

NOVOS ASPECTOS MECANÍSTICOS DA FORMAÇÃO DE NANOBASTÕES DE OURO VIA SÍNTESE MEDIADA POR SEMENTE ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR

José Adriano da Silva¹, Mario Roberto Meneghetti²

1. Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas / Estudante de doutorado
2. Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas / Orientador.

Resumo:

Nanobastões de ouro (AuNR) são um dos tipos de nanopartículas mais estudados devido a suas propriedades e potenciais aplicações. O método mais comum de obtenção destas nanopartículas é via síntese mediada por semente, na qual ocorre separação da geração de sementes (agregados de ouro metálico 3-4 nm), da etapa de crescimento, em uma solução contendo ouro Au(I) e surfactante CTAB. O mecanismo de como o surfactante direciona o crescimento anisotrópico, tem sido muito debatido e são várias as hipóteses apresentadas na literatura. Neste trabalho, usamos simulações de dinâmica molecular (DM) para gerar modelos de adsorção de CTAB em superfícies de ouro, que são micelas cilíndricas e bicamada, como meio de acessar novos aspectos do papel do surfactante no mecanismo de crescimento de AuNR, considerando os dados experimentais da adsorção de CTAB e da dinâmica de crescimento dos AuNR.

Palavras-chave:

Crescimento anisotrópico; simulação por computador; nanopartículas de ouro.

Apoio financeiro: Cenapad, Fapeal, CNPq, Capes, Inct-Catálise.

Introdução:

Nanobastões de ouro (AuNR) apresentam propriedades físico-químicas exclusivas que podem ser aproveitadas para uma variedade de aplicações, tais como: no desenvolvimento de sensores, terapias médicas, catálise, óptica-eletrônica, energia, biologia, *gene delivery*, *drug delivery*, armazenamento de dados, imageamento médico, entre outras [1]. O estudo dos AuNR ganhou grande impulso com o domínio de um procedimento de síntese controlada de nanopartículas, através do método de síntese mediado por sementes introduzido por Murphy e colaboradores em 2001 [2] e modificada por El-Sayed e colaboradores em 2003 [3].

O crescimento de AuNRs é mediado pela adição de átomos de ouro metálico na superfície de pequenas nanopartículas de ouro previamente preparadas (sementes) que crescem de um modo anisotrópico por conta da presença de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) que atua como agente direcionador de crescimento (Figura 1).

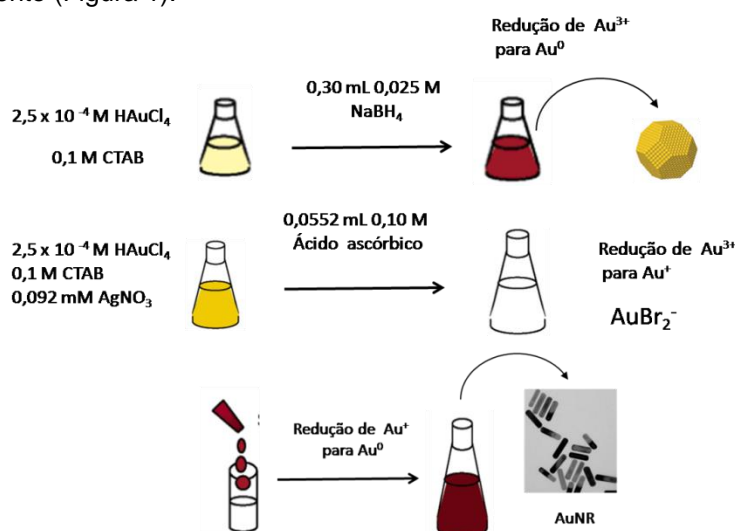


Figura 1: Resumo do procedimento de síntese dos AuNR via método mediado por sementes.

Estudos mostram que AuNRs crescem tanto nas laterais, quanto nas pontas do bastão em formação, mas com velocidades diferentes, o que eleva a uma estrutura anisotrópica. O arranjo das facetas cristalográficas laterais, (100) ou (250), são diferentes das facetas das pontas, (111), essa diferença permite uma absorção diferenciada do agente direcionador (CTAB) na superfície do AuNR [4]. O correto entendimento do arranjo e organização do surfactante na superfície do ouro é fundamental para o devido entendimento do mecanismo de crescimento de AuNRs [5-7].

O mecanismo padrão da síntese, chamado de *zipping*, afirma que durante o crescimento ocorre a formação de uma bicamada de CTAB nas laterais, impedindo o acesso de [AuBr₂]⁻ nas laterais, mas permitindo

o crescimento nas pontas, onde a adsorção de CTAB deve ser menos compacta [8]. Outro mecanismo é proveniente de simulações de DM, com a construção de um sistema de adsorção de CTAB em superfícies de ouro, do tipo presente nas laterais e nas pontas dos AuNR, que encontram micelas cilíndricas adjacentes nas laterais e nas pontas do AuNR [9].

Metodologia:

A técnica de simulação de DM é largamente usada para gerar modelos moleculares que, validado com dados experimentais, podem ser utilizados para acessar informações sobre o papel dos componentes de um sistema de interesse, neste caso, a adsorção de CTAB em diferentes condições em superfícies de ouro com diferentes quantidades de brometos adsorvidos na interface ouro/CTA⁺.

Neste trabalho, usamos a técnica de simulação de DM para construir um modelo de adsorção de CTAB nas superfícies de ouro, seguindo procedimentos de Meena e Sulpizi [9]. Inicialmente, revisamos os parâmetros de simulação para refinar o modelo e obter maior concordância com o comportamento do CTAB em solução e na superfície de ouro [10], partindo da hipótese de que diferentes proporção de brometo (Br-1) na interface CTA⁺/ouro, é o fator que diferencia os padrões de adsorção relatados na literatura, criamos sistemas de simulação que apresentam uma proporção Br/Au de 0,1 (Figura 2a) ou 0,2 (Figura 2b).

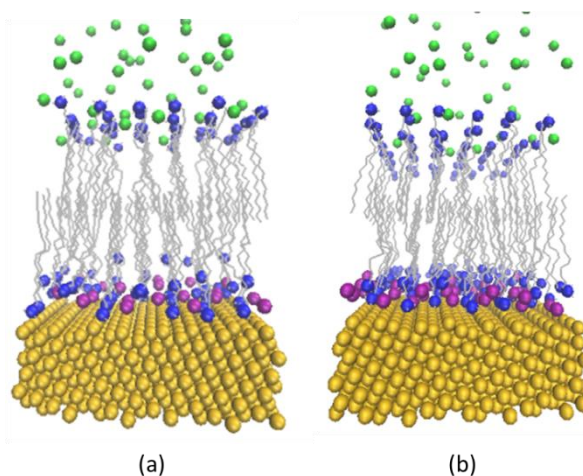


Figura 2: Configuração inicial de simulação de adsorção de CTAB nas superfícies de ouro. Em amarelo a superfície de ouro. Em cinza, as caldas apolares dos surfactantes. Em azul, o nitrogênio da cabeça polar do surfactante. Em roxo, os brometos (Br-1) inseridos na interface CTA⁺/ouro. Em verde, os brometos solvatados na interface CTA⁺/água (Br-2). As moléculas de águas forma omitidas para facilitar a visualização.

O sistema é preenchido com moléculas de água e brometo em solução (Br-2). Após a minimização de energia, foi realizado simulações de 200 ns com cada sistema. As simulações foram feitas usando o programa Gromacs versão 4.5.5 [11]. Os últimos 50 ns de simulação foram usados para avaliar as características estruturais de adsorção de CTAB medindo a distribuição de elementos (nitrogênio do grupo polar, Br-1, Br-2, moléculas de água e último carbono da calda apolar) em um eixo perpendicular a superfície.

Resultados e Discussão:

Na simulação com 0,1 Br/Au na interface CTA⁺/ouro obtemos uma estrutura de adsorção de micelas cilíndricas adjacentes (Figura 3a), apresentando interações entre porções da calda apolar do CTAB de acordo com os dados experimentais de Hafner e colaboradores [7] (Figura 3c). Por outro lado, quando temos 0,2 de Br/Au a estrutura se estabiliza como uma bicamada (Figura 3b), esta estrutura foi relatada experimentalmente [5,7], a espessura medida da bicamada é de 3,2 nm, de acordo com [6] (Figura 3d). Portanto temos os dois diferentes padrões de adsorção de CTAB, relatados na literatura, que se diferenciam pela quantidade de brometos na interface CTA⁺/ouro.

Assim, se nos estágios iniciais de crescimento anisotrópico existe crescimento lateral [12], devemos ter uma estrutura de adsorção de canais intermicelares nas laterais e nas pontas para permitir o acesso da fonte de ouro [AuBr₂]⁻ até a superfície. Quando se avalia os CTAB em AuNR maduros se observa uma bicamada de CTAB, portanto deve haver estruturas de adsorção diferentes nos estágios iniciais e no AuNR maduro, portanto uma transição do tipo micelar, que deve ser calçadas pelo acúmulo de brometos na interface ouro/CTA⁺ (Figura 4).

A existência de transição de tipos de adsorção é coerente com o término do crescimento dos AuNR mesmo que apenas uma parte do ouro Au(I) em solução seja consumido [13]. Mas este modelo prediz que a quantidade de brometos na interface CTA⁺/ouro aumenta com o crescimento do AuNR. Esta previsão ainda não foi confirmada experimentalmente.

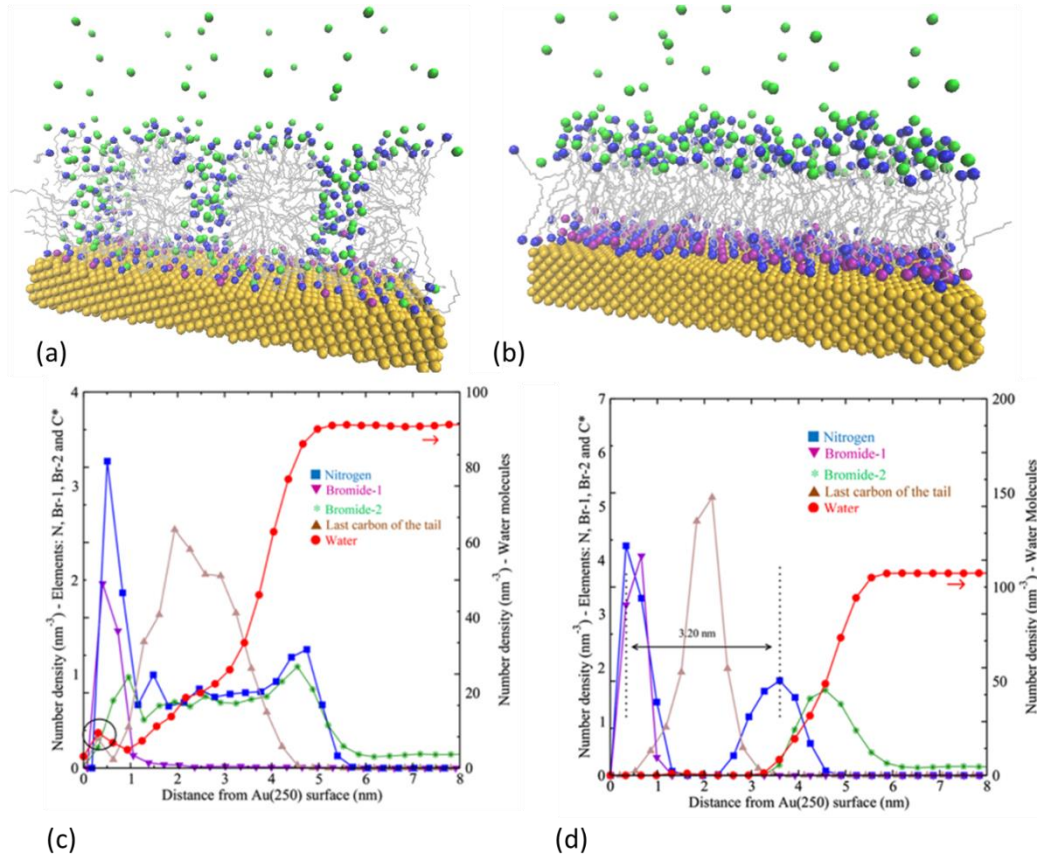


Figura 3: Medida da distribuição de Br-1, Br-2, Nitrogênio e água e último carbono da calda apolar ao longo do eixo perpendicular a superfície. Fonte: referência 14.

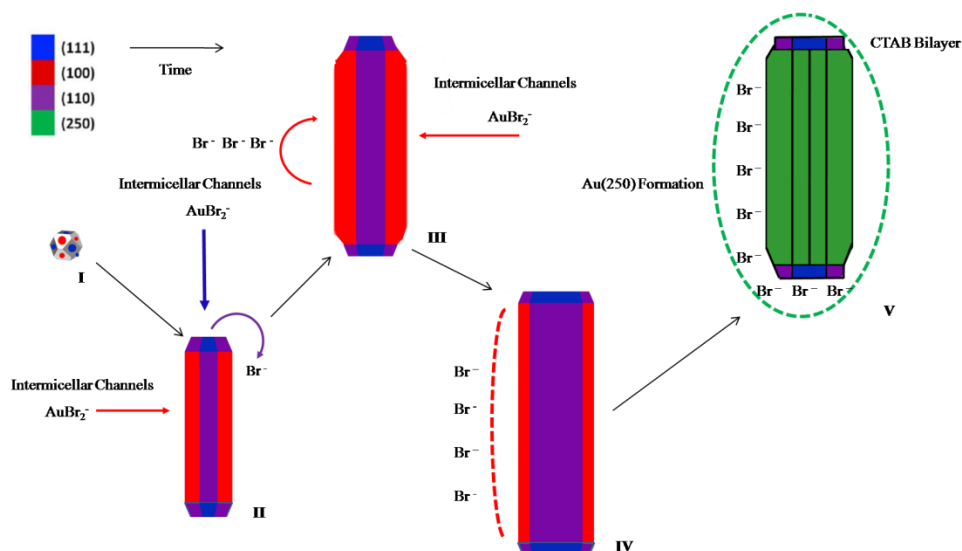


Figura 4: Configuração inicial de simulação. Fonte: referência 14.

Conclusões:

Mostramos que os diferentes padrões de adsorção de CTAB (micelas cilíndricas ou bicamada) em uma superfície de ouro depende da proporção de brometos inseridos na interface CTA⁺/ouro. Usamos as características dos dois padrões de adsorção e os dados do mecanismo de crescimento para defender a interpretação de que o mecanismo ocorre via uma transição entre um tipo micelar de organização das estruturas de surfactante, presente nos estágios iniciais de crescimento, para uma estrutura em bicamada nos AuNRs maduros. Dessa forma, defendemos uma nova interpretação para o papel do CTAB no crescimento anisotrópico que leva a geração de AuNRs.

Referências bibliográficas

(1) Lohse, S. E.; Murphy, C. J. The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis. *Chem. Mater.* 2013, 25, 1250-1261.

- (2) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *J. Adv. Mater.* 2001, 13, 1389-1393.
- (3) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1957-1962.
- (4) Carbo-Argibay, E.; Rodríguez-Gonzalez, B.; Gomez-Grana, S.; Guerrero-Martínez, A.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. The Crystalline Structure of Gold Nanorods Revisited: Evidence for Higher-Index Lateral Facets. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 9397-9400.
- (5) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods. *Langmuir* 2001, 17, 6368-6374.
- (6) Lee, S.; Anderson, L. J. E.; Payne, C. M.; Hafner, J. H. Structural Transition in the Surfactant Layer that Surrounds Gold Nanorods as Observed by Analytical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir* 2011, 27, 14748-14756.
- (7) Gomez-Graña, S.; Hubert, F.; Testard, F.; Guerrero-Martínez, A.; Grillo I.; Liz-Marzán, L. M.; Spalla, O. Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods. *Langmuir* 2012, 28, 1453-1459.
- (8) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13857-13870.
- (9) Meena, S. K.; Sulpizi, M. Understanding the Microscopic Origin of Gold Nanoparticle Anisotropic Growth from Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* 2013, 29, 14954-14961.
- (10) Silva, J. A.; Dias, R. P.; da Hora, G. C. A.; Soares T. A.; Meneghetti, M. R. Molecular dynamics simulations of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) micelles and their interactions with a gold surface in aqueous solution. *J. Bras. Chem. Soc.* 2018, 29, 191-199.
- (11) Spoel, D. V. D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. GROMACS: fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* 2005, 26, 1701-1718.
- (12) Park, K.; Drummy, L. F.; Wadams, R. C.; Koerner, H.; Nepal, D.; Fabris, L.; Vaia, R. A. Growth Mechanism of Gold Nanorods. *Chem. Mater* 2013, 25, 555-563.
- (13) Orendorff, C. J.; Murphy, C. J. Quantitation of Metal Content in the Silver-Assisted Growth of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 3990-3994.
- (14) Silva, J. A.; Meneguetti, M. R. New Aspects of the Gold Nanorod Formation Mechanism via Seed-Mediated Methods Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* 2018, 34 (1), 366-375.