade de carga, $n(\vec{r})$, do sistema.

2.1.1 Funcional de Troca e Correlação

A literatura apresenta um grande número de estudos para os funcionais de troca e correlação $E_{xc}[n]$ [69]. O primeiro funcional desenvolvido se baseava na aproximação

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

da densidade local da energia (*LDA - local density approximation*) [69]. Utilizaremos neste trabalho o funcional de troca e correlação dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA), caracterizada pela inclusão do $\nabla n(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n)n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.10)$$

Este funcional foi construído de forma que a densidade eletrônica varie rapidamente em função das diferentes geometrias e dos diferentes tipos atômicos. Neste trabalho, optamos por utilizar o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [78], que não é empírico e foi construído de forma a conservar as características corretas do LDA.

Para uma molécula, o funcional GGA-PBE pode superestimar as distâncias de ligação em até 5% , melhora as energias de atomização e fornece curvas de ligação compatíveis para dímeros de gases nobres. Em estado sólido, o GGA-PBE aprimora a descrição de propriedades magnéticas para diversos metais de transição e pressões de transição de fase, e em alguns casos, é capaz de descrever com mais precisão o parâmetro de rede dos sólidos [69].

2.1.2 Fundamentos para o tratamento da função de onda

A energia cinética dos elétrons aumenta quando estes se aproximam do núcleo atômico, resultando em oscilações rápidas da função de onda. Na região onde ocorre a ligação química, a energia cinética dos elétrons varia menos, se comparada às proximidades do núcleo, e a função de onda é suave.

Estas situações são abordadas por diversas estratégias, resultando em diferentes implementações do esquema de KS para a DFT de acordo com os tipos de expansão da função de onda. Cada sistema possui um tratamento mais adequado, de acordo com as propriedades a serem estudadas, por exemplo: interações intermoleculares, parâmetros hiperfinos, magnetismo, caminhos de reação, interação entre cristal e moléculas, etc.

Uma estratégia possível consiste em utilizar conjuntos de funções de base construídas por meio de combinações lineares de orbitais “tipo” atômicos, formadas pelo

produto de uma parte radial e uma parte angular. Estes conjuntos de bases exploram a boa descrição das regiões nucleares.

A família de métodos dos “pseudopotenciais” de ondas planas truncam a função de onda nas proximidades do núcleo, região na qual a função de onda oscila abruptamente. Em comparação com outras abordagens, esta aproximação reduz o custo computacional pois apenas os elétrons das camadas de valência, e semi-carço, são recalculados no cálculo auto-consistente. A desvantagem desta metodologia é a perda de informações precisas, tanto sobre a densidade de carga quanto sobre a função de onda, nas regiões próximas do núcleo. Ou seja, é uma técnica que não permite obter propriedades que dependam da descrição correta das funções de onda nas proximidades do núcleo atômico, como, por exemplo, interações hiperfinas [69]. Por outro lado, a família de métodos “*augmented waves*” (ondas expandidas) utilizam uma base mista, composta por funções de onda orbitais “tipo” atômicas na região do núcleo e ondas planas, na região de ligação. Após obter as soluções parciais nas diferentes regiões, é necessário garantir as condições de continuidade da função de onda e de suas derivadas na interface das duas regiões.

2.1.3 Base de Ondas Planas

A expansão em ondas planas, para as funções de onda de KS, é eficiente para calcular a energia total de sólidos, sendo adequada à descrição de sistemas periódicos. [70]. As equações de KS são resolvidas no espaço recíproco, utilizando transformadas de Fourier. Para sistemas finitos, como átomos isolados, moléculas ou interfaces superfície/molécula, a expansão em ondas planas também pode ser utilizada na aproximação de “supercélulas” ou células unitárias aumentadas (LUC)², permitindo o estudo de sistemas moleculares carregados. No método das “supercélulas”, um sistema finito é colocado em uma célula unitária de um cristal, construída de forma grande o suficiente para que as imagens periódicas não interajam. Esta abordagem pode ser aplicada para investigar defeitos e impurezas em sólidos, ou reconstruções de superfícies e *clusters* [1, 70].

²A utilização da LUC para moléculas se aplica, em princípio, apenas para sistemas de carga neutra, devido à interação de longo alcance existente entre moléculas carregadas nas imagens periódicas vizinhas. No entanto, algumas técnicas podem ser utilizadas para superar esta dificuldade [83–85].

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Adotaremos, por simplicidade, o padrão de unidade atômicas de Hartree para o desenvolvimento das equações ($\hbar = m_e = e = 1$). O Hamiltoniano de KS no espaço recíproco pode ser escrito como [69]

$$\mathcal{H}_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{k}) = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{ext} + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}'), \quad (2.11)$$

onde $\vec{k}$ é o vetor da rede recíproca na primeira zona de Brillouin; $\vec{G}$ e $\vec{G}'$ são vetores de translação na rede recíproca; $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ é a energia cinética; $V_H(\vec{G} - \vec{G}')$ é o potencial de Hartree; V_{ext} é potencial externo; e $V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}')$ é potencial de troca e correlação. Os orbitais de KS podem ser descritos empregando expansões de ondas planas

$$\varphi_{k,n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{k,n}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.12)$$

nas quais n é o índice de bandas, e $c_{k,n}$ são os coeficientes de Fourier. A densidade de carga, no espaço real é

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},n} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} f_n c_{\vec{k},n}^* c_{\vec{k},n} e^{i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}} \quad (2.13)$$

onde f_n denota os números de ocupação eletrônica. Por fim, a transformada de Fourier da densidade é dada por

$$n(\vec{G}) = \sum_{\vec{k},n} \sum_{\vec{G}'} f_n c_{\vec{k},n}^* (\vec{G}' - \vec{G}) c_{\vec{k},n}(\vec{G}'). \quad (2.14)$$

Esta expansão, em princípio infinita, pode ser truncada, pois os coeficientes de Fourier $c_{\vec{k},n}(\vec{G})$ decrescem rapidamente com o aumento do corte em energia das ondas planas. Logo, uma forma de controlar a convergência é monitorar as propriedades eletrônicas a partir do termo de energia cinética, definindo uma energia de corte E_{cut} :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}. \quad (2.15)$$

As propriedades eletrônicas usualmente monitoradas são: a energia total do sistema, a densidade de estados, e a estrutura de bandas. O procedimento consiste em

comparar estas quantidades para diferentes valores de corte de ondas planas até que difiram dentro de um critério pré-estabelecido.

Uma maneira relevante de analisar a estrutura eletrônica dos materiais é a densidade de estados (DOS) em função da energia do sistema. A DOS é dada pela soma de todos os estados eletrônicos contidos para energias no intervalo $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ dentro da primeira zona de Brillouin:

$$\rho(E) = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} \delta(\varepsilon_{i,\vec{k}} - E) \quad (2.16)$$

onde Ω_{cell} é o volume da rede recíproca e $\varepsilon_{i,\vec{k}}$ denota o nível de energia de um elétron. É possível também projetar a DOS sobre as camadas eletrônicas dos átomos (s , p e d), de forma que podemos distinguir a natureza dos efeitos que ocorrem nos materiais, sendo uma excelente ferramenta para investigar os efeitos de vacâncias, estados de superfície, interfaces, e outros [1, 70].

2.1.4 Pseudopotencial Ultrasoft

Na presença de um potencial gerado pela presença dos átomos em um material, onde existem fortes oscilações ao se aproximar do núcleo, a descrição matemática utilizando as ondas planas não é eficiente. O método dos pseudopotenciais (PP) consistem na construção de uma função de valência suave $\tilde{\varphi}_v$ por meio da combinação da função de onda de caroço e da função de valência “verdadeira” φ_v [69, 72]

$$|\tilde{\varphi}_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\varphi_c\rangle \quad (2.17)$$

onde $|\varphi_c\rangle$ descrevem os estados de caroço. Esta pseudofunção de onda satisfaz a equação de Schrödinger modificada:

$$\left[\mathcal{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] |\tilde{\varphi}_v\rangle = \varepsilon_v |\tilde{\varphi}_v\rangle \quad (2.18)$$

na qual $\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Assim, podemos construir uma pseudo-Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_{PS} = \mathcal{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (2.19)$$

com os mesmos autovalores, entretanto com uma função de onda suave na região próxima ao núcleo e sem a presença de “nós”. Neste caso, inserimos uma função descrita por um novo potencial

$$\mathcal{V}_{PS} = \frac{Z}{r} \hat{I} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (2.20)$$

denominado *pseudopotencial*, onde Z denota carga do núcleo e $\hat{I}$ a matriz identidade.

Existem vários métodos para criar a função de onda $|\tilde{\varphi}_v\rangle$ dos PPs, entre eles podemos citar os procedimentos *Troullier-Martins* [86], *Vanderbilt* [77] e *Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ)* [87]. Um dos objetivos dos PPs consiste em criar pseudofunções mais precisas e “suaves” possíveis. Nos cálculos de PPs, de ondas planas, as funções de valência são expandidas em componentes de Fourier e o custo computacional deste cálculo reside no número necessário destas componentes. Portanto a definição de suavidade, neste caso, se refere à minimização do espaço de Fourier suficiente para descrever as propriedades de valência dentro de uma precisão estabelecida.

Os PPs do tipo “norma conservada” foram uma das primeiras categorias de pseudopotenciais propostos na literatura [69], sua abordagem consiste em manter a mesma normalização para a “pseudofunção” e a função de onda na região de caroço. Uma vantagem desta categoria de PPs é que eles podem exigir um grande valor para o corte de ondas planas, especialmente no caso das camadas eletrônicas p e d dos elementos da segunda linha da tabela periódica. A aproximação conhecida como pseudopotencial *ultrasoft* é capaz de fornecer resultados precisos com o auxílio de uma transformação que modifica a expansão em termos de funções suaves e funções auxiliares em torno do caroço de cada íon, que representa a parte oscilante da densidade eletrônica. A pseudofunção não é necessariamente normalizada, ou seja $\langle \tilde{\varphi}_i | \tilde{\varphi}_i \rangle \neq 1$. No raio de corte R_c , temos:

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_{R_c} = \langle \tilde{\varphi}_i | \tilde{\varphi}_i \rangle_{R_c} \quad (2.21)$$

e, portanto, a função de onda exata é igual a pseudofunção em R_c . Com a finalidade de garantir a norma, são introduzidos, na equação de KS, um operador de superposição e uma base auxiliar, ambos responsáveis por reescrever o pseudopotencial não-local e as autoenergias de forma que os resultados obtidos sejam ortonormalizados [69, 72].

2.1.5 Procedimento para otimização das distâncias atômicas

A descrição teórica apresentada até aqui tratou explicitamente da interação e descrição dos elétrons. Entretanto, prever corretamente as posições dos núcleos atômicos é essencial para descrever corretamente a estrutura eletrônica. Aplicando o teorema de Hellmann-Feymann [69] na Hamiltoniana eletrônica temos

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \varphi(\lambda) | \mathcal{H}(\lambda) | \varphi(\lambda) \rangle = \left\langle \varphi(\lambda) \left| \frac{d\mathcal{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \varphi(\lambda) \right\rangle \quad (2.22)$$

isto é, a derivada de um valor esperado é equivalente à derivada da Hamiltoniana. Com base neste teorema, é possível estimar as forças atuando sobre os núcleos, a partir da expressão

$$\vec{F}_i = \frac{dE}{d\vec{R}_i} = - \int d\vec{r} n(\vec{r}) \frac{\partial V_{ext}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} - \frac{\partial E_{ion-ion}}{\partial \vec{R}_i} - \tilde{F}_i \quad (2.23)$$

cujos termos são a interação com o potencial externo aplicados sobre os átomos, o potencial de interação dos núcleos, e as forças de Pulay, derivadas dos orbitais de Kohn-Sham

$$\tilde{F}_i = \sum_k \int \left(\frac{\partial \varphi_k^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} \frac{\partial E}{\partial \varphi_k^*(\vec{r})} + \frac{\partial \varphi_k(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} \frac{\partial E}{\partial \varphi_k(\vec{r})} \right) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Sabendo que a Hamiltoniana de KS se relaciona com os níveis de energia,

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_k^*(\vec{r})} = \mathcal{H}^{KS} \varphi_k(\vec{r}) \quad (2.25)$$

e que a densidade eletrônica total precisa ser constante

$$\frac{d}{d\vec{R}_i} \int |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \left(\frac{d\varphi_k^*(\vec{r})}{d\vec{R}_i} \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} + \varphi_k^*(\vec{r}) \frac{d\varphi_k(\vec{r})}{d\vec{R}_i} d\vec{r} \right) = 0 \quad (2.26)$$

podemos reescrever as forças de Pulay como:

$$\tilde{F}_i = \sum_k \int \left(\frac{d\varphi_k^*(\vec{r})}{d\vec{R}_i} (\mathcal{H} - \epsilon_k) \varphi_k(\vec{r}) + \frac{d\varphi_k(\vec{r})}{d\vec{R}_i} (\mathcal{H} - \epsilon_k) \varphi_k^*(\vec{r}) \right) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

Como as bases de ondas planas não dependem explicitamente das posições dos átomos, as forças de Pulay são nulas, sendo a grande vantagem da utilização deste método. É importante notar que isto não ocorre para funções de onda mistas, como por exemplo as funções de onda LAPW [79].

O método de otimização de geometria consiste em minimizar F_i [69]. O algoritmo *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) [88] foi utilizado para minimizar as forças nos estudos realizados neste trabalho. Este método é uma aproximação do método de Newton, no qual se obtém a matriz Hessiana a partir da Hamiltoniana $\mathcal{H}$, iniciando, assim, a busca de um vetor potencial $\vec{p}_k$ que indica a direção de mínimo, além de propagar as posições de forma que $\vec{F}_i = \vec{\nabla} E(x_k) \rightarrow 0$. Este procedimento pode ser resumido pelo seguinte algoritmo:

1. A partir da posição inicial x_0 , realizar um cálculo *self-consistent field* (SCF) para obter $E(x_k)$ e a matriz hessiana $\mathcal{B}_0$;
2. Obter a direção do vetor potencial $\vec{p}_k$ através do gradiente da energia $\mathcal{B}_k \vec{p}_k = -\vec{\nabla} E(\vec{x}_k)$;
3. Aplicar uma evolução espacial de x_k a partir do vetor $\vec{p}_k$: $x_{k+1} = x_k + \alpha_k \vec{p}_k$. A constante α_k é responsável por deslocar a posição x_k para na direção do vetor potencial;
4. Definir $\vec{s}_k = \alpha_k \vec{p}_k$;
5. Definir o vetor $\vec{y}_k = \vec{\nabla} E(x_{k+1}) - \vec{\nabla} E(x_k)$;
6. Obter a nova matriz Hessiana

$$\mathcal{B}_{k+1} = \mathcal{B}_k + \frac{\vec{y}_k \vec{y}_k^T}{\vec{y}_k^T \vec{s}_k} - \frac{\mathcal{B}_k \vec{s}_k \vec{s}_k^T \mathcal{B}_k}{\vec{s}_k^T \mathcal{B}_k \vec{s}_k},$$

7. Novo cálculo SCF para a posição x_{k+1} ;
8. Repetir os passos 2 a 7 até que x_{k+1} minimize o valor da força, ou seja, $\vec{\nabla}E(x_{k+1}) \rightarrow 0$.

Na prática, os métodos de otimização de geometria são truncados até que as forças atuantes sobre os átomos sejam inferiores a um critério de convergência estabelecido. Neste trabalho adotamos como critério de convergência forças atômicas inferiores a 0,02 eV/Å, valor utilizado em sistemas similares na literatura [89–92].

2.2 Inserindo solvente em simulação

Um dos desafios de adicionar solventes é a grande quantidade de parâmetros que devem ser controlados: temperatura, densidade, pressão, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, polaridade, interações de longo alcance e outros [51, 81, 93, 94]. Além disso, é importante mencionar que estas propriedades estão correlacionadas e sujeitas a fortes variações dependendo das condições de contorno. Este trabalho utiliza os modelos *simple point charge* (SPC) [81] para água e outros modelos desenvolvidos para o metanol (CH₂OH) [94, 95].

Uma vez estabelecidos os parâmetros no solvente alvo, o algoritmo para inseri-lo em uma simulação é bastante simples: numa primeira etapa, a partir dos raios atômicos de van der Waals (vdW) obtidos empiricamente [95], esferas centradas nos átomos do sistema no qual se deseja inserir o solvente são criadas; a segunda etapa consiste em adicionar as moléculas do solvente de forma a respeitar as particularidades estruturais modeladas, como ligações de hidrogênio, e evitar que haja superposições entre as esferas de vdW, soluto e solvente. Este procedimento garante que o soluto e o solvente estejam a distâncias seguras, isto é, distâncias em que ligações químicas não são permitidas. Esta é uma etapa preliminar, de forma que a configuração gerada pode tanto ser utilizada nos cálculos de primeiros princípios como nos cálculos de dinâmica molecular clássica. Dentre os *softwares* que utilizamos para inserir os solventes, estão o Vega ZZ [94] e o Packmol [96].

2.3 Dinâmica molecular clássica (MD)

A MD consiste em uma simulação computacional de movimentos físicos de átomos e moléculas no contexto de muitos corpos. Uma vez definida uma célula de simulação, os átomos e moléculas são liberados para interagir por um período de tempo, onde as informações geradas fornecem resultados físicos. Em sua versão mais comum, as trajetórias e velocidades são determinadas por meios das equações de movimento de Newton, onde as forças são descritas por potenciais interatômicos ou campos de força (*Force Field* - FF) [71, 75].

Dentro da MD, os núcleos atômicos são tratados como pontos materiais de massa e carga elétrica, e as interações entre os vizinhos são descritas por um potencial $V(\vec{r})$, respeitando assim as leis de Newton

$$\vec{F} = -\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{r}} = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2}. \quad (2.28)$$

Aqui $V(\vec{r})$ representa a interação núcleo-núcleo (V_{N-N}), sendo determinado com base em um conjunto de parâmetros, originados tanto de cálculos *ab initio* quanto de resultados experimentais. Para descrever V_{N-N} , existem diversas abordagens, conhecidas como *campos de força*, e sua determinação faz parte em um vasto campo de pesquisa corrente.

Utilizamos aqui campos de força não reativos, que tem como limitação principal a incapacidade de descrever reações químicas, isto é, os modelos são construídos e as ligações químicas permanecem as mesmas por toda a simulação.

Para escrever a expressão da energia a partir do campo de força selecionado, é realizada tipicamente decomposição nos seguintes termos:

$$V = V_{lig} + V_{ang} + V_{tor} + V_{inv} + V_{vdW} + V_{Coulomb}. \quad (2.29)$$

Aqui utilizaremos V_{lig} , V_{ang} , V_{tor} e V_{inv} como potenciais harmônicos clássicos, compostos por uma posição de equilíbrio, constante de mola e a posição de deformação.

V_{lig} é responsável por descrever as ligações químicas entre pares de átomos, i e j deformados a partir do ponto de equilíbrio r_0 :

$$V_{lig} = \sum_{i,j \text{ ligado}} K_{ij} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.30)$$

onde K_{ij} é a constante de mola e r_0 é a distância de equilíbrio da ligação.

O termo de três átomos, V_{ang} , se refere ao potencial de deformação angular. Sendo $\theta_{\widehat{ijk}}$ o ângulo centrado no átomo j formado entre os átomos i e k , o potencial harmônico ao redor do ponto de equilíbrio θ_0 , será dado por:

$$V_{ang} = \sum_{\widehat{ijk}} K_{ang} (\theta_{\widehat{ijk}} - \theta_0)^2. \quad (2.31)$$

Os quartetos de átomos ocorrem de duas formas: por meio de átomos ligados ou um átomo ligado em referência a três outros. As torções próprias, também conhecidas como torções dos ângulos de diedro, ocorrem quando uma cadeia $i - j - k - l$ deforma entre os planos ijk e jkl . Este termo que é similar ao termo V_{ang} , com a diferença no índice de torção dos ângulos:

$$V_{tor} = \sum_{(\widehat{ijk}), (\widehat{jkl})} K_{tor} (\theta_{\widehat{ijk}, \widehat{jkl}} - \theta_0)^2. \quad (2.32)$$

No caso das torções impróprias, temos o chamado *potencial de inversão* que está relacionado com o ângulo w formado entre um átomo e o plano dos outros três átomos:

$$V_{inv} = \sum_{inversão} K_{inv} (w - w_0)^2. \quad (2.33)$$

Dentre os termos não ligados, V_{vdW} , representa a interação de van der Waals entre pares de átomos. Neste presente trabalho este termo foi modelado a partir do potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$V_{vdW} = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.34)$$

2.3 Dinâmica molecular clássica (MD)

onde ϵ_{ij} é o parâmetro de LJ, que define a profundidade do potencial, e σ é a distância de equilíbrio entre os átomos i e j . Este termo é levado em consideração apenas para os átomos que não estão ligados.

Por fim, utilizando todos os potenciais descritos, parâmetros empíricos de um campo de força, coordenadas e cargas, podemos obter a energia de um dado sistema, cuja evolução fornece as trajetórias, permitindo estudar o espaço de fase e obter as propriedades dinâmicas. Para isto, integramos as equações de movimento de Newton, utilizando as forças geradas a partir dos dados do campo de força e das informações iniciais do sistema.

Aqui utilizamos o algoritmo de *Verlet* [71] para efetuar a evolução temporal das equações de movimento no tempo, que é baseado em uma expansão de Taylor para a posição de uma partícula nos instantes $t \pm \Delta t$:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{m}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.35)$$

2.3.1 Campo de Força OPLS

O campo de força OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) foi desenvolvido em 1988 por Jorgensen *et al.* [75], com base no campo de força AMBER, publicado em 1981 [97]. Em 1996, o campo de força OPLS foi atualizado pelo mesmo grupo [93], onde a parametrização e os testes do campo de força foram realizados para um conjunto de mais de 50 moléculas orgânicas, peptídeos e íons. Aqui resumimos brevemente o procedimento utilizado por Jorgensen *et al.* [75, 93]. Enquanto os termos ligados, como estiramento e deformação angular, foram quase todos adotados à partir do campo de força AMBER [97], os parâmetros para as energias de torção e termos não ligados foram redefinidos. Os parâmetros de torção foram determinados por meio de um ajuste das barreiras de energia obtidas ao rotacionar-se os ângulos, utilizando o método *Hartree-Fock* com as funções de base 6-31G*. Os erros reportados para os ajustes das barreiras de torção foram inferiores a 0,2 kcal/mol, apresentando uma boa concordância com os resultados *ab initio* [75, 93]. Para os termos não ligados, os autores utilizaram técnicas de *Monte Carlo* (MC) para ajustar propriedades termodinâmicas e estruturais de 34 líquidos puramente orgânicos, incluindo alcanos, alcenos,

alcoóis, éteres, acetatos, tiois, sulfetos, dissulfetos, aldeídos, cetonas e amidas. Os erros obtidos para os líquidos, em comparação com resultados experimentais, são de 2% para a densidade e o calor específico de vaporização. As simulações MC incluíram também uma amostragem de todos os graus de liberdade internos e intermoleculares.

2.3.2 Campo de Força GolP

A técnica MD vem sendo satisfatoriamente utilizada para estudos de moléculas orgânicas biomoléculas e proteínas, tendo sido assunto de um prêmio Nobel em química recentemente [98]. Existem vários campos de força não-reativos propostos na literatura capazes de descrever interações entre átomos, que apresentam elétrons de valência ocupando as camadas eletrônicas *s* e *p*, comumente encontrados em meio biológico (C, N, O, H, S, P, Cl, Na, F, Ca, Mg, etc.). Por outro lado, descrever metais de transição, por meio de campos de força, é uma tarefa muito mais complicada por causa da natureza destes átomos, *e.g.*: a) camada eletrônica *d* semi-preenchida; b) comportamento condutor; c) estados dinâmicos de oxidação; d) efeitos relativísticos; e) magnetismo; f) efeitos de acoplamento spin-órbita e outros [71]. Esta seção trata os aspectos físico-matemáticos do campo de força GolP, um campo de força elaborado para descrever a superfície Au(111). Seguimos a referência [65] para descrever este campo de força. É importante ressaltar que o GolP-FF, que descreve a superfície Au(111), foi desenvolvido para ser utilizado conjuntamente com o OPLS-FF [75], que descreve as biomoléculas, os íons e o solvente.

O desenvolvimento de um FF para a superfície de ouro precisa levar em consideração algumas das peculiaridades do caráter metálico deste átomo. O GolP-FF foi projetado para incluir a polarização do ouro, uma consequência direta da resposta da densidade de carga de sua superfície quando moléculas são adsorvidas (denominadas na literatura como interações de imagem), onde a energia total E_{int} é decomposta em diversos termos que compreendem a interação entre imagens (E_{imagem}), ligação química E_{chem} , termo de van der Waals (E_{vdW}) e de sistemas π -conjugados (E_{π}):

$$E_{int} = E_{imagem} + E_{chem} + E_{vdW} + E_{\pi}. \quad (2.36)$$

2.3 Dinâmica molecular clássica (MD)

É importante ressaltar que este campo de força não permite vibrações tipo ouro-ouro, de forma que tomamos as posições dos átomos de Au como rígidas e descritas pela distância de ligação Au-Au de 2,93 Å (valor apresentado na referência [65], obtido por meio da DFT) na construção da superfície Au(111).

O GolP-FF foi desenvolvido de forma que pudesse ser utilizado em códigos de dinâmica molecular, como GROMACS [81] ou NAMD [99], sem a necessidade de modificar o *software*. Para reproduzir os efeitos de polarização em termos clássicos descritos pela componente E_{imagem} , cada átomo de ouro, posicionado obedecendo a estrutura de superfície Au(111), é conectado a um átomo fictício de carga oposta, raio fixo de 0,7 Å e graus de liberdade angulares, que denominaremos por hastes dipolares. A princípio, estas hastes ficam distribuídas aleatoriamente e resultam em um momento de dipolo elétrico nulo. Entretanto, quando uma carga externa é aplicada à superfície, uma molécula carregada por exemplo, estas hastes se alinham em torno de uma orientação energética preferencial resultando em um momento de dipolo finito, como pode ser visualizado na Figura 2.1. Este artifício tem por objetivo mimetizar o rápido reordenamento das cargas eletrônicas da superfície Au(111) na presença de uma molécula.

Figura 2.1: Representação das hastes utilizadas para modelar o termo E_{imagem} .

O termo de energia de ligação química (E_{chem}) é utilizado para descrever a interação da superfície Au(111) com proteínas e moléculas orgânicas. O procedimento de parametrização desta interação foi obtido por meio de cálculos de primeiros princí-

pios, onde energias de adsorção foram utilizadas para descrever o termo. As moléculas consideradas nestes cálculos foram aminoácidos e fragmentos comumente presentes em proteínas e são apresentados na Tabela 2.1. A energia de adsorção é proveniente dos cálculos de energia total entre sistemas ligados ($Au(111)+molécula$) e isolados ($Au_{isolado}$ e $molécula_{isolada}$).

Molécula	Aminoácido
CH ₃ OH	serina, treonina
imidazol	histidina
indol	triptofano
CH ₃ SH	cisteína
CH ₃ SCH ₃	metionina
fenol	fenilalanina
tolueno	tirosina
metil-guanidina	arginina
NH ₃ ⁺ , NH ₃	lisina, N-terminal
HCOO ⁻ , HCOOH	glutamato, aspartato e C-terminal
HCONH ₂	glutamina, asparagina
Água	

Tabela 2.1: Moléculas utilizadas na parametrização do termo E_{chem} e aminoácido correspondente.

O termo de van der Waals E_{vdW} foi modelado com base no potencial de LJ, como apresentado na equação (2.34). Já a interação de sistemas π -conjugados, E_{π} , foi obtida a partir de dados experimentais.

Para descrever a superfície de Au(111) utilizando o campo de força GolP são necessárias 4 camadas de átomos, onde as superfícies, tanto superior quanto inferior, possuem átomos fictícios extras, de carga elétrica nula e com um potencial de LJ associado, na posição *hollow*. Este artifício descreve os efeitos residuais da superfície, causados pela quebra das ligações química em comparação com Au *bulk*, garantindo uma melhor descrição das interações não ligadas e um melhor posicionamento das moléculas orgânicas que interagem com a superfície. O modelo SPC foi selecionado para descrever a água neste campo de força.

Apresentamos na Tabela 2.2 um resumo das partículas, cargas e posições utilizados no GolP-FF para descrever a superfície Au(111). O GolP-FF utiliza 4 partículas fictícias (AUS, AUB, AUI e AUC), sendo construída com quatro camadas: nas ca-

2.3 Dinâmica molecular clássica (MD)

madras superficiais (1 e 4) as partículas AUS são posicionadas na construção Au(111), juntamente com as partículas AUI que são posicionadas na posição *hollow*. As partículas AUB são posicionadas nas camadas internas (2 e 3), na construção Au(111). Todas as partículas AUS e AUB possuem uma partícula AUC conectada com um raio fixo de 0,7 Å.

	Abrv.	Tipo de partícula	Carga (e)	Posição na rede
Partículas de superfície	2AUI	Partícula que corrige efeitos de superfície	0	$(a/2, (a/2)\sqrt{3}, 0)$ e $(-a/2, -(a/2)\sqrt{3}, 0)$
	AUS	Partícula posicionada nas coordenadas das camadas 1 e 4 da superfície Au(111)	-0,3	$(0, 0, 0)$
	AUC	Partícula para forma a haste com os átomos de superfície	+0,3	Raio de 0,7 Å de AUS
Partículas “Bulk”	AUB	Partícula posicionada nas coordenadas das camadas 2 e 3 da superfície Au(111)	-0,3	$(0, 0, 0)$
	AUC	Partícula que forma a haste com os átomos bulk	+0,3	Raio de 0,7 Å de AUB

Tabela 2.2: Resumo dos parâmetros do GolP-FF [65], **a** é o valor da distância de ligação Au-Au utilizada (2,93 Å).

Capítulo 3

Interação entre peptídeos modificados com ferroceno e superfície de ouro

Apresentamos aqui um estudo *ab initio*, no esquema de Kohn-Sham (KS) para a DFT, conforme descrito no Capítulo 2, da estrutura eletrônica da molécula ferrocenoil-glicil-cistamina (Fc-Gly-CSA) sobre a superfície Au(111). Nosso objetivo é discutir o mecanismo de transferência eletrônica (ET) entre as Fc-SAMs e o substrato de ouro. A densidade de estados (DOS), os orbitais KS e os níveis de energia de sistemas derivados da Fc-Gly-CSA foram sistematicamente analisados em diferentes configurações incluindo solvente e sal. O papel dos íons Na^+ e ClO_4^- são importantes em um experimento de eletroquímica pois compensam a carga positiva do grupo Fc e as cargas negativas do “eletrodo de prova” durante o evento de ET. Informações sobre o manuscrito publicado a partir deste trabalho encontram-se no Apêndice B.

3.1 Detalhes Metodológicos

Iniciamos pela caracterização das moléculas Fc-Gly-CSA e glicil-cistamina (Gly-CSA) em fase gasosa, apresentadas na Figura 3.1. Os precursores são cistamina, glicina e ferroceno, sendo que, na forma cristalina [15], há uma dimerização da Fc-Gly-CSA por meio de uma ligação do tipo S-S da cistamina. Durante o depósito na interface, esta ligação se rompe formando dois radicais que se ligam na superfície Au(111) através

3.1 Detalhes Metodológicos

do grupo tiol. Para efeitos de simulação das moléculas em fase gasosa, consideramos a forma neutra completamente saturada, na qual adicionamos um hidrogênio ao átomo S (Figura 3.2a). A unidade Gly-CSA é simulada substituindo o Fc por uma terminação metil.

Figura 3.1: Representação da estrutura química 2D: (a) Gly-CSA e (b) Fc-Gly-CSA

Uma vez que o H, que satura as moléculas em fase gasosa, não possui papel algum na interface com o ouro, consideramos a adsorção de Fc-Gly-CSA e Gly-CSA na forma radical. Para que o sistema possua um número par de elétrons, um H extra foi adicionado do outro lado da superfície de ouro, como mostrado na Figura 3.2(b-e). Este artifício não é capaz de perturbar as propriedades estruturais e eletrônicas na interface molécula/metal, pois a espessura do *slab* é suficientemente grande, e também, a região eletrônica de interesse é populada majoritariamente por elétrons pertencentes à superfície de ouro.

Para adquirir um controle sistemático das diferentes interações que ocorrem na configuração experimental, estudamos um conjunto de interfaces de moléculas sobre Au(111), aumentando progressivamente o nível de complexidade das investigações. Consideramos primeiramente a interface Gly-CSA/Au(111) (Figura 3.2b), para caracterizar a formação da ligação S-Au na ausência do grupo Fc. Posteriormente, incluímos ferroceno na simulação, como apresentado na Figura 3.2c. Uma vez que a medida experimental ocorre em meio líquido, consideramos também um modelo com solvente explícito, metanol, (Figura 3.2d) e também um modelo que contenha o perclorato de sódio (Figura 3.2e), uma vez que o sal está sempre presente nos experimentos de voltametria cíclica. Definimos então a superfície de ouro na direção (111) pois a mesma é

Figura 3.2: Ilustração da molécula (a) Fc-Gly-CSA em fase gasosa e (b-e) supercélulas dos sistemas moleculares adsorvidos na superfície de ouro: b) Gly-CSA/Au(111); c) Fc-Gly-CSA/Au(111); d) Fc-Gly-CSA/Au(111) na presença do solvente metanol; e) Fc-Gly-CSA/Au(111) na presença perclorato de sódio e metanol. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), amarelo claro (S), verde (Cl), cinza (C), azul (N), laranja (Fe), vermelho (O), branco (H) e roxo (Na).

3.1 Detalhes Metodológicos

padrão em estudos teóricos [65, 66, 90], e também, porque os resultados experimentais não mencionam uma orientação em particular [21, 24].

Os cálculos foram realizados no esquema de Kohn-Sham para a DFT [49], implementado no código computacional QUANTUM ESPRESSO [80], utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE [78] e *pseudopotenciais ultrasoft*, na formulação de Vanderbilt [77]. Os elétrons 5d foram considerados explicitamente na camada de valência do ouro. Um grid regular 2D (4×4) de pontos K foi utilizado para descrever a zona de Brillouin nas interfaces, e para o caso das moléculas em fase gasosa, os cálculos trataram apenas o ponto Γ . A variação da energia total foi testada em função do crescimento do valor adotado para o truncamento da energia cinética da base de ondas planas. Apresentamos na Figura 3.3 o resultado obtido para o cálculo de energia total do Fc isolado. Observamos que o truncamento na base de ondas planas de 28 Ry é suficiente para estudar o sistema, pois constatamos que a diferença de energia total entre 28 Ry e 32 Ry é de apenas 0,15 eV. Além disto, escolhemos 280 Ry para descrever a densidade de carga.

Figura 3.3: Diferença de energia total em função do corte de energia cinética para as funções de ondas planas.

Todos os sistemas utilizaram a aproximação de supercélulas periódicas com dimensões $(10,2 \times 8,8 \times 40,6) \text{ \AA}^3$. O *slab* é composto por 4 camadas de Au(111), onde

cada uma destas forma uma reconstrução 2D ($3 \times 2\sqrt{3}$) e uma molécula (Gly-CSA ou Fc-Gly-CSA), como mostrado na Figura 3.4. Todos os modelos, que não possuíam solvente explícito, tiveram suas estruturas iônicas relaxadas até que as forças atuando sobre os átomos fossem inferiores a $0,02 \text{ eV}/\text{\AA}$.

Figura 3.4: Representação da supercélula em diferentes ângulos de visão. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), amarelo claro (S), verde (Cl), cinza (C), azul (N), laranja (Fe), vermelho (O), branco (H) e roxo (Na).

Para o desenvolvimento dos modelos que continham solvente ou sal, utilizamos apenas cálculos autoconsistentes sem a otimização de geometria. Consideramos o sistema Fc-Gly-CSA/Au(111) relaxado (Figura 3.2c) como configuração inicial e adicionamos explicitamente 23 moléculas de metanol, como é apresentado na Figura 3.2d. O procedimento para inserir o solvente no sistema é o mesmo apresentado no Capítulo 2. Para construir o modelo com sal, incluímos a molécula posicionada a $14 \text{ \AA}$ do íon Fe e preenchemos a supercélula com 15 moléculas de metanol.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Moléculas em fase gasosa

Iniciamos a primeira etapa da investigação com a análise da molécula Fc-Gly-CSA e o fragmento Gly-CSA em fase gasosa. A densidade de estados (DOS) próxima do *gap* para as moléculas são apresentadas na Figura 3.5. Os espectros foram alinhados pelo *lowest occupied molecular orbital* (LOMO) da molécula Gly-CSA. A região do *highest occupied molecular orbital* (HOMO), que para a Gly-CSA é aqui denotada por H_m , tem uma contribuição localizada sobre os *lone-pairs* e é distribuída ao longo da cadeia peptídica, enquanto a região do *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO), denotada por (L_m), está localizada predominantemente sobre a terminação tiol. O *gap* HOMO-LUMO da molécula Gly-CSA é de 4,2 eV. Para o caso da molécula Fc-Gly-CSA, a introdução do ferroceno (Fc) (Figura 3.5b) desloca os níveis eletrônicos localizados sobre a Gly-CSA para regiões de mais baixa energia, também, introduz estados eletrônicos na região do HOMO, H_M , resultando em um *gap* de 2,7 eV. A região H_M possui três estados localizados apenas sobre o Fc (HOMO, HOMO-1 e HOMO-2) com nenhuma contribuição no peptídeo. O orbital H-3, HOMO-3, pode ser interpretado como o orbital H_m da Gly-CSA (Figura 3.5a) parcialmente hibridizado com o Fc.

Figura 3.5: DOS para as moléculas (a) Gly-CSA e (b) Fc-Gly-CSA na fase gasosa. As figuras inseridas são isosuperfícies representativas de alguns orbitais KS. Os esferóides azul claro são representações das isosuperfícies eletrônicas dos níveis de energia selecionados. Esquema de cores para ilustrar os átomos: cinza (C), branco (H), vermelho (O), azul (N), laranja (Fe) e amarelo claro (S).

3.2.2 Moléculas sobre Au(111)

Para desacoplar qualquer influência do Ferroceno na formação da ligação química S-Au, consideramos a adsorção do fragmento Gly-CSA na superfície Au(111), como mostrado na Figura 3.6. A configuração inicial foi obtida ao posicionar a Gly-CSA com o grupo tiol sobre a posição *top* da superfície, em uma distância de 2,8 Å. Após a otimização da geometria, verificamos que a molécula se deslocou para posição *hollow*, formando três ligações S-Au (2,34 Å, 2,43 Å e 2,46 Å). A energia de adsorção ¹ obtida neste processo é de -1,37 eV/molécula, sendo um típico padrão de quimissorção. Este comportamento também é semelhante ao caso da cisteína sobre Au(111), como reportado na literatura [90]. Notamos também uma pequena carga positiva, apresentada na Tabela 3.1, associada ao S no contato com a superfície, apresentando um caráter de ligação química. A DOS para a interface Gly-CSA/Au(111) é apresentada na Figura 3.6, juntamente com os orbitais KS que representam os principais níveis eletrônicos. Os níveis de energia próximos da energia de Fermi (E_F) são dominados pelas camadas eletrônicas *s* e *p* da superfície Au(111). Observamos que há uma divisão dos níveis eletrônicos entre os estados H_m /S-Au que são induzidos pela ligação com a superfície. Além disto, a função de onda de KS em H_m (Figura 3.6) é bastante semelhante ao nível eletrônico HOMO (H_m) da Gly-CSA isolada (Figura 3.5a).

	Enxofre	Ferro	Cloro
Moléculas Isoladas			
Gly-CSA	6,03	-	
Fc-Gly-CSA	6,05	15,89	
Moléculas sobre Au(111)			
Gly-CSA/Au(111)	5,57		
Fc-Gly-CSA/Au(111)	5,66	15,87	
Fc-Gly-CSA/Au(111) e solvente	5,66	15,91	
Fc-Gly-CSA/Au(111), solvente e sal	5,64	15,90	4,23

Tabela 3.1: C

argas de Löwdin para os elétrons de valência. Neste trabalho os elétrons considerados na valência para os átomos S, Fe e Cl são respectivamente 6, 16 e 7.

¹A energia de adsorção é calculada aqui como a diferença de energia total entre as simulações do sistema ligado e seus componentes isolados, Au(111) e a molécula.

Figura 3.6: DOS total (linha preta) e contribuições projetadas sobre o substrato de ouro (área hachurada) e a molécula Gly-CSA (linha vermelha). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. As figuras inseridas representam orbitais KS da interface. Os esferóides azul claro são representações das isosuperfícies eletrônicas dos níveis de energia selecionados. Esquema de cores para ilustrar os átomos: cinza (C), branco (H), vermelho (O), azul (N), laranja (Fe), amarelo claro (S) e amarelo (Au).

Para simular a interface Fc-Gly-CSA/Au(111), selecionamos a configuração otimizada do sistema Gly-CSA/Au(111) e incluímos o Fc no topo do fragmento e realizamos otimização do modelo. A presença do grupo Fc não afetou as posições atômicas próximas do ouro, de forma que as ligações S-Au e a ponte peptídica tiveram poucas modificações. Isso também pode ser observado através das cargas de Löwdin para o S, apresentadas na Tabela 3.1. Por outro lado, a inclusão do Fc apresentou uma notável alteração na estrutura eletrônica da interface, como pode ser observado na Figura 3.7. Como no caso anterior (Gly-CSA/Au(111)), há um pico dos estados localizados sobre o peptídeo em aproximadamente $-1,4$ eV e também observamos contribuições de baixa intensidade que formam a ligação S-Au próximos da energia de Fermi. A região próxima do topo da banda de valência agora é dominada pelos múltiplos estados H_M que estão no Fc e são apresentados na Figura 3.5b.

Sendo assim, com base nos resultados obtidos, podemos analisar o mecanismo de ET da seguinte forma: a adsorção da molécula envolve uma hibridização parcial dos estados eletrônicos do grupo tiol com as camadas eletrônicas s e p da superfície Au(111). A ligação molécula/superfície não afeta o caráter molecular dos estados eletrônicos H_M . As pequenas diferenças entre o potencial de ionização do ferroceno ($\sim 6,0$ eV) e a função trabalho do ouro ($\sim 5,1$ eV) fixam os estados eletrônicos H_M próximos da energia de Fermi ($\sim 0,2$ eV) da interface. A localização dos estados H_M sobre Fc, bem como a ausência de uma contribuição eletrônica sobre a cadeia peptídica, sustenta a hipótese de tunelamento direto. Isto também suporta a ausência do mecanismo de *hopping*, pois não há estados eletrônicos intermediários localizados sobre Gly-CSA próximos da E_F . É importante ressaltar que isto não implica que Gly-CSA não afeta as características do sistema, uma vez que o momento de dipolo presente na unidade Gly-CSA favorece o acoplamento intramolecular e a formação da SAM. Além disto, o tamanho de unidade peptídica influencia na formação da barreira de tunelamento para a passagem eletrônica [9, 30]. Caso haja um campo elétrico aplicado ao sistema, o grupo Fc, estando energeticamente próximo da energia de Fermi, é oxidado e transfere elétrons para a superfície de ouro. Mesmo que estas simulações não descrevam explicitamente o processo de ET, os resultados indicam um caminho preferencial para a transferência de carga, que está em acordo com sugestões experimentais [30] mencionadas no Capítulo 1.

Figura 3.7: DOS total (linha preta) e contribuições projetadas sobre o substrato de ouro (área hachurada) e a molécula Fc-Gly-CSA (linha vermelha). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. As figuras inseridas representam orbitais KS da interface. Os esferóides azul claro são representações das isosuperfícies eletrônicas dos níveis de energia selecionados. Esquema de cores para ilustrar os átomos: cinza (C), branco (H), vermelho (O), azul (N), laranja (Fe), amarelo claro (S) e amarelo (Au).

3.2 Resultados e Discussão

Consideramos também o efeito do solvente e do sal na investigação da estrutura eletrônica da interface. Numa primeira etapa, adicionamos apenas metanol, escolhida baseada nos resultados experimentais [25]. Os resultados são apresentados na Figura 3.8, onde é possível identificar todos os efeitos observados anteriormente: os orbitais hibridizados que formam a ligação S-Au próximos da energia de Fermi; os estados H_M localizados sobre o grupo Fc, e o orbital HOMO (H_m) derivado da Gly-CSA em -1,4 eV. Observamos que a presença do solvente não modificou significativamente a estrutura eletrônica do sistema Fc-Gly-CSA/Au(111), apenas introduziu níveis moleculares em diversas regiões diferentes, incluindo a região próxima da E_F . Por outro lado, os estados eletrônicos do metanol não se misturam com os estados do grupo Fc onde podemos inferir que os mesmos não interferem no processo de transferência de carga aqui proposto, uma vez que as camadas auto montadas mantêm o solvente distante da superfície Au(111) [24, 33].

O mesmo comportamento é observado quando levamos em consideração a presença do perclorato de sódio diluído na simulação, como apresentado na Figura 3.9. Na ausência de um campo elétrico aplicado, Na^+ e ClO_4^- não interagem diretamente com a Fc-Gly-CSA e não perturbam os estados H_M , que inferimos serem os responsáveis pelo mecanismo de ET. Os estados eletrônicos sobre o sal são observados em -1,7 eV abaixo da energia de Fermi e também deslocam os estados sobre o metanol em regiões de mais baixa energia, confirmando que não há interação direta do sal, ou do solvente, no mecanismo de ET. Isto também é confirmado por meio da análise das cargas sobre os átomos, apresentadas na Tabela 3.1, que não mostram nenhuma transferência de carga. As diferenças de energia LOMO-HOMO, projetadas sobre os estados eletrônicos pertencentes à Gly-CSA ou Fc-Gly-CSA, apresentadas na Tabela 3.2, garantem uma “estabilidade eletrônica” que não se altera quando a molécula interage com Au(111), solvente ou sal, indicando que os níveis eletrônicos da molécula não passam a fazer parte da estrutura eletrônica da superfície. Notamos também que a diferença de energia entre H_m e H_M é suficientemente grande, o que assegura a robustez dos resultados em relação às flutuações no sistema, como efeitos de temperatura finita, uma vez que o efeito de um campo elétrico aplicado (como em um experimento de Voltametria Cíclica) é o deslocamento da energia de Fermi.

Figura 3.8: DOS total (linha preta) e contribuições projetadas sobre o substrato de ouro (área hachurada cinza), molécula Fc-Gly-CSA (linha vermelha) e solvente (área hachurada verde claro). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. As figuras inseridas representam orbitais KS da interface. Os esferóides azul claro são representações das isosuperfícies eletrônicas dos níveis de energia selecionados. Esquema de cores para ilustrar os átomos: cinza (C), branco (H), vermelho (O), azul (N), laranja (Fe), amarelo claro (S) e amarelo (Au).

Figura 3.9: DOS total (linha preta) e contribuições projetadas sobre o substrato de ouro (área hachurada cinza), molécula Fc-Gly-CSA (linha vermelha), solvente (área hachurada verde claro) e o sal (linha azul). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. As figuras inseridas representam orbitais KS da interface. Os esferóides azul claro são representações das isosuperfícies eletrônicas dos níveis de energia selecionados. Esquema de cores para ilustrar os átomos: cinza (C), branco (H), vermelho (O), azul (N), laranja (Fe), amarelo claro (S) e amarelo (Au), verde (Cl) e roxo (Na).

3.2.3 Outras configurações para o solvente

Durante a inserção do solvente não houve nenhuma otimização de geometria através de métodos quânticos, embora o algoritmo utilizado garanta que as moléculas inseridas não realizam nenhuma ligação química [94, 96].

Para argumentar sobre as influências de solvatação no mecanismo de ET, simulamos mais quatro configurações distintas para o posicionamento das moléculas de metanol e perclorato de sódio. As DOS para as outras configurações são apresentadas

LOMO-HOMO (eV)	
Moléculas Isoladas	
Gly-CSA	20,61
Fc-Gly-CSA	85,82
Moléculas sobre Au(111)	
Gly-CSA/Au(111)	20,69
Fc-Gly-CSA/Au(111)	85,76
Fc-Gly-CSA/Au(111) e solvente	86,03
Fc-Gly-CSA/Au(111), solvente e sal	85,78

Tabela 3.2: Diferenças de energia entre “Lowest Occupied Molecular Orbital” (LOMO) e “Highest Occupied Molecular Orbital” (HOMO) obtidas para as moléculas Gly-CSA e Fc-Gly-CSA.

na Figura 3.10. Podemos observar que em todos os casos o pico H_M da molécula Fc-Gly-CSA se faz presente logo abaixo da energia de Fermi, como fora observado nos casos anteriores, bem como o pico H_m está sempre próximo de $-1,4$ eV. Por outro lado, as contribuições eletrônicas do solvente mudam bastante de posição, flutuando entre os níveis de energia H_M e H_m . Para os casos em que houve relaxação estrutural a força máxima atuando sobre um átomo foi inferior a $0,02$ eV/Å. Quando as moléculas de metanol foram inseridas através dos códigos empíricos as forças máximas atuando sobre os átomos nos modelos com diferentes configurações foram 1,54, 2,57, 3,86 e 4,11 eV/Å. Estas forças observadas são até 200 vezes maiores que o valor ótimo para um sistema relaxado. Mesmo estas circunstâncias extremas, fora do equilíbrio, foram insuficientes para perturbar a distribuição eletrônica da Fc-Gly-CSA. Podemos concluir nestas circunstâncias que as contribuições do solvente não são capazes de alterar a estrutura eletrônica da Fc-Gly-CSA, embora apresente comportamentos distintos com diferentes configurações.

Figura 3.10: DOS obtida para várias configurações distintas de solvente: DOS total (linha preta) e contribuições projetadas sobre o substrato de ouro (área hachurada cinza), molécula Fc-Gly-CSA (linha vermelha), solvente (área hachurada verde claro) e o sal (linha azul). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema.

Capítulo 4

Interação entre água, sal e a superfície Au(111)

Iniciamos o estudo das moléculas de água e sal sobre Au(111) investigando a estrutura eletrônica, com o objetivo de compreender o papel de cada componente. Para estudar as propriedades dinâmicas e estruturais do sistema, em uma concentração molar realística para o sal diluído, utilizamos a técnica MD. Os resultados assim obtidos fornecem informações sobre os efeitos de orientação das moléculas de água causados pela interação com o sal e com a superfície Au(111). Os resultados serão apresentados seguindo a mesma ordem em que o estudo foi realizado.

4.1 Cálculos *ab initio*

Os cálculos aqui descritos foram realizados dentro do esquema de KS para a DFT, conforme descrito no Capítulo 2, com o funcional de troca e correlação GGA-PBE [78], implementados no código computacional QUANTUM ESPRESSO [80]. As funções de ondas planas, bem como os potenciais de “caroço”, foram descritas pelo método de *pseudopotenciais ultrasoft*, na formulação de Vanderbilt [77], onde as camadas eletrônicas consideradas explicitamente nos cálculos foram: Au($5d, 6s$), Na($3s$), Cl($3s, 3p$), O($2s, 2p$) e H($1s$). Utilizamos 28 Ry e 280 Ry para descrever os cortes de energia das ondas planas e da densidade de carga, e também, um grid regular 2D

4.1 Cálculos ab initio

(4×4) de pontos k para descrever a zona de Brillouin. Todos os sistemas utilizam supercélulas de dimensões ($10,2 \times 8,8 \times 40,6$) Å³. A superfície de Au(111) foi formada por 4 camadas, dentro da reconstrução 2D ($3 \times 2\sqrt{3}$), como mostrado na Figura 3.4 (Capítulo 3). Todos os modelos, que não possuíam moléculas de água, foram submetidos a um processo de relaxação estrutural até que as forças atuando sobre os átomos fossem inferiores a 0,02 eV/Å.

Realizamos um estudo sistemático para entender o papel de cada componente presente no modelo, procedimento similar ao realizado no estudo do Capítulo 3. A primeira etapa consistiu em uma série de testes envolvendo apenas os constituintes da molécula NaCl e a superfície Au(111). Inicialmente, estudamos os íons isolados (Na/Cl) sobre o ouro. Para estudar a molécula NaCl sobre a superfície Au(111), investigamos três configurações iniciais possíveis:

- i) Na distando 3 Å da superfície Au(111), na posição *top*;
- ii) Cl próximo superfície, na posição *hollow*;
- iii) Na distando 10 Å da superfície Au(111).

Em todos os casos, a distância inicial entre Na-Cl foi de aproximadamente 2,4 Å. Para a segunda etapa, investigamos os sistemas Au(111) e NaCl/Au(111) na presença de moléculas de água. As configurações do solvente foram geradas a partir do código computacional VegaZZ [94] que utiliza um algoritmo de esferas de vdW, garantindo que as esferas eletrostáticas dos átomos não se superponham. Não houve relaxação de geometria em nenhum dos modelos investigados nesta parte, embora as configurações iniciais utilizadas fossem obtidas a partir da primeira etapa. Em todos os casos empregamos o mesmo número de moléculas de água (75) e o mesmo número de átomos de ouro (48). Em nenhum caso realizamos estudos para diferentes estados de carga.

4.1.1 Primeira etapa: NaCl/Au(111)

Investigamos o Na sobre a superfície Au(111), na posição *top*, a 3 Å de um átomo Au (Figura 4.1a). Durante o processo de relaxação estrutural, o íon se deslocou para a posição *hollow* com ligações Na-Au de 2,91 Å, 2,93 Å e 3,00 Å (Figura 4.1b).

A DOS, apresentada na Figura 4.1c, mostra que praticamente não há contribuições do Na próximas a E_F ¹.

Figura 4.1: Ilustração do sistema Na sobre Au(111): **a)** Posição inicial; **b)** após relaxação estrutural. **c)** DOS obtida para o sistema Na sobre Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), roxo (Na).

O mesmo procedimento foi então realizado para o Cl, entretanto, o processo foi iniciado a partir da posição do Na relaxado. Após os resultados de otimização de geometria, o átomo Cl permaneceu na posição *hollow*, formando novas distâncias de ligação Cl-Au: 2,63 Å, 2,66 Å e 2,72 Å (Figura 4.2a). A DOS projetada para o Cl

¹Notamos que os estados ocupados projetados sobre o Na se encontram abaixo de -5 eV, e portanto, não são apresentados na Figura 4.1.

4.1 Cálculos ab initio

não apresentou nenhuma contribuição eletrônica relevante na região da E_F , como pode ser observado na Figura 4.2b.

Figura 4.2: a) Ilustração do sistema Cl sobre Au(111); b) DOS obtida para o sistema Cl sobre Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), verde (Cl).

A otimização de geometria para o caso **i**) é ilustrado nas Figuras 4.3a e 4.3b. Notamos que a distância de ligação Na-Cl é reduzida em 0,1 Å, o sal permanece na posição *top* e se aproxima da superfície Au(111), reduzindo a distância Na-Au em 1 Å. A DOS para este caso é apresentada na Figura 4.3c, onde observamos o aparecimento de um pico proveniente do Cl próximo da E_F .

Figura 4.3: Ilustração da super-célula: **a)** Posição inicial; **b)** após relaxação estrutural. **c)** DOS obtida para o caso **i)**. O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), roxo (Na) e verde (Cl).

Para o caso **ii)**, partimos da posição em que o Cl se encontrava relaxado, inserimos o Na a 2,4 Å e re-otimizamos o sistema, como é apresentado na Figura 4.4a. Notamos

4.1 Cálculos ab initio

que o Na aproximou-se da superfície Au(111), de forma que a molécula se posicionou paralela aos átomos de ouro (Figura 4.4b). A DOS para este caso, Figura 4.4c, não apresentou nenhuma contribuição eletrônica da molécula NaCl próxima da E_F .

Figura 4.4: Ilustração do caso ii): **a)** Posição inicial; **b)** após relaxação estrutural; **c)** DOS obtida para o caso ii). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), roxo (Na) e verde (Cl).

4.1 Cálculos ab initio

As investigações da interação da molécula NaCl com Au(111) apresentam comportamentos bastante distintos. Quando estudamos apenas Na ou apenas Cl com a superfície não observamos nenhuma interação, de forma que podemos afirmar que os íons isolados são praticamente inertes. Entretanto, quando a molécula NaCl é formada, estados eletrônicos localizados no Cl encontram-se próximos da E_F no caso **i)**. Todavia, quando Cl é posicionado próximo da superfície, nenhuma contribuição relevante ocorre na estrutura eletrônica, como já observamos na Figura 4.4c. A natureza iônica da ligação NaCl é fundamental para discutir o que está ocorrendo em todas estas simulações, pois os resultados indicam que a formação do dipolo NaCl apontando na direção da superfície Au(111), disponibiliza os estados eletrônicos do Cl para transferências eletrônicas, mesmo em grandes distâncias.

De forma a compreender os efeitos que ocorreram no caso **i)**, consideramos o caso **iii)** (Figura 4.5a), onde reposicionamos a molécula NaCl relaxada do caso **i)** a 10 Å da superfície e realizamos otimização de geometria novamente. Podemos ver na DOS, apresentada Figura 4.5b, que estados eletrônicos da molécula NaCl estão presentes na região próxima da E_F , indicando uma interação eletrostática de longo alcance.

Figura 4.5: a) Ilustração do caso **iii)**; b) DOS obtida para o sistema. O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), roxo (Na) e verde (Cl).

4.1.2 Segunda etapa: NaCl/Au(111) em meio aquoso

Como efeitos de longo alcance gerados por momentos de dipolo são observados em simulações de redes periódicas [83–85], investigamos a possibilidade do solvente restringir tais efeitos. Nesta etapa, apresentamos o comportamento da água na presença da superfície Au(111). Um estudo similar foi realizado na literatura através de algumas simulações AIMD [62, 66]. Cicero *et al.* [66] reportaram um anômalo comportamento da água próxima à superfície, discutindo sobre uma redistribuição das cargas de Löwdin e da densidade espacial da água influenciadas pela presença do ouro, entretanto, não discutem os efeitos sobre a estrutura eletrônica. Realizamos apenas uma simulação *single-point* das moléculas de água inseridas pelo código Vega ZZ [94] na superfície Au(111). Apresentamos na Figura 4.6a as moléculas de água sobre Au(111) e a respectiva DOS na Figura 4.6b. Observamos que nenhum estado eletrônico projetado sobre a água é encontrado próximo da E_F . Estes resultados indicam o comportamento previsto para o caso com a água: mediante um campo elétrico aplicado, a E_F se deslocaria para os estados ocupados que pertencem apenas aos átomos de Au. Embora não seja um valor preciso, por questões de limitação do nível de teoria utilizado, o acesso aos estados eletrônicos ocupados pelas moléculas de água exigiriam uma energia de aproximadamente 1,2 eV para este caso, apresentando barreira grande o suficiente para garantir uma tendência de material isolante.

Selecionamos então a molécula NaCl próxima da Au(111) (caso i) e adicionamos 48 moléculas de água, como pode ser visualizado na Figura 4.7a. A DOS para este caso é bastante diferente, pois os estados eletrônicos projetados sobre o Cl são encontrados próximos à E_F , Figura 4.7b. Se considerarmos a quantidade de estados eletrônicos presentes, este resultado mostra a robustez da interação da molécula NaCl e superfície, mesmo na presença da água.

Figura 4.6: a) Ilustração das 48 moléculas de água dispostas sobre a superfície Au(111). b) DOS obtida para água sobre Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), vermelho (O) e cinza (H).

Figura 4.7: a) Ilustração na molécula NaCl e das 48 moléculas de água dispostas sobre a superfície Au(111); b) DOS obtida para água e NaCl sobre Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), vermelho (O), cinza (H), roxo (Na) e verde (Cl).

Em um segundo estudo, adicionamos 48 moléculas de água ao caso **iii**), quando NaCl está 10 Å distante da Au(111), Figura 4.8c, e realizamos um cálculo *single-point*. A DOS, apresentada na Figura 4.8a, indica uma presença dos estados eletrônicos da água próximos da E_F . Embora o código Vega ZZ tenha inserido as moléculas de água respeitando as ligações de hidrogênio e as esferas de van der Waals de cada átomo, a força máxima atuando sobre os átomos presentes na simulação é de 2,5 eV/Å, um valor bastante grande. Para uma averiguação mais consistente deste modelo, realizamos 38 passos de relaxação atômica. Neste caso, a força máxima atuando sobre os átomos passou a ser 0,25 eV/Å e o valor médio das forças, atuando sobre cada átomo, da ordem de 0,05 eV/Å. Não conseguimos atingir uma condição com forças menores do que estas devido à complexa superfície de energia potencial (PES). Vemos a partir da DOS, apresentada na Figura 4.8b, para o caso após relaxação mostra que os estados eletrônicos da água permanecem próximos à E_F mesmo após relaxação estrutural.

Comparando todos os casos aqui estudados considerando o solvente, notamos uma clara diferença na estrutura eletrônica quando o NaCl está presente. Pode-se visualizar o efeito “condutor” de água e sal sob um ponto de vista de mecânica quântica, embora este primeiro estudo seja bastante preliminar. Além disto, notamos que as propriedades dependem das posições da molécula NaCl e da água, isto é, apenas alterando as configurações e posicionamento do sal, fomos capazes de deslocar os níveis eletrônicos da água para posições próximas da E_F . Para tentar investigar estes efeitos utilizamos a dinâmica molecular clássica para acompanhar a evolução temporal destes sistemas.

Figura 4.8: a) DOS obtida para o NaCl posicionado à 10 Å da superfície Au(111), com 48 moléculas de água inseridas para simular o efeito de solvente. b) DOS após 38 passos de relaxação atômica para o sistema. c) Ilustração na molécula NaCl no caso **iii**) juntamente com 48 moléculas de água dispostas sobre a superfície Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), vermelho (O), cinza (H), roxo (Na) e verde (Cl).

4.2 Cálculos de Dinâmica Molecular Clássica

Os cálculos de dinâmica molecular clássica (MD) foram conduzidos com o código computacional Gromacs [81], juntamente com algoritmo de Verlet para a evolução temporal e considerando condições periódicas de contorno em todas as direções, conforme descrito no Capítulo 2. O campo de força utilizado foi o OPLS [75] em conjunto com o GolP [65], uma extensão que contém descrições para átomos de ouro presentes na superfície Au(111). Para reproduzir a superfície Au(111), utilizamos a distância de ligação Au-Au de 2,93 Å [65], compondo quatro camadas de átomos dispostas na reconstrução 2D ($14 \times 8\sqrt{3}$). O modelo de água SPC216 [81] foi usado para simular o solvente. Simulamos dois modelos: 1) água depositada sobre Au(111); 2) NaCl dissociado em água depositados sobre Au(111). Testamos também diferentes tamanhos para as células unitárias de simulação, de forma a garantir que não haviam interações com as imagens periódicas. As dimensões, em nm, são: **a)** 4,10 x 4,06 x 10,72; **b)** 4,10 x 4,06 x 20,72 e **c)** 4,69 x 4,57 x 15,72.

Todas as simulações tiveram minimizações de estrutura realizadas por meio do algoritmo *steepest descent* [81], utilizando forças sobre as moléculas de água e NaCl inferiores a 400 kJ/mol/nm como critério de convergência, como sugerido pela literatura [65]. Os átomos que descrevem a superfície Au(111) não foram considerados dentro na minimização, estando sempre rígidos durante as simulações². Adotamos o termostato de Nosé-Hoover [81] e um período de 5 ns para a termalização, onde realizamos um aumento gradativo e equidistante da temperatura, variando de 10 a 300 K. Inspecionamos as propriedades energéticas dos modelos (energia total, potencial e cinética) de forma a garantir que todos os sistemas tivessem padrões termodinâmicos consistentes com a temperatura, de 300 K, utilizada neste estudo. Como o campo de força GolP suporta apenas o *ensemble* NVT, nenhuma simulação em outro *ensemble* foi realizada.

Descrevemos aqui os resultados de MD obtidos durante a investigação do NaCl em meio solvente interagindo com a superfície Au(111). Apresentamos os resultados obtidos apenas para a primeira célula unitária, ilustrada na Figura 4.9, uma vez que os resultados das outras células são semelhantes. A concentração de sal, para esta

²Como já foi abordado no Capítulo 2, apenas os átomos fictícios, responsáveis por simular efeitos de dipolo elétrico, possuem graus de liberdade na superfície Au(111).

4.2 Cálculos de Dinâmica Molecular Clássica

simulação, é de aproximadamente 0,1 mM. Este resultado foi obtido por meio da razão entre as quantidades de moléculas, peso molecular e densidades experimentais à 300 K, do sal e da água [100].

Figura 4.9: Representação da célula de simulação de dinâmica molecular. Esquema de cores para ilustrar os átomos: amarelo (Au), vermelho (O), cinza (H), verde (Cl), violeta (Na).

4.2.1 Simulação do solvente interagindo com Au(111)

Simulamos água interagindo com Au(111) por um período de 1 μ s. A densidade da água ao longo do eixo z é apresentada na Figura 4.10, onde notamos que entre 1 e 1,5 nm acima da superfície Au(111) é observada uma maior concentração de água. Este resultado está de acordo com o trabalho de Cícero *et al.* [66] que discute este comportamento anômalo através de uma simulação *ab initio*. Para investigar um

possível ordenamento médio da água, dividimos a célula unitária de simulação em 100 fatias, ao longo do eixo **z**, e monitoramos as componentes **x**, **y** e **z** dos vetores momento de dipolo da água, ao longo do tempo, como é apresentado na Figura 4.11. Entre 1 e 2,5 nm observamos que as moléculas de água possuem um ordenamento somente na direção **z** (linha azul). O ordenamento das moléculas de água na região próxima de 10 nm ocorre devido à utilização das condições periódicas de contorno na simulação, e estão de acordo com a referência [62], pois indicam uma grande quantidade de moléculas de água apontando para superfície Au(111).

Figura 4.10: Densidade média (kg/m^3) das moléculas de água ao longo do eixo **z**.

Figura 4.11: Valor resultante do momento de dipolo da água ao longo do eixo **z**.

4.2.2 Simulação da molécula de sal dissociada em solvente interagindo com Au(111)

Realizamos a simulação durante $1 \mu\text{s}$, na qual os íons Na^+ e Cl^- estavam livres para se deslocar dentro da célula unitária. A densidade média projetada sobre água e os íons Na/Cl são apresentadas na Figura 4.12. Notamos que existe um ordenamento da água próxima da superfície Au(111) (Figura 4.12c), enquanto que os íons não apresentam nenhuma região preferencial (Figura 4.12a e Figura 4.12b). Isto foi por nós observado mesmo nas outras células unitárias de simulação maiores, onde os efeitos da utilização de condições de contorno da superfície são menores.

Figura 4.12: Densidades médias (kg/m^3) projetadas ao longo do eixo z : íons **a)** Cl e **b)** Na ; **c)** moléculas de água.

Na Figura 4.13 apresentamos a função de distribuição radial entre os íons Na^+ e Cl^- . Mesmo com os íons livres para se deslocar na solução, podemos notar uma distância preferencial de $2,75 \text{ \AA}$ similar à distância de ligação da molécula de sal.

Na Figura 4.14 vemos um pequeno valor, porém finito, do momento de dipolo na região entre 2 e 9 nm. Esta tendência de orientação do momento de dipolo na

Figura 4.13: Função de distribuição radial entre Na^+ e Cl^- .

direção z , influenciada pelo NaCl, pode fornecer indícios de uma possível alteração que seria observada nos valores durante medidas experimentais, devido ao ordenamento da água. A região até 1 nm acima da superfície Au(111), apresenta o mesmo tipo de ordenamento para o caso sem NaCl (Figura 4.11).

Figura 4.14: Valor resultante do momento de dipolo da água ao longo do eixo z na simulação envolvendo água, sal e Au(111). A inserção é uma ampliação no eixo do dipolo resultante.

4.2.3 Efeitos de restrição na posição dos íons de sal

Investigamos o ordenamento das moléculas de água em uma situação na qual os íons possuem uma restrição (vínculo) que limita seu movimento, isto é, os íons ainda podem se mover, mas sofrem a influência de uma “função *constraint*” que permite sua movimentação apenas em condições em que as forças são altas. Realizamos nesta etapa um total de seis simulações de dinâmica molecular de 100 ns à 300 K com íons Na^+ posicionados à 5, 10, 20, 30, 40 e 50 Å de distância da primeira camada da superfície de ouro. O íon Cl^- foi inicialmente posicionado a 2,7 Å de distância acima do íon Na^+ em todas as simulações. Os resultados do momento de dipolo resultante da água na direção $\mathbf{z}$ são apresentados na Figura 4.15. As moléculas de água tem uma tendência a se alinharem apenas com relação ao eixo $\mathbf{z}$ quando o sal está até a 20 Å de distância da superfície de ouro (Figura 4.15a, 4.15b e 4.15c). Nos outros casos as moléculas de água se alinham na direção $\mathbf{z}$, porém apresentam uma tendência a se alinharem também nas direções $\mathbf{x}$ e $\mathbf{y}$, situação que pode indicar que o solvente está “apontando” para a molécula de sal. Não observamos nenhuma situação que apresentasse um ordenamento das moléculas de água distantes do sal ou da superfície Au(111).

Figura 4.15: Valor resultante do momento de dipolo da água ao longo do eixo z para variações da molécula e sal (relativa à primeira camada da superfície de Au): a) 5 Å; b) 10 Å; c) 20 Å; d) 30 Å; e) 40 Å e f) 50 Å.

4.3 Discussão

Ao longo do final de nosso trabalho, foi publicado na literatura o trabalho teórico-experimental de Velasco-Velez *et al.* [62], que apresentaram uma simulação AIMD com 150 moléculas de água e 6 camadas de Au(111). A análise da trajetória mostrou que 49% das moléculas de água da interface, i.e., até 1 nm de distância da superfície Au(111), possuem ambas ligações de hidrogênio saturadas, denominadas por espécies duplamente doadoras (DD). O restante das moléculas de água possuem uma ligação de hidrogênio rompida (SD), sendo 18% das ligações paralelas a Au(111) e 31% que apontam para a superfície de ouro. Comparado com a água “isolada”, esta população com menos ligações de hidrogênio é 22% maior. Já os resultados de XAS sugerem que os problemas a cerca da interação da água com a superfície Au(111) são mais complexos do que apenas um problema “estrutural” da água. Isto pode ser ilustrado na Figura 4.16 extraída da referência [62], que apresenta as alterações dos estados eletrônicos da água delocalizados relativamente aos estados da superfície de ouro.

Nossos resultados de MD indicam que a água tem uma tendência em se aglomerar próxima da superfície Au(111), apresentando um comportamento similar ao de Velasco-Velez *et al.* para o ordenamento e densidade da água, como podemos observar pelas Figuras 4.10, 4.12 e 4.16b. Além disto, a molécula NaCl é responsável por um pequeno ordenamento do solvente, como observado na Figura 4.14. O tempo de simulação da MD foi suficientemente extenso, 1 μ s, para garantir observação de efeitos médios. Não sabemos ainda se as alterações no momento de dipolo, causadas pelo sal e cuja variação foi de 0,01 Debye, é capaz de influenciar os valores de impedância observados experimentalmente [67]. Todos os resultados apresentados até aqui nos levam a supor que os efeitos de íons dissociados em água podem possuir propriedades quânticas associadas, ao invés de apenas fatores eletrostáticos e de caráter estrutural, como já foi observado experimentalmente e teoricamente para o caso de água sobre ouro [62, 66].

Uma continuidade nesta investigação seria na direção de uma simulação de dinâmica molecular de primeiros princípios, obtendo a evolução das propriedades estruturais em conjunto com as propriedades quânticas. Para o caso inédito, água e NaCl sobre Au(111), iniciamos uma simulação QM/MM sequencial, no entanto, não obti-

Figura 4.16: Reprodução dos resultados extraídos da referência [62]. Na subfigura **A** temos os gráficos XAS experimentais (acima) e teóricos (abaixo), as curvas (a), (b) e (c) correspondem a *total fluorescence yield* (TFY), *total electron yield* (TEY) e TEY de uma amostra com hexadecanotiol cobrindo a superfície Au(111). É apresentado na subfigura **B** um *snapshot* da AIMD, associando a densidade da água na região interfacial (aproximadamente 10 Å acima da superfície de ouro). A subfigura **C** é uma ilustração da interface do hexadecanotiol interagindo com água.

4.3 Discussão

vemos nenhum resultado conclusivo. Tais resultados são apresentados no Apêndice A.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho investigamos diferentes sistemas dentro do escopo da física do estado sólido, estudando a interface entre materiais inorgânicos, utilizados em dispositivos eletrônicos, e moléculas presentes em transferências de carga e em meio líquido. Notamos que diferentes tipos de interações ocorrem entre as moléculas e as superfície Au(111).

As investigações conduzidas para o sistema “Fc-Gly-CSA/Au(111)”, de forma resumida, tinham como objetivo a identificação de questões fundamentais, como o papel do grupo Fc na molécula, alterações na estrutura eletrônica da molécula ao interagir com a superfície Au(111), comportamento dos níveis eletrônicos na presença de solvente, influências de diferentes conformações do solvente na estrutura eletrônica e transferências de carga na interface. Para este caso, nossos resultados indicam que os elétrons da camada **d** do Fe são capazes de competir com a população eletrônica dos elétrons da superfície Au(111) próximos da energia de Fermi (E_F). As análises da estrutura eletrônica da Gly-CSA indicam, em todos os casos investigados, que não há participação do peptídeo no processo de transporte eletrônico. As moléculas de metanol presentes nas simulações não hibridizam com os estados eletrônicos dos outros componentes (Fc-Gly-CSA, Au(111) e NaClO_4). Entretanto, estes estados variam bastante na região entre -2 e 0 eV, mostrando que os estados eletrônicos do líquido tem um comportamento dinâmico e dependente das posições estruturais. Embora os cálculos aqui apresentados não incluam teorias de estado excitado, as DOS indicam o tunelamento eletrônico como mecanismo para a ET do grupo Fc para Au(111),

pois não há envolvimento dos estados eletrônicos intermediários ao longo da cadeia polipeptídica que estejam próximos do nível de Fermi. Estes resultados representam uma significativa contribuição para o entendimento dos mecanismos de transferência de carga que são mencionados na literatura e que se apresentam como um tópico relevante e ainda em debate¹.

As investigações dos sistemas compostos por água e sal interagindo com Au(111) se apresentaram como um problema extremamente desafiante. Os resultados quânticos para estes sistemas indicam uma relação direta entre o posicionamento do NaCl e os estados eletrônicos da água. A investigação do problema se mostrou muito mais difícil por causa da variação das propriedades eletrônicas, diretamente dependentes das posições em que se encontram o NaCl e as moléculas de água. Os resultados de MD mostram que as moléculas de água formam uma estrutura ordenada quando estão até 1 nm distante superfície Au(111), de forma similar a trabalhos apresentados na literatura [62]. Há uma tendência de organização das moléculas de água na presença de NaCl, como foi observado no estudo que considerou o sal com uma restrição no movimento. Por fim, observamos uma sutil variação das propriedades na presença do NaCl: os resultados apresentam uma pequena variação na organização estrutural das moléculas de água, da ordem de 0,01 Debye. No entanto, por se tratar de uma metodologia clássica, não possuímos acesso às informações a respeito da estrutura eletrônica. Uma re-investigação com uma abordagem de dinâmica molecular *ab initio* é sugerida para que seja possível estudar tanto propriedades eletrônicas quanto propriedades estruturais destes complicados sistemas. Por fim, estes resultados preliminares indicam que o NaCl é capaz de influenciar a estrutura eletrônica das moléculas de água, não se limitando a um problema de origem puramente estrutural.

Os resultados aqui apresentados podem ajudar na compreensão das propriedades eletroquímicas de sistemas complexos, e também, no aprimoramento de novos dispositivos. Também vislumbramos a possibilidade de abertura de novas oportunidades para investigações de outros sistemas similares, principalmente pelo amplo campo a ser explorado no contexto de SAMs modificadas com ferroceno sobre a superfície Au(111).

¹Em Fevereiro de 2015, Shah *et al.* [38] mencionaram: “*Despite a multitude of experimental results, the exact mechanism of electron transfer from a donor to an acceptor site in peptides remains a hotly debated topic.*”

Apêndice A

Resultados QM/MM da interface Água+Sal/Au(111)

Utilizamos uma abordagem QM/MM sequencial, com simulações MD de 10 ns na supercélula utilizada pelos cálculos DFT, contendo 48 moléculas de água, NaCl e a superfície Au(111), com o objetivo de obter novas configurações para as estruturas de água e também levar em consideração os efeitos de temperatura finita. Tanto para os cálculos DFT quanto MD, adotamos os mesmos parâmetros apresentados no Capítulo 4. Por causa de um problema de auto-interação, reduzimos os critérios de convergência dos raios vdW, de 12 Å para 6 Å, que resultaram em descrições não-físicas para as posições das moléculas de água. Extraímos configurações não correlacionadas a 300 K, efetuamos o passo de mecânica molecular para relaxar a estrutura, e obtivemos a DOS de vários sistemas com a molécula NaCl posicionada a 5, 10 e 15 Å da superfície Au(111), apresentadas nas Figuras A.1, A.2 e A.3 respectivamente. Como os estados eletrônicos da água oscilam bastante, não foi possível generalizar um padrão da estrutura eletrônica utilizando estas simulações.

Figura A.1: DOS obtidas para 5 posições temporais distintas (a-e), com NaCl posicionado à 5 Å da superfície Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema.

Figura A.2: DOS obtidas para 5 posições temporais distintas (a-e), com NaCl posicionado à 10 Å da superfície Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema.

Figura A.3: DOS obtidas para 4 posições temporais distintas (a-d), com NaCl posicionado à 15 Å da superfície Au(111). O “zero” de energia foi ajustado na mesma posição da energia de Fermi (E_F) do sistema.

Apêndice B

Manuscritos publicados

- **Filipe C. D. A. Lima**, Rafael R. do Nascimento, Marcos B. Gonçalves, Stefaan Cottenier, Marília J. Caldas, Helena M. Petrilli, “*Electric Field Gradient and Electronic Properties of Crown Thioether Compounds*”, *Hyperfine Interactions*, **197**, 23 (2010).
- Leiz M. C. Vêras, Vanessa R. R. Cunha, **Filipe C. D. A. Lima**, Maria A. Guimarães, Marianne M. Vieira, Yuri D. M. Campelo, Vanessa Y. Sakai, David F. Lima, Paulo S. Carvalho Jr, Javier A. Ellena, Paulo R. P. Silva, Luciene C. Vasconcelos, Markus Godejohann, Helena M. Petrilli, Vera R. L. Constantino, Yvonne P. Mascarenhas, José Roberto de Souza de Almeida Leite, “*Industrial Scale Isolation, Structural and Spectroscopic Characterization of Epiisopiloturine From Pilocarpus Microphyllus Stapf Leaves: A Promising Alkaloid Against Schistosomiasis*”, *PLOS One*, **8**, E667021 (2013).
- **Filipe C. D. A. Lima**, Arrigo Calzolari, Marília J. Caldas Rodrigo M. Iost, Frank N. Crespilho, Helena M. Petrilli, “*Electronic Structure of Self-Assembled Monolayers Modified with Ferrocene on a Gold Surface: Evidence of Electron Tunneling*”, *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 23111 (2014).
- Rafael R. do Nascimento, **Filipe C. D. A. Lima**, Marcos B. Gonçalves, Leonardo A. Errico, Mario Rentería, Helena M. Petrilli, “*Metal coordination study at Ag and Cd sites in crown thioether complexes through DFT calculations and hyperfine parameters*”, *Journal of Molecular Modeling*, **21**, 97 (2015).

Bibliografia

- [1] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 5 ed. (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010).
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [3] J. Perdureau, J. P. Biberian, and G. E. Rhead, *Journal of Physics F: Metal Physics* **4**, 798 (1974).
- [4] H. Melle and E. Menzel, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **33**, 282 (1978).
- [5] M. Van Hove, R. Koestner, P. Stair, J. Bibérian, L. Kesmodel, I. Bartoš, and G. Somorjai, *Surface Science* **103**, 189 (1981).
- [6] U. Harten, A. Lahee, J. Toennies, and C. Wöll, *Physical Review Letters* **54**, 2619 (1985).
- [7] J. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. Behm, *Physical Review B* **42**, 9307 (1990).
- [8] D. M. Kolb, *Surface Science* **500**, 722 (2002).
- [9] A. L. Eckermann, D. J. Feld, J. A. Shaw, and T. J. Meade, *Coordination Chemistry Reviews* **254**, 1769 (2010).
- [10] A. Federman Neto, A. C. Pelegrino, and V. A. Darin, *ChemInform* **35**, 1 (2004).
- [11] S. Martić, M. Labib, P. O. Shipman, and H.-B. Kraatz, *Dalton Transactions* **40**, 7264 (2011).

- [12] R. A. Marcus, *Journal of Chemical Physics* **43**, 679 (1965).
- [13] R. Marcus and N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta* **811**, 265 (1985).
- [14] C. E. Chidsey, *Science (New York, N.Y.)* **251**, 919 (1991).
- [15] I. Bediako-Amoa, R. Silerova, and H.-B. Kraatz, *Chemical Communications* **1**, 2430 (2002).
- [16] P. Saweczko, G. D. Enright, and H. B. Kraatz, *Journal of Inorganic Chemistry* **40**, 4409 (2001).
- [17] M. M. Galka and H.-B. Kraatz, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* **3**, 356 (2002).
- [18] T. Morita and S. Kimura, *Journal of American Chemistry Society* **125**, 8732 (2003).
- [19] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, and M. D. Newton, *Journal of American Chemistry Society* **125**, 2004 (2003).
- [20] K. Kitagawa, T. Morita, and S. Kimura, *Langmuir* **21**, 10624 (2005).
- [21] G. A. Orlowski, S. Chowdhury, Y.-T. Long, T. C. Sutherland, and H.-B. Kraatz, *Chemical Communications* **2**, 1330 (2005).
- [22] H. S. Mandal and H.-B. Kraatz, *Journal of Chemical Physics* **326**, 246 (2006).
- [23] R. G. Wilks, J. B. MacNaughton, H.-B. Kraatz, T. Regier, and A. Moewes, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 5955 (2006).
- [24] G. A. Orlowski, S. Chowdhury, and H.-B. Kraatz, *Langmuir* **23**, 12765 (2007).
- [25] G. A. Orlowski, S. Chowdhury, and H.-B. Kraatz, *Electrochimica Acta* **53**, 2034 (2007).
- [26] M. Kai, K. Takeda, T. Morita, and S. Kimura, *Journal of Peptide Science* **14**, 192 (2008).

- [27] S. Okamoto, T. Morita, and S. Kimura, *Langmuir* **25**, 3297 (2009).
- [28] P. A. Brooksby, K. H. Anderson, A. J. Downard, and A. D. Abell, *Langmuir* **26**, 1334 (2010).
- [29] L. L. Norman and A. Badia, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 1985 (2011).
- [30] H. S. Mandal and H.-B. Kraatz, *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 709 (2012).
- [31] J. Pawlowski, J. Juhaniewicz, D. Tymecka, and S. Sek, *Langmuir* **28**, 17287 (2012).
- [32] H. Maeda, R. Sakamoto, and H. Nishihara, *Polymer* **54**, 4383 (2013).
- [33] H.-B. Kraatz, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **15**, 83 (2005).
- [34] R. A. Malak, Z. Gao, J. F. Wishart, and S. S. Isied, *Journal of American Chemistry Society* **126**, 13888 (2004).
- [35] F. Polo, S. Antonello, F. Formaggio, C. Toniolo, and F. Maran, *Journal of American Chemistry Society* **127**, 492 (2005).
- [36] J. Watanabe, T. Morita, and S. Kimura, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14416 (2005).
- [37] K. Takeda, T. Morita, and S. Kimura, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 12840 (2008).
- [38] A. Shah, B. Adhikari, S. Martic, A. Munir, S. Shahzad, K. Ahmad, and H.-b. Kraatz, *Chemical Society Reviews* **44**, 1015 (2015).
- [39] M. Lauz, S. Eckhardt, K. M. Fromm, and B. Giese, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* **14**, 13785 (2012).
- [40] N. P. Redmore, I. V. Rubtsov, and M. J. Therien, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 8769 (2003).

- [41] E. W. Schlag, S.-Y. Sheu, D.-Y. Yang, H. L. Selzle, and S. H. Lin, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **46**, 3196 (2007).
- [42] G. Filippini, F. Goujon, C. Bonal, and P. Malfreyt, *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 12897 (2010).
- [43] T. Doneux, L. Bouffier, L. V. Mello, D. J. Rigden, I. Kejnovska, D. G. Fernig, S. J. Higgins, and R. J. Nichols, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 6792 (2009).
- [44] Y. Ahn, J. K. Saha, G. C. Schatz, and J. Jang, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 10668 (2011).
- [45] F. Goujon, C. Bonal, B. Limoges, and P. Malfreyt, *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 6447 (2010).
- [46] A. Heck, P. B. Woiczikowski, T. Kubar, B. Giese, M. Elstner, and T. B. Steinbrecher, *Journal of Physical Chemistry B* **116**, 2284 (2012).
- [47] L. E. Roy, E. Jakubikova, M. G. Guthrie, and E. R. Batista, *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 6745 (2009).
- [48] J. Yu, D. M. Huang, J. G. Shapter, and A. D. Abell, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 26608 (2012).
- [49] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [50] Y. Levy and J. N. Onuchic, *Annual review of biophysics and biomolecular structure* **35**, 389 (2006).
- [51] A. A. Hassanali, J. Cuny, V. Verdolino, and M. Parrinello, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **372**, 20120482 (2014).
- [52] P. Cabral do Couto, S. G. Estácio, and B. J. Costa Cabral, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 054510 (2005).
- [53] P. Cabral do Couto and B. J. Costa Cabral, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 014509 (2007).

- [54] C. Millot and B. J. Costa Cabral, *Journal of Chemical Physics Letters* **460**, 466 (2008).
- [55] F. Mallamace, C. Corsaro, D. Mallamace, S. Vasi, C. Vasi, and H. E. Stanley, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 18C504 (2014).
- [56] D. R. Martin, D. V. Matyushov, D. R. Martin, and D. V. Matyushov, *The Journal of Chemical Physics* **501** (2014).
- [57] P. Karageorgiev, J. G. Petrov, H. Motschmann, and H. Moehwald, *Langmuir* **29**, 4726 (2013).
- [58] E. Brandes, C. Stage, H. Motschmann, J. Rieder, and R. Buchner, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 18C509 (2014).
- [59] R. Feng, Y. Guo, and H. Wang, *The Journal of Chemical Physics* **507**, 18C507 (2014).
- [60] S. Roy, S. M. Gruenbaum, and J. L. Skinner, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 18C502 (2014).
- [61] F. Zaera, *Chemical Reviews* **112**, 2920 (2012).
- [62] J.-J. Velasco-Velez, C. H. Wu, T. A. Pascal, L. F. Wan, J. Guo, D. Prendergast, and M. Salmeron, *Science (New York, N.Y.)* **346**, 14664 (2014).
- [63] A. Huzayyin, J. H. Chang, K. Lian, and F. Dawson, *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 3459 (2014).
- [64] A. Michaelides, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **85**, 415 (2006).
- [65] F. Iori, R. Di Felice, E. Molinari, and S. Corni, *Journal of Computational Chemistry* **30**, 1465 (2009).
- [66] G. Cicero, A. Calzolari, S. Corni, and A. Catellani, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 2582 (2011).
- [67] F. C. D. A. Lima, O. N. Oliveira, P. C. Whitford, and H. M. Petrilli, *Comunicação privada* (2013).

- [68] B. J. Alder and T. E. Wainwright, The Journal of Chemical Physics **31**, 459 (1959).
- [69] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press, 2006).
- [70] R. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008).
- [71] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2 ed. (Wiley, England, 2007).
- [72] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 1 ed. (Kluwer Academic Publishers, Washington DC, 1994).
- [73] R. L. Sousa, *Dissociação da molécula de água em superfícies de silício: um estudo teórico*, Tese, Universidade de São Paulo, 2010.
- [74] L. M. M. Jorge, *Fotocolheita em Interface Híbrida de Molécula Orgânica e Óxido de Titânio*, Tese, Universidade de São Paulo, 2013.
- [75] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, Journal of the American Chemical Society **110**, 1657 (1988).
- [76] K. Capelle, Arxiv:Cond-Mat/0211443 , 69 (2002), 0211443.
- [77] D. Vanderbilt, Physical Review B **41**, 7892 (1990).
- [78] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).
- [79] P. E. Blöchl, J. Kaestner, and C. J. Foerst, ArXiv:Cond-Mat/0407205v1 , 1 (2004), 0407205.
- [80] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini,

- A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [81] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, and E. Lindahl, *Bioinformatics (Oxford, England)* **29**, 845 (2013).
- [82] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [83] M. C. Payne, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045 (1992).
- [84] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
- [85] G. J. Martyna and M. E. Tuckerman, *Journal of Chemical Physics* **110**, 2810 (1999).
- [86] N. Troullier and J. L. Martins, *Physical Review B* **43**, 1993 (1991).
- [87] A. Rappe, K. Rabe, E. Kaxiras, and J. Joannopoulos, *Physical Review B* **41**, 1227 (1990).
- [88] S. R. Billeter, A. Curioni, and W. Andreoni, *Computational Materials Science* **27**, 437 (2003).
- [89] A. Calzolari, C. Cavazzoni, and M. Buongiorno Nardelli, *Physical Review Letters* **93**, 7 (2004).
- [90] A. Calzolari and R. D. Felice, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 305018 (2007).
- [91] A. Calzolari, G. Cicero, C. Cavazzoni, R. Di Felice, A. Catellani, and S. Corni, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 4790 (2010).
- [92] M. Fanetti, A. Calzolari, P. Vilmercati, C. Castellarin-Cudia, P. Borghetti, G. Di Santo, L. Floreano, A. Verdini, A. Cossaro, I. Vobornik, E. Annese, F. Bondino, S. Fabris, and A. Goldoni, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 110560 (2011).

- [93] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 11225 (1996).
- [94] A. Pedretti, L. Villa, and G. Vistoli, *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **18**, 167 (2004).
- [95] D. Van Der Spoel, P. J. Van Maaren, and C. Caleman, *Bioinformatics (Oxford, England)* **28**, 752 (2012).
- [96] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, *Journal of Computational Chemistry* **30**, 2157 (2009).
- [97] P. K. Weiner and P. A. Kollman, *Journal of Computational Chemistry* **2**, 287 (1981).
- [98] M. Karplus, M. Levitt, and A. Warshel, *The nobel prize in chemistry: “the development of multiscale models for complex chemical systems”.*, 2013.
- [99] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten, *Journal of Computational Chemistry* **26**, 1781 (2005).
- [100] J. J. Virtanen, T. R. Sosnick, and K. F. Freed, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 22D503 (2014).