

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CÂMPUS DE BAURU

LEVY ALVARENGA GALINDO

MODELAGEM MOLECULAR DE ESTRUTURAS ORGÂNICAS COVALENTES
BIDIMENSIONAIS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES QUÍMICOS

BAURU
2024

LEVY ALVARENGA GALINDO

MODELAGEM MOLECULAR DE ESTRUTURAS ORGÂNICAS COVALENTES
BIDIMENSIONAIS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES QUÍMICOS

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em
Ciência e Tecnologia de Materiais do
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais (POSMAT) da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – UNESP

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

BAURU

2024

G158m Galindo, Levy Alvarenga
Modelagem Molecular de Estruturas Orgânicas Covalentes
Bidimensionais para Aplicação em Sensores Químicos / Levy
Alvarenga Galindo. -- Bauru, 2024
279 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Augusto Batagin Neto

1. estruturas covalentes orgânicas. 2. estrutura eletrônica. 3.
reatividade local. 4. estudos de adsorção. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade
Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LEVY ALVARENGA GALINDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de março do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de LEVY ALVARENGA GALINDO, intitulada **MODELAGEM MOLECULAR DE ESTRUTURAS ORGÂNICAS COVALENTES BIDIMENSIONAIS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE E SEPARAÇÃO DE GASES**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Ciências e Tecnologia / Instituto de Ciências e Engenharia - Unesp/Câmpus de Itapeva, Prof. Dr. CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Unesp/Câmpus de Rio Claro, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

RESUMO

Estruturas orgânicas covalentes definem atualmente sistemas de grande interesse para diversificadas aplicações. Tais materiais aliam as interessantes propriedades das estruturas bidimensionais como o grafeno com características semicondutoras que viabilizam seu uso em dispositivos eletrônicos. No presente trabalho ferramentas de modelagem computacional baseadas numa abordagem molecular foram empregadas na análise de características básicas destes compostos no sentido de se estabelecer possíveis relações estrutura atividade para a proposição de compostos com propriedades melhoradas, principalmente no que tange a sua aplicação em sensores de gases. Estruturas reduzidas e blocos constituintes de 3 COFs: i) COF quadrada (2,7,13, 18 – tetrabromodibenzo [a,c] dibenzo[5, 6:7,8] quinoxalino – [2, 3-i] fenazina)) (TBQP-COF), ii) COF hexagonal trifenil-azina (HEX-COF) e iii) COF losangular baseada em 1,4 dihidroxibenzidina e 1, 3, 6, 9 – tetra(4-formilfenil) pireno (LOS-COF) foram investigadas numa abordagem baseada na teoria do funcional da densidade no sentido de se avaliar propriedades eletrônicas e de reatividade local destes compostos. O estudo analisou a reatividade local dos componentes da COF, identificando regiões mais reativas e sítios relevantes para interações com espécies externas. Padrões de reatividade foram encontrados, indicando que a reatividade local de estruturas menores é mantida em estruturas mais complexas. A reatividade das COFs resulta da combinação da reatividade dos blocos. O estudo de reatividade local revelou regiões com maior suscetibilidade a receber elétrons (regiões nucleofílicas) e regiões com maior tendência a perder elétrons (regiões eletrofílicas). Os substituintes laterais mostraram efeitos consistentes em todos os sistemas, com variação na intensidade, sendo que o substituinte NH₂ apresentou o menor "gap" entre os substituintes avaliados. Todos os sistemas estudados têm potencial para detectar os gases tóxicos considerados, mas a escolha da melhor COF para cada gás depende das propriedades específicas do material orgânico e do gás.

Palavras chaves: estruturas covalentes orgânicas, estrutura eletrônica, reatividade local, estudos de adsorção.

ABSTRACT

Covalent organic structures currently define systems of great interest for diverse applications. Such materials combine the interesting properties of two-dimensional structures like graphene with semiconductor characteristics that enable their use in electronic devices. In the present study, computational modeling tools based on a molecular approach were used to analyze the basic characteristics of these compounds to establish possible structure-activity relationships for the proposition of compounds with improved properties, especially regarding their application in gas sensors. Reduced structures and building blocks of 3 COFs: i) square COF (2,7,13, 18 - tetrabromodibenzo[a,c] dibenzo[5, 6: 7,8] quinoxaline-[2, 3-i] phenazine)) (TBQP-COF), ii) hexagonal triphenyl-azine COF (HEX-COF) and iii) rhomboidal COF based on 1,4 dihydroxybenzidine and 1, 3, 6, 9 - tetra(4-formylphenyl) pyrene (LOS-COF) were investigated in a density functional theory based approach aiming to evaluate electronic and local reactivity properties of these compounds. The study analyzed the local reactivity of COF components, identifying more reactive regions and relevant sites for interactions with external species. Patterns of reactivity were found, indicating that the local reactivity of smaller structures is maintained in more complex structures. The reactivity of COFs results from the combination of the reactivity of the blocks. The study of local reactivity revealed regions with a greater susceptibility to receive electrons (nucleophilic regions) and regions with a greater tendency to lose electrons (electrophilic regions). The side substituents showed consistent effects in all the systems, with variations in intensity, with the NH₂ substituent showing the smallest gap among the substituents evaluated. All the systems studied have the potential to detect the toxic gases considered, but the choice of the best COF for each gas depends on the specific properties of the organic material and the gas.

Keywords: Covalent organic structures, electronic structure, local reactivity, adsorption studies.

LISTA DE SÍMBOLOS

1D-CAP: Bloco constituinte da COF baseada em 2,7,13,18-tetrabromodibenzo [a,c] dibenzo[5, 6:7,8].

2D-CAP: Bloco constituinte a partir da 1D-CAP baseada em 2,7,13,18-tetrabromodibenzo [a,c] dibenzo[5, 6:7,8].

B3LYP: Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-ParrBecke (do inglês "*Becke's Three Parameter Hybrid Method with the Lee-Yang-Parr Correlation Functional*").

COFs: Estruturas Covalentes Orgânicas (do inglês, "*Covalente Organic Frameworks*").

DFT: Teoria do Funcional da Densidade (do inglês "*Density Functional Theory*").

DOS: densidade de estados eletrônicos (do inglês "*density of states*").

E_{HOMO}: Energia do Orbital Molecular Ocupado de mais alta energia.

E_{LUMO}: Energia do Orbital Molecular Desocupado de menor energia.

GM: Gás Mostarda.

HEX-COF: COF hexagonal.

HF: Hartree-Fock (conjunto de aproximações empregados em cálculos de estrutura eletrônica).

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de mais alta energia (do inglês "*Highest Occupied Molecular Orbital*").

IFCA: Índices de Fukui Condensados aos Átomos.

LOS-COF: COF Losangular.

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de menor energia (do inglês "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*").

MEP: Potencial Eletrostático Molecular (do inglês "*Molecular electrostatic potential*").

PCM: Modelo de Polarização de Meios Contínuos (PCM, do inglês "*polarizable continuum method*").

PM3: Método Paramétrico 3 (do inglês "*Parametric Method 3*").

PM6: Método Paramétrico 6 (do inglês "*Parametric Method 6*").

RHF: Método "Hartree-Fock" restrito (do inglês "Restricted Hartree-Fock").

RKS: Método Kohn-Sham restrito (do inglês "Restricted Kohn Sham").

TBQP-COF: COF quadrada (2,7,13, 18 – tetrabromodibenzo [a,c] dibenzo[5, 6:7,8] quinoxalino – [2, 3-i] fenazina)).

TD-DFT: Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês "Time Dependent Density Functional Theory").

UHF: Método Hartree-Fock irrestrito (do inglês "Unrestricted Hartree-Fock").

UKS: Método Kohn-Sham irrestrito (do inglês "Unrestricted Kohn-Sham").

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Estrutura Covalentes Orgânicas	14
1.2	COF TBQP	17
1.3	HEX-COF	18
1.4	LOS-COF	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivos Gerais	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Materiais	22
3.2	Métodos	27
3.2.1	Confecção de subestruturas	28
3.2.2	Otimização de geometria e estudos preliminares de saturação	34
3.2.3	Cálculos de índices de reatividade	37
3.2.4	Engenharia de propriedades eletrônicas das COFs	38
3.2.5	Interação com analitos	38
3.2.6	Estudo de adsorção e simulação de espectros de absorção óptica.	40
3.2.7	Potencial Eletrostático	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Sistema TBQP-COF	43
4.1.1	Saturação de propriedades eletrônicas em função do tamanho das estruturas	43
4.1.2	Reatividade local e orbitais de fronteira	45
4.1.3	Efeito dos blocos constituintes na estrutura eletrônica	50
4.1.4	Efeito de substituintes laterais sobre as arestas	53
4.1.5	Estudos de adsorção	70

4.1.6 Estudo do Potencial Eletrostático da 2D-CAP	91
4.1.7 Cálculo de Absorção Óptica sobre o sistema TBQP-COFs	94
4.1.8 Densidade de Estados dos sistemas baseado em TBQP-COFs adsorvidos ..	111
4.2 Sistema HEX-COF	125
4.2.1 Efeito dos blocos constituintes na estrutura eletrônica da HEX-COF	125
4.2.2 Reatividade local e orbitais de fronteira	132
4.2.3 Efeito de substituintes laterais sobre a Aresta 1	139
4.2.4 Estudos de adsorção sobre o sistema HEX-COF	144
4.2.5 Estudo do Potencial Eletrostático sobre os poros da HEX-COF 1	166
4.2.6 Estudo do Potencial Eletrostático sobre os poros da HEX-COF 1	171
4.2.7 Espectro de Absorção Óptica do sistema HEX-COF adsorvido	173
4.2.8 Densidade de estados da Aresta 1: Efeito dos Substituintes	183
4.2.9 Densidade de Estados do sistema HEX-COF: Efeito da adsorção de analitos	186
4.3 Sistema LOS-COF	194
4.3.1 Efeito dos blocos constituintes na estrutura eletrônica	194
4.3.2 Reatividade local e orbitais de fronteira	199
4.3.3 Efeito de substituintes laterais sobre a Aresta 1 do sistema LOS-COF	204
4.3.4 Estudos de adsorção sobre o sistema LOS-COF	207
4.3.5 Estudo do Potencial Eletrostático sobre os poros da LOS-COF 3	216
4.3.6 Espectro de Absorção Óptica sobre o sistema LOS-COF	220
4.3.7 Efeito dos substituintes laterais sobre o sistema da Aresta 1	221
4.3.8 Densidade de Estados do sistema LOS-COF	224
5 CONCLUSÃO	227
6 PERSPECTIVAS	232
REFERÊNCIAS	233
APÊNDICE A – Estudos de adsorção via dinâmica molecular com campos reativos	

APÊNDICE B – Estudos Preliminares de Dinâmica Molecular sobre a TBQP-COF	242
APÊNDICE C – Estudos Preliminares de Dinâmica Molecular sobre a HEX-COF	1 248
APÊNDICE D – Estudos Preliminares de Dinâmica Molecular sobre a LOS-COF	3 255
APÊNDICE E: Alinhamento Relativo entre Os Analitos e os Blocos Constituintes das COFs.....	257
APÊNDICE F: Aspectos básicos acerca da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	259
APÊNDICE G: Formalismo do Funcional da Densidade (DFT).....	270
APÊNDICE H: A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)	277

ISENÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades e comportamento de materiais com potencial de aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia dos materiais. Neste contexto, foram realizadas simulações computacionais utilizando uma abordagem DFT para analisar a estrutura eletrônica do gás mostarda e do gás fluoreto de cloro.

Cabe destacar que o gás mostarda e o gás fluoreto de cloro são substâncias altamente tóxicas e perigosas, sendo consideradas armas químicas proibidas pela Convenção de Armas Químicas (CAQ). Portanto, é importante ressaltar que este estudo não incentiva, de forma alguma, a produção, manipulação ou uso dessas substâncias.

As simulações realizadas no âmbito deste trabalho têm como objetivo apenas contribuir para o entendimento das propriedades moleculares dessas substâncias e seu comportamento teórico, em um contexto acadêmico e científico.

Assim, o autor deste trabalho se exime de qualquer responsabilidade relacionada ao uso indevido ou inadequado dessas substâncias, bem como de quaisquer consequências adversas que possam decorrer de sua manipulação ou uso. É fundamental que o manuseio dessas substâncias seja realizado apenas por profissionais devidamente habilitados e capacitados, em ambientes apropriados e com as devidas medidas de segurança.

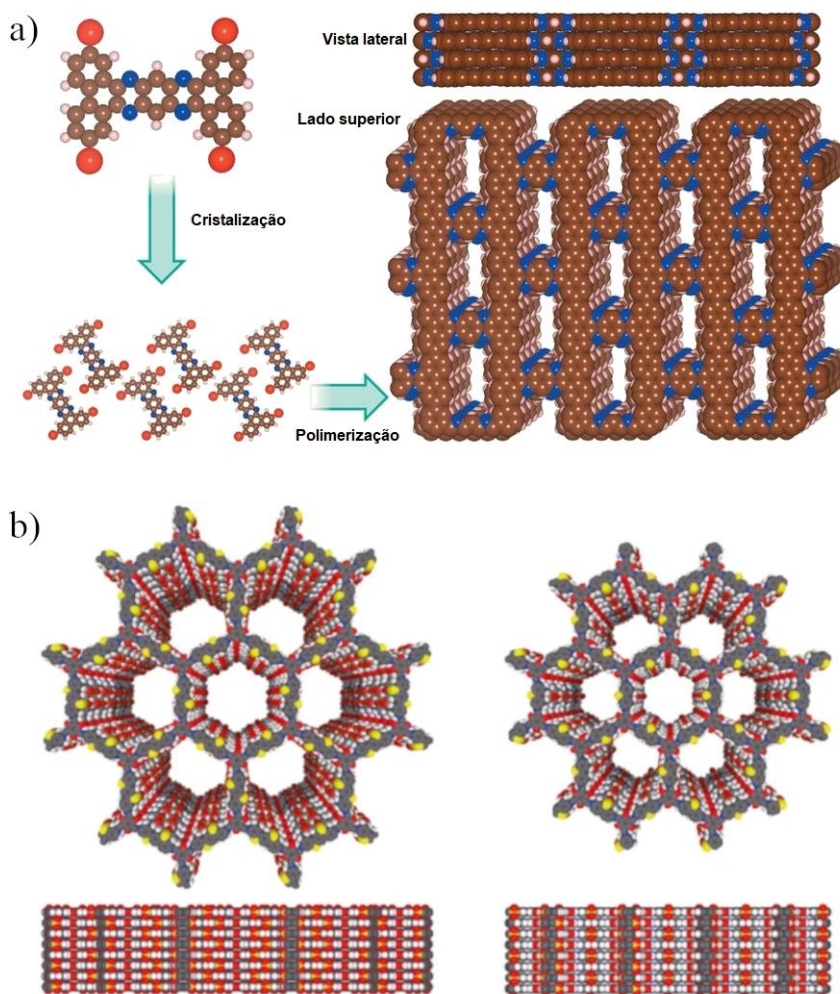
1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais 2D configura-se como um dos maiores avanços recentes em ciência dos materiais (NOVOSELOV, 2004; SAKAMOTO et al., 2009). Dentre estes materiais, grande destaque pode ser dado ao grafeno e seus derivados, principalmente devido às suas propriedades diferenciadas, que ao mesmo tempo que viabilizam uma ampla gama de aplicações tecnológicas, também permitem o desenvolvimento de ciência básica (PEREPICHKA; ROSEI, 2009; ZHUANG et al., 2016).

Entretanto, apesar do grande potencial do grafeno, o seu uso em dispositivos eletrônicos é geralmente limitado pela ausência de um “*band-gap*” neste material (lacuna de níveis de energia entre estados eletrônicos ocupados e desocupados), o que dificulta o seu uso como semicondutor. Neste sentido, há um crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais orgânicos com propriedades similares aos derivados de grafeno (ou mesmo otimizadas), que ainda apresentem um “*band-gap*” apropriado para aplicações diversas. Neste contexto, destacam-se as estruturas orgânicas covalentes (COFs, do inglês “*covalent organic frameworks*”) (ZHUANG et al., 2016).

Em geral, as COFs definem-se como um arranjo de estruturas orgânicas altamente ordenadas, as quais podem apresentar propriedades ópticas e eletrônicas variadas (YUSRAN et al., 2020). Estruturas tridimensionais formadas do empilhamento destes sistemas podem formar padrões de alta porosidade com elevada área superficial (vide Figura 1), o que as tornam materiais de grande relevância no armazenamento de energia (LIU et al., 2017), processos de catálise (MARCO et al., 2017), reações de oxi-redução (MARCO et al., 2017), separação de gases (COTE, 2005; MARCO et al., 2017), entre outros.

Figura 1. COFs baseadas em diferentes geometrias e unidades básicas: a) Blocos constituintes, processo de confecção e estrutura tridimensional da COF baseada em 2,7,13,18-tetrabromodibenzo [a,c] dibenzo[5, 6:7,8] quinoxalino – [2, 3-i] (TBQP-COF); b) estrutura básica da COF baseada em dibenzo[b, d]tiofeno sulfona (HEX-COF).



Fonte: Adaptado de a) Liu et al. (2017) e b) Wang et al. (2018).

Apesar da ampla gama de funcionalidades associadas às COFs, o desenvolvimento de novos compostos baseados nestes materiais ainda é restrito, limitando-se em muitos casos apenas à engenharia de tamanhos de poros e área superficial efetiva. Neste sentido, poucos estudos são voltados para o ajuste e otimização de propriedades eletrônicas destes materiais para suas diversificadas aplicações.

De fato, um grande volume de trabalhos experimentais e teóricos acerca do desenvolvimento de novos COFs vem sendo reportado em revistas científicas de alto impacto nos últimos anos (EVANS et al., 2018; LI et al., 2020; MA et al., 2018; MATYBA; ANDERSSON; EDMAN, 2008; SHAN et al., 2018; ZHOU et al., 2020)

(WANG et al., 2018; YUSRAN et al., 2020). Contudo, apesar do número crescente de trabalhos, pouco ainda se sabe acerca de como se obter estruturas otimizadas para as diferentes aplicações já relatadas. Neste contexto, no presente trabalho buscou-se identificar regras simples de relação estrutura-propriedade que permitissem a confecção de COFs com características desejadas a partir de um ajuste apropriado das estruturas básicas que as compõem. Além disso, por meio de cálculos de reatividade buscou-se uma maior compreensão acerca de mecanismos básicos de interação destes sistemas com agentes externos, temas que possuem grande relevância, dada a possível aplicação destes compostos na catálise, separação e detecção de gases.

Em especial, no presente trabalho buscou-se avaliar COFs com diferentes geometrias, cuja síntese e aplicações já vem sendo relatadas na literatura: i) COF com estrutura retangular TBQP-COF (baseada em 2,7,13, 18 – tetrabromodibenzo [a,c] dibenzo[5, 6:7,8] quinoxalino – [2, 3-i] fenazina) (LIU et al., 2017); ii) COF com estrutura hexagonal (HEX-COF) (WANG et al., 2018; YUSRAN et al., 2020) e iii) COF com estrutura losangular (LOS-COF) (LI et al., 2022). Para tanto foram consideradas estruturas baseadas em padrões reduzidos destas COFs e empregados métodos de química computacional na análise de propriedades eletrônicas, de reatividade e de interação destas estruturas com espécies químicas, no sentido de melhor compreender detalhes acerca de mecanismos nanoscópicos básicos.

Buscou-se também desenvolver uma metodologia de engenharia de níveis eletrônicos, baseada nestes materiais, visando a obtenção de COFs otimizadas para diferentes aplicações. Em geral, o “*design*” de materiais porosos foi realizado pela incorporação de grupos laterais nas estruturas, de modo que uma escolha apropriada destes blocos pudesse levar a COFs com atividades catalisadoras e reatividade otimizadas.

1.1 Estrutura Covalentes Orgânicas

As Estruturas Covalentes Orgânicas (COFs, do inglês, “*Covalent Organic Frameworks*”) são estruturas orgânicas macromoleculares sintetizadas a partir de ligações covalentes. Publicadas inicialmente na década de 90, têm sido exploradas

em diversas áreas, incluindo química orgânica, química supramolecular, química de materiais, física e biologia (COTE, 2005).

Em 2005, os pesquisadores Omar M. Yaghi e Adrien P Cote da Universidade de Michigan, publicaram o artigo pioneiro sobre COFs (COTE, 2005). Eles conseguiram sintetizar com sucesso uma série de COFs 0D e 1D. Porém sínteses de COFs 2D e 3D ainda não eram possíveis. Apenas em meados de 2007, Omar M. Yaghi, juntamente com outros pesquisadores, conseguiram sintetizar, por meio da técnica de construção de blocos e usando reações de condensação reversíveis de cristalização, as COFs 2D e 3D (GUAN et al., 2020).

As COFs apresentam estruturas tridimensionais cristalinas e são compostas por módulos moleculares repetidos conectados por ligações covalentes. Em outras palavras, o principal atributo que define as COFs são as ligações covalentes entre os átomos de carbono. Tais ligações são as principais forças responsáveis pela formação de compostos orgânicos, permitindo a formação de moléculas maiores e de maior complexidade (BI et al., 2019; GUAN et al., 2020; LI et al., 2022; LIU et al., 2017).

Dentre as principais vantagens das COFs estão a sua força de ligação e estabilidade, que as tornam compostos estáveis e resistentes às alterações químicas.

Um dos fatores que possibilitou o desenvolvimento das COFs foi o desenvolvimento da química reticular, no que tange à formação de estruturas moleculares por ligações covalentes entre átomos de diferentes elementos químicos. Essas ligações formam redes tridimensionais complexas que são usadas para formar materiais sólidos. Tais estruturas permitem o desenvolvimento de materiais com propriedades únicas, como alta resistência mecânica, boa condutividade elétrica e resistência à corrosão (COTE, 2005; EL-KADERI et al., 2007).

Como já mencionado, a presença de uma estrutura reticulada confere às COFs excelente estabilidade térmica e química, sendo também extremamente resistentes a solventes. Além disso, as COFs possuem alta porosidade, boa condutividade de íons, boa permeabilidade de gases e fotoluminescência, tornando-as úteis para catálise, separação de gases, armazenamento de gases, estudos de transporte de cargas e sensores (YUSRAN et al., 2020).

Alguns exemplos típicos de COFs incluem a COF-108, COF-10 e COF-105 (CÔTÉ et al., 2007; EL-KADERI et al., 2007; MENDOZA-CORTÉS; HAN; GODDARD, 2012). Muitos trabalhos teóricos reportam o comportamento e as propriedades destes

materiais. Podemos citar alguns exemplos típicos de COFs que têm sido propostas e avaliadas, dentre elas as reportadas por LIU (2017) e MANCUSO (2020). Essas COFs em específico têm sido usadas para desenvolver materiais que apresentam resistência à luz ultravioleta, resistência à água, resistência à temperatura e resistência a solventes (COTE, 2005; CÔTÉ et al., 2007).

Existem ainda COFs que são usadas na produção de materiais cerâmicos. Esses materiais são usados para fabricar peças de equipamentos que trabalham em alta temperatura, como por exemplo, componentes de motores, resistências elétricas, revestimentos cerâmicos, válvulas e conexões de tubulação. Além disso, também são usadas na fabricação de outros materiais, como: tintas, adesivos e plásticos (COTE, 2005; EL-KADERI et al., 2007).

Em resumo, as COFs são compostos orgânicos tridimensionais de ligações covalentes. Desde sua descoberta em meados de 1990, houve grande interesse em seu estudo graças às suas propriedades únicas e potenciais aplicações. Atualmente buscam-se novos métodos de síntese, melhorias nas técnicas de caracterização, e melhor entendimento de suas propriedades, além do desenvolvimento de novas aplicações. Além disso, também existem trabalhos teóricos, focados, principalmente na interação entre COFs e outros materiais, na sua estrutura molecular e nas suas propriedades (ZHANG et al., 2022).

Em especial, o estudo dos COFs é fundamental na química orgânica e em muitas outras áreas, como a bioquímica, a farmacologia, a biologia molecular, a engenharia de materiais, entre outras. Sobretudo o conhecimento das propriedades e reatividade dessas moléculas é importante para entender e desenvolver uma ampla gama de produtos químicos e materiais, como medicamentos, pesticidas, polímeros, plásticos, tecidos, combustíveis, entre outros (COTE, 2005; EL-KADERI et al., 2007; WALLER; GÁNDARA; YAGHI, 2015).

Em resumo, o estudo das COFs é um campo de pesquisa em rápida expansão com grande potencial para gerar avanços científicos e tecnológicos em diversas áreas. As COFs oferecem soluções inovadoras para problemas desafiadores da sociedade moderna, e o presente estudo contribui para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações promissoras.

1.2 COF TBQP

A síntese da COF aromática 2D de conjugação- π por meio de reações de acoplamento C-C oferece uma nova abordagem para criar COFs cristalinas com estruturas bem definidas e porosidade embutida, o que é desafiador, mas altamente desejável na ciência dos materiais. A COF resultante exibe propriedades promissoras quando usada como ânodo orgânico em células de sódio, apresentando taxas de carga/descarga rápidas, alta capacidade reversível, capacidade de taxa e métricas de estabilidade, que são cruciais para o desenvolvimento de dispositivos eficientes de armazenamento de energia. A rota endógena de polimerização em estado sólido demonstrada pela equipe de Liu (2017) pode ser estendida a outros monômeros halogenados, potencialmente levando à criação de novas COFs 2D com porosidade regular e estabilidade química, enfrentando um desafio significativo na química sintética. A pesquisa abre caminhos para a construção de materiais avançados com propriedades personalizadas, e assim para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia de alto desempenho e outras aplicações que requerem materiais com características e funcionalidades estruturais específicas (LIU et al., 2017).

A síntese da TBQP envolve a reação entre monômeros tetrabromopoliaromáticos em uma atmosfera de argônio (Ar), levando à formação de uma suspensão marrom, seguida de refluxo a 130°C por 6 horas para produzir uma mistura de cor vermelha. O processo de polimerização dos cristais 2D da TBQP é realizado por polimerização endógena em estado sólido iniciada termicamente em um forno de tubo de quartzo sob fluxo de Ar a 520°C por 6 horas, resultando em uma COF com porcentagem de peso próxima ao valor teórico. Esse processo leva ao crescimento da COF, a qual pode ser esfoliada mecanicamente em folhas lamelares do tamanho de um micrômetro com uma espessura de 1 nm. As lâminas lamelares obtidas a partir do crescimento dos cristais apresentam uma espessura de 1 nm, conforme confirmado por investigações de microscopia de força atômica (AFM) (LIU et al., 2017).

A COF 2D sintetizada via acoplamento C-C demonstra desempenho excepcional como ânodo orgânico em células de sódio, permitindo carga/descarga rápida de íons de sódio com métricas impressionantes. A estrutura cristalina da COF

com canais abertos uniformes permite um tamanho de poro dominante de aproximadamente 0,6 nm, facilitando a difusão suave e rápida do íon sódio dentro do material. Os canais abertos da COF na estrutura porosa de conjugação- π permitem uma difusão eficiente do sódio, contribuindo para seu desempenho superior de armazenamento de sódio em comparação com outros ânodos de células de sódio relatados (LIU et al., 2017).

Tais resultados sugerem que modificações químicas nos poros destas estruturas podem levar a alterações significativas nas respostas destes sistemas, definindo uma interessante estratégia de engenharia de novos materiais baseados nestas COFs.

1.3 HEX-COF

A produção de hidrogênio através de processos fotocatalíticos utilizando energia solar é uma área de intensa pesquisa devido ao potencial de fornecer uma fonte de energia limpa e renovável. O artigo de Wang (2018) apresenta resultados que têm várias implicações práticas nesse campo em rápido desenvolvimento (WANG et al., 2018).

Em primeiro lugar, o desenvolvimento de uma COF cristalina com alta atividade para a evolução fotoquímica do hidrogênio é um avanço significativo. Isso abre possibilidades para processos de produção de hidrogênio mais eficientes e sustentáveis, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis fósseis (WANG et al., 2018).

Além disso, a estabilidade demonstrada da COF sob irradiação visível e sua capacidade de sustentar a evolução fotoquímica do hidrogênio por um período prolongado indicam seu potencial para aplicações práticas em sistemas de produção de hidrogênio via radiação solar. Essa estabilidade e longevidade são essenciais para garantir a viabilidade e a durabilidade desses sistemas em escala comercial (WANG et al., 2018). Além da alta eficiência as HEX-COF estudadas apresentaram capacidade de sensibilização por corantes e desempenho otimizado em relação a outros materiais (em especial polímeros evidenciando seu grande potencial para a produção de hidrogênio verde (WANG et al., 2018). Tais resultados evidenciam a

potencialidade de uso destas COFs (HEX-COFs) como agentes de interação com íons e espécies moleculares externas.

O artigo de WANG et al., 2018 utilizou diferentes métodos para estudar as propriedades e o desempenho das estruturas orgânicas covalentes (COFs) na produção de hidrogênio solar por fotocatalise. Os métodos incluem a síntese e caracterização dos COFs, experimentos de fotocatalise para avaliar sua eficácia na produção de hidrogênio, análise da estrutura cristalina por meio de cristalografia de raios X, experimentos de contagem de fótons para estudar a dinâmica da reação, interpretação de dados de sorção de gases e água para entender como as moléculas interagem com os COFs, modelagem computacional da interface COF-água e cálculos periódicos para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos COFs. Esses métodos ajudaram a compreender melhor como os COFs podem ser utilizados como catalisadores na produção de hidrogênio a partir da luz solar (WANG et al., 2018).

1.4 LOS-COF

Li e colaboradores (2022) estudaram a fotodeposição in situ de aglomerados de platina em um framework orgânico covalente para a produção fotocatalítica de hidrogênio. A síntese da COF envolveu o design de uma produção de um COF cristalina 2D específica (PY-DHBD-COF), adequada para a fotodeposição in situ de aglomerados de platina. A fotodeposição dos aglomerados como co-catalisadores foi realizada de forma controlada, garantindo a deposição uniforme (LI et al., 2022).

Além disso, foram realizados cálculos teóricos utilizando (DFT) para compreender a adsorção de $PtCl_6^{2-}$ sobre a COF, analisar a estrutura eletrônica e os processos de transferência de carga.

O estudo também empregou diversas técnicas de caracterização, como adsorção, medição de eficiência quântica, espectroscopia eletroquímica, para estudar as propriedades e o desempenho do sistema fotocatalítico. Além disso, análises teóricas foram conduzidas para calcular a energia livre de Gibbs de adsorção e a energia de ligação, fornecendo insights valiosos sobre as interações entre o COF e as espécies de platina (LI et al., 2022).

Em conclusão, o estudo apresenta uma nova estratégia para aumentar a eficiência da produção fotocatalítica de hidrogênio por meio da fotodeposição *in situ* de aglomerados de platina em uma estrutura orgânica covalente. Os resultados forneceram informações significativas para uma melhor compreensão do design e otimização de sistemas fotocatalíticos para a produção de energia limpa.

2 OBJETIVOS

Nesta seção são descritos os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

2.1 Objetivos Gerais

- Avaliar características estruturais, propriedades eletrônicas e de reatividade de estruturas reduzidas de COFs no sentido de melhor compreender mecanismos de interação com espécies químicas externas;
- Identificar regras básicas de engenharia de “gap” e de reatividade para o desenvolvimento de novos materiais de interesse baseados em COFs e compreensão da influência dos blocos que as constituem em suas propriedades eletrônicas;
- Avaliar processos de interação de espécies químicas com a superfície de COFs modificadas no sentido de se identificar sistemas otimizados e validar dados de estrutura eletrônica.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudo de saturação de propriedades optoeletrônicas de COFs com diferentes padrões de crescimento;
- Análise da influência de substituintes laterais especificamente selecionados nas propriedades eletrônicas das COFs;
- Avaliar índices de reatividade dos diferentes COFs a fim de identificar interações relevantes com analitos;
- Avaliar propriedades eletrônicas destes sistemas como densidade de estados e disposição de níveis de fronteira.
- Estudar a interação entre COFs e espécies químicas gasosas diversas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

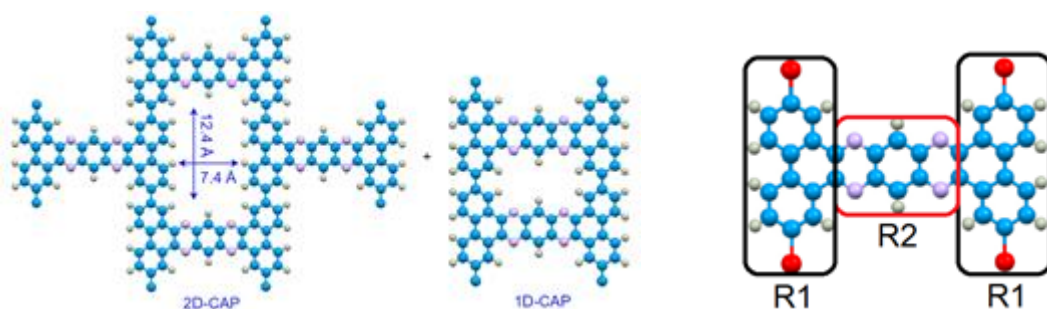
Com o intuito de discutir a metodologia utilizada neste trabalho, optou-se por se apresentar somente as principais características de cada método utilizado, assim como os parâmetros considerados nos cálculos.

Neste capítulo é também apresentada a metodologia empregada na obtenção de sistemas modelos para as COFs.

3.1 Materiais

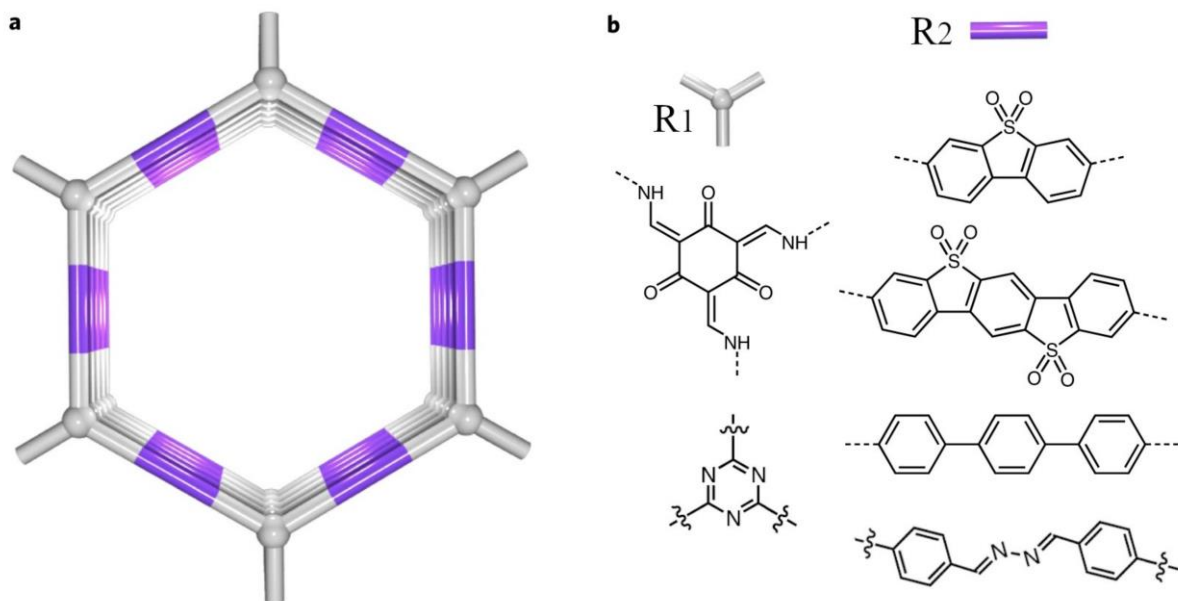
As Figuras 2, 3 e 4 ilustram as estruturas básicas das COFs a serem investigadas, i) TBQP-COF (nomenclatura proposta por LIU et al., (2017) para uma COF de geometria retangular) (BI et al., 2019); ii) COF com estrutura hexagonal (HEX-COF)(WANG et al., 2018) e iii) COF com estrutura losangular (LOS-COF) (LI et al., 2022). Em todos os casos foram realizadas modificações químicas nas arestas R2, com inserção de grupos laterais.

Figura 2. Diferentes padrões de arranjo presentes na estrutura básica do TBQP-COF e identificação dos grupos a serem modificados no estudo de propriedades eletrônicas de derivados deste material.



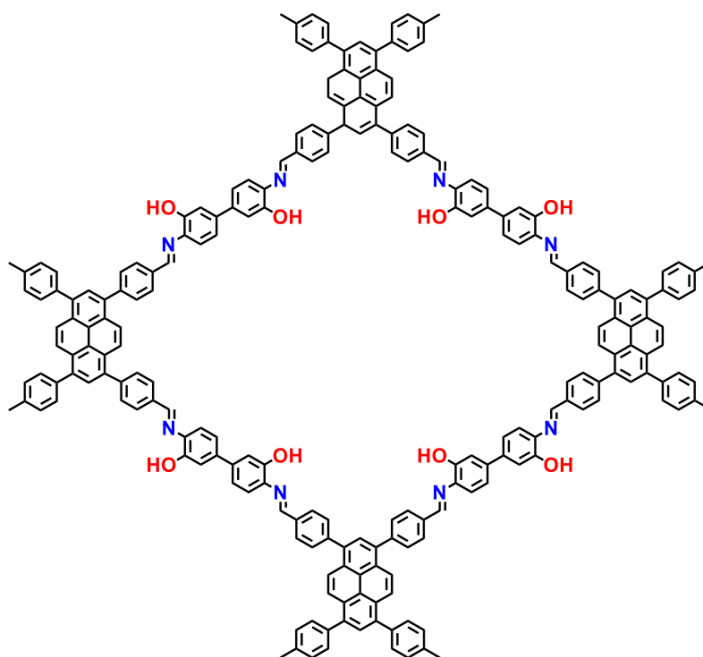
Fonte: Adaptado de Liu et al. (2017).

Figura 3. a) Estrutura básica de HEX-COFs e b) grupos constituintes (R_1 =vértices e R_2 =pontes).



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2018).

Figura 4. a) Estrutura básica da LOS-COF.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2022).

No sentido de se avaliar a influência das subunidades nas propriedades eletrônicas das COFs, duas abordagens distintas de estudo foram adotadas: i) uso de diferentes padrões de crescimento e inserção de diferentes grupos funcionais em R_2 , com a substituição dos hidrogênios laterais por átomos/grupos específicos (Tabela 1)

e ii) análise da influência de diferentes blocos constituintes na formação da estrutura eletrônica dos sistemas mais estendidos.

Os substituintes empregados foram escolhidos com base em índices de Hammett (CAREY; SUNDBERG, 2007). Tais índices descrevem a influência dos grupos laterais na densidade eletrônica dos sistemas ressonantes onde são inseridos (ou, seja, se levam à inserção ou retirada de elétrons por efeitos ressonantes σ_R , e/ou indutivos nos sistemas, σ_I). A Tabela 1 ilustra os substituintes considerados no presente trabalho e seus respectivos índices de Hammett.

Tabela 1. Substituintes considerados e seus respectivos índices de Hammett, associados a efeitos ressonantes (σ_R) e indutivos (σ_I).

R	σ_I	σ_R	R	σ_I	σ_R
H	0,00	0,00	F	0,54	-0,48
CCH	0,29	-0,04	NH₂	0,17	-0,80
CH₃	-0,01	-0,16	NO₂	0,67	0,10
C₆H₅	0,12	-0,11	OCH₃	0,30	-0,58
CN	0,57	0,08	OH	0,24	-0,62

De forma geral, os índices de Hammett definem um conjunto de parâmetros que descrevem a influência de substituintes em um anel aromático na velocidade de uma reação química, os quais foram propostos pelo químico americano Louis Plack Hammett em 1937 (HAMMETT; DEYRUP, 1932). São geralmente expressos por meio de uma equação que relaciona a constante de equilíbrio da reação (ou a velocidade da reação) com a constante de dissociação ácida do composto que contém o substituinte (vide Russel (2005) para mais detalhes).

Da forma como é definida, a constante σ (que pode ser dividida em suas parcelas indutiva e de ressonância) permite mensurar a capacidade de um dado substituinte em doar ou retirar elétrons do anel aromático ao qual o ligante é anexado. Substituintes que doam elétrons (como o grupo metil) têm valores negativos de σ , enquanto substituintes que retiram elétrons (como o grupo nitro) têm valores positivos de σ . A magnitude de σ reflete a intensidade do efeito. Os índices de Hammett são comumente usados em química orgânica para prever a reatividade de compostos aromáticos com substituintes. Eles também são usados para entender os mecanismos

de reação em química orgânica e para projetar novos compostos (COTTON; WILKINSON, 1972; HYMAN; KILPATRICK; KATZ, 1957).

Para os estudos de adsorção foram avaliadas as espécies químicas: Cl_2 , SO_2 e ClF_3 (para a TBQP-COF), Cl_2 , ClF_3 , NH_3 e gás mostarda (GM) (para a HEX-COF), Cl_2 , ClF_3 , NH_3 , GM e SO_2 (para LOS-COF). A escolha destes sistemas foi motivada por alinhamento de níveis de fronteira previamente identificados para estas espécies. Além disso, há uma série de estudos experimentais que servem de base comparativa para os dados obtidos (YUSRAN et al., 2020).

Dentre os analitos detectáveis, destaca-se o Cl_2 , um composto halogenado extremamente perigoso, que constitui um poluente gasoso prejudicial à saúde humana, ocasionando problemas respiratórios, irritações nos olhos e na pele. Este gás é amplamente utilizado em diversas aplicações, como branqueamento de celulose na fabricação de papéis, produção de fármacos, tratamento de esgoto e como agente desinfetante (NAVALE et al., 2017; WHITE; MARTIN, 2010).

Outro analito identificável é o ClF_3 , um gás incolor, venenoso, corrosivo e altamente reativo, atuando como um agente oxidante e fluorante extremamente potente (HABUKA et al., 2004; NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.); NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.), 2000; RUFF; KRUG, 1930). Sua elevada reatividade com a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, aliada à capacidade de iniciar a combustão de materiais sem uma fonte de ignição, torna suas reações frequentemente violentas, podendo resultar em explosões e na exposição de grandes quantidades de trifluoreto de cloro, seja como líquido ou gás. A reação de eletrólise com água é particularmente intensa, resultando em queimaduras térmicas significativas.

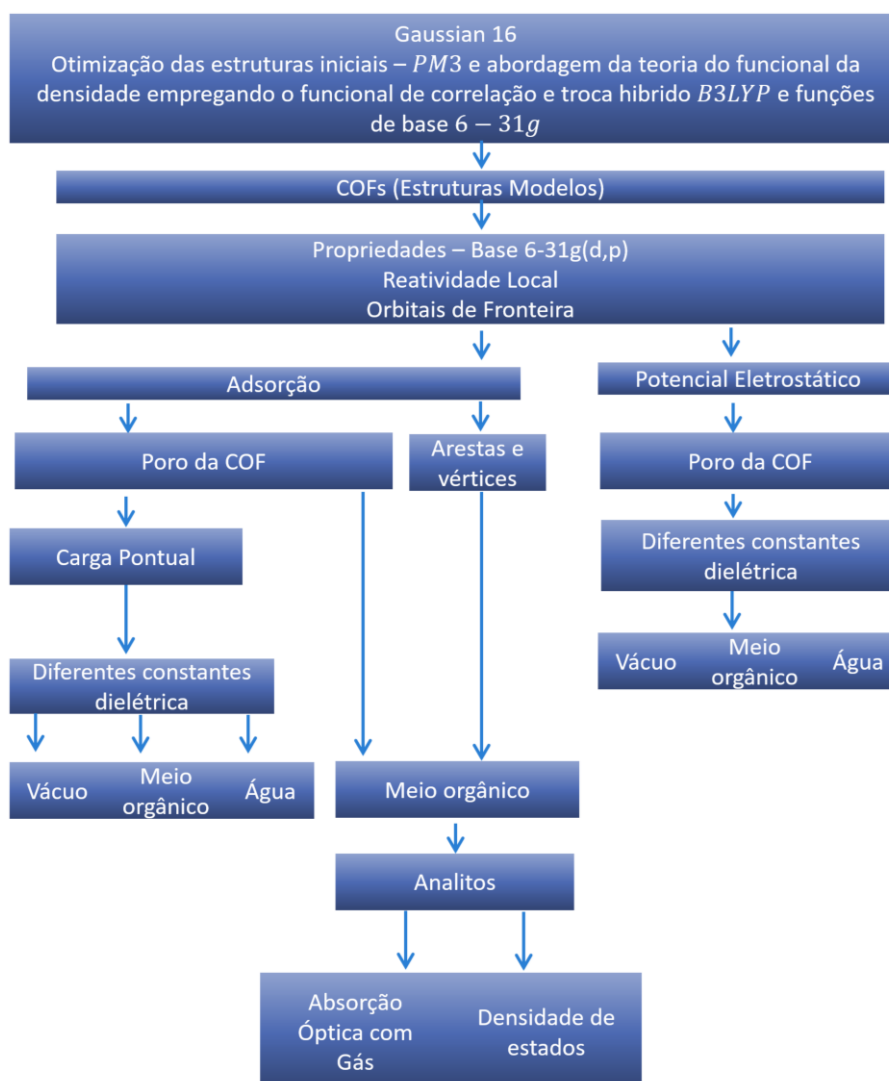
Finalmente, destaca-se como outro analito detectável o dióxido de enxofre (SO_2), liberado na atmosfera durante a queima de combustíveis fósseis, sendo considerado um dos gases mais perigosos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. A exposição contínua a esse composto resulta em danos permanentes aos pulmões. Além disso, a interação do SO_2 com a atmosfera contribui para a formação de chuvas ácidas, as quais provocam um aumento na acidez dos rios, causando danos à vegetação, ao solo e à corrosão de construções (LIU et al., 2014; SHAYMURAT et al., 2013).

Dadas essas características, torna-se evidente a relevância do desenvolvimento de sensores químicos sensíveis a esses gases, cuja demanda é significativa. Por exemplo, esses sensores são essenciais em laboratórios farmacêuticos para detecção de Cl_2 , para o ClF_3 , o composto em questão é primordial como componente em combustíveis de foguetes, sendo também utilizado em processos de limpeza industrial, gravação na indústria de semicondutores, processamento de combustível nuclear e em outras operações industriais, finalmente, esses sensores desempenham um papel crucial no controle de qualidade de escapamentos veiculares, especialmente no caso do SO_2 .

3.2 Métodos

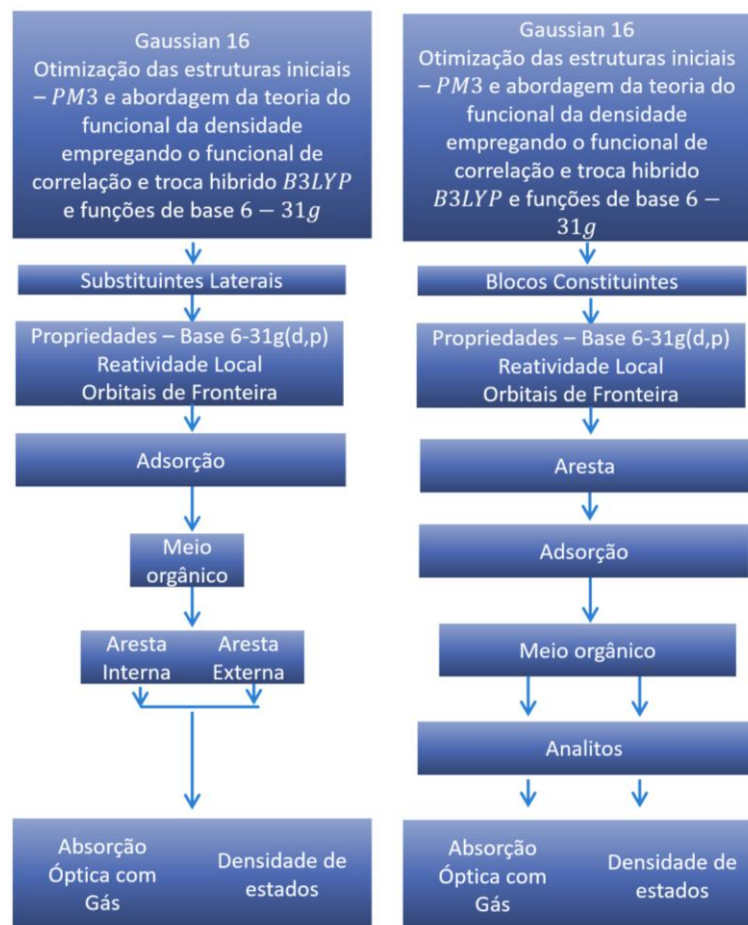
Em geral, a principal dinâmica da presente pesquisa foi: i) obter um modelo estrutural para o material em estudo; ii) calcular as propriedades eletrônicas; e iii) avaliar a interação destes com espécies químicas externas. A seguir, descrevemos sucintamente os métodos empregados. Maiores informações acerca das abordagens teóricas podem ser encontradas nas referências Szabo e Ostlund (1996) e Jensen (2017); entre outros livros textos (LEVINE, 2006; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989). As Figuras 5 e 6 apresentam um organograma da metodologia.

Figura 5. Descrição da metodologia realizada nas COFs TBQP, HEX-COF e LOS-COF.



Fonte: Elaboração do Autor

Figura 6. Descrição da metodologia realizada nas COFs TBQP, HEX-COF e LOS-COF com substituintes laterais e sobre os blocos constituintes da mesma.



Fonte: Elaboração do Autor

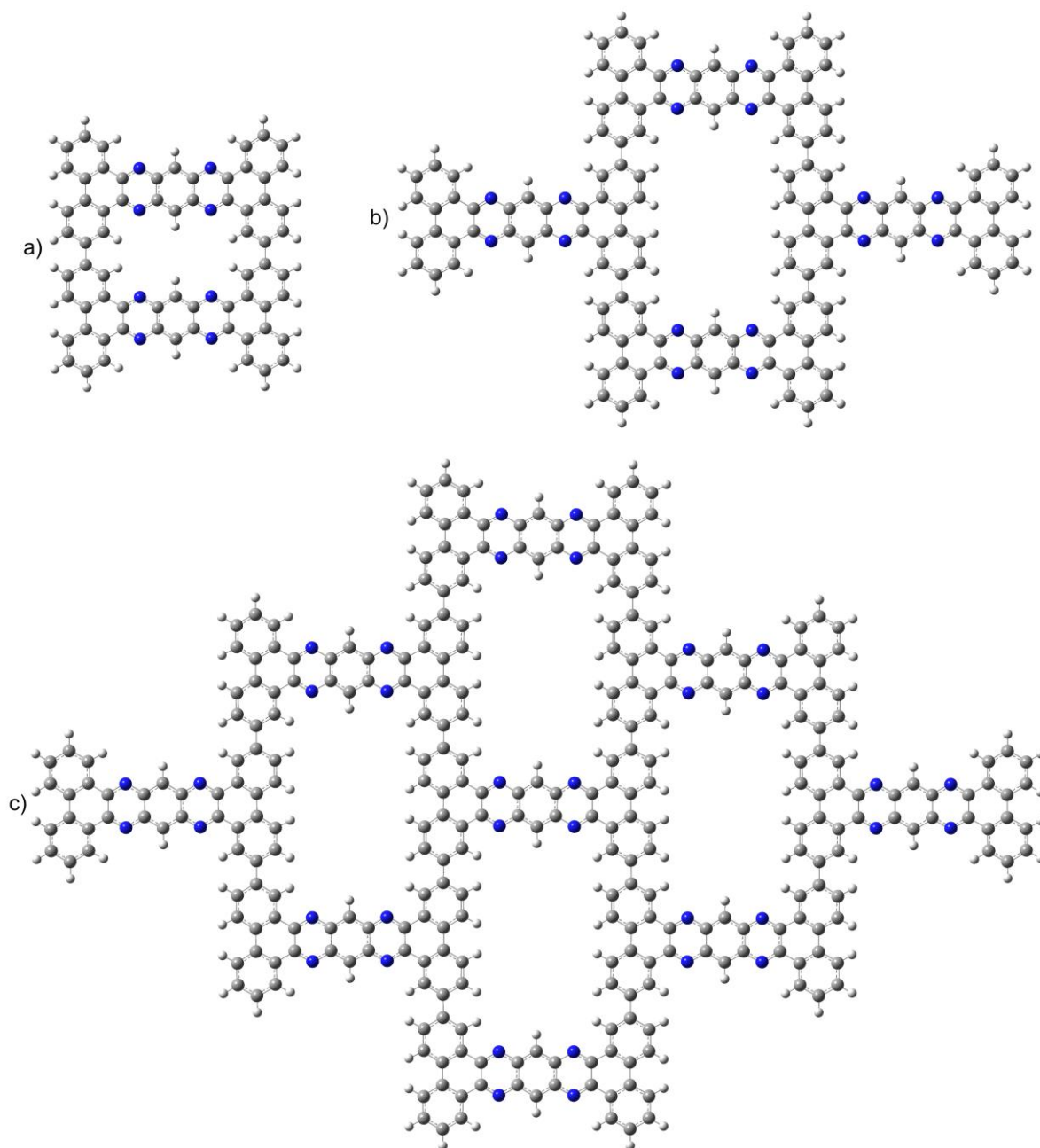
3.2.1 Confeção de subestruturas

Uma vez que se trata de estruturas de grande extensão, buscou-se confeccionar inicialmente um conjunto de subunidades reduzidas das COFs com diferentes formatos e extensões no sentido de se viabilizar o seu estudo numa abordagem molecular (de menor custo computacional) e identificar como as propriedades eletrônicas destes sistemas variam em função do seu tamanho.

- TBQP

A Figura 7 ilustra algumas das estruturas básicas dos sistemas modelo considerados no caso das TBQP-COFs. Tais estruturas foram consideradas no estudo da influência do tamanho e geometria das estruturas nas propriedades eletrônicas e de reatividade destas COFs. Diferentes padrões de crescimento foram considerados.

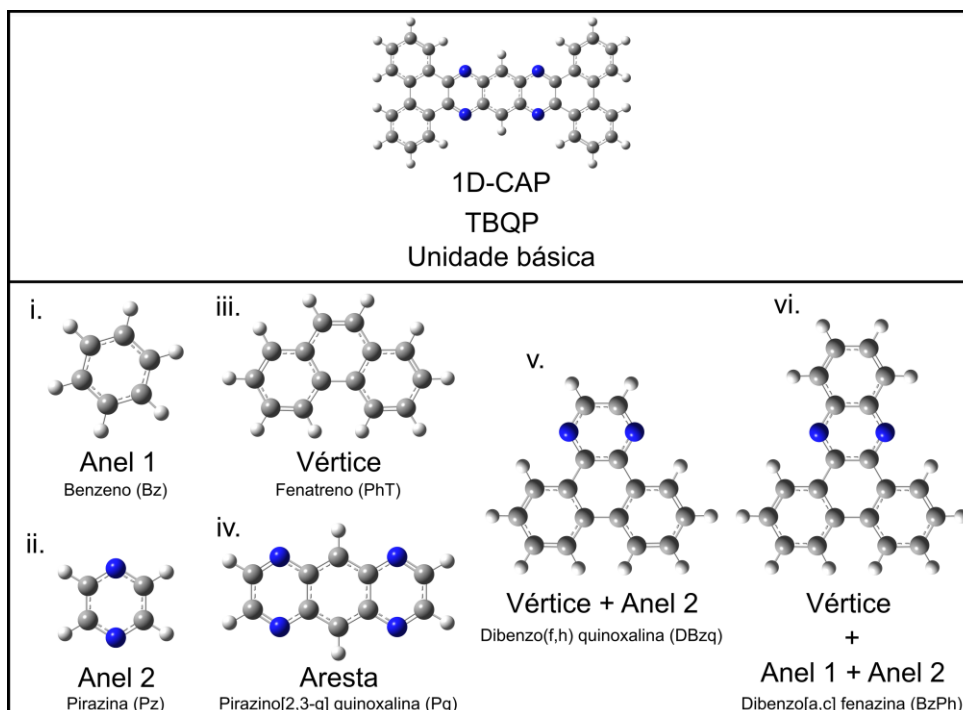
Figura 7. Estruturas básicas consideradas no estudo das TBQP-COFs: a) 1D-CAP (2 unidades); b) 2D-CAP e c) 2D-CAP-2 (nomenclaturas propostas por Liu et al. 2017).



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 8 ilustra os fragmentos que compõem as TBQP-COFs. Cada uma destas estruturas foi considerada (isolada e unida às demais) no sentido de se avaliar a influência das unidades básicas constituintes nas propriedades eletrônicas das COFs resultantes.

Figura 8. Unidade básica de TBQP-COFs e suas estruturas básicas de confecção.

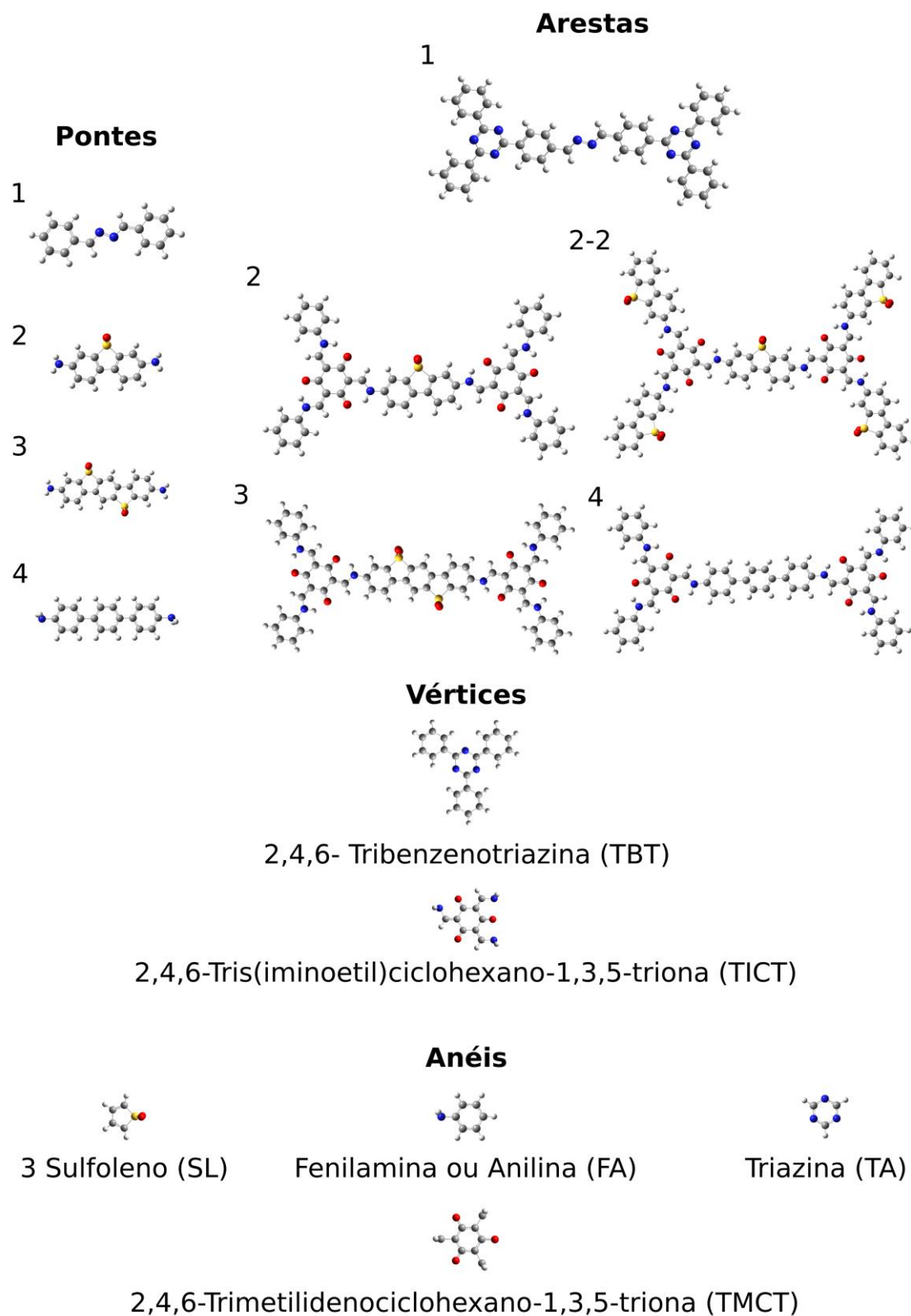


Fonte: Elaboração do autor

- HEX-COF

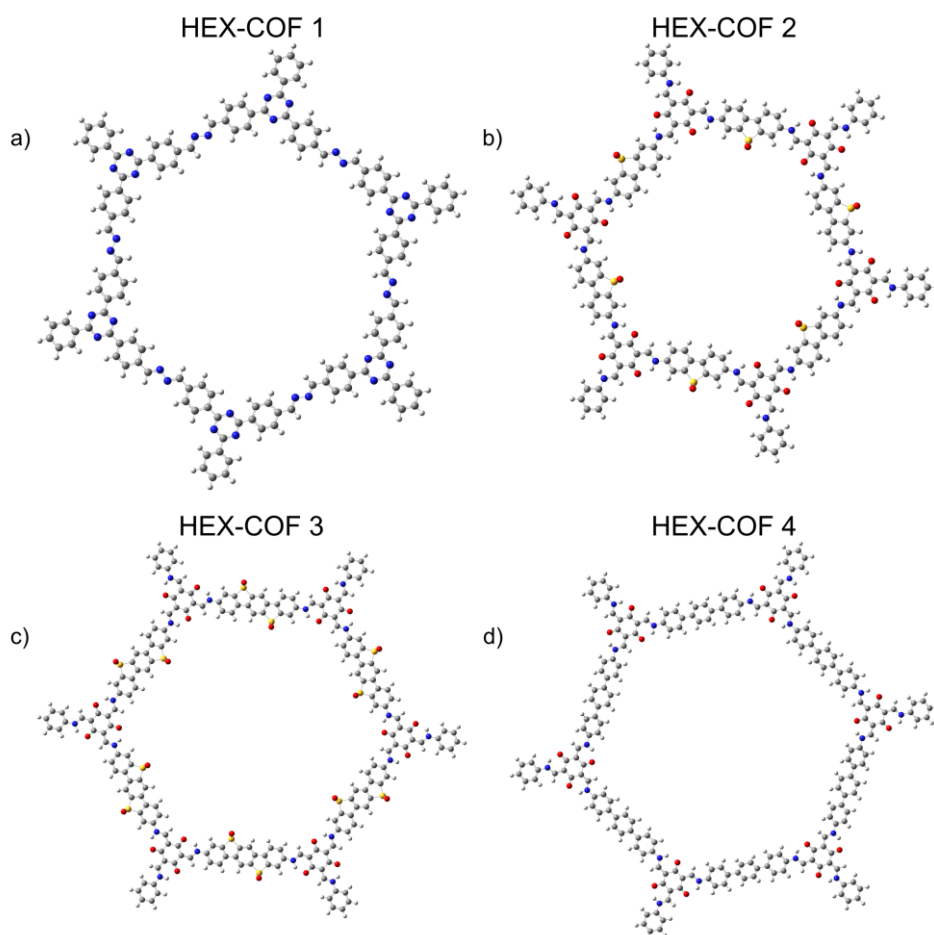
A fim de se compreender a formação da estrutura eletrônica da COF hexagonal a partir de seus blocos constituintes, foram considerados os fragmentos apresentados na Figura 9 e as HEX-COFs obtidas a partir dos seus blocos constituintes apresentados na Figura 10.

Figura 9. Unidades básicas de HEX-COFs consideradas no presente estudo.



Fonte: Elaboração do autor

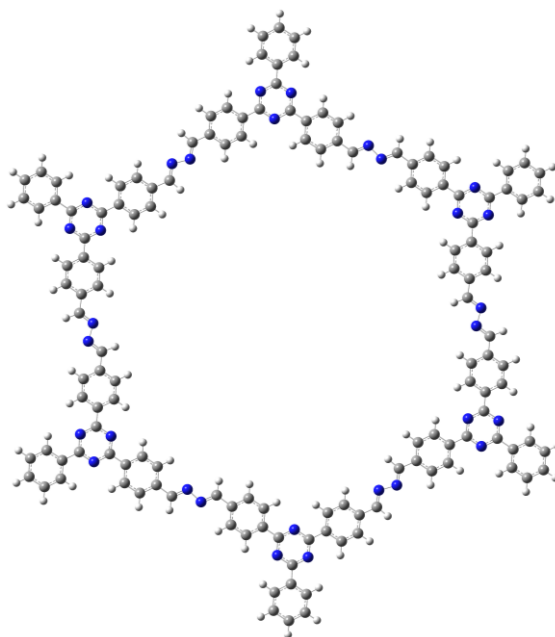
Figura 10. Estruturas básicas consideradas no estudo das HEX-COFs a) HEX-COF 1 = Aresta 1 (6 unidades); b) HEX-COF 2 = Aresta 2 (6 unidades); c) HEX-COF 3 = Aresta 3 (6 unidades) e d) HEX-COF 4 = Aresta 4 (6 unidades) obtidas a partir das unidades básicas.



Fonte: Elaboração do autor

Para o estudo de adsorção e interação com cargas externas, considerou-se também a estrutura hexagonal (HEX-COF 1) ilustrada na Figura 11.

Figura 11. Estrutura HEX-COF considerada nos estudos de adsorção/interação com cargas externas.

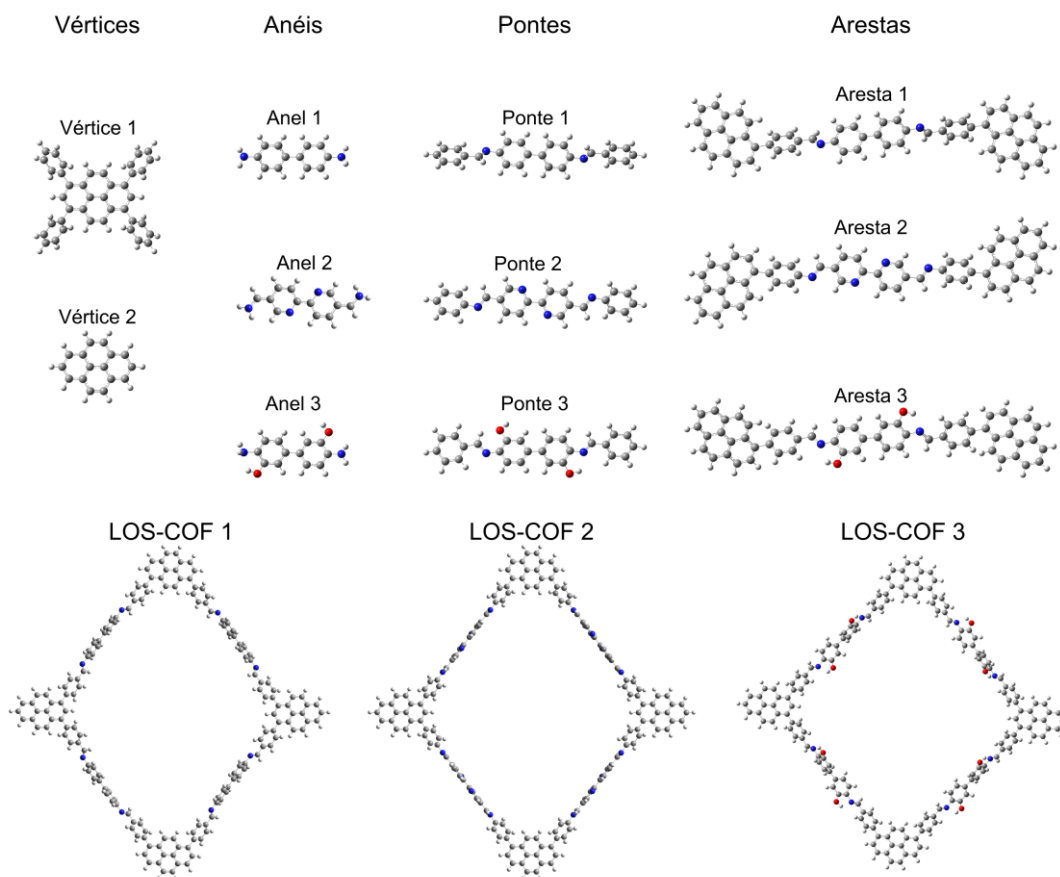


Fonte: Elaboração do autor

- LOS-COF

De forma similar à HEX-COF, visando compreender a formação da estrutura eletrônica da COF losangular a partir de seus blocos, foram considerados os fragmentos apresentados na Figura 12. Novamente, para o estudo de adsorção e interação com cargas externas, considerou-se o padrão completo de repetição da COF (Figura 12 – parte inferior).

Figura 12. Unidades básicas de LOS-COFs consideradas no presente estudo.



Fonte: Elaboração do autor

3.2.2 Otimização de geometria e estudos preliminares de saturação

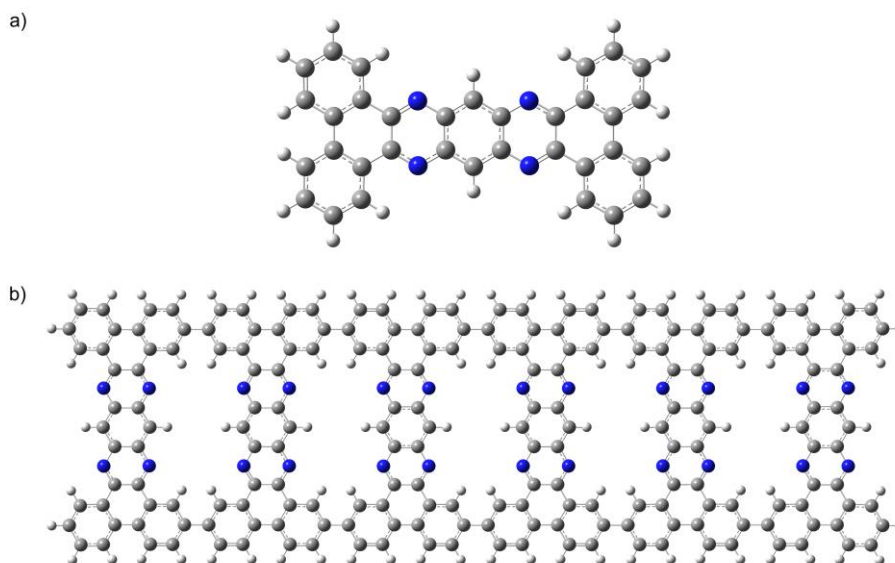
Em se tratando de cálculos de estrutura eletrônica, um ponto de atenção a ser inicialmente considerado diz respeito às conformações de menor energia dos componentes do sistema em estudo. De fato, o estudo estrutural inicial é de grande relevância, não apenas devido à dependência paramétrica do Hamiltoniano eletrônico com as posições nucleares (SZABO; OSTLUND, 1996), mas também porque uma busca conformacional apropriada leva estruturas mais próximas às de fato observadas na natureza. Dessa forma, inicialmente foram avaliadas características estruturais dos sistemas, no sentido de se identificar uma metodologia mais apropriada para o estudo das COFs.

De forma geral, as estruturas iniciais 3D foram confeccionadas com o auxílio do pacote computacional GaussView (DENNINGTON, ROY; et al., 2016). Cálculos de pré-otimização foram então realizados numa abordagem Hartree-Fock (HF) com

Hamiltoniano baseado na aproximação semi-empírica “*Parametric Method*” 3 (PM3) (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003), implementada no pacote computacional Gaussian 16; seguidos de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Nos cálculos DFT, optou-se por se utilizar o funcional de correlação e troca híbrido B3LYP – Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr (baseado na correção da aproximação local do funcional de correlação e troca pelos termos de troca de HF (1º parâmetro), e Beck 88 (2º parâmetro), e de correlação de Lee, Yang e Parr (3º parâmetro)). Foram empregadas funções de base gaussianas *double-zeta* do tipo 6-31G. Tal abordagem tem apresentado resultados relevantes na descrição de propriedades estruturais e eletrônicas de COFs avaliadas anteriormente por nosso grupo, além de comumente definir uma abordagem teórica com boa relação custo benefício em compostos orgânicos (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017).

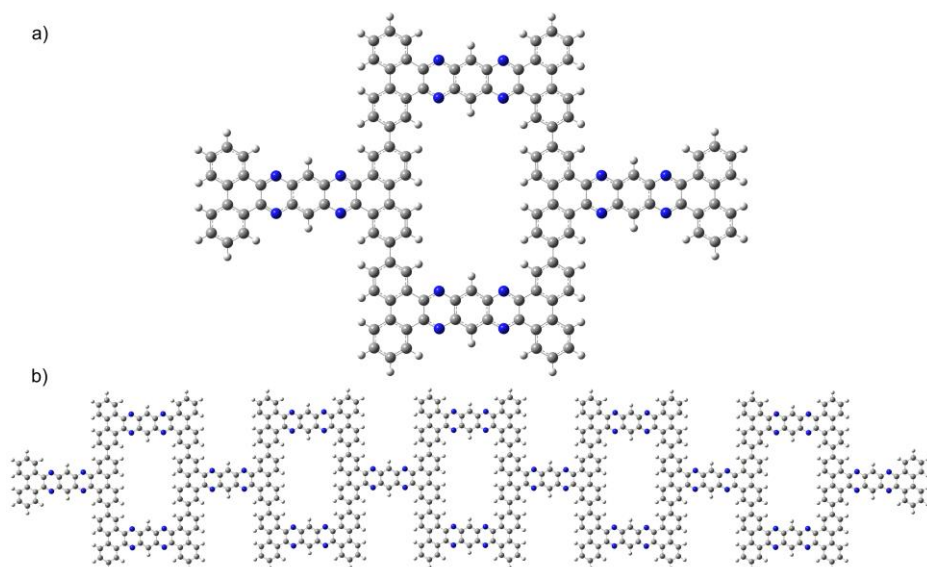
Visando avaliar a capacidade de se representar características optoeletrônicas de COFs por meio de sistemas moleculares reduzidos, estudos preliminares de saturação de propriedades foram conduzidos considerando-se estruturas básicas da TBQP-COF em diferentes extensões e com distintos padrões de crescimento (vide Figura 13-15). Por simplicidade tais estudos não foram conduzidos para a HEX-COF e LOS-COF.

Figura 13. Padrão de crescimento do TBQP-COF 1D-CAP: a) uma e b) seis unidades.



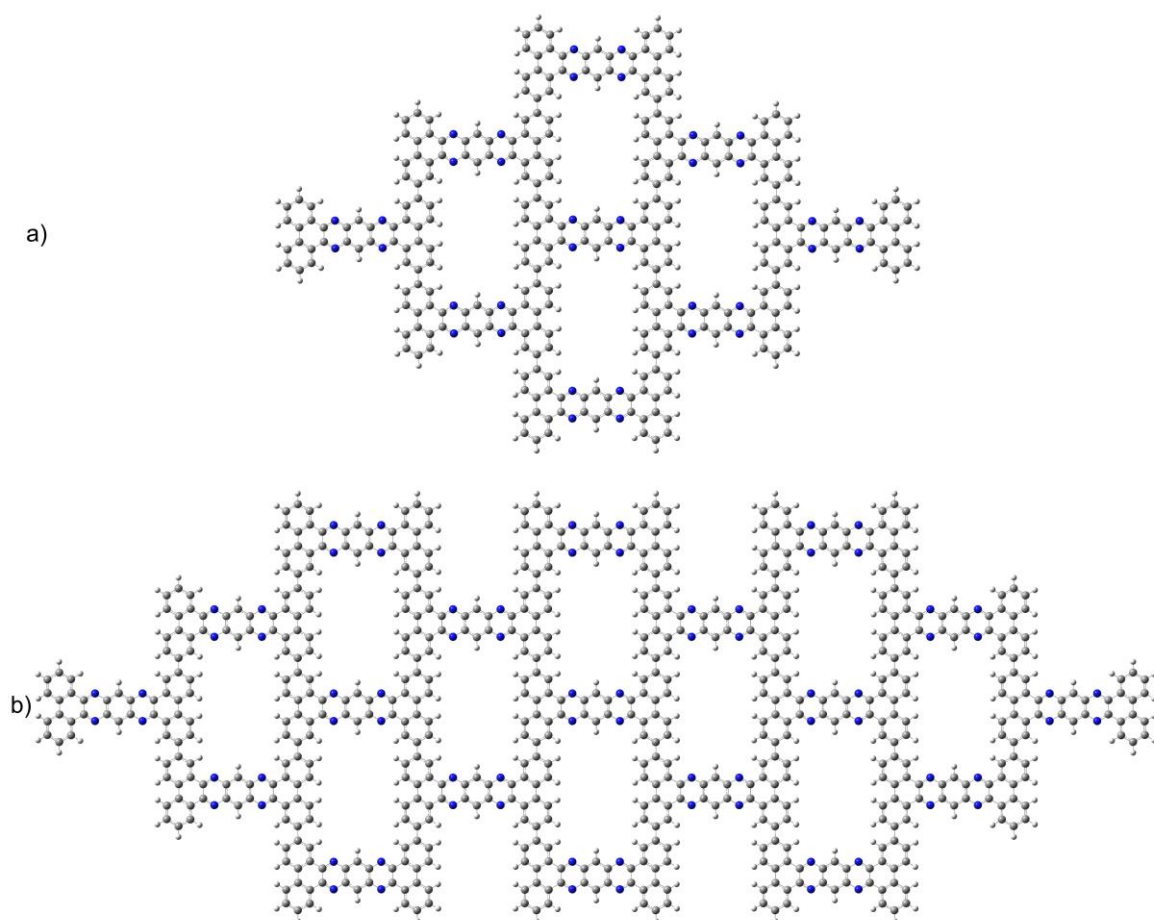
Fonte: Elaboração do autor

Figura 14. Padrão de crescimento do TBQP-COF 2D-CAP: a) uma e b) cinco unidades.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 15. Padrão de crescimento do TBQP-COF 2D-CAP-2: a) uma e b) três unidades.



Fonte: Elaboração do autor

3.2.3 Cálculos de índices de reatividade

As análises de reatividade local foram realizadas por meio de Índices de Fukui Condensados aos Átomos (IFCA). Tais descritores descrevem como a densidade eletrônica dos sistemas varia em função do número total de elétrons, permitindo identificar quais sítios de um dado composto são os mais propensos a receberem ou a doarem elétrons de/para agentes químicos externos, sendo particularmente interessantes na identificação de sistemas promissores para aplicações catalíticas e sensores químicos (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; CAMARGO et al., 2022; COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021; LASCANE et al., 2020; OLIVEIRA; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2022).

Os IFCA apresentam dependência com o tipo de reação/interação entre espécies químicas a serem analisadas, com a entrada, retirada ou sem alteração do número de elétrons do composto de interesse. Nestes termos, considerando que um sistema M , cuja reatividade se deseja estudar, contenha N elétrons em seu estado fundamental; ao receber um elétron tal sistema conterà $(N+1)$ elétrons, passando a ser apresentado por M^- (estrutura aniônica); de forma análoga, ao perder um elétron temos a espécie M^+ (catiônica) com $(N-1)$ elétrons. Neste caso, os IFCA são expressos por (PARR; YANG, 1984):

Equação 1

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)]$$

Equação 2

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$$

Equação 3

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$$

sendo que $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$ representam as populações eletrônicas sobre o átomo k , respectivamente, nas suas espécies M^- , M e M^+ . Dada a forma como são definidos, os índices f_k^0 , f_k^+ e f_k^- podem então ser empregados na análise de reações entre o k -ésimo átomo do sistema M e agentes externos radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos, respectivamente.

Com relação à metodologia de cálculo, os IFCA são obtidos considerando-se apenas a estrutura de M previamente otimizada. As populações eletrônicas de M^- e M^+ são então obtidas a partir da inserção e retirada de elétrons, respectivamente, na estrutura M , sem permitir o seu relaxamento estrutural. Em especial, optou-se por se utilizar o método de partição de carga de Hirshfeld para a obtenção das populações eletrônicas empregadas das diferenças finitas apresentadas no conjunto de Equações 1-3, visando evitar a obtenção de índices negativos de difícil interpretação (SAHA; ROY; AYERS, 2009). Todos os cálculos envolvidos na obtenção dos IFCA foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

3.2.4 Engenharia de propriedades eletrônicas das COFs

Visando realizar uma análise pormenorizada das propriedades optoeletrônicas das COFs e avaliar possíveis relações entre estas propriedades e natureza de seus componentes, estudos de relação estrutura atividade foram conduzidos.

Em especial buscou-se avaliar dados associados à energia e distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO: orbital ocupado de maior energia, do inglês “*highest occupied molecular orbital*” e LUMO: orbital desocupado de menor energia, do inglês “*lowest unoccupied molecular orbital*”), densidade de estados local e global (DOS do inglês “*density of states*”), índices de reatividade, e propriedades eletrônicas dos blocos que compõem as COFs, no sentido de se estabelecer regras simples que permitam a confecção de materiais com propriedades otimizadas (ALVES et al., 2018).

3.2.5 Interação com analitos

Processos de adsorção de espécies químicas sobre estruturas reduzidas das TBQP-COF, HEX-COF e LOS-COF foram realizadas no sentido de se identificar o potencial destas estruturas como sensores químicos.

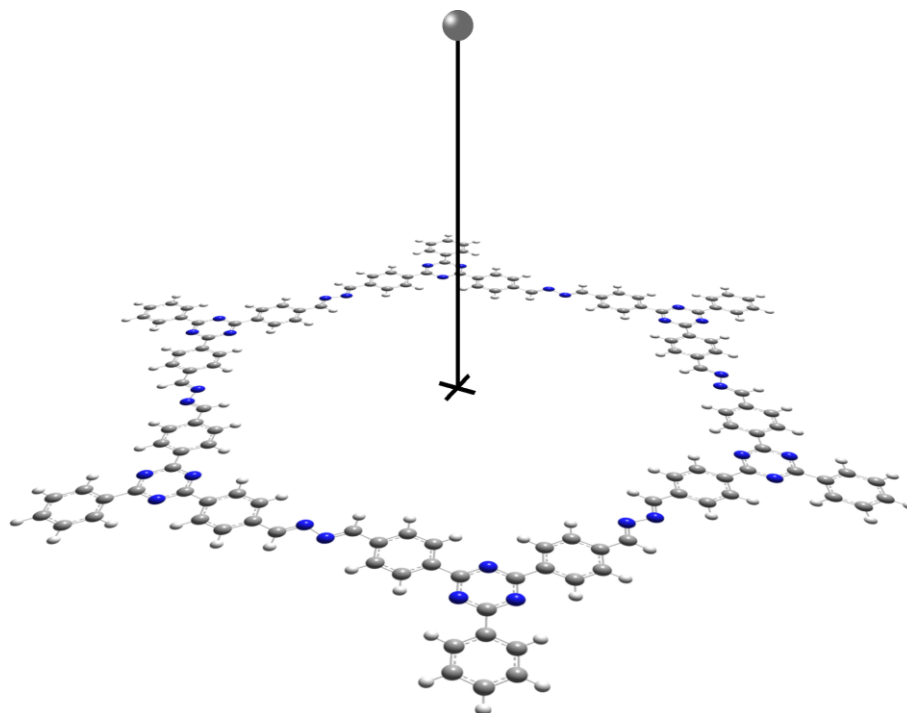
A seleção dos analitos foi realizada considerando-se um alinhamento apropriado entre os níveis de energia de fronteira das COFs e dos analitos obtidos numa mesma metodologia (HOMO e LUMO) (vide Apêndice E).

Neste contexto, foram consideradas as espécies químicas Cl_2 , SO_2 e ClF_3 para a TBQP-COF; enquanto, que Cl_2 , ClF_3 , NH_3 e gás mostarda foram usados para a HEX-COF; e Cl_2 , ClF_3 , gás mostarda, NH_3 e SO_2 foram usados para a LOS-COF. Estudos de adsorção de cargas pontuais foram também conduzidos no sentido de se avaliar a influência de cargas externas nas propriedades eletrônicas dos compostos.

Foram considerados diferentes meios polarizáveis externos (vácuo: $\epsilon_{\text{vácuo}} = 1,0$; água: $\epsilon_{\text{água}} = 78,4$; e éter dibutílico: $\epsilon_{\text{éter dibutílico}} \sim 3,0$) a fim de se avaliar a influência do meio dielétrico nas respostas eletrônicas induzidas na COF pela presença dos analitos. Para tanto, a presença de um solvente externo foi simulada por meio do modelo de polarização de meios contínuos (PCM, do inglês “*polarizable continuum method*”). Para as COFs (derivadas da TBQP-COFs, derivadas da HEX-COF e sistema LOS-COF) foi considerado apenas o éter dibutílico com meio externo, considerando a similaridade da sua constante dielétrica com a de compostos orgânicos típicos ($\epsilon \sim 3,0$).

A influência dos analitos foi avaliada por meio de cálculos “*single point*” (sem otimização de geometria, dado o tamanho relativo dos sistemas) duas abordagens foram empregadas: i) aproximando-os ao plano das estruturas 2D-CAP, HEX-COF 1 e LOS-COF 3 (vide Figura 16), para tanto foram consideradas as distâncias: 0, 1, 3, 6, 9, 12 e 15 Å; ii) aproximando-os das estruturas apresentadas nas Figuras 13a, 9 (Aresta 1 e Aresta 4) e 12 (Aresta 3), neste caso foram consideradas as distâncias: 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 12 Å. Correções de dispersão de Grimme foram consideradas nos cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d,p), visando melhor descrever interações entre os sistemas não ligados (GRIMME, 2004; GRIMME et al., 2010). Energias de ligação e alterações induzidas na energia dos orbitais de fronteira e carga local pela presença destas espécies na estrutura eletrônica dos sistemas foram avaliadas e comparadas com as estruturas não adsorvidas no sentido de se identificar sistemas COF/analitos mais promissores.

Figura 16. Representação para o sistema HEX-COF no estudo de interação com analitos.



Fonte: Elaboração do autor

3.2.6 Estudo de adsorção e simulação de espectros de absorção óptica.

Visando avaliar as propriedades ópticas dos sistemas, bem como as alterações nos espectros de absorção óptica induzidas por analitos nas propriedades das COFs e de suas arestas, estudos de absorção óptica foram conduzidos envolvendo diferentes espécies. Após a realização de estudos de escaneamento “*single-point*” da posição dos analitos ao redor das estruturas das COFs TBQP-COF, HEX-COF e LOS-COF e de suas respectivas arestas, os sistemas foram otimizados via cálculo DFT com os analitos na posição de menor energia, no sentido de investigar a conformação de menor energia em meio éter dibutilico (simulação de meio dielétrico típico de compostos orgânicos).

Durante o processo de otimização de geometria, todos os diedrais das COFs foram mantidos bloqueados numa conformação planar, sendo todos os demais parâmetros mantidos livres para otimização. O bloqueio dos ângulos diedrais visa permitir uma avaliação mais apropriada do efeito da presença das espécies adsorventes nas propriedades eletrônicas das COFs. De fato, uma vez que estas propriedades são extremamente dependentes da conformação da estrutura planar

principal dos COFs, a presença de distorções estruturais advindas do processo de otimização poderia sobrepor-se às alterações da estrutura eletrônica do sistema resultante, possivelmente mascarando o efeito eletrônico dos adsorventes sobre os COFs. No presente estudo, tal simplificação não se caracteriza como uma séria restrição no que tange a análise do sistema real, uma vez que a presença de cadeias mais planarizadas são de fato esperadas em COFs (dado o seu empilhamento 3D). Os cálculos de otimização foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Dentre os métodos mais utilizados na simulação do espectro de absorção óptica de sistemas orgânicos destaca-se o método DFT dependente do tempo (TD-DFT, do inglês "*Time Dependent Density Functional Theory*") (MARQUES; GROSS, 2004), o qual foi empregado no presente estudo. Em geral, a qualidade dos resultados obtidos por esta abordagem é bastante satisfatória, apresentando desvios relativamente pequenos em comparação com os dados experimentais (BECKE, 1993). No presente estudo optou-se por se empregar nos cálculos TD-DFT com o mesmo funcional e funções de base utilizados na análise de estrutura eletrônica do estado fundamental (TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) utilizando o meio éter dibutílico como solvente.

3.2.7 Potencial Eletrostático

Mapas de potencial eletrostático molecular (MEP, do inglês "*Molecular electrostatic potential*") foram avaliados para interpretar os resultados dos estudos de adsorção obtidos a partir das estruturas 2D-CAP, HEX-COF 1 e LOS-COF 3. Os MEPs foram estimados por meio do método de carga de partição Chelp (CHIRLIAN; FRANCL, 1987) pelo método DFT/B3LYP/6-31G(d,p). A extração dos dados foi realizada com o auxílio do pacote computacional GaussView (DENNINGTON, ROY; et al., 2016). Após a otimização, os sistemas foram avaliados na presença dos analitos via cálculos "*single point*" no sentido de obter informações sobre a polaridade da molécula, a localização dos centros de carga positiva e negativa, bem como as interações eletrostáticas entre diferentes partes da molécula. Todos os cálculos de escaneamento "*single point*" foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-

$^{31}\text{G(d,p)}$. Foram consideradas as distâncias de 0 e 15 Å da COF com o analito posicionado em seu centro e por fim, a COF isolada (sem a presença do analito).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Visando facilitar a discussão dos resultados obtidos, a presente seção foi dividida em subseções associadas aos diferentes COFs avaliadas: TBQP-COF, HEX-COF e LOS-COF.

4.1 Sistema TBQP-COF

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a COF de geometria retangular TBQP-COF, investigada experimentalmente por Liu et al. (2017).

4.1.1 Saturação de propriedades eletrônicas em função do tamanho das estruturas

Com o objetivo de avaliar o limite de saturação das propriedades optoeletrônicas do TBQP-COF, e deste modo definir um sistema modelo que a representasse de forma apropriada, estruturas contendo de duas a seis unidades de repetição foram construídas a partir da unidade básica 1D-CAP. O mesmo procedimento foi realizado para as estruturas 2D-CAP e 2D-CAP-2, contendo entre uma e cinco unidades e entre uma e três unidades, respectivamente (Figuras 13-15)

Na Tabela 2 e Figura 17 são apresentados os valores de energia dos orbitais de fronteira HOMO (E_{HOMO}) e LUMO (E_{LUMO}), bem com os “gaps” eletrônicos (E_{gap}) das diferentes estruturas estendidas do TBQP-COF.

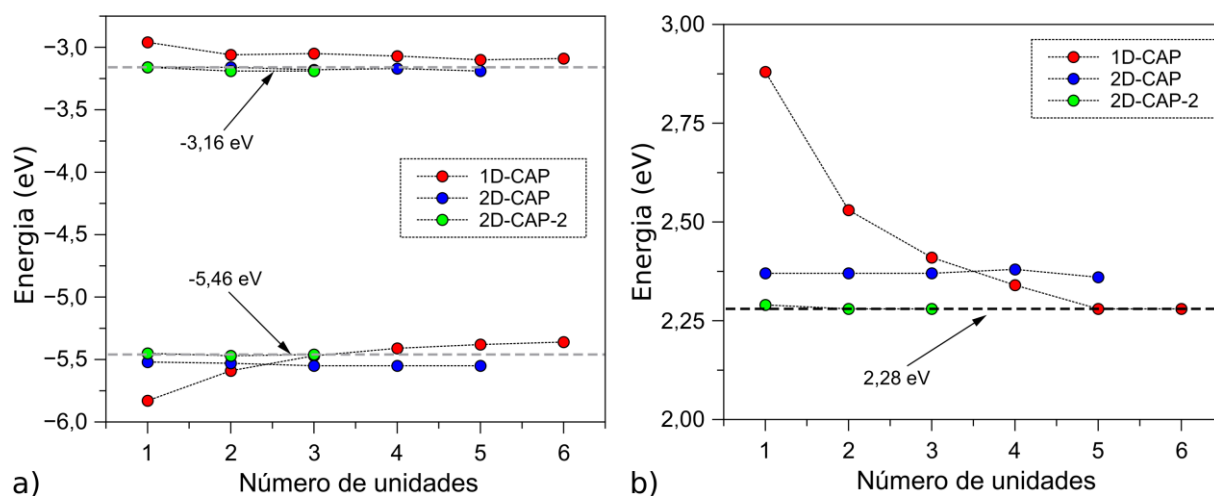
Tabela 2. Alguns resultados das estruturas de TBQP-COF 1D-CAP, 2D-CAP e 2D-CAP-2.

Sistemas	Nº de Unidades	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
1D-CAP	1	-5,83	-2,96	2,88
	2	-5,59	-3,06	2,53
	3	-5,47	-3,05	2,41
	6	-5,41	-3,07	2,34
	5	-5,38	-3,10	2,28
	6	-5,36	-3,09	2,28
2D-CAP	1	-5,52	-3,16	2,37
	2	-5,53	-3,16	2,37
	3	-5,55	-3,18	2,37
	4	-5,55	-3,17	2,38
	5	-5,55	-3,19	2,36
2D-CAP-2	1	-5,45	-3,16	2,29
	2	-5,47	-3,19	2,28
	3	-5,46	-3,19	2,28

Fonte: Elaboração do autor

Como se pode notar, conforme aumenta-se o número de unidades, as energias tendem a atingir um valor aproximadamente constante. De forma geral, os valores absolutos de E_{HOMO} e E_{LUMO} são próximos para os diferentes sistemas, oscilando ao redor dos valores médios de -5,46 e -3,16 eV, respectivamente, com variações mais significativas para o 1D-CAP. Nota-se também a tendência de saturação do “gap” eletrônico em aproximadamente 2,28 eV. A tendência de saturação observada sugere que estruturas reduzidas das COFs podem descrever de forma apropriada características eletrônicas básicas de sistemas mais estendidos, com um custo computacional reduzido. Em especial, nota-se sinais de saturação para os sistemas 2D-CAP e 2D-CAP-2 com apenas 1 unidade, enquanto que para os sistemas 1D-CAP tal saturação ocorre apenas após 4 unidades.

Figura 17. Alteração dos valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} com o número de unidades da TBQP-COF.



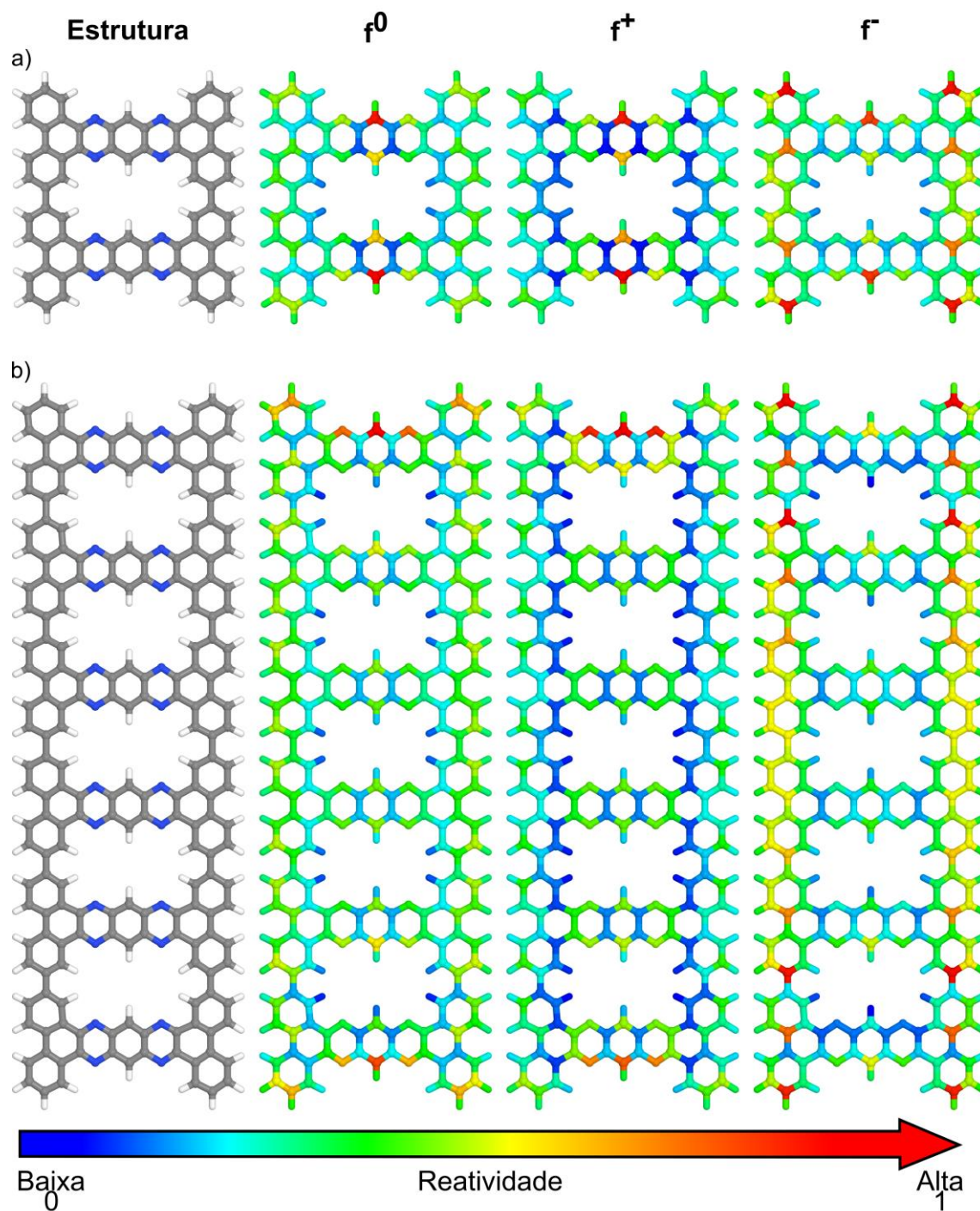
Fonte: Elaboração do autor

4.1.2 Reatividade local e orbitais de fronteira

Nesta seção são apresentados os resultados da análise de reatividade local das estruturas reduzidas de TBQP-COF. A fim de avaliar características associadas à reatividade local destes sistemas, estudos de IFCA foram conduzidos para as diferentes formas: 1D-CAP (2 e 6 unidades); 2D-CAP (1 unidade) e 2D-CAP-2 (1 unidade). Foram consideradas 2 e 6 unidades da 1D-CAP a fim de avaliar possíveis efeitos de saturação da reatividade em estruturas mais estendidas.

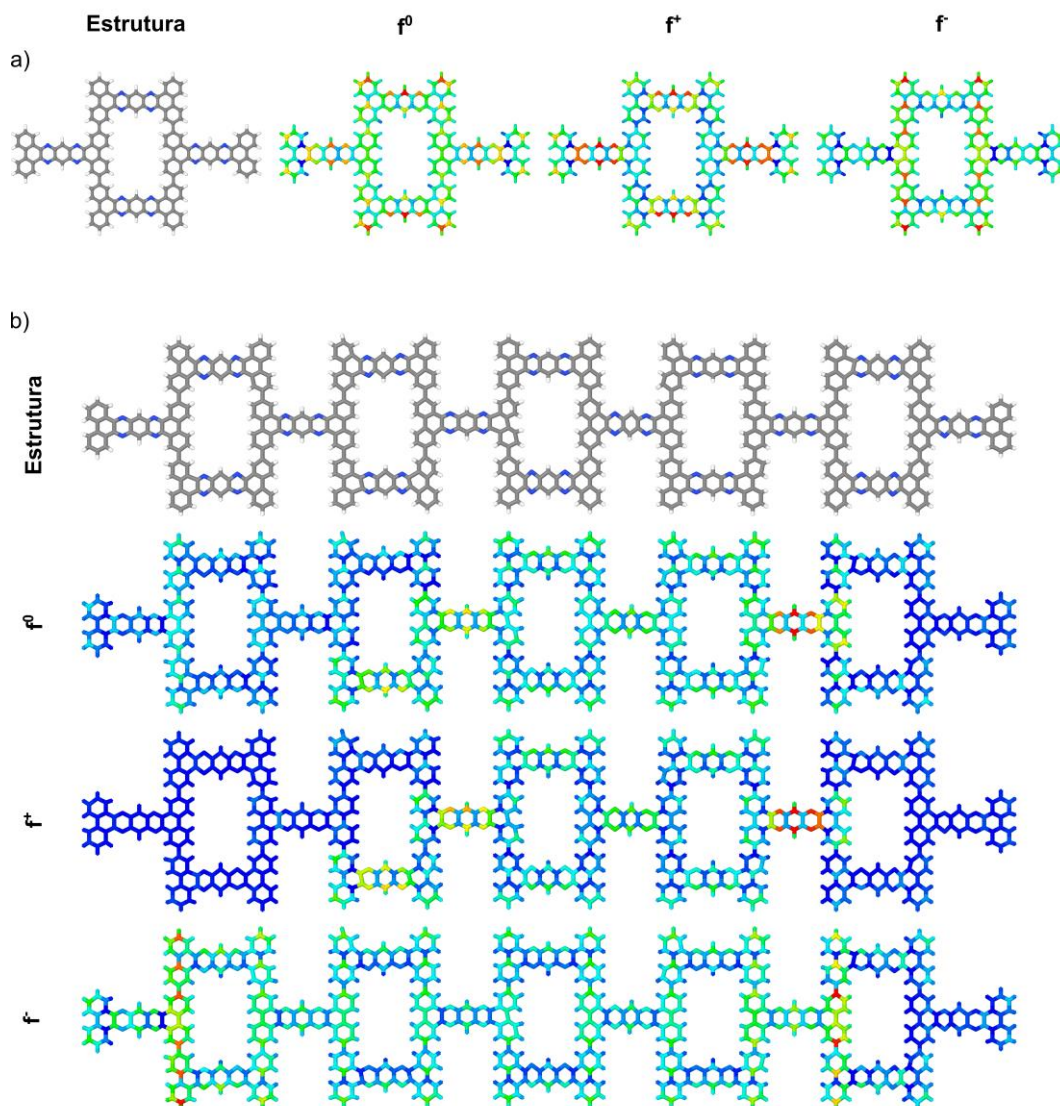
As Figuras 18 a 20 ilustram os resultados obtidos. Regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios moleculares de alta e baixa reatividade. As demais colorações indicam sítios com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB. Cada estrutura possui sua própria escala de cor, representando, desta forma, apenas a reatividade intramolecular.

Figura 18. Ilustração dos IFCAs obtidos para o sistema 1D-CAP: a) 2 e b) 6 unidades. Na Figura da estrutura os átomos em cinza são carbono, os em azul são nitrogênio e os em brancos são hidrogênio.



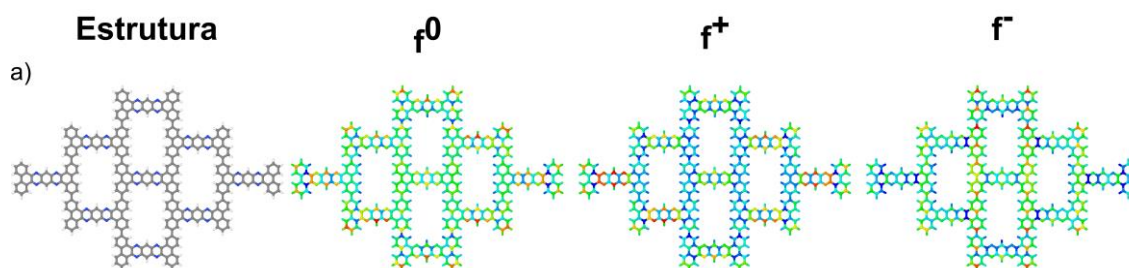
Fonte: Elaboração do autor

Figura 19. Ilustração dos IFCAs obtidos para o sistema 2D-CAP.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 20. Ilustração dos IFCAs obtidos para o sistema 2D-CAP-2.



Fonte: Elaboração do autor

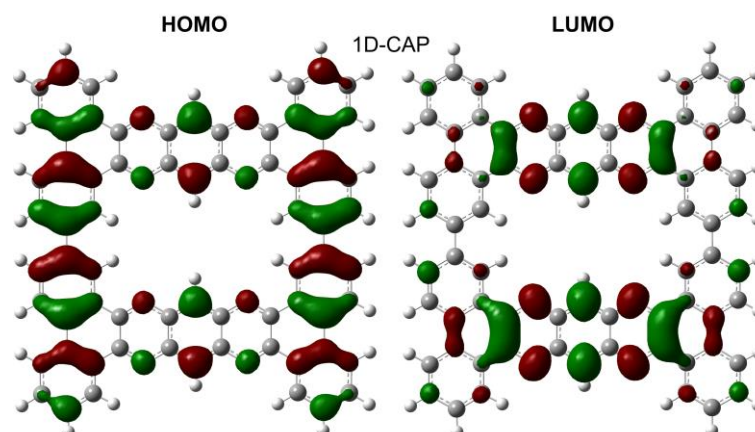
Os resultados permitem identificar três características principais, comuns aos 3 sistemas: i) a reatividade relacionada a f^+ (com relação a agentes externos

nucleofílicos) encontra-se situada sobre os segmentos horizontais das COFs (arestas – estruturas azínicas); *ii*) a reatividade relacionada a f (com relação a agentes externos eletrofílicos) encontra-se situada sobre os segmentos verticais (vértices – estruturas bifenílicas); *iii*) a reatividade do sistema é dominada por f^+ , dada a maior similaridade deste descritor com f^0 (o qual representa a média entre f^+ e f). Note que as tendências observadas para estruturas menores são mantidas nas estruturas mais estendidas, sugerindo que dados de reatividade destes sistemas podem ser estimados com base em estruturas menores, associadas a 1D-CAP e 2D-CAP.

Dados estes resultados, pode-se também supor uma interação mais efetiva dos poros da TBQP-COFs com agentes nucleofílicos (f^+), devido à predominância destes índices nas regiões centrais dos poros.

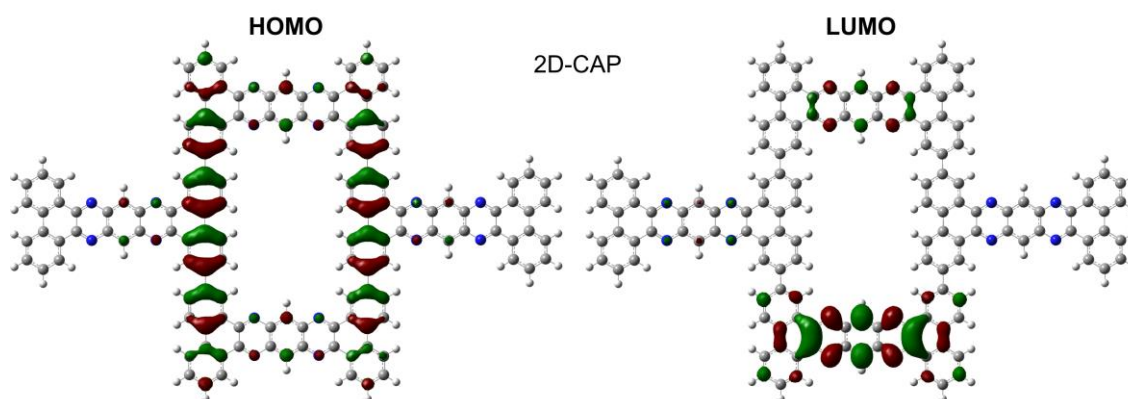
As Figuras 21-23 ilustram a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre as estruturas reduzidas das TBQP-COFs. Por meio da Figura 21 observa-se que o HOMO se estende majoritariamente sobre os segmentos verticais da 1D-CAP (2 unidades), no entanto, o LUMO se estende majoritariamente sobre os segmentos horizontais da estrutura. De forma similar, na Figura 22 observa-se que o HOMO se estende majoritariamente sobre os segmentos verticais da 2D-CAP, enquanto o LUMO se estende majoritariamente sobre o segmento horizontal inferior. Apesar do LUMO estar localizado em apenas um dos braços horizontais (aresta), observamos que os outros segmentos horizontais também compõem os orbitais que estão nas proximidades do LUMO, por exemplo LUMO + 1, LUMO + 2 de forma que os índices de Fukui carregam informações acerca do orbital de fronteira dos orbitais ao redor dele. Por fim, a Figura 23 observa-se que o HOMO se estende majoritariamente sobre os segmentos verticais centrais da 2D-CAP-2, enquanto o LUMO se estende majoritariamente sobre o segmento horizontal central. Considerando que espécies químicas que tendem a ganhar elétrons tem maior probabilidade de interagir com regiões dominadas pelo HOMO, enquanto espécies que tendem a perder elétrons tem maior probabilidade de interagirem com regiões onde o LUMO está situado, tais dados reforçam os resultados obtidos por IFCAs.

Figura 21. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema 1D-CAP



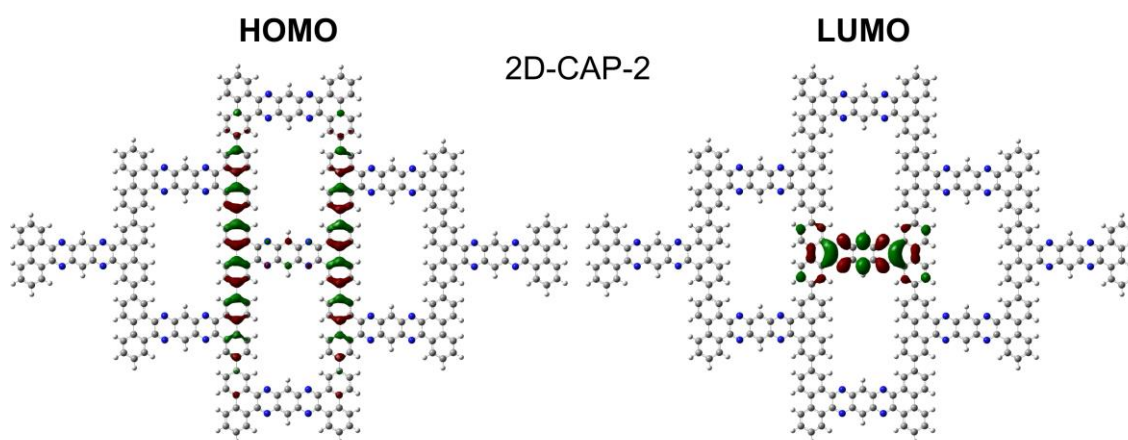
Fonte: Elaboração do autor

Figura 22. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema 2D-CAP



Fonte: Elaboração do autor

Figura 23. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema 2D-CAP-2

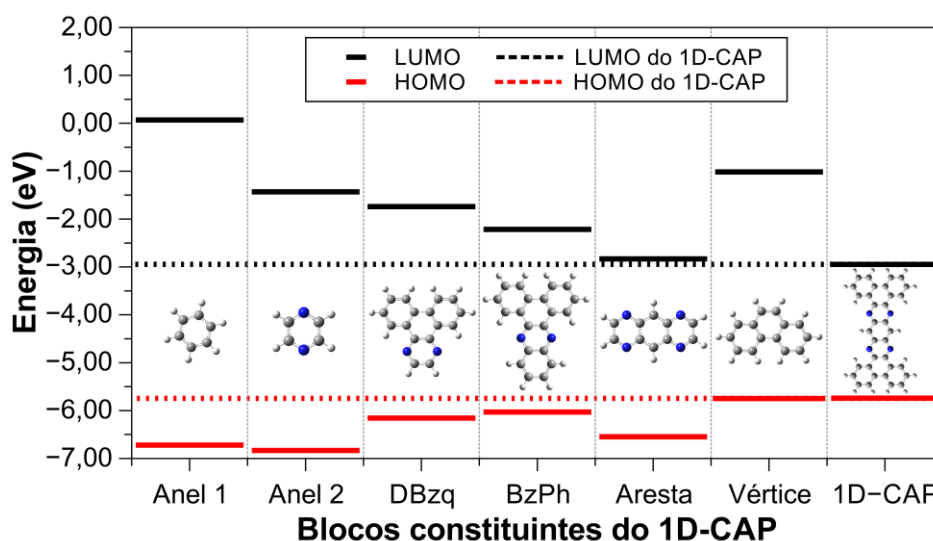


Fonte: Elaboração do autor

4.1.3 Efeito dos blocos constituintes na estrutura eletrônica

Nesta seção são apresentados dados da análise da estrutura eletrônica dos blocos constituintes de TBQP-COF. Tal análise foi realizada no sentido de compreender como a junção destes blocos leva à formação dos níveis de energia de fronteira da unidade básica da COF. A Figura 24 ilustra a disposição energética dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) das diferentes unidades básicas que constituem a TBQP-COF 1D-CAP, estimada via cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d,p). De modo geral os blocos foram divididos nas seguintes estruturas: Anel 1 (estrutura básica não ligada presente nos vértices e arestas); Anel 2 (anel que compõe a aresta); Aresta; Vértice; DBzq (vértice estendido pela fusão com o anel 2) e BzPh (vértice estendido pela fusão com os anéis Anel 1 e Anel 2).

Figura 24. Valores das energias do HOMO e do LUMO dos blocos constituintes na estrutura eletrônica da TBQP-COF 1D-CAP.



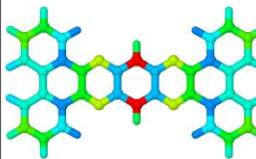
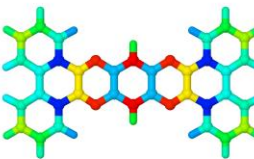
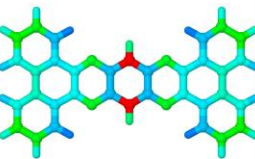
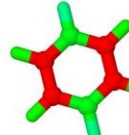
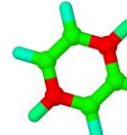
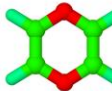
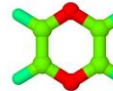
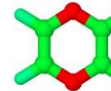
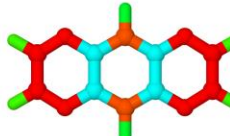
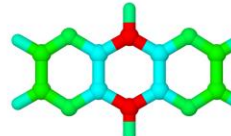
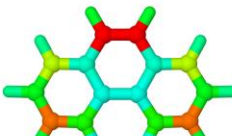
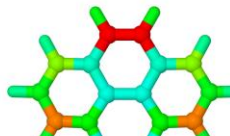
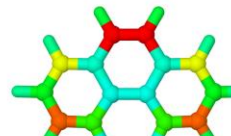
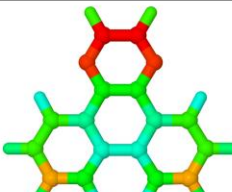
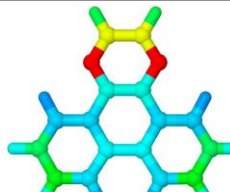
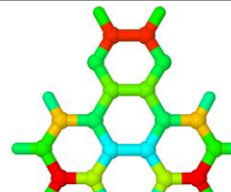
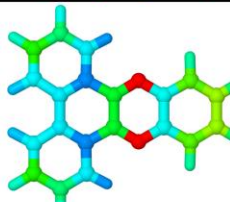
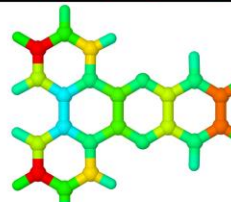
Fonte: Elaboração do autor

De modo geral, por meio da Figura 24, verifica-se um maior "gap" para o Anel 1 (Benzeno), de aproximadamente -6,8 eV, e menor "gap" para a estrutura 1D-CAP, de aproximadamente -2,8 eV. É interessante notar a clara divisão entre as composições de HOMO e LUMO da TBQP-COF, sendo o HOMO associado ao Vértice e o LUMO à Aresta, o que novamente reforça a análise da seção anterior e sugere que a estrutura eletrônica desta COF pode ser compreendida por meio da

sobreposição das propriedades eletrônicas das suas seções horizontais (arestas) e verticais (vértices).

Com o intuito de avaliar características associadas à reatividade local dos blocos constituintes de TBQP-COF, estudos de IFCA foram também conduzidos para a unidade básica da 1D-CAP e seus blocos constituintes. A Figura 25 apresenta os resultados obtidos. Regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios moleculares de alta e baixa reatividade. As demais colorações indicam sítios com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB. Cada estrutura possui sua própria escala de cor, representando, desta forma, apenas a reatividade intramolecular.

Figura 25. Blocos constituintes na estrutura eletrônica da TBQP-COF 1D-CAP.

Nomes	f^0	f^+	f^-
1D-CAP			
Anel 1			
Anel 2			
Aresta			
Vértice			
DBzq			
BzPh			

Fonte: Elaboração do autor

Com relação aos blocos temos:

- Anel 1 (Bz): reatividades seguindo uma simetria de reflexão em relação a átomos diametralmente opostos; apresenta 4 (2) sítios reativos com relação a f^+ (f^-).
- Anel 2 (Pz): mesma reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos, centrada sobre os átomos de nitrogênio;
- Aresta: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos centrada sobre os átomos de carbono das extremidades e sobre os átomos de nitrogênio centrais; reatividade com relação a agentes eletrofílicos centrada sobre os átomos de carbono centrais.
- Vértice: reatividades similares com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos especialmente sobre os átomos de carbono.
- DBzq e BzPh: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos localizado sobre os átomos terminais; alta reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de nitrogênio.

Para a estrutura 1D-CAP nota-se uma maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos centrada sobre os átomos de carbono e nitrogênio localizados na região central para f^+ , f^- e f^0 . Nota-se que, de forma geral, a reatividade da estrutura remonta-se pela combinação da reatividade dos blocos, com dominância da aresta em relação aos vértices. Tal dado é diferente do obtido para as estruturas mais estendidas, que aponta a dominância dos vértices em f^- .

4.1.4 Efeito de substituintes laterais sobre as arestas

Visando avaliar como a presença de substituintes laterais alteram a estrutura eletrônica e reatividade local dos sistemas, modificações químicas foram realizadas sobre as arestas do TBQP-COF. Em especial foram consideradas apenas modificações sobre as estruturas 2D-CAP e 2D-CAP-2, uma vez que 1D-CAP não possui poros com dimensões apropriadas para a maioria das ramificações, o que poderia levar a sobreposição dos substituintes. Os resultados são apresentados nas subseções que seguem.

4.1.4.1 Níveis de fronteira

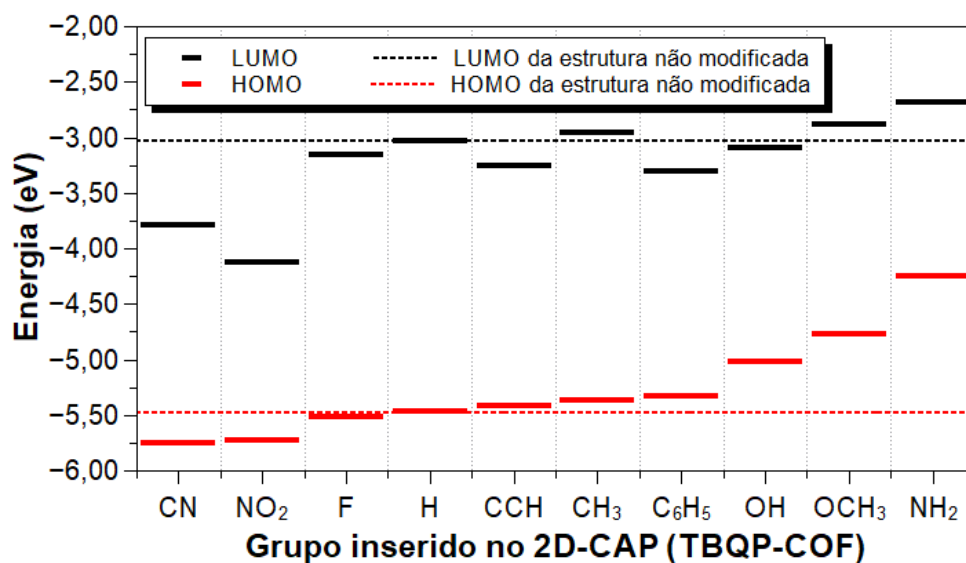
A Tabela 3 e as Figuras 26 e 27 ilustram as energias dos orbitais de fronteira, E_{HOMO} , e E_{LUMO} estimadas para os diferentes sistemas.

Tabela 3. Valores das energias do HOMO e do LUMO das estruturas TBQP-COF: 2D-CAP e 2D-CAP-2.

Sistemas	Substituente	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
2D-CAP	H	-5,47	-3,03	2,44
	C ₆ H ₅	-5,33	-3,30	2,03
	CH ₃	-5,36	-2,95	2,41
	CN	-5,76	-3,79	1,97
	F	-5,52	-3,16	2,36
	NH ₂	-4,24	-2,68	1,57
	NO ₂	-5,73	-4,12	1,61
	OCH ₃	-4,78	-2,88	1,89
	OH	-5,02	-3,09	1,93
	CCH	-5,42	-3,25	2,17
2D-CAP-2	H	-5,40	-3,12	2,28
	C ₆ H ₅	-5,38	-3,40	1,99
	CH ₃	-5,32	-3,04	2,29
	CN	-5,69	-3,86	1,83
	F	-5,46	-3,26	2,20
	NH ₂	-5,16	-3,09	2,07
	NO ₂	-5,66	-4,18	1,48
	OCH ₃	-4,82	-2,94	1,88
	OH	-5,00	-3,23	1,77
	CCH	-5,41	-3,35	2,06

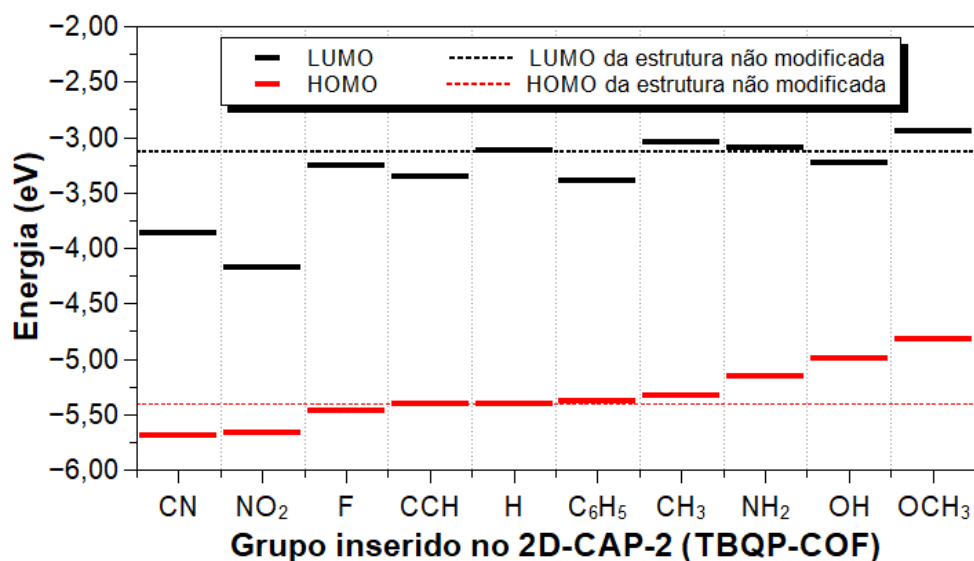
Fonte: Elaboração do autor

Figura 26. Alteração dos valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} das estruturas de TBQP-COF 2D-CAP modificadas com substituintes laterais.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 27. Alteração dos valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} das estruturas de TBQP-COF 2D-CAP-2 modificadas com substituintes laterais.



Fonte: Elaboração do autor

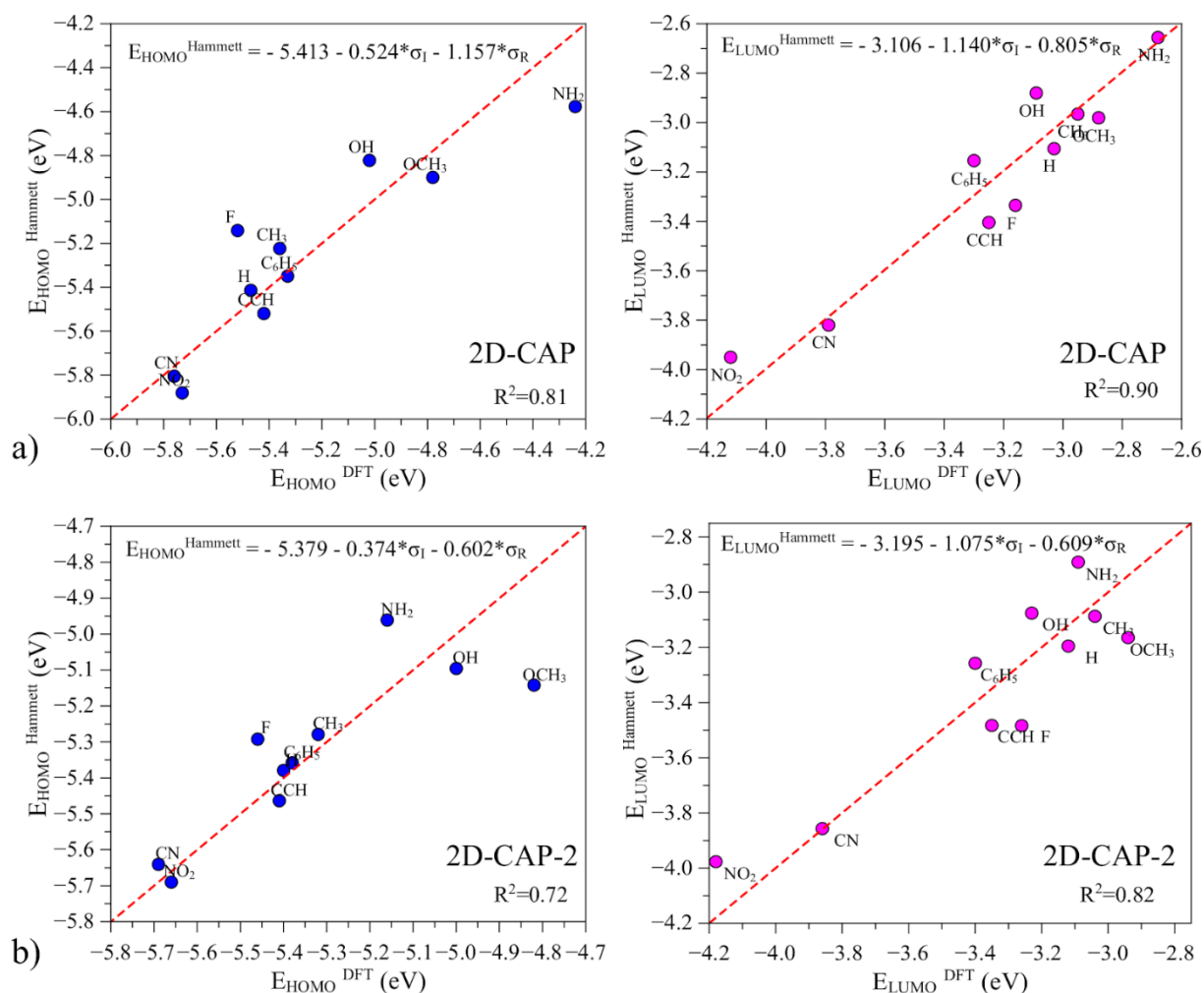
De forma geral, tem-se as seguintes alterações no “gap” eletrônico após as substituições: i) pequenas alterações para R = C₆H₅, CH₃ e F; ii) redução do “gap” para R = CN, NH₂, NO₂, OCH₃ e OH. Com relação a energia dos orbitais de fronteira, observa-se que R = CN, NO₂ e F levam a menores valores de E_{HOMO} (-5,76 eV, -5,73 eV, respectivamente), enquanto R=CH₃, C₆H₅, OH, OCH₃, NH₂ resultam em maiores valores (progressivos) de E_{HOMO} . Nota-se que R=NH₂ possui o maior E_{HOMO} (-4,24 eV)

e menor “*gap*” (1,57 eV). Os resultados obtidos evidenciam o enorme potencial das COFs 2D-CAP/CN, 2D-CAP/NO₂ e 2D-CAP/NH₂. Em particular, as COFs 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NO₂ possuem um HOMO bastante similar, porém, a COF 2D-CAP/CN possui um “*gap*” maior devido a alterações no LUMO. Sendo assim, as COFs 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂ serão avaliados em maior profundidade ao longo da continuação deste trabalho.

Efeitos muito similares são observados para o sistema 2D-CAP-2 com uma intensidade muito reduzida para R = NH₂.

De modo geral, os resultados acima apresentados evidenciam a relevância da presença de substituintes nos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} das TBQP-COFs. Os quais tem um relevante papel nas diversificadas aplicações tecnológicas destes sistemas. Neste contexto, visando propor regras simplificadas para a busca de derivados com características otimizadas para diferentes aplicações, buscou-se aqui avaliar padrões de alteração dos níveis de fronteira em função dos índices de Hammett dos substituintes anexados às arestas. A Figura 28 ilustra os resultados obtidos para os sistemas 2D-CAP (a) e 2D-CAP-2 (b).

Figura 28. Previsão da energia dos orbitais de fronteira em função dos índices de Hammett dos substituintes por meio de regressão linear múltipla: a) 2D-CAP e b) 2D-CAP-2



Fonte: Elaboração do autor

Nota-se a possibilidade de definição de equações de regressão linear com razoável parâmetro de regressão de Pearson (R) para ambas as estruturas, em especial a 2D-CAP. Em ambos os casos pode-se notar a dominância do parâmetro σ_R em relação à σ_I , para a confecção do HOMO, evidenciado pelo maior coeficiente na equação de regressão. Um efeito oposto é observado para o LUMO (dominância de σ_I).

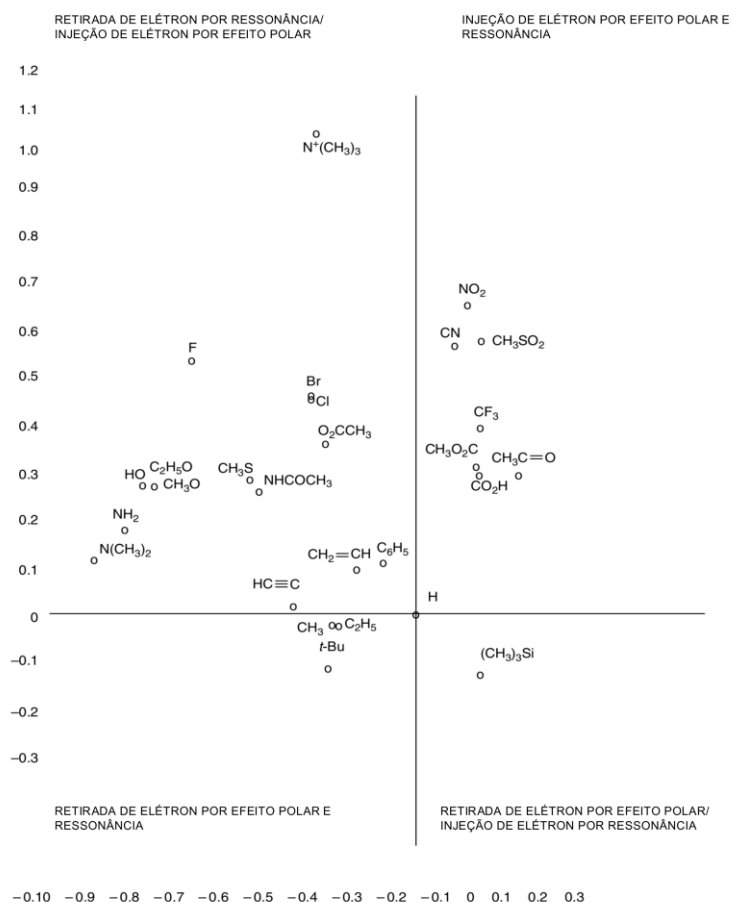
De forma geral, as equações acima apresentadas permitem prever características eletrônicas relevantes das COFs, podendo ser empregadas como uma primeira abordagem na engenharia de “gap” eletrônico destes materiais, dada a disponibilidade de índices de Hammett na literatura.

4.1.4.2 Reatividade local e orbitais de fronteira

A Figura 29 apresenta a relação entre as constantes σ_I e σ_R estimados para os diferentes derivados obtidos a partir obtidos a partir da TBQP-COF 2D-CAP e 2D-CAP-2, respectivamente.

Com base nos valores fornecidos, podemos agrupar os substituintes em 4 grupos distintos e observar como diferentes grupos substituintes afetam a reatividade da COF. i) Doadores de elétrons com efeito neutro ou mínimo na reatividade: R = CH₃ e CCH; ii) Aceitadores de elétrons com efeito moderado na reatividade (ligeiramente desativador): R = C₆H₅, NH₂, OH, OCH₃ e CN; iii) Aceitadores de elétrons com efeito significativo na reatividade (moderadamente desativador): R = F; iv) Aceitadores de elétrons com efeito significativo na reatividade (fortemente ativante): R = NO₂, tais dados reforçam os resultados obtidos por IFCAs.

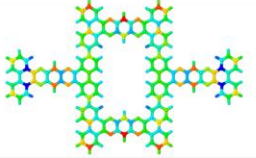
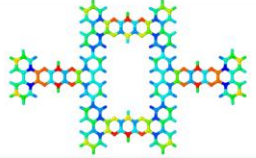
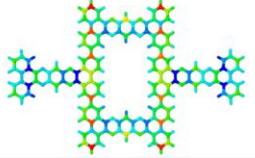
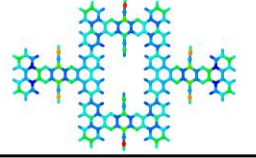
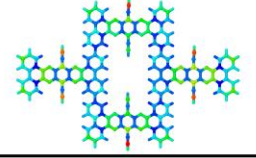
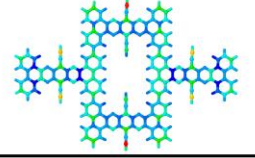
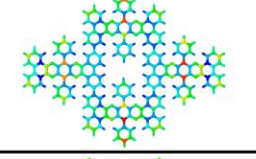
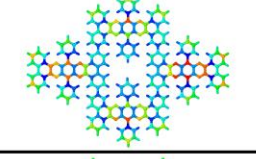
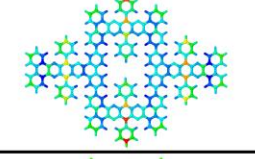
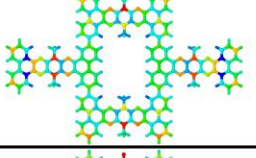
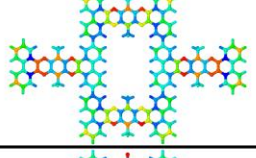
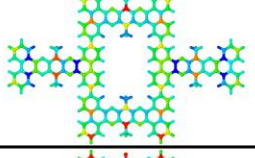
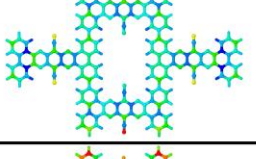
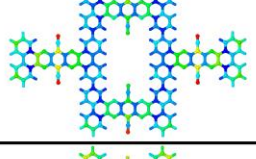
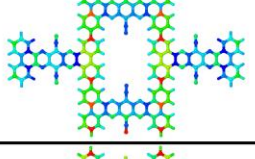
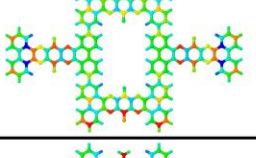
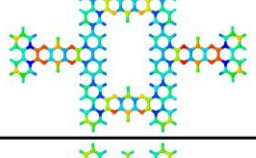
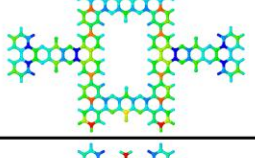
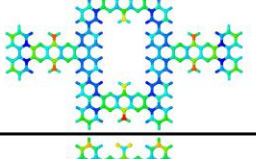
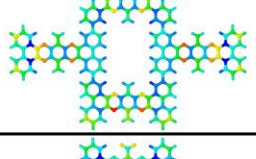
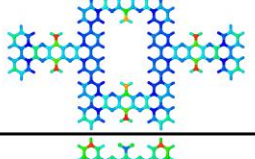
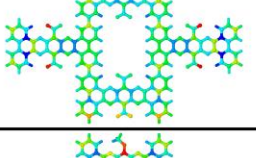
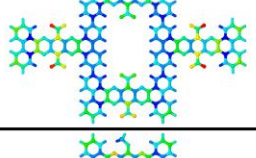
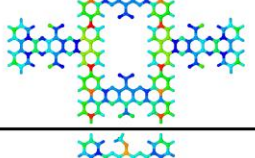
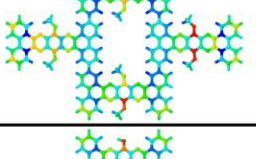
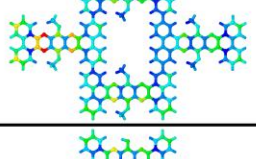
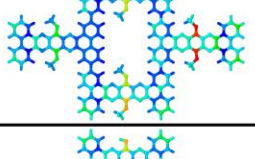
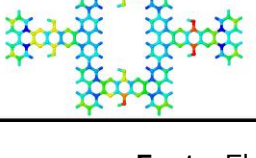
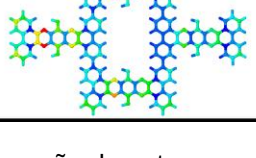
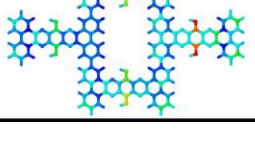
Figura 29. Relação entre constantes substituintes σ_I e σ_R .



Fonte: Adaptado de (CAREY; SUNDBERG, 2007).

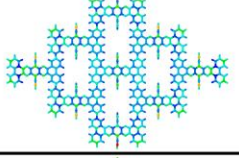
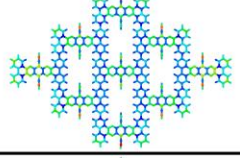
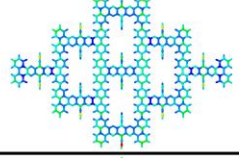
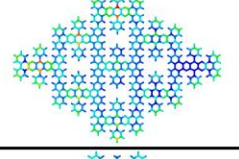
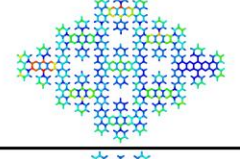
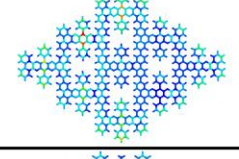
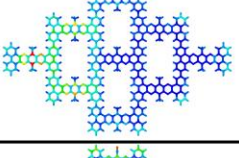
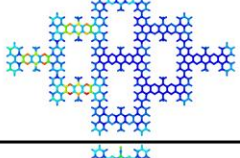
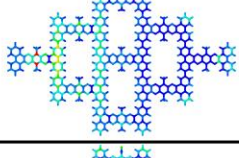
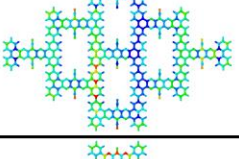
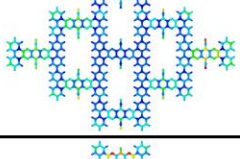
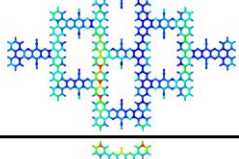
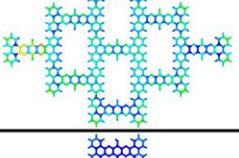
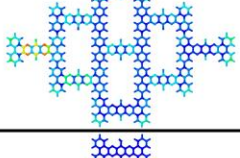
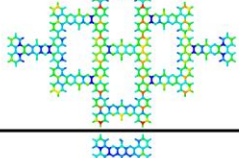
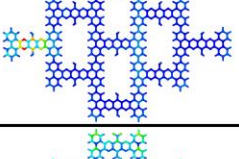
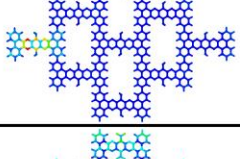
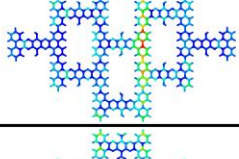
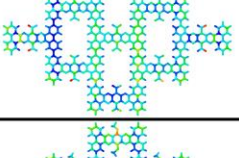
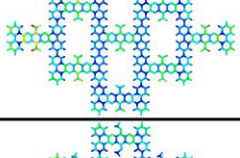
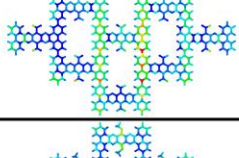
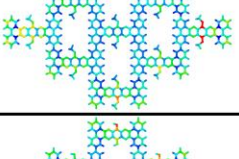
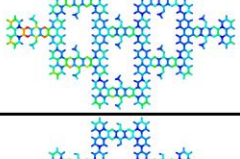
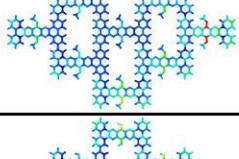
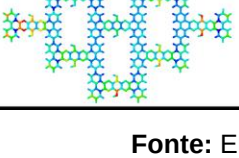
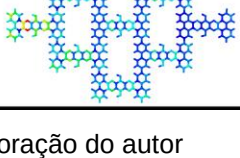
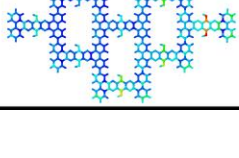
As Figuras 30 e 31 apresentam os IFCAs estimados para os diferentes derivados obtidos a partir da TBQP-COF 2D-CAP e 2D-CAP-2, respectivamente. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios com alta e baixa reatividade, enquanto as demais colorações indicam sítios moleculares com reatividade intermediária (de acordo com a escala RGB).

Figura 30. Representação dos IFCA calculados para a TBQP-COF 2D-CAP com $R = H, C_6H_5, CN, F, CCH, NH_2, NO_2, OCH_3$ e OH . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).

2D - CAP	f^0	f^+	f^-
H			
CCH			
C_6H_5			
CH_3			
CN			
F			
NH_2			
NO_2			
OCH_3			
OH			

Fonte: Elaboração do autor

Figura 31. Representação dos IFCA calculados para a TBQP-COF 2D-CAP-2 com arestas R com R =H, C₆H₅, CN, F, CCH, NH₂, NO₂, OCH₃ e OH. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).

2D - CAP 2	f ⁰	f ⁺	f ⁻
H			
CCH			
C ₆ H ₅			
CH ₃			
CN			
F			
NH ₂			
NO ₂			
OCH ₃			
OH			

Fonte: Elaboração do autor

Com relação à 2D-CAP (Figura 30), temos que a estrutura não modificada (2D-CAP-H) apresenta valores mais altos de f^+ (com relação a agentes externos nucleofílicos) sobre os segmentos horizontais das COFs (arestas); a reatividade relacionada a f^- (com relação a agentes externos eletrofílicos) encontra-se situada sobre os segmentos verticais (vértices) enquanto f^0 é dominada por f^+ . Após a substituição do hidrogênio pelos diferentes substituintes nota-se as seguintes alterações:

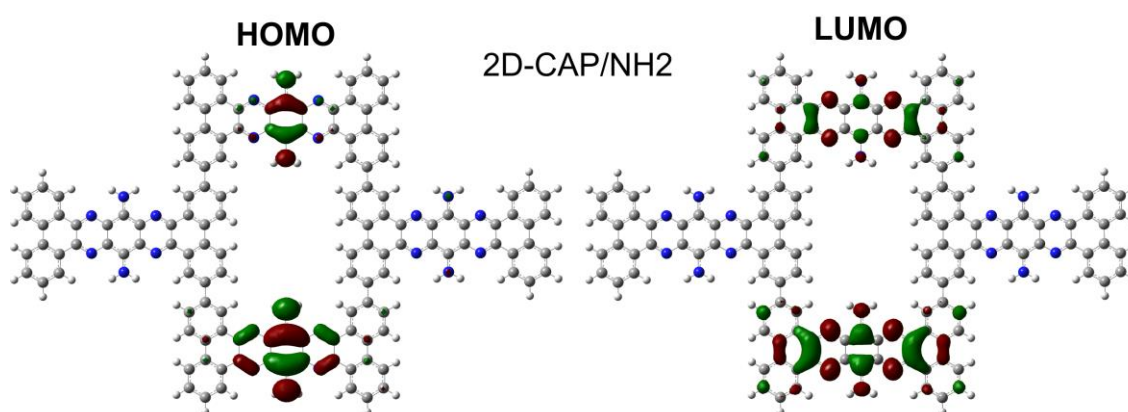
- Em relação à f^+ :
 - mudanças pouco significativas para $R=C_6H_5$, CH_3 e F , mantendo-se alta reatividade sobre os átomos de nitrogênio e carbono central (sobre o qual se anexam os substituintes) das arestas;
 - intensificação da reatividade sobre os nitrogênios das arestas com queda da reatividade do carbono central para $R=NH_2$ (efeito simétrico), OCH_3 , OH (efeito assimétrico);
 - centralização da reatividade sobre os substituintes para $R=CCH$ (carbono mais externo), CN (nitrogênio) e NO_2 (oxigênios).
- Em relação à f^- :
 - mudanças menos significativas para $R=CH_3$ (com intensificação da reatividade do carbono central da aresta), F e NO_2 , onde a reatividade ainda é centrada sobre os vértices (estruturas verticais);
 - alta reatividade sobre os vértices e sobre os substituintes para $R=CN$;
 - centralização da reatividade sobre os substituintes para $R=CCH$ (carbono mais externo), C_6H_5 (carbono na posição *para*), NH_2 (nitrogênio), OCH_3 e OH (oxigênios).
- Em relação à f^0 :
 - mudanças pouco significativas para $R=CH_3$ e F ;
 - centralização da reatividade sobre os substituintes para $R=CCH$ (carbono mais externo), C_6H_5 (carbono na posição *para*), CN , (nitrogênio), NH_2 (nitrogênio), NO_2 , OCH_3 e OH (oxigênios).

Um conjunto de efeitos similares é observado para a estrutura 2D-CAP-2, com uma maior intensificação das assimetrias. Uma exceção é a centralização da

reatividade associada a f para $R = \text{CH}_3$ sobre o carbono central da aresta, não observada para o sistema 2D-CAP. Nota-se que, em ambas as estruturas, de forma geral, há uma dominância da reatividade das arestas com relação aos vértices.

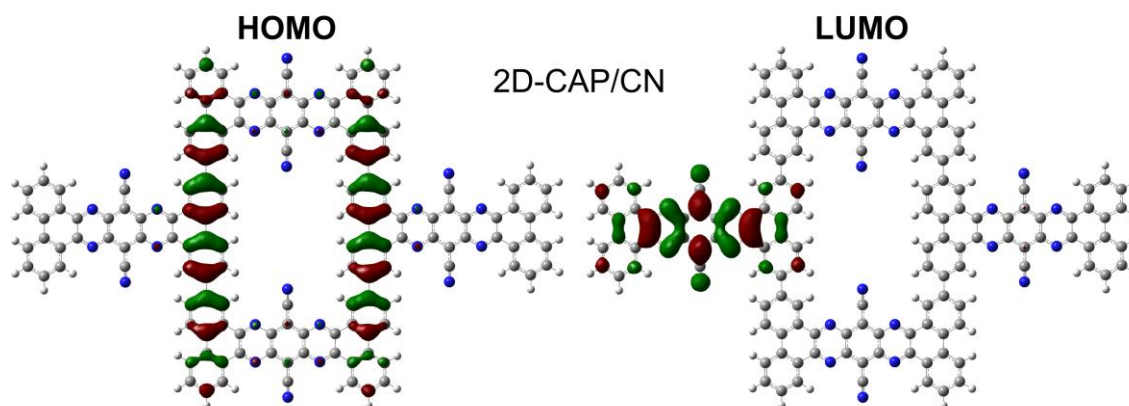
As Figuras 32-33 ilustram a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre as estruturas reduzidas das TBQP-COFs com os substituintes mais promissores, $R=\text{NH}_2$ e $R=\text{CN}$. Por meio da Figura 32 observa-se que o HOMO e LUMO se estendem majoritariamente sobre os segmentos horizontais (aresta) da 2D-CAP/ NH_2 , no entanto, o HOMO apresenta uma certa densidade sobre a região do substituinte ($R=\text{NH}_2$). De forma similar, na Figura 33 observa-se que o HOMO se estende majoritariamente sobre os segmentos verticais da 2D-CAP/ CN , enquanto o LUMO se estende majoritariamente sobre o segmento horizontal esquerdo (aresta esquerda) da 2D-CAP/ CN com maior concentração na região do substituinte ($R=\text{CN}$). Tais resultados permitem compreender qual tipo de analito tende a interagir mais efetivamente com as diferentes regiões das COFs: i) espécies químicas que tendem a ganhar elétrons devem interagir com regiões dominadas pelo HOMO, enquanto ii) espécies que tendem a perder elétrons devem interagir com regiões onde o LUMO está situado.

Figura 32. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2



Fonte: Elaboração do autor

Figura 33. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema 2D-CAP/CN



Fonte: Elaboração do autor

4.1.4.3 Estudo da estrutura eletrônica dos substituintes

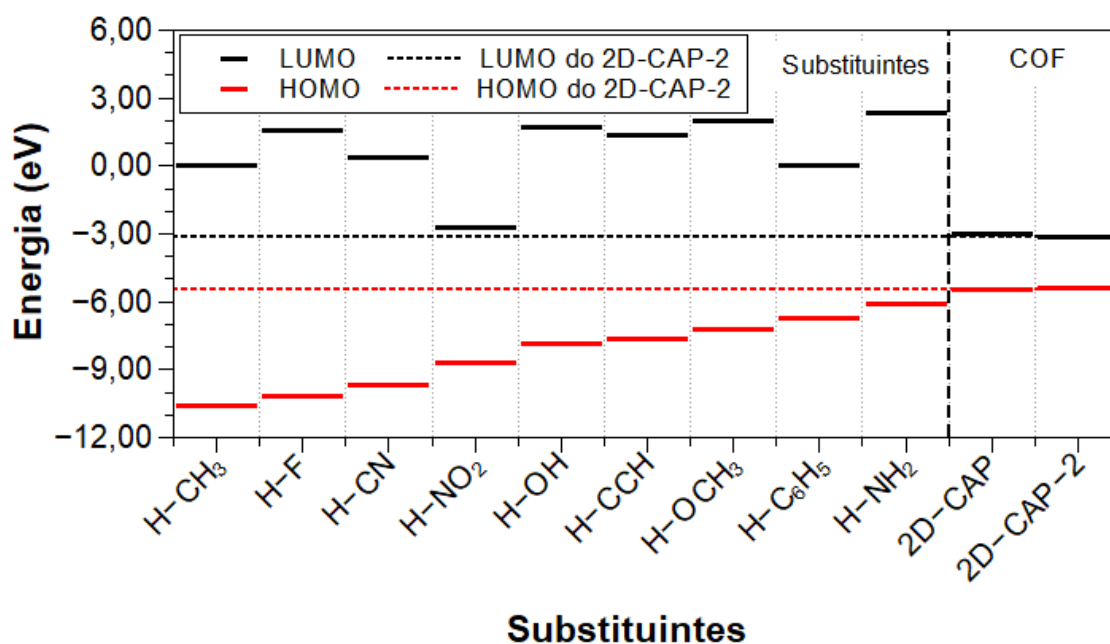
Como um dos objetivos do presente trabalho é estimar o efeito dos substituintes na estrutura eletrônica das TBQP-COF, realizou-se também o estudo dos substituintes isolados, obtidos a partir da passivação das estruturas com átomos de hidrogênio, conforme apresentados na Figura 35. A Tabela 4 ilustra os valores de energia dos orbitais de fronteira HOMO (E_{HOMO}) e LUMO (E_{LUMO}) bem como os “gaps” eletrônicos (E_{gap}) das diferentes estruturas. A Figura 34 apresenta a disposição energética dos orbitais de fronteira dos substituintes passivados em relação às TBQP-COFs não modificadas, 2D-CAP e 2D-CAP-2.

Tabela 4. Valores das energias do E_{HOMO} e do E_{LUMO} dos Índices de Hammett.

Composto	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
H-CH ₃	-10,56	0,05	10,61
H-F	-10,20	1,59	11,79
H-CN	-9,71	0,41	10,12
H-NO ₂	-8,71	-2,72	5,99
H-OH	-7,88	1,70	9,58
H-CCH	-7,66	1,33	8,99
H-OCH ₃	-7,18	2,02	9,20
H-C ₆ H ₅	-6,70	0,05	6,75
H-NH ₂	-6,11	2,37	8,49
2D-CAP	-5,46	-3,02	2,44
2D-CAP-2	-5,40	-3,12	2,28

Fonte: Elaboração do autor

Figura 34. E_{HOMO} , E_{LUMO} dos substituintes passivados em relação ao TBQP-COF 2D-CAP e 2D-CAP-2.

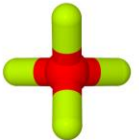
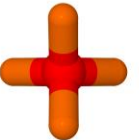
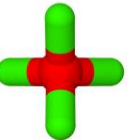
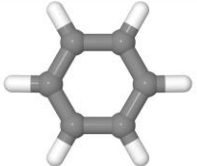
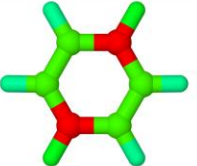
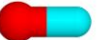
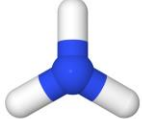
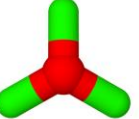
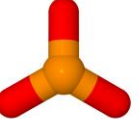
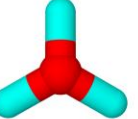
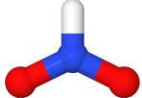
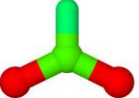
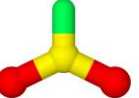
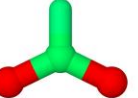
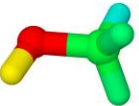
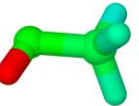
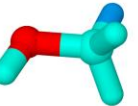
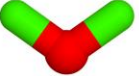
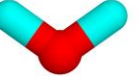


Fonte: Elaboração do autor

Note que nenhum dos substituintes é capaz de inserir níveis ocupados ou desocupados no “gap” das TBQP-COFs, o que evidencia que as alterações na reatividade dos sistemas, evidenciada na seção anterior, deve-se principalmente a efeitos indutivos e ressonantes destes na estrutura eletrônica das COFs.

A Figura 35 ilustra as estruturas otimizadas e apresenta os IFCA's estimados para cada substituinte passivado. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios com alta e baixa reatividade. Valores de IFCA intermediários são ilustrados pelas demais colorações, baseando-se numa escala RGB.

Figura 35. Representação dos IFCA calculados para os substituintes passivados. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).

H -	Estrutura	f^0	f^+	f^-
CCH				
CH ₃				
C ₆ H ₅				
CN				
F				
NH ₂				
NO ₂				
OCH ₃				
OH				

Fonte: Elaboração do autor

Com relação a Figura 35 temos:

- H-CCH: semelhante reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos sobre os átomos de carbono;
- H-CH₃: intensa reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de carbono e hidrogênio, reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de carbono;
- H-C₆H₅: mesma reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos localizado sobre dois átomos de carbono diametralmente opostos;
- H-CN: semelhante reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos sobre os átomos de carbono e nitrogênio;
- H-F reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de flúor; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre o átomo de hidrogênio;
- H-NH₂: reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de nitrogênio; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre o átomo de nitrogênio e sobre os átomos de hidrogênio em maior intensidade;
- H-NO₂: mesma reatividade com relação a agentes radicalares e eletrofílicos sobre os átomos de oxigênio, reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de oxigênios;
- H-OCH₃: reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de oxigênio; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre o átomo de hidrogênio;
- H-OH: reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de oxigênio; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de hidrogênio e em menor intensidade sobre o átomo de oxigênio.

4.1.4.4 Densidade de estados dos substituintes laterais

Nesta seção, são avaliadas as mudanças na estrutura eletrônica do sistema TBQP-COF em função da presença dos ligantes, focando na densidade de estados eletrônicos próximos aos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) do sistema 2D-CAP. Do ponto de vista da aplicação a sensores, procura-se obter materiais com “gap” eletrônico semelhante a um semicondutor (< 2 eV).

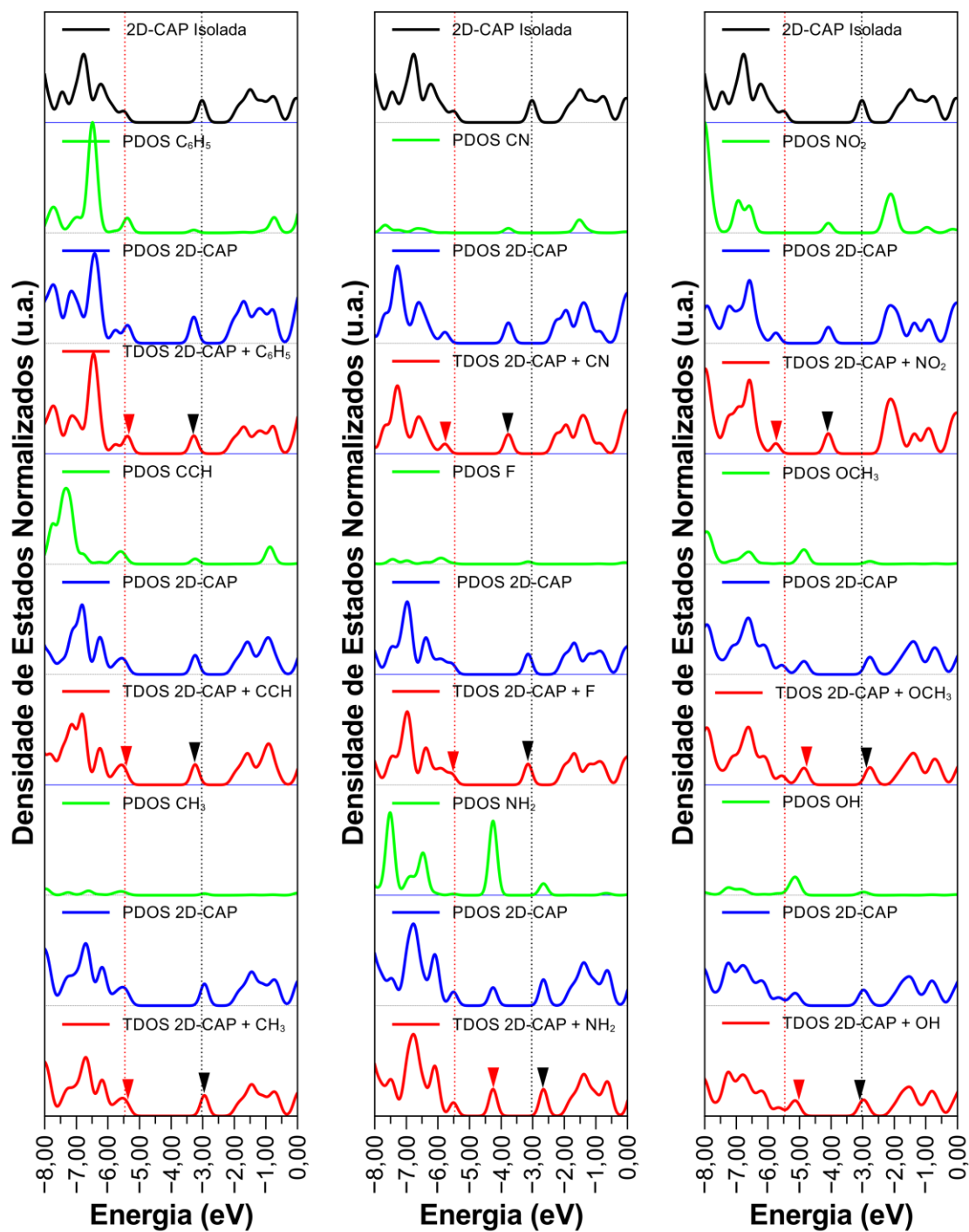
A Figura 36 apresenta as DOS referentes ao sistema 2D-CAP e suas respectivas modificações. As setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

O 2D-CAP Isolado (sem modificações) apresenta as energias dos orbitais de fronteira $E_{\text{HOMO}} = -5,46 \text{ eV}$ e $E_{\text{LUMO}} = -3,02 \text{ eV}$, resultando em um “gap” eletrônico, $\Delta E_{\text{LH}} = 2,44 \text{ eV}$. De modo geral, o sistema 2D-CAP apresenta três cenários distintos de modificações, que afetam os “gaps” eletrônicos de formas diferentes: i) redução do “gap” eletrônico devido à diminuição da energia do LUMO e pouca variação da energia do HOMO (R = CN, NH₂ e NO₂); ii) redução do “gap” eletrônico devido ao aumento da energia do HOMO e pouca ou nenhuma variação da energia do LUMO (R = NH₂, OH e OCH₃); iii) manutenção do “gap” eletrônico devido à pequena variação das energias do HOMO e LUMO (R = C₆H₅, CCH, CH₃ e HF). Assim, esses cenários possibilitam avaliar o efeito das modificações na resposta elétrica dos sistemas, principalmente nos casos (i) e (ii), nos quais ocorre a formação de estados ocupados e não ocupados dentro do gap de energia, que se localizam próximos aos orbitais de fronteira, podendo funcionar como aprisionadores de carga ou dopantes no processo de transporte eletrônico, provocando alterações significativas na resposta elétrica dos dispositivos baseados nesses compostos.

É interessante notar a tendência de dopagem do tipo *p* para os sistemas substituídos com R = CN e NO₂, com formação de níveis desocupados na proximidade do HOMO e do tipo *n* para os sistemas contendo R = NH₂ (formação de níveis ocupados nas proximidades do LUMO).

Em especial, é importante observar que os substituintes R = NO₂ e CN diminuem pouco significativamente o HOMO e diminuem significativamente o LUMO reduzindo o “gap” do sistema, porém o substituinte R = CN possui maior “gap”; enquanto o substituinte R = NH₂ aumenta significativamente o HOMO e pouco significativamente o LUMO reduzindo o “gap” do sistema e tornando o substituinte com o menor “gap” dentre os substituintes avaliados para esta COF.

Figura 36. Representação da densidade de estados total (DOS) do sistema 2D-CAP com os substituintes laterais em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

4.1.5 Estudos de adsorção

Visando determinar as posições relativas mais prováveis entre os COFs e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades da TBQP-COF, estudos de adsorção foram conduzidos envolvendo diferentes espécies. Dispondo-se facilitar a discussão dos resultados obtidos, a presente seção foi dividida em subseções associadas aos diferentes modelos da TBQP-COF: 2D-CAP, 2D-CAP/CN, 2D-CAP/NH₂ (derivados mais promissores) e 1D-CAP (estrutura simplificada).

Primeiramente, estudou-se os analitos posicionados no centro do poro da 2D-CAP (2D-CAP-H). Em seguida, os analitos foram posicionados sobre a aresta e o vértice da 2D-CAP na região de maiores valores de f^+ e f^- (Figura 19), respectivamente, visando determinar as disposições mais prováveis, bem como os efeitos induzidos nas propriedades da COF. Em sequência, estudou-se os analitos posicionados sobre a aresta interna (próximo ao poro da COF) e externa, respectivamente, visando determinar as disposições mais prováveis entre as duas COFs com os substituintes mais promissores (2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂) e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades e verificar se há efeitos induzidos pelo poro da COF. Por fim, foram realizados estudos visando determinar as disposições mais prováveis entre a 1D-CAP e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades da COF. Todos os cálculos “*single point*” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p) em meio éter dibutílico.

4.1.5.1 Estudo de adsorção sobre o poro da 2D-CAP

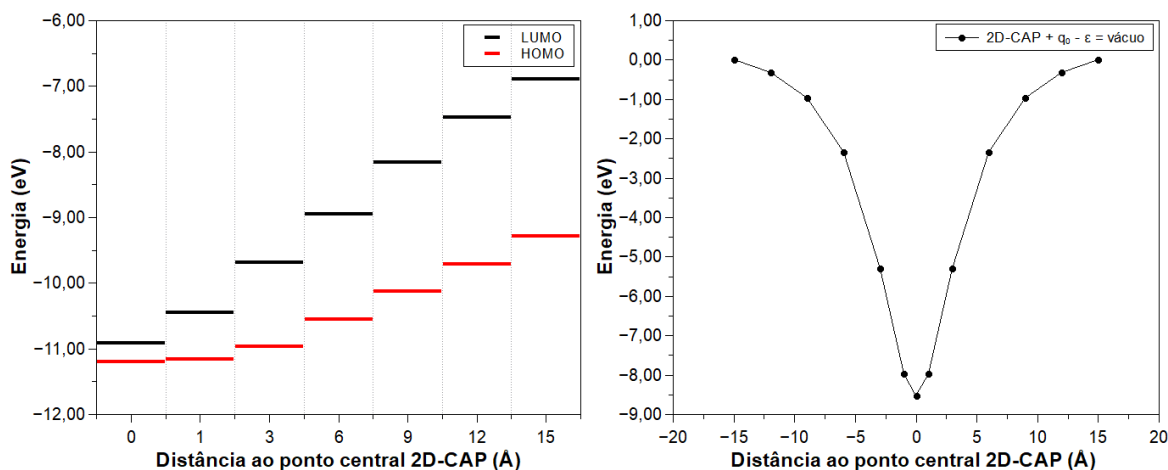
Visando determinar as disposições mais prováveis entre os COFs e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades do TBQP-COF, estudos de adsorção foram conduzidos, envolvendo diferentes espécies sobre a 2D-CAP não modificada. Preliminarmente, foram considerados estudos de adsorção envolvendo uma carga pontual $q_0 = 5,0|e|$ sendo e a unidade de carga elementar (uma carga elementar é aproximadamente $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulombs (C)) no vácuo ($\epsilon_{\text{vacuo}}=1,0$) e em seguida com um solvente orgânico (éter dibutílico: $\epsilon_{\text{éter dibutílico}} = 3,0$) com o intuito de entender como a presença de cargas elétricas nas COFs afeta sua interação com o meio, bem como os efeitos induzidos por estas cargas nas propriedades eletrônicas

dos sistemas. Um sistema com constante dielétrica de ~ 3 foi considerado visando simular a presença de um meio orgânico típico. Além disso, ao estudar a adsorção de COFs com carga pontual é possível determinar como as interações eletrostáticas entre as cargas das moléculas afetam a adsorção e a estabilidade do composto.

Em seguida, o mesmo estudo foi conduzido, porém, ao invés da carga pontual, foram utilizados três gases, Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , todos considerando o éter dibutílico como solvente. A escolha destes gases foi baseada no alinhamento relativo entre os níveis de fronteira destas moléculas e dos blocos constituintes da TBQP-COF (vide Apêndice E). Após a otimização do TBQP-COF, os sistemas foram avaliados via cálculos “single point” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas COFs pela presença da carga pontual e dos analitos. Todos os cálculos “single point” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

A Figura 37 apresenta os resultados obtidos com relação a disposição energética dos orbitais de fronteira e a variação da energia total para o sistema 2D-CAP com uma carga pontual q_0 central, em vácuo, considerando diferentes distâncias relativas com o plano da COF. Nota-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro da 2D-CAP há uma redução no valor do “gap” de aproximadamente 2,4 eV para 0,3 eV e uma redução assimétrica dos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} . Nota-se também a presença de uma força atrativa da carga pontual com centro da COF, com uma energia de ligação de cerca de 8,5 eV ($\sim 1,7$ eV/C). Observa-se que depois de 15 Angstrom a carga pontual tende a se desprender da COF.

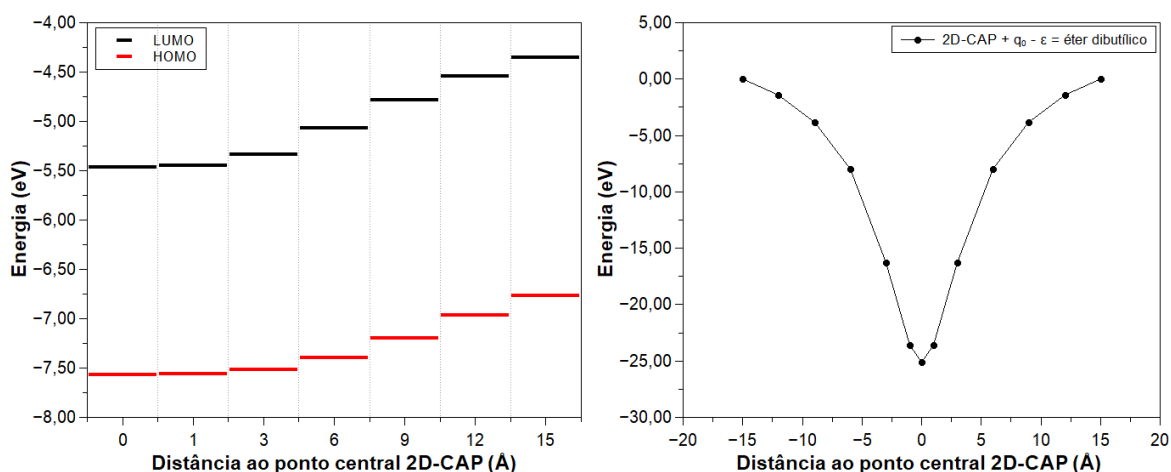
Figura 37. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/vácuo; b) Energia total do sistema 2D-CAP/carga pontual para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 38 apresenta o mesmo sistema da Figura 37 considerando, no entanto, a presença do meio dielétrico éter dibutílico. Novamente, nota-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro do 2D-CAP, há uma redução no valor do “gap” de aproximadamente 0,3 eV e uma redução nos níveis do HOMO e LUMO, contudo agora menos expressivos. Por outro lado, nota-se que a carga fica mais fortemente ligada à COF, logo há, de fato, uma grande probabilidade da mesma ficar retida nesta posição (energia de ligação de 25,00 eV, ou seja, 5 eV/C). Em ~15 Angstrom a carga pontual tende a se desligar da COF.

Figura 38. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/carga pontual para diferentes posições do analito.

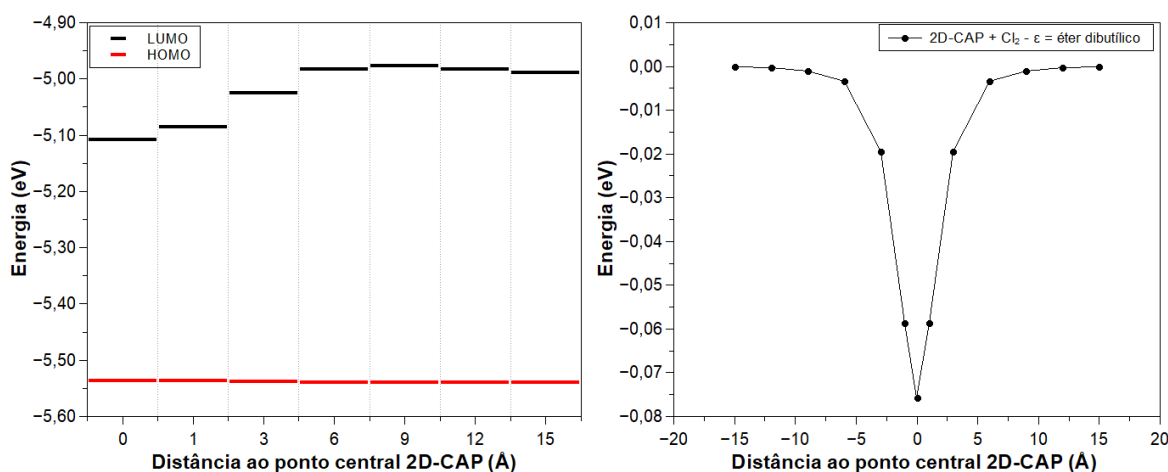


Fonte: Elaboração do autor

Os resultados acima apresentados permitem identificar a tendência das TBQP-COFs em aprisionar cargas positivas, o que pode indicar uma característica desejável destes sistemas para aplicações em baterias e outros sistemas eletrolíticos. Além disso, nota-se que a presença de cargas pontuais pode modular a posição de seus níveis de fronteira, o que pode ter implicações desejáveis em diferentes dispositivos, incluindo sensores químicos. Em adição, a análise comparativa das Figuras 37a e 38a permite identificar a relevância em se conduzir os estudos em solvente, dado o efeito muito amplificado (e possivelmente artificial) observado no vácuo. Em especial, dada esta característica, os estudos de adsorção de gases serão conduzidos apenas na presença do solvente ($\epsilon \sim 3.0$).

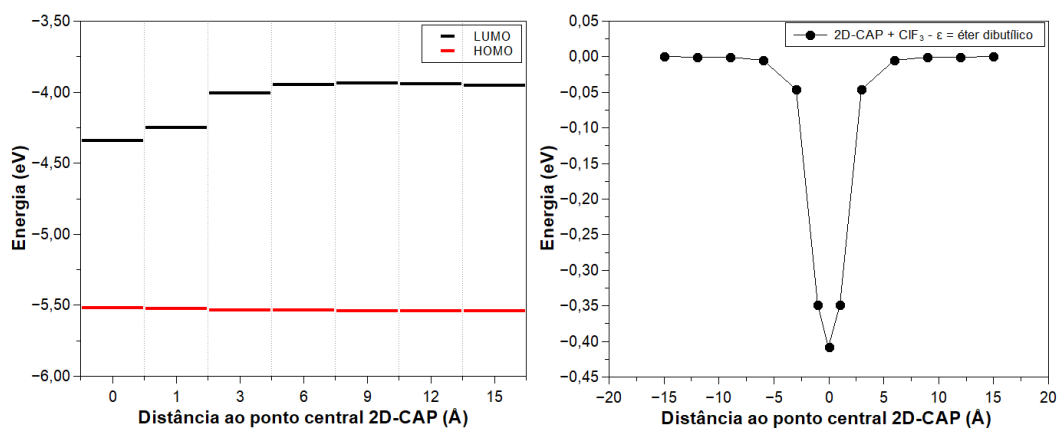
As Figuras 39-41 apresentam os resultados obtidos para a 2D-CAP na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , posicionados, inicialmente, no centro da COF (considerando o meio éter dibutílico). Em todos os casos, nota-se que, conforme o analito se aproxima da COF, há uma alteração significativa do LUMO, resultando numa redução do “gap” do sistema ($\sim 0,1$, $0,4$ e $0,2$ eV, respectivamente para o Cl_2 , ClF_3 e SO_2). Com relação à energia de ligação, nota-se uma forte interação do composto ClF_3 com a COF, com uma energia de ligação de aproximadamente 16 kT_{300} (onde kT_{300} representa a energia térmica à temperatura ambiente, ou seja, $0,025 \text{ eV}$). Uma energia de ligação menos expressiva é observada para os analitos Cl_2 e SO_2 ($\sim 3,2$ e 2 kT_{300} , respectivamente).

Figura 39. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ Cl_2 para diferentes posições do analito.



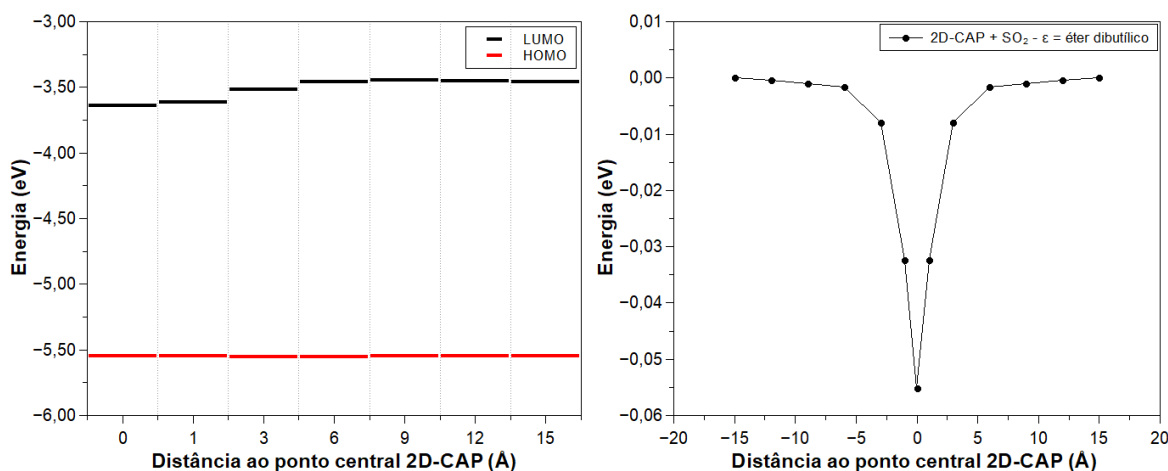
Fonte: Elaboração do autor

Figura 40. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ ClF_3 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 41. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ SO_2 para diferentes posições do analito.



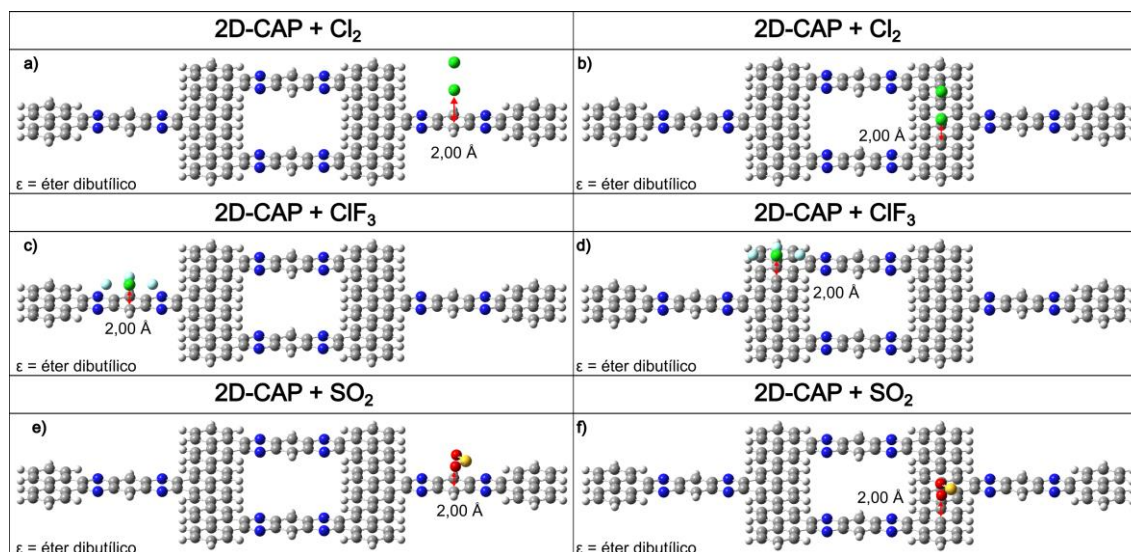
Fonte: Elaboração do autor

Os resultados obtidos evidenciam o potencial da TBQP-COF como sensor do gás tóxico ClF_3 , com alta energia de ligação e alterações mensuráveis do “gap” eletrônico.

4.1.5.2 Estudo de adsorção sobre a aresta e o vértice da 2D-CAP

A Figura 42 ilustra os três gases (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) posicionados sobre a aresta e o vértice da 2D-CAP, todos considerando o meio éter dibutílico como solvente. Cada analito foi posicionado sobre a região de maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos e eletrofílicos (Figura 30). Após a otimização dos blocos constituintes da TBQP-COF os sistemas foram avaliados via cálculos “single point”, realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Figura 42. Representação dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 sobre a aresta e vértice, respectivamente, da 2D-CAP a 2,0 Å de distância da COF em éter-dibutílico.

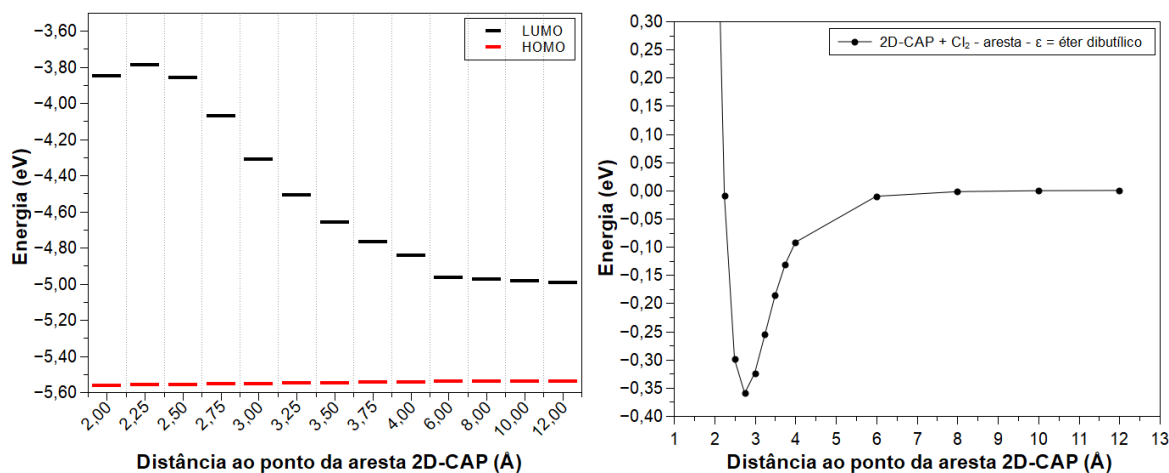


Fonte: Elaboração do autor

As Figuras 43-48 apresentam os resultados obtidos para a 2D-CAP na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , posicionados, inicialmente sobre o átomo de carbono (2,0 Å) localizado na aresta lateral e sobre o átomo de carbono (2,0 Å) localizado no vértice (Figura 42) da 2D-CAP, respectivamente. Foram consideradas as distâncias: 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 12 Å.

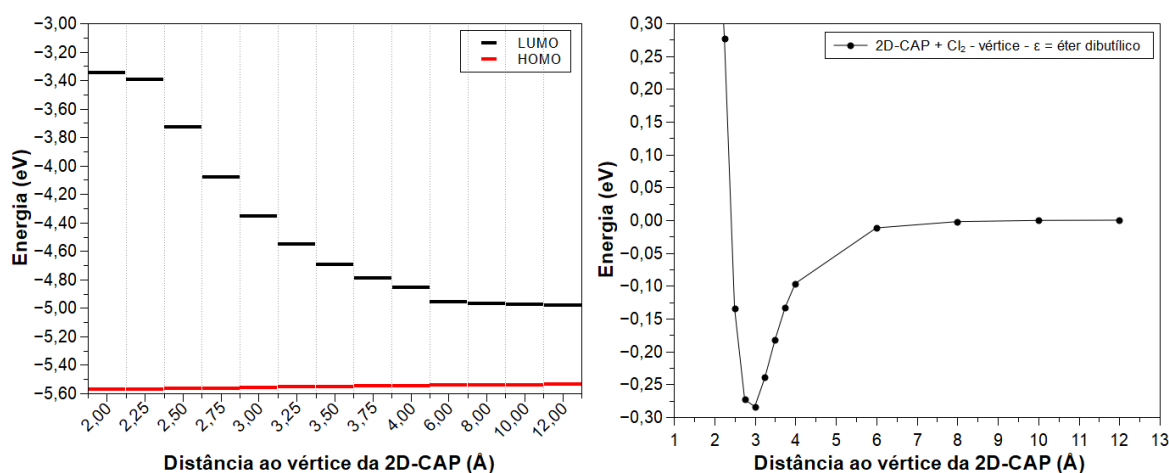
Nota-se que, conforme o analito Cl_2 se aproxima da aresta e do vértice da 2D-CAP, há uma alteração significativa do LUMO, resultando em um aumento do "gap" do sistema (~1,16 e 1,65 eV, respectivamente). Com relação à energia de ligação, observa-se uma forte adsorção do composto Cl_2 com a aresta (2,75 Å) e com o vértice (3,0 Å), respectivamente, da 2D-CAP, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,36 e -0,28 eV (~14,4 e 11,2 kT₃₀₀, respectivamente). Nota-se que após 8,0 Å o composto tende a se desprender da COF.

Figura 43. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ Cl_2 para diferentes posições do analito a)



Fonte: Elaboração do autor

Figura 44. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ Cl_2 para diferentes posições do analito a)

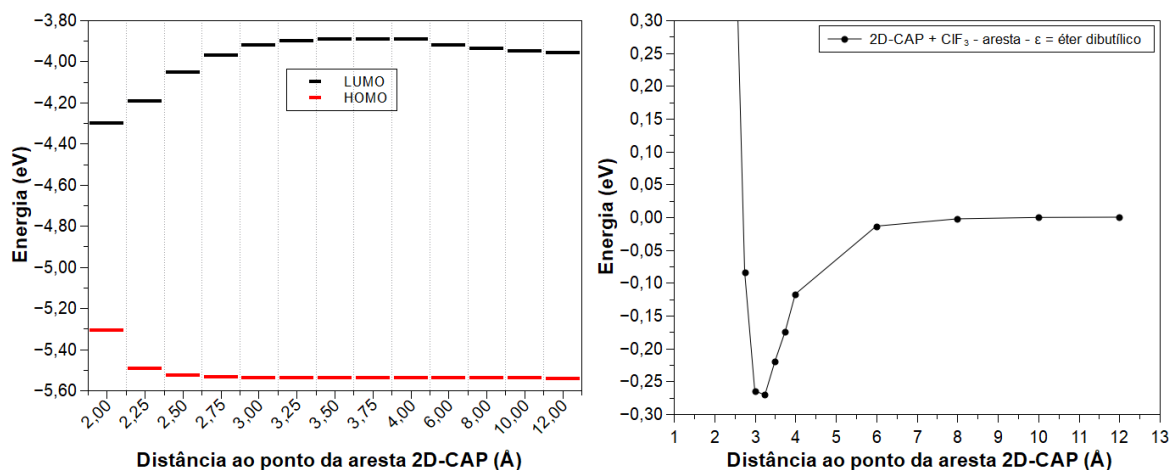


Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 45, nota-se que, conforme o ClF_3 se aproxima da aresta da 2D-CAP, há uma alteração significativa em E_{HOMO} e E_{LUMO} , resultando em uma redução do “gap” do sistema ($\sim 1,59$ eV para $1,01$ eV). Com relação à energia de ligação, nota-se uma forte adsorção do ClF_3 com a aresta da 2D-CAP em $3,25$ Å, com uma energia de ligação de aproximadamente $-0,27$ eV ($\sim 10,8kT_{300}$). Na Figura 46, nota-se que, conforme o analito ClF_3 se aproxima do vértice da 2D-CAP, há uma alteração significativa do LUMO, resultando num leve aumento do “gap” do sistema ($\sim 1,59$ eV para $1,91$ eV). Com relação à energia de ligação, nota-se uma forte

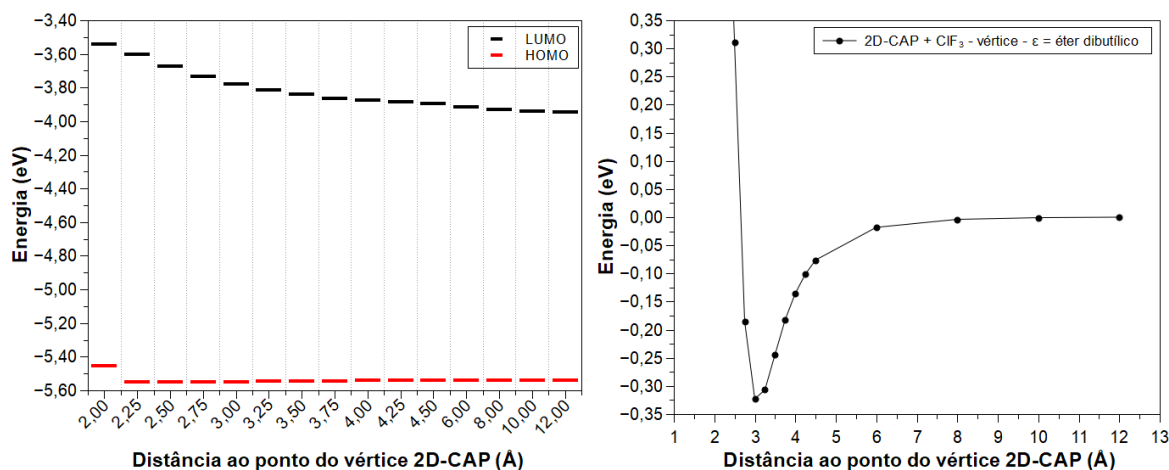
interação do composto ClF_3 com a 2D-CAP, com uma energia de ligação de aproximadamente $-0,32 \text{ eV}$ ($\sim 12,8 \text{ kT}_{300}$), em $3,0 \text{ \AA}$.

Figura 45. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ ClF_3 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

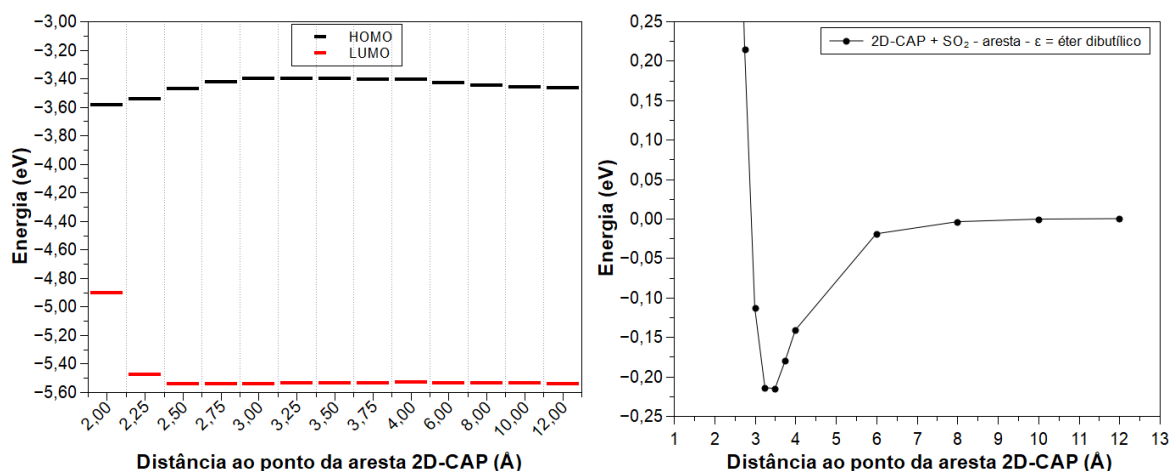
Figura 46. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ ClF_3 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

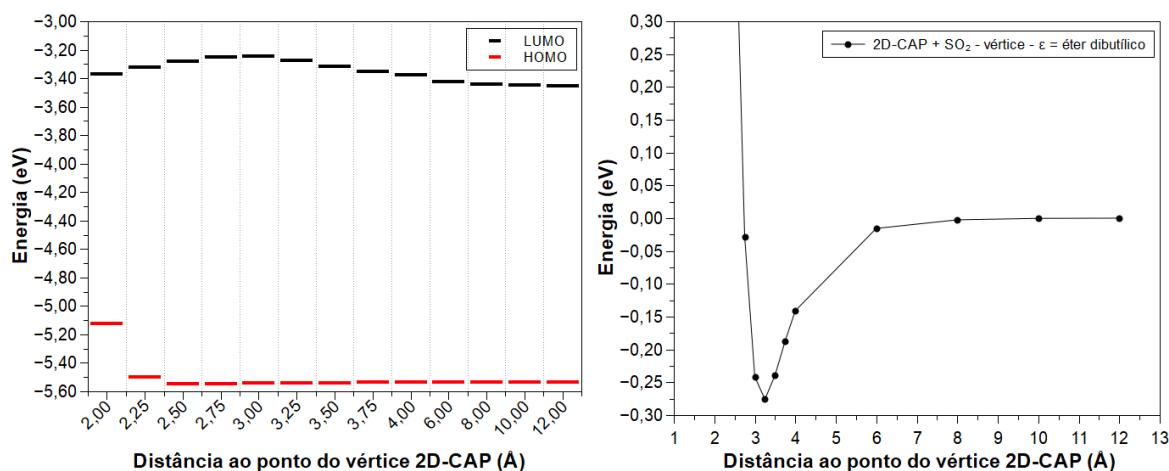
A partir das Figuras 47-48, nota-se que, conforme o analito SO_2 se aproxima da COF, há uma alteração significativa do HOMO e LUMO, resultando em uma redução do “gap” do sistema ($\sim 0,75$ e $0,31 \text{ eV}$, respectivamente). Observa-se também, uma forte adsorção do composto SO_2 com a 2D-CAP, com uma energia de ligação de aproximadamente $-0,22$ e $-0,28 \text{ eV}$ ($\sim 8,8$ e $11,2 \text{ kT}_{300}$, respectivamente).

Figura 47. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ SO_2 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 48. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ SO_2 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

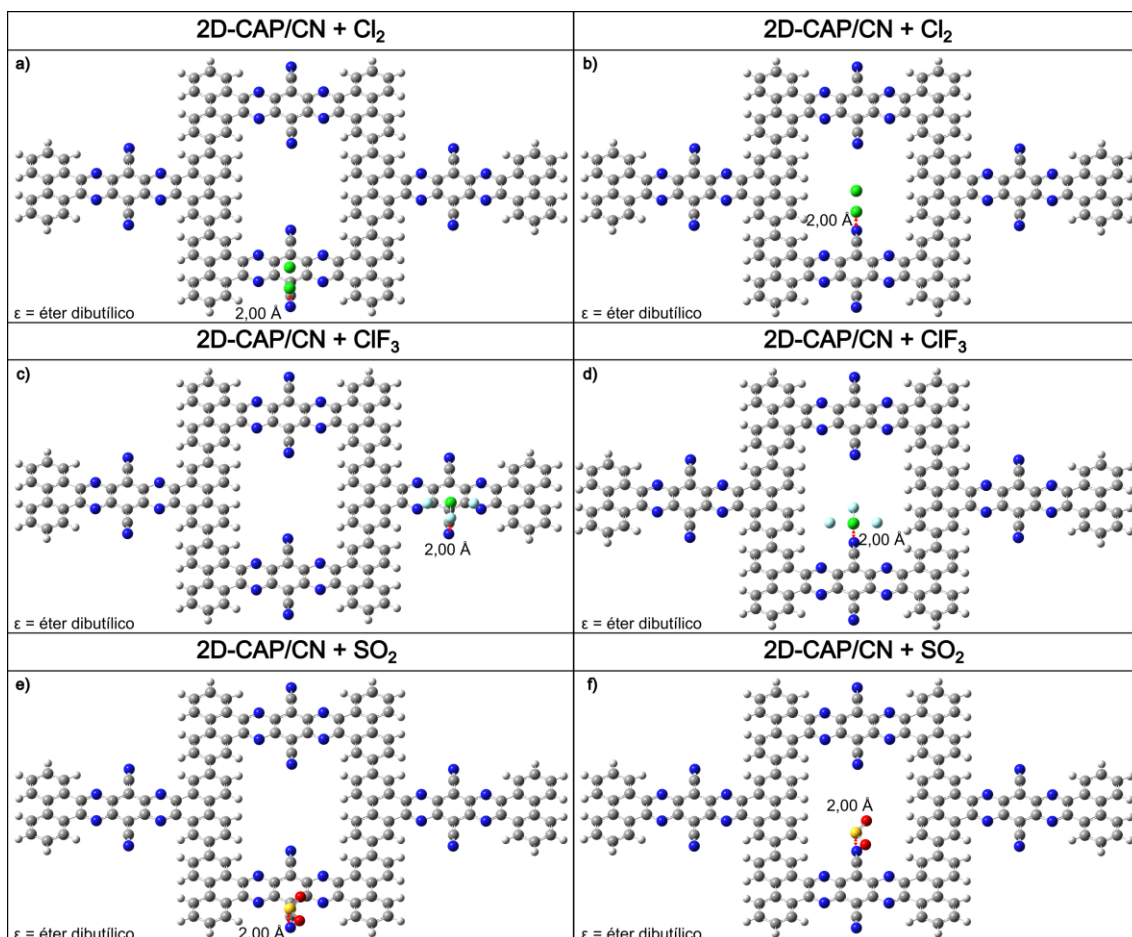
De modo geral, os resultados apresentados da 2D-CAP, permitem identificar a tendência do material em adsorver fortemente os analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 que também pode indicar uma característica desejável destes sistemas para aplicações como sensor de gás. Além disso, constata-se que, a presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 (localizado sobre o vértice) e SO_2 pode modular a energia dos níveis de fronteira deste composto, o que pode ter implicações desejáveis em diferentes dispositivos, incluindo sensores químicos. Em adição, a análise comparativa entre os analitos posicionados sobre a aresta e o vértice, respectivamente, da 2D-CAP, identifica-se que a adsorção

é semelhante em todos os casos, sendo mais intensa nos vértices para os gases ClF_3 e SO_2 e na aresta para o Cl_2 .

4.1.5.3 Estudo de adsorção sobre a aresta interna e externamente ao poro da 2D-CAP/CN

A Figura 49 ilustra os analitos posicionados sobre a aresta na parte interna e externa do poro, da 2D-CAP/CN utilizando três gases (Cl_2 , ClF_3 e SO_2). Em todos os casos foi considerado o meio éter dibutílico como solvente.

Figura 49. Representação dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 sobre a aresta interna e externa, respectivamente da 2D-CAP/CN a 2,0 Å de distância da COF em meio éter-dibutílico.



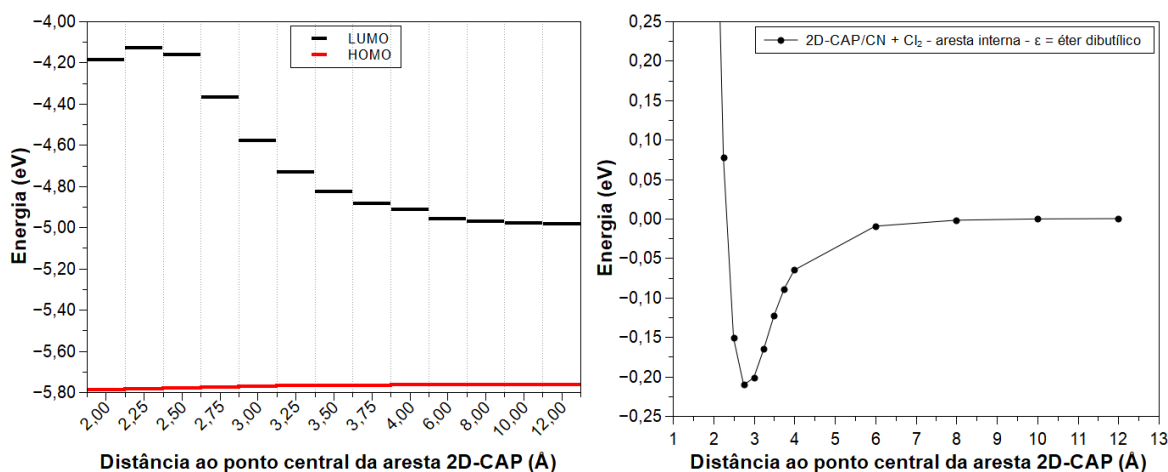
Fonte: Elaboração do autor

As Figuras 50-55 apresentam os resultados obtidos para a 2D-CAP/CN na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , posicionados, inicialmente sobre o átomo de

nitrogênio (2,0 Å) localizado na aresta interna e externa (Figura 49), respectivamente, ao poro da 2D-CAP/CN. Foram consideradas as distâncias: 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 12 Å.

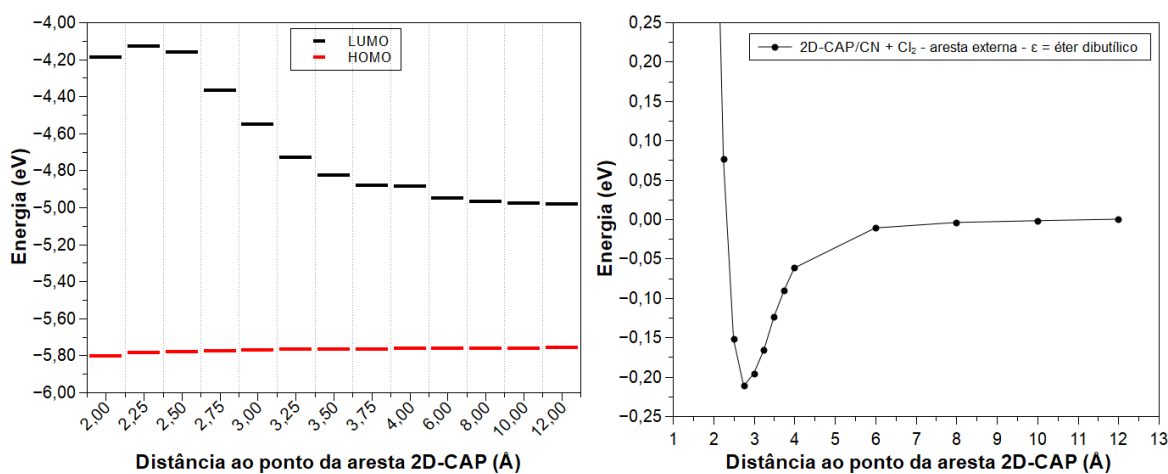
Nota-se que, a presença do composto Cl_2 promove um aumento no valor do “gap” da 2D-CAP/CN de aproximadamente de 0,78 eV para 1,60 eV e 0,77 eV para 1,61 eV e um aumento dos valores de E_{LUMO} . Nota-se uma forte interação deste composto com o átomo de nitrogênio da COF, localizado na aresta interna e externa, respectivamente, a uma distância de aproximadamente 2,75 Å com uma energia de ligação de cerca de -0,21 eV e -0,22 eV ($\sim 8,4$ e $8,8 \text{ kT}_{300}$) respectivamente.

Figura 50. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/CN éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/CN Cl_2 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

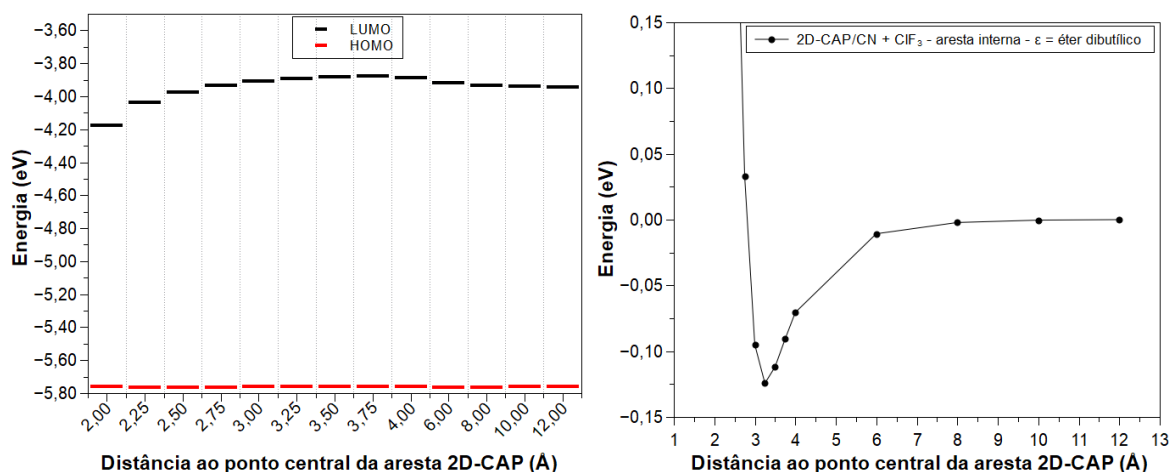
Figura 51. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/CN éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/CN Cl_2 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

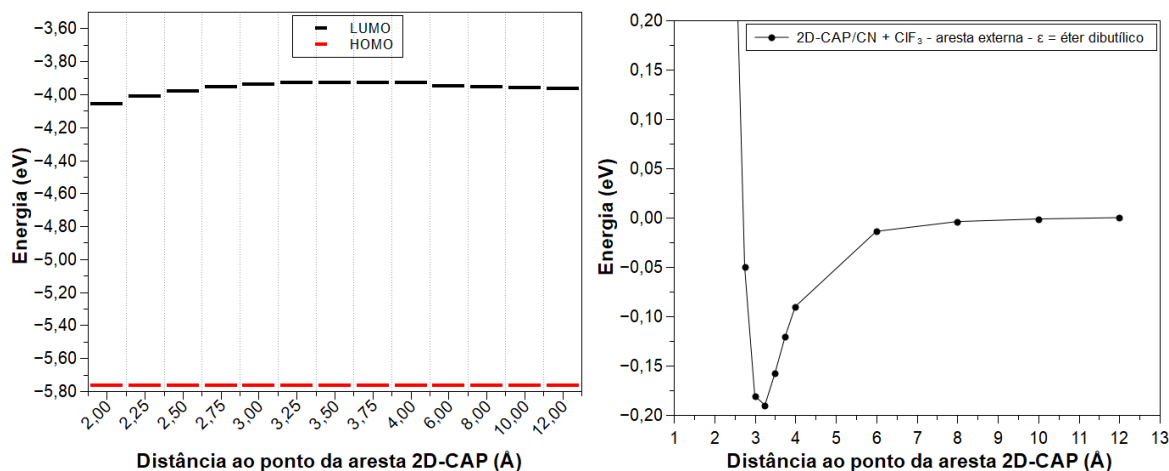
As Figuras 52-53 apresentam os resultados obtidos nos orbitais de fronteira e a variação da energia total para o sistema 2D-CAP/CN com o composto ClF_3 . Novamente, nota-se que, conforme o composto ClF_3 se aproxima da aresta da 2D-CAP/CN (Figuras 52-53) há uma redução no valor do “gap” de aproximadamente de 1,81 eV para 1,58 eV e 1,80 eV para 1,71 eV, respectivamente, e uma redução dos valores de E_{LUMO} . Nota-se também uma forte interação do ClF_3 com o átomo de nitrogênio da COF, localizado na aresta interna e externa, respectivamente, a uma distância de aproximadamente 3,25 Å para ambos os casos, com uma energia de ligação de cerca de -0,12 eV e -0,19 eV (~4,8 e 7,6 kT₃₀₀, respectivamente).

Figura 52. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/CN éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/CN ClF_3 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte interna).



Fonte: Elaboração do autor

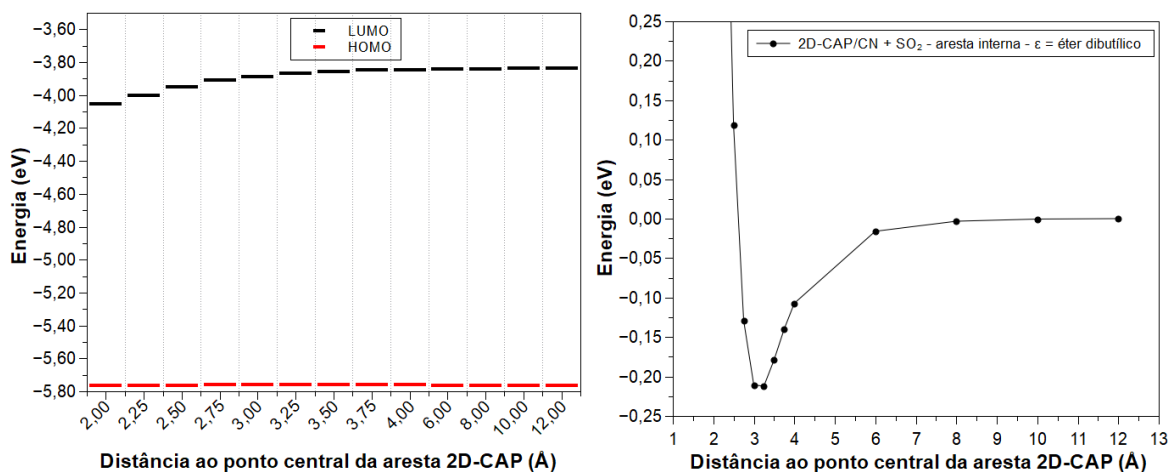
Figura 53. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/CN éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/CN ClF_3 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte externa).



Fonte: Elaboração do autor

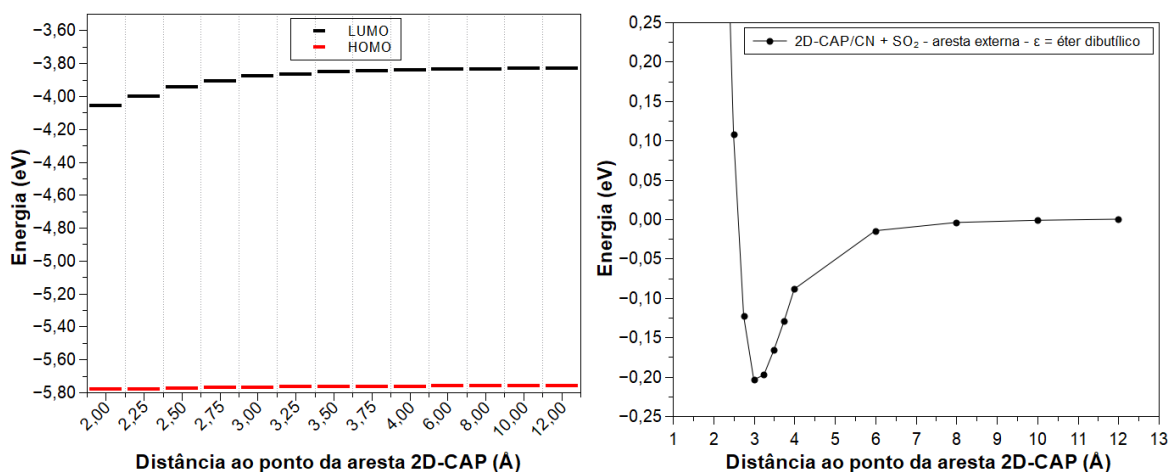
As Figuras 54-55 apresentam os resultados obtidos para o sistema 2D-CAP/CN com o composto SO_2 . De forma similar aos casos anteriores, nota-se uma redução no valor do “gap” (de aproximadamente de 1,93 eV para 1,71 eV e 1,93 eV para 1,72 eV, respectivamente) e uma redução dos valores de E_{LUMO} . Com relação à energia de ligação, nota-se também uma forte interação, a uma distância de aproximadamente 3,25 e 3,00 Å, com uma energia de ligação de cerca de -0,21 eV e -0,20 eV, respectivamente ($\sim 8,4$ e 8 kT_{300}).

Figura 54. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/CN éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/CN SO_2 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte interna).



Fonte: Elaboração do autor

Figura 55. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/CN éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/CN SO_2 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte externa).



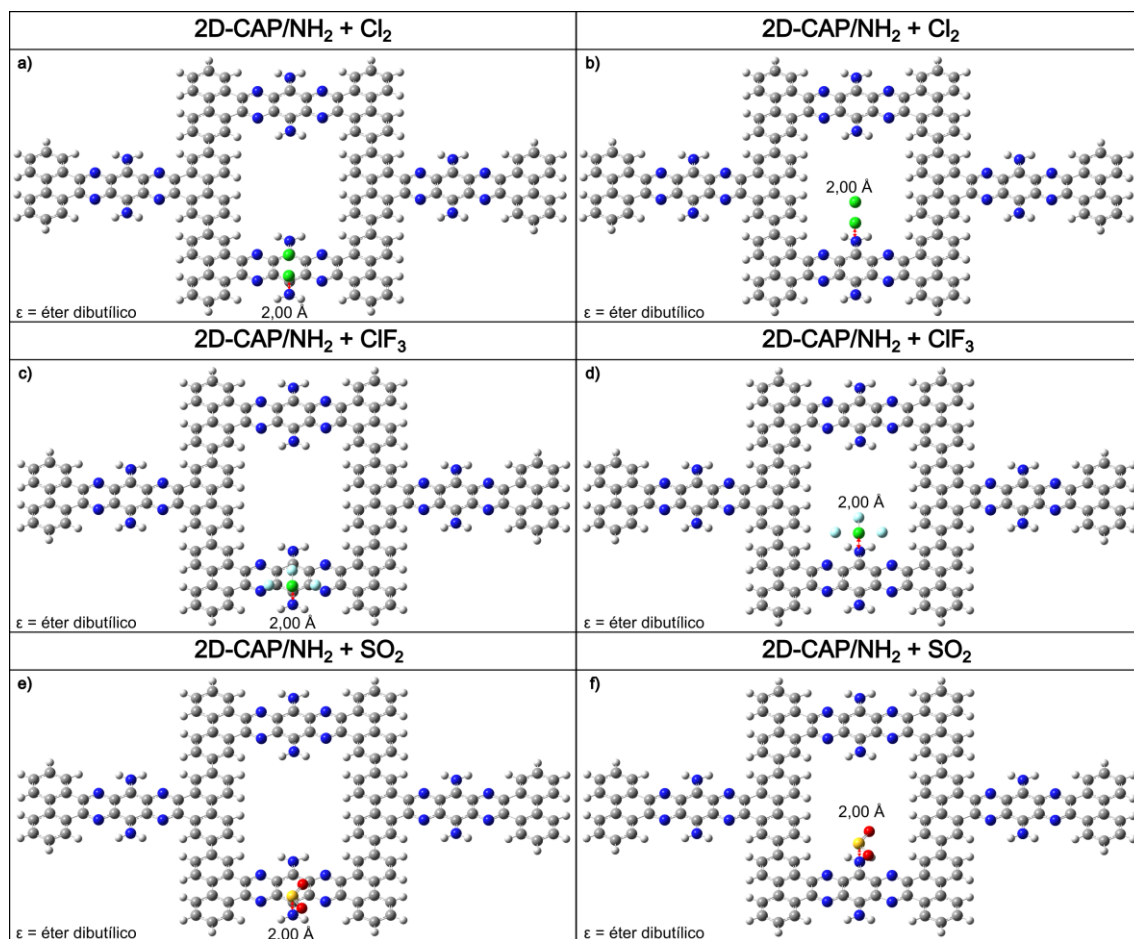
Fonte: Elaboração do autor

De modo geral, os resultados relativos à 2D-CAP/CN evidenciam a tendência desta COF em adsorver fortemente os analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , contudo a energia de interação mostra-se levemente inferior (mas ainda da mesma ordem) que a observada para os sistemas 2D-CAP (não modificado). Constatou-se também que a presença do Cl_2 pode modular a posição de seus níveis de fronteira mais intensamente do que o ClF_3 e o SO_2 , o que sugere a sua potencialidade na detecção deste composto. Em adição, a análise comparativa entre o analito posicionado sobre a aresta interna (próximo ao poro da COF 2D-CAP/CN) e o analito posicionado sobre a parte externa ao poro da COF, evidencia uma adsorção semelhante em todos os casos para os três analitos, sugerindo a plausibilidade do uso de estruturas reduzidas no estudo de COFs, com pouca influência da presença do poro nos sistemas.

4.1.5.4 Estudo de adsorção sobre a aresta interna e externa da 2D-CAP/ NH_2

A Figura 56 ilustra a COF 2D-CAP/ NH_2 com os analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) posicionados sobre a porção interna e externa da aresta. Após a otimização dos blocos constituintes da TBQP-COF com o substituinte ($\text{R}=\text{NH}_2$) os sistemas foram avaliados via cálculos “*single point*”. Cada analito foi posicionado sobre a região de maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos (Figura 30) dado o alto valor de E_{HOMO} deste derivado. Todos os cálculos “*single point*” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Figura 56. Representação dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 sobre a aresta e vértice, respectivamente, da 2D-CAP/ NH_2 a 2,0 Å de distância da COF em éter-dibutílico.

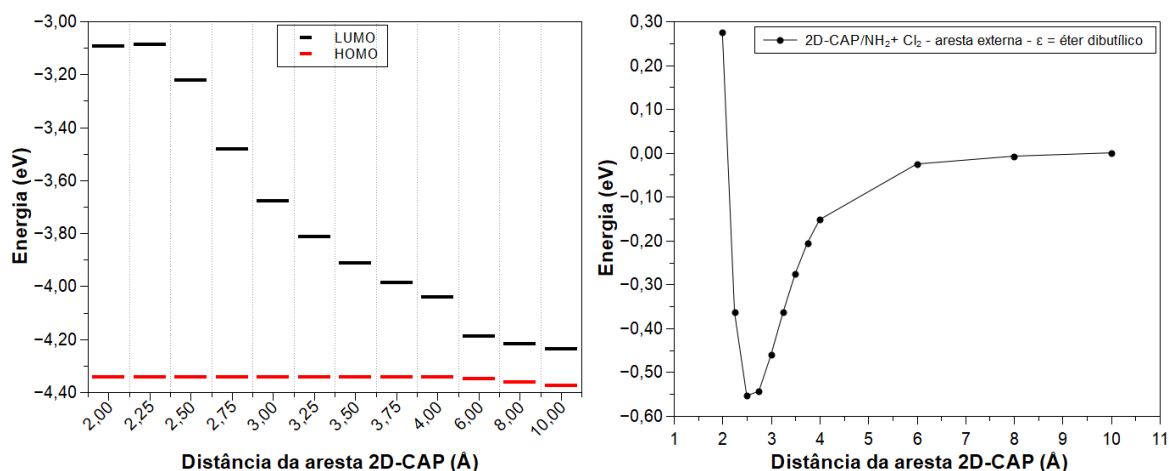


Fonte: Elaboração do autor

As Figuras 57-62 apresentam os resultados obtidos para a 2D-CAP/ NH_2 na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 . Os analitos foram posicionados inicialmente sobre os átomos de nitrogênio (2,0 Å) localizados na aresta interna e externa (Figura 56). Foram consideradas as distâncias: 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 12 Å.

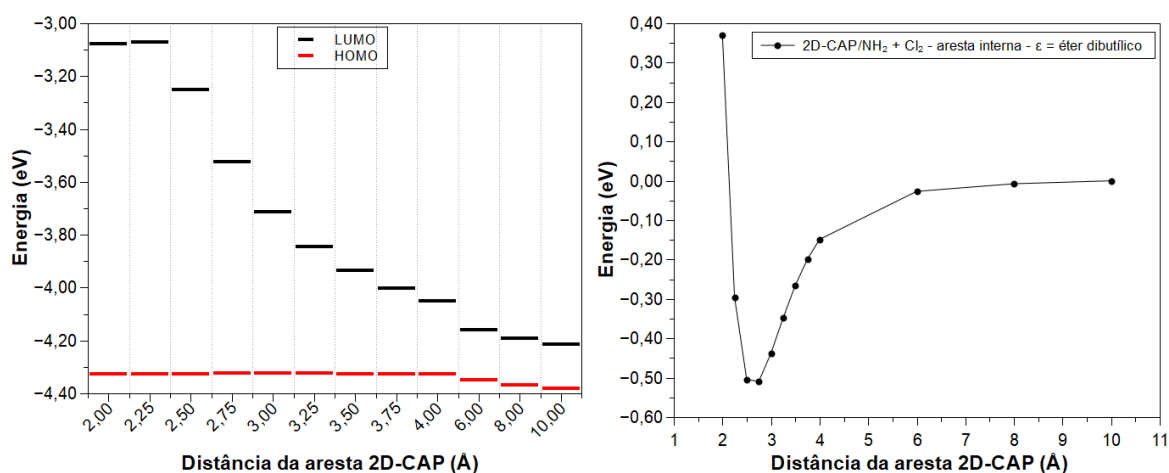
As Figuras 57-58 apresentam os resultados obtidos para o sistema 2D-CAP/ NH_2 com o composto Cl_2 localizado na aresta externa e interna. Nota-se que, conforme o composto Cl_2 se aproxima da aresta da 2D-CAP/ NH_2 há um aumento no valor do “gap” (de aproximadamente de 0,14 eV para 1,24 eV e 0,16 eV para 1,25 eV, respectivamente) e um aumento dos valores de E_{LUMO} . Com relação à energia de ligação, nota-se uma forte interação do composto Cl_2 com o átomo de nitrogênio da COF a uma distância de 2,5 e 2,75 Å, com uma energia de ligação de cerca de -0,55 eV e -0,51 eV, respectivamente, (~ 22 e $20,4 \text{ kT}_{300}$).

Figura 57. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2 éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ NH_2 Cl_2 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte interna).



Fonte: Elaboração do autor

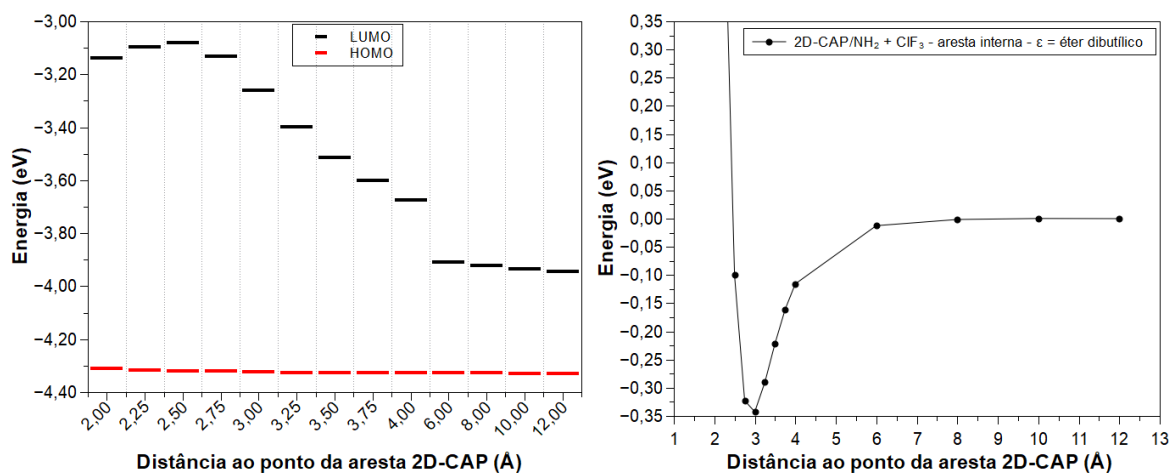
Figura 58. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2 éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ NH_2 Cl_2 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte externa).



Fonte: Elaboração do autor

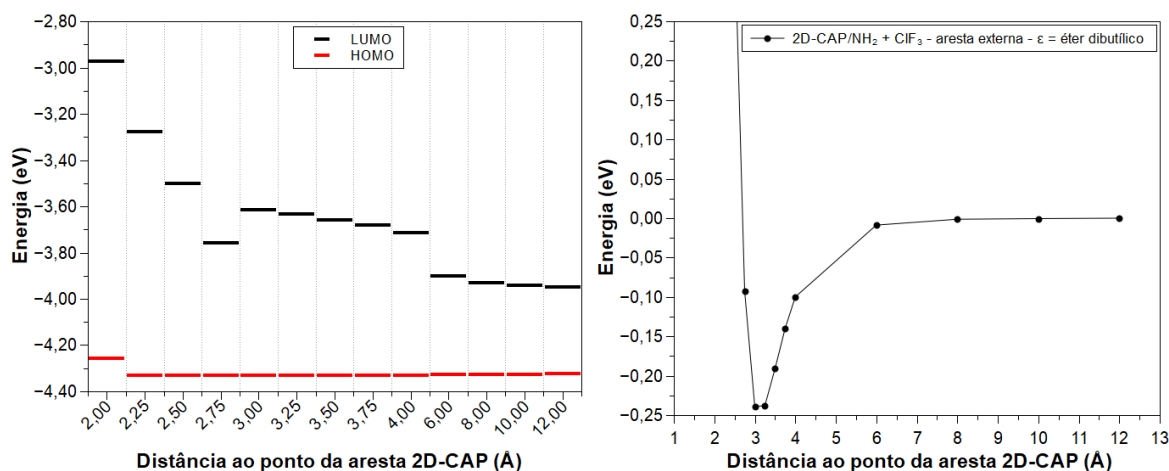
As Figuras 59-60 apresentam os resultados obtidos para o sistema 2D-CAP/ NH_2 com o composto ClF_3 . Nota-se um aumento no valor do “gap” (de aproximadamente de 0,39 eV para 1,17 eV e 0,37 eV para 1,29 eV, respectivamente) e um aumento dos valores de E_{LUMO} . O ponto de mínimo de energia é obtido a uma distância de aproximadamente 3,00 Å em ambos os casos, com uma energia de ligação de cerca de -0,34 eV e -0,24 eV, respectivamente, ($\sim 13,6$ e $9,6$ kT₃₀₀, respectivamente).

Figura 59. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2 éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ NH_2 ClF_3 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte interna).



Fonte: Elaboração do autor

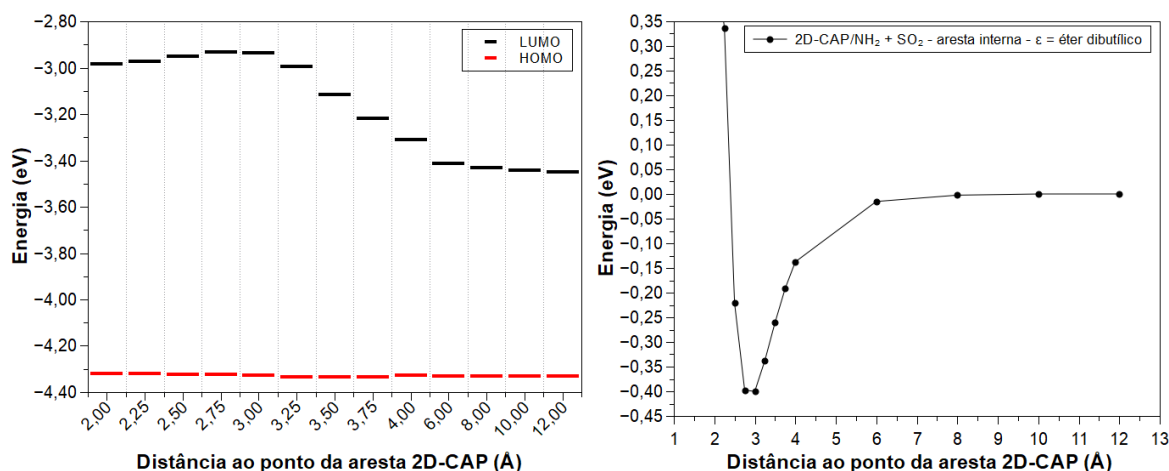
Figura 60. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2 éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ NH_2 ClF_3 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte externa).



Fonte: Elaboração do autor

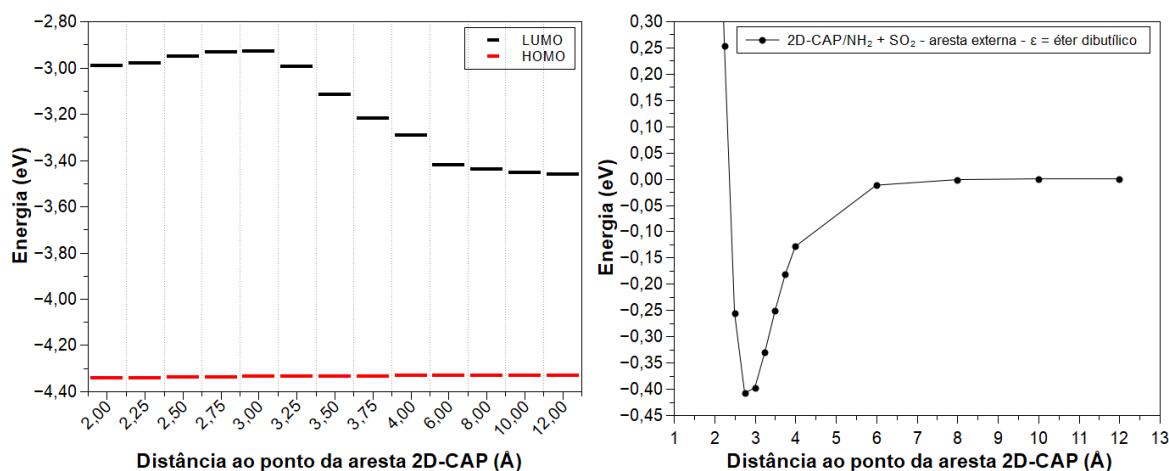
As Figuras 61-62 apresentam os resultados obtidos para o sistema 2D-CAP/ NH_2 com o composto SO_2 . Observa-se um aumento no valor do “gap” (de aproximadamente 0,87 eV para 1,33 eV e 0,87 eV para 1,35 eV, respectivamente) novamente associado a um aumento dos valores de E_{LUMO} . A distância associada aos mínimos de energia situa-se em aproximadamente 3,00 e 2,75 Å com uma energia de ligação de cerca de -0,40 e -0,41 eV, respectivamente, (~ 16 e $16,4$ kT₃₀₀).

Figura 61. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2 éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ NH_2 SO_2 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte interna).



Fonte: Elaboração do autor

Figura 62. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 2D-CAP/ NH_2 éter dibutílico; b) Energia total do sistema 2D-CAP/ NH_2 SO_2 para diferentes posições do analito (adsorção sobre a parte externa).



Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, os resultados obtidos evidenciam o potencial da 2D-CAP/ NH_2 como sensor dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , com energias de ligação superiores às observadas para a COF não modificada, sugerindo maior capacidade de interação com os analitos. Além disso, constata-se que a presença desses analitos pode modular a posição dos níveis de fronteira da COF, o que pode ter implicações desejáveis na detecção destes analitos via técnicas espectroscópicas e medidas elétricas. Em adição, similarmente à 2D-CAP-CN, a análise comparativa entre os resultados associados ao analito posicionado sobre a aresta interna (próximo ao poro

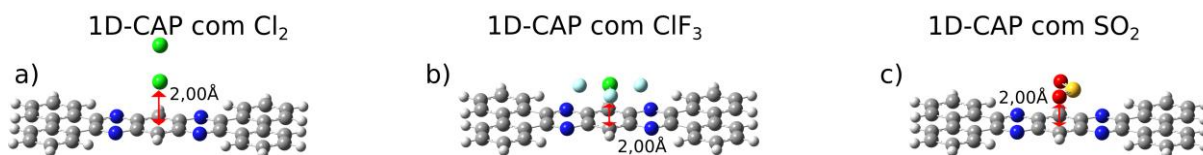
da COF 2D-CAP/NH₂) e o analito posicionado sobre a aresta externa da COF evidencia diferenças pouco significativas.

Por fim, por meio da análise comparativa entre a 2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂, observa-se que a adsorção é mais intensa na 2D-CAP/NH₂ seguida da 2D-CAP, com resultados menos promissores para a 2D-CAP/CN.

4.1.5.5 Estudo de adsorção sobre a aresta 1D-CAP

Dados os resultados anteriores que sugeriram a influência pouco significativa da presença dos poros nos estudos de adsorção. Análises foram também conduzidas para o sistema simplificado 1D-CAP, o qual define apenas uma aresta da COF, considerando os três gases (Cl₂, ClF₃ e SO₂), todos considerando o éter dibutílico como solvente (Figura 63). Cada analito foi posicionado sobre a região de maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos (associados as arestas, Figura 25). Todos os cálculos “single point” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Figura 63. Representação dos gases Cl₂, ClF₃ e SO₂ sobre a aresta 1D-CAP a 2,0 Å de distância do átomo de carbono localizado no centro da aresta em éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

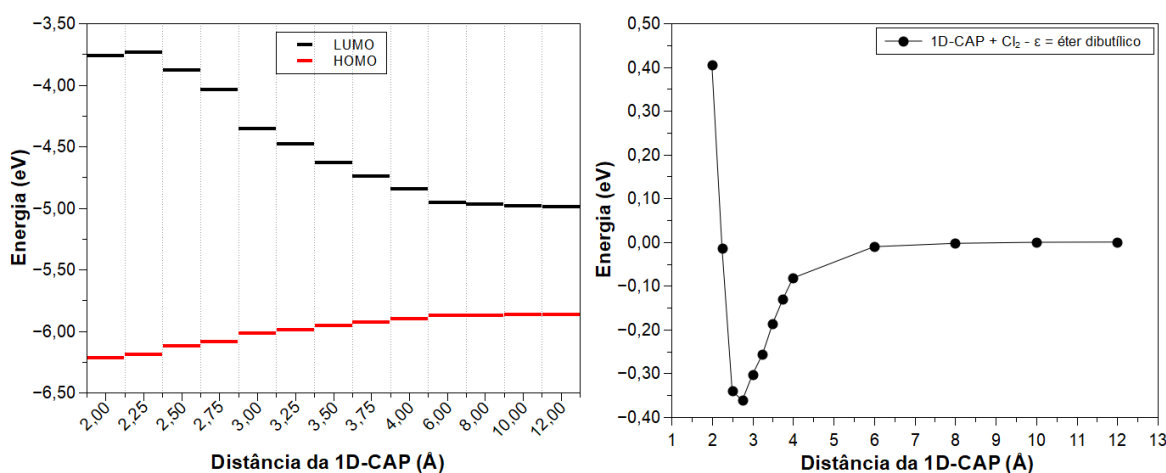
As Figuras 64-66 apresentam os resultados obtidos para a 1D-CAP na presença dos o analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂, posicionados inicialmente sobre o átomo de carbono (2,0 Å) localizado no centro da 1D-CAP (considerando o meio éter dibutílico). Foram consideradas as distâncias: 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 12 Å.

A partir da Figura 64, observa-se um aumento do “gap” eletrônico do sistema (~0,87 eV para 2,46) conforme o analito se aproxima da 1D-CAP, com alterações significativas do HOMO e LUMO. Nota-se uma energia de ligação de cerca de -0,36 eV (~14,4 kT₃₀₀) em aproximadamente 2,75 Å para o Cl₂.

Para o gás ClF_3 (Figura 65), constata-se um aumento significativo do LUMO resultando num aumento do "gap" do sistema ($\sim 1,91$ para $2,69$ eV). Nota-se uma energia de ligação de cerca de $-0,39$ eV ($\sim 15,6$ kT_{300}) em aproximadamente $3,00$ Å.

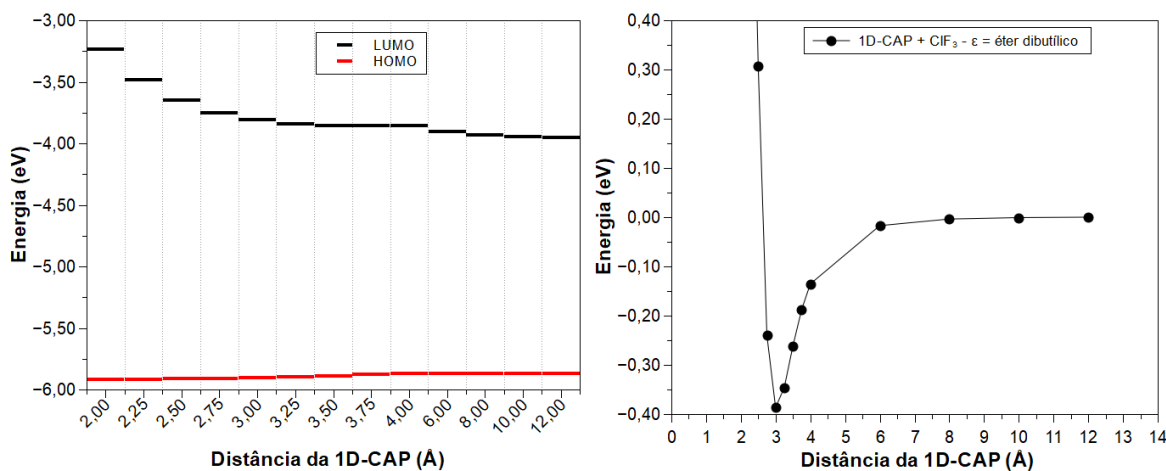
Por fim, para o analito SO_2 (Figura 66), nota-se uma alteração significativa do HOMO, resultando numa redução do "gap" do sistema ($\sim 2,40$ para $1,66$ eV). Uma energia de ligação de aproximadamente $-0,22$ eV ($\sim 8,8$ kT_{300}) é obtida em aproximadamente $3,25$ Å.

Figura 64. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema 1D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 1D-CAP/ Cl_2 para diferentes posições do analito.



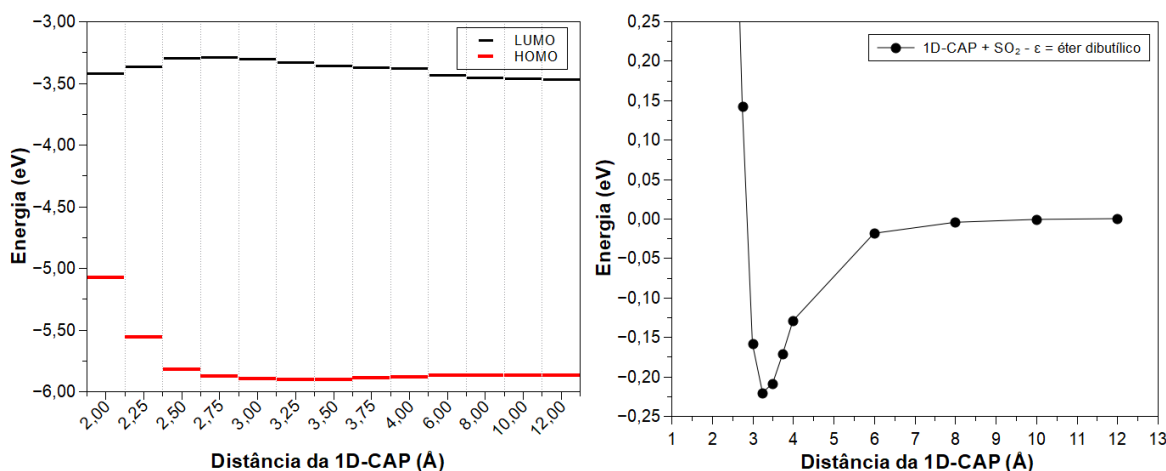
Fonte: Elaboração do autor

Figura 65. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema 1D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 1D-CAP/ ClF_3 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 66. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema 1D-CAP/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema 1D-CAP/ SO_2 para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

De modo geral, os resultados da 1D-CAP permitem identificar a tendência da 1D-CAP em adsorver os três analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 . Nota-se que a presença Cl_2 pode modular a posição de ambos os seus níveis de fronteira mais intensamente do que o ClF_3 e o SO_2 . Note que a alteração do HOMO não é evidente nos sistemas mais estendidos, sugerindo tratar-se de um fenômeno associado à ausência do vértice nas estruturas (o qual domina o HOMO do sistema).

Além disso, também é interessante mencionar que a energia de ligação dos gases tóxicos Cl_2 e SO_2 sobre a 1D-CAP é semelhante a energia de ligação sobre a aresta da 2D-CAP sendo aproximadamente -0,36 e -0,22 eV, respectivamente ($\sim 14,4$ e $8,8$ kJ mol^{-1} , respectivamente), entretanto, para o gás tóxico ClF_3 isso não ocorre. A energia de ligação do ClF_3 sobre a 1D-CAP é mais intensa do que sobre a aresta da 2D-CAP e isso é devido ao diferente posicionamento do gás ClF_3 sobre a 1D-CAP e sobre a aresta da 2D-CAP. A energia de adsorção do ClF_3 sobre a 1D-CAP é de aproximadamente -0,39 eV ($\sim 15,6$ kJ mol^{-1}), enquanto, que sobre a aresta da 2D-CAP é aproximadamente -0,27 eV ($\sim 10,8$ kJ mol^{-1}). No caso da adsorção do ClF_3 sobre a 1D-CAP (Figura 63) o átomo de F do gás ClF_3 está posicionado sobre o átomo de carbono (2,00 Å) da 1D-CAP, porém, para a adsorção do ClF_3 sobre a aresta da 2D-CAP (Figura 42) o átomo de Cl do gás ClF_3 está posicionado sobre o átomo de carbono (2,00 Å) da aresta da 2D-CAP, isso mostra que o átomo de flúor tem maior afinidade com a COF do que o átomo o cloro. Note que as tendências observadas para estruturas menores são mantidas nas estruturas mais estendidas, sugerindo que

dados de adsorção destes sistemas podem ser estimados com base em nas menores estruturas associadas a 1D-CAP e 2D-CAP. O mesmo procedimento poderia ter sido feito para as COFs derivadas da TBQP-COF, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂.

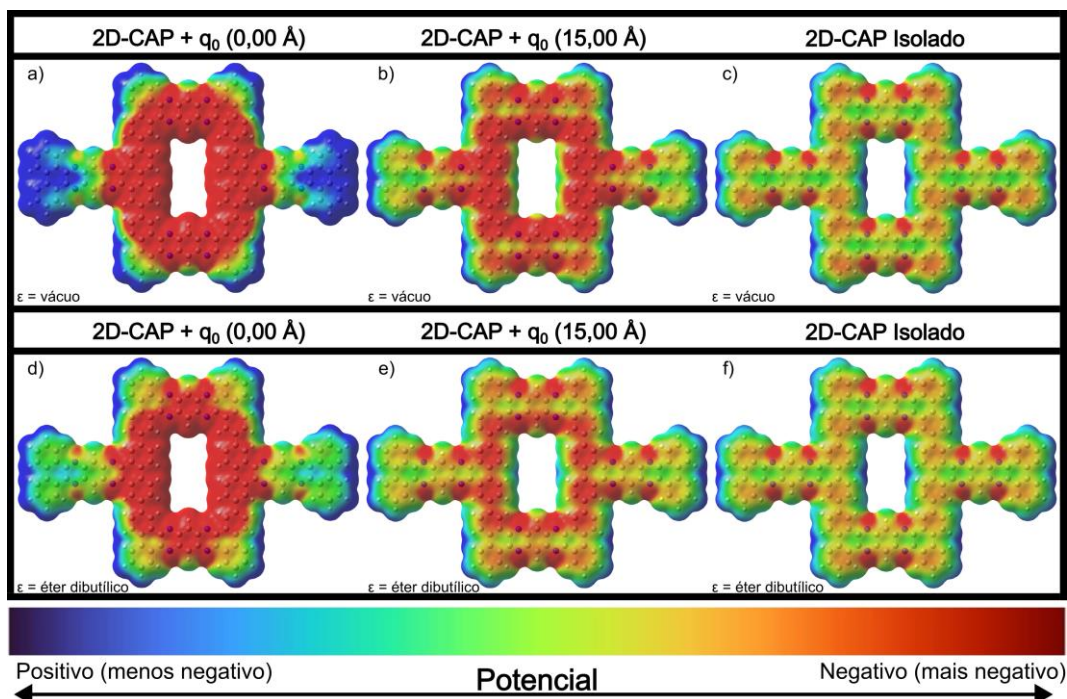
4.1.6 Estudo do Potencial Eletrostático da 2D-CAP

Nesta seção são apresentados os resultados da análise do potencial eletrostático das estruturas reduzidas da TBQP-COF. A fim de avaliar características associadas à interação eletrostática local destes sistemas, estudos de MEP foram conduzidos para a 2D-CAP (1 unidade).

Pretendendo determinar a distribuição de carga elétrica em uma molécula, o que, por sua vez, fornece informações sobre a estabilidade e a reatividade da mesma, estudos de potencial eletrostático foram conduzidos envolvendo diferentes espécies químicas. Preliminarmente, foram conduzidas análises de potencial eletrostático considerando a presença de uma carga pontual $q_0 = 5,0|e|$ sendo e a unidade de carga elementar (uma carga elementar é aproximadamente $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulombs (C)) no vácuo ($\epsilon_{\text{vacuo}}=1,0$) sobre o poro da estrutura e, em seguida, por um solvente orgânico (éter dibutílico: $\epsilon_{\text{éter dibutílico}} = 3,0473$). Posteriormente, o estudo foi conduzido considerando-se a presença dos três gases Cl₂, ClF₃ e SO₂, todos considerando o meio éter dibutílico como solvente. Todos os cálculos “*single point*” de escaneamento foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

As Figuras 67-68 apresentam os resultados obtidos do potencial eletrostático para o sistema 2D-CAP. Regiões em vermelho indicam uma maior densidade eletrônica, ou seja, são regiões de carga líquida negativa e as regiões em azul indicam uma menor densidade eletrônica, ou seja, regiões menos negativas. As demais colorações indicam densidades de elétrons intermediárias, seguindo uma escala RGB. Cada estrutura possui a sua própria escala de cor.

Figura 67. Potencial Eletrostático a) do sistema 2D-CAP/carga pontual localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em vácuo, b) 2D-CAP/carga pontual localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em vácuo e c) 2D-CAP/isolada em vácuo; d) sistema 2D-CAP/carga pontual localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, e) 2D-CAP/carga pontua localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico, f) 2D-CAP/isolada em éter dibutílico.

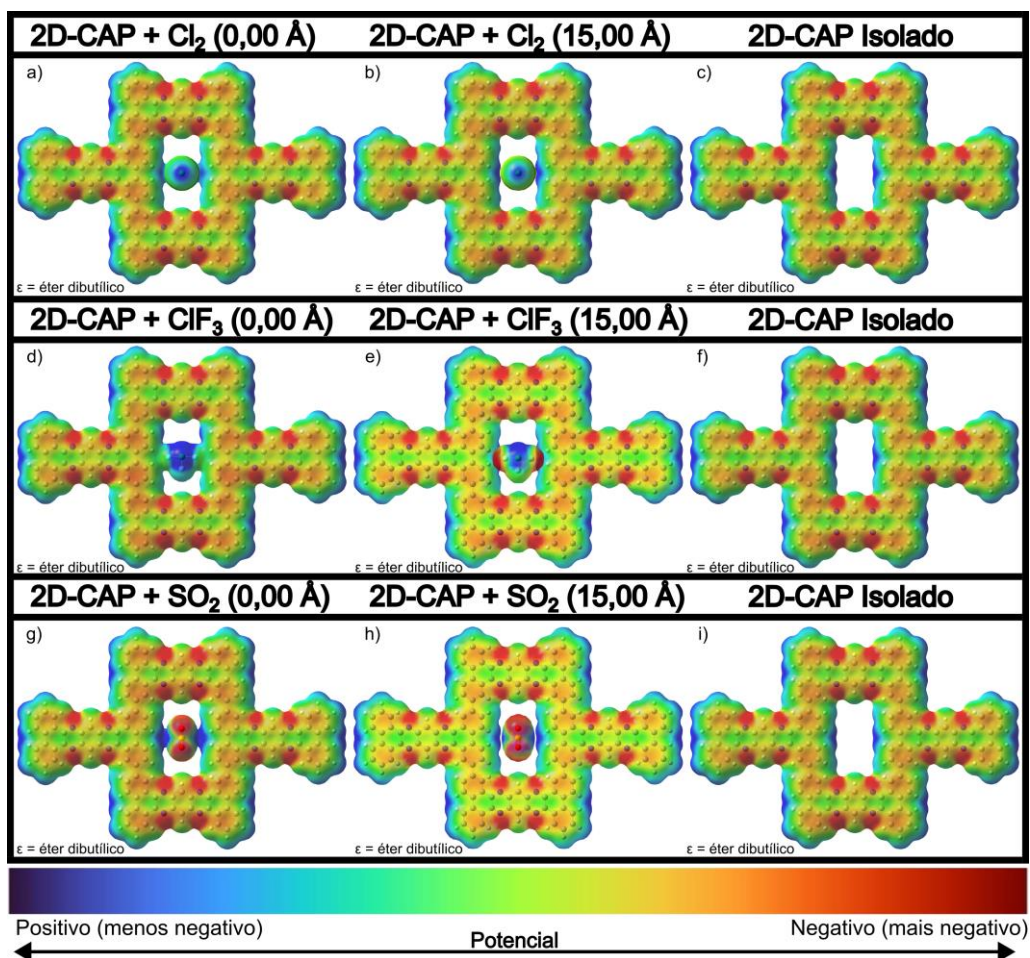


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 67 apresenta o mapa tridimensional do potencial eletrostático da 2D-CAP com a carga pontual, tanto em vácuo quanto em éter dibutílico, com valores variando de $-1,942 \cdot 10^{-2}$ a $1,942 \cdot 10^{-2}$ e $-2,26710^{-2}$ a $2,267 \cdot 10^{-2}$, (unidades atômicas de energia), respectivamente. Observa-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro da 2D-CAP há um aumento na densidade de elétrons localizados na parte central da COF (Figura 67a e 67d) levando a uma menor densidade de elétrons nas arestas laterais das estruturas (Figura 67a e 67d), sendo a intensidade maior na Figura 67a (vácuo). Por outro lado, na ausência da carga pontual, nota-se que a densidade de elétrons está distribuída uniformemente, e a intensidade entre as Figura 67c e 67f é similar. Em suma, observa-se que a constante dielétrica do meio pode alterar fortemente o efeito da carga central. Em adição, a análise comparativa das Figuras 67a-c e 67d-f, novamente permite identificar a relevância em se conduzir os estudos em solvente, dado o efeito muito amplificado (e possivelmente artificial) observado no vácuo. Em especial, dada esta característica, os estudos de potencial eletrostático de gases foram conduzidos apenas na presença do solvente ($\epsilon \sim 3,0$).

A Figura 68 apresenta o mapa tridimensional do potencial eletrostático da 2D-CAP com os três analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2), em éter dibutílico, com valores variando de $-2,26710^{-2}$ a $2,26710^{-2}$ (unidades atômicas de energia). Nota-se que, conforme os analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) se aproximam da 2D-CAP, a configuração mantém-se similar a 2D-CAP isolada. Além disso, observa-se que a Figura 68e apresenta uma região de menor potencial (regiões em vermelho) localizado nas laterais do ClF_3 , enquanto que, na 2D-CAP isolada (Figura 68f), há uma região de maior potencial (regiões em azul) localizado na borda interna da 2D-CAP. Isso indica que o ClF_3 tende a ser atraído para a região interna da COF mais fortemente. Ademais, a partir dos estudos de adsorção, constatou-se uma forte interação do gás ClF_3 com a COF.

Figura 68. Potencial Eletrostático a) do sistema 2D-CAP/ Cl_2 localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, b) 2D-CAP/ Cl_2 localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico e c) 2D-CAP/isolada em éter dibutílico; d) sistema 2D-CAP/ ClF_3 localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, e) 2D-CAP/ ClF_3 localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico, f) 2D-CAP/isolada em éter dibutílico; g) sistema 2D-CAP/ SO_2 localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, h) 2D-CAP/ SO_2 localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico, i) 2D-CAP/isolada em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

4.1.7 Cálculo de Absorção Óptica sobre o sistema TBQP-COFs

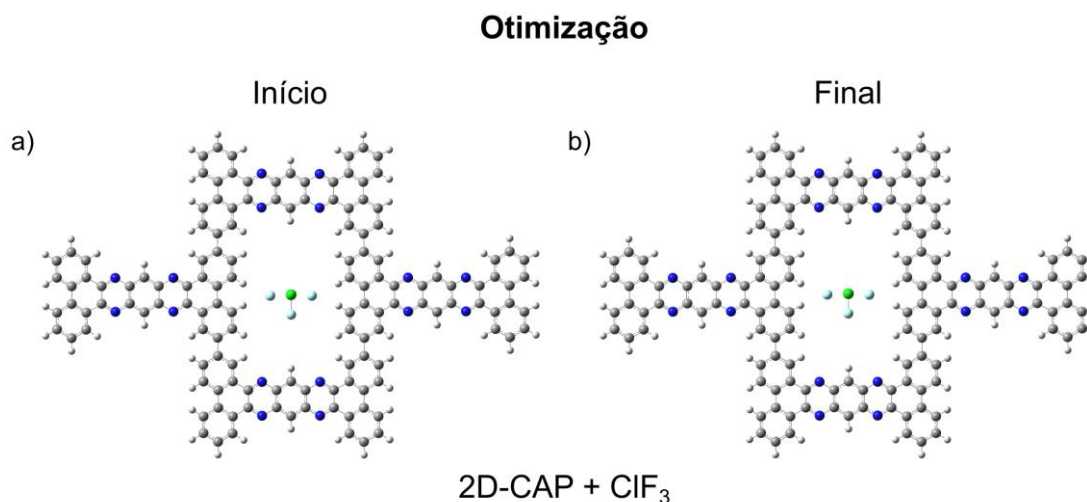
Os espectros de absorção óptica teóricos das estruturas foram todos calculados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 16 (FRISCH et al., 2016). No presente estudo optou-se por se empregar nos cálculos uma abordagem DFT dependente do tempo (TD-DFT) com o mesmo funcional e funções de base utilizados na análise de estrutura eletrônica do estado fundamental (TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p)). O meio éter dibutílico foi empregado como solvente.

4.1.7.1 Cálculo de Absorção Óptica para o sistema 2D-CAP adsorvido

Visando avaliar as propriedades ópticas das COFs, bem como os efeitos induzidos pelos analitos nas propriedades do TBQP-COF, estudos de absorção óptica foram conduzidos envolvendo diferentes espécies em distintas regiões da COF: centro do poro (apenas para o ClF_3 , por simplicidade), arestas e vértices. Após os escaneamentos via cálculos “*single-point*”, os sistemas adsorvidos foram otimizados a partir das posições de menor energia. Os mesmos foram então avaliados via cálculos “*single point*” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas propriedades eletrônicas pela presença do gás ClF_3 . Os cálculos TD-DFT foram realizados numa abordagem B3LYP/6-31G(d,p) em meio éter dibutílico.

A Figura 69 apresenta a 2D-CAP na presença do analito ClF_3 , na posição inicial (antes da otimização) e final (após a otimização), sobre o poro. De modo geral, nota-se que não houve alteração significativa na posição final do analito, indicando que a sua conformação de menor energia é muito próxima da sua posição inicial, evidenciando a eficácia do estudo realizado na Seção 4.1.5.1.

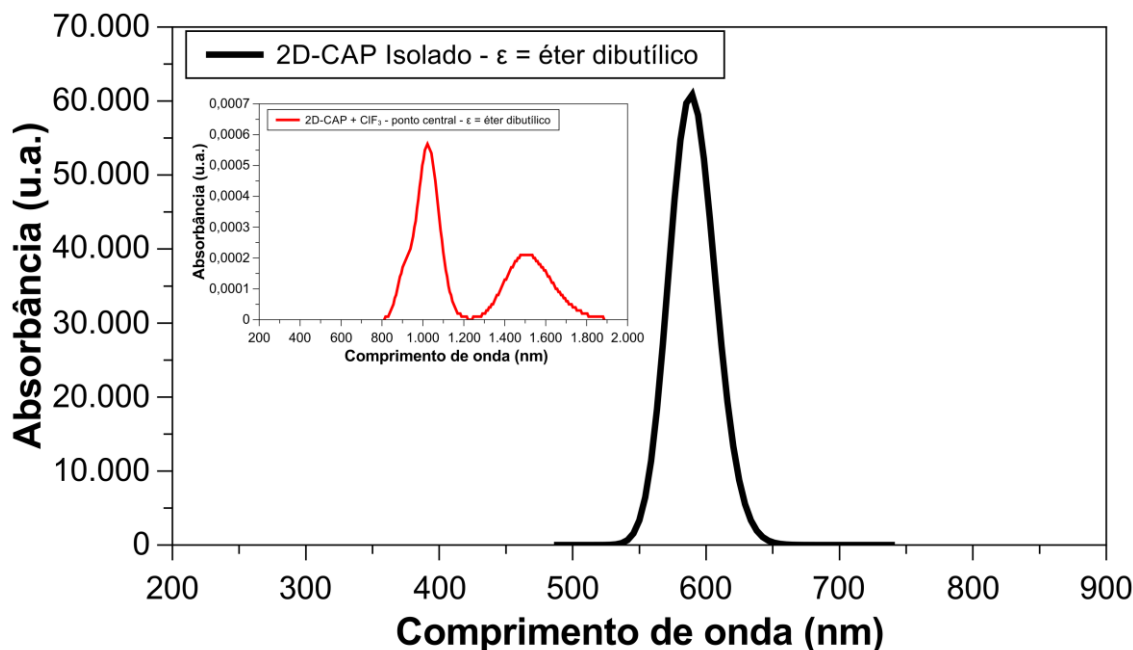
Figura 69. Representação da posição inicial e final da otimização do sistema 2D-CAP+ClF₃: a) e b) 2D-CAP/ClF₃ sobre o poro da 2D-CAP a 0,0 Å de altura do plano da a COF e em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 70 apresenta os espectros teóricos de adsorção associados a 2D-CAP, antes e depois da adsorção com o analito ClF₃. Observa-se que o espectro do sistema não adsorvido (isolado) é composto por apenas um pico principal em torno de 600 nm (alaranjado). Após a adsorção, mudanças significativas são observadas nas propriedades ópticas do sistema devido à presença do ClF₃, com o aparecimento de transições de baixa amplitude acima de 1000 nm (infravermelho).

Figura 70. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP isolado e 2D-CAP- ClF_3 , com o ClF_3 localizado no poro central da 2D-CAP COF em meio éter dibutílico.

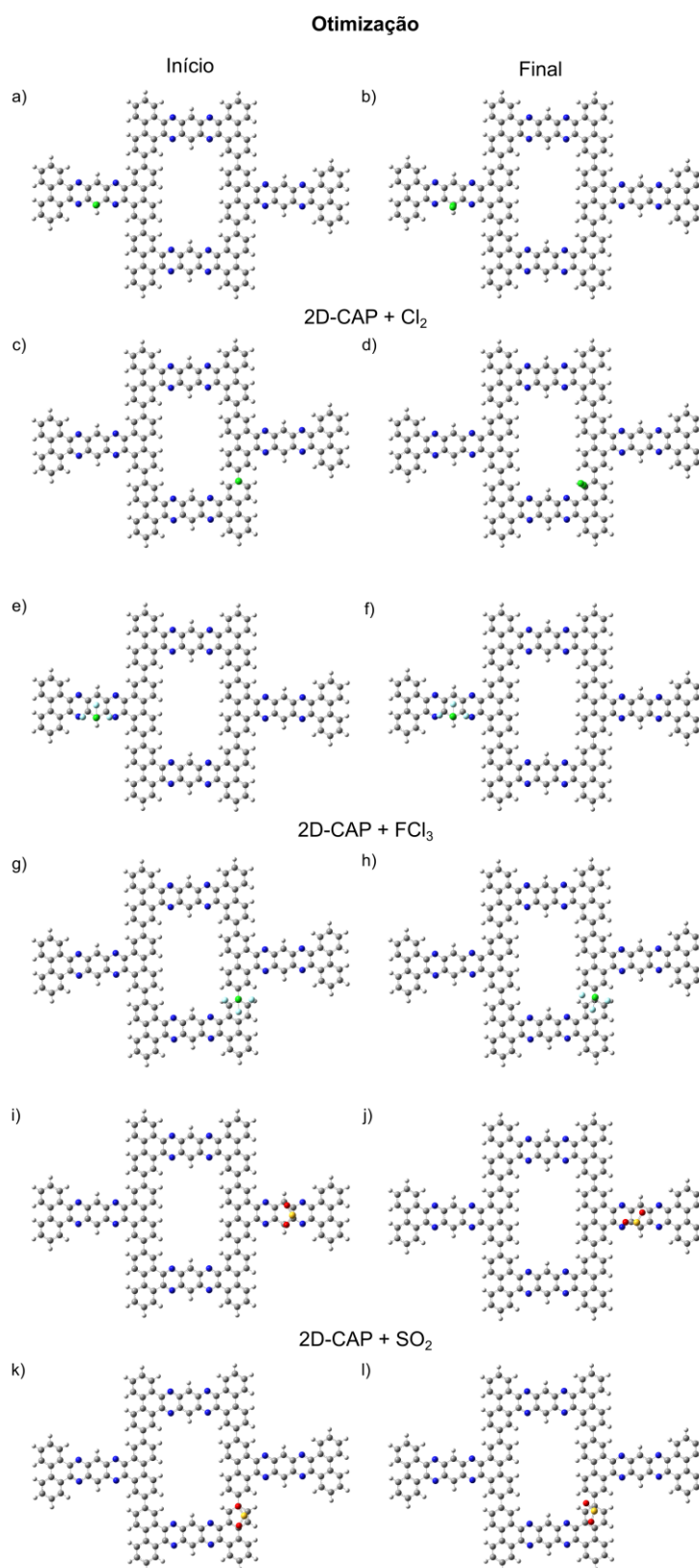


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 71 apresenta o sistema 2D-CAP na presença dos três analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a otimização), sobre as arestas e vértices. Em geral nota-se uma alteração pouco significativa na posição final da maioria dos analitos. Alterações significativas são observadas apenas para os sistemas, 2D-CAP/ Cl_2 (vértice) e 2D-CAP/ SO_2 (aresta e vértice, respectivamente). Após a conformação dos sistemas, esses analitos alcançaram um mínimo local, menor do que o obtido na Seção 4.1.5.2.

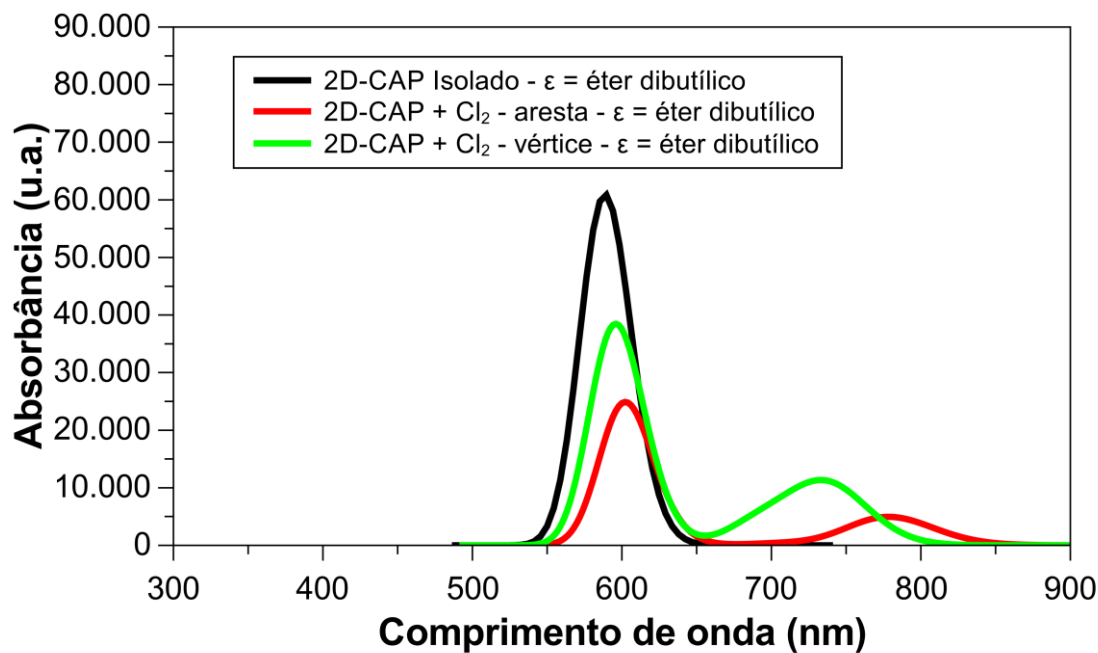
As Figuras 72-74, apresentam os espectros teóricos de adsorção associados a 2D-CAP, antes e depois da adsorção com três analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) nas diferentes regiões. Após a adsorção, resultados interessantes são observados para o Cl_2 , que mostram pequenas mudanças na amplitude e na posição do pico principal em torno de 603 nm (alaranjado) e a formação de pico secundário, para os sistemas 2D-CAP/ Cl_2 (aresta e vértice, respectivamente), para maiores comprimentos de onda em torno de 780 e 750 nm (infravermelho e vermelho, respectivamente). A presença desse novo pico de absorção na faixa de 750-780 nm pode ser utilizada como um sinal indicativo da presença do gás tóxico de cloro. Essa propriedade pode ser explorada em aplicações de detecção e sensoriamento, permitindo a quantificação e identificação seletiva do gás em uma amostra.

Figura 71. Representação da posição inicial e final da otimização do sistema 2D-CAP e dos gases tóxicos: a) e b) 2D-CAP + Cl_2 posicionado sobre a aresta; c) e d) 2D-CAP + Cl_2 posicionado sobre o vértice; e) e f) 2D-CAP + ClF_3 sobre a aresta; g) e h) 2D-CAP + ClF_3 sobre o vértice ClF_3 ; i) e j) 2D-CAP + SO_2 sobre a aresta e k) e l) 2D-CAP + SO_2 posicionado sobre o vértice, todos a 3,0 Å de distância da COF e em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

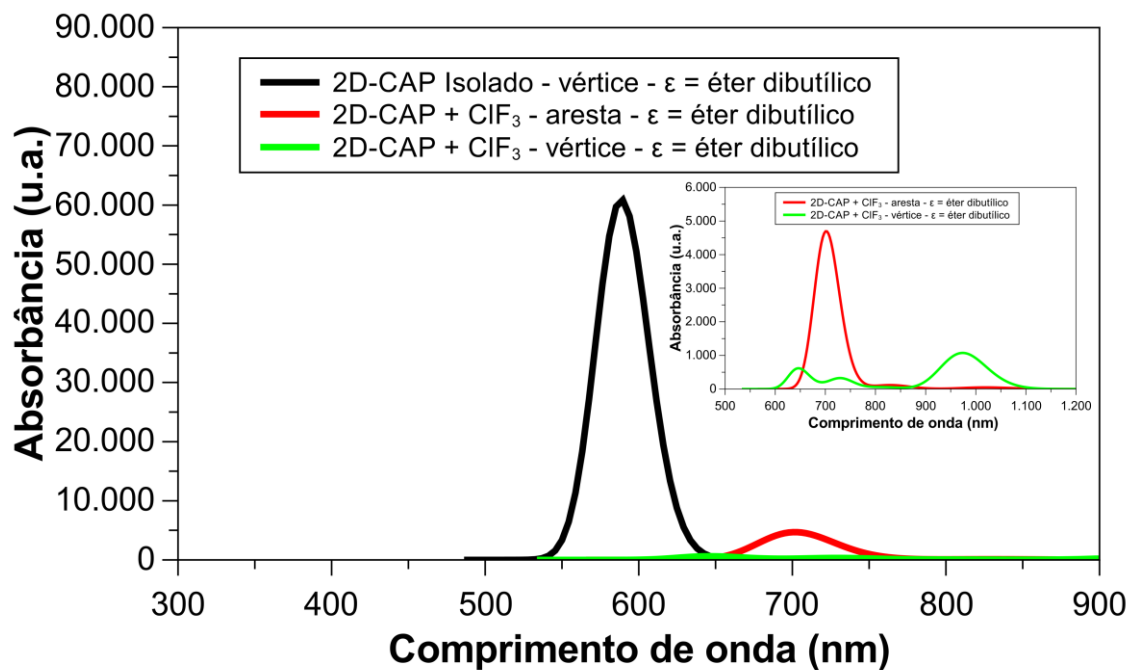
Figura 72. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP isolado, 2D-CAP-Cl₂, considerando o analito gasoso Cl₂ posicionado na aresta e no vértice da 2D-CAP respectivamente todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 73 ilustra que, mudanças são também observadas nas propriedades ópticas da COF 2D-CAP na presença do analito ClF₃ localizado no vértice e na aresta, da 2D-CAP, com o surgimento de novos picos de baixa amplitude em comprimentos de onda mais altos (infravermelho).

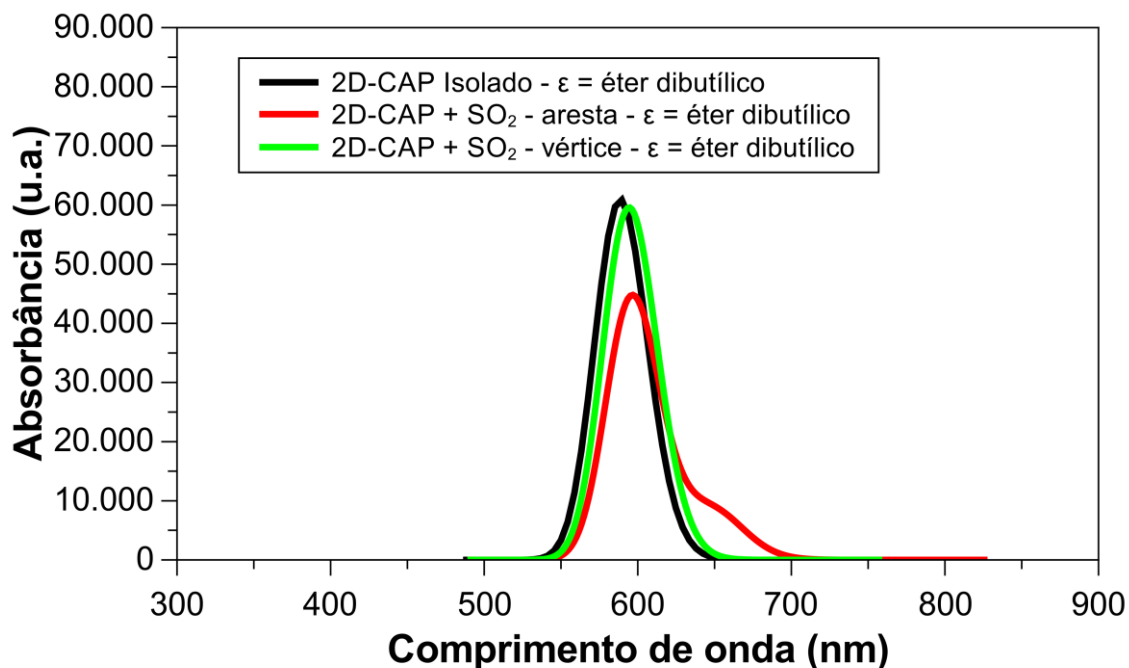
Figura 73. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP isolado, 2D-CAP- ClF_3 , considerando o analito gasoso ClF_3 posicionado na aresta e no vértice da 2D-CAP respectivamente todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Para o SO_2 (Figura 74), observa-se mudanças menos significativas no espectro, com a formação de um pico adicional em comprimentos de ondas maiores para analitos localizados sobre as arestas.

Figura 74. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP isolado, 2D-CAP-SO₂, considerando o analito gasoso SO₂ posicionado na aresta e no vértice da 2D-CAP respectivamente todos em meio éter dibutílico.



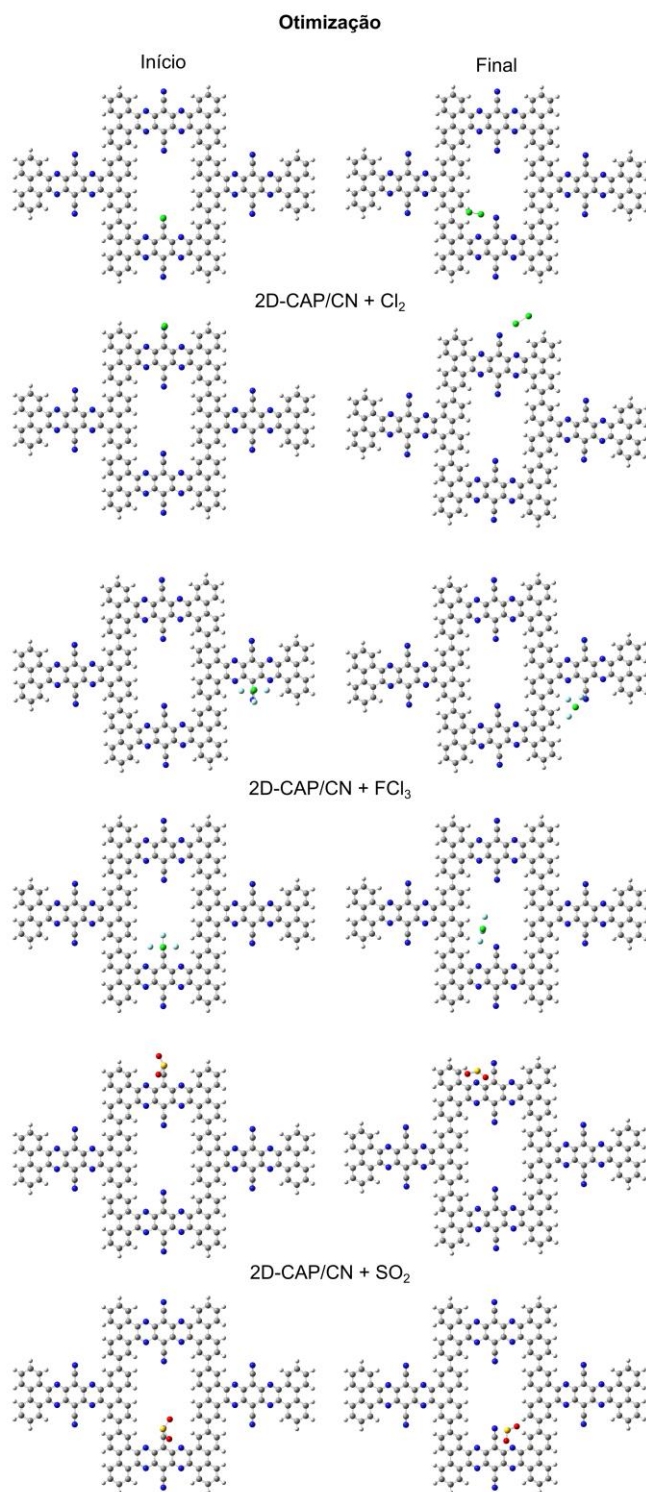
Fonte: Elaboração do autor

Em geral, observa-se alterações nas propriedades ópticas do 2D-CAP na presença dos analitos (de baixa amplitude). Em especial, a presença de deslocamentos e formação de novos picos indicam interações específicas entre a 2D-CAP e os analitos, o que resultam em novas transições eletrônicas do sistema. Em adição, nota-se que o espectro de absorção dos analitos posicionados nas arestas é bastante similar ao de sistemas com analitos posicionados sobre o vértice da 2D-CAP com exceção do SO₂ localizado na aresta da 2D-CAP, que apresenta um pico secundário em aproximadamente 675 nm. A análise dos espectros de absorção óptica antes e após a adsorção com o analito pode fornecer informações valiosas sobre a interação molecular, bem como sobre a detecção e quantificação de analitos específicos em amostras complexas.

4.1.7.2 Cálculo de Absorção Óptica para o sistema 2D-CAP/CN adsorvido

A Figura 75 apresenta o sistema 2D-CAP/CN na presença dos analitos, Cl_2 , ClF_3 e SO_2 na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a otimização). Todos os analitos foram posicionados inicialmente sobre o átomo de nitrogênio localizado na aresta interna (próximo ao poro) e externa da COF. De modo geral, nota-se alteração significativa na posição final (após a otimização) dos analitos, indicando que durante a otimização, todos os analitos encontraram uma conformação de menor energia (mínimo local) que difere significativamente da sua posição inicial, revelando a existência de um mínimo local menor do que o identificado na Seção 4.1.5.3.

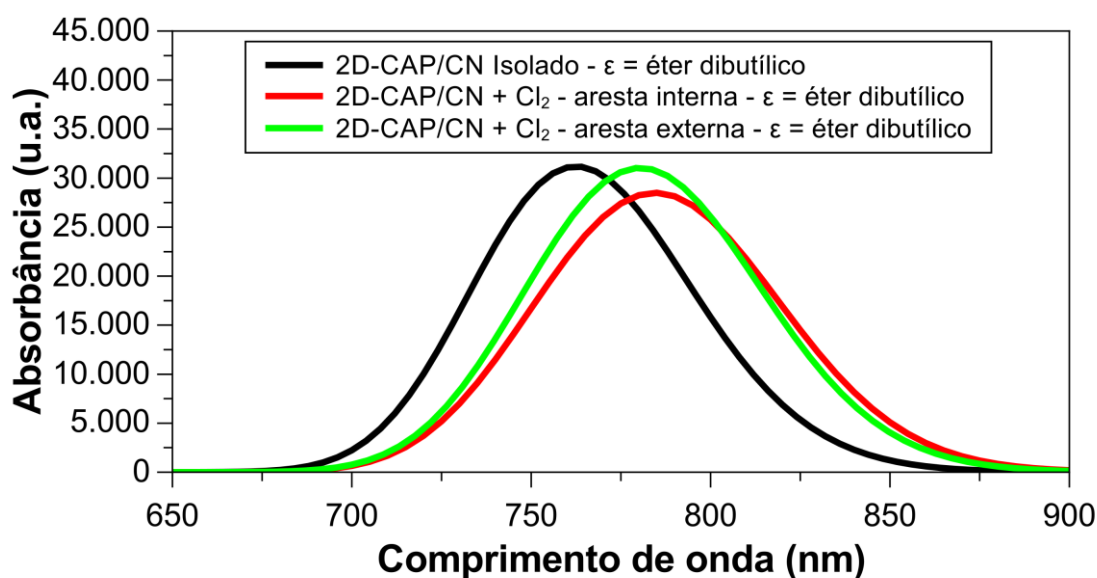
Figura 75. Representação da posição inicial e final da otimização do sistema 2D-CAP/CN e dos gases tóxicos: a) e b) 2D-CAP/CN + Cl_2 posicionado sobre a aresta; c) e d) 2D-CAP/CN + Cl_2 posicionado sobre o vértice; e) e f) 2D-CAP + ClF_3 sobre a aresta; g) e h) 2D-CAP/CN + ClF_3 sobre o vértice ClF_3 ; i) e j) 2D-CAP/CN + SO_2 sobre a aresta e k) e l) 2D-CAP/CN + SO_2 posicionado sobre o vértice, todos a 3,0 Å de distância da COF e em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

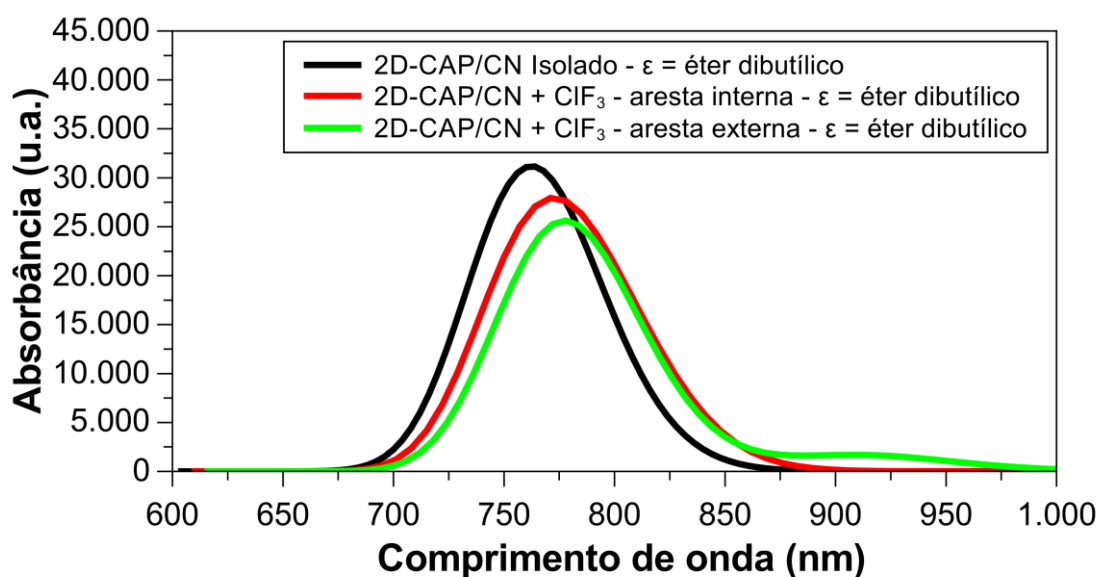
As Figuras 76-78 apresentam os espectros teóricos de adsorção associados a 2D-CAP/CN, antes e depois da adsorção com os três analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2). Observa-se que o espectro não adsorvido (COF isolada) é composto por apenas um pico principal e intenso em torno de 758 nm (infravermelho). Após a adsorção com os diferentes analitos, pequenos deslocamentos (*“red shift”*) são observados, tanto no caso de adsorção sobre a aresta interna quanto externa da COF, as quais também mostram pequenas alterações na amplitude.

Figura 76. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/CN isolado, 2D-CAP/CN- Cl_2 absorvido, com o Cl_2 posicionado na aresta interna e externa da 2D-CAP/CN, respectivamente todos em meio éter dibutílico.



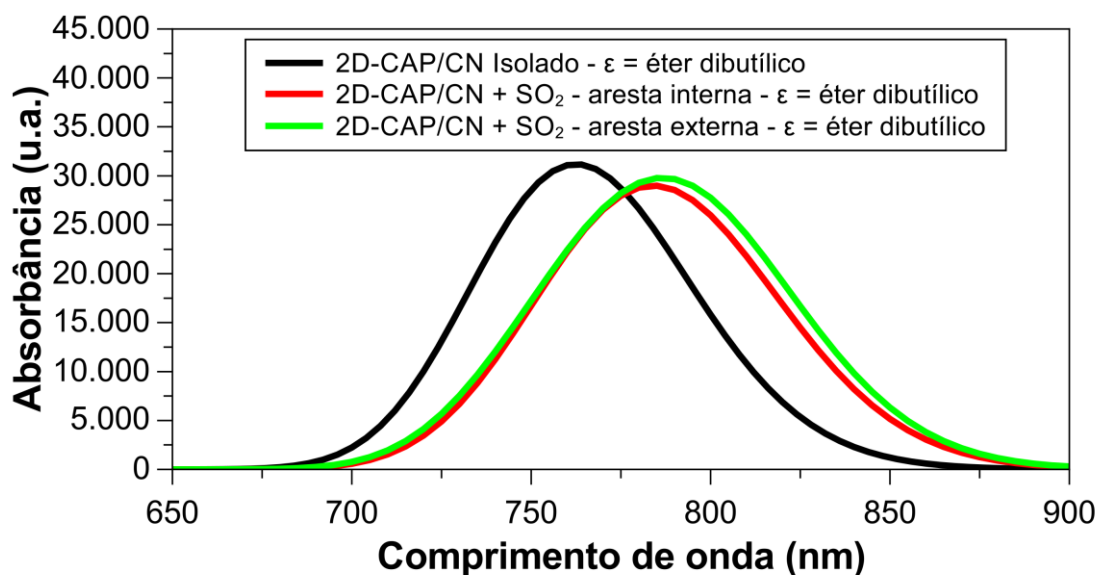
Fonte: Elaboração do autor

Figura 77. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/CN isolado, 2D-CAP/CN- ClF_3 absorvido, com o ClF_3 posicionado na aresta interna e externa da 2D-CAP/CN, respectivamente todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 78. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/CN isolado, 2D-CAP/CN- SO_2 absorvido, com o SO_2 posicionado na aresta interna e externa da 2D-CAP/CN, respectivamente todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

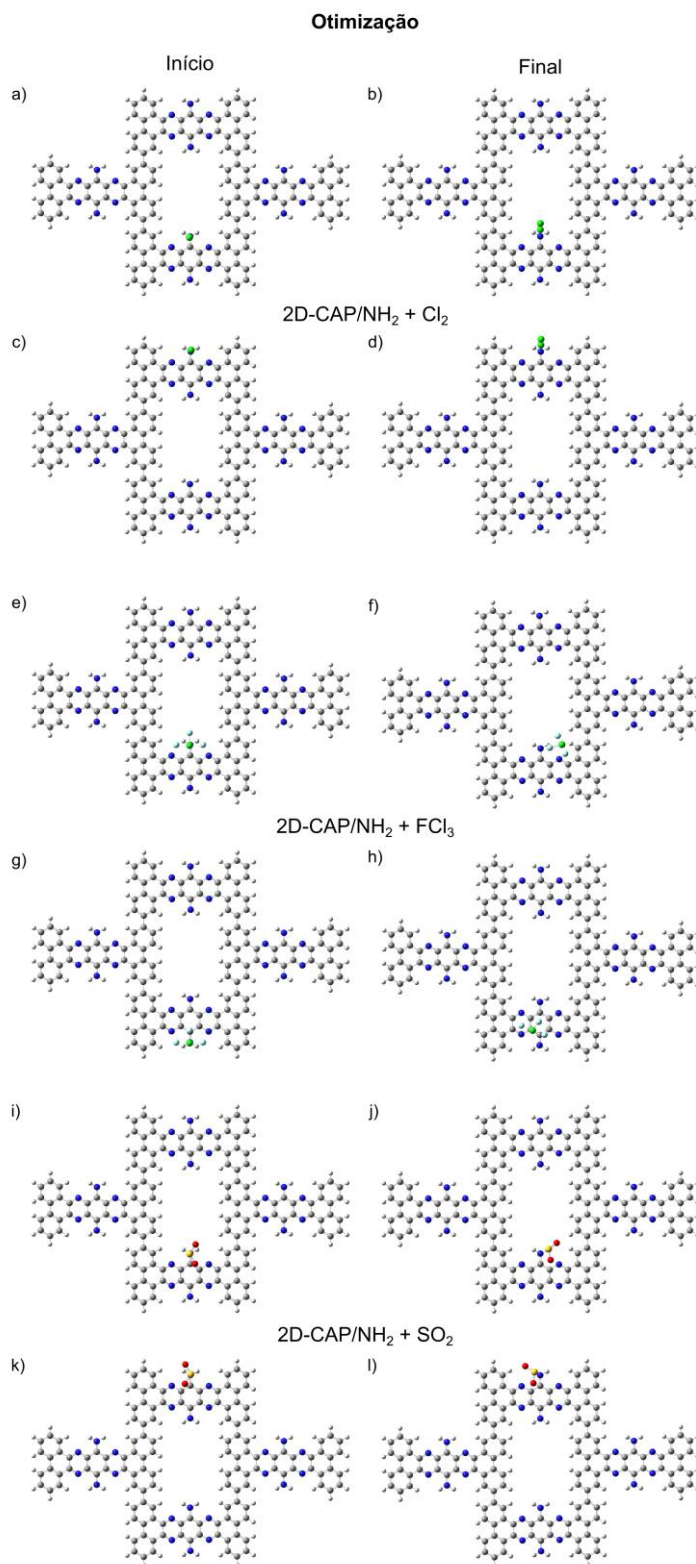
De modo geral, observa-se que as alterações induzidas por meio da interação com analitos permite o uso desta COF como detector de gases, contudo uma resposta pouco seletiva é identificada (similar para os distintos analitos).

4.1.7.3 Cálculo de Absorção Óptica para o sistema 2D-CAP/NH₂ adsorvido

A Figura 79 apresenta o sistema 2D-CAP/NH₂ na presença dos três analitos (Cl₂, ClF₃ e SO₂) na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a otimização). Para este sistema contendo Cl₂ nota-se uma alteração pouco significativa na posição final dos analitos indicando que a conformação de menor energia é muito próxima da posição inicial obtida na Seção 4.1.5.4. Entretanto, os sistemas contendo ClF₃ (aresta interna e externa) e SO₂ (aresta interna e externa), apresentam alterações significativas na posição final.

As Figuras 80-82 apresentam os espectros de absorção óptica teóricos associados à 2D-CAP/NH₂, isolada e na presença dos o analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂ (aresta interna e externa).

Figura 79. Representação da posição inicial e final da otimização do sistema 2D-CAP/ NH_2 e dos gases tóxicos: a) e b) 2D-CAP/ NH_2 + Cl_2 posicionado sobre a aresta; c) e d) 2D-CAP/ NH_2 + Cl_2 posicionado sobre o vértice; e) e f) 2D-CAP/ NH_2 + ClF_3 sobre a aresta; g) e h) 2D-CAP/ NH_2 + ClF_3 sobre o vértice ClF_3 ; i) e j) 2D-CAP/ NH_2 + SO_2 sobre a aresta e k) e l) 2D-CAP/ NH_2 + SO_2 posicionado sobre o vértice, todos a 3,0 Å de distância da COF e em meio éter-dibutílico.

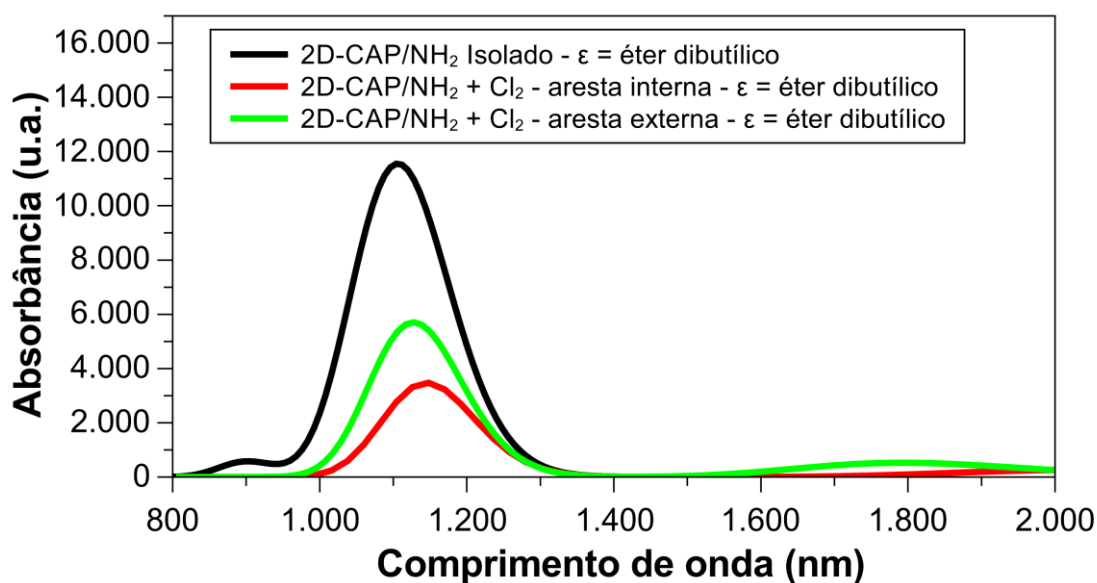


Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 80, nota-se que o sistema não adsorvido (COF isolada) apresenta suas transições de menor energia (fora do visível), apresentando dois picos em torno de 900 e 1100 nm (infravermelho), sendo o segundo mais intenso.

Após a adsorção com Cl_2 nota-se uma redução na amplitude e um pequeno deslocamento na posição do pico principal em torno de 1141 e 1145 nm (infravermelho).

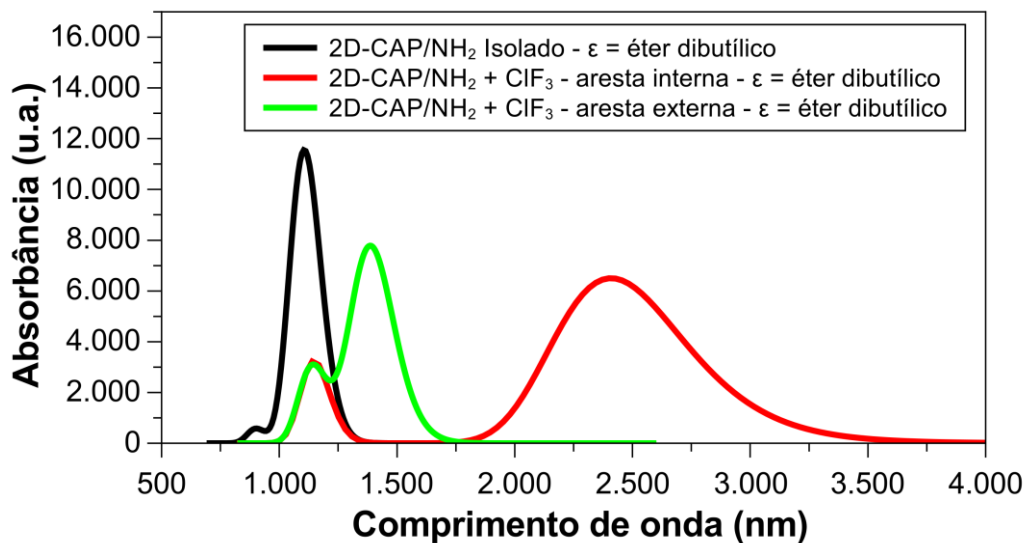
Figura 80. Espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/ NH_2 isolado, 2D-CAP/ NH_2 - Cl_2 absorvido, com o Cl_2 posicionado na aresta interna e externa da 2D-CAP/ NH_2 , respectivamente todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor.

Para o ClF_3 (Figura 81), nota-se mudanças significativas nas propriedades ópticas, tanto na aresta interna quanto externa, as quais mostram uma grande redução na intensidade, deslocamento na posição do pico principal (em torno de 2500 e 1125 nm (infravermelho), respectivamente) e o surgimento de um pico secundário (em torno de 1141 e 1147 nm respectivamente) menos intenso e em comprimentos de onda mais baixos.

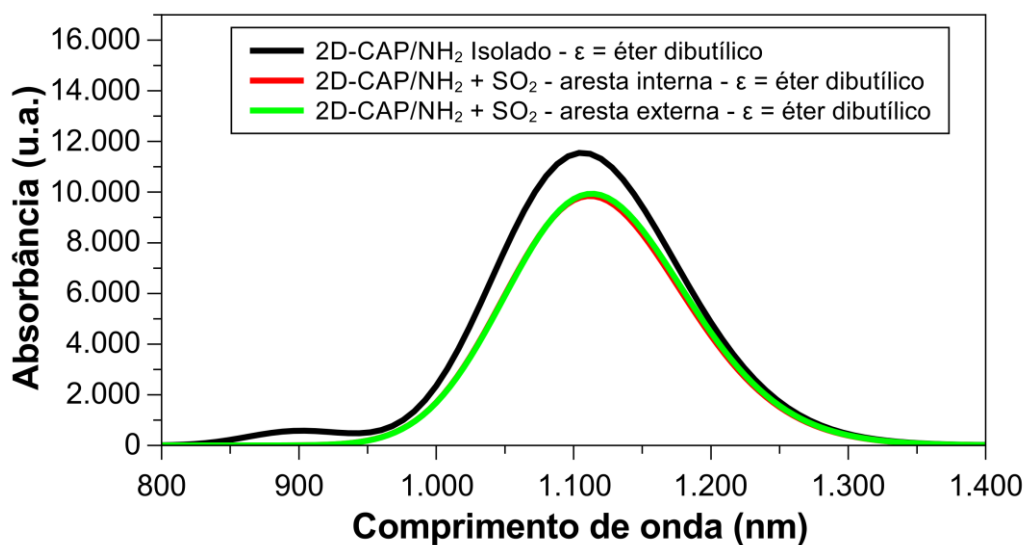
Figura 81. Cálculo do espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/NH₂ isolado, 2D-CAP/NH₂-ClF₃ absorvido, com o ClF₃ posicionado na aresta interna e externa da 2D-CAP/NH₂, respectivamente todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor.

Por fim, para o SO₂ (Figura 82) após a adsorção pequenas mudanças são observadas na amplitude do pico principal, com deslocamentos muito pequenos. Em particular, nota-se que, que o espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/NH₂ + SO₂ sobre a aresta interna é idêntico ao espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/NH₂ + SO₂ sobre a aresta externa.

Figura 82. Cálculo do espectro de absorção óptica do sistema 2D-CAP/NH₂ isolado, 2D-CAP/NH₂-SO₂ absorvido, com o SO₂ posicionado na aresta interna e externa da 2D-CAP/NH₂, respectivamente todos em meio éter dibutílico.



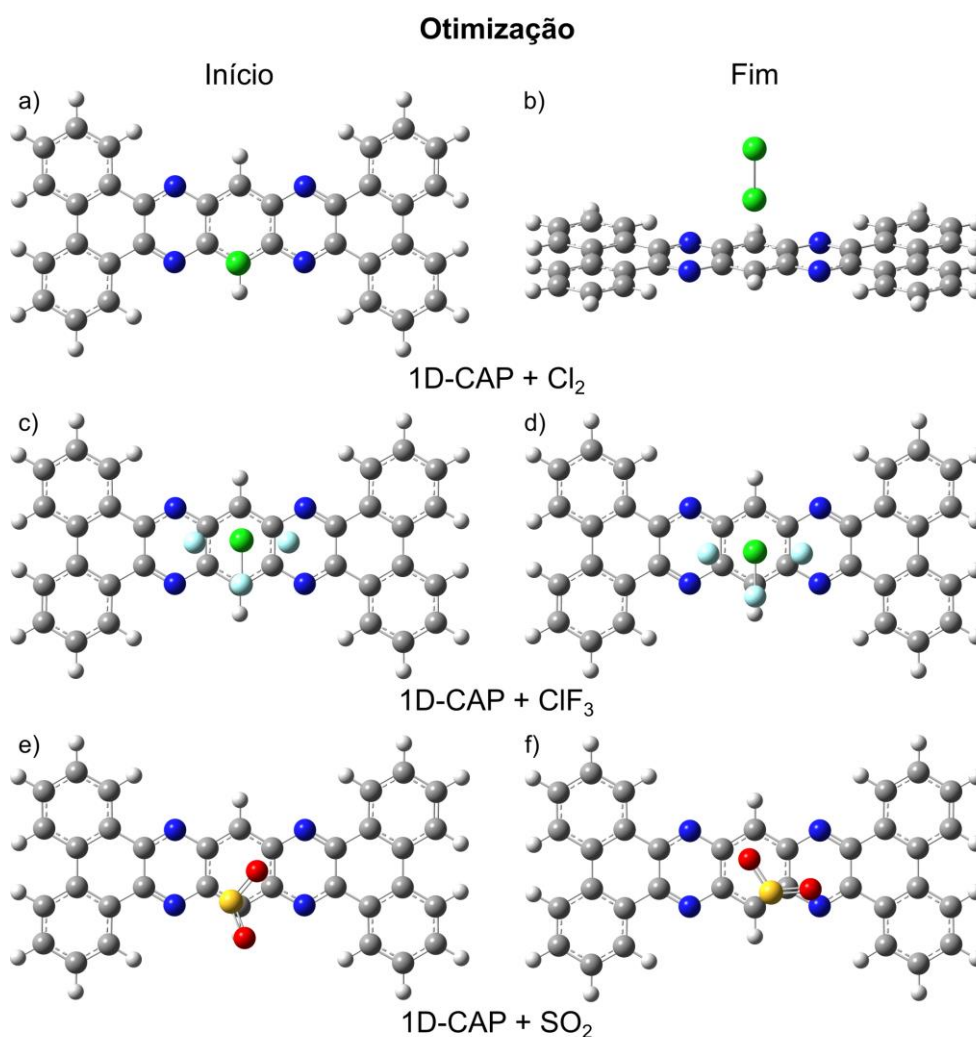
Fonte: Elaboração do autor.

Em suma, observa-se uma maior potencialidade de detecção óptica de Cl_2 e ClF_3 para o sistema 2D-CAP/ NH_2 .

4.1.7.4 Cálculo de Absorção Óptica do 1D-CAP adsorvido

A Figura 83 apresenta o sistema 1D-CAP, antes e depois da adsorção com os diferentes gases tóxicos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2). Nota-se que, em todos os casos, com exceção do analito SO_2 , a configuração mais estável coincide com as posições obtidas dos estudos de adsorção (Seção 4.1.5.5).

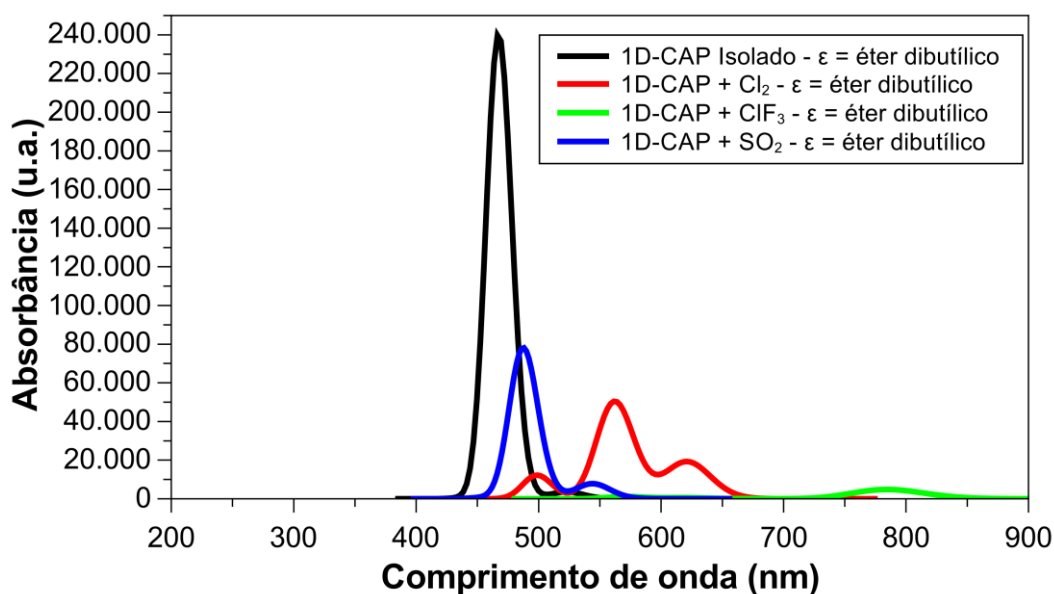
Figura 83. Representação da posição inicial e final da otimização do sistema 1D-CAP e dos gases tóxicos: a) e b) 1D-CAP/ Cl_2 posicionado sobre a o átomo de carbono; c) e d) 1D-CAP/ ClF_3 posicionado sobre o átomo de benzeno central; e) e f) 1D-CAP/ SO_2 posicionado sobre o átomo de benzeno central, todos a partir do ponto de menor energia, em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 84 apresenta os espectros teóricos de adsorção associado a 1D-CAP, antes e depois da adsorção com os gases tóxicos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 . Nota-se que o sistema 1D-CAP apresenta respostas optoeletrônicas significativas na presença do Cl_2 , ClF_3 e SO_2 o que pode ser atribuído a formação de novos níveis eletrônicos no "gap" da 1D-CAP. O espectro do sistema não adsorvido (1D-CAP isolada) é composto por apenas um pico principal em torno de 460 nm (azul turquesa). Após a adsorção é observada uma redução significativa na amplitude, deslocamento do pico principal e a formação de novos picos. Em particular, o espectro do sistema 1D-CAP/ Cl_2 adsorvido, apresenta redução na amplitude, deslocamento do pico principal para 575 nm (amarelo) e a formação de outros dois picos, sendo o primeiro menos intenso para comprimentos de ondas mais baixos em torno de 500 nm (verde) e o terceiro de amplitude intermediária em comprimentos de onda mais altos (em torno de 625 nm vermelho). O sistema 1D-CAP/ ClF_3 adsorvido, apresenta uma redução significativa na amplitude, deslocamento do pico principal para 780 nm (infravermelho) e a formação de um pico secundário em comprimentos de onda menores (em torno de 560 nm verde). Finalmente, o espectro do sistema 1D-CAP/ SO_2 apresenta redução significativa na amplitude, deslocamento do pico principal em torno de 480 nm (azul) e a composição de um pico secundário de menor intensidade em comprimentos de onda maiores (em torno de 545 nm, verde).

Figura 84. Espectro de absorção óptica do sistema 1D-CAP isolado, 1D-CAP/ Cl_2 , 1D-CAP/ ClF_3 e 1D-CAP/ SO_2 . Todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Nota-se que a presença dos diferentes analitos causa alterações nas propriedades ópticas do sistema 1D-CAP, resultando em deslocamentos e formação de novos picos. Essas mudanças podem ser usadas para detectar e analisar a presença desses analitos no ambiente. Além disso, nota-se que o espectro de absorção óptica da 1D-CAP é similar ao obtido para a 2D-CAP em relação a sua aresta.

4.1.8 Densidade de Estados dos sistemas baseado em TBQP-COFs adsorvidos

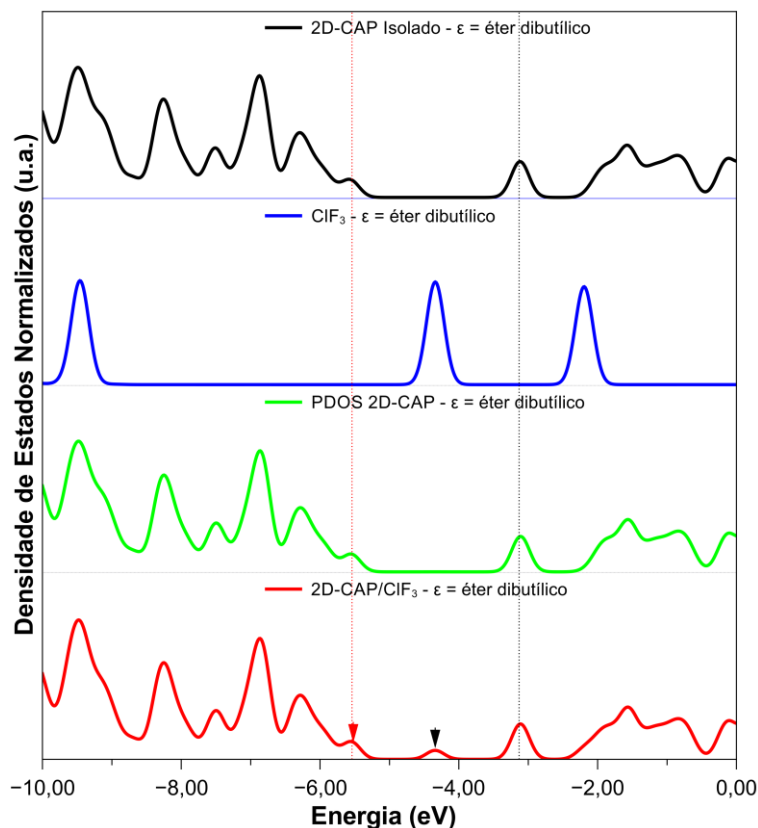
Visando identificar aspectos relevantes da interação entre as COFs e os analitos, bem como os efeitos induzidos sobre a estrutura eletrônica dos sistemas resultantes, optou-se por se avaliar a densidade de estado total (DOS) dos diferentes conjuntos descritos na Seção: 4.1.5.

De maneira geral, é fundamental considerar que a presença do LUMO dos compostos nas proximidades dos níveis de fronteira dos sistemas pode ocasionar diversos efeitos: i) uma eficaz dopagem do tipo p quando esses níveis são posicionados imediatamente acima dos níveis ocupados; ii) um aumento na densidade de estados de aprisionamento de elétrons (armadilhas eletrônicas) quando esses níveis são inseridos logo abaixo dos níveis desocupados; iii) possibilidade de degradação do sistema ou inativação de estados ocupados inseridos no "gap" pelas modificações quando estes níveis encontram-se abaixo do nível mais alto ocupado (HOMO); iv) efeito mínimo ou nulo quando esses níveis desocupados são inseridos acima do LUMO. Nos casos i-iii) pode-se esperar uma resposta elétrica dos dispositivos à presença dos analitos

4.1.8.1 Densidade de Estados do analito centralizado no poro da 2D-CAP

A partir da Figura 85, nota-se, que o efeito da presença do ClF_3 no poro da 2D-CAP leva a variações significativas na densidade de estados dos sistemas. Em especial, é observada a formação de um novo estado eletrônico desocupado no interior do "gap" do sistema, resultando numa redução do "gap". As setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

Figura 85. Representação da densidade de estados total (DOS) dos sistemas 2D-CAP Isolado, 2D-CAP+ClF₃ localizado no centro do poro da COF em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.

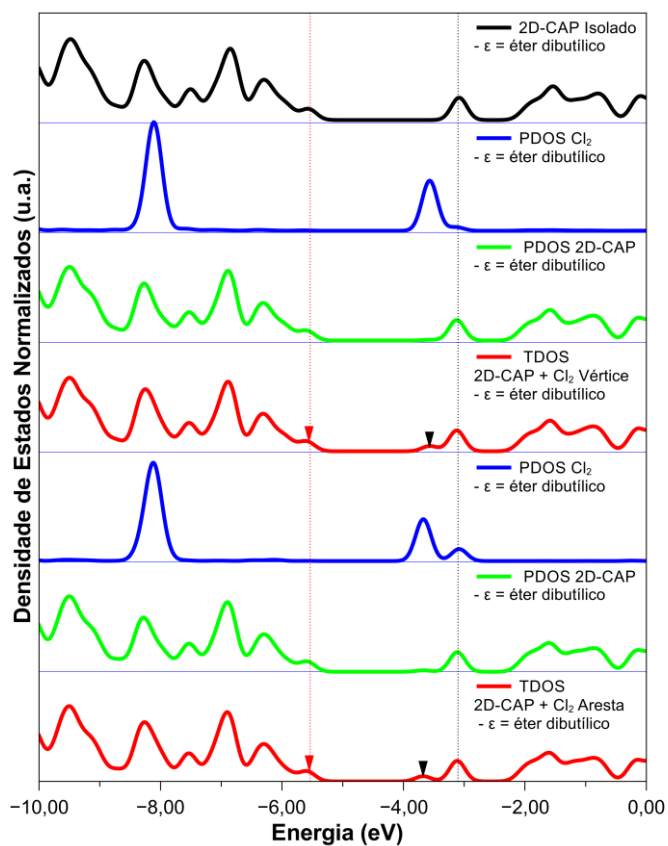


Fonte: Elaboração do autor

4.1.8.2 Densidade de Estados sobre o sistema da 2D-CAP adsorvido: aresta e vértice

A Figura 86 apresenta a densidade de estados ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) da COF 2D-CAP isolada em comparação com a densidade de estados parcial da COF e dos analitos Cl₂ adsorvidos sobre a aresta e o vértice. De modo geral, nota-se que o efeito da presença do Cl₂ localizado na aresta e no vértice são semelhantes, levando a variações pouco significativas na densidade de estados dos sistemas, contudo é observada a formação de um novo nível desocupado dentro do "gap" do sistema, próximo ao LUMO da 2D-CAP isolado, o qual pode desempenhar um papel relevante no transporte de elétrons neste material. Em especial observa-se que, mesmo com uma baixa densidade de componente do Cl₂, os níveis de fronteira do sistema adsorvidos são levemente reduzidos, devido à alteração do LUMO, resultando numa redução do "gap" do sistema.

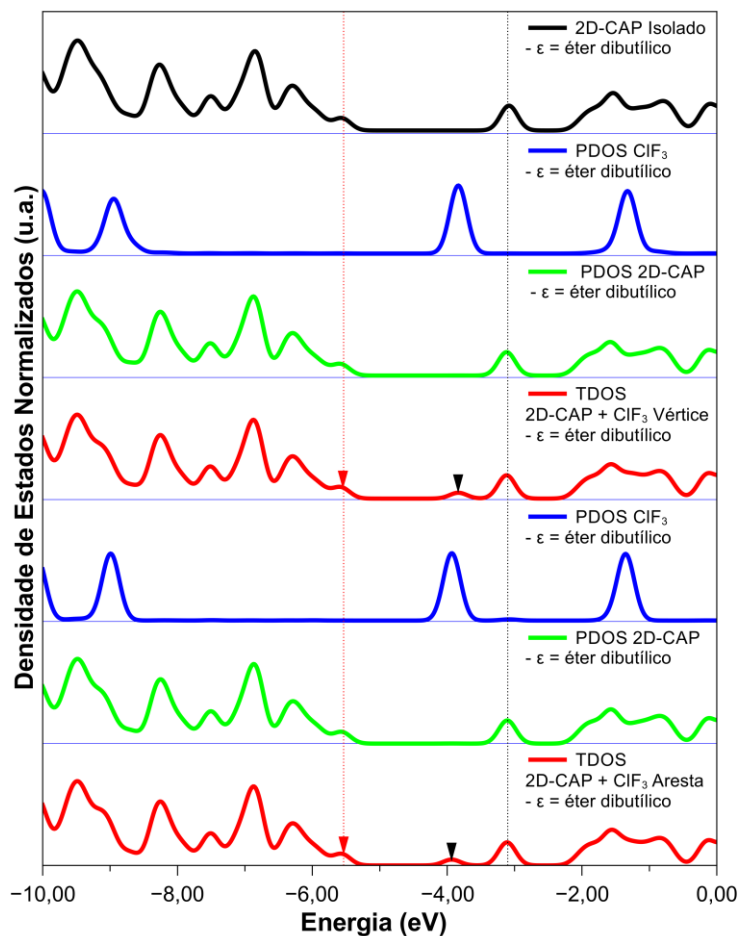
Figura 86. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP Isolado, 2D-CAP+Cl₂ localizado na aresta e no vértice da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 87 apresenta a densidade de estados ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) da COF 2D-CAP (isolada) e dos sistemas 2D-CAP/ClF₃. Nota-se um efeito similar ao Cl₂, com formação de centros “trapeadores” de elétrons e redução do “gap”.

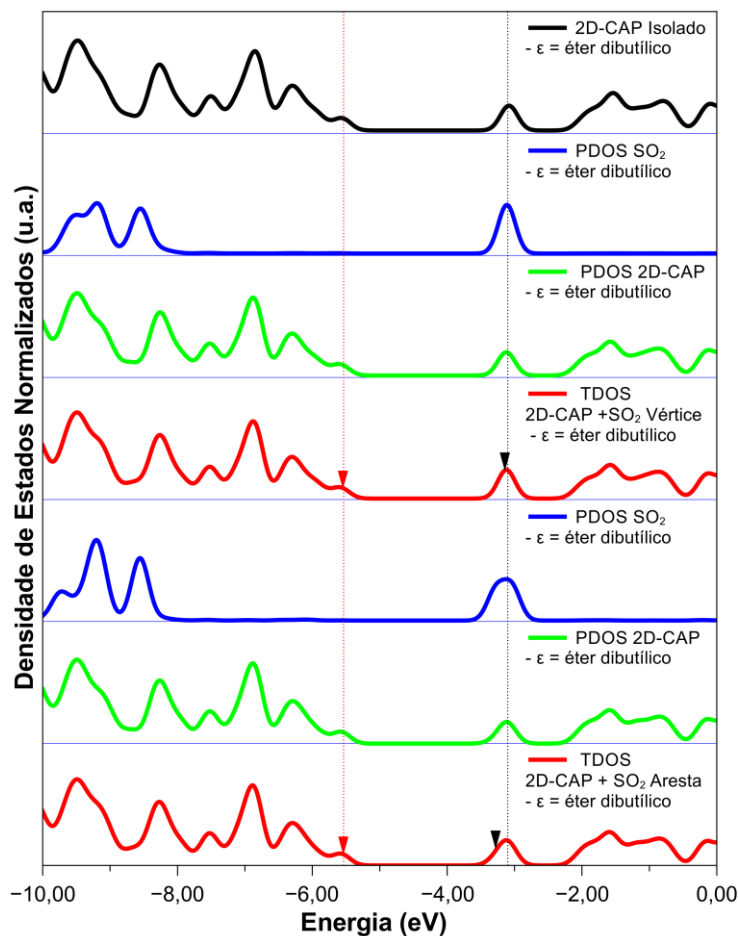
Figura 87. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP Isolado, 2D-CAP+ClF₃ localizado na aresta e no vértice da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 88 apresenta a densidade de estados ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) da COF 2D-CAP isolada e dos sistemas 2D-CAP/SO₂. Nota-se que a presença do SO₂ leva a formação de um novo nível de energia sobre o LUMO da COF.

Figura 88. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP Isolado, 2D-CAP+SO₂ localizado na aresta e no vértice da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira..



Fonte: Elaboração do autor

De modo geral, a partir dos resultados da adsorção de gases sobre 2D-CAP nota-se a tendência de formação de estados aprisionadores de elétrons nas proximidades do LUMO da 2D-CAP, indicando uma característica desejável destes sistemas para aplicações como sensor de gasoso por meio de medidas elétricas. Além disso, constata-se que a presença dos analitos Cl₂ e ClF₃ pode modular a posição dos níveis de fronteira, o que pode ter implicações desejáveis em diferentes dispositivos, incluindo sensores químicos. Em adição, a análise comparativa entre os analitos posicionados na aresta e no vértice da 2D-CAP leva a variações pouco significativas na resposta dos sistemas.

Observa-se que a COF 2D-CAP possui níveis de fronteira que efetivamente facilitam uma interação mensurável e substancial desse material com os analitos. Nesse contexto, os dados apresentados nesta seção reforçam a viabilidade dessa estrutura como um sistema promissor para aplicação em sensores, evidenciando que

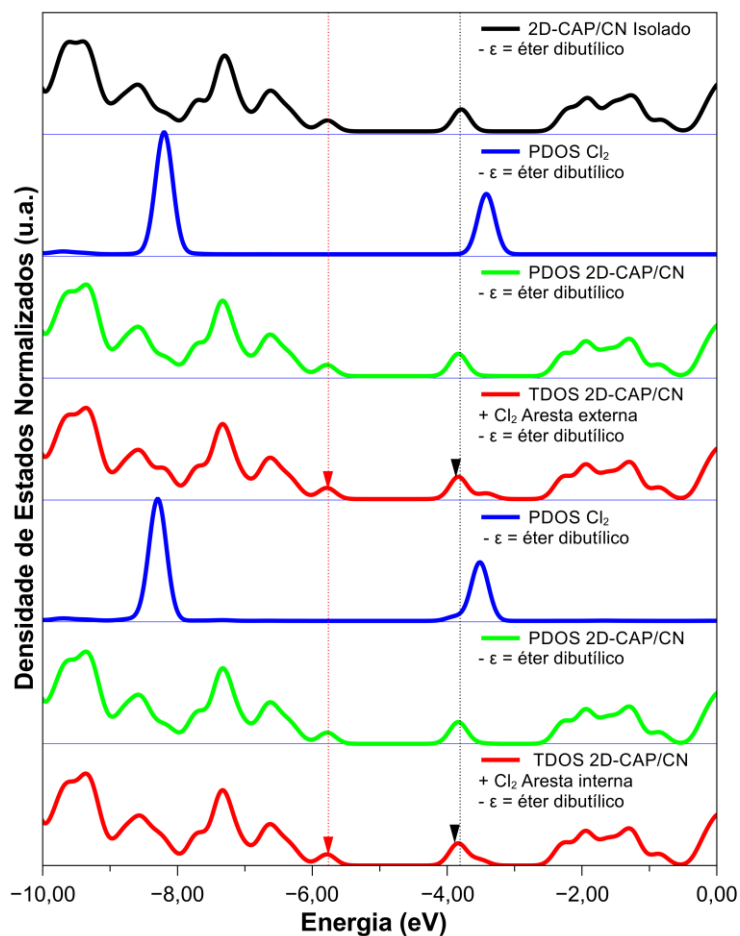
os analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 tem potencialidade de alterar as propriedades de portadores de carga negativos (elétrons) nestes sistemas, atuando como trapeadores de carga.

4.1.8.3 Densidade de Estados sobre o sistema da 2D-CAP/CN adsorvido

As Figuras 89-91 apresentam as densidades de estados ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) da COF 2D-CAP/CN isolada em comparação aos componentes (analitos e COF) dos sistemas adsorvidos. Novamente, as setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

Nota-se, que o efeito da presença do Cl_2 e SO_2 sobre o átomo de nitrogênio localizado na aresta interna e externa são semelhantes (Figuras 89 e 91), levando a variações pouco significativas na densidade de estados do sistema, com a formação de um novo nível eletrônico acima do LUMO da 2D-CAP/CN isolada. Em especial, observa-se que os níveis de fronteira do sistema adsorvidos se mantêm aproximadamente inalterados.

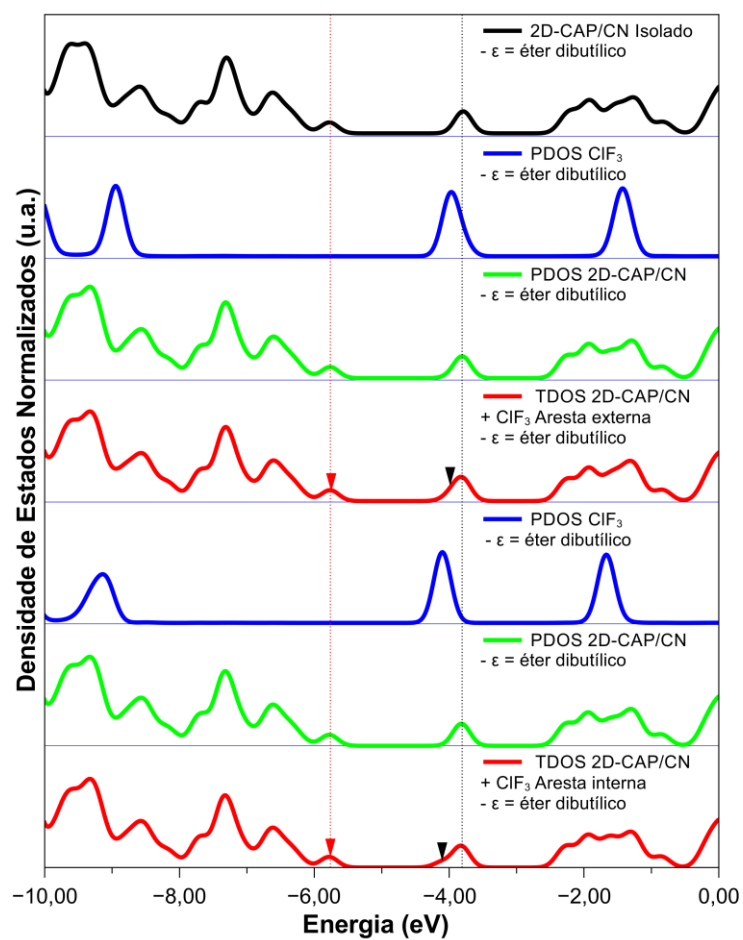
Figura 89. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP/CN Isolado, 2D-CAP/CN+Cl₂ localizado na aresta interna e externa da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

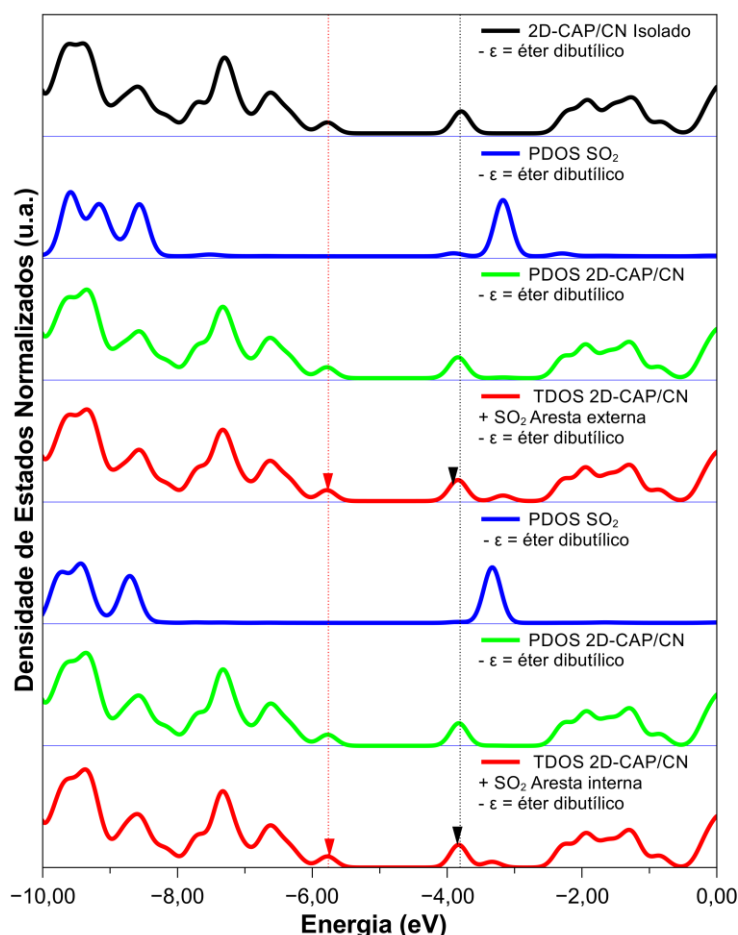
A partir da Figura 90, nota-se, que o efeito da presença do ClF₃ sobre o átomo de nitrogênio localizado na aresta interna e externa da COF leva à formação de um novo nível desocupado no "gap" do sistema, próximo ao LUMO da 2D-CAP/CN isolada. Em especial, observa-se que os "gaps" dos sistemas adsorvidos são levemente reduzidos.

Figura 90. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP/CN Isolado, 2D-CAP/CN+ ClF_3 localizado na aresta interna e externa da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 91. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP/CN Isolado, 2D-CAP/CN+SO₂ localizado na aresta interna e externa da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

Em resumo, nota-se que COF 2D-CAP/CN apresenta uma menor potencialidade de detecção dos gases Cl₂ e SO₂, apresentando, no entanto, maior seletividade para o ClF₃. Tal composto promove a formação de níveis intermediário abaixo do LUMO da COF, os quais podem desempenhar um papel relevante na modulação do transporte de elétrons no sistema.

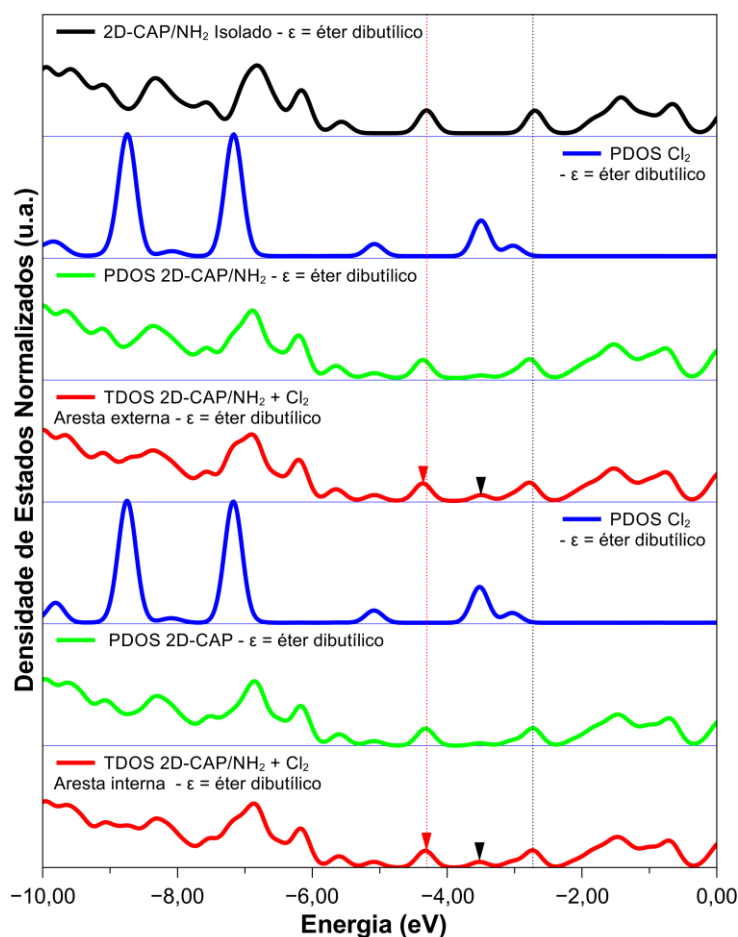
4.1.8.4 Densidade de Estados sobre o sistema da 2D-CAP/NH₂ adsorvido

As Figuras 92-94 apresentam as densidades de estados ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) da COF 2D-CAP/NH₂ isolada em comparação com as densidades parciais de estados projetadas sobre os analitos e a COF após a adsorção

sobre a aresta interna e externa. As setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

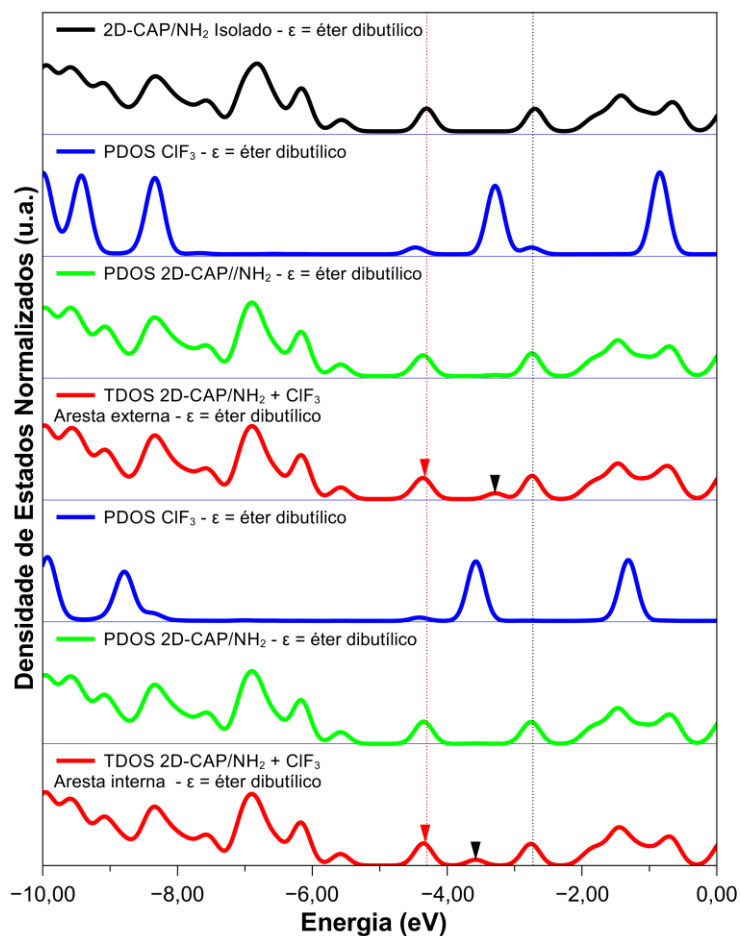
De modo geral, nota-se, que o efeito da presença dos analitos Cl_2 e ClF_3 tanto nas arestas internas como externas são semelhantes, levando à formação de um novo nível no meio do "gap" do sistema e a formação de estados eletrônicos próximos (abaixo) ao HOMO da 2D-CAP/ NH_2 . Em especial, observa-se que os níveis de fronteira do sistema adsorvidos são levemente reduzidos, devido uma alteração do LUMO resultando numa redução do "gap".

Figura 92. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP/ NH_2 Isolado, 2D-CAP/ $\text{NH}_2 + \text{Cl}_2$ localizado na aresta interna e externa da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

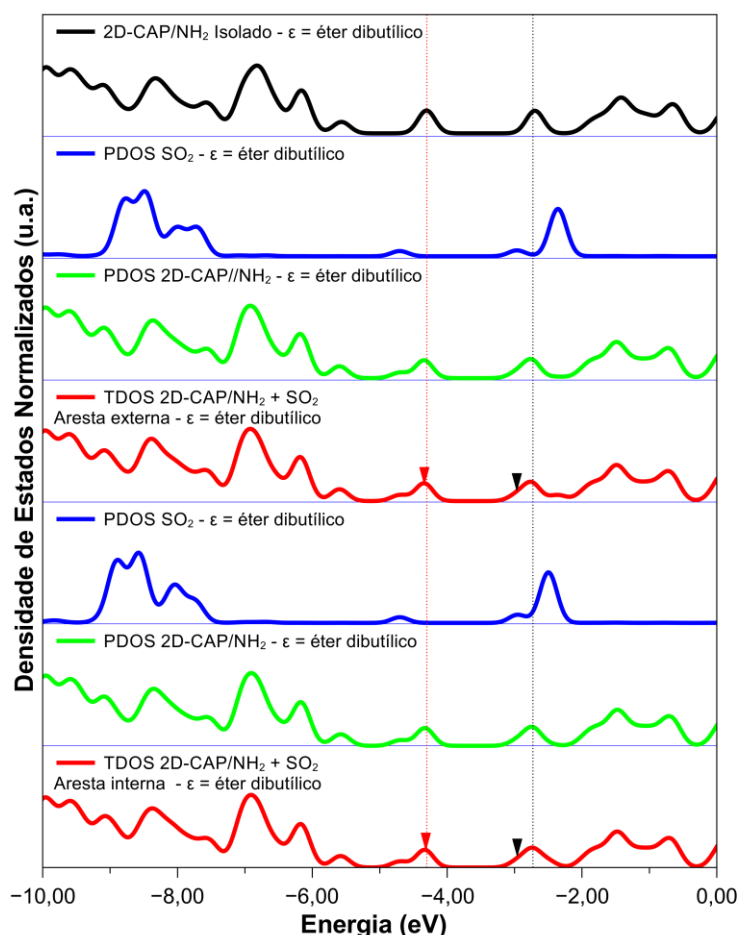
Figura 93. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP/ NH_2 Isolado, 2D-CAP/ $\text{NH}_2 + \text{ClF}_3$ localizado na aresta interna e externa da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 94, nota-se, a presença do SO_2 leva a variações pouco significativas na densidade de estados do sistema, sendo observada a formação de um novo estado eletrônico acima do LUMO do sistema. Em especial, observa-se que os níveis de fronteira do sistema adsorvidos se mantêm aproximadamente inalterados.

Figura 94. Representação da densidade de estados total dos sistemas 2D-CAP/ NH_2 Isolado, 2D-CAP/ $\text{NH}_2 + \text{SO}_2$ localizado na aresta interna e externa da COF, respectivamente. Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

Nota-se que COF 2D-CAP/ NH_2 apresenta uma menor potencialidade de detecção do gás SO_2 , apresentando, no entanto, capacidade de detecção do Cl_2 e ClF_3 . A formação de níveis intermediários no meio do “gap” da COF, tem potencial implicação na modulação do transporte de buracos e elétrons no sistema, o que viabilizaria a detecção destes compostos via medidas elétricas.

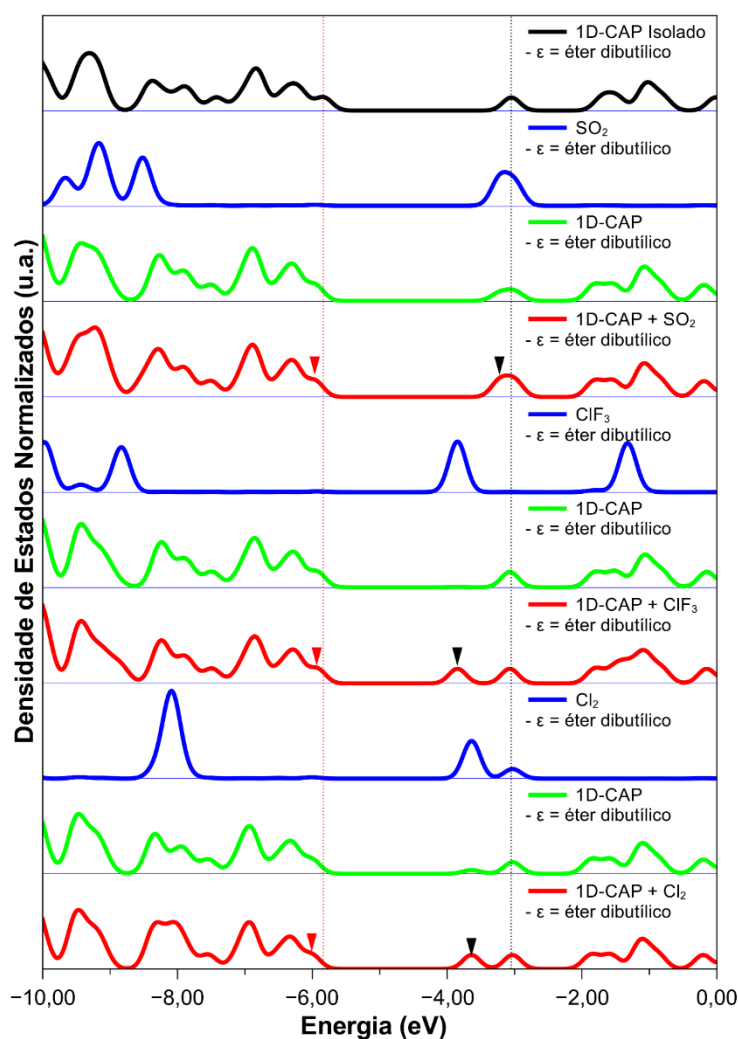
4.1.8.5 Densidade de estados sobre a aresta 1D-CAP adsorvida

A Figura 95 apresenta as densidades de estados ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) da 1D-CAP isolada em comparação com as densidades parciais de estados projetadas sobre os analitos e a aresta após a adsorção.

Novamente, as setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

Nota-se que, a presença do Cl_2 e ClF_3 leva à formação de um novo nível de energia no interior do “gap” da 1D-CAP. Em especial observa-se que, mesmo com uma baixa densidade de componente do Cl_2 e ClF_3 , os “gaps” dos sistemas adsorvidos são levemente reduzidos. Em relação ao SO_2 , observa-se variações pouco significativas.

Figura 95. Representação da densidade de estados total (DOS) dos sistemas 1D-CAP Isolado, 1D-CAP/ Cl_2 , 1D-CAP/ ClF_3 e 1D-CAP/ SO_2 . Todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

Em suma, por meio da análise das densidades de estado, observa-se em todos os casos o potencial das estruturas 2D-CAP, 2D-CAP/ CN e 2D-CAP/ NH_2 como sensores dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 . De modo geral, os resultados apresentados

sugerem a tendência dos analitos atuarem como aprisionadores de elétrons, o que pode ser considerado uma característica desejável destes sistemas para aplicações como sensor de gás. Além disso, constata-se que, em algumas combinações, a presença dos analitos podem modular a posição dos níveis de fronteira.

A análise comparativa entre o analito posicionado sobre a aresta interna (próximo ao poro da COF) e o analito posicionado sobre a aresta externa da COF, evidencia variações pouco significativas na densidade de estados do sistema em todos os casos, o que reforça a plausibilidade de estudos empregando-se estruturas reduzidas como sistemas modelo das COFs.

Por fim, a análise comparativa entre a 2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂, observa-se uma diferença pouco significativa na densidade de estados. A COF 2D-CAP/NH₂ apresenta um “gap” menor que a 2D-CAP e 2D-CAP/CN.

De modo geral, todos os sistemas estudados apresentaram potencialidade para a detecção dos gases tóxicos estudados, contudo, a escolha da melhor COF para detecção de cada gás depende das propriedades específicas do material orgânico e do gás (em especial do alinhamento relativo entre os níveis de energia). Neste contexto, ainda é importante considerar a seletividade do sensor, a estabilidade do material, a sensibilidade à concentração do gás, entre outros fatores, ao projetar um sensor de gás eficiente.

4.2 Sistema HEX-COF

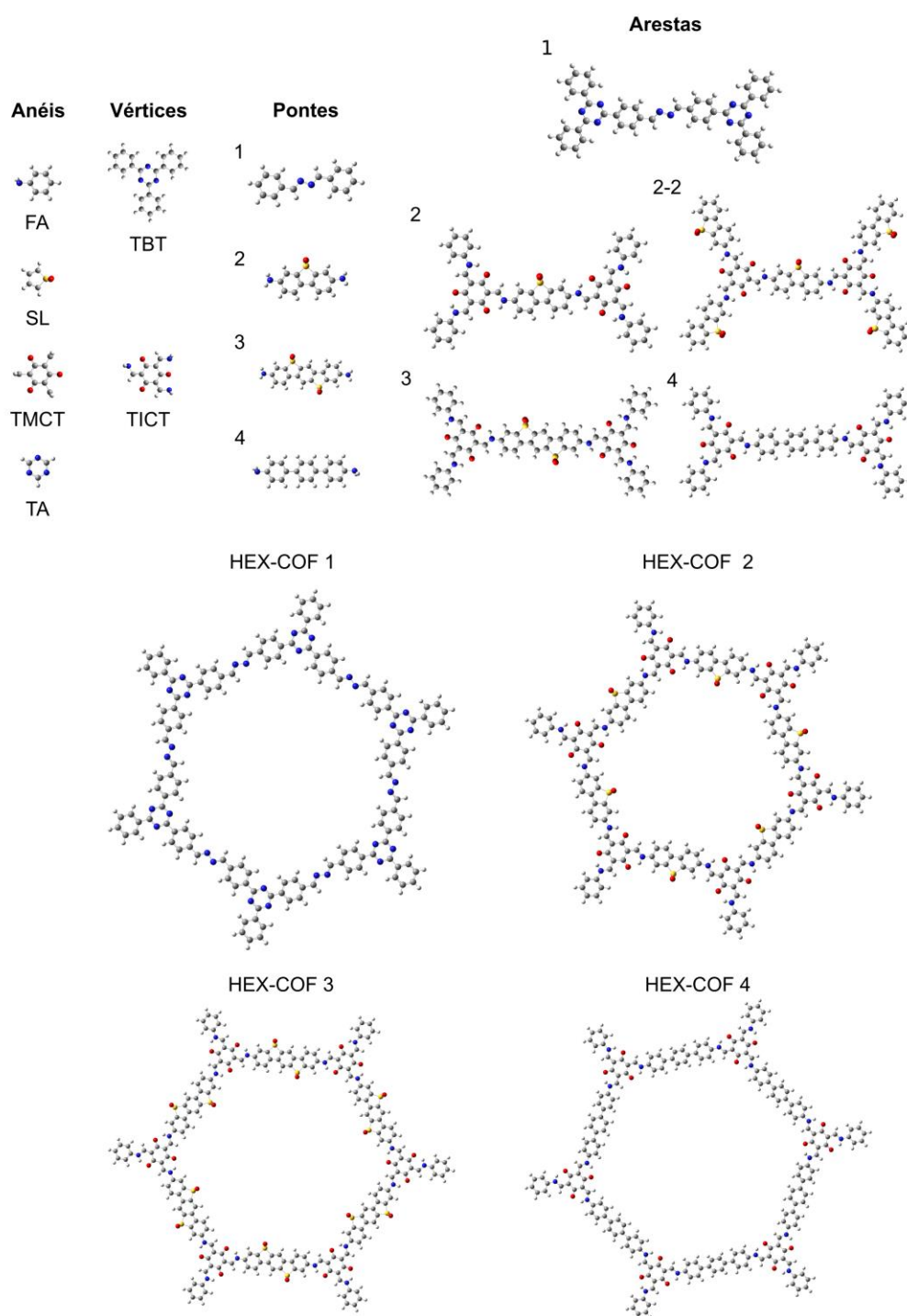
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a COF de geometria hexagonal HEX-COF, investigada experimentalmente por (WANG et al., 2018)

4.2.1 Efeito dos blocos constituintes na estrutura eletrônica da HEX-COF

Visando compreender como a junção dos blocos constituintes leva à formação dos níveis de energia de fronteira da unidade básica da COF, uma análise de estruturas tipicamente observadas em arestas, pontes e vértices de COFs hexagonais foram avaliadas.

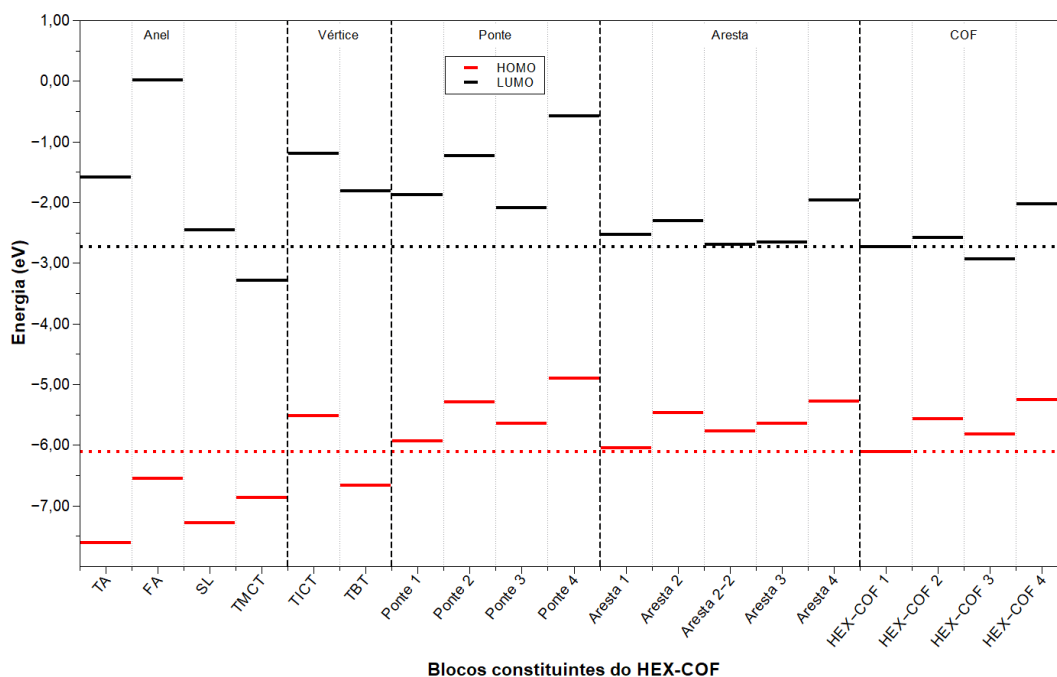
A Figura 97 ilustra a disposição energética dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) das diferentes unidades básicas presentes em COFs hexagonais estudadas por WANG (2018), estimadas via cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d,p). De modo geral os blocos podem ser divididos nas seguintes estruturas (vide Figura 96): Anéis (SL (anéis presentes nas pontes), FA, TA e TMCT (anéis centrais dos vértices)); Vértices (TICT e TBT); Pontes (Ponte 1, Ponte 2, Ponte 3 e Ponte 4); Arestas (Aresta1, Aresta 2, Aresta 2-2, Aresta 3 e Aresta 4) e HEX-COFs (HEX-COF 1 (Arestas 1 unidas em formato hexagonal), HEX-COF 2 (Arestas 2 unidas em formato hexagonal), HEX-COF 3 (Arestas 3 unidas em formato hexagonal) e HEX-COF 4 (Arestas 4 unidas em formato hexagonal)).

Figura 96. Unidades básicas de HEX-COFs consideradas no presente estudo e estruturas básicas consideradas no estudo das HEX-COFs HEX-COF 1 = Aresta 1 (6 unidades); HEX-COF 2 = Aresta 2 (6 unidades); HEX-COF 3 = Aresta 3 (6 unidades) e HEX-COF 4 = Aresta 4 (6 unidades) obtidas a partir das unidades básicas.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 97. Valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} dos blocos constituintes na HEX-COF



Fonte: Elaboração do autor

Note que E_{HOMO} da Aresta 1 situa-se entre os HOMOs da Ponte 1 e do Vértice TBT que a formam (estando mais próximo à ponte 1). Por outro lado, nota-se que E_{LUMO} desta aresta é bastante inferior ao das suas unidades constituintes, sugerindo que seu LUMO seja composto pela sobreposição dos orbitais dos seus diversos blocos. Em especial é importante notar a similaridade entre os valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} da Aresta 1 em relação à HEX-COF 1 (composta de aproximadamente 6 Arestas 1). Tal resultado sugere que características eletrônicas relevantes de estruturas estendidas desta COF possam ser reproduzidas considerando-se apenas estruturas reduzidas como as arestas. Tal resultado reforça a validade de abordagens moleculares já empregadas na simulação de COFs (SONG et al., 2019).

Com relação às estruturas baseadas nos Anéis SL e TMCT, nota-se um papel relevante das pontes 3, 2 e 4 respectivamente na definição do HOMO, note que E_{HOMO} da Aresta 3 situa-se entre os HOMOs da Ponte 3 e do vértice TICT que a formam (estando mais próximo à ponte 3), o E_{HOMO} da Aresta 2 situa-se entre os HOMOs da ponte 2 e do vértice TICT e o E_{HOMO} da Aresta 4 situa-se entre os HOMOs da Ponte 4 e do vértice TICT, enquanto o Anel TMCT (de baixo LUMO) desempenha um papel relevante na redução dos orbitais desocupados em estruturas mais estendidas, o que

é evidenciado da análise comparativa entre as subestruturas Ponte 4 – Aresta 4, Ponte 2 – Aresta 2 – Aresta 2-2 e Ponte 3 – Aresta 3.

Com o intuito de avaliar características associadas à reatividade local dos blocos constituintes do HEX-COFs, estudos de IFCA foram conduzidos para os HEX-COFs e seus blocos constituintes. As Figuras 98-99 apresentam os resultados obtidos. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios moleculares de alta e baixa reatividade. As demais colorações indicam sítios com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB.

Figura 98. Blocos constituintes na estrutura eletrônica do HEX-COF.

Nomes	Estrutura	f^0	f^+	f^-
TA				
FA				
SL				
TMCT				
TICT				
TBT				
Ponte 1				
Ponte 2				
Ponte 3				
Ponte 4				

Fonte: Elaboração do autor

Figura 99. Arestas constituintes na estrutura eletrônica do HEX-COF.

Nomes	Estrutura	f^0	f^+	f^-
Aresta 1				
Aresta 2				
Aresta 2-2				
Aresta 3				
Aresta 4				

Fonte: Elaboração do autor

Com relação aos blocos temos:

- Anel TA: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre um dos átomos de nitrogênio; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre dois átomos de carbono;
- Anel FA: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre 1 átomo de carbono (posição *para*); reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre 2 sítios seguindo uma simetria de reflexão em relação a átomos diametralmente opostos;
- Anel SL: semelhante reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos localizado sobre os átomos de carbono;
- Anel TMCT: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de oxigênio; reatividade em relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de carbono;

- Vértice TICT: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de oxigênio; reatividade em relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono;
- Vértice TBT: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o átomo de nitrogênio no vértice e sobre o átomo de carbono na extremidade à esquerda; reatividade com relação a agentes nucleofílicos centrado sobre os átomos de nitrogênio nos vértices;
- Ponte 1: reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre as extremidades dos átomos; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de nitrogênio centrais;
- Ponte 2: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de nitrogênio na extremidade da ponte; intensa reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre o átomo de oxigênio e 2 átomos de carbono;
- Ponte 3: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de nitrogênio nas extremidades; reatividade em relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos centrais de carbono;
- Ponte 4: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de nitrogênio na extremidade da ponte; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos centrais de carbono;
- Aresta 1: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de carbono no centro da aresta; reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono nas extremidades da aresta;
- Aresta 2: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono nas extremidades da aresta; reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre dois átomos de carbono nas extremidades;
- Aresta 2-2: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono nas extremidades da aresta; intensa reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de nitrogênio;
- Aresta 3: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono nas extremidades da aresta; intensa reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de nitrogênio e carbono espalhados pela aresta;

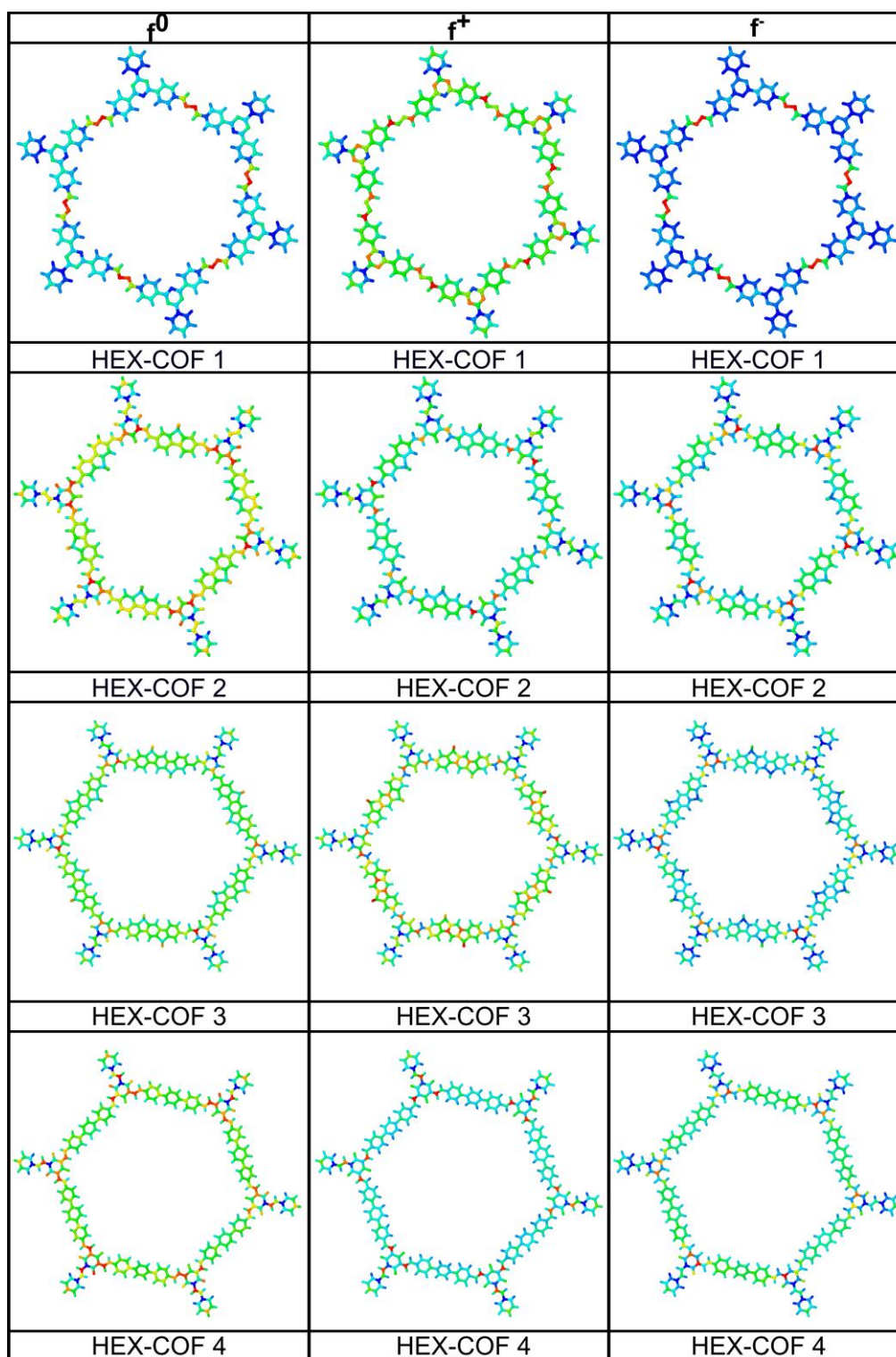
- Aresta 4: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono nas extremidades da aresta; intensa reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de carbono dos vértices;

Para os sistemas HEX-COFs nota-se uma maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos centrado sobre os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio localizados na região central para f^+ , f^- e f^0 . Nota-se que, de forma geral, a reatividade da estrutura remonta-se pela combinação da reatividade dos blocos, com dominância dos vértices, pontes e anéis em relação às arestas.

4.2.2 Reatividade local e orbitais de fronteira

A fim de avaliar características associadas à reatividade local do sistema HEX-COF estendido (sistemas com um poro), estudos de IFCA foram conduzidos para estruturas maiores. A Figura 100 ilustra o resultado obtido. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios moleculares de alta e baixa reatividade. As demais colorações indicam sítios com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB.

Figura 100. Representação dos IFCAs obtidos para o sistema HEX-COF.



Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, os resultados permitem identificar três características principais sobre as HEX-COFs:

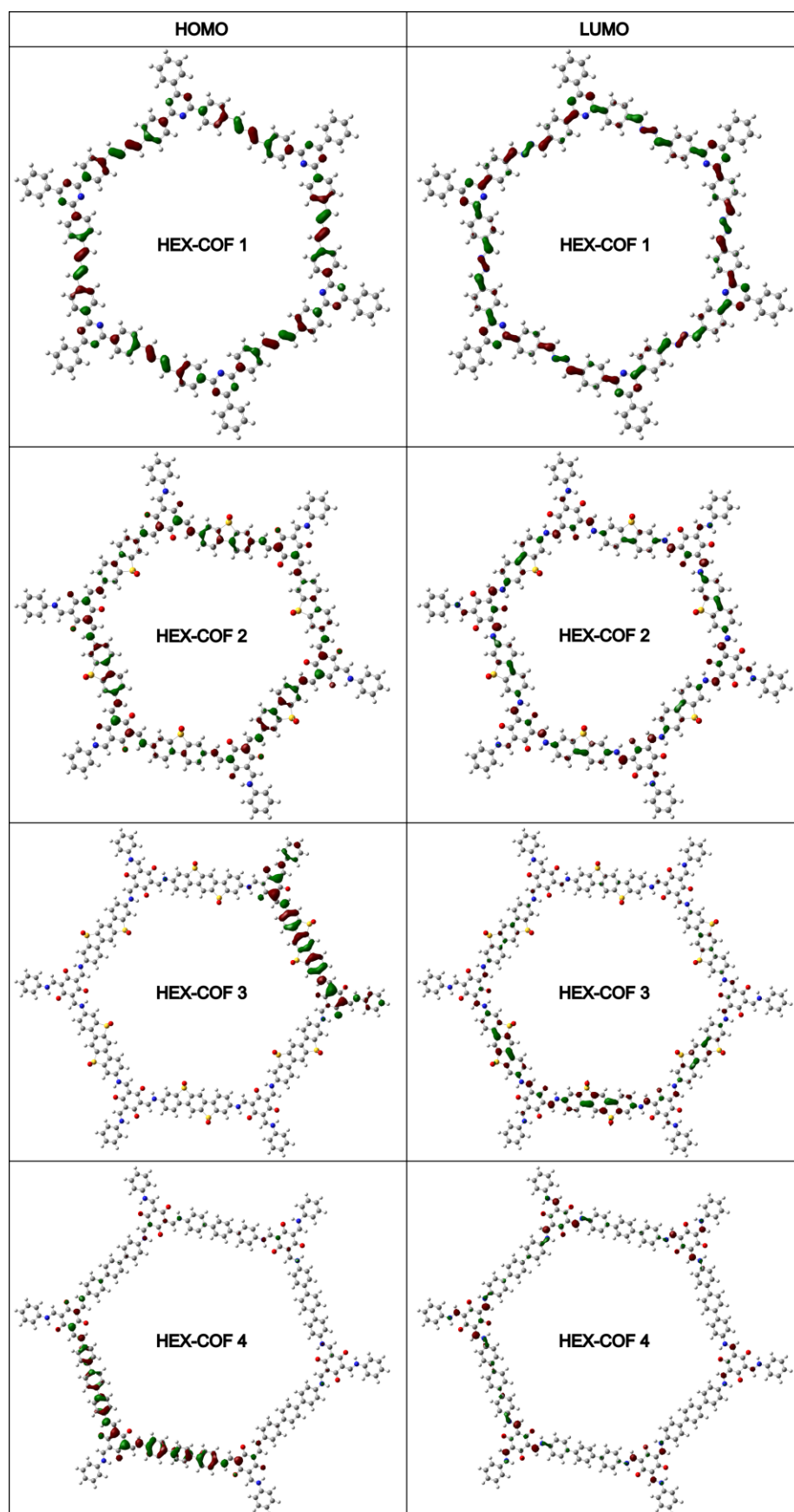
- HEX-COF 1: i) a reatividade relacionada a f^+ (com relação a agentes externos nucleofílicos) encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nas arestas e vértices) e sobre os átomos de nitrogênio (localizados nos vértices); ii) a reatividade relacionada a f^- (com relação a agentes externos eletrofílicos) encontra-se situada sobre os átomos de nitrogênio (localizados nas pontes); iii) a reatividade do sistema é dominada por f^- , dada a maior similaridade deste descritor com f^0 (o qual representa a média entre f^+ e f^-);
- HEX-COF 2 i) a reatividade relacionada a f^+ encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nas extremidades dos vértices); ii) a reatividade relacionada a f^- encontra-se (localizados nos anéis de benzeno dos vértices); iii) a reatividade do sistema é dominada por f^- , dada a maior similaridade deste descritor com f^0 .
- HEX-COF 3 i) a reatividade relacionada a f^+ encontra-se situada sobre os átomos de oxigênio (localizados nas arestas); ii) a reatividade relacionada a f^- encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nos anéis de benzeno dos vértices); iii) a reatividade do sistema é dominada por f^+ , dada a maior similaridade deste descritor com f^0 ;
- HEX-COF 4 i) a reatividade relacionada a f^+ encontra-se situada sobre os átomos de nitrogênio (localizados nas extremidades das pontes); ii) a reatividade relacionada a f^- encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nos vértices); iii) a reatividade do sistema é dominada por f^+ , dada maior similaridade deste descritor com f^0 .

Dados estes resultados, pode-se também supor uma interação mais efetiva dos poros da HEX-COF 1 com agentes eletrofílicos (f^-) (por meio da interação com os átomos de nitrogênio centrais).

A Figura 101 ilustra a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre as estruturas da HEX-COF. Com relação aos orbitais temos: HEX-COF1 e HEX-COF 2: nota-se que ambos, HOMO e LUMO, se estendem sobre as pontes, no entanto, o LUMO se estende também sobre os vértices; HEX-COF 3 e HEX-COF 4, nota-se que o HOMO se estende pela aresta e pelo vértice, no entanto, o LUMO se estende também sobre a aresta e vértice da HEX-COF 3 e sobre os vértices da HEX-COF 4. Tal resultado é compatível com as análises realizadas com relação à relevância dos blocos na construção da estrutura eletrônica da HEX-COF, e

também reforçam os dados obtidos por meio dos IFCAs. Em especial, evidencia-se a potencialidade de interação de espécies químicas externas com a região dos poros das HEX-COF, dada a maior reatividade nas arestas destes sistemas.

Figura 101. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema HEX-COFs.

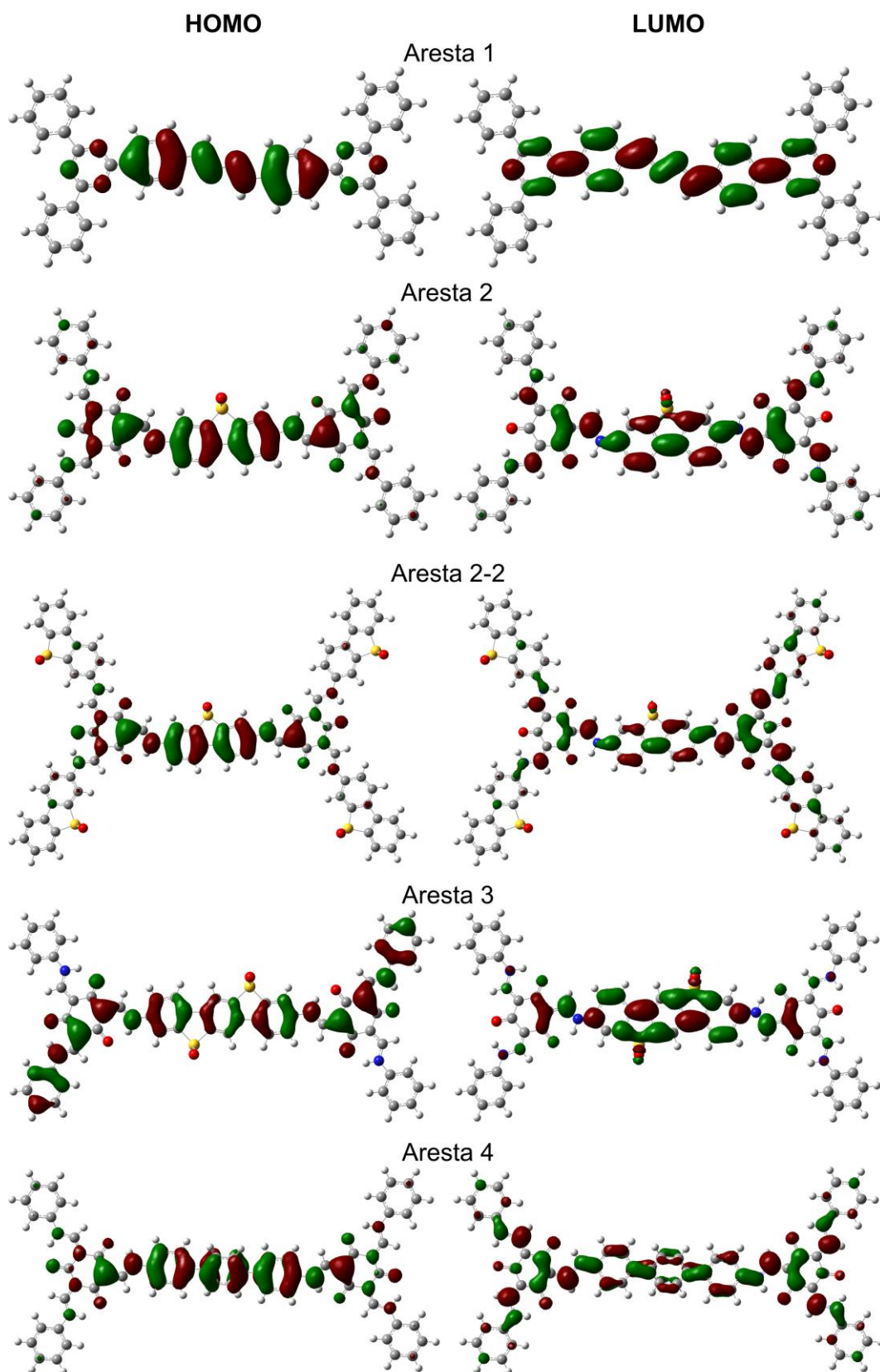


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 102 ilustra a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre a Aresta 1 da HEX-COF 1. Com relação aos orbitais nota-se que ambos, HOMO e LUMO, se estendem sobre as pontes, no entanto, o LUMO é mais intenso nas extremidades do segmento horizontal da aresta. De forma similar, observa-se que o HOMO e LUMO se estende majoritariamente sobre o segmento horizontal da Aresta 2, Aresta 2-2, Aresta 3, Aresta 4 e sobre o vértice da Aresta 3, no entanto, o LUMO também se estende sobre o vértice da Aresta 2-2 e Aresta 4. Tal resultado é compatível com as análises realizadas com relação à relevância dos blocos na construção da estrutura eletrônica da Aresta 1, e reforçam os dados obtidos por meio dos IFCA. Novamente, em especial, evidencia-se a potencialidade de interação de espécies químicas externas com a região das arestas do sistema HEX-COF, dada a maior reatividade nas arestas destes sistemas. A disposição do HOMO e LUMO reforçam os resultados obtidos nos dados dos IFCA.

Em adição a análise comparativa das Figuras 101 e 102 permite identificar que em ambos os casos o HOMO se concentra sobre o segmento horizontal da aresta, com exceção da Aresta 3 e HEX-COF 3 que também se estende sobre o vértice de ambas; também em ambos os casos a intensidade do LUMO é maior nas extremidades do segmento horizontal da aresta; por fim, os resultados corroboram com os dados do IFCA, de que espécies químicas externas tem maior probabilidade de interação com a região das arestas devido a maior reatividade nesses locais o que novamente reforça a análise da seção anterior e sugere que a estrutura eletrônica do sistema HEX-COF pode ser compreendida, em certo grau, por meio da sobreposição das propriedades eletrônicas das seções das arestas e vértices.

Figura 102. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira da Aresta 1



Fonte: Elaboração do autor

4.2.3 Efeito de substituintes laterais sobre a Aresta 1

Novamente, visando avaliar como a presença de substituintes laterais alteram a estrutura eletrônica e reatividade local dos sistemas, modificações químicas foram realizadas sobre a Aresta 1 da HEX-COF 1 (Figura 96). Em especial foram consideradas apenas modificações sobre a estrutura da Aresta 1, uma vez que as Arestas 2 e 3 possuem valor de HOMO e LUMO semelhantes ao da Aresta 1, o que poderia levar a resultados repetidos. Os resultados são apresentados nas subseções que seguem. São também apresentados os alinhamentos relativos observados com a espécies gasosas de interesse.

4.2.3.1 Níveis de fronteira

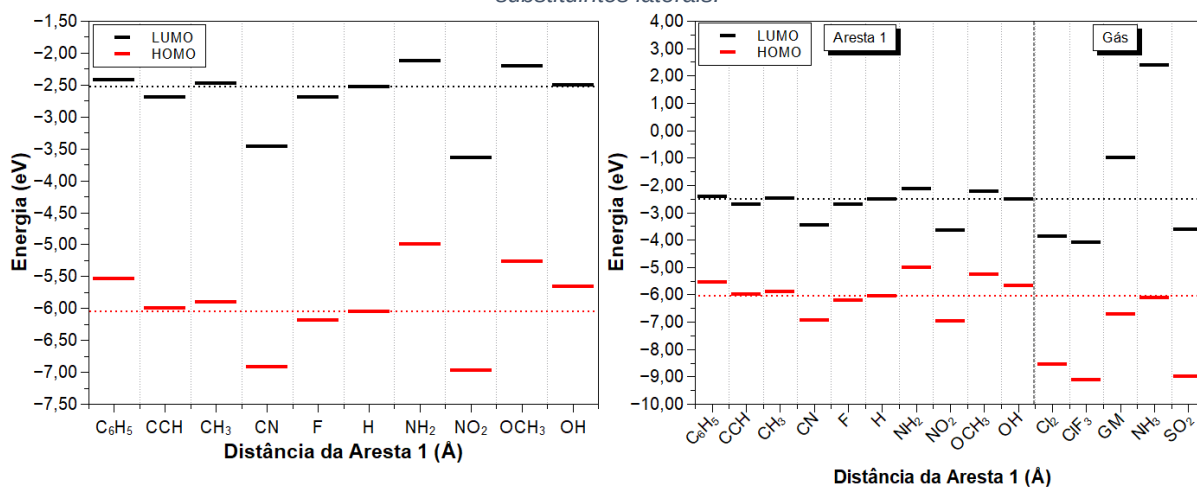
A Tabela 5 e a Figura 104 ilustram as energias dos orbitais de fronteira, E_{HOMO} , e E_{LUMO} estimadas para os diferentes sistemas.

Tabela 5. Valores das energias do HOMO e do LUMO da estrutura HEX-COF: Aresta 1.

Sistemas	Substituinte	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
Aresta 1	H	-6,05	-2,52	3,53
	C ₆ H ₅	-5,54	-2,42	3,12
	CCH	-5,99	-2,70	3,30
	CH ₃	-5,90	-2,47	3,42
	CN	-6,92	-3,47	3,46
	F	-6,19	-2,69	3,50
	NH ₂	-5,00	-2,12	2,88
	NO ₂	-6,97	-3,64	3,33
	OCH ₃	-5,26	-2,21	3,05
	OH	-5,66	-2,50	3,16

Fonte: Elaboração do autor

Figura 103. Alteração dos valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} das estruturas de HEX-COF: Aresta 1 modificadas com substituintes laterais.



Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, tem-se as seguintes alterações no “gap” eletrônico após as substituições: i) pequenas alterações para $R = CCH, CH_3$ e F ; ii) redução do “gap” para $R = C_6H_5, CCH, CH_3, CN, F, NH_2, NO_2, OCH_3$ e OH . Com relação a energia dos orbitais de fronteira, observa-se que $R = CN, F$ e NO_2 levam a menores valores de E_{HOMO} (-6,92 eV, -6,19 eV e -6,97 eV respectivamente), enquanto que $R = C_6H_5, CCH, CH_3, NH_2$ e OCH_3 resultam em maiores valores de E_{HOMO} , nota-se que $R = NH_2$ possui o maior E_{HOMO} (-5,00 eV) e menor “gap” (2,88 eV).

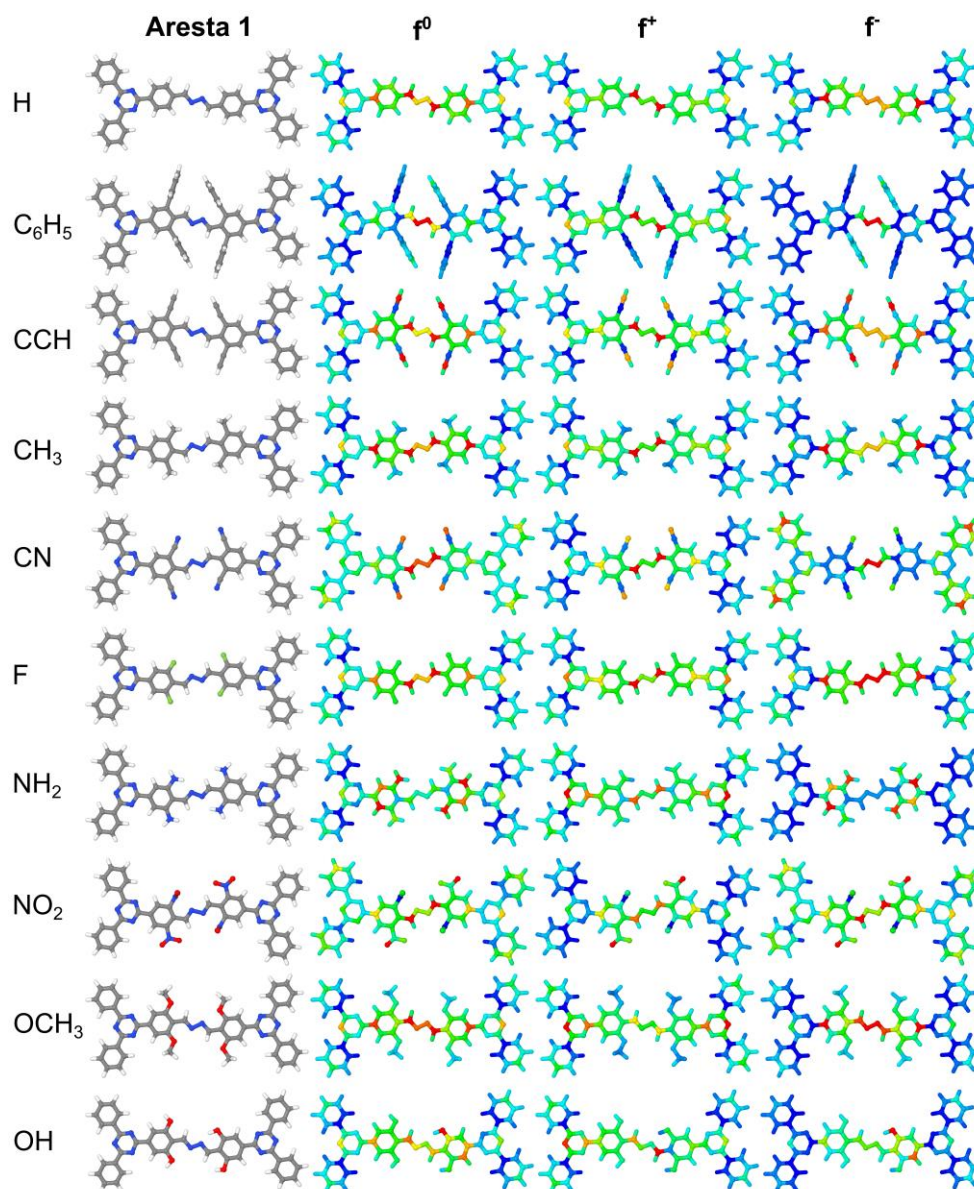
Os resultados obtidos também evidenciam o potencial das arestas Aresta1/CN, Aresta1/ NO_2 (baixo LUMO) e Aresta 1/ NH_2 (alto HOMO) na detecção de gases, sendo os mais promissores dentre os sistemas avaliados. Em particular, as arestas Aresta 1/CN e Aresta 1/ NO_2 possuem um HOMO similar, porém, a Aresta 1/CN possui um “gap” maior. Além disso, a estrutura da Aresta 1/CN apresenta uma maior simplicidade nos cálculos de estrutura eletrônica. Sendo assim, as arestas Aresta 1/CN e Aresta 1/ NH_2 serão avaliados em maior profundidade ao longo da continuação deste trabalho.

De modo geral, os resultados acima apresentados evidenciam a relevância da presença de substituintes nos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} da HEX-COF. Neste contexto, visando propor regras simplificadas para a busca de derivados com características otimizadas para diferentes aplicações, buscou-se aqui avaliar padrões de alteração dos níveis de fronteira em função dos índices de Hammett dos substituintes anexados às arestas.

4.2.3.2 Reatividade Local e orbitais de fronteira

A Figura 104 apresenta os IFCA's estimados para os diferentes derivados obtidos a partir da HEX-COF baseada na Aresta 1. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios com alta e baixa reatividade, enquanto as demais colorações indicam sítios moleculares com reatividade intermediária (de acordo com a escala RGB).

Figura 104. Representação dos IFCA calculados para a HEX-COF Aresta 1 com $R = H, C_6H_5, CCH, CH_3, CN, F, NH_2, NO_2, OCH_3$ e OH . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



Fonte: Elaboração do autor

Temos que a estrutura não modificada (Aresta 1-H) apresenta valores mais altos de f^+ (com relação a agentes externos nucleofílicos) sobre os segmentos horizontais da aresta; a reatividade relacionada a f^- (com relação a agentes externos eletrofílicos) encontra-se situada sobre os segmentos horizontais localizado sobre os átomos de carbono enquanto f^0 é dominada por f^+ . Após a substituição do hidrogênio pelos diferentes substituintes nota-se as seguintes alterações:

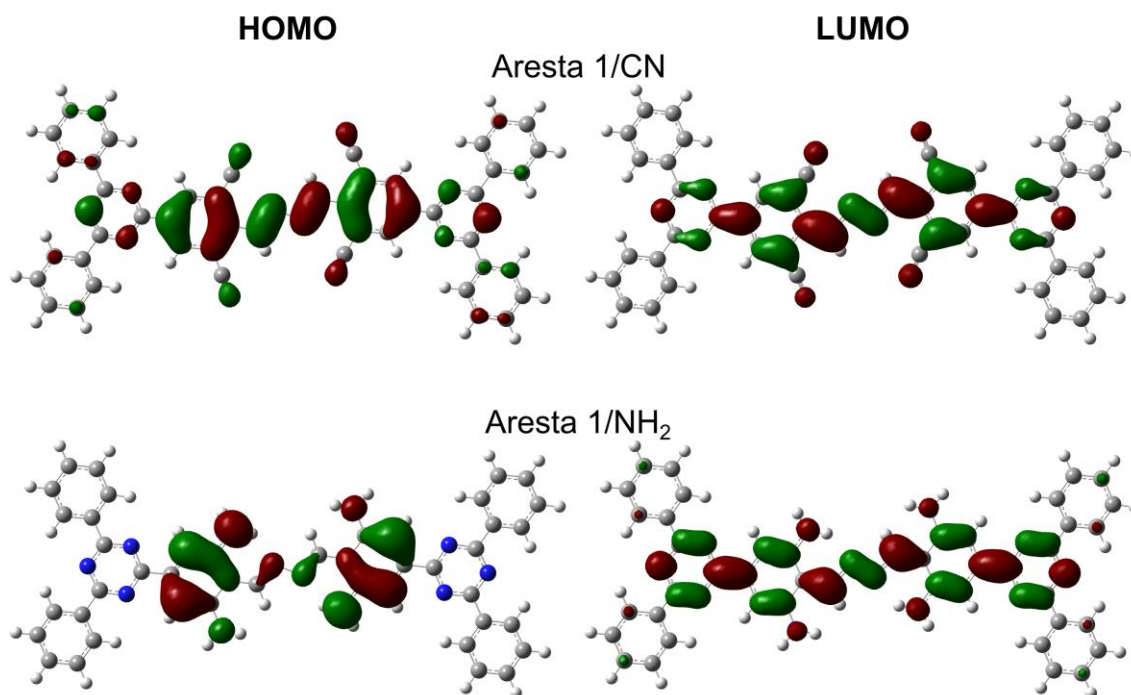
- Em relação à f^+ :
 - mudanças pouco significativas para $R=C_6H_5$, CCH , CH_3 , CN , F , e NH_2 , mantendo-se alta reatividade sobre os átomos de carbono localizados no segmento horizontal da aresta;
 - intensificação da reatividade sobre o oxigênio e carbono da diagonal com queda da reatividade do carbono central para $R=NO_2$.
- Em relação à f^- :
 - mudanças menos significativas para $R = CCH$ (com intensificação da reatividade sobre o carbono mais externo do substituinte), CH_3 , F (com intensificação da reatividade nitrogênio e carbono central a aresta) e OCH_3 (com intensificação da reatividade da reatividade sobre os átomos de carbono e nitrogênio localizados no centro da aresta);
 - alta reatividade sobre a diagonal da aresta sobre o átomo de carbono e nitrogênio para $R=NH_2$ e sobre o átomo de carbono e oxigênio para NO_2 ;
 - intensificação da reatividade sobre os nitrogênios centrais da aresta e sobre o átomo de carbono do benzeno localizado sobre o vértice da aresta para $R = CN$;
 - centralização da reatividade sobre o átomo de nitrogênio central a aresta para $R= C_6H_5$ e NH_2 (nitrogênio da diagonal, efeito assimétrico).
- Em relação à f^0 :
 - mudanças pouco significativas para $R=CCH$, CH_3 , F e OCH_3 ;
 - alta reatividade sobre o átomo de carbono mais externo do substituinte $R= CCH$;

- centralização da reatividade sobre o substituinte para $R=CN$ (nitrogênio), mantendo-se alta reatividade sobre os átomos de carbono e nitrogênios centrais à aresta.

Nota-se que, de forma geral, há uma dominância da reatividade das pontes com relação aos vértices.

A Figura 105 ilustra a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre a aresta do sistema HEX-COF com os substituintes mais promissores, $H-NH_2$ e $H-CN$. Por meio da Figura 105 observa-se que o HOMO e LUMO se estende majoritariamente sobre o segmento horizontal de ambas as arestas, no entanto, o HOMO se espalha sobre a região da aresta, do vértice e do substituinte para a Aresta 1/CN, enquanto o LUMO está concentrado sobre o segmento horizontal da aresta e sobre o substituinte. Por outro lado, a Aresta 1/ NH_2 apresenta um comportamento oposto, o HOMO e LUMO se estendem majoritariamente sobre o segmento horizontal à aresta, no entanto, há uma maior concentração do HOMO na região da ponte e do substituinte ($R=NH_2$), enquanto o LUMO se estende majoritariamente sobre todo o segmento horizontal da aresta e sobre o substituinte. Em particular, a Aresta 1/CN e Aresta 1/ NH_2 reforçam os resultados obtidos dos IFCAs. Novamente, em especial, evidencia-se a potencialidade de interação de espécies químicas externas com a região das arestas do sistema HEX-COF com os substituintes $R=CN$ e NH_2 , dada a maior reatividade nas arestas destes sistemas.

Figura 105. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira da Aresta 1/CN e Aresta 1/NH₂



Fonte: Elaboração do autor

4.2.4 Estudos de adsorção sobre o sistema HEX-COF

Visando facilitar a discussão dos resultados obtidos, a presente seção foi dividida em subseções associadas aos diferentes estudos de adsorção avaliados em COFs: i) Estudo de adsorção sobre a HEX-COF 1, ii) Estudo de adsorção sobre o vértice e a ponte da HEX-COF 1, iii) Estudo de adsorção sobre a Aresta 1 da HEX-COF 1 e iv) Estudo de adsorção sobre a Aresta 4 da HEX-COF 4. Todos os cálculos "single point" empregados no estudo de escaneamento foram realizados por meio da abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p) no vácuo, água e em éter dibutílico, a depender do sistema.

4.2.4.1 Estudo de adsorção sobre a HEX-COF 1

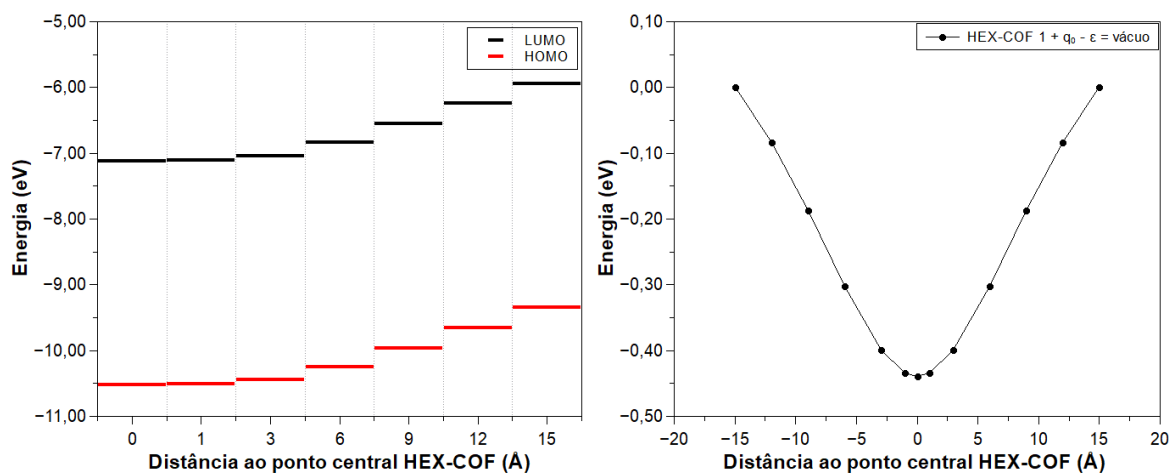
Visando determinar as disposições mais prováveis entre os COFs e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades do HEX-COF, estudos de adsorção foram conduzidos envolvendo diferentes espécies químicas. De forma similar à TBQP-COF, preliminarmente, foram considerados estudos de adsorção

envolvendo uma carga pontual $q_0 = 5,0|e|$ sendo e a unidade de carga elementar (uma carga elementar é aproximadamente $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulombs (C)) no vácuo ($\epsilon_{\text{vacuo}}=1,0$) contudo estes estudos foram realizados para a HEX-COF 1 neutra, catiônica (carga +1) e aniônica (carga -1). Em seguida foi considerado o solvente orgânico (éter dibutílico: $\epsilon_{\text{éter dibutílico}} = 3,0$) apenas para o sistema neutro. Tal estudo foi realizado visando avaliar como cargas externas interagiriam com o sistema carregado. A formação de uma estrutura carregada seria compatível com processo de injeção e transporte de cargas em dispositivos.

Em seguida, o mesmo estudo foi conduzido, porém, ao invés da carga pontual, foram utilizados dois gases, NH_3 e gás mostarda (GM), todos considerando o éter dibutílico como solvente. A escolha destes gases foi baseada no alinhamento relativo entre os níveis de fronteira da HEX-COF e dos blocos constituintes da mesma (vide Apêndice E). Após a otimização do HEX-COF cada sistema foi reavaliado via cálculos “single point” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas propriedades eletrônicas da COF pela presença da carga pontual e dos analitos. Todos os cálculos foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

A Figura 106 apresenta a HEX-COF 1 com uma carga pontual q_0 , central em vácuo considerando diferentes distâncias relativas com o plano da COF. Observa-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro da HEX-COF 1 o valor do “gap” se mantém aproximadamente constante (3,40 eV), sendo notada uma redução simétrica dos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} . A Figura 106b apresenta a variação da energia total do sistema em função da distância da carga ao ponto central da HEX-COF. Nota-se a presença de uma força atrativa da carga pontual ao centro da COF, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,43 eV ($\sim 0,08$ eV/C). Conforme a carga pontual afasta-se do centro há um aumento na sua energia, sem tendência de saturação, mesmo após 15 Å.

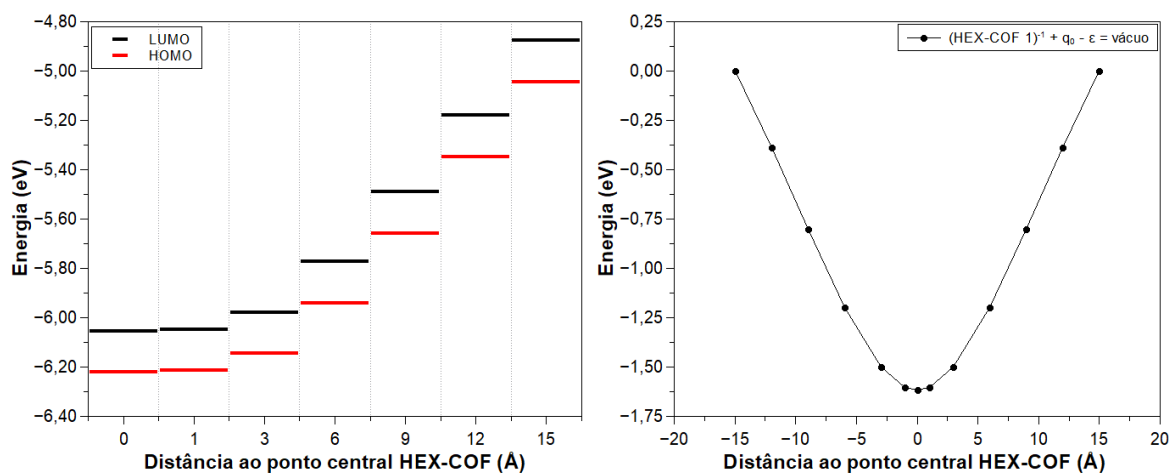
Figura 106. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF⁰/ vácuo; b) Energia total do sistema HEX-COF/ carga pontual para diferentes posições do analito



Fonte: Elaboração do autor

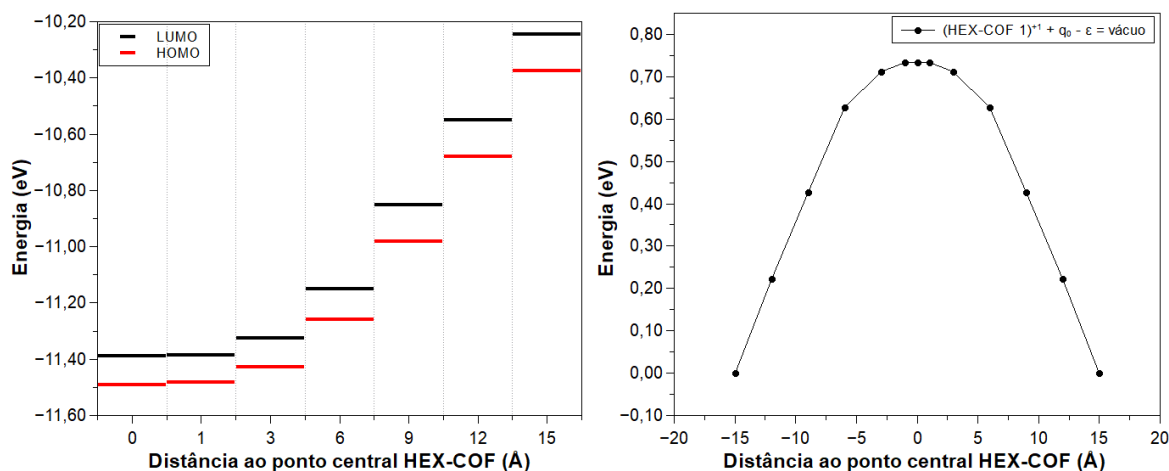
As Figuras 107-108 apresentam o mesmo sistema da Figura 106 considerando, no entanto, a COF carregada com uma carga negativa e positiva, respectivamente. No caso do sistema carregado negativamente (Figura 107), nota-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro da COF o “gap” se mantém aproximadamente constante ($\sim 0,17$ eV) com uma redução nos níveis do HOMO e LUMO e estabilização ao redor de 1 Å. Observa-se que a carga fica mais fortemente ligada no centro, com uma energia de ligação de cerca de -1,6 eV ($\sim 0,32$ eV/C). Para o sistema positivamente carregado nota-se um efeito similar nos orbitais de fronteira, com uma leve redução do “gap” quando o analito se aproxima do sistema. Observa-se que a carga pontual sofre uma repulsão com relação à COF, dada a carga positiva do sistema.

Figura 107. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF¹/ vácuo; b) Energia total do sistema HEX-COF/ carga pontual para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 108. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF⁺¹/ vácuo; b) Energia total do sistema HEX-COF/ carga pontual para diferentes posições do analito.



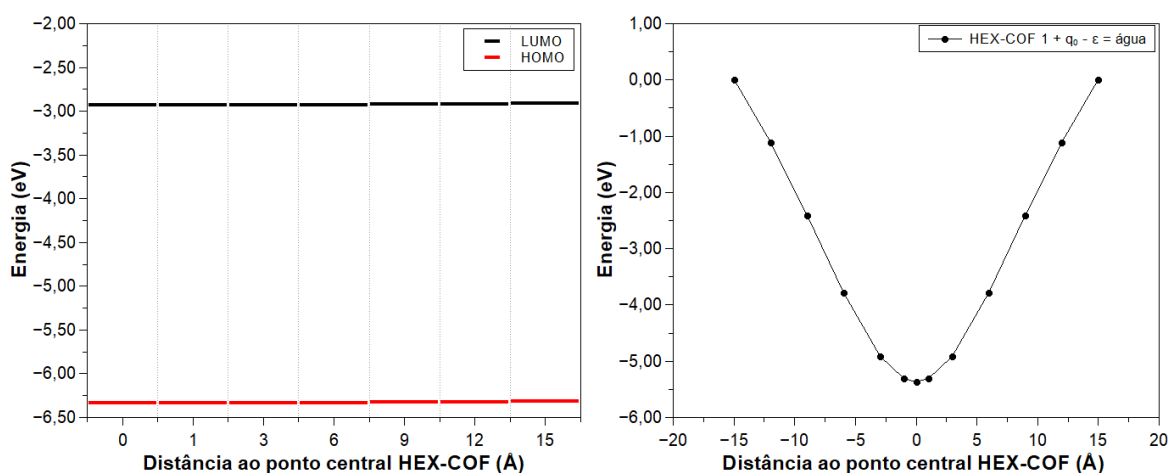
Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, nota-se que o sistema pi desempenha um papel relevante na interação da COF com espécies externas, uma vez que uma interação atrativa é observada entre a carga pontual (positiva) e a COF, mesmo em seu estado neutro. Tal interação é intensificada quando o sistema está negativamente carregado, tornando-se repulsiva quando a COF se encontra positivamente carregada.

As Figuras 108-110 apresentam o mesmo sistema da Figura 106 considerando, no entanto, a presença dos meios dielétricos água e éter dibutílico. Nota-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro do HEX-COF o “gap” se mantém aproximadamente constante para a água (3,40 eV), com valores de HOMO e LUMO

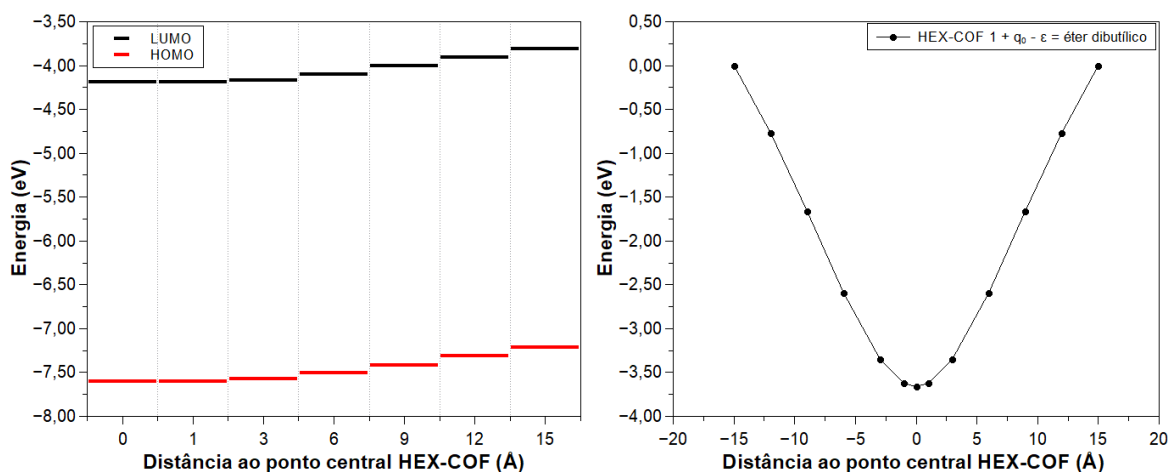
também constantes. Uma pequena alteração do “gap” é observada para o sistema em éter dibutílico (~ 0.01 eV) com uma pequena redução dos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} . Novamente, observa-se que a carga fica mais fortemente ligada no centro, com uma energia de ligação de cerca de $-5,4$ eV ($\sim -1,08$ eV/C) para a água e $-3,66$ eV ($\sim -0,732$ eV/C) para o éter.

Figura 109. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF⁰/ água; b) Energia total do sistema HEX-COF/ carga pontual para diferentes posições do analito.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 110. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF⁰/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema HEX-COF/ carga pontual para diferentes posições do analito.



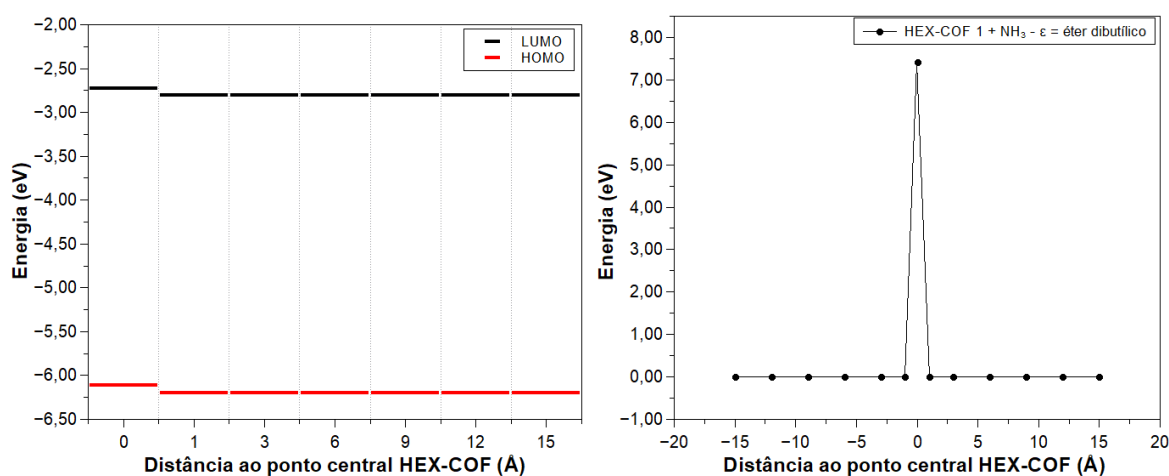
Fonte: Elaboração do autor

Os resultados acima apresentados permitem identificar a tendência da HEX-COF em aprisionar cargas positivas. Além disso, constata-se que a presença de

cargas pontuais pode modular a posição de seus níveis de fronteira, sendo a intensidade de modulação dependente do meio externo.

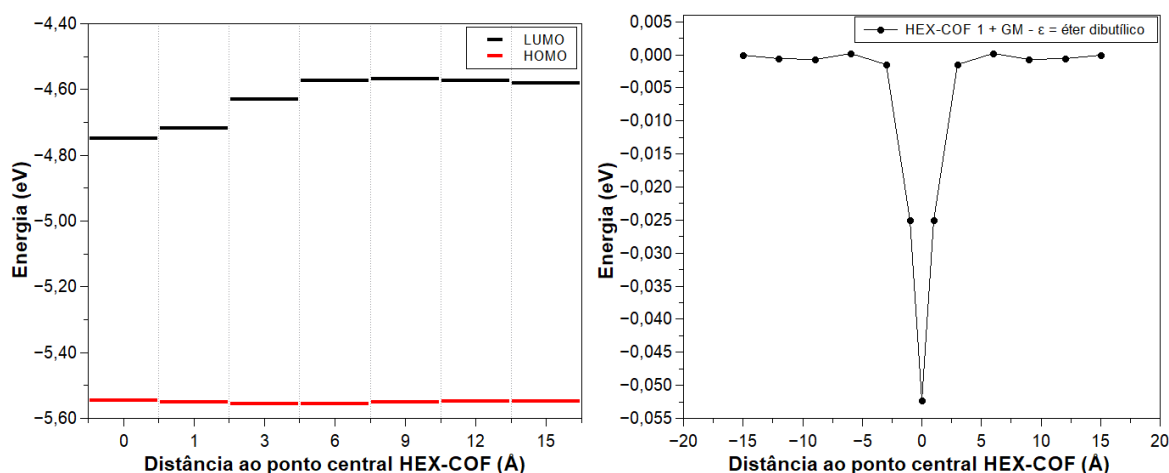
As Figuras 111-112 apresentam os resultados obtidos para a HEX-COF na presença dos analitos NH_3 e gás mostarda (GM), posicionados, inicialmente, no centro da COF (considerando o meio éter dibutílico). A partir da Figura 111 nota-se que, conforme o analito se aproxima da COF há uma alteração pouco significativa em E_{HOMO} e E_{LUMO} , resultando numa pequena redução do “gap” do sistema. Com relação à energia de ligação, nota-se uma forte repulsão do composto NH_3 com relação à COF. Da Figura 112, nota-se que, conforme o analito se aproxima do substrato há uma alteração do LUMO, resultando numa leve redução do “gap” do sistema (de $\sim 0,97$ para $0,80$ eV). Com relação à energia de ligação, nota-se uma fraca interação do composto GM com a COF, com uma energia de ligação de aproximadamente $0,05$ eV, isto é, aproximadamente $2 kT_{300}$.

Figura 111. a) Efeito da presença do analito NH_3 nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema HEX-COF/ NH_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 112. a) Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema HEX-COF/GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

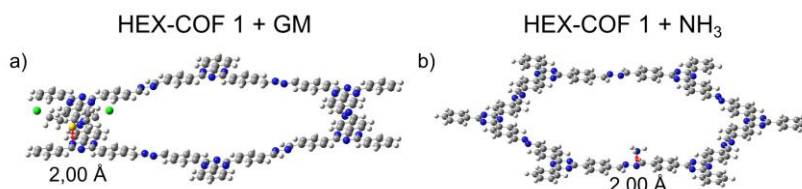
Em suma, esses resultados indicam que a HEX-COF 1 possui potencial como sensor seletivo para detectar e diferenciar a presença de NH_3 e GM, dadas as diferentes respostas observadas para cada analito. No entanto, para uma análise mais aprofundada, são necessários estudos complementares e investigações adicionais sobre o comportamento da COF em diferentes condições experimentais. Compreender melhor a natureza das interações moleculares entre a HEX-COF 1 e os analitos é crucial para a otimização e o desenvolvimento eficiente de dispositivos de detecção de gases tóxicos. Portanto, esses resultados preliminares fornecem um ponto de partida importante para a continuação deste trabalho de pesquisa, abrindo caminho para futuras aplicações na área de detecção de gases e materiais sensíveis.

4.2.4.2 Estudo de adsorção sobre o vértice e a ponte da HEX-COF 1

A Figura 113 apresenta a) o gás GM sobre o átomo de nitrogênio localizado no vértice da HEX-COF 1 e b) o gás NH_3 sobre o átomo de nitrogênio localizado sobre a ponte da HEX-COF 1, todos a 2,0 Å em relação ao plano da HEX-COF 1 em meio éter dibutílico. Após a otimização da HEX-COF 1 cada sistema foi reavaliado via cálculos “single point” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas propriedades eletrônicas da COF pela presença dos analitos. Todos os cálculos foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p) em éter dibutílico. As distâncias

consideradas foram: 2,0; 2,25; 2,50; 2,75; 3,00; 3,25; 3,50; 3,75; 4,00; 4,25; 4,75; 5,00; 5,50; 6,00; 8,00; 10,00 e 12,00 Å.

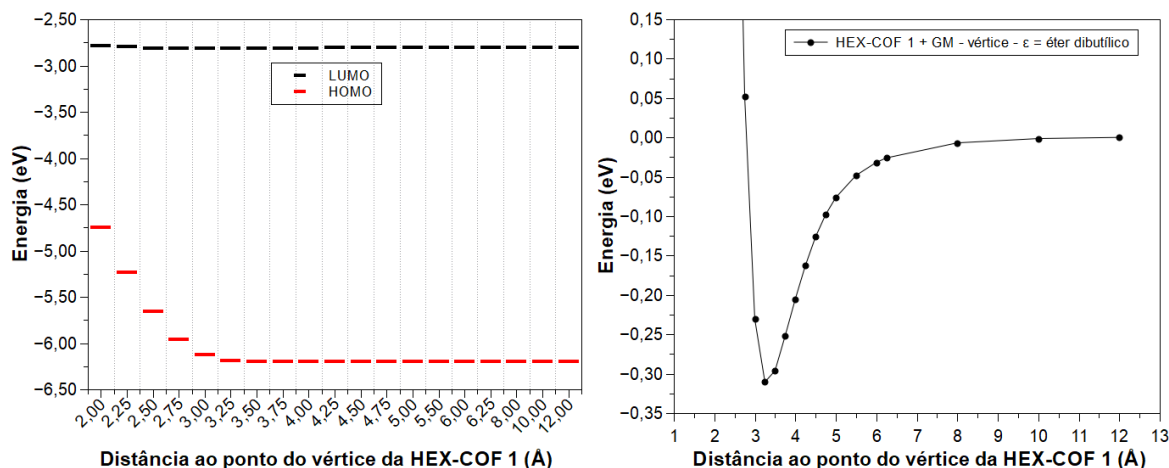
Figura 113. a) Representação do gás GM localizado sobre o vértice da HEX-COF 1 b) Representação do gás NH_3 sobre o nitrogênio localizado sobre a ponte da HEX-COF 1, todos a 2,0 Å de distância em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

As Figuras 114-115 apresentam os resultados obtidos para a HEX-COF 1 na presença dos analitos GM e NH_3 , posicionados inicialmente sobre o átomo de nitrogênio localizado na aresta e na ponte, respectivamente, a 2,0 Å de altura em relação ao plano da HEX-COF1 (Figura 113). A partir da Figura 114, observa-se que conforme o analito GM se aproxima do vértice da HEX-COF 1 há uma alteração significativa em E_{HOMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de ~3,40 eV para 1,96 eV). Observa-se uma forte interação do GM com o vértice da HEX-COF 1, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,31 eV (3,25 Å), isto é, aproximadamente 12,4 kJ mol^{-1} . Além disso, observa-se que depois de 8,00 Å o analito tende a se desprender da HEX-COF 1.

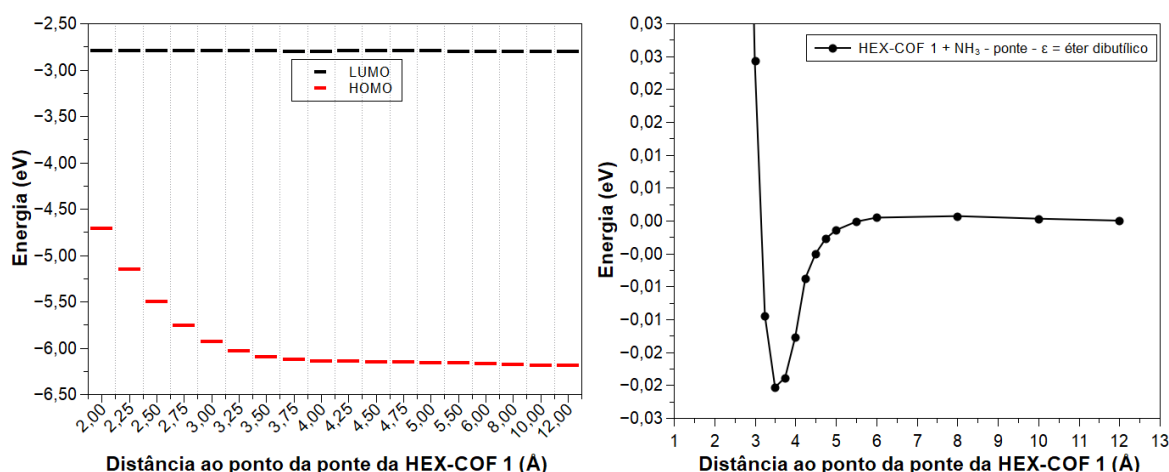
Figura 114. Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema HEX-COF/GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 115, observa-se que conforme o analito NH_3 se aproxima da ponte da HEX-COF 1 há uma alteração significativa em E_{HOMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de $\sim 3,39$ eV para 1,92 eV). Com relação à energia de ligação, observa-se uma fraca interação do composto NH_3 com a HEX-COF 1, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,025 eV (3,25 Å), isto é, aproximadamente $1 kT_{300}$. Além disso, observa-se que depois de 6,0 Å o analito tende a se desprender da HEX-COF 1.

Figura 115. Efeito da presença do analito NH_3 nos níveis de fronteira do sistema HEX-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema HEX-COF/ NH_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



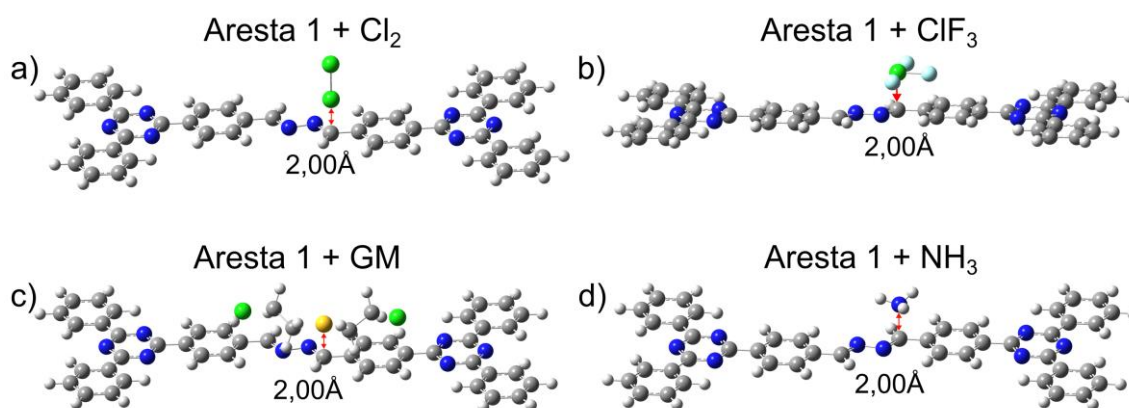
Fonte: Elaboração do autor

Os resultados obtidos evidenciam certo potencial da HEX-COF 1 como sensor do gás tóxico GM. Além disso, também é interessante mencionar, que esses resultados demonstram que a HEX-COF 1 apresenta seletividade na interação com diferentes analitos, resultando em comportamentos distintos para os diferentes gases (GM e NH_3). A forte interação com o GM no vértice sugere que a HEX-COF 1 possui potencial como sensor seletivo para detecção desse gás tóxico. Por outro lado, a interação mais fraca com o NH_3 pode limitar sua aplicação como sensor para esse analito específico.

4.2.4.3 Estudo de adsorção sobre a Aresta 1

A Figura 116 apresenta a Aresta 1 na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 , posicionados inicialmente sobre o átomo de carbono localizado no centro da estrutura. As Figuras 117-120 apresentam os resultados obtidos do estudo de escaneamento; foram consideradas distâncias entre 2,00 e 12,00 Å.

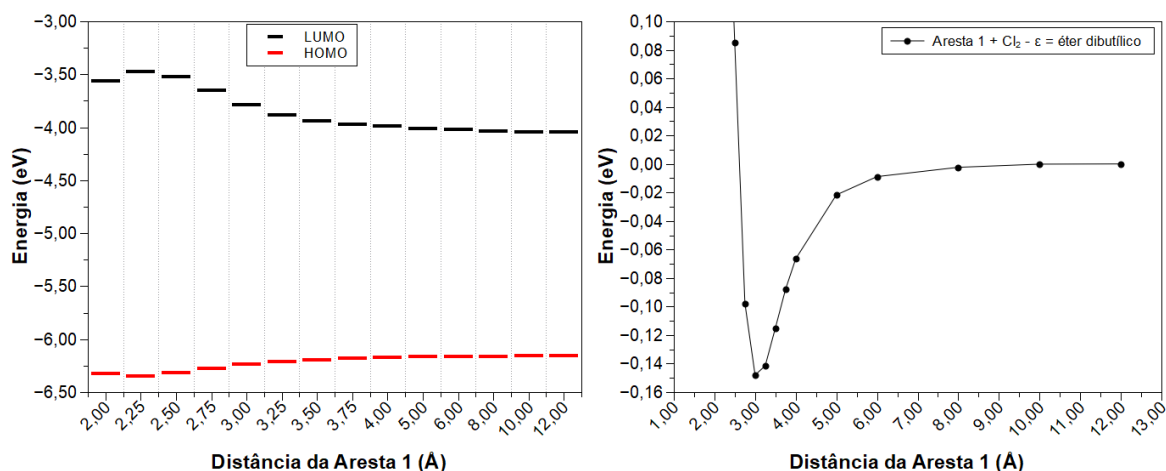
Figura 116. a) Representação do gás Cl_2 sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 1; b) Representação do gás ClF_3 sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 1; c) Representação do gás GM sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 1; d) Representação do gás NH_3 sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 1, todos a 2,0 Å de distância da aresta em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 117 observa-se que, conforme o Cl_2 se aproxima da Aresta 1 há uma alteração significativa em E_{LUMO} , resultando em um aumento do "gap" do sistema (de ~2,11 eV para 2,87 eV). Com relação à energia de ligação, observa-se uma forte interação do analito com a COF, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,15 eV em aproximadamente 3,0 Å, isto é, aproximadamente 6,0 kT_{300} . Após 7,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 1.

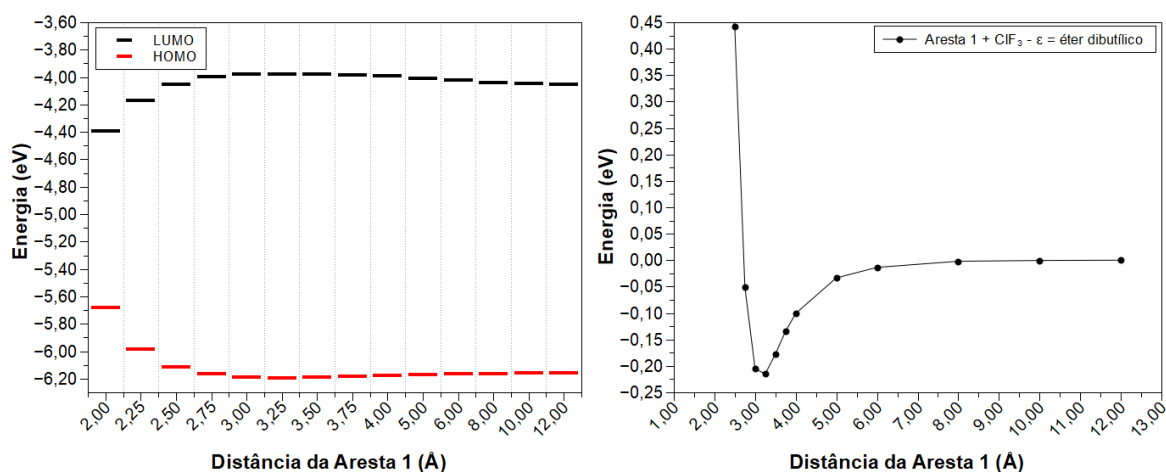
Figura 117. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/ Cl_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 118 observa-se que, conforme o ClF_3 se aproxima da Aresta 1 há uma alteração significativa em E_{HOMO} e E_{LUMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de ~2,11 eV para 1,29 eV). Observa-se uma energia de ligação de aproximadamente -0,21 eV em aproximadamente 3,0 Å, (~8,4 kT₃₀₀). Além disso, observa-se que depois de 6,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 1.

Figura 118. Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/ ClF_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.

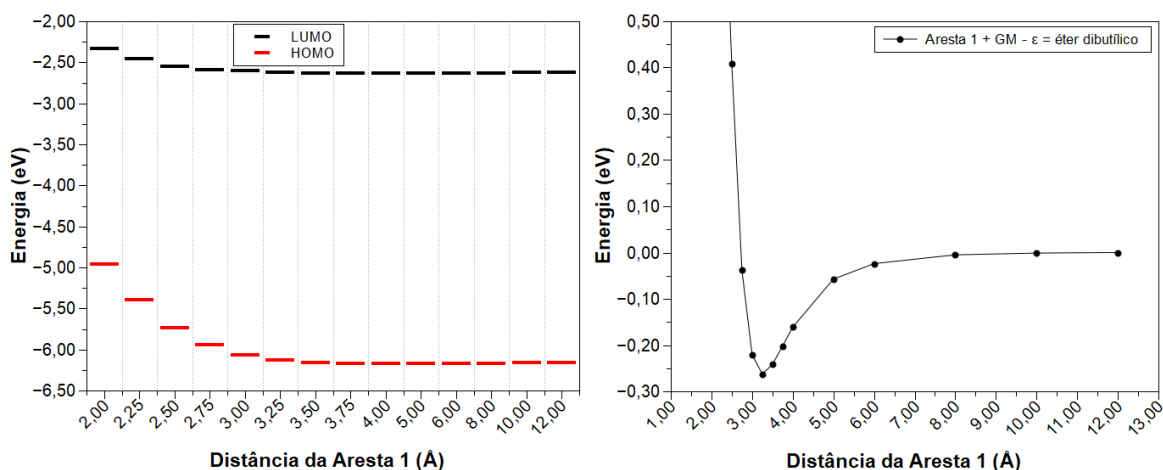


Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 119 observa-se que, conforme o GM se aproxima da Aresta 1 há uma alteração significativa em E_{HOMO} , resultando em uma redução do "gap" do

sistema (de $\sim 3,54$ eV para 2,63 eV). Nota-se uma energia de ligação de aproximadamente -0,26 eV em aproximadamente 3,25 Å ($\sim 10,4$ kT₃₀₀).

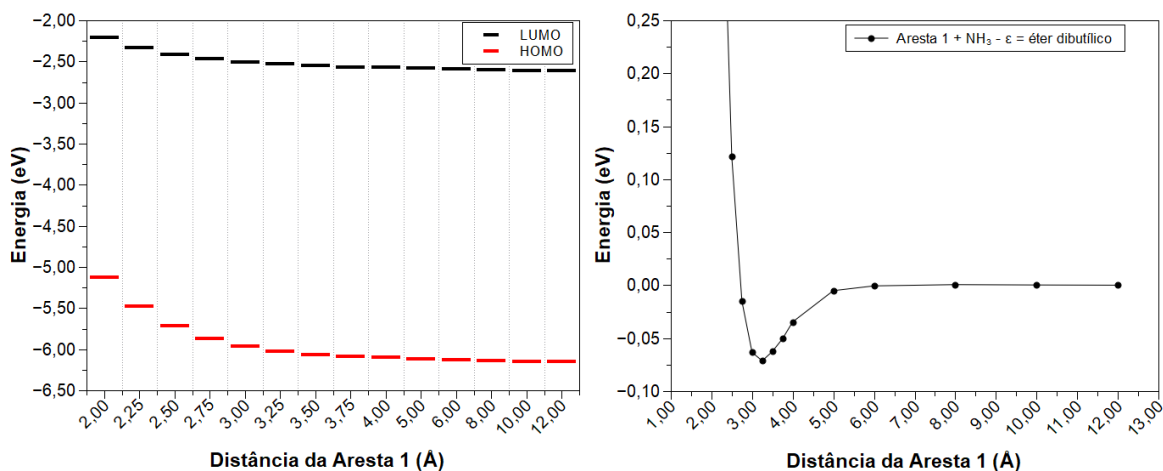
Figura 119. Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 120 observa-se que, conforme o NH₃ se aproxima da Aresta 1 há uma alteração significativa em E_{HOMO}, resultando em uma redução do "gap" do sistema (de $\sim 3,53$ eV para 2,91 eV). Observa-se uma baixa energia de ligação de aproximadamente -0,07 eV em aproximadamente 3,25 Å, isto é, aproximadamente 1,4 kT₃₀₀. Em 5,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 1.

Figura 120. Efeito da presença do analito NH₃ nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/ NH₃ para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, os resultados apresentados permitem identificar a tendência da Aresta 1 (Figura 10a) em adsorver fortemente os analitos Cl_2 , ClF_3 , e GM e fracamente o analito NH_3 . Além disso, constata-se que a presença desses analitos pode modular a posição dos níveis de fronteira do sistema, o que pode ter implicações desejáveis em sensores químicos. Os resultados também mostram que a Aresta 1 exibe seletividade na interação com diferentes analitos, resultando em comportamentos distintos para Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 . A forte interação observada para os analitos Cl_2 , ClF_3 e GM sugere que a Aresta 1 possui potencial como sensor para a detecção desses gases tóxicos específicos.

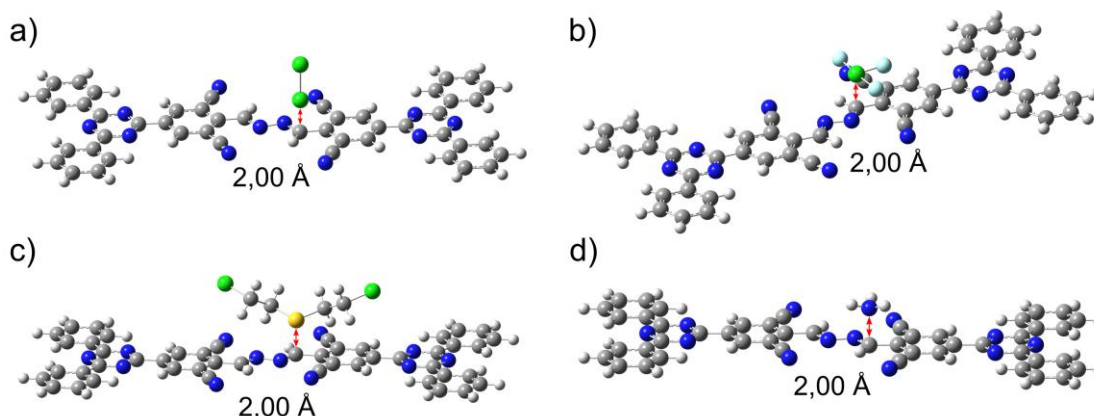
Comparando-se a HEX-COF 1 com a Aresta 1, observa-se que em ambas as estruturas a interação com GM é forte, enquanto a interação com NH_3 na ponte é mais fraca. As energias de ligação são diferentes entre a estrutura estendida (HEX-COF 1) e a Aresta 1, nota-se que na HEX-COF 1, a energia de ligação do GM é aproximadamente -0,31 eV, enquanto na Aresta 1 é -0,26 eV, porém este resultado corrobora com os IFCAs, sendo que na HEX-COF 1 a reatividade relacionada a f^+ encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nas arestas e vértices) e sobre os átomos de nitrogênio (localizados nos vértices) (Figura 100), entretanto a reatividade sobre a Aresta 1 (Figura 99) é maior com relação a agentes nucleofílicos sobre os átomos de carbono no centro da aresta, ou seja, a reatividade sobre a estrutura estendida em comparação com a sua aresta é um pouco diferente. Nota-se que o gás GM possui um mínimo local localizado sobre o vértice da estrutura estendida HEX-COF 1 e sobre o segmento horizontal da Aresta 1, o que pode ser verificado após a otimização de ambas as estruturas adsorvidas. Por fim, a HEX-COF 1 possui um poro, o que pode permitir uma maior interação com os analitos, influenciando as propriedades de detecção. O poro pode fornecer um ambiente mais específico para interações seletivas. A presença do poro na HEX-COF pode oferecer seletividade específica para o GM no vértice, enquanto a Aresta 1 exibe seletividade para Cl_2 , ClF_3 e GM, mas com uma tendência de se desprender mais facilmente.

4.2.4.4 Estudo de adsorção sobre a Aresta 1/CN

A Figura 121 ilustra os analitos posicionados sobre a Aresta 1/CN utilizando quatro gases (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3), todos considerando o meio éter dibutílico como

solvente (Figura 121). As Figuras 122-125 apresentam os resultados obtidos. Foram consideradas as distâncias entre 2,00 e 12,00 Å.

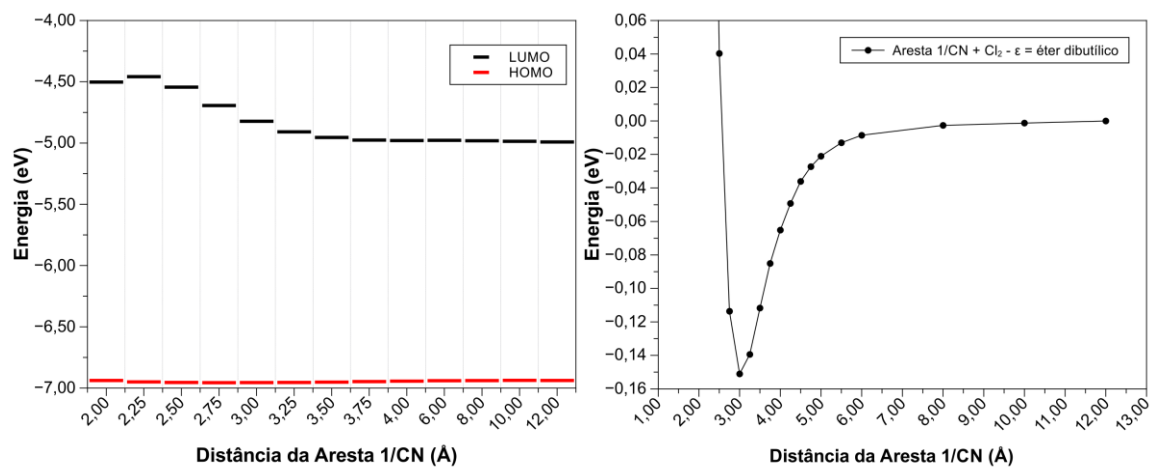
Figura 121. a) Representação do gás Cl_2 sobre o átomo de carbono localizado no segmento horizontal da Aresta 1/CN; b) Representação do gás ClF_3 sobre o átomo de carbono localizado no segmento horizontal da Aresta 1/CN; c) Representação do gás GM sobre o átomo de carbono localizado no segmento horizontal da Aresta 1/CN; d) Representação do gás NH_3 sobre o átomo de carbono localizado no segmento horizontal da Aresta 1/CN, todos os analitos estão posicionados a 2,0 Å de distância em relação ao plano da aresta em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

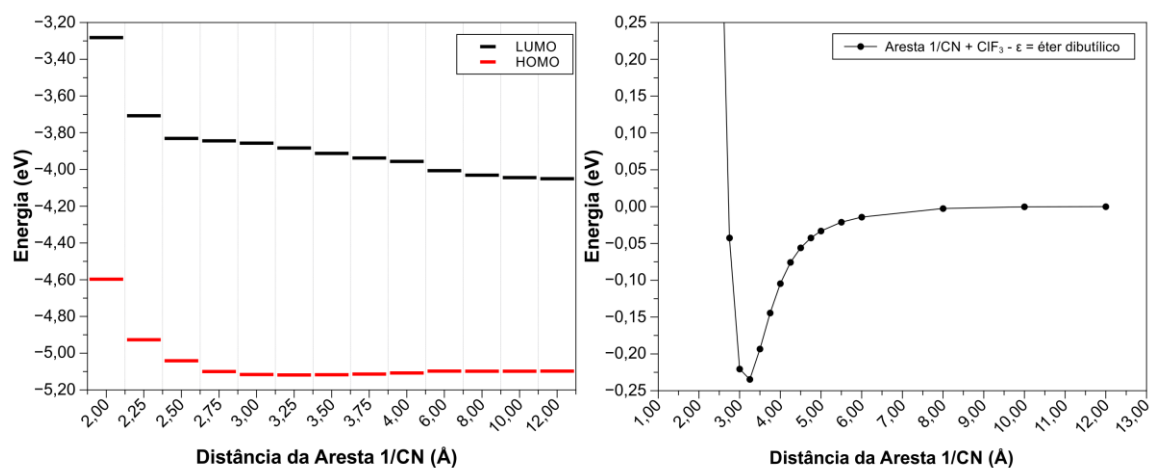
Em geral os seguintes resultados são observados: i) para o analito Cl_2 nota-se um aumento no valor do “gap” (de 1,95 eV para 2,49 eV) conforme o analito se aproxima da COF, associado a um aumento do valor de E_{LUMO} . Nota-se também uma forte interação do analito com a Aresta 1/CN, com uma energia de ligação de cerca de -0,15 eV ($\sim 6,0 \text{ kT}_{300}$); ii) para o analito ClF_3 , observa-se uma redução no valor do “gap” (de 2,89 eV para 1,51 eV) e um aumento do valor de $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$. Nota-se também uma interação relativamente forte entre o analito e a aresta, com uma energia de ligação de cerca de -0,21 eV ($\sim 8,4 \text{ kT}_{300}$); iii) para o GM nota-se uma redução no valor do “gap” (de 3,18 eV para 2,51 eV) e um aumento do valor de $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$. Uma energia de ligação de cerca de -0,33 eV ($\sim 13,2 \text{ kT}_{300}$) é obtida; iv) por fim, conforme o analito NH_3 se aproxima da Aresta 1/CN nota-se novamente a redução no valor do “gap” (de 2,92 eV para 2,80 eV) e um aumento do valor de $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$. Com relação à energia de ligação, nota-se também uma interação relativamente forte do analito, com uma energia de ligação de cerca de -0,16 eV ($\sim 6,4 \text{ kT}_{300}$). Em todos os casos, observa-se que depois de 8,00 Å os analitos tendem a se desprender da aresta.

Figura 122. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/CN em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/CN: Cl_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



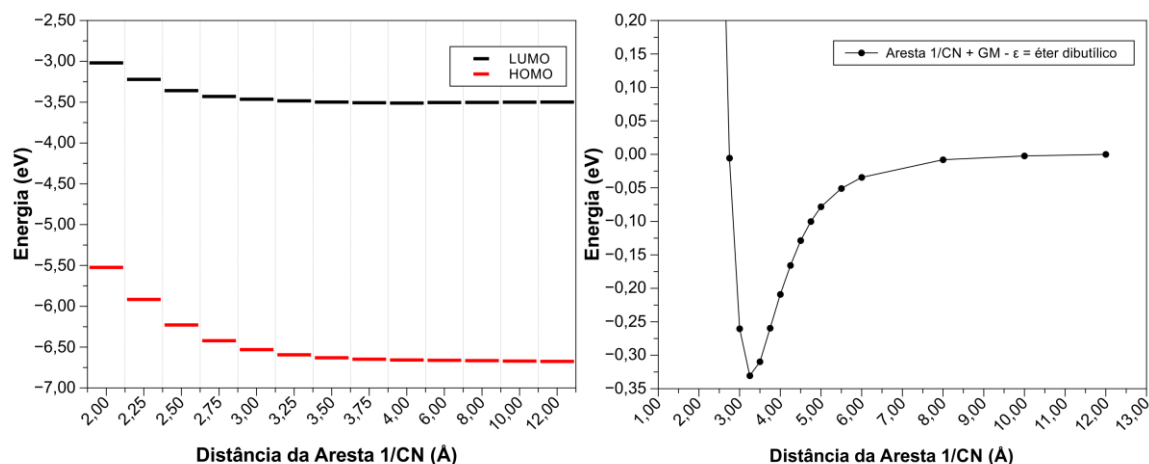
Fonte: Elaboração do autor

Figura 123. Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/CN em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/CN: ClF_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



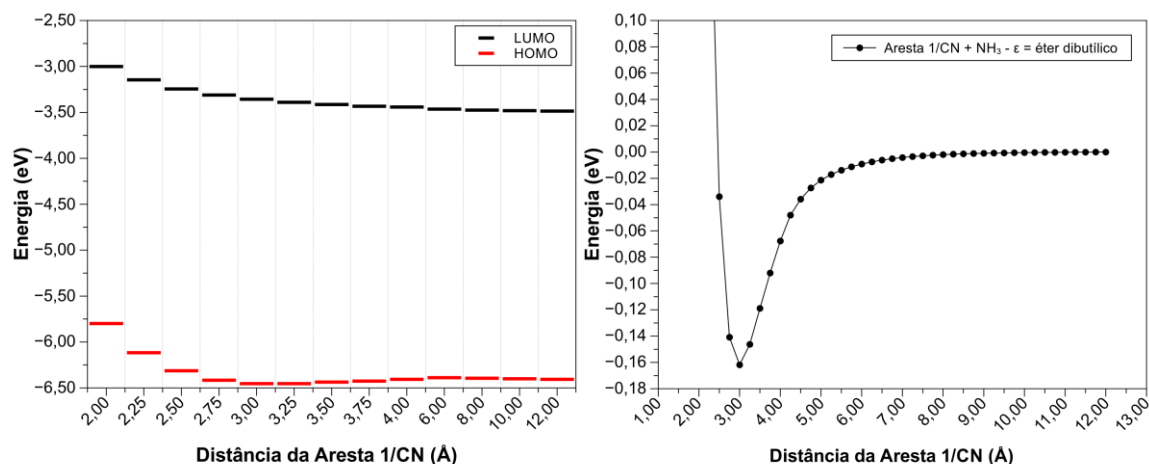
Fonte: Elaboração do autor

Figura 124. Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/CN em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/CN: GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 125. Efeito da presença do analito NH_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/CN em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/CN: NH_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



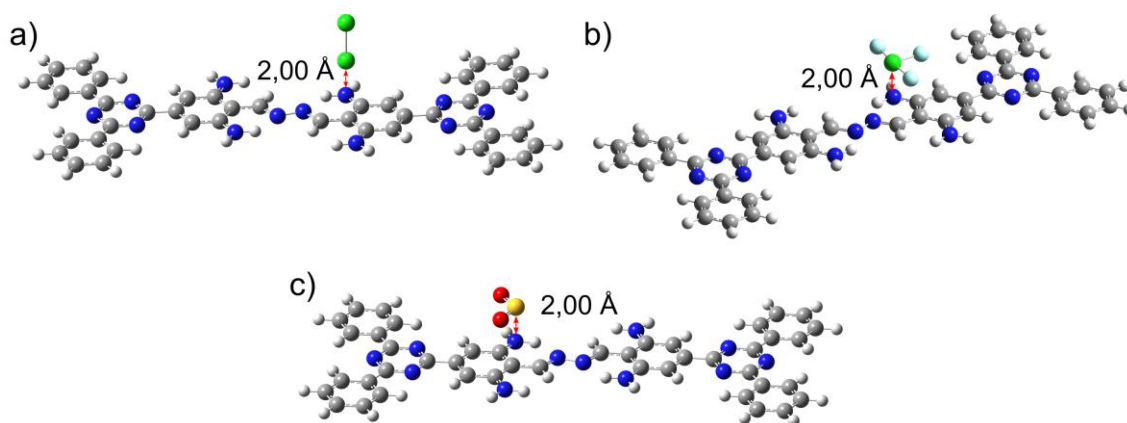
Fonte: Elaboração do autor

Em resumo, os estudos de adsorção indicam que os analitos posicionados sobre a Aresta 1/CN, apresentam energia de ligação superiores a $5kT_{300}$. Em particular, as alterações observadas na posição de mínimo de energia não são tão apreciáveis para o NH_3 , sugerindo uma menor sensibilidade deste material a este analito.

4.2.4.5 Estudo de adsorção sobre a Aresta 1/ NH_2

A Figura 126 ilustra os analitos posicionados sobre a Aresta 1/ NH_2 utilizando três gases (Cl_2 , ClF_3 e SO_2), todos considerando o meio éter dibutílico como solvente (Figura 126). A escolha destes gases foi baseada no alinhamento relativo entre os níveis de fronteira destas moléculas e dos blocos constituintes da Aresta 1/ NH_2 (Figura 103).

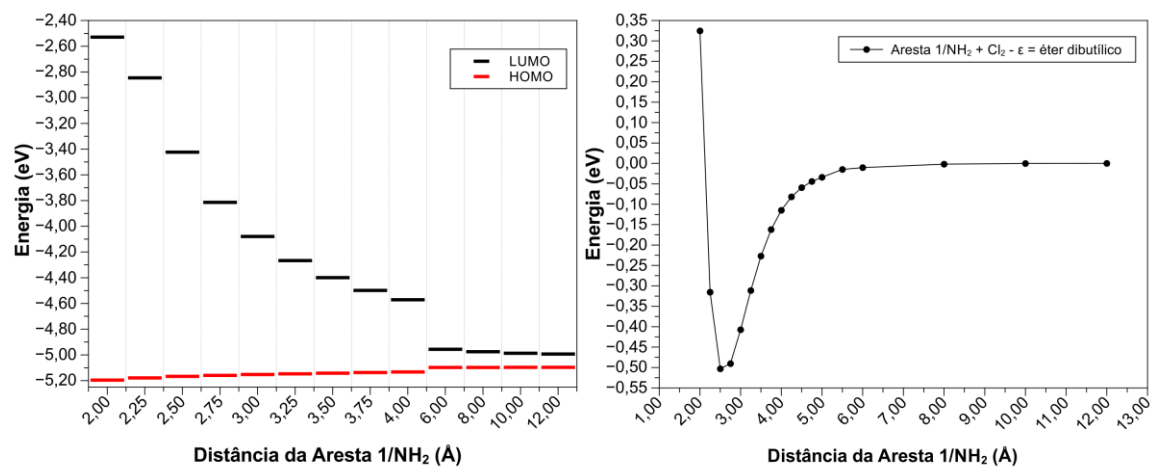
Figura 126. Representação do gás Cl_2 sobre o átomo de nitrogênio localizado no segmento horizontal da Aresta 1/ NH_2 ; b) Representação do gás ClF_3 sobre o átomo de nitrogênio localizado no segmento horizontal da Aresta 1/ NH_2 ; c) Representação do gás SO_2 sobre o átomo de nitrogênio localizado no segmento horizontal da Aresta 1/ NH_2 , todos os analitos estão posicionados a 2,0 Å de distância em relação ao plano da aresta em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

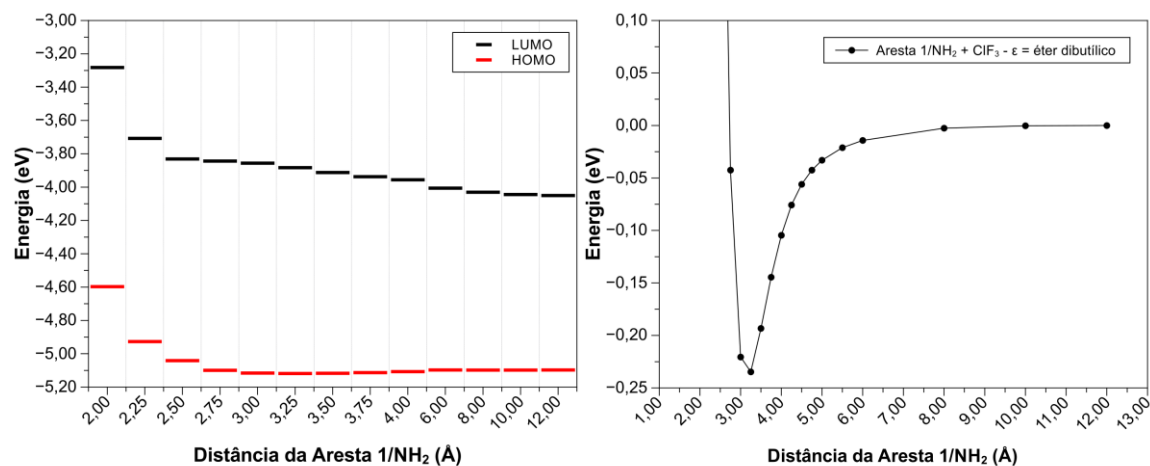
As Figuras 127-129 ilustram o efeito dos analitos nos níveis de fronteira e a energia de interação entre os diferentes sistemas. Efeitos bastante expressivos são observados para o Cl_2 , com um aumento apreciável do “gap” (inclusive na posição de mínimo de energia) e energias de interação de cerca de 20 kJ_{300} . Efeitos menos expressivos são observados no HOMO/LUMO para o ClF_3 e SO_2 , associados a um leve aumento do “gap”; uma forte interação também é observada em ambos os casos (20,0 kJ_{300} e 14,4 kJ_{300} , respectivamente).

Figura 127. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ NH_2 em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/ NH_2 : Cl_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



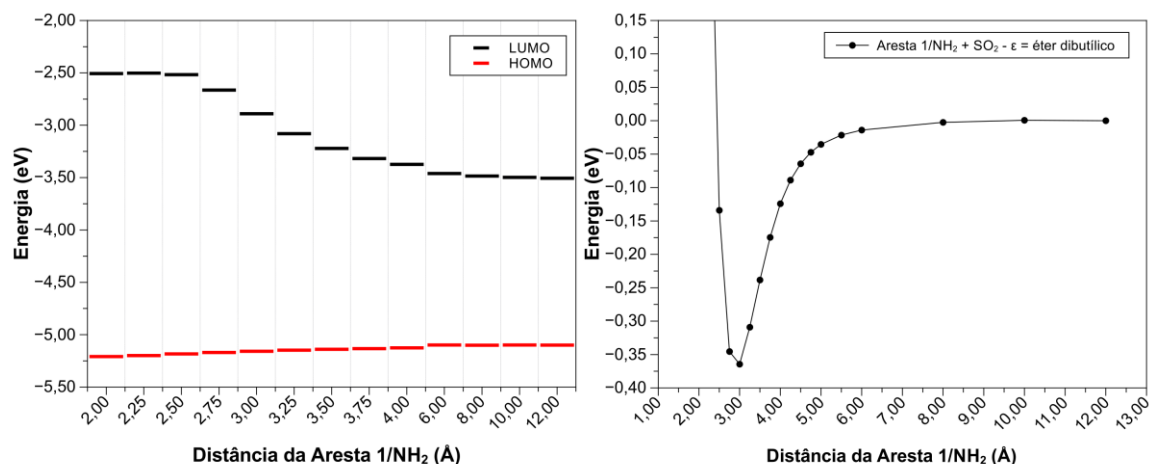
Fonte: Elaboração do autor

Figura 128. Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ NH_2 em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/ NH_2 : ClF_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 129. Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 1/ NH_2 em meio éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 1/ NH_2 : SO_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



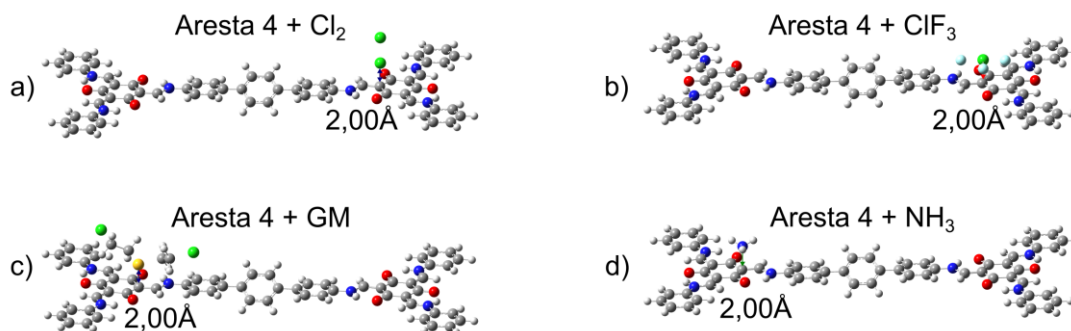
Fonte: Elaboração do autor

Em resumo, resultados mais expressivos são observados para a Aresta 1/ NH_2 em relação à Aresta 1/ CN , a qual é capaz de adsorver mais fortemente os diferentes analitos, além de modificar suas propriedades eletrônicas de forma mais significativa.

4.2.4.6 Estudo de adsorção sobre a Aresta 4

De maneira análoga à Aresta 1, a Aresta 4 (Figura 9) referente a HEX-COF 4 (Figura 10d) também foi avaliada. A Figura 130 apresenta a Aresta 4 (Figura 9) na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 , posicionados sobre o átomo de carbono localizado no vértice da Aresta 4, considerando o meio éter dibutílico como solvente. As distâncias consideradas foram novamente: entre 2,00, e 12,00 Å.

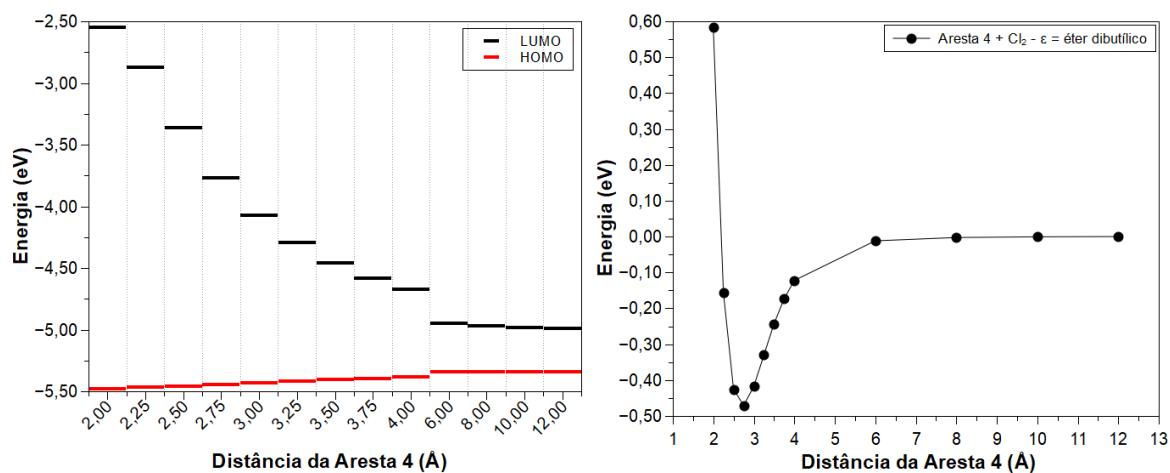
Figura 130. Representação do gás Cl_2 sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 4; b) Representação do gás ClF_3 sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 4; c) Representação do gás GM sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 4; d) Representação do gás NH_3 sobre o nitrogênio localizado no vértice da Aresta 4, todos a 2,0 Å de distância em relação ao plano da aresta em meio éter-dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

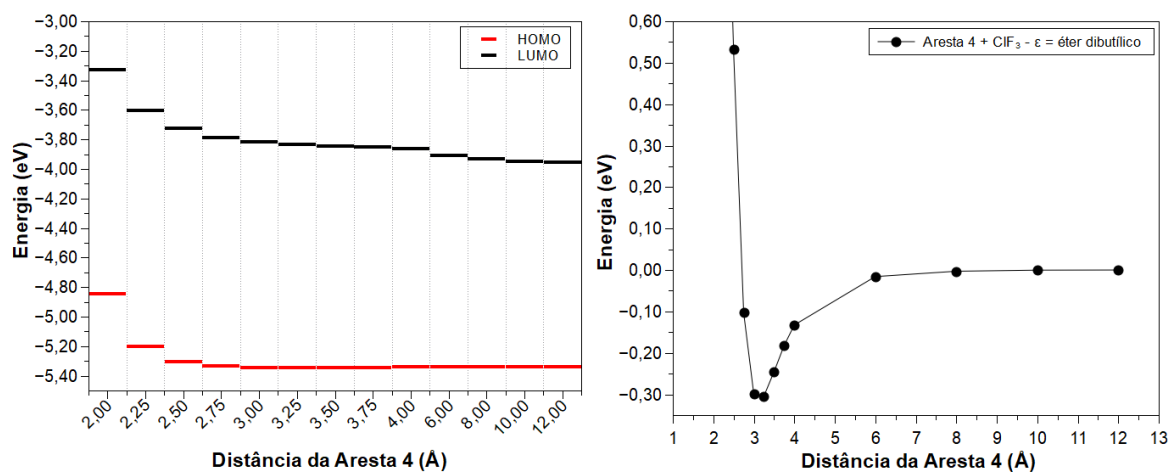
As Figuras 131-134 apresentam os resultados obtidos. Em geral nota-se que: i) a aproximação do gás Cl_2 leva a uma alteração significativa de E_{LUMO} (e a uma leve alteração do E_{HOMO}), resultando em um aumento do "gap" do sistema (de ~0,95 eV para 2,93 eV). Uma energia de ligação de aproximadamente -0,43 eV (17,2 kT₃₀₀) em aproximadamente 2,50 Å é observada; ii) a aproximação do ClF_3 leva a um aumento de E_{HOMO} e E_{LUMO} , pouco significativo na posição de mínimo. Observa-se uma forte interação do composto com a Aresta 4 (energia de ligação de aproximadamente 12 kT₃₀₀ ao redor de 2,50 Å); iii) a aproximação do GM promove o aumento de E_{HOMO} e redução de E_{LUMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema, inclusive na posição de mínima energia. Com relação à energia de ligação, observa-se novamente uma forte interação do composto com a Aresta 4 (energia de ligação de aproximadamente 12 kT₃₀₀ à 3,50 Å); iv) por fim, conforme o NH_3 se aproxima da Aresta 4 nota-se o aumento E_{HOMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (pouco significativa no ponto de mínima energia). Observa-se uma fraca interação do composto NH_3 com a Aresta 4 da COF, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,060 eV em aproximadamente 3,50 Å, isto é, aproximadamente 2,4 kT₃₀₀. Para a maioria dos compostos, observa-se a tendência de dessorção dos analitos acima de 6,0 Å.

Figura 131. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 4/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 4/ Cl_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



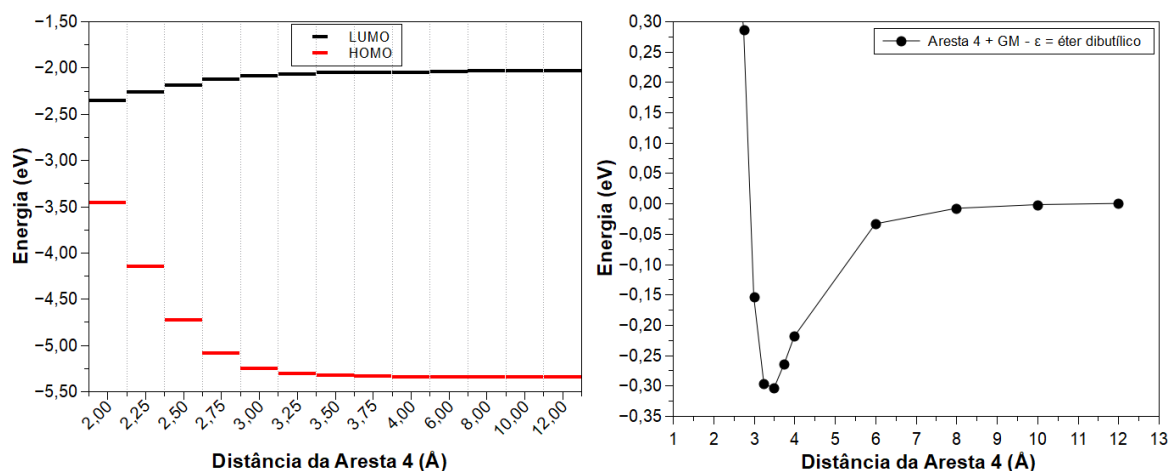
Fonte: Elaboração do autor

Figura 132. Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 4/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 4/ ClF_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



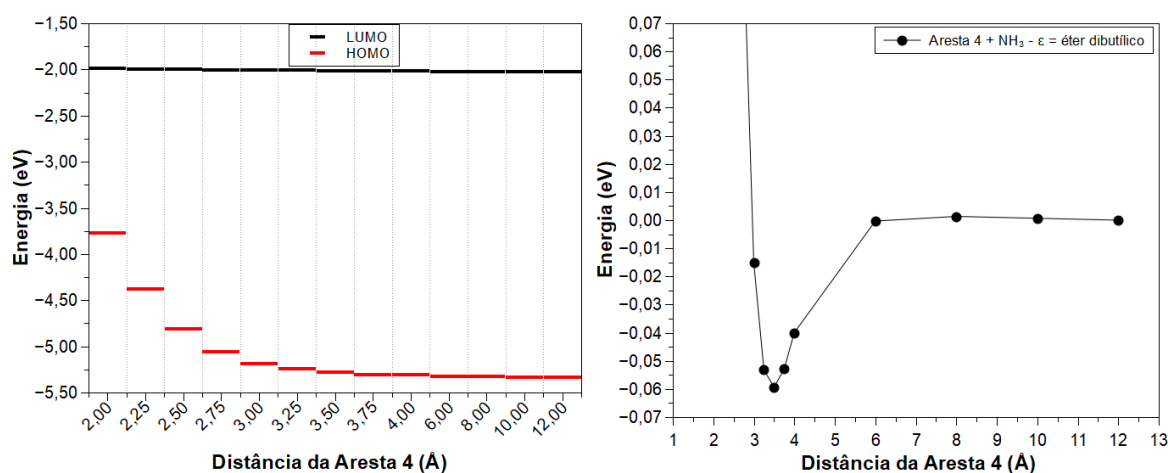
Fonte: Elaboração do autor

Figura 133. Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema Aresta 4/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 4/ GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 134. Efeito da presença do analito NH₃ nos níveis de fronteira do sistema Aresta 4/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 4/ NH₃ para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Em suma, os resultados da Aresta 4 apresentados permitem identificar a tendência da Aresta 4 da HEX-COF 4 (Figura 10d) em adsorver fortemente os analitos Cl₂, ClF₃ e o GM. Além disso, constata-se que a presença desses analitos pode modular em certo grau a posição dos seus níveis de fronteira. A análise comparativa entre a Aresta 1 e a Aresta 4 permite identificar que a adsorção é mais intensa na Aresta 4 do que na Aresta 1, o que pode indicar uma característica desejável desta última para aplicações como sensor de gás.

4.2.5 Estudo do Potencial Eletrostático sobre os poros da HEX-COF 1

Visando determinar a distribuição de carga elétrica nos analitos e na HEX-COF 1, estudos de potencial eletrostáticos foram conduzidos envolvendo os gases tóxicos GM e NH₃. De forma similar à 2D-CAP, preliminarmente, foram considerados estudos de potencial eletrostático envolvendo uma carga pontual $q_0 = 5,0|e|$ sendo e a unidade de carga elementar (uma carga elementar é aproximadamente $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulombs (C)) no vácuo ($\epsilon_{\text{vácuo}}=1,0$) contudo estes estudos foram realizados para a HEX-COF 1 neutra, catiônica (carga +1) e aniônica (carga -1). Em seguida foi considerado o solvente orgânico (éter dibutílico: $\epsilon_{\text{éter dibutílico}} = 3,0$) apenas para o sistema neutro.

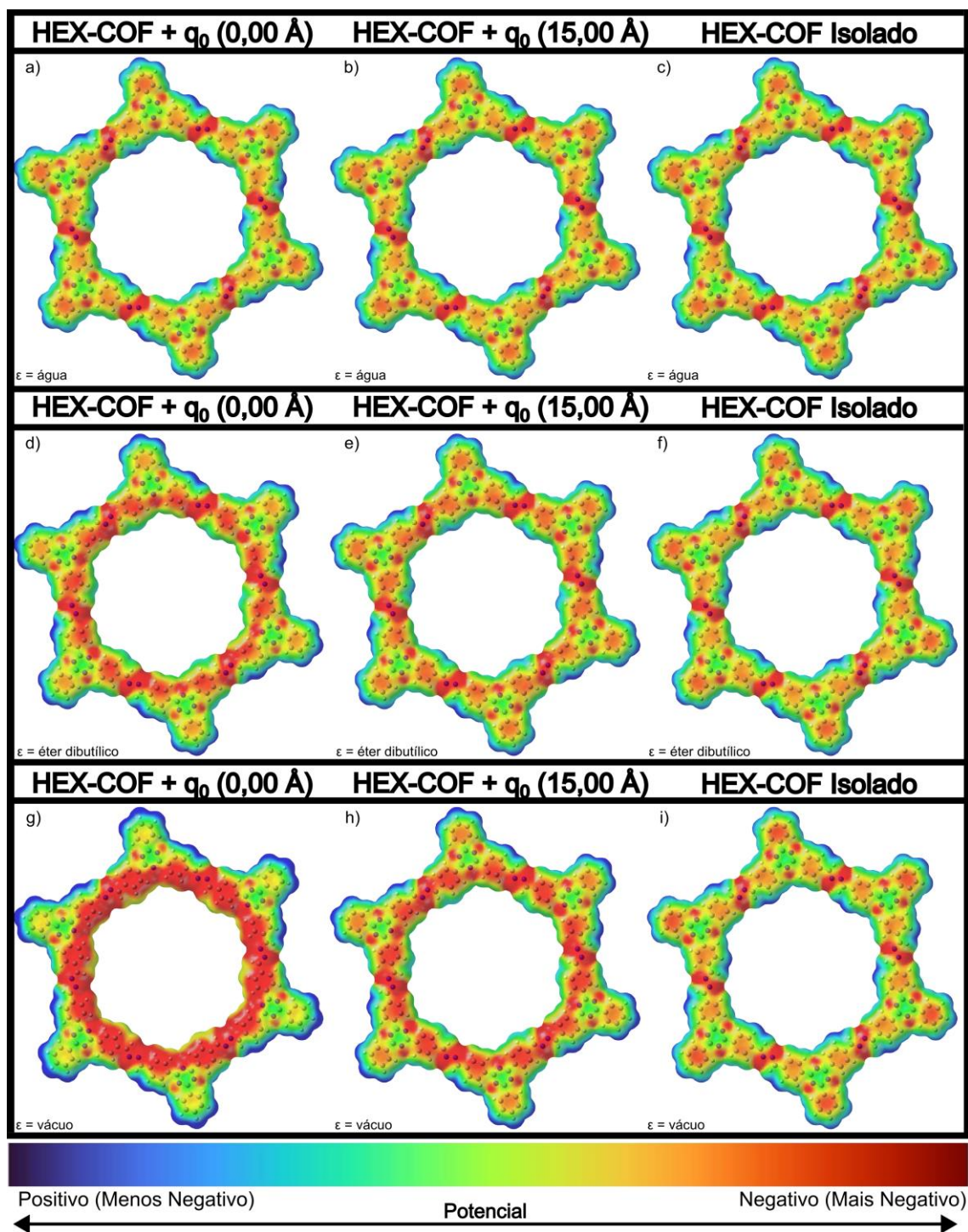
Em seguida, o mesmo estudo foi conduzido, porém, ao invés da carga pontual, foram utilizados os gases NH₃ e GM, todos considerando o éter dibutílico como solvente. Após a otimização do HEX-COF 1, cada sistema foi reavaliado via cálculos “single point” no sentido de obter informações sobre a polaridade da molécula, a localização dos centros de carga positiva e negativa, bem como as interações eletrostáticas entre diferentes partes da molécula. Todos os cálculos de “single point” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

As Figuras 135-137 apresentam os resultados obtidos. Regiões em vermelho indicam uma maior densidade de elétrons, ou seja, regiões mais negativas, enquanto as regiões em azul indicam uma menor densidade de elétrons, ou seja, regiões menos negativas. As demais colorações indicam densidades de elétrons intermediárias, seguindo uma escala RGB. Cada figura possui sua própria escala de cor.

A Figura 135 apresenta o mapa tridimensional do potencial eletrostático da HEX-COF 1 na presença de uma carga pontual. A COF foi avaliada em três solventes diferentes: água, éter dibutílico e vácuo, respectivamente, com valores variando de $-2,192 \cdot 10^{-2}$ a $2,192 \cdot 10^{-2}$, $-2,028 \cdot 10^{-2}$ a $2,028 \cdot 10^{-2}$ e $-1,823 \cdot 10^{-2}$ a $1,823 \cdot 10^{-2}$ (unidades atômicas de energia), respectivamente. A partir das Figuras 135a-c, nota-se que o potencial eletrostático é bastante similar nas três situações (carga próxima, distante e COF isolada), isso ocorre devido à água apresentar uma alta capacidade de polarização reduzindo, portanto, significativamente o efeito do campo elétrico e enfraquecendo as interações entre a carga elétrica externa e o sistema eletrônico da HEX-COF. Essa redução no efeito do campo elétrico afeta propriedades como a

energia de interação entre a COF e a carga pontual e o momento dipolar da COF. Nas Figura 135d-f, observa-se que conforme a carga pontual se aproxima do centro da HEX-COF 1, há variação de cargas na borda interna da COF, a qual torna-se mais negativa, enquanto a borda externa fica carregada positivamente (azul), em relação a Figura 135g-i, porém de maior intensidade, uma vez que o sistema se encontra em vácuo. É interessante notar que a constante dielétrica do meio pode alterar intensamente o efeito. Em particular, a análise comparativa das Figura 135a-c, 135d-f e 135g-i novamente permite identificar a relevância em se conduzir os estudos de adsorção na presença de um meio apropriado ($\epsilon \sim 3,0$).

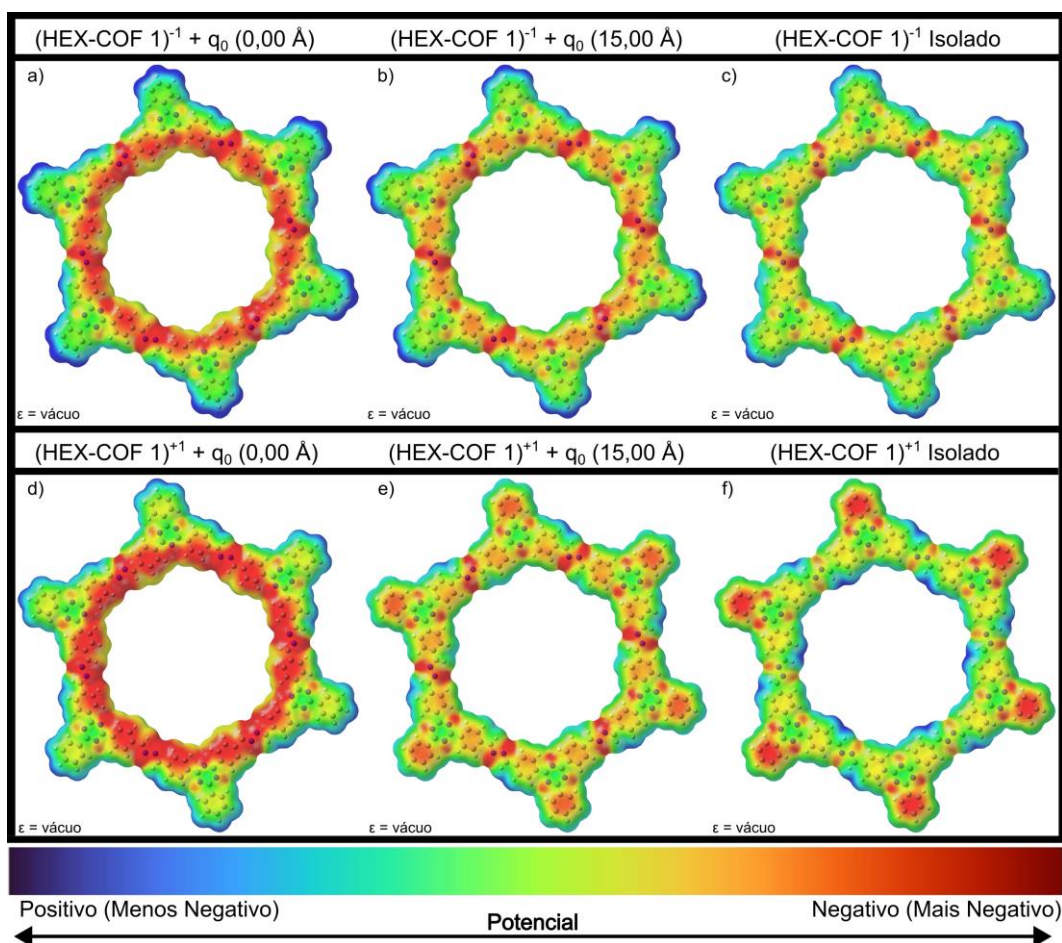
Figura 135. Potencial Eletrostático a) do sistema HEX-COF 1/caga pontual localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em água, b) HEX-COF 1/caga pontual localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em água, c) HEX-COF 1/isolada em água; d) sistema HEX-COF 1/caga pontual localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, e) HEX-COF 1/caga pontual localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico, f) HEX-COF 1/isolada em éter dibutílico, g) do sistema HEX-COF 1/caga pontual localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em vácuo, h) HEX-COF 1/caga pontual localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em vácuo e i) HEX-COF 1/isolada em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 136 apresenta o mapa tridimensional do potencial eletrostático da HEX-COF 1 aniônica e catiônica com uma carga pontual (positiva $q_0 = 5e$) localizada no centro da HEX-COF, em vácuo, com valores variando entre $-6,50 \cdot 10^{-2}$ e $-1,00 \cdot 10^{-2}$, e entre $1,500 \cdot 10^{-2}$ e $5,995 \cdot 10^{-2}$ unidades atômicas de energia, respectivamente. Nota-se novamente a promoção de uma alta densidade de elétrons (vermelha), na borda interna da COF, e uma baixa densidade de elétrons (azul) na borda externa da HEX-COF 1 pela presença da carga. Em relação a HEX-COF 1 isolada (Figura 136c e f), observa-se que as regiões mais negativas (em vermelho) coincidem com os valores de f^- e f^+ respectivamente (Figura 100).

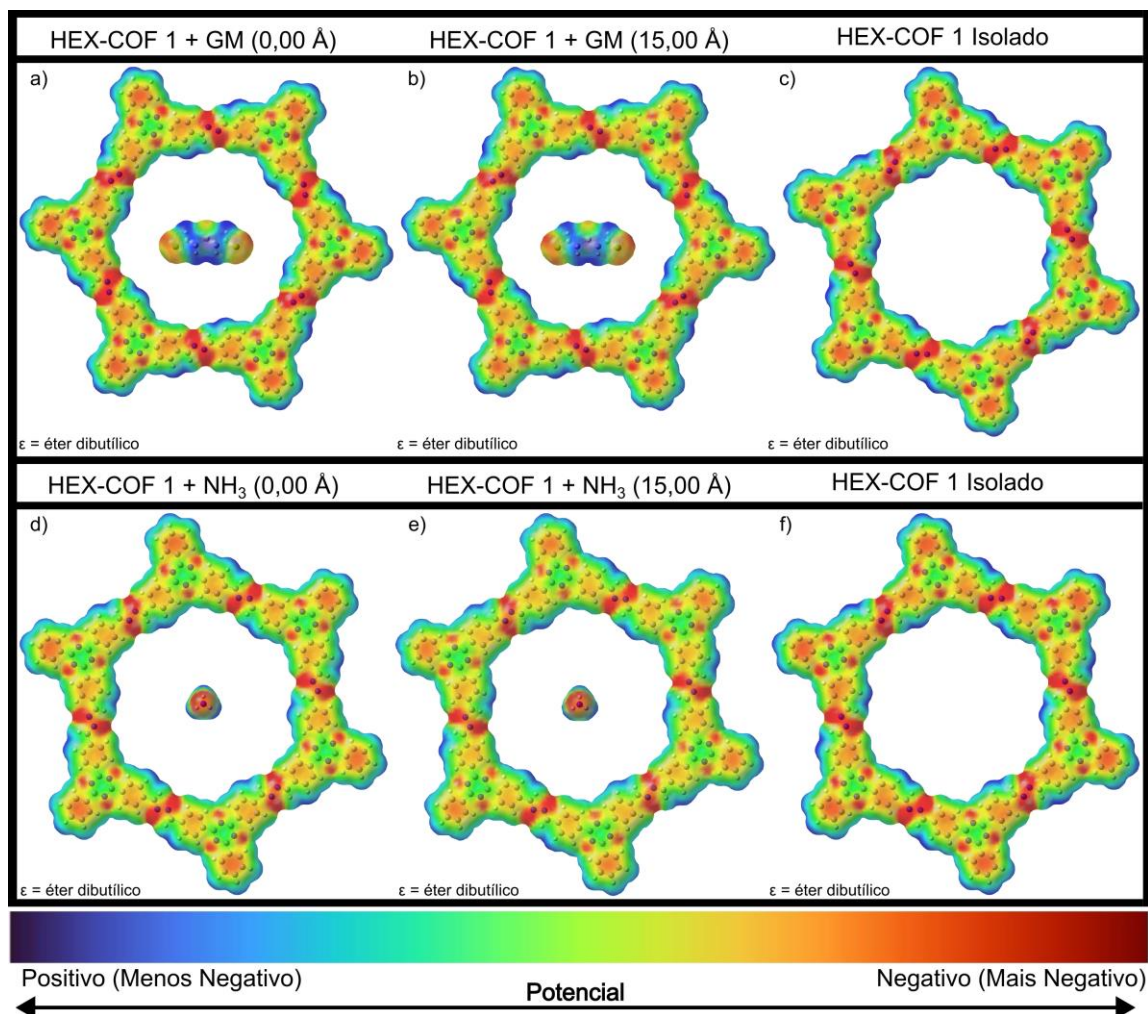
Figura 136. Potencial Eletrostático a) do sistema $(\text{HEX-COF } 1)^{-1}/\text{caga pontual localizada no centro do poro a } 0,0 \text{ \AA}$ do plano da COF em vácuo, b) $(\text{HEX-COF } 1)^{-1}/\text{caga pontual localizada no centro do poro a } 15,00 \text{ \AA}$ do plano da COF em vácuo, c) $(\text{HEX-COF } 1)^{-1}/\text{isolada em vácuo}$; d) sistema $(\text{HEX-COF } 1)^{+1}/\text{caga pontual localizada no centro do poro a } 0,0 \text{ \AA}$ do plano da COF em vácuo, e) $(\text{HEX-COF } 1)^{+1}/\text{caga pontual localizada no centro do poro a } 15,00 \text{ \AA}$ do plano da COF em vácuo e f) $(\text{HEX-COF } 1)^{+1}/\text{isolada em vácuo}$.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 137, apresenta o mapa tridimensional do potencial eletrostático da HEX-COF 1 na presença com os gases tóxicos GM e NH_3 , (em éter dibutílico). Os valores do potencial variam entre $-2,028.10^{-2}$ e $2,028.10^{-2}$ u.a. Observa-se pouca mudança no potencial quando comparado com a HEX-COF 1 isolada. Entretanto, nota-se que o gás tóxico GM possui uma região de maior potencial (azul) localizado na região central do gás, o que pode indicar uma interação intensa e efetiva com as regiões de menor potencial (vermelhas) da HEX-COF 1, como as pontes e vértices. Por outro lado, em relação ao gás NH_3 , nota-se uma região de menor potencial (vermelho), localizada na parte superior do gás e uma região de maior potencial (azul), localizada na parte lateral do gás. Isso pode indicar uma forte repulsão com a HEX-COF 1, devido à COF também possuir uma região de menor potencial (azul), localizada na sua borda interna. Finalmente, em relação a HEX-COF 1 isolada, nota-se que a região mais negativa (vermelha) coincide com a região f^0 (Figura 100) dos IFCA, ela é combinação da $(\text{HEX-COF } 1)^{-1}$ em adição com a $(\text{HEX-COF } 1)^{+1}$.

Figura 137. Potencial Eletrostático a) do sistema HEX-COF 1/GM localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, b) HEX-COF 1/GM localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico, c) HEX-COF 1/isolada em éter dibutílico; d) sistema HEX-COF 1/NH₃ localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF em éter dibutílico, e) HEX-COF 1/NH₃ localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF em éter dibutílico e f) HEX-COF 1/Isolada em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

4.2.6 Estudo do Potencial Eletrostático sobre os poros da HEX-COF 1

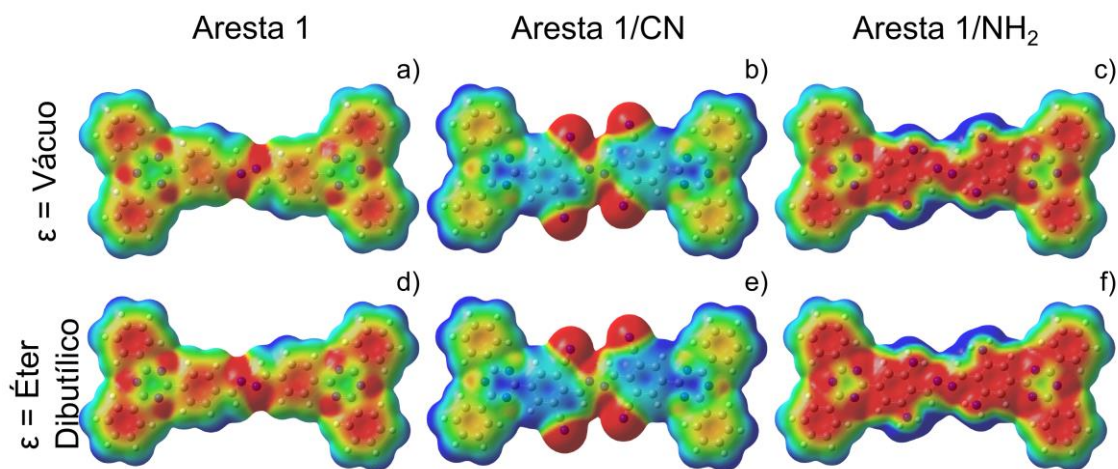
Visando determinar a distribuição de carga elétrica indicando regiões com maior ou menor probabilidade de interação com outras espécies químicas sobre a Aresta 1, Aresta 1/CN e Aresta 1/NH₂, estudos de potencial eletrostáticos foram conduzidos. Após a otimização das arestas (Aresta 1, Aresta 1/CN e Aresta 1/NH₂), cada estrutura foi reavaliada via cálculos "single point" no sentido de obter informações sobre a polaridade da molécula, a localização dos centros de carga positiva e negativa, bem como as interações eletrostáticas entre diferentes partes da

molécula. Todos os cálculos de “single point” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

A Figura 138 apresenta o mapa tridimensional do potencial eletrostático da Aresta 1, Aresta 1/CN e Aresta 1/NH₂. As três arestas foram avaliadas em dois solventes diferentes: éter dibutílico e vácuo, respectivamente, com valores variando de $-1,801.10^{-2}$ a $1,801.10^{-2}$ e $-1,893.10^{-2}$ a $1,893.10^{-2}$, (unidades atômicas de energia) respectivamente. Observa-se uma região de maior potencial (azul) localizado na região lateral da Aresta 1, Aresta 1/NH₂, Aresta 1/CN e na região superior da Aresta 1/CN, sendo mais intenso na Aresta 1/NH₂, o que pode indicar uma interação intensa e efetiva com as regiões de menor potencial (vermelhas) com a região superior do NH₃ e as extremidades do gás GM. Também, nota-se uma região de menor potencial (vermelho), localizada na parte superior da Aresta 1 e Aresta 1/NH₂, sendo a Aresta 1/NH₂ com a maior intensidade e sobre o substituinte H-CN da Aresta 1/CN. É interessante notar que a constante dielétrica do meio pode alterar a intensidade do efeito. Em particular, a análise comparativa da Figura 138a-c e Figura 138d-f nota-se uma maior intensidade na presença do meio éter dibutílico.

Finalmente, em relação a Aresta 1, Aresta 1/CN e Aresta 1/NH₂, nota-se que a região mais negativa (vermelha) coincide com a região f^0 (Figura 100) e com a região f (Figura 100) da Aresta 1/NH₂ dos IFCA.

Figura 138. Potencial Eletrostático a) do sistema Aresta 1 em vácuo, b) sistema Aresta 1/CN em vácuo, c) sistema Aresta 1/NH₂ em vácuo; d) sistema Aresta 1 em éter dibutílico, e) Aresta 1/CN em éter dibutílico e f) sistema Aresta 1/NH₂ em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor.

4.2.7 Espectro de Absorção Óptica do sistema HEX-COF adsorvido

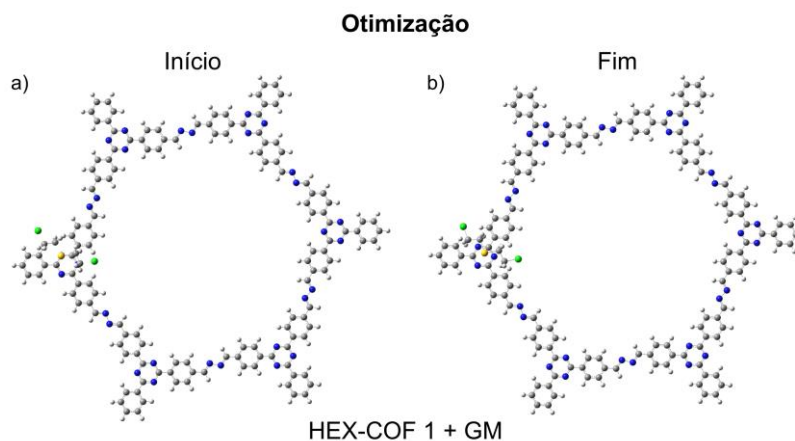
Os espectros de absorção óptica teóricos das estruturas foram todos calculados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 16 (FRISCH, M. J. et al., 1975), numa abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p) utilizando o meio éter dibutílico como solvente.

4.2.7.1 Espectro de Absorção Óptica do sistema HEX-COF 1 adsorvido

Visando extrair as propriedades ópticas entre os COFs e os analitos, bem como os espectros de absorção óptica induzidos por estes nas propriedades do sistema HEX-COF 1, estudos de absorção óptica foram conduzidos envolvendo espécies no centro do poro da COF (apenas para o GM, por simplicidade). Após os escaneamentos via cálculos “single-point” do sistema HEX-COF os analitos foram otimizados a partir das posições de menor energia.

A Figura 139a apresenta o sistema HEX-COF 1 na presença do GM sobre o vértice da HEX-COF 1, localizado a 3,25 Å em relação ao plano da COF (antes da otimização do sistema). A Figura 139b apresenta o mesmo sistema após a otimização. Observa-se que o durante a otimização o analito sofre um deslocamento em torno de 1,00 Å em relação ao plano da HEX-COF 1 (~4,25 Å em relação ao plano da HEX-COF 1).

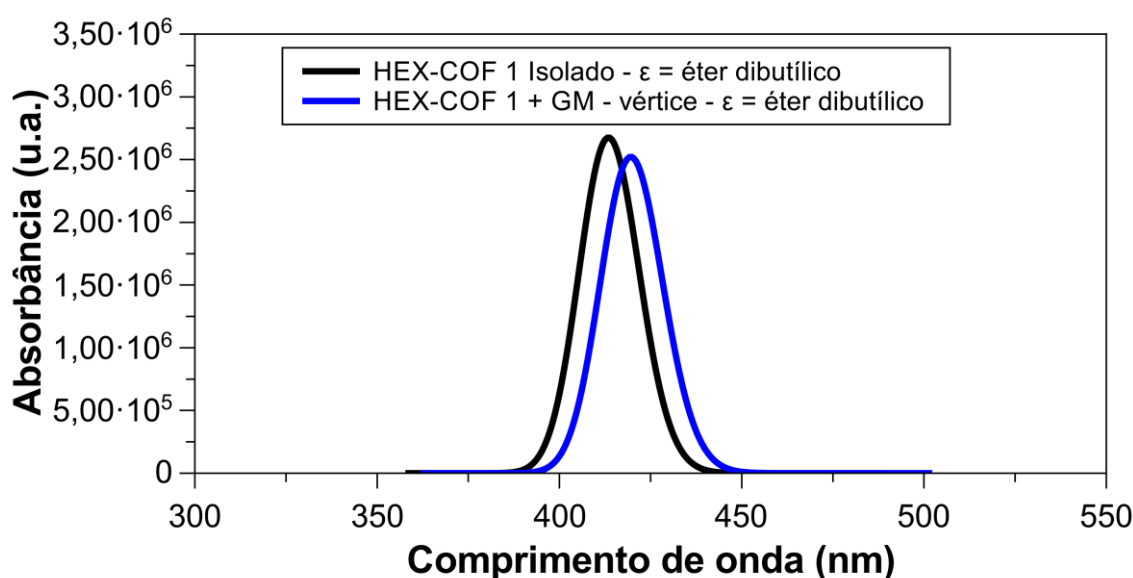
Figura 139. Representação da posição a) inicial do sistema HEX-COF 1 + GM e b) final do sistema HEX-COF 1 + GM em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 140 apresenta a análise comparativa do espectro de absorção óptica do sistema HEX-COF 1 com o analito GM localizado sobre o vértice da COF. Nota-se que o espectro do não adsorvido (não modificado) é composto por apenas um pico principal em torno de 410 nm. Após a adsorção pequenas mudanças significativas são observadas nas propriedades ópticas da HEX-COF 1 na presença do analito GM, as quais mostram alterações na amplitude e na posição do pico principal de cerca 15 nm (*redshift*).

Figura 140. Espectro de absorção óptica do sistema HEX-COF 1 isolado e do sistema adsorvido HEX-COF 1 com o analito GM localizado no vértice da HEX-COF 1 em meio éter dibutílico.



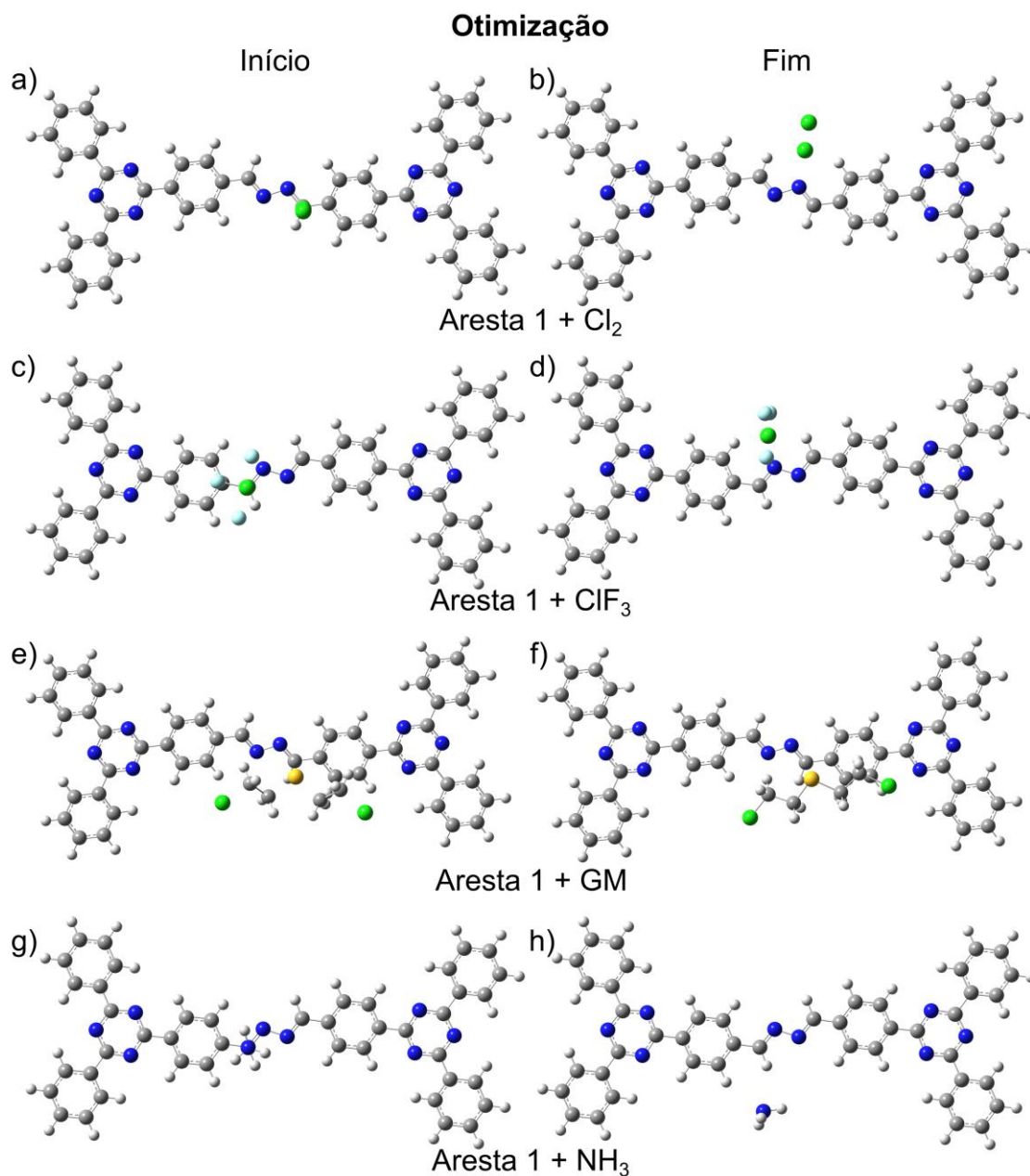
Fonte: Elaboração do autor.

4.2.7.2 Espectro de Absorção Óptica da Aresta 1 adsorvida

A Figura 141 apresenta a Aresta 1 na presença dos quatro analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3) na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a otimização). De modo geral, nota-se que a posição final de cada analito apresenta significativa alteração, indicando a existência de um mínimo local de menor energia. Em particular, o analito NH_3 sofre forte repulsão, o que pode indicar fraca interação da Aresta 1 com o analito. Essa repulsão pode ser associada ao resultado do potencial eletrostático (Figura 137d-f) uma região de menor potencial (vermelho), localizada na parte superior do gás e uma região de maior potencial (azul), localizada na parte lateral do gás. Isso pode indicar uma forte repulsão com a HEX-COF 1, devido à COF

também possuir uma região de menor potencial (azul), localizada na sua borda interna.

Figura 141. Representação da Aresta1 na posição a) inicial Aresta 1 + Cl₂, b) final Aresta 1 + Cl₂; c) inicial Aresta 1 + ClF₃, d) final Aresta 1 + ClF₃; e) inicial Aresta 1 + GM, f) final Aresta 1 + GM; g) inicial Aresta 1 + NH₃ e h) final Aresta 1 + NH₃, todos em meio éter dibutílico.

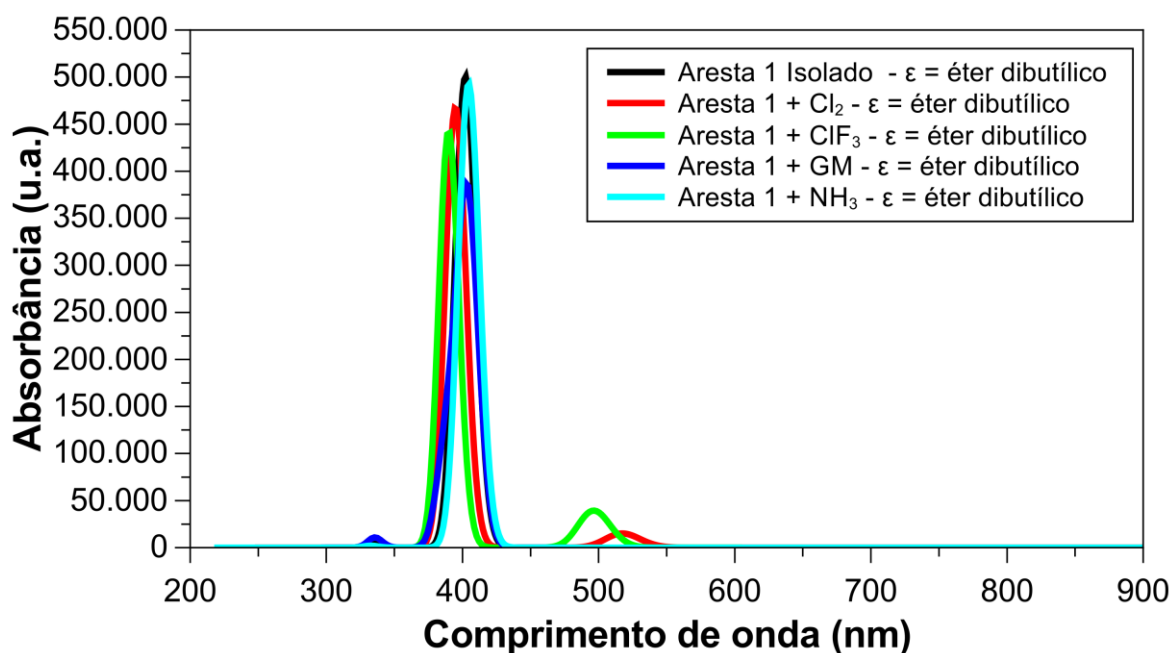


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 142 apresenta a análise comparativa do espectro de absorção óptica da Aresta 1 com os quatro analitos (Cl₂, ClF₃, GM e NH₃). Nota-se que o espectro do

sistema não adsorvido (isolado) é composto por apenas um pico principal em torno de 400 nm (linha preta). Após a adsorção observa-se: i) mudança pouco significativa na presença dos analitos NH_3 , GM (neste último com redução da amplitude do pico principal) e ii) leves deslocamentos do pico principal para os analitos Cl_2 e ClF_3 , que mostram também pequenas mudanças na amplitude do espectro e surgimento de picos secundários.

Figura 142. Espectro de absorção óptica do sistema Aresta 1 isolado e Aresta 1 absorvido com o analito Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 localizado no vértice da Aresta 1 em meio éter dibutílico.



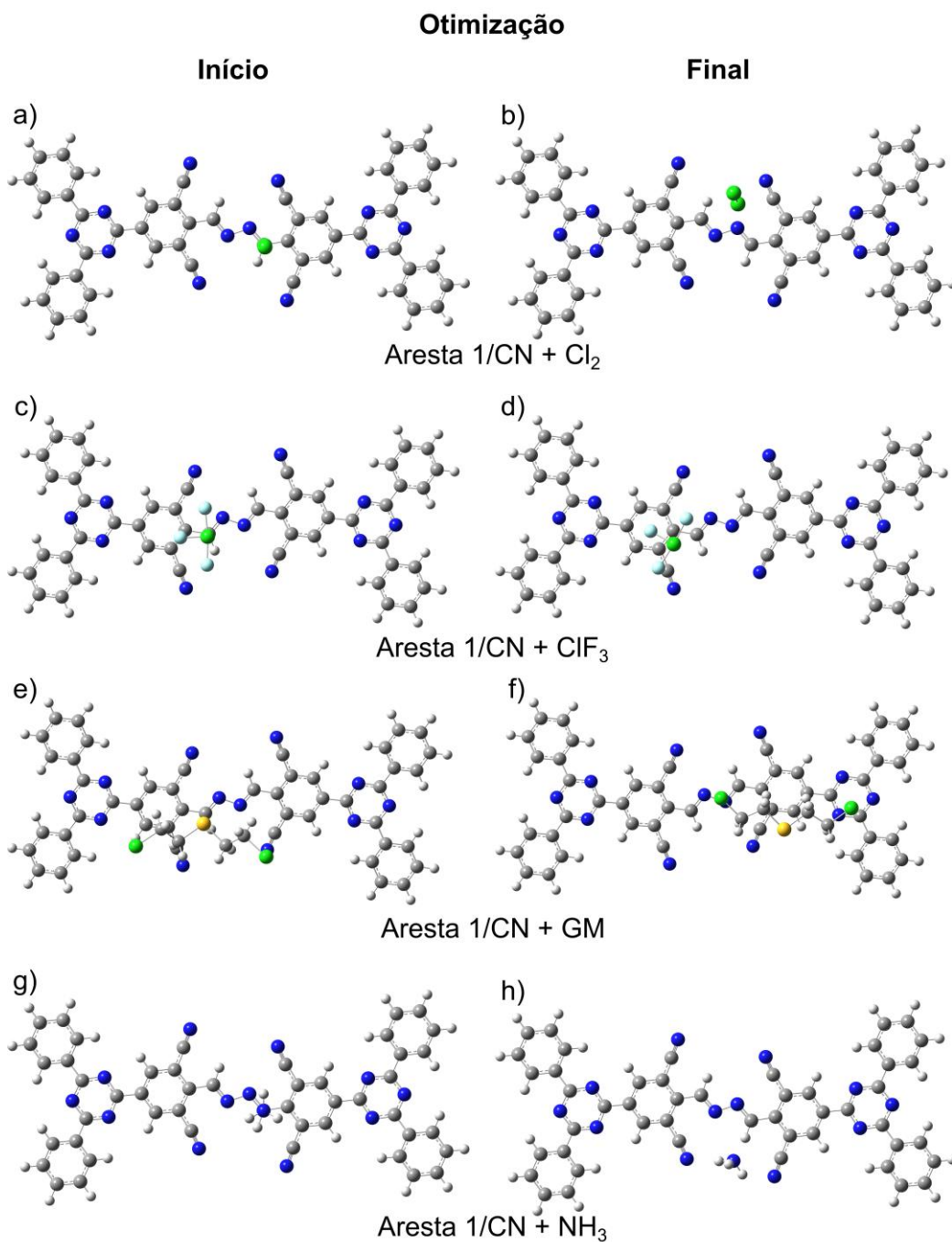
Os resultados indicam que a Aresta 1 interage de forma diferente com os analitos. Os espectros de absorção óptica são levemente alterados na presença dos gases Cl_2 e ClF_3 . Alterações estas que podem ser atribuídas a mudanças nos níveis de energia eletrônica da Aresta 1 devido à interação com estes analitos. A ausência de efeitos significativos com relação ao NH_3 pode ser atribuída à maior distância entre estes analito e a COF observada após a otimização de geometria do sistema.

4.2.7.3 Espectro Absorção Óptica da Aresta 1/CN adsorvida

A Figura 143 apresenta a Aresta 1/CN na presença dos quatro analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3) na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a

otimização). De modo geral, nota-se que a posição final de cada analito apresenta significativa alteração durante a otimização. Novamente o analito NH_3 sofre forte repulsão o que pode indicar/justificar a sua fraca interação com a Aresta 1/CN com o analito.

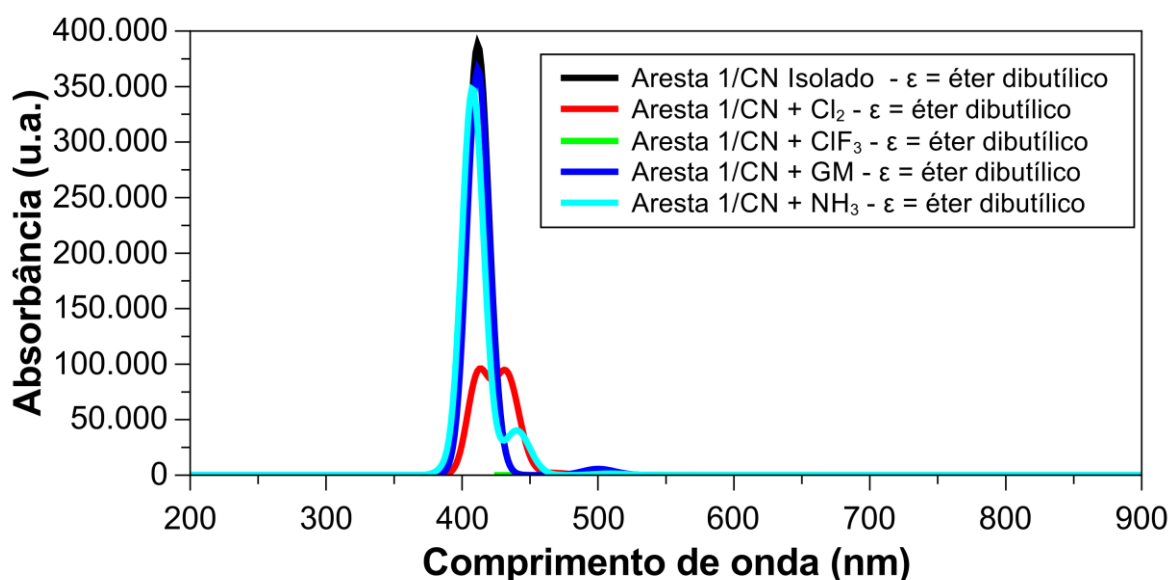
Figura 143. Representação da Aresta 1 /CN na posição a) inicial Aresta 1/CN + Cl_2 , b) final Aresta 1/CN + Cl_2 ; c) inicial Aresta 1/CN + ClF_3 , d) final Aresta 1/CN + ClF_3 ; e) inicial Aresta 1 + GM, f) final Aresta 1/CN + GM; g) inicial Aresta 1/CN + NH_3 e h) final Aresta 1/CN + NH_3 , todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 144 apresenta a análise comparativa do espectro de absorção óptica da Aresta 1/CN com os quatro analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3) localizado sobre o carbono no segmento horizontal da aresta. O espectro do sistema não adsorvido é composto por apenas um pico principal em torno de 410 nm (linha preta). Nota-se: i) nenhuma mudança significativa na presença do analito GM; ii) mudança pouco significativa na presença do analito NH_3 (redução da amplitude do pico principal e surgimento de um pico secundário); iii) alterações significativas do Cl_2 , com surgimento de pico secundário e redução de amplitude; e iv) surgimento de um grande número de transições intermediárias de baixa intensidade para o ClF_3 .

Figura 144. Espectro de absorção óptica do sistema Aresta 1/CN isolado e Aresta 1/CN adsorvido com o analito Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 localizado no vértice da Aresta 1 em meio éter dibutílico.

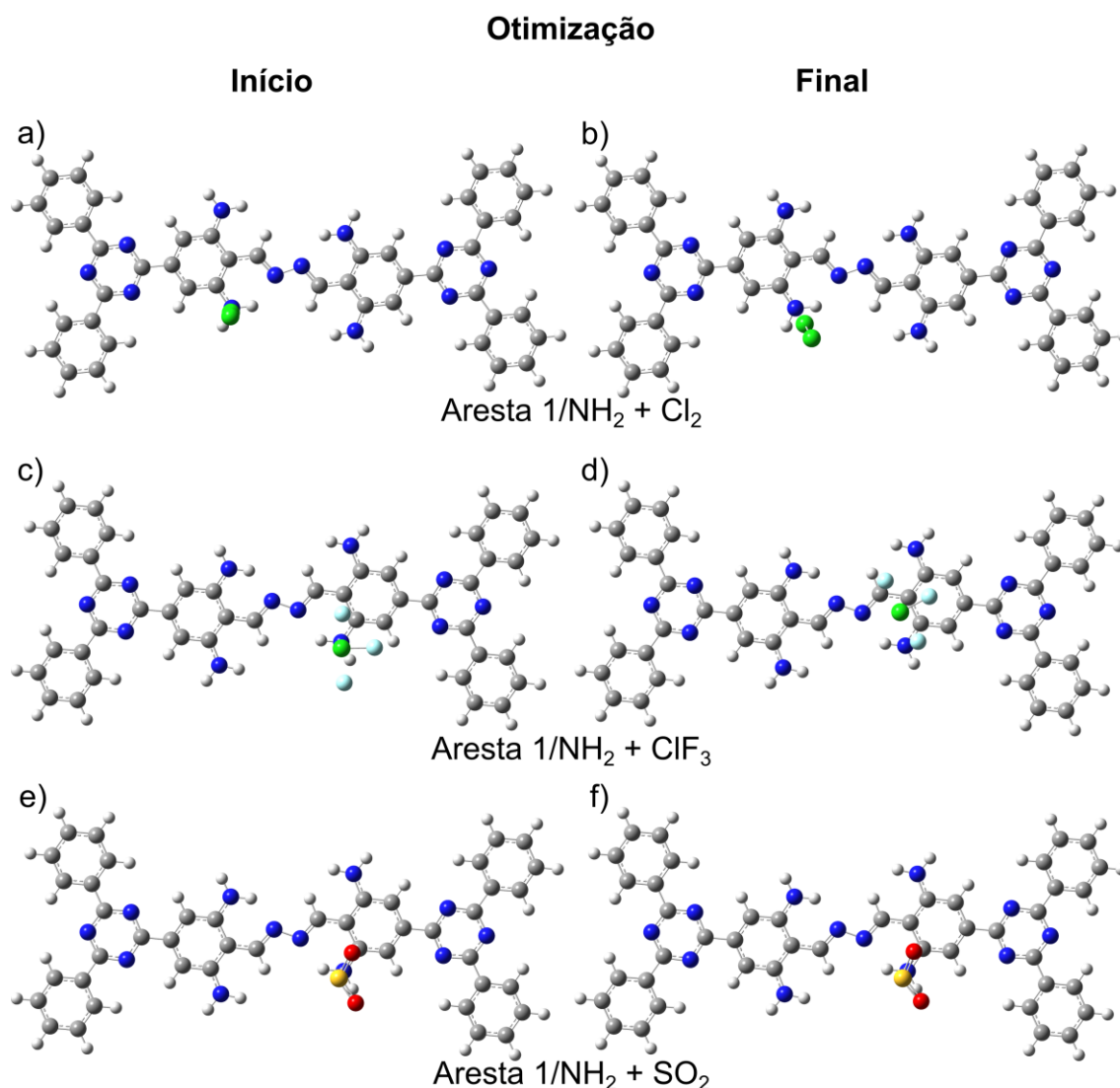


Fonte: Elaboração do autor

4.2.7.4 Espectro Absorção Óptica da Aresta 1/ NH_2

A Figura 145 apresenta a Aresta 1/ NH_2 na presença dos três analitos (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a otimização). Nota-se que, com exceção do analito SO_2 , a posição final de cada analito apresenta significativa alteração com relação à adsorção inicial. Novamente o analito NH_3 sofre forte repulsão.

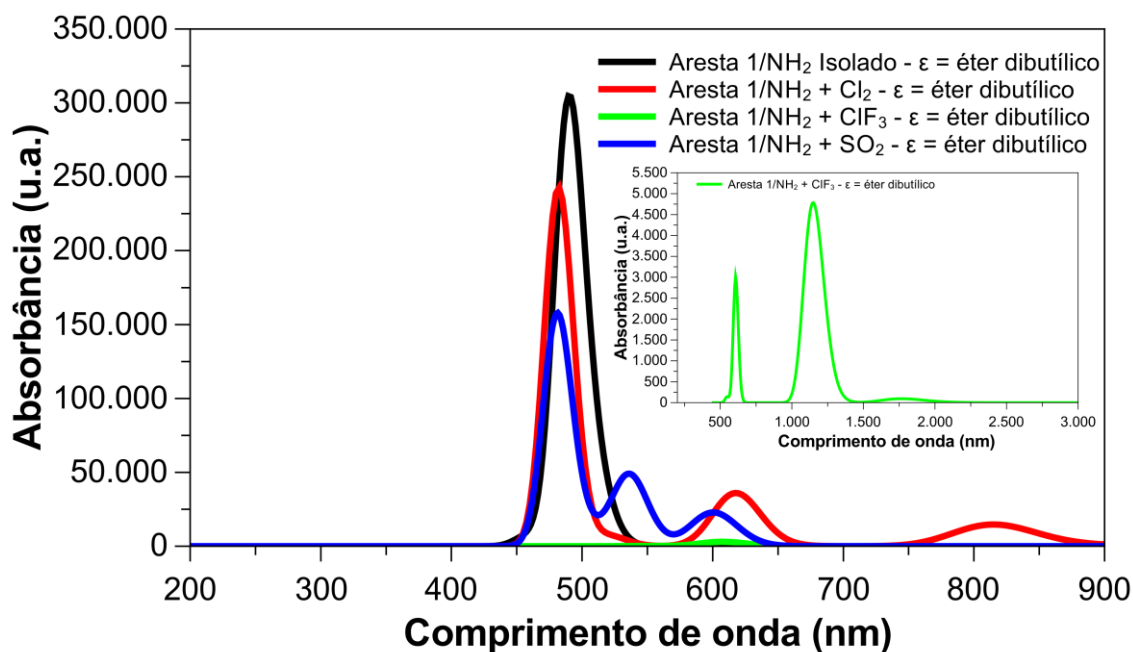
Figura 145. Representação da Aresta 1/NH₂ na posição a) inicial Aresta 1/NH₂ + Cl₂, b) final Aresta 1/NH₂ + Cl₂; c) inicial Aresta 1/NH₂ + ClF₃, d) final Aresta 1/NH₂ + ClF₃; e) inicial Aresta 1/NH₂ + GM, f) final Aresta 1/NH₂ + GM; g) inicial Aresta 1/NH₂ + NH₃ e h) final Aresta 1/NH₂ + NH₃, todos em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A Figura 146 apresenta a análise comparativa do espectro de absorção óptica da Aresta 1/NH₂ com os três analitos (Cl₂, ClF₃ e SO₂) sobre o átomo de nitrogênio localizado no substituinte lateral da aresta. Observa-se que o espectro não adsorvido é composto por apenas um pico principal em torno de 489 nm (linha preta). Após a adsorção, mudanças mais significativas são observadas nas propriedades ópticas da Aresta 1/NH₂ em relação às demais: A presença dos analitos Cl₂ e SO₂ leva à uma redução da amplitude do pico principal, e leve blueshift, além do aparecimento de picos secundários. No caso do ClF₃ o número de transições secundárias de baixa intensidade é maior, e o pico principal não é observado entre as primeiras 5 transições.

Figura 146. Espectro de absorção óptica do sistema Aresta 1/ NH_2 isolado e Aresta 1/ NH_2 absorvido com o analito Cl_2 , ClF_3 e SO_2 localizado no vértice da Aresta 1 em meio éter dibutílico.

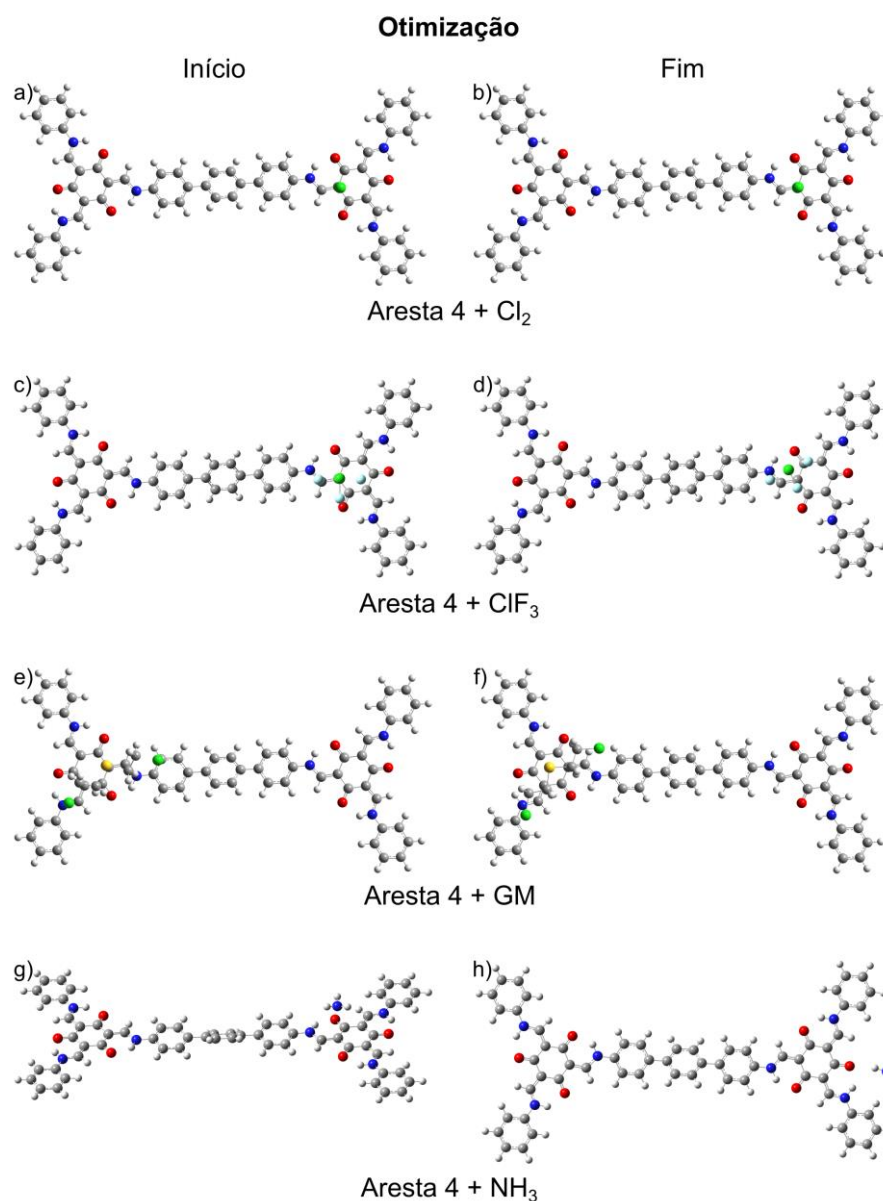


Fonte: Elaboração do autor

4.2.7.5 Espectro Absorção Óptica da Aresta 4 adsorvida

A Figura 147 apresenta a Aresta 4 na presença dos quatro analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3) na posição inicial (antes da otimização) e na posição final (após a otimização). De modo geral, nota-se, alteração significativa na posição final dos analitos com exceção do analito Cl_2 . Durante a otimização, os analitos ClF_3 , GM e NH_3 ajustaram suas posições para atingir conformações de menor energia, enquanto o analito Cl_2 já estava em uma posição energeticamente favorável para a Aresta 4.

Figura 147. Representação do sistema na posição a) inicial Aresta 4 + Cl₂, b) final Aresta 4 + Cl₂; c) inicial Aresta 4 + ClF₃, d) final Aresta 1 + ClF₃; e) inicial Aresta 4 + GM, f) final Aresta 1 + GM; g) inicial Aresta 4 + NH₃ e h) final Aresta 4 + NH₃.

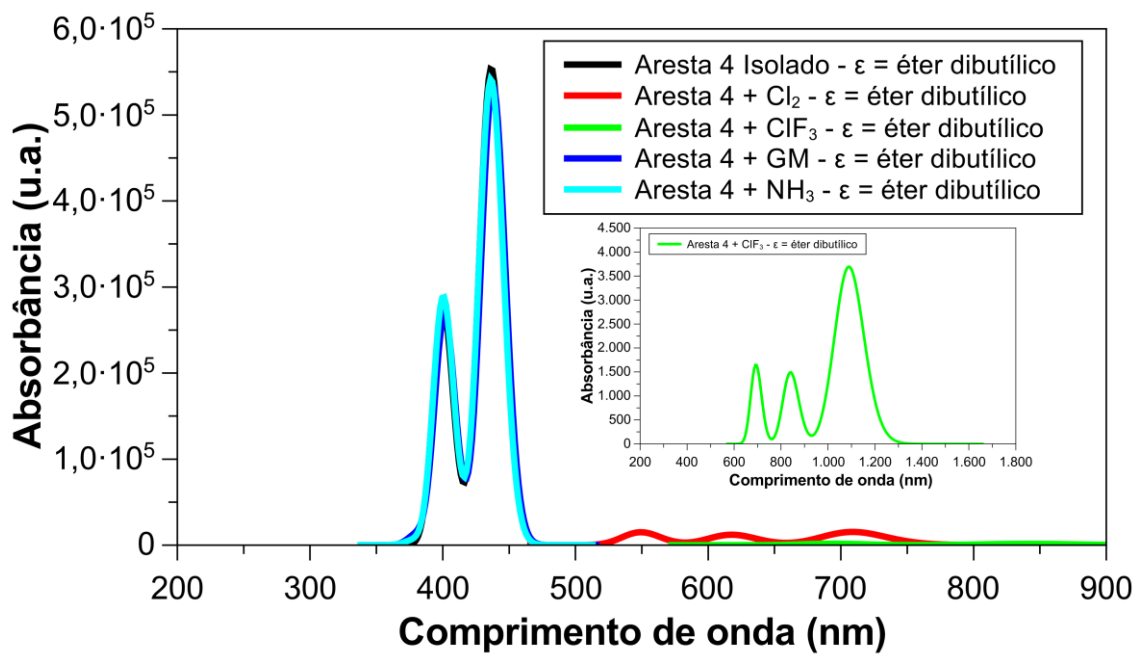


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 148 apresenta os espectros teóricos de adsorção associados a Aresta 4, antes e depois da adsorção com os quatro analitos (Cl₂, ClF₃, GM e NH₃). Nota-se que o espectro da aresta não adsorvida é composto por dois picos principais em torno de 400 e 445 nm (azul), respectivamente. Após a adsorção, nenhuma mudança significativa é observada nas propriedades ópticas da Aresta 4 na presença dos analitos GM e NH₃, enquanto picos de baixa intensidade em maiores comprimentos

de onda dominam as transições de menor energia para os sistemas na presença dos analitos Cl_2 e ClF_3 .

Figura 148. Espectro de absorção óptica do sistema Aresta 4 isolado e Aresta 4 absorvido com o analito Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 localizado no vértice da Aresta 4 em meio éter dibutílico



Fonte: Elaboração do autor

Em suma, nota-se que a presença dos diferentes analitos causa alterações nas propriedades ópticas das Arestas do sistema HEX-COF. Observa-se que o espectro do sistema não adsorvido (isolado) da Aresta 1, Aresta 1/CN e Aresta 1/ NH_2 nos três casos é composto por apenas um pico principal em torno de 400 nm, 410 nm e 489 nm respectivamente, esse aumento crescente no comprimento de onda do pico principal está relacionado aos substituintes laterais. Esse efeito dos substituintes laterais também é observado para a COF 2D-CAP. Assim, os resultados acima apresentados permitem prever características eletrônicas relevantes das COFs, podendo ser empregadas como uma abordagem na engenharia de “gap” eletrônico destes materiais. Nas três arestas (Aresta 1, Aresta 1/CN e Aresta 1/ NH_2) houve mudanças pouco/nenhuma significativa na presença do analito GM e com redução da amplitude do pico principal; deslocamento do pico principal para os analitos Cl_2 e ClF_3 . Em análise comparativa do espectro de absorção óptica do sistema HEX-COF 1 com o analito GM e da Aresta 1 com o mesmo analito, observa-se em ambos os casos mudanças pouco significativas com a diferença que a amplitude do sistema HEX-COF

1 + GM é aproximadamente 5 vezes mais intenso. Após a adsorção da Aresta 4 com os quatros analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3) nota-se, mudanças pouco significativas na presença dos analitos GM e NH_3 resultado similar obtido nas arestas anteriores; picos de baixa intensidade e maiores comprimentos de onda para o ClF_3 resultado similar a Aresta 1/ NH_2 + ClF_3 . Por fim, nota-se que o analito NH_3 , em todos os casos, apresentou pouca/nenhuma mudança significativa no espectro de absorção óptica.

4.2.8 Densidade de estados da Aresta 1: Efeito dos Substituintes

Nesta seção, avaliam-se as mudanças na estrutura eletrônica, focando na densidade de estados eletrônicos próximos aos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) do sistema Aresta 1 depois das modificações.

A Figura 149 apresenta as DOS referentes ao sistema Aresta 1 e suas respectivas modificações. As setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

O Aresta 1 Isolada (sem modificações) apresenta as energias dos orbitais de fronteira $E_{\text{HOMO}}=-6,05$ eV e $E_{\text{LUMO}}=-2,52$ eV, resultando em um gap eletrônico, $\Delta E_{\text{LH}}=3,53$ eV. De modo geral, o sistema Aresta 1 apresenta três cenários distintos de modificações, que afetam os gaps eletrônicos de formas diferentes: i) $\text{R}=\text{CN}$, NH_2 , NO_2 , OCH_3 alterações significativas nas energias do HOMO e LUMO; ii) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ e OH levam a uma redução do “gap” eletrônico, principalmente devido ao aumento da energia do HOMO e pouca ou nenhuma variação da energia do LUMO; iii) $\text{R}=\text{CCH}$, CH_3 e F permitem a manutenção do “gap” eletrônico devido à pequena variação das energias do HOMO e LUMO.

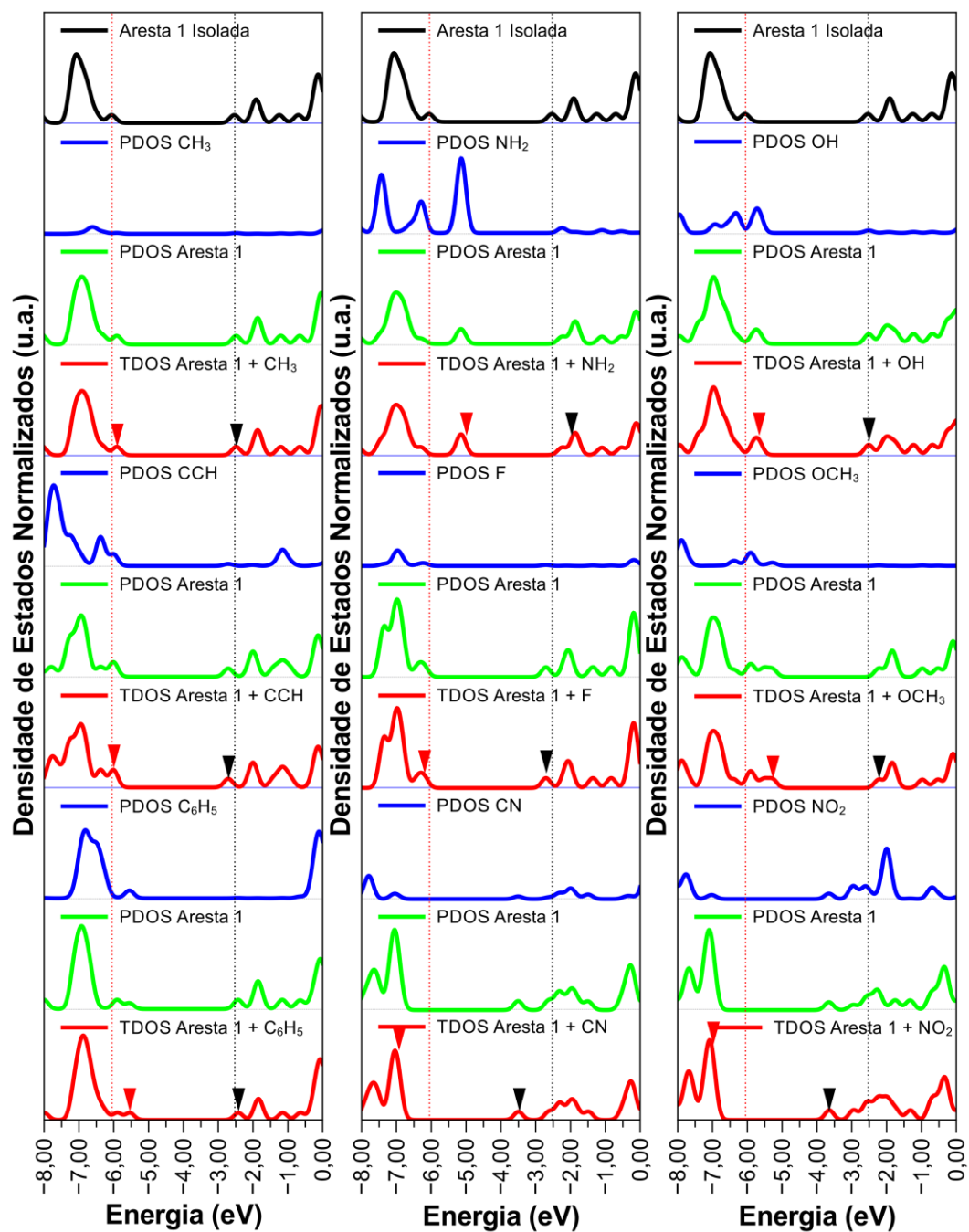
Tais cenários possibilitam avaliar o efeito das modificações na resposta elétrica do sistema, principalmente no caso (ii), nos quais ocorre a formação de estados ocupados e não ocupados dentro do gap de energia, que se localizam próximos aos orbitais de fronteira, podendo funcionar como aprisionadores de carga ou dopantes no processo de transporte eletrônico, provocando alterações significativas na resposta elétrica dos dispositivos baseados nesses compostos.

É interessante notar a tendência de dopagem do tipo *p* para os sistemas substituídos com $\text{R}=\text{CN}$ e NO_2 , com formação de níveis desocupados na proximidade

do HOMO e do tipo n para os sistemas contendo $R=NH_2$ (formação de níveis ocupados nas proximidades do LUMO).

Em especial, é importante observar que os substituintes $R=NO_2$ e CN diminuem de forma pouco significativa a energia do HOMO e diminuem significativamente o LUMO reduzindo o “*gap*” do sistema, porém o substituinte $R=CN$ possui maior “*gap*”; enquanto o substituinte $R=NH_2$ aumenta significativamente o HOMO e pouco significativamente o LUMO reduzindo o “*gap*” do sistema e tornando o substituinte com o menor “*gap*” dentre os substituintes avaliados para esta Aresta.

Figura 149. Representação da densidade de estados total (DOS) do sistema HEX-COF: Aresta 1 com os substituintes laterais em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

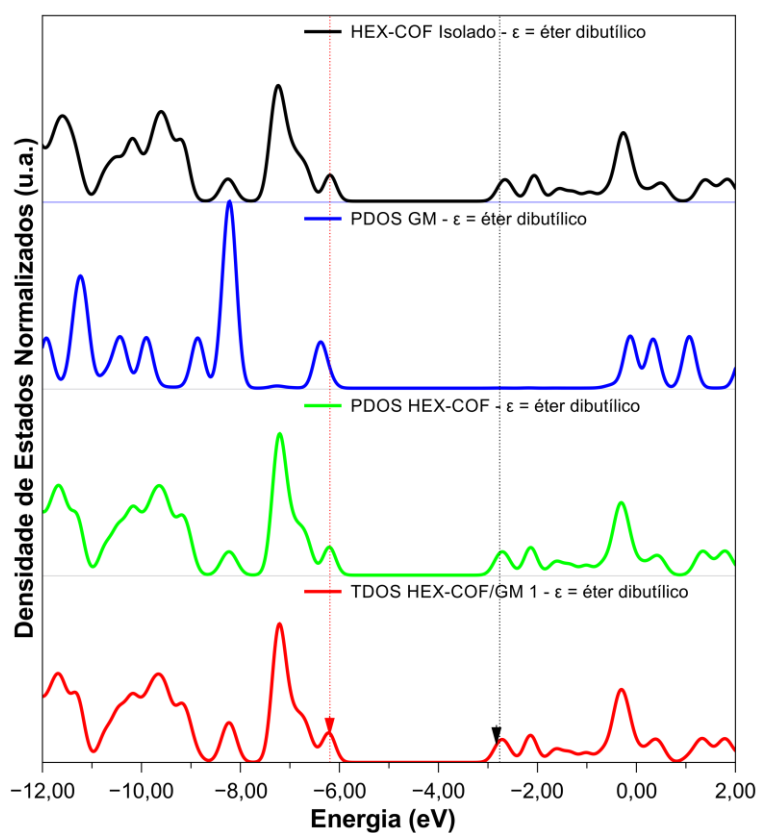
4.2.9 Densidade de Estados do sistema HEX-COF: Efeito da adsorção de analitos

Para melhor interpretar possíveis mudanças nas respostas optoeletrônicas dos sistemas após a adsorção, avaliou-se a influência dos analitos nos orbitais de fronteira.

4.2.9.1 Densidade de Estados da HEX-COF 1 adsorvida

A Figura 150 apresenta a densidade de estados em torno do HOMO e LUMO associado às alterações induzidas pela presença do analito GM. Nota-se, que neste caso, o analito não apresenta contribuição significativa em torno dos níveis de fronteira.

Figura 150. Representação da densidade de estados total dos sistemas HEX-COF 1 Isolado e HEX-COF 1/GM adsorvido localizado no vértice da COF em meio éter dibutílico.



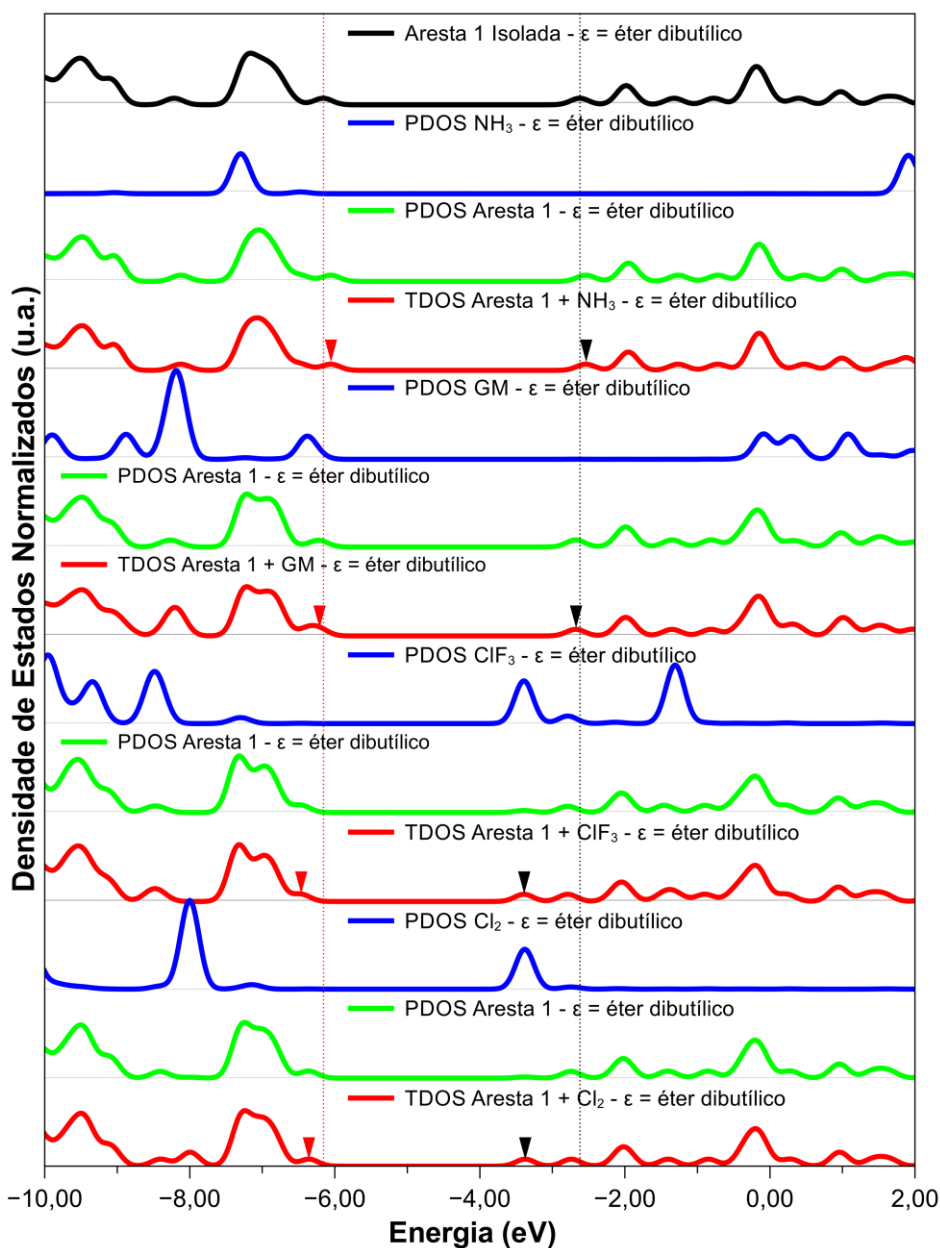
Fonte: Elaboração do autor

4.2.9.2 Densidade de Estados da Aresta 1 adsorvida

A Figura 151 apresenta a densidade de estados em torno do HOMO e LUMO associado às alterações induzidas pela presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 . Nota-se que os analitos GM e NH_3 não apresentam contribuições significativas em torno dos níveis de fronteira. No entanto, são observadas alterações significativas para os analitos Cl_2 e ClF_3 , indicando que a presença desses gases leva à formação de um novo nível no interior “*gap*” original.

Inicialmente, observa-se que a Aresta 1 possui um “*gap*” significativo, o que efetivamente facilita uma interação mensurável e substancial desse material com os analitos. Nesse contexto, os dados apresentados nesta seção reforçam a viabilidade dessa estrutura como um sistema promissor para aplicação em sensores, sugerindo que os analitos Cl_2 e ClF_3 têm propensão para promover a dopagem do tipo *p* de sistemas baseados na Aresta 1.

Figura 151. Representação da densidade de estados total dos sistemas Aresta 1 Isolado e adsorvido considerando diferentes analitos, Aresta 1/ Cl_2 ; Aresta 1/ ClF_3 ; Aresta 1/GM; Aresta 1/ NH_3 em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

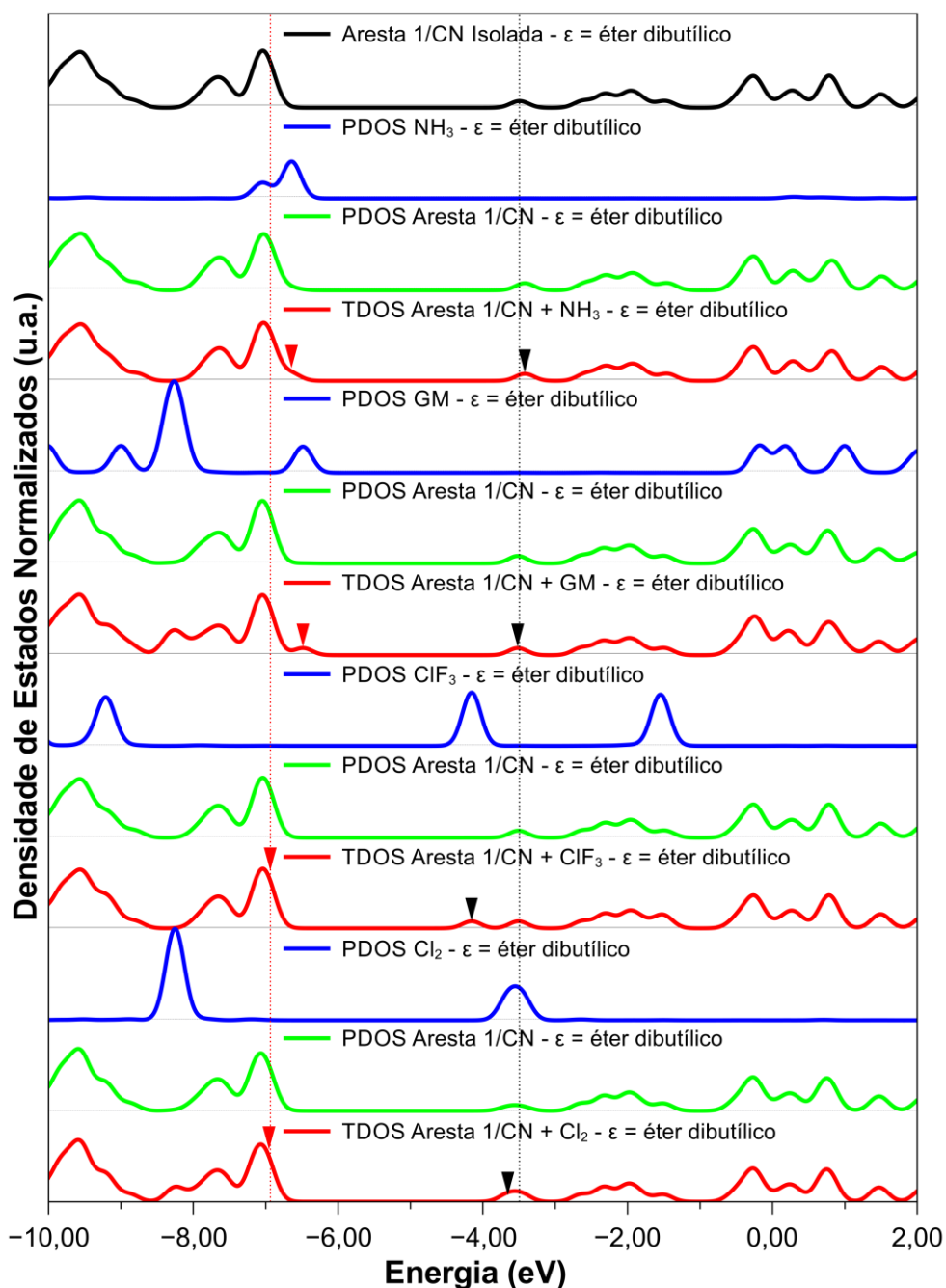
Os resultados sugerem que os analitos GM e NH₃ não têm um impacto significativo nos níveis de fronteira de sistemas baseados na Aresta 1. Por outro lado, os analitos Cl₂, ClF₃ levam a um efeito significativo nos níveis de fronteira, de modo que a presença desses gases forma um novo nível eletrônico no interior do “gap” do sistema, próximo ao LUMO. Essas alterações nos níveis de fronteira têm implicações importantes nas propriedades eletrônicas e ópticas dos sistemas.

4.2.9.3 Densidade de Estados da Aresta 1/CN adsorvida

A Figura 152 apresenta a densidade de estados em torno do HOMO e LUMO associado às alterações induzidas pela presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 . A partir da Figura 152, nota-se que os analitos Cl_2 , ClF_3 , GM, e NH_3 apresentam contribuições significativas aos níveis de fronteira. Em especial a presença dos analitos Cl_2 e ClF_3 gera um novo nível LUMO no sistema da Aresta 1/CN, reduzindo o seu “gap”, enquanto os analitos GM e NH_3 gera um novo nível HOMO no sistema da Aresta 1/CN, reduzindo o “gap” de energia e deslocando os espectros de comprimentos de onda mais altos o seu “gap”.

De maneira geral, é fundamental considerar que a presença do LUMO dos compostos nas proximidades dos níveis de fronteira do sistema pode ocasionar diversos efeitos: i) um aumento na densidade de estados de aprisionamento de elétrons (armadilha de elétrons) quando esses níveis são inseridos logo abaixo dos níveis desocupados da Aresta 1/CN (Cl_2 e ClF_3); De maneira similar, é fundamental considerar que a presença do HOMO (orbital mais alto ocupado) dos compostos nas proximidades dos níveis de fronteira dos sistema pode ocasionar uma sobreposição orbital significativa entre as moléculas do gás (GM, e NH_3) e da Aresta 1/CN. Isso facilita a transferência de elétrons ou a interação eletrônica entre as duas entidades. A sobreposição orbital pode levar a uma transferência de carga entre o gás e a COF. Se o gás tem uma afinidade eletrônica significativa e pode doar elétrons para a COF, isso pode resultar em uma alteração nas propriedades eletrônicas da COF. A interação eletrônica próxima entre os HOMOs pode levar a modificações nas propriedades eletrônicas da COF, afetando sua condutividade elétrica ou outras características relacionadas.

Figura 152. Representação da densidade de estados total dos sistemas Aresta 1/CN Isolado e adsorvido considerando diferentes analitos, Aresta 1/CN + Cl₂; Aresta 1/CN + ClF₃; Aresta 1/CN + GM; Aresta 1/CN + NH₃ em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

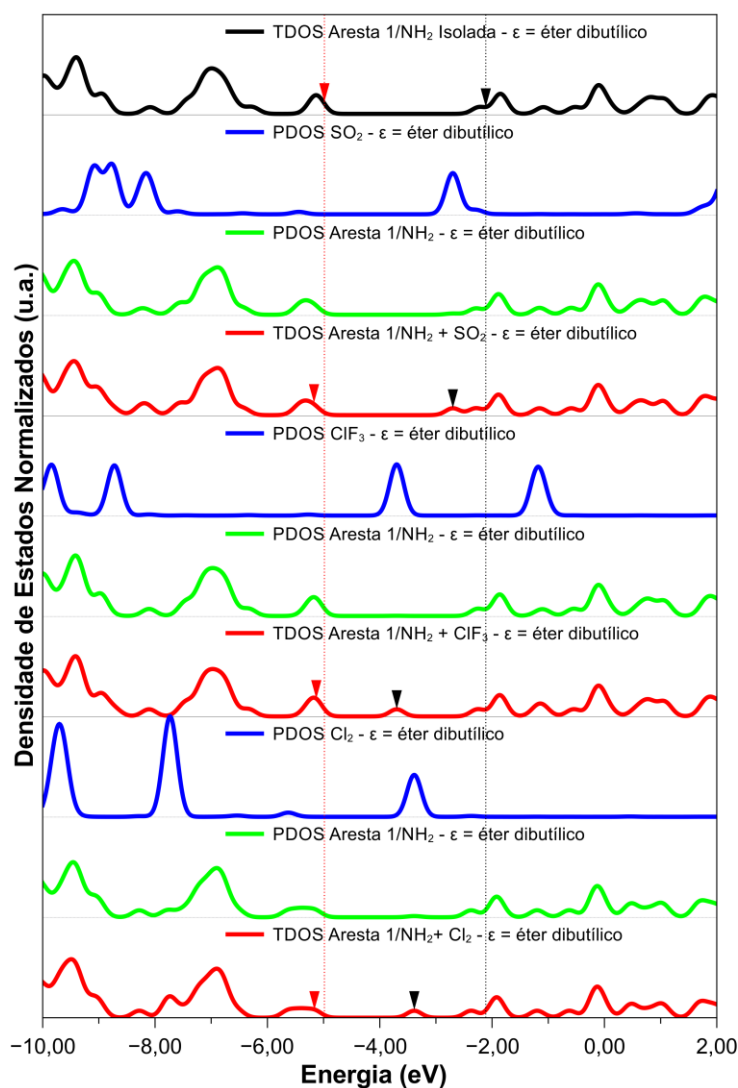
Em resumo, os dados apresentados nesta Seção reforçam a aplicabilidade dessas estruturas como interessantes sistemas para aplicação em sensores, mostrando que os analitos (Cl₂, ClF₃, GM e NH₃) tendem a promover a dopagem do tipo *p* (Cl₂, ClF₃) ou *n* (GM, e NH₃).

4.2.9.4 Densidade de Estados da Aresta 1/NH₂ adsorvida

A partir da Figura 153, nota-se que os analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂ apresentam contribuições significativas aos níveis de fronteira. A presença dos analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂ gera um novo nível LUMO no sistema da Aresta 1/NH₂, reduzindo o seu “gap”.

Em geral, os dados apresentados para este sistema reforçam a sua aplicabilidade em sensores, mostrando que os analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂ tendem a promover a dopagem do tipo *p* no sistema.

Figura 153. Representação da densidade de estados total dos sistemas Aresta 1/NH₂ Isolado e adsorvido considerando diferentes analitos, Aresta 1/NH₂ + Cl₂; Aresta 1/NH₂ + ClF₃; Aresta 1/NH₂ + GM; Aresta 1/NH₂ + NH₃ em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



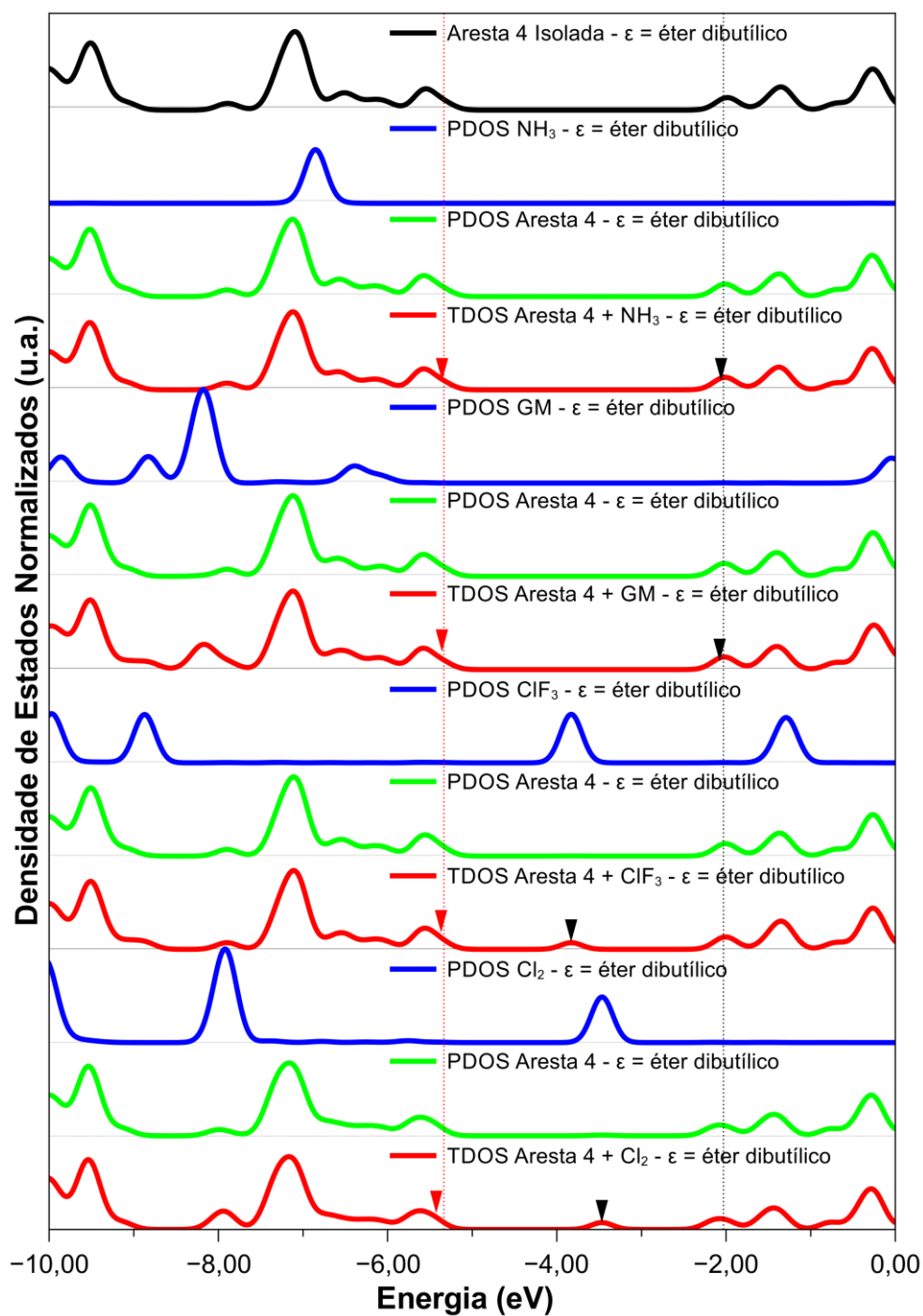
Fonte: Elaboração do autor

4.2.9.5 Densidade de Estados da Aresta 4 adsorvida

A partir da Figura 154, nota-se que os analitos GM e NH_3 não apresentam contribuições significativas em torno dos níveis de fronteira. No entanto, são observadas alterações significativas para os analitos Cl_2 e ClF_3 , indicando que a presença desses gases gera um novo LUMO nos sistemas, reduzindo seu gap e deslocando os espectros para comprimentos de onda mais altos.

Novamente, observa-se que a Aresta 4 possui um "gap" significativo, o que efetivamente facilita uma interação mensurável e substancial desse material com os analitos. Nesse contexto, os dados apresentados nesta seção reforçam a viabilidade dessa estrutura como um sistema promissor para aplicação em sensores, evidenciando que os analitos Cl_2 , e ClF_3 têm propensão para promover a dopagem do tipo *p* nestes sistemas.

Figura 154. Representação da densidade de estados total dos sistemas Aresta 1 Isolado e adsorvido considerando diferentes analitos, Aresta 1/ Cl_2 ; Aresta 1/ ClF_3 ; Aresta 1/GM; Aresta 1/ NH_3 em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira



Fonte: Elaboração do autor

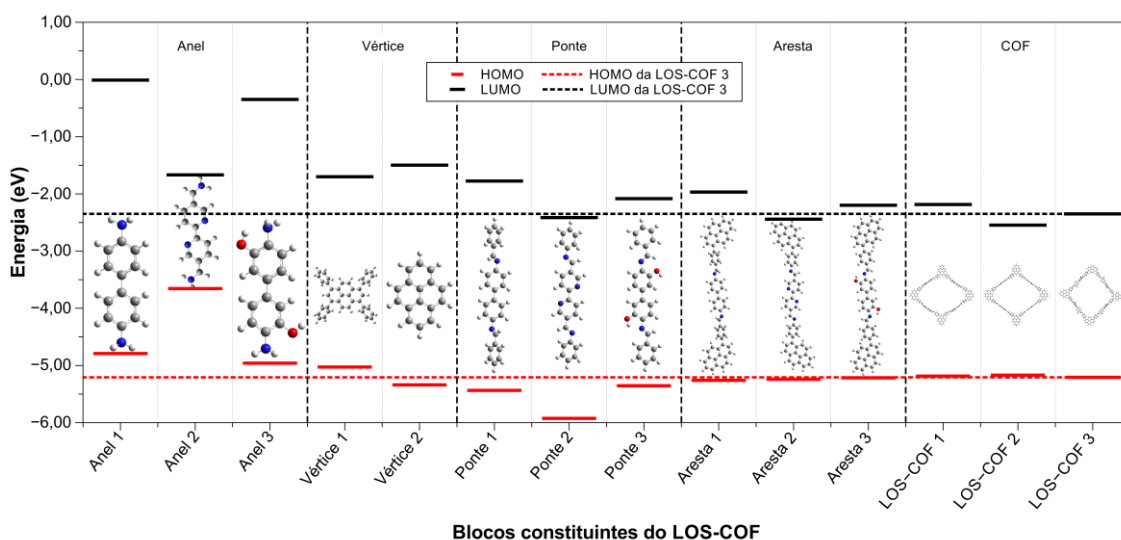
4.3 Sistema LOS-COF

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a COF de geometria losangular LOS-COF, investigada experimentalmente por (LI et al., 2022)

4.3.1 Efeito dos blocos constituintes na estrutura eletrônica

De forma similar ao realizado para as demais COFs, visando compreender como a junção dos blocos constituintes interfere na formação dos níveis de energia de fronteira da unidade básica da COF, estudos destas unidades isoladas foram conduzidos. A Figura 155 ilustra a disposição energética dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) das diferentes unidades básicas presentes na LOS-COF estimada via cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d,p). De modo geral os blocos podem ser divididos nas seguintes estruturas: Anel 1, Anel 2 e Anel 3; Vértice 1 e Vértice 2; Ponte; Aresta 1; Aresta 2 e Aresta 3.

Figura 155. Valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} dos blocos constituintes no LOS-COF



Fonte: Elaboração do autor

A LOS-COF 1 caracteriza-se pela organização singular de 4 unidades da Arestas 1, a qual por sua vez é composta pela conexão das estruturas Vértice 1 e Ponte 1. A LOS-COF 2 apresenta uma estrutura similar à da LOS-COF 1, porém com diferenças importantes que impactam suas propriedades. Esta é composta pela

conexão de 4 unidades da Aresta 2, que por sua vez é composta pela conexão do Vértice 1 e Ponte 2.

A estrutura da LOS-COF 3 avaliada é composta pela conexão de 4 unidades da Aresta 3, a qual por sua vez é composta pela conexão das estruturas Vértice 1 e Ponte 3. A análise da Figura 155, em especial permite observar que características básicas das estruturas estendidas da LOS-COF (LOS-COF 1, 2 e 3), podem de fato ser avaliadas por meio das estruturas reduzidas (Aresta 1, 2 e 3), dada a similaridade entre os valores de HOMO e LUMO destas estruturas. O maior valor de HOMO do vértice em relação à ponte 3 e o menor valor LUMO da ponte 3 em relação ao vértice sugere que a reatividade com relação a espécies eletrofílicas (f) da LOS-COF deve estar mais associada ao vértice, enquanto as pontes devem ser mais reativas em relação a espécies nucleofílicas (f^+), o que de fato é observado (vide Seção 4.3.2).

Com relação às estruturas baseadas nos Anéis 1 e 2, nota-se um papel relevante das pontes 1 e 2, respectivamente na definição do HOMO. Note que E_{HOMO} da Aresta 1 situa-se entre os HOMOs da Ponte 1 e do Vértice 1 que a formam (estando mais próxima ao vértice 1), o E_{HOMO} da Aresta 2 situa-se entre os HOMOs da ponte 2 e do vértice 1. Por outro lado, nota-se que E_{LUMO} da Aresta 1 é inferior ao das suas unidades constituintes, sugerindo que seu LUMO seja composto pela sobreposição dos orbitais dos seus diversos blocos, particularmente, o E_{LUMO} da Aresta 2 está mais próximo à Ponte 2.

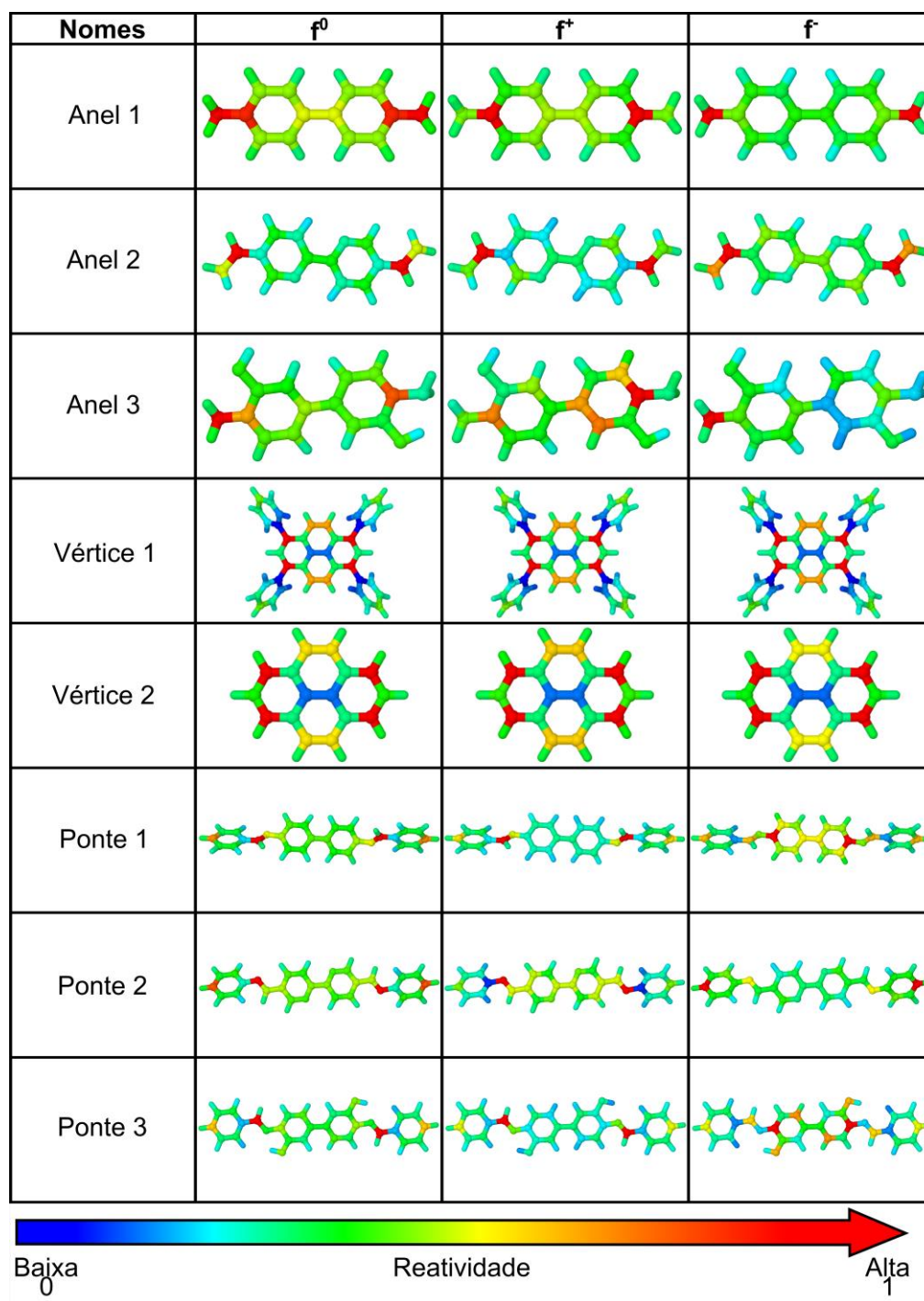
Em especial é importante notar a similaridade entre os valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} da Aresta 1 e 2 em relação à LOS-COF 1 e 2, respectivamente (cada uma composta pela conexão de 4 unidades da respectiva Aresta, a qual por sua vez é composta pela conexão das estruturas Vértice 1 e cada respectiva Ponte). Tal resultado sugere que características eletrônicas relevantes de estruturas estendidas destas duas COFs possam ser também reproduzidas considerando-se apenas estruturas reduzidas como as arestas. Tal resultado reforça a validade de abordagens moleculares já empregadas na simulação das COFs (SONG et al., 2019).

O maior valor de HOMO do vértice 1 em relação à ponte 1 e o menor valor de LUMO da Ponte 1 em relação ao vértice 1 sugere que a reatividade com relação a espécies eletrofílicas (f) da LOS-COF 1 deve estar mais associada ao vértice, enquanto a Ponte 1 deve ser mais reativa em relação a espécies nucleofílicas (f^+). O maior valor de HOMO do Vértice 1 em relação à ponte 2 e o menor valor LUMO da

ponte 2 em relação ao vértice sugere que a reatividade com relação a espécies eletrofílicas (f) da LOS-COF 2 deve estar mais associada ao vértice, enquanto as pontes devem ser mais reativas em relação a espécies nucleofílicas (f⁺). O que de fato é observado (vide Seção 4.3.2).

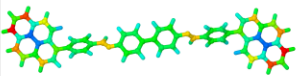
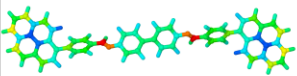
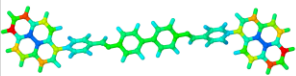
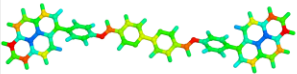
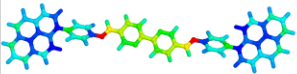
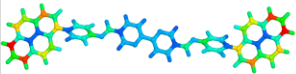
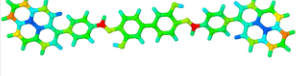
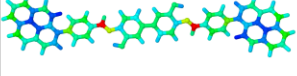
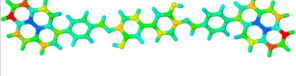
Com o intuito de avaliar características associadas à reatividade local dos blocos constituintes do LOS-COF, estudos de IFCA foram também conduzidos para estas unidades. As Figuras 156-157 apresentam os resultados obtidos. Novamente é empregada a mesma definição de cores: regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios moleculares de alta e baixa reatividade e demais colorações sítios com reatividade intermediária (escala RGB).

Figura 156. Blocos constituintes na estrutura eletrônica do LOS-COFs



Fonte: Elaboração do autor

Figura 157. Arestas constituintes na estrutura eletrônica do LOS-COF

Nomes	f^0	f^+	f^-
Aresta 1			
Aresta 2			
Aresta 3			

Fonte: Elaboração do autor

Com relação aos blocos temos:

- Anel 1: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre dois átomos de carbono das extremidades do anel; reatividade com relação a agentes eletrolíticos sobre os átomos de nitrogênio das extremidades;
- Anel 2: mesma reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos localizado sobre dois átomos de carbono dos anéis.
- Anel 3: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre o átomo de carbono do anel; reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre o nitrogênio na extremidade do anel;
- Vértice 1 e Vértice 2: mesma reatividade com relação a agentes radicalares, nucleofílicos e eletrofílicos localizado sobre os átomos de carbono dos vértices;
- Ponte 1: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre dois átomos de carbono da ponte; reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre dois átomos de carbono da ponte;
- Ponte 2: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre dois átomos de nitrogênio da ponte; reatividade com relação a agente eletrofílicos sobre dois átomos de carbono da ponte;
- Ponte 3: maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos sobre dois átomos de nitrogênio da ponte; reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre dois átomos de carbono da ponte;

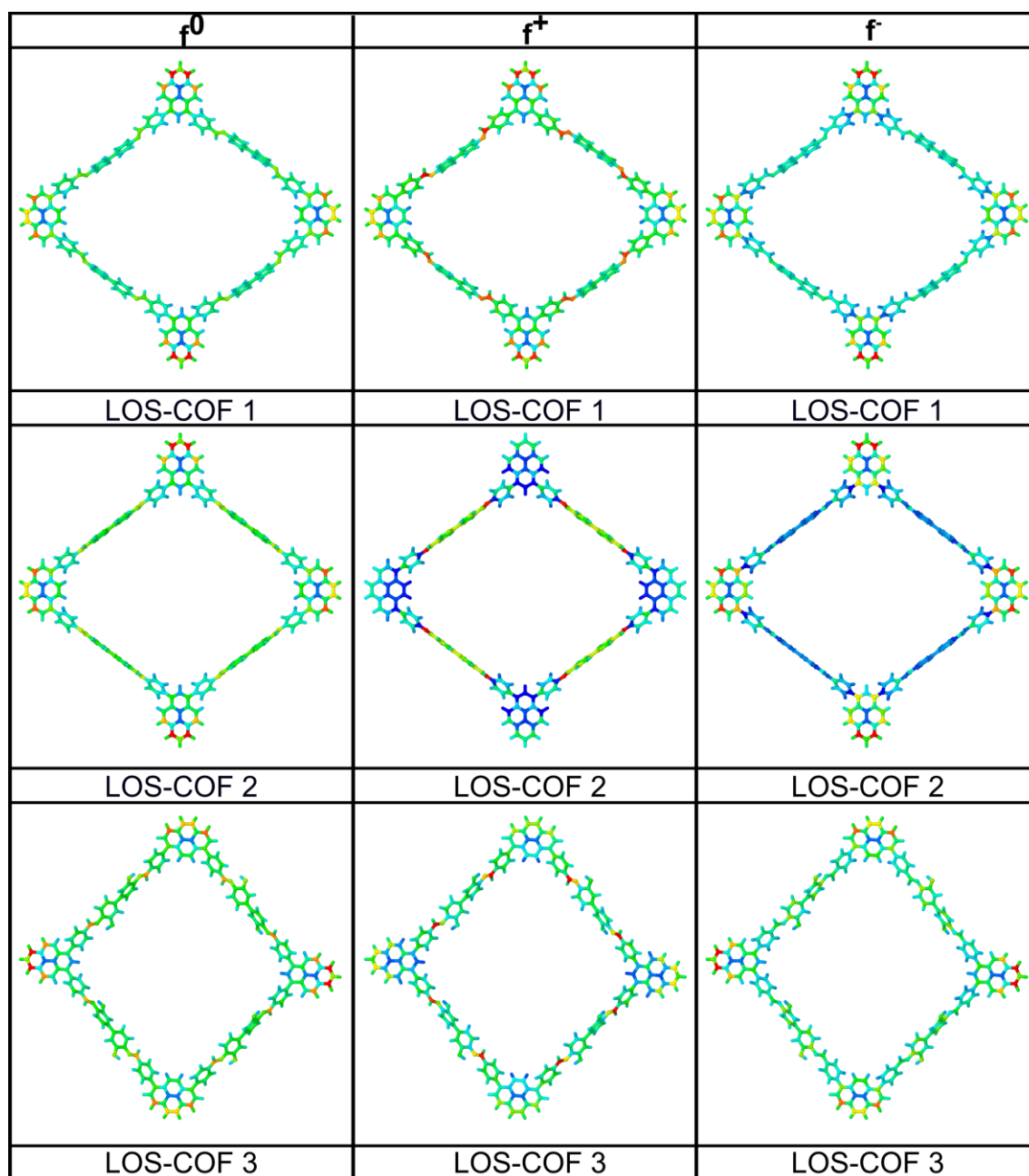
- Aresta 1: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono da aresta; reatividade em relação a agentes nucleares sobre os átomos de nitrogênio e carbono;
- Aresta 2: maior reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono da extremidade da aresta; reatividade em relação a agentes nucleares sobre dois átomos de nitrogênio da extremidade da aresta;
- Aresta 3: maior reatividade com relação a agentes nucleares sobre os átomos de nitrogênio; reatividade com relação a agentes eletrofílicos sobre os átomos de carbono da extremidade da aresta.

Para os blocos constituintes do LOS-COF nota-se maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos centrados sobre os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio localizados nos anéis, vértices, pontes e arestas. Nota-se que, de forma geral, há uma dominância dos anéis e vértices com relação às pontes e arestas.

4.3.2 Reatividade local e orbitais de fronteira

Objetivando avaliar características associadas à reatividade local deste sistema, estudos de IFCA foram conduzidos para a LOS-COF mais estendida (com a formação de 1 poro). A Figura 158 ilustra o resultado obtido. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios moleculares de alta e baixa reatividade. As demais colorações indicam sítios com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB.

Figura 158. Representação dos IFCA's obtidos para o sistema LOS-COF.



Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, os resultados permitem identificar três características principais relacionadas à reatividade das LOS-COFs:

- LOS-COF 1 i) a reatividade relacionada a f^+ (com relação a agentes externos nucleofílicos) encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nos vértices e nos anéis); ii) a reatividade relacionada a f^- (com relação a agentes externos eletrofílicos) encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nos vértices); iii) a reatividade do sistema é dominada por f^+ , dada

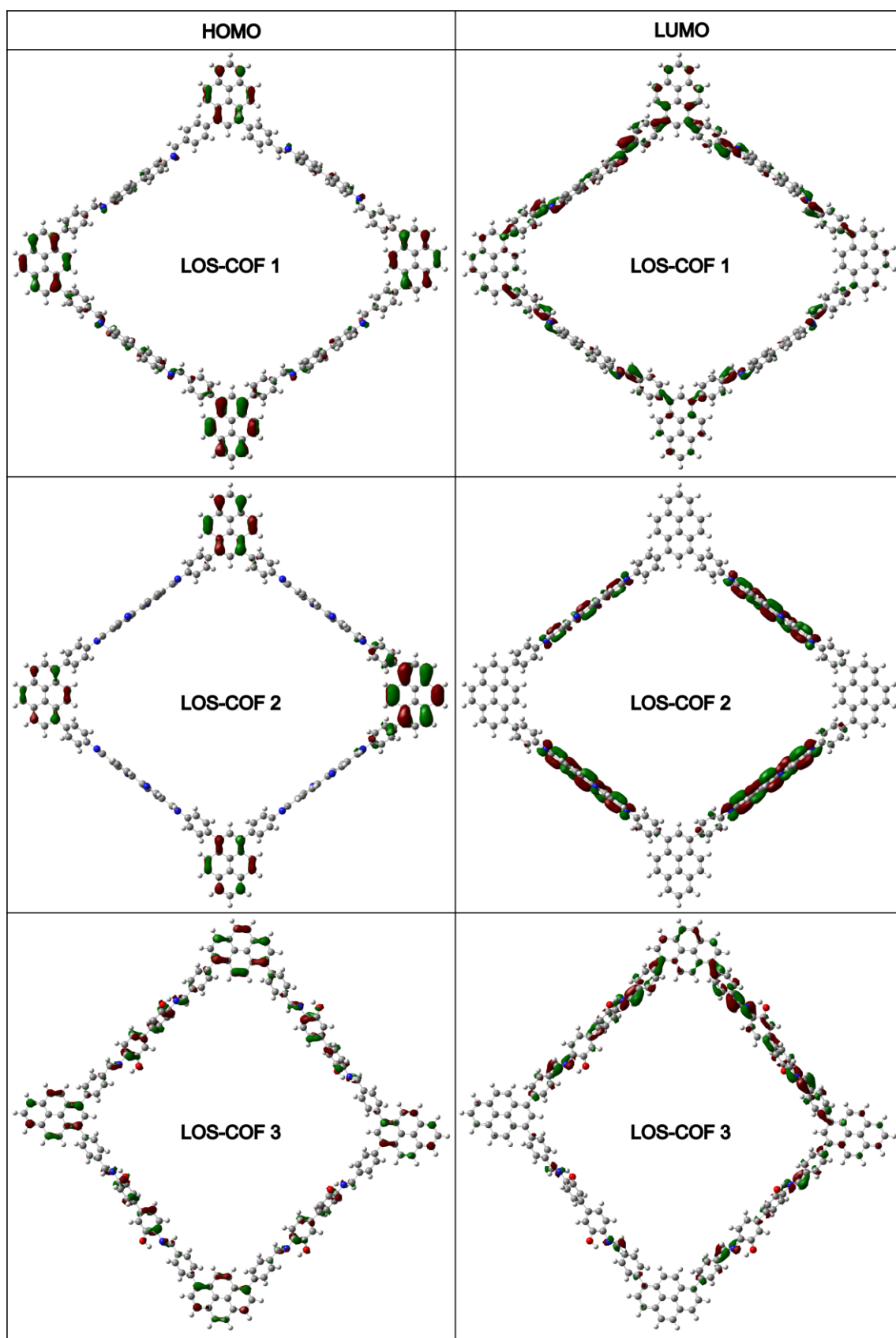
a maior similaridade deste descritor com f^0 (o qual representa a média entre f^+ e f^-);

- LOS-COF 2 i) a reatividade relacionada a f^+ encontra-se situada sobre os átomos de nitrogênio (localizados nas terminações dos anéis); ii) a reatividade relacionada a f^- encontra-se situada sobre os átomos de carbono (localizados nos vértices); iii) a reatividade do sistema é dominada por f^- , dada a maior similaridade deste descritor com f^0 ;
- LOS-COF 3 i) a reatividade relacionada a f^+ encontra-se situada sobre os átomos de carbono ligados aos nitrogênios (localizados nas terminações das arestas); ii) a reatividade relacionada a f^- encontra-se situada sobre os átomos de carbono terminais localizados nos vértices; iii) a reatividade do sistema é dominada por f^- , dada a maior similaridade deste descritor com f^0 . Dados estes resultados, pode-se também supor uma interação mais efetiva dos poros da LOS-COF 3 com agentes nucleofílicos (f^+) (por meio da interação com os átomos de carbono). A alta reatividade nas terminações, identificada em f^- sugere que efeitos de borda ainda estão presentes nestes sistemas, indicando a tendência de crescimento das cadeias.

De modo geral, a reatividade da estrutura remonta-se pela combinação da reatividade dos blocos, com dominância dos anéis e vértices com relação às pontes e arestas.

A Figura 159 ilustra a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre as estruturas da LOS-COFs. Nota-se que, a LOS-COF 1, o HOMO se estende sobre os vértices, no entanto, o LUMO se estende sobre as arestas e vértices; LOS-COF 2, o HOMO se estende sobre os vértices, no entanto, o LUMO se estende sobre as arestas; LOS-COF 3, o HOMO se estende sobre os vértices e arestas, no entanto, o LUMO se estende sobre as arestas. Tal resultado é compatível com as análises realizadas com relação à relevância dos blocos na construção da estrutura eletrônica da LOS-COF, e também reforçam os dados obtidos por meio dos IFCAs. Em especial, evidencia-se a potencialidade de interação de espécies químicas externas nucleofílicas com a região dos poros das LOS-COFs, dada maior reatividade nas arestas destes sistemas.

Figura 159. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema LOS-COFs.

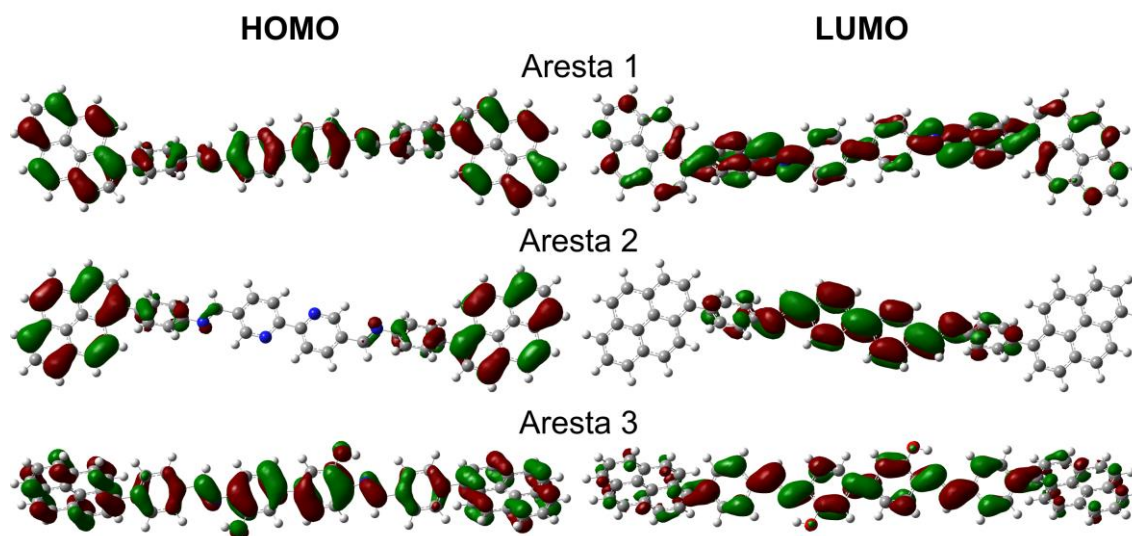


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 160 ilustra a distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sobre as estruturas reduzidas das LOS-COFs. Por meio da Figura 160 nota-se que o HOMO e o LUMO se estendem majoritariamente sobre toda à Aresta 1, sendo que o LUMO é menos intenso nas suas extremidades (vértices). Por outro, nota-se que o HOMO da Aresta 2 se estende majoritariamente sobre as extremidades da aresta, enquanto o seu LUMO se estende majoritariamente sobre o segmento horizontal da Aresta 2 (ponte). Por fim, observa-se que o HOMO e LUMO se estendem majoritariamente sobre toda a Aresta 3, sendo o LUMO menos intenso nas extremidades desta aresta (vértice).

Considerando que espécies químicas que tendem a ganhar elétrons tem a maior probabilidade de interagir nas regiões dominadas pelo HOMO, enquanto espécies que tendem a perder elétrons tem a maior probabilidade de interagirem nas regiões onde o LUMO está situado, os resultados obtidos reforçam os dados de IFCAs.

Figura 160. Ilustração da distribuição espacial dos orbitais de fronteira das arestas do sistema LOS-COFs.



Fonte: Elaboração do autor.

4.3.3 Efeito de substituintes laterais sobre a Aresta 1 do sistema LOS-COF

Visando avaliar como a presença de substituintes laterais alteram a estrutura eletrônica e reatividade local dos sistemas, modificações químicas foram realizadas sobre a aresta Aresta 1. Em especial foram consideradas apenas modificações sobre a estrutura Aresta 1, uma vez que a Aresta 3 utilizada em todos os cálculos de estrutura eletrônica é a Aresta 1 com um substituinte lateral OH. Os resultados são apresentados nas subseções que seguem.

4.3.3.1 Níveis de fronteira

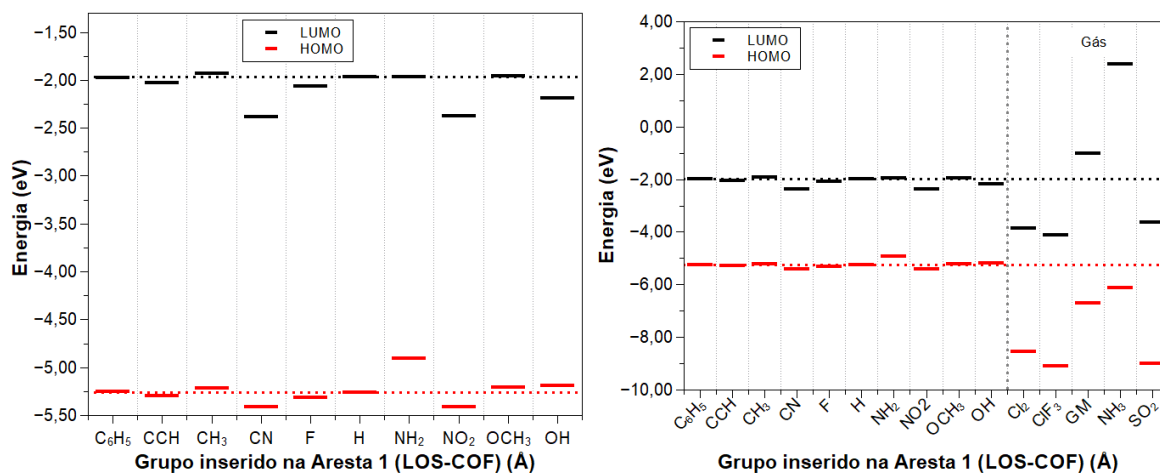
A Tabela 6 e a Figura 161 ilustram as energias dos orbitais de fronteira, E_{HOMO} e E_{LUMO} estimadas para os diferentes sistemas.

Tabela 6. Valores das energias do HOMO e do LUMO das estruturas LOS-COF: Aresta 1 e Aresta 3.

Sistema	Substituinte	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
Aresta 1 (LOS-COF)	H	-5,26	-1,97	3,29
	C ₆ H ₅	-5,25	-1,97	3,27
	CCH	-5,29	-2,03	3,26
	CH ₃	-5,22	-1,93	3,28
	CN	-5,41	-2,38	3,03
	F	-5,31	-2,06	3,25
	NH ₂	-4,91	-1,96	2,94
	NO ₂	-5,41	-2,37	3,04
	OCH ₃	-5,20	-1,96	3,25
Aresta 3 (LOS-COF)	OH	-5,22	-2,19	3,03

Fonte: Elaboração do autor

Figura 161. Alteração dos valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} da LOS-COF 3: Aresta 3 modificadas com substituintes laterais.



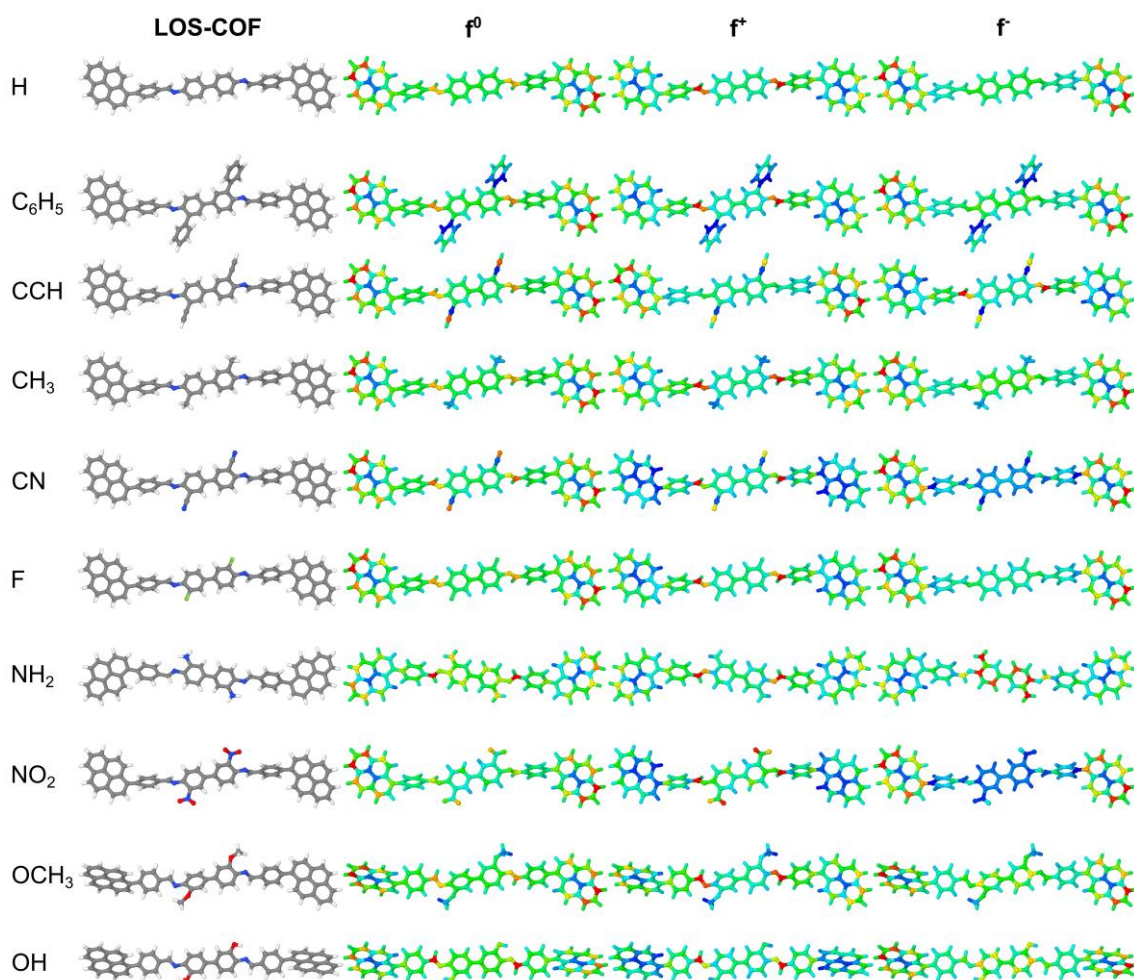
Fonte: Elaboração do autor

De forma geral, tem-se as seguintes alterações no “gap” eletrônico após as substituições: i) pequenas alterações para R = C₆H₅, CCH, CH₃, F e OCH₃; ii) redução do “gap” para R = CN, NH₂, NO₂ e OH. Com relação a energia dos orbitais de fronteira, observa-se que R = CN, NO₂ e F levam a menores valores de E_{HOMO} (-5,41 eV, -5,41 eV e 5,31 eV respectivamente), enquanto R= NH₂ resulta em maior valor de E_{HOMO} , nota-se que R=NH₂ possui o maior E_{HOMO} (-4,91 eV) e menor “gap” (2,94 eV). Observa-se pequeno potencial da Aresta 1 com os substituintes laterais porque nenhum dos substituintes é capaz de alterar de maneira significativa os níveis de fronteira que justifique o estudo em maior profundidade. Entretanto, vale ressaltar que as arestas Aresta 1/CN e Aresta 1/NH₂ são materiais promissores para a detecção dos gases Cl₂, FCl₃ e SO₂, de forma similar às COFs

4.3.3.2 Reatividade Local

A Figura 162 apresenta os IFCA's estimados para os diferentes derivados obtidos a partir da LOS-COF: Aresta 1. Novamente, regiões em vermelho e azul definem, respectivamente, a posição de sítios com alta e baixa reatividade, enquanto que as demais colorações indicam sítios moleculares com reatividade intermediária (de acordo com uma escala RGB).

Figura 162. Representação dos IFCA calculados para a LOS-COF: Aresta 1 com R =H, C₆H₅, CN, F, CCH, NH₂, NO₂, OCH₃ e OH. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).



Fonte: Elaboração do autor

Com relação à Aresta 1 da LOS-COF (Figura 162), temos que a estrutura não modificada (Aresta 1-H) apresenta valores mais altos de f⁻ (com relação a agentes externos eletrofílicos) sobre as extremidades da COF (vértices); a reatividade relacionada a f⁺ (com relação a agentes externos nucleofílicos) encontra-se situada sobre os segmentos horizontais da COF (extremidades das pontes) enquanto f⁰ é dominada por f⁻. Após a substituição do hidrogênio pelos diferentes substituintes nota-se as pequenas alterações:

- Em relação à f⁻:
 - mudanças pouco significativas para R=C₆H₅, CH₃, CN, F, NO₂, OCH₃ e OH, mantendo-se alta reatividade sobre os átomos de carbono do vértice;

- intensificação da reatividade nos átomos de carbono do benzeno central e nos nitrogênios, aos quais se anexam os substituintes, com queda da reatividade dos carbonos do vértice quando $R=NH_2$.
- Em relação à f^+ :
 - mudanças menos significativas para $R=C_6H_5$, CH_3 , CN , F , NH_2 , NO_2 (com intensificação da reatividade sobre o oxigênio sobre o qual se anexam os substituintes), OCH_3 e OH ;
 - alta reatividade sobre os átomos de carbono dos vértices para $R=CCH$.
- Em relação à f^0 :
 - mudanças pouco significativas para $R=C_6H_5$, CCH (com intensificação da reatividade sobre os átomos de carbono CCH), CH_3 , CN (com intensificação da reatividade sobre os átomos de nitrogênio do CN) F e NO_2 ;
 - centralização da reatividade sobre os átomos de carbono das extremidades das pontes para $R=NH_2$ e OH .

De forma geral, nota-se uma dominância da reatividade dos vértices em relação à ponte, e as mudanças na reatividade são pouco significativas. Isso pode ser devido ao fato de os substituintes estarem distantes da região reativa da COF e à pequena influência dos ligantes na posição dos orbitais de fronteira.

4.3.4 Estudos de adsorção sobre o sistema LOS-COF

Visando facilitar a discussão dos resultados obtidos, a presente seção foi dividida em subseções associadas aos diferentes estudos de adsorção avaliados em COFs: i) Estudo de adsorção sobre a LOS-COF 3 e ii) Estudo de adsorção sobre a Aresta 3, referente a LOS-COF 3. Todos os cálculos "*single point*" foram realizados por meio da abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p) em éter dibutílico.

A escolha da LOS-COF 3 se baseia em uma análise detalhada dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. O LUMO da LOS-COF 3 apresenta características intermediárias entre as LOS-COF 1 e 2, o que aumenta a capacidade de redução do material e, conseqüentemente, a adsorção de moléculas específicas. Além disso,

estudos publicados demonstram que a LOS-COF 3 e a Aresta 3 apresentam alta eficiência na adsorção de átomos pesados (LI et al., 2022).

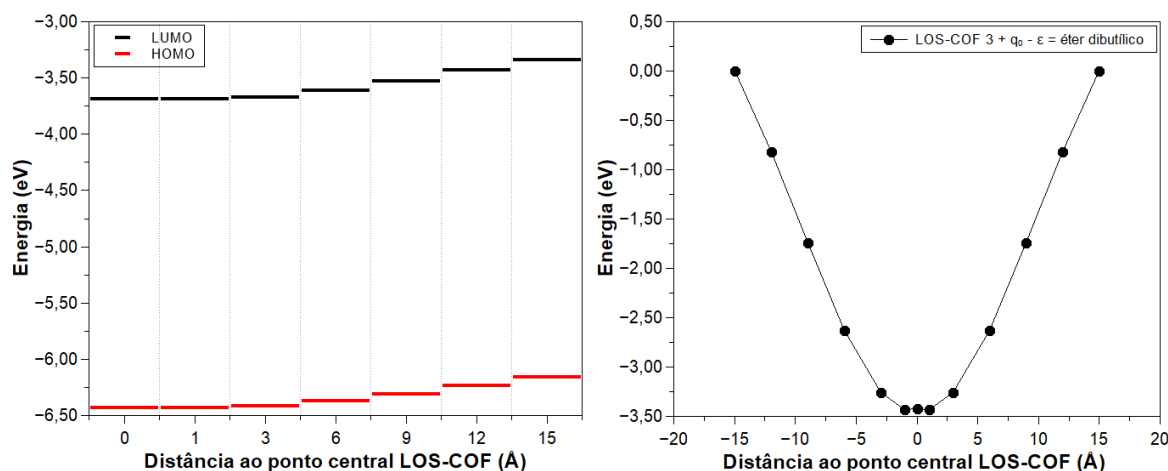
4.3.4.1 Estudo de adsorção sobre a LOS-COF 3

Visando determinar as disposições mais prováveis entre os COFs e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades do LOS-COF, estudos de adsorção foram conduzidos envolvendo diferentes espécies químicas. De forma similar à TBQP-COF, preliminarmente, foram considerados estudos de adsorção envolvendo uma carga pontual $q_0=5|e|$ sendo e a unidade de carga elementar (uma carga elementar é aproximadamente $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulombs (C)) considerado o solvente orgânico (éter dibutílico: $\epsilon_{\text{éter dibutílico}} = 3,0$) apenas para o sistema neutro.

Em seguida, o mesmo estudo foi conduzido, porém, ao invés da carga pontual, foram utilizados cinco gases, Cl_2 , ClF_3 , gás mostarda (GM), NH_3 e SO_2 , todos considerando o éter dibutílico como solvente. A escolha destes gases foi baseada no alinhamento relativo entre os níveis de fronteira da LOS-COF e dos blocos constituintes da mesma (vide Apêndice E). Após a otimização do LOS-COF cada sistema foi reavaliado via cálculos “single point” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas propriedades eletrônicas da COF pela presença da carga pontual e dos analitos. Todos os cálculos “single point” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

A Figura 163 apresenta a LOS-COF com uma carga pontual q_0 , central em solvente orgânico (éter dibutílico) considerando diferentes distâncias relativas em relação ao plano da COF. Observa-se que, conforme a carga pontual se aproxima do centro do LOS-COF há uma redução no valor do “gap” de aproximadamente 0,080 eV e uma redução nos níveis do HOMO e LUMO. A Figura 163 b) apresenta a variação da energia total do sistema em função da distância da carga ao ponto central da LOS-COF. Nota-se que a carga fica mais fortemente ligada ao centro da COF, com uma energia de ligação de aproximadamente -3,4 eV ($\sim 0,68$ eV/C), logo há de fato uma grande probabilidade de a carga prender-se a esta posição.

Figura 163. a) Efeito da presença da carga pontual nos níveis de fronteira do sistema LOS-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema LOS-COF/ carga pontual para diferentes posições do analito.

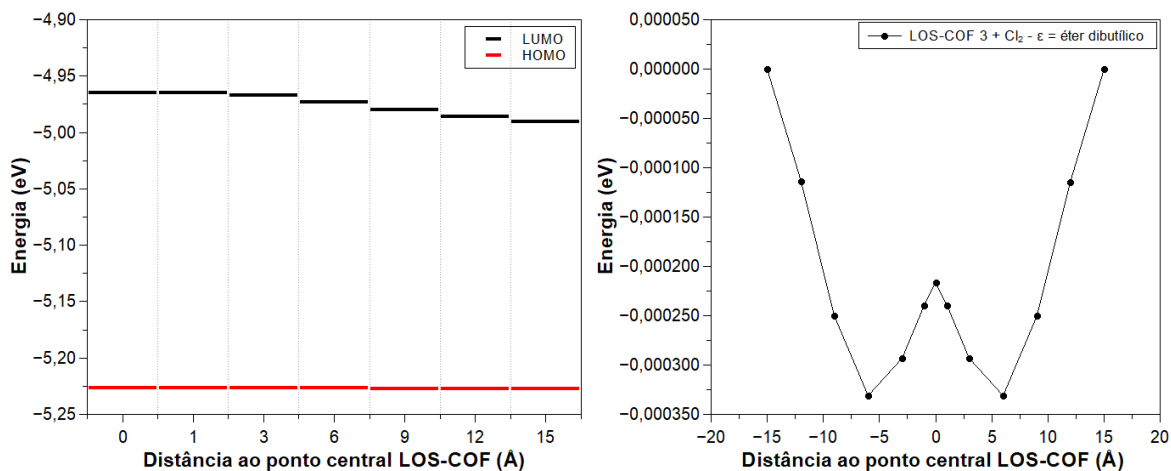


Fonte: Elaboração do autor

As Figuras 164-168 apresentam os resultados obtidos para a LOS-COF na presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2 , posicionados, inicialmente, no centro da COF (considerando o meio éter dibutílico). Nos casos dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 , nota-se que, conforme o analito se aproxima da COF há uma pequena alteração (praticamente desprezível) do LUMO, resultando num pequeno aumento do “gap” do sistema ($\sim 0,03$ eV para os três casos). Para os gases GM e NH_3 , observa-se que, conforme o analito se aproxima do centro da COF, o “gap” se mantém aproximadamente constante. Com relação à energia de ligação, constata-se uma fraca interação dos cinco gases Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2 com a COF, com energias da ordem de $2,2 \cdot 10^{-4}$, $1,2 \cdot 10^{-4}$, $3,0 \cdot 10^{-3}$ e $7,2 \cdot 10^{-4}$ e $8,0 \cdot 10^{-4}$ eV respectivamente para os diferentes analitos.

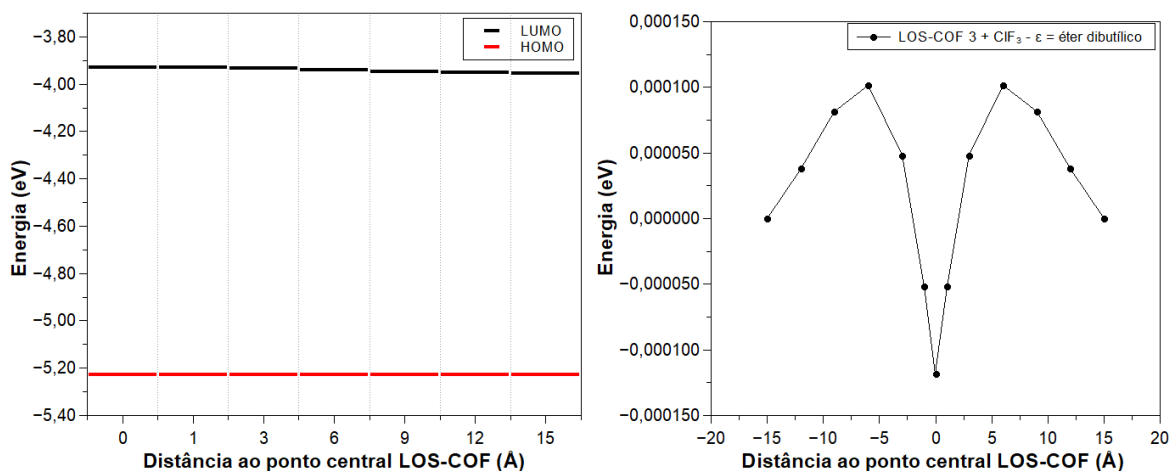
Tais resultados permitem identificar uma fraca interação da LOS-COF 3 com os gases, com energias de ligação inferiores à energia térmica. Em outras palavras, os cinco gases Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2 são fracamente “presos” à COF, o que pode indicar uma baixa performance destes sistemas em aplicações como sensor de gás. Além disso, constata-se que a presença desses analitos não pôde modular a posição dos níveis de fronteira da COF, reforçando sua baixa performance como sensor químico.

Figura 164. a) Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema LOS-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema LOS-COF/ Cl_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 165. a) Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema LOS-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema LOS-COF/ ClF_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 166. a) Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema LOS-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema LOS-COF/GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.

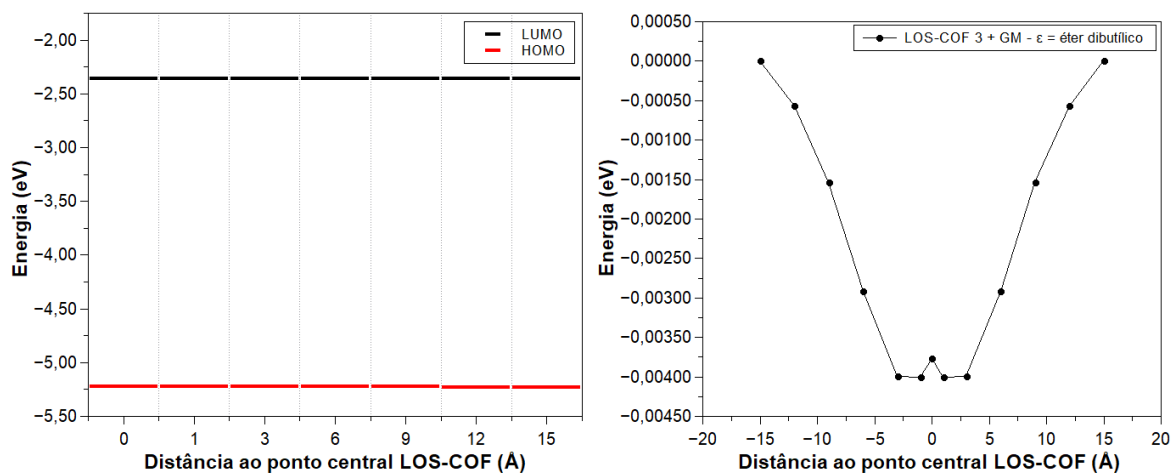


Figura 167. a) Efeito da presença do analito NH_3 nos níveis de fronteira do sistema LOS-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema LOS-COF/ NH_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.

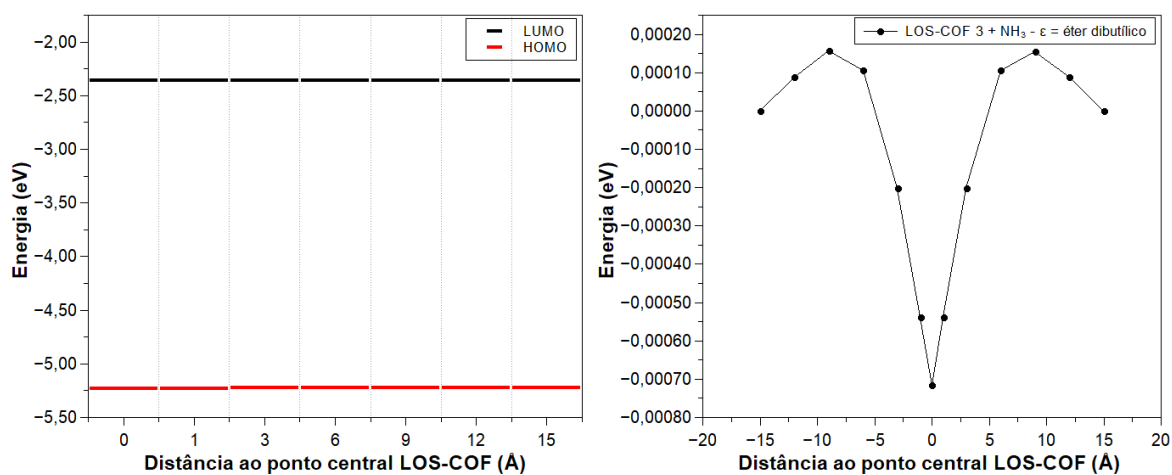
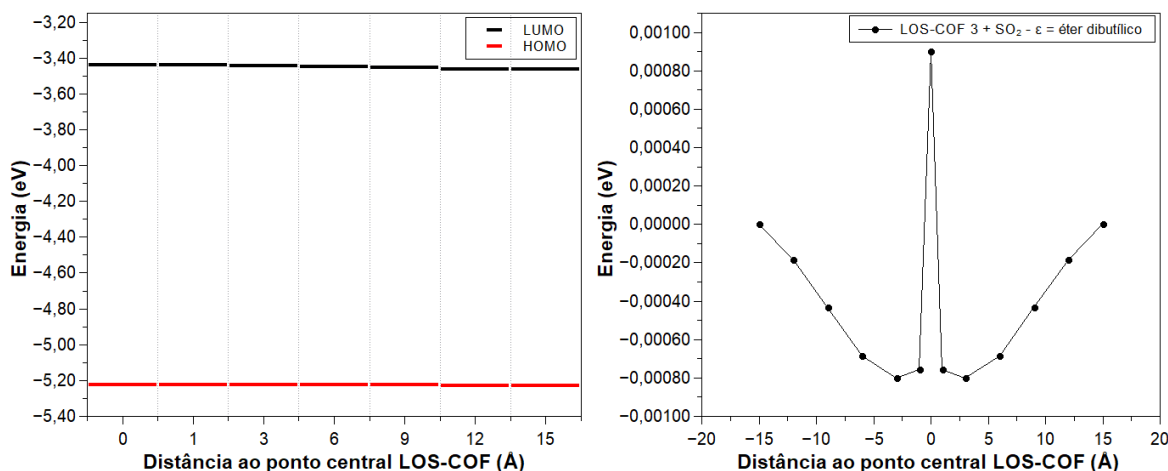


Figura 168. a) Efeito da presença do analito SO_2 nos níveis de fronteira do sistema LOS-COF/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema LOS-COF/ SO_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.

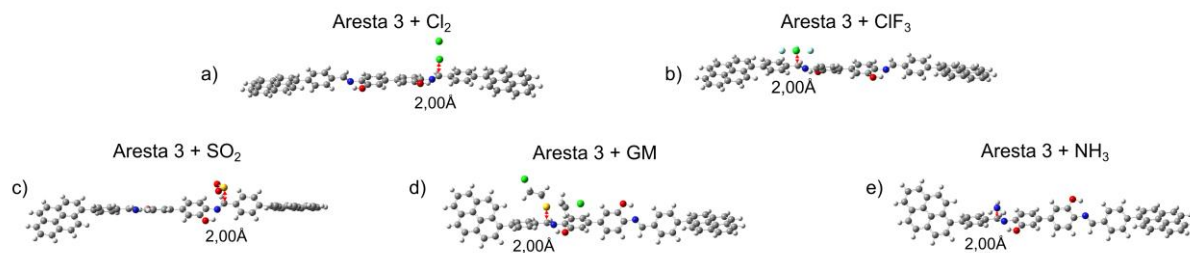


Fonte: Elaboração do autor

4.3.4.2 Estudo de adsorção sobre a Aresta 3

Novamente, visando determinar as disposições relativas mais prováveis entre os COFs e os analitos, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades das arestas da LOS-COFs, estudos de adsorção foram conduzidos envolvendo diferentes espécies químicas. Foram considerados estudos de adsorção envolvendo cinco gases, Cl_2 , ClF_3 , gás mostarda (GM), NH_3 e SO_2 , todos considerando o éter dibutílico como solvente. Após a otimização da Aresta 3, cada sistema foi reavaliado via cálculos “single point” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas propriedades eletrônicas da COF pela presença da carga pontual e dos analitos. Cada analito foi posicionado sobre a região de maior reatividade com relação a agentes nucleofílicos (Figura 157). Todos os cálculos “single point” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Figura 169. Representação dos gases Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2 sobre a aresta Aresta 3 a 2,0 Å de distância da aresta em meio éter-dibutílico.

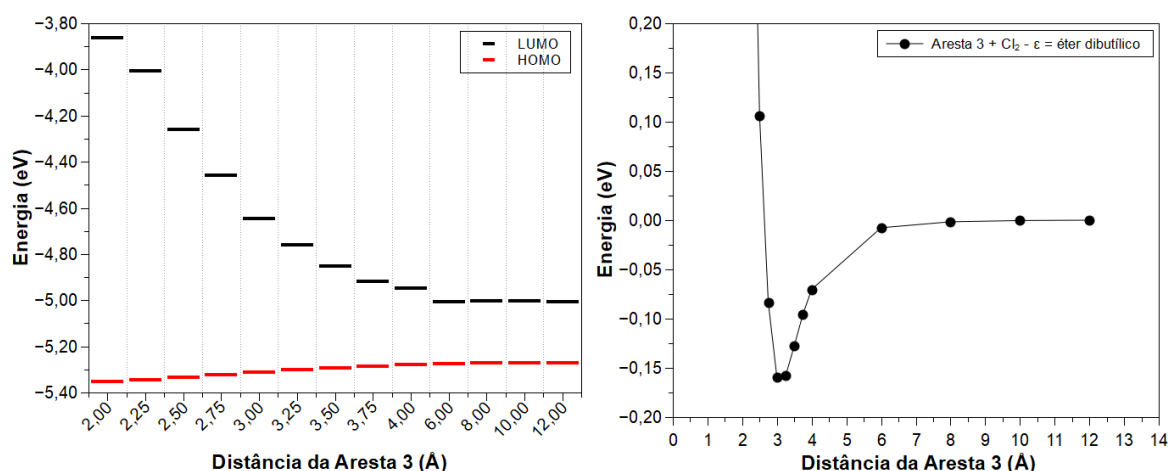


Fonte: Elaboração do autor

As Figuras 170-174 apresentam os resultados obtidos para a Aresta 3 da LOS-COF 3 na presença dos o analitos Cl_2 , ClF_3 , gás mostarda (GM), NH_3 e SO_2 , posicionados, inicialmente 2,0 Å do átomo de carbono localizado na ponte da Aresta 3 (f^0 Figura 157) (considerando o meio éter dibutílico). Foram consideradas as distâncias de 2 a 12 Å.

A partir da Figura 170 observa-se que, conforme o analito se aproxima da Aresta 3 há uma alteração significativa em E_{LUMO} , resultando em um aumento do "gap" do sistema (de ~0,27 eV para 1,49 eV). Com relação à energia de ligação, observa-se uma forte interação do composto Cl_2 , com uma energia de ligação de aproximadamente -0,15 eV em aproximadamente 3,0 Å, isto é, aproximadamente 6 kJ mol^{-1} . Além disso, observa-se que depois de 6,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 3.

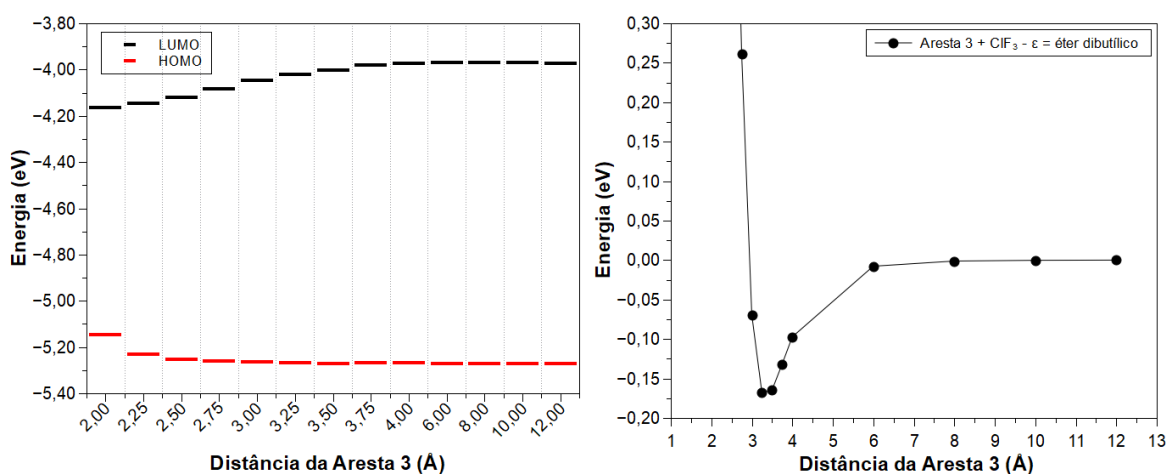
Figura 170. Efeito da presença do analito Cl_2 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 3/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 3/ Cl_2 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 171 observa-se que, conforme o analito se aproxima da Aresta 3 há uma alteração pouco significativa em E_{LUMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de $\sim 1,29$ eV para 0,78 eV). Com relação à energia de ligação, observa-se uma forte interação do composto ClF_3 com a Aresta 3 da COF, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,23 eV em aproximadamente 3,0 Å, isto é, aproximadamente $9,2 \text{ kT}_{300}$. Além disso, observa-se que depois de 6,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 3.

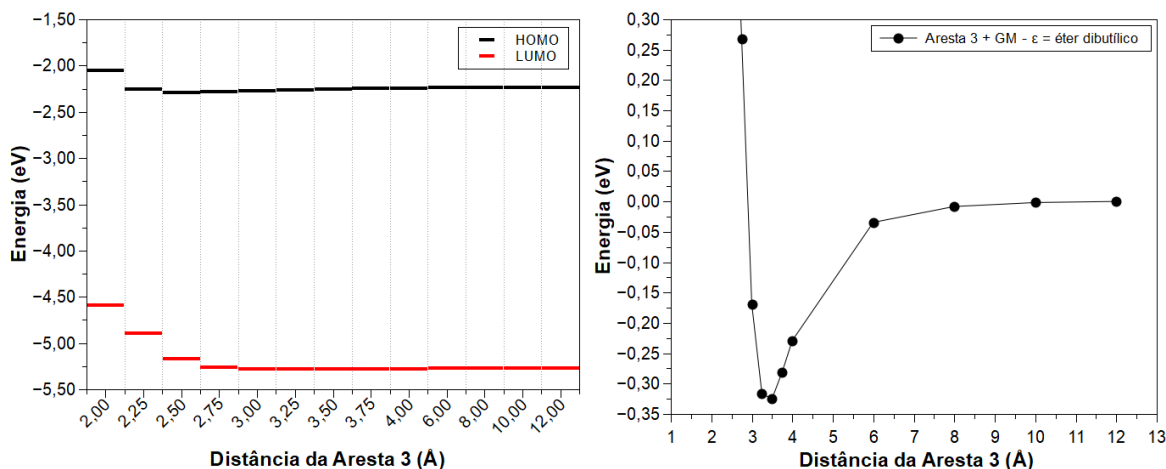
Figura 171. Efeito da presença do analito ClF_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 3/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 3/ ClF_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 172 observa-se que, conforme o analito se aproxima da Aresta 3 há uma alteração pouco significativa em E_{HOMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de $\sim 3,03$ eV para 2,59 eV). Com relação à energia de ligação, observa-se uma forte interação do composto GM com a Aresta 3 da COF, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,32 eV em aproximadamente 4,0 Å, isto é, aproximadamente $12,8 \text{ kT}_{300}$. Novamente, observa-se que depois de 6,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 3.

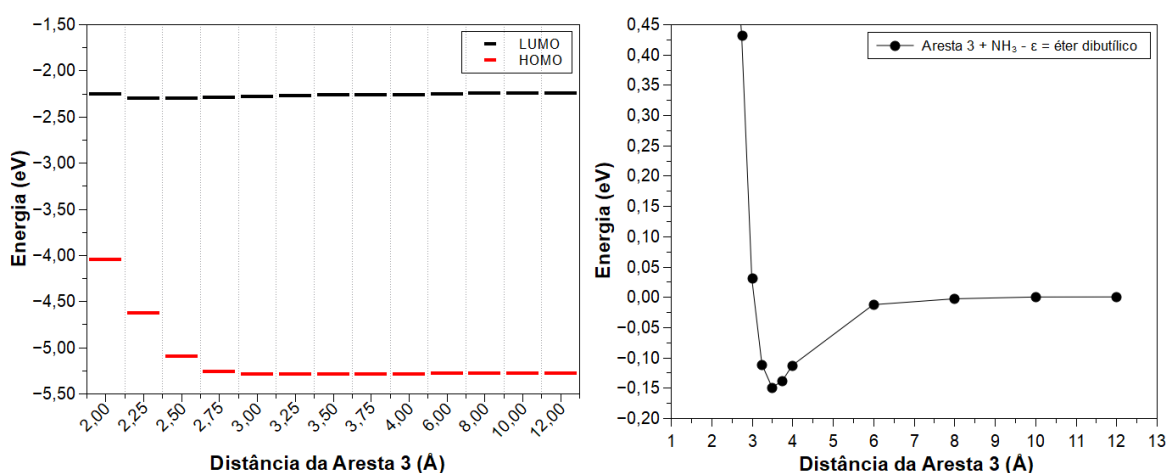
Figura 172. Efeito da presença do analito GM nos níveis de fronteira do sistema Aresta 3/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 3/ GM para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 173 observa-se que, conforme o NH_3 se aproxima da Aresta 3 há uma alteração significativa em E_{HOMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de ~3,03 eV para 1,79 eV). Observa-se uma forte interação do composto NH_3 com a Aresta 3, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,11 eV em aproximadamente 4,0 Å, isto é, aproximadamente 4,4 kJ mol^{-1} . Após 6,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 3.

Figura 173. Efeito da presença do analito NH_3 nos níveis de fronteira do sistema Aresta 3/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 3/ NH_3 para diferentes posições do analito em éter dibutílico.

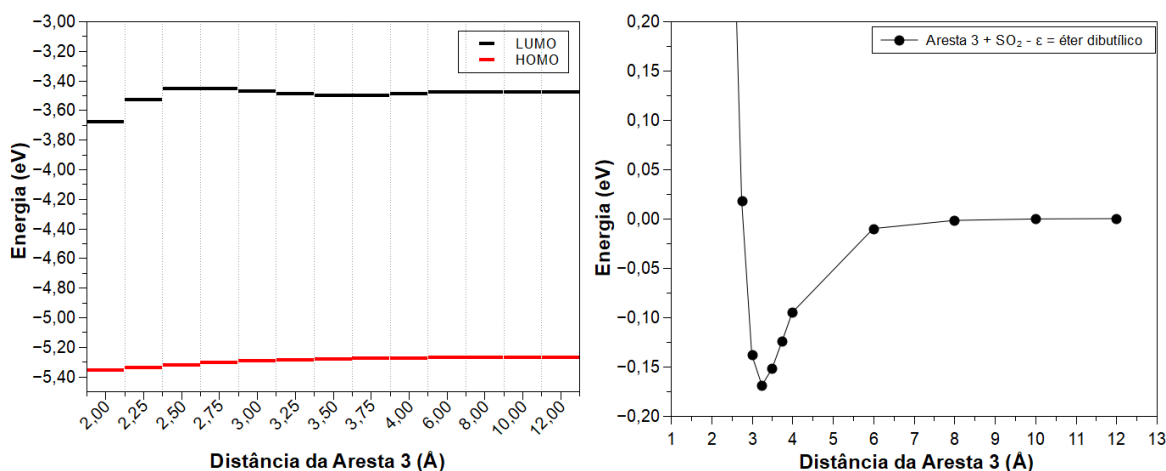


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 174 evidencia que, conforme o SO_2 se aproxima da Aresta 3 há uma alteração em E_{HOMO} e E_{LUMO} , resultando em uma redução do "gap" do sistema (de

~1,79 eV para 1,67 eV). Com relação à energia de ligação, observa-se uma forte interação do composto com a Aresta 3, com uma energia de ligação de aproximadamente -0,15 eV em aproximadamente 3,5 Å, isto é, aproximadamente 6 kT₃₀₀. Depois de 6,0 Å o analito tende a se desprender da Aresta 3.

Figura 174. Efeito da presença do analito SO₂ nos níveis de fronteira do sistema Aresta 3/ éter dibutílico; b) Energia total do sistema Aresta 3/ SO₂ para diferentes posições do analito em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Em suma, os resultados apresentados sobre a Aresta 3 permitem identificar a tendência desta estrutura aprisionar fortemente os cinco analitos Cl₂, ClF₃, gás mostarda (GM), NH₃ e SO₂. Além disso, constata-se que a presença dos analitos pode modular em certo grau a posição dos níveis de fronteira, o que pode ter implicações desejáveis em sensores químicos. O analito que apresentou o melhor desempenho é o SO₂, além dele ser aprisionado fortemente a posição de seus níveis de fronteira sofrem uma alteração mais intensa quando comparado com os quatro analitos, dado o seu efeito mais intenso o que pode indicar uma característica desejável para aplicações como sensor de gás.

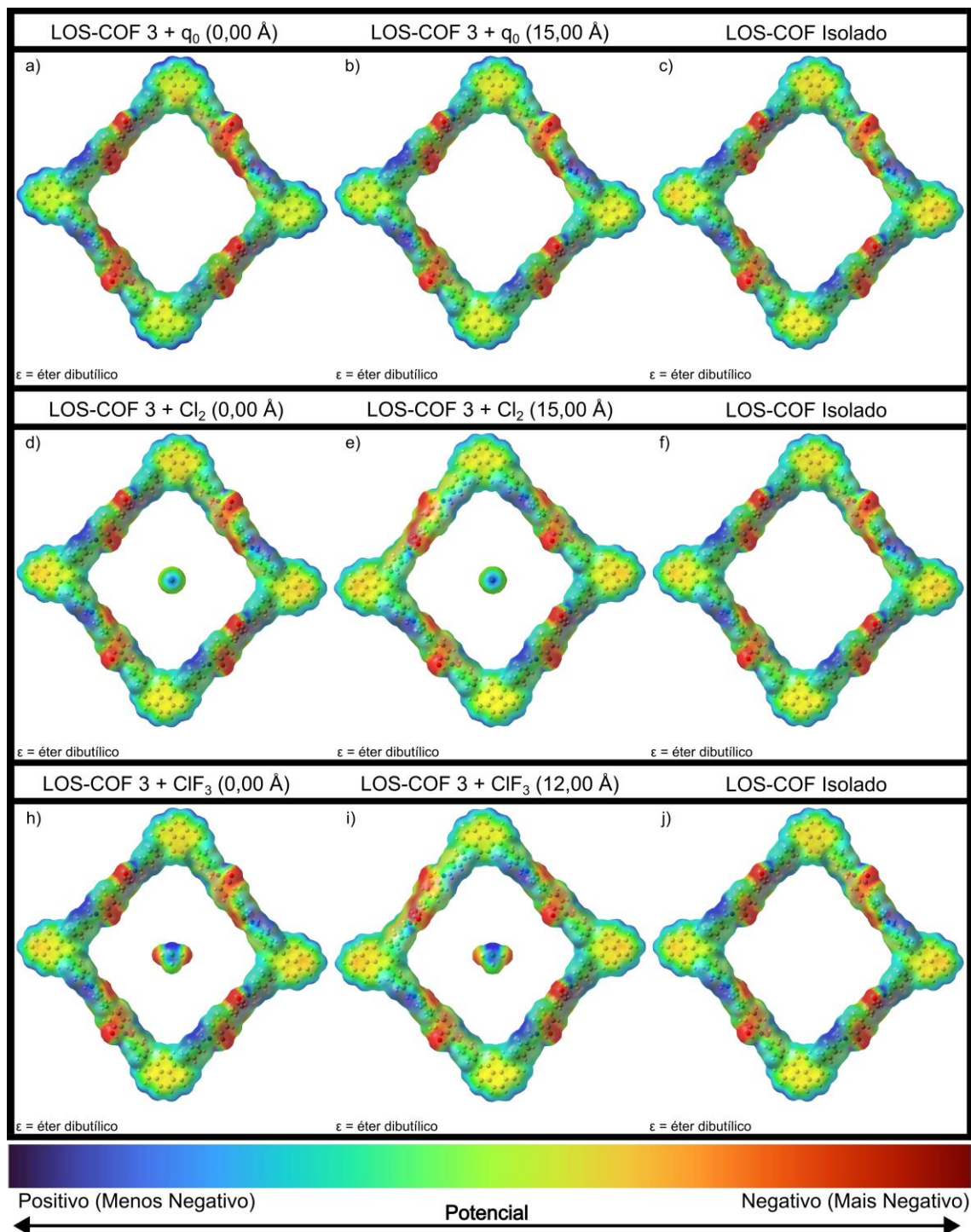
4.3.5 Estudo do Potencial Eletrostático sobre os poros da LOS-COF 3

As Figuras 175-176 apresentam a análise comparativa do potencial eletrostático para a LOS-COF 3 isolada, considerando inicialmente a carga pontual q₀ e possuem a mesma escala numérica, variando de -2,57.10⁻² a 2,5701⁻² unidades atômicas de energia. Regiões em vermelho indicam uma maior densidade de elétrons,

ou seja, regiões mais negativas, enquanto e as regiões em azul indicam uma menor densidade de elétrons, ou seja, regiões menos negativas. As demais colorações indicam densidades de elétrons intermediárias, seguindo uma escala RGB.

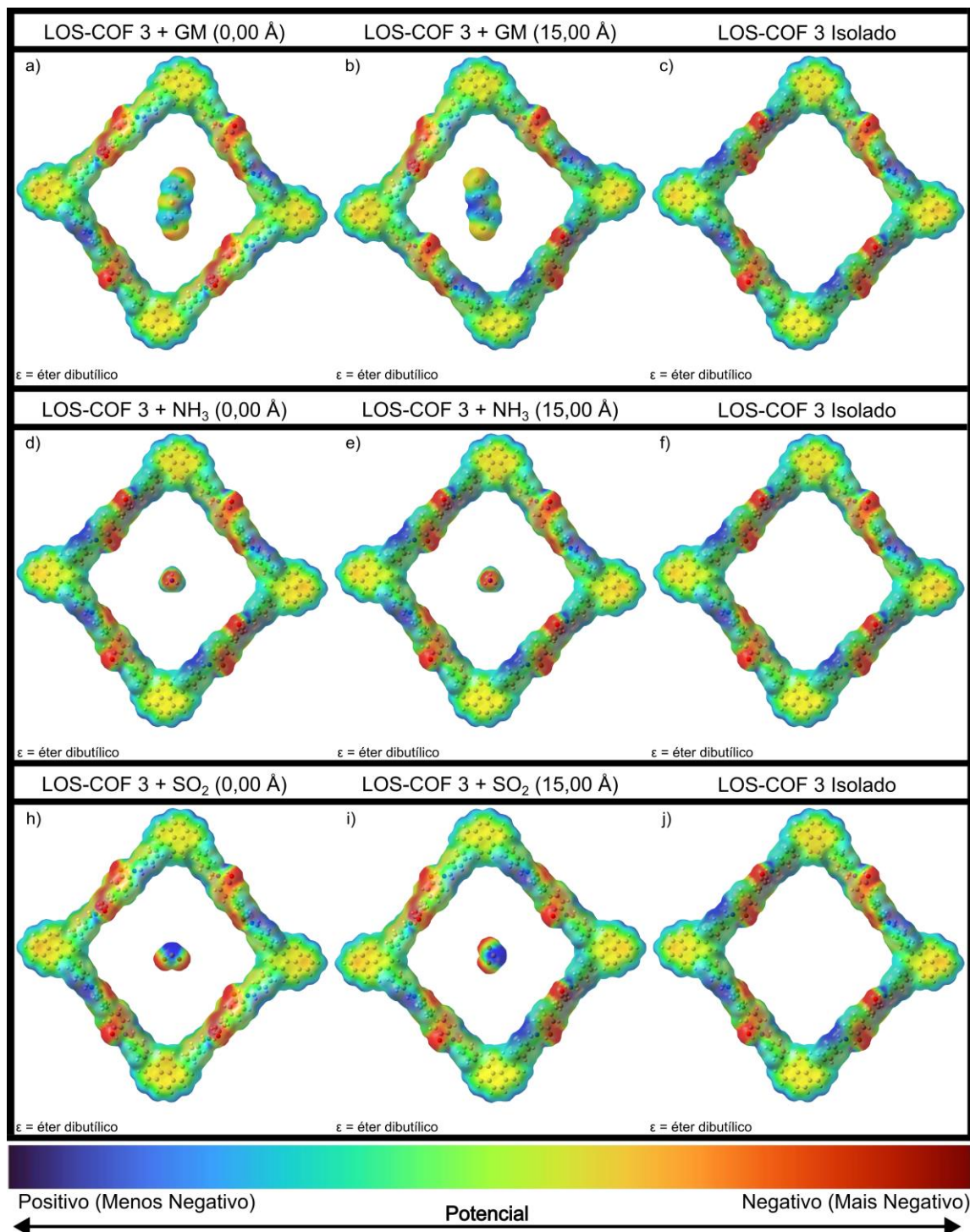
De modo geral, nota-se que o potencial eletrostático da COF isolada apresenta uma maior densidade de elétrons (mais negativa) nas intermediações do átomo de oxigênio e uma menor densidade de elétrons (menos negativa) nas bordas externas da mesma. Após a aproximação dos analitos, não foram observadas mudanças significativas nas propriedades da LOS-COF 3.

Figura 175. Potencial Eletrostático do a) sistema LOS-COF 3/caga pontual localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF, b) LOS-COF 3/caga pontual localizada no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF, c) LOS-COF 3/isolada; d) sistema LOS-COF 3/ Cl_2 localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF, e) LOS-COF 3/ Cl_2 localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF, f) LOS-COF 3/isolada, g) sistema LOS-COF 3/ ClF_3 localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF, h) LOS-COF 3/ ClF_3 localizado no centro do poro a 12,00 Å do plano da COF e i) LOS-COF 3/isolada, todos em éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

Figura 176. Potencial Eletrostático do a) sistema LOS-COF 3/GM localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF, b) LOS-COF 3/GM localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF, c) LOS-COF 3/isolada; d) sistema LOS-COF 3/NH₃ localizada no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF, e) LOS-COF 3/NH₃ localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF, f) LOS-COF 3/isolada, g) sistema LOS-COF 3/SO₂ localizado no centro do poro a 0,0 Å do plano da COF, h) LOS-COF 3/SO₂ localizado no centro do poro a 15,00 Å do plano da COF e i) LOS-COF 3/isolada, todos em éter dibutílico.

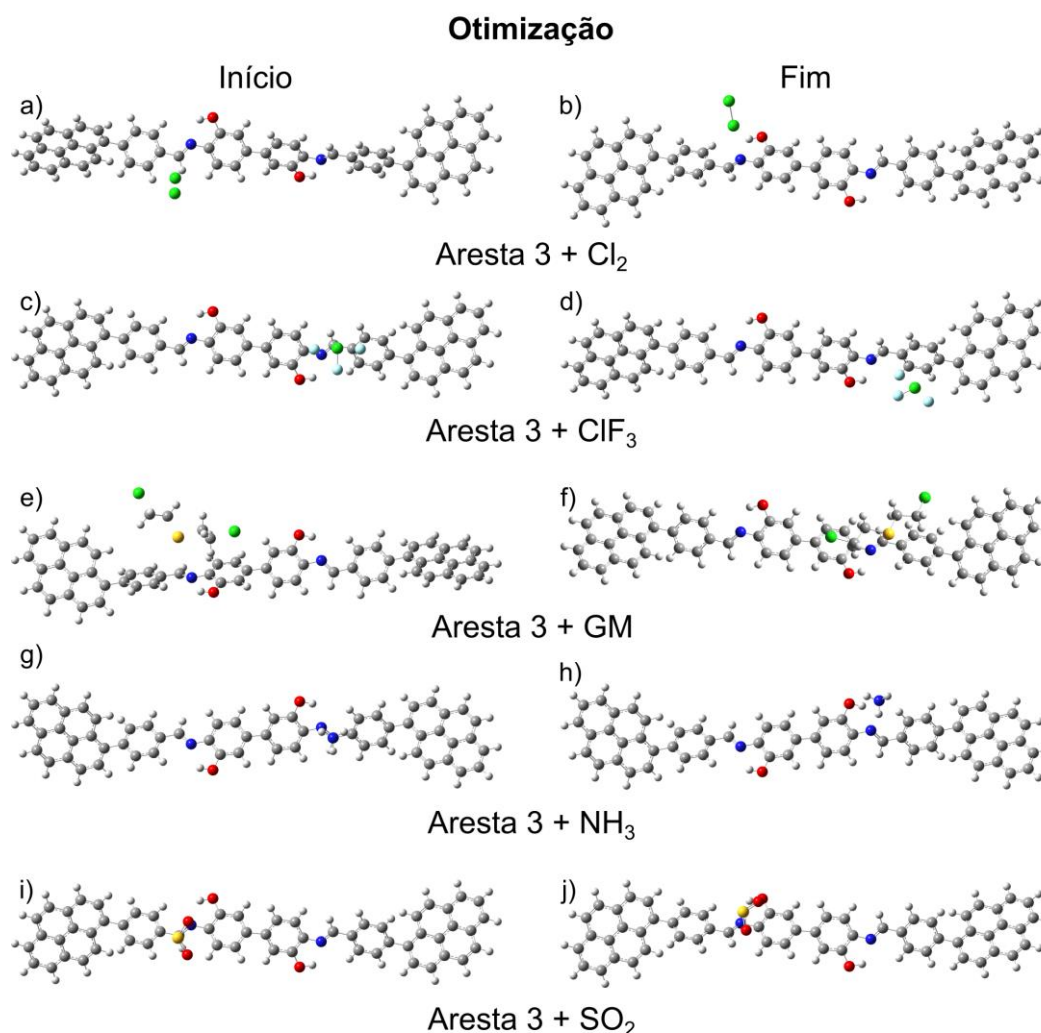


Fonte: Elaboração do autor

4.3.6 Espectro de Absorção Óptica sobre o sistema LOS-COF

A Figura 177 apresenta a Aresta 1 na presença dos quatro analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3) na posição inicial (antes da otimização), a qual corresponde a posição de menor energia e na posição final (após a otimização). De modo geral, nota-se a posição final de cada analito apresenta uma significativa alteração, indicando a existência de um mínimo local de energia.

Figura 177. Representação da Aresta 3 com o analito a) inicial Aresta 3 + Cl₂, b) final Aresta 3 + Cl₂; c) inicial Aresta 3 + ClF₃, d) final Aresta 3 + ClF₃; e) inicial Aresta 3 + GM, f) final Aresta 3 + GM; g) inicial Aresta 3 + NH₃, h) final Aresta 3 + NH₃; i) inicial Aresta 3 + SO₂ e final Aresta 3 + SO₂, todos em meio éter dibutílico.

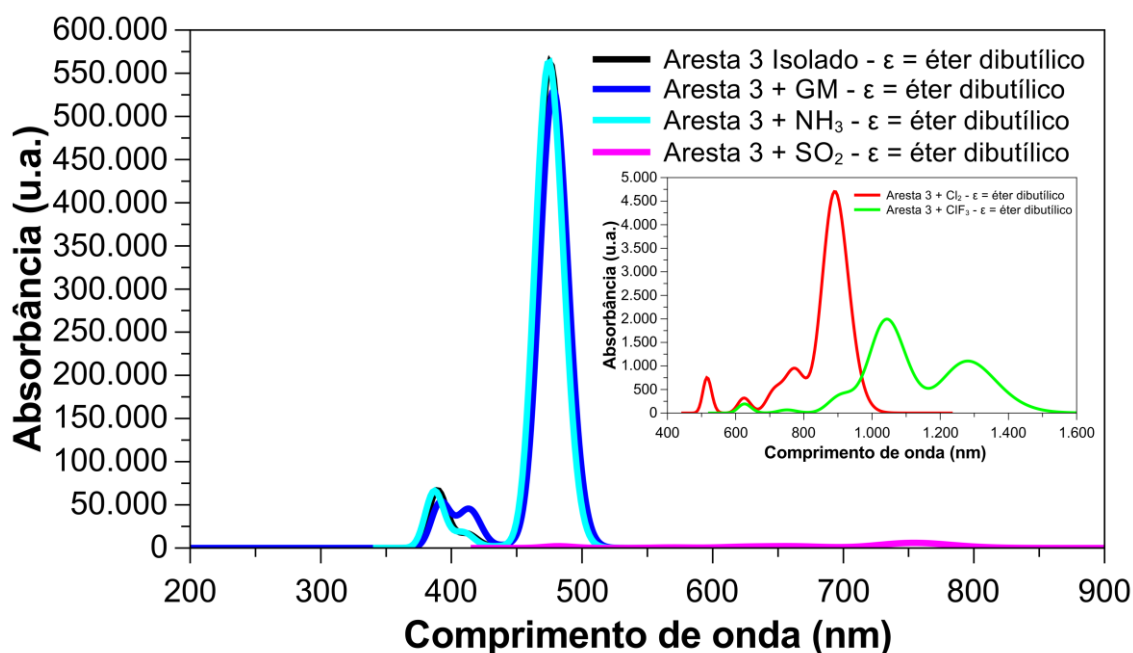


Fonte: Elaboração do autor

A Figura 178 apresenta a análise comparativa do espectro de absorção óptica da Aresta 3 com os cinco analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2) localizados sobre a

ponte da COF. Nota-se que o espectro do sistema não adsorvido é composto por dois picos principais em torno de 389 e 475 nm. Após a adsorção, nenhuma mudança significativa é observada nas propriedades ópticas da Aresta 3 na presença do analito NH_3 . No entanto, são observadas alterações significativas para os analitos Cl_2 , ClF_3 , e SO_2 , que mostram grandes mudanças na amplitude e na posição do pico principal. GM leva a pequenas mudanças na amplitude e na posição do pico.

Figura 178. Espectro de absorção óptica do sistema Aresta 3 isolado e Aresta 3 adsorvido com o analito Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2 localizado no vértice da Aresta 1 em meio éter dibutílico.



Fonte: Elaboração do autor

4.3.7 Efeito dos substituintes laterais sobre o sistema da Aresta 1

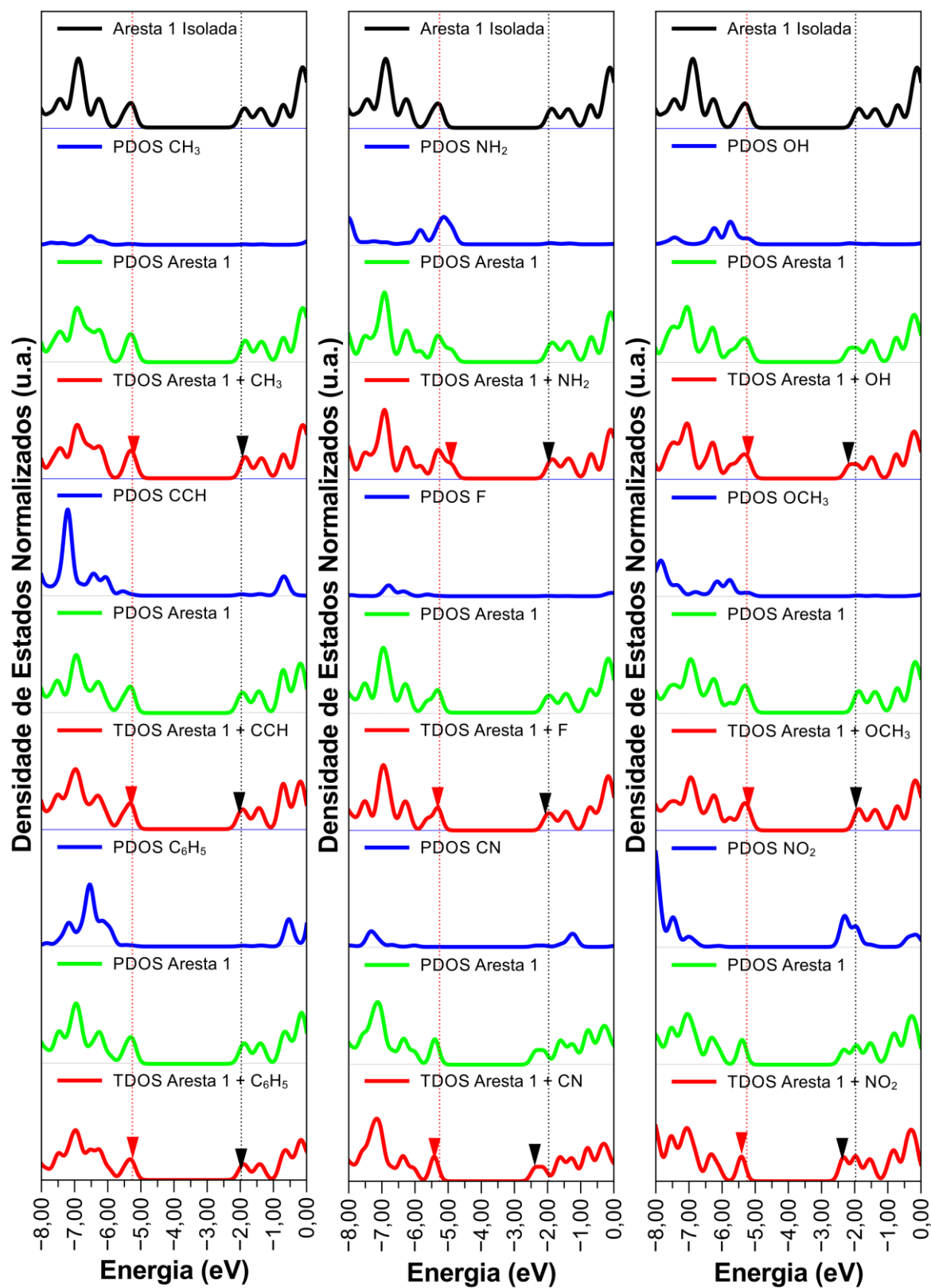
Nesta seção, avaliam-se as mudanças na estrutura eletrônica, focando na densidade de estados eletrônicos próximos aos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) do sistema Aresta 1 depois das modificações. A Figura 179 apresenta as DOS referentes ao sistema Aresta 1 (LOS-COF) e suas respectivas modificações. As setas vermelhas e pretas indicam a posição do HOMO e LUMO em cada distribuição, respectivamente.

A Aresta 1 isolada (sem modificações) apresenta $E_{\text{HOMO}} = -5,26 \text{ eV}$ e $E_{\text{LUMO}} = -1,97 \text{ eV}$, resultando em um gap eletrônico, $\Delta E_{\text{LH}} = 3,29 \text{ eV}$. De modo geral, o sistema Aresta 1 apresenta dois cenários distintos de modificações, que afetam os

gaps eletrônicos de formas diferentes: i) redução do “*gap*” eletrônico devido à diminuição da energia do LUMO e pouca ou nenhuma variação da energia do HOMO (R = CN, NO₂ e OH); ii) redução do “*gap*” eletrônico devido ao aumento da energia do HOMO e pouca ou nenhuma variação da energia do LUMO (R = NH₂); iii) manutenção do gap eletrônico devido à pequena variação das energias do HOMO e LUMO (R=C₆H₅, CCH, CH₃, F e OCH₃) . Assim, esses cenários possibilitam avaliar o efeito das modificações na resposta elétrica dos sistemas, principalmente nos casos (i) e (ii), nos quais ocorre a formação de estados ocupados e não ocupados dentro do “*gap*” de energia, que se localizam próximos aos orbitais de fronteira, podendo funcionar como captadores de carga ou dopantes no processo de transporte eletrônico, provocando alterações significativas na resposta elétrica dos dispositivos baseados nesses compostos.

Em especial, é importante observar que os substituintes R = NO₂ e CN provocam pequenas alterações do HOMO e LUMO, mantendo “*gap*” constante. O substituinte R = NH₂ aumenta significativamente o HOMO e pouco significativamente o LUMO diminuindo o “*gap*” do sistema e tornando o derivado de menor “*gap*” dentre os avaliados neste para a LOS-COF. Efeitos similares foram observados sobre o sistema TBQP-COF e HEX-COF, porém em maior intensidade.

Figura 179. Representação da densidade de estados total (DOS) do sistema Aresta 1 com os substituintes laterais em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

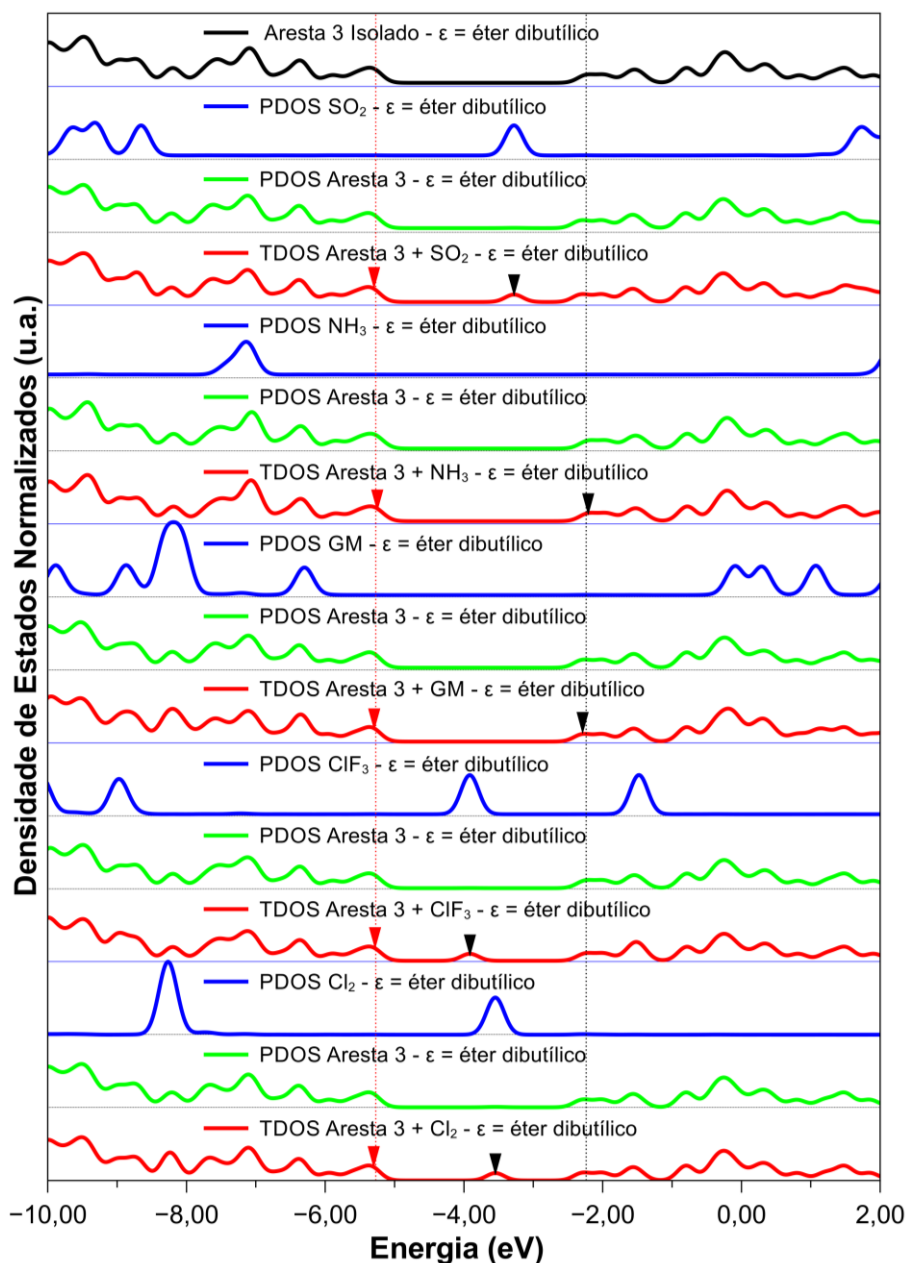
4.3.8 Densidade de Estados do sistema LOS-COF

Para melhor interpretar possíveis mudanças nas respostas optoeletrônicas dos sistemas após a adsorção sobre a Aresta 3, avaliou-se a influência dos substituintes laterais por meio da análise da densidade de estados ao redor dos níveis de fronteira.

4.3.8.1 Densidade de Estados sobre o sistema Aresta 1

A Figura 180 apresenta a densidade de estados em torno do HOMO e LUMO associado às alterações induzidas pela presença dos analitos Cl_2 , ClF_3 , GM, NH_3 e SO_2 . Nota-se que os analitos GM e NH_3 não apresentam contribuições significativas em torno dos níveis de fronteira. No entanto, são observadas alterações significativas nos níveis para os analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 . A presença dos gases Cl_2 , ClF_3 e SO_2 gera um novo LUMO nos sistemas, reduzindo o seu “gap”.

Figura 180. Representação da densidade de estados total dos sistemas Aresta 3 Isolado e adsorvido considerando diferentes analitos, Aresta 3/ Cl_2 ; Aresta 3/ ClF_3 ; Aresta 3/GM; Aresta 3/ NH_3 e Aresta 3/ SO_2 todos em meio éter dibutílico ao redor dos níveis de fronteira.



Fonte: Elaboração do autor

De maneira geral, é fundamental considerar que a presença do LUMO dos compostos nas proximidades dos níveis de fronteira dos sistemas pode ocasionar diversos efeitos: i) uma eficaz dopagem do sistema quando esses níveis são posicionados imediatamente acima dos níveis ocupados; ii) um aumento na densidade de estados de aprisionamento de elétrons (armadilhas eletrônicas) quando esses níveis são inseridos logo abaixo dos níveis desocupados; iii) possibilidade de

degradação do sistema ou inativação de estados ocupados inseridos no "*gap*" pelas modificações quando esses níveis encontram-se abaixo do nível mais alto ocupado (HOMO); iv) efeito mínimo ou nulo quando esses níveis desocupados são inseridos acima do LUMO.

Inicialmente, observa-se que a Aresta 3 possui um "*gap*" significativo, o que efetivamente facilita uma interação mensurável e substancial desse material com os analitos. Os dados apresentados nesta seção reforçam a viabilidade dessa estrutura como um sistema promissor para aplicação em sensores, evidenciando que os analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂ têm propensão para promover a dopagem do tipo *p* ou aprisionamento de elétrons na Aresta 3.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho são apresentados resultados advindos de cálculos de estrutura eletrônica e de reatividade de estruturas básicas presentes em COFs de diferentes naturezas químicas e arranjo espacial, bem com a interação destas com espécies químicas externas.

Para a TBQP-COF um estudo estrutural detalhado foi realizado empregando-se diferentes abordagens teóricas. Estudos de saturação de propriedades eletrônicas permitiram estimar sistemas modelo saturados, sugerindo que estruturas reduzidas das COFs podem descrever de forma apropriada características eletrônicas básicas de sistemas mais estendidos com um custo computacional reduzido.

Análises de dados de reatividade local permitiram identificar regiões mais reativas dos diferentes componentes da COF e delinear sítios relevantes para os subsequentes estudos de adsorção/interação com espécies externas.

Um padrão de reatividade pode ser identificado para a TBQP sugerindo que a reatividade local de estruturas menores são mantidas nas estruturas mais estendidas. Além disso, avaliou-se a reatividade local dos blocos constituintes de TBQP-COF e observa-se que a reatividade da estrutura 1D-CAP remonta-se pela combinação da reatividade dos blocos, com dominância da aresta em relação aos vértices. Do estudo de interação da TBQP-COF com cargas pontuais e gases (Cl_2 , ClF_3 e SO_2) pôde-se observar a tendência destes sistemas em aprisionar cargas positivas, o que pode indicar uma característica desejável para aplicações em baterias e sistemas eletrolíticos. Em relação aos gases, nota-se forte interação do composto ClF_3 evidenciando um grande potencial da TBQP-COF como sensor deste gás tóxico.

A partir dos resultados de potencial eletrostático para a TBQP-COF, pôde-se observar a importância do estudo em solvente orgânico, dado o efeito amplificado (e possivelmente artificial) observado no vácuo. Além de identificar regiões de maior potencial (regiões em azul) localizadas na borda interna da 2D-CAP, a qual teve uma significativa interação com os analitos Cl_2 e SO_2 obtidos nos estudos de dinâmica moléculas (Apêndice B).

A análise dos estudos de absorção óptica permitiu observar alterações nas propriedades ópticas dos sistemas 1D-CAP, 2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/ NH_2 . Os resultados mostram um desvio para o infravermelho nos espectros seguido de uma

redução na intensidade para os sistemas 2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂; deslocamentos e formações de novos picos nos espectros para a 1D-CAP. Tais mudanças podem ser usadas para detectar e analisar a presença dos analitos Cl₂, ClF₃ e SO₂.

Estudos sobre DOS mostram a relevância da presença de substituintes laterais nos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} das TBQP-COFs. A introdução de grupos como HCN, HNH₂ e HNO₂ resulta em uma diminuição do “gap” devido à diminuição da energia do LUMO, enquanto a energia do HOMO permanece relativamente estável. Por outro lado, grupos como NH₂, OH e OCH₃ causam uma redução do gap devido ao aumento da energia do HOMO, com pouca ou nenhuma variação da energia do LUMO. Este estudo ainda apresentou como a interação dos analitos (Cl₂, ClF₃ e SO₂) com a TBQP-COFs modulam a posição dos níveis de fronteira, o que pode ter implicações desejáveis em diferentes dispositivos, incluindo sensores químicos. Desse estudo vale ressaltar.

Em suma, observa-se em todos os casos o potencial da 2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂ como sensor dos gases Cl₂, ClF₃ e SO₂. Dessa forma, destaca-se a tendência dos analitos atuarem como aprisionadores elétrons, o que pode ser considerado uma característica desejável destes sistemas para aplicações como sensor de gás.

Para o sistema HEX-COF o estudo de dados de reatividade local permitiu identificar regiões mais reativas dos diferentes componentes da COF e delinear sítios relevantes para os subsequentes estudos de adsorção/interação com espécies externas. Os resultados obtidos indicam que regiões reativas com relação a nucleófilos estão mais concentradas nos átomos de carbono e nitrogênio nas arestas e vértices, enquanto as regiões eletrofílicas estão concentradas nos átomos de nitrogênio nas pontes, sendo a reatividade dominada por f . Essas informações são úteis para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas para aplicações em áreas como catálise, sensores e eletrônica molecular. Além disso, avaliou-se a reatividade local dos blocos constituintes da HEX-COF 1 e observa-se que a reatividade da Aresta 1 remonta-se pela combinação da reatividade dos blocos, com dominância dos vértices, pontes e anéis em relação às arestas. Do estudo de interação da HEX-COF 1 com cargas pontuais e gases (Cl₂, ClF₃, NH₃ e GM) pôde-se observar a tendência destes sistemas em aprisionar cargas positivas, o que pode

indicar uma característica desejável para aplicações em baterias, filtros e sistemas eletrolíticos. Em relação aos gases, nota-se forte interação do composto Cl_2 , ClF_3 e GM evidenciando um grande potencial da HEX-COF 1 como sensor destes gases tóxicos. Em particular, nota-se forte interação do composto Cl_2 evidenciando um grande potencial da HEX-COF 1 como sensor deste gás tóxico.

Do estudo de potencial eletrostático para a HEX-COF pôde-se constatar a relevância em se conduzir os estudos de adsorção na presença de um meio apropriado ($\epsilon \sim 3,0$). Além disso, observa-se um padrão do potencial eletrostático i) região de maior potencial (azul), localizada na borda interna dos sistemas HEX-COF 1 e Aresta 1/ NH_2 e sobre a Aresta 1/ CN ; ii) região de menor potencial (vermelha), localizada sobre as arestas dos sistemas HEX-COF 1 e Aresta 1/ NH_2 e sobre os substituintes laterais (HCN) da Aresta 1/ CN . Além disso, identificar regiões de maior e menor potencial foi de fundamental importância, pois pôde-se observar uma significativa adsorção com os analitos Cl_2 , NH_3 e SO_2 obtidos nos estudos de dinâmica moléculas (APÊNDICE C) nessas regiões.

Da análise do estudo de absorção óptica do sistema HEX-COF pôde-se notar que a presença dos analitos (Cl_2 , ClF_3 , GM e SO_2) com exceção do NH_3 alteram as propriedades ópticas da Aresta 1, Aresta 1/ CN , Aresta 1/ NH_2 e Aresta 4. O analito NH_3 não apresentou mudanças significativas nos espectros de absorção óptica em nenhum dos sistemas estudados (HEX-COF1, Aresta 1, Aresta 1/ CN , Aresta 1/ NH_2 e Aresta 4). Além disso, pôde-se notar mudanças pouco significativas na presença do gás GM e isso é devido à disposição energética dos orbitais que não é capaz de inserir níveis ocupados ou desocupados no “gap” das HEX-COFs.

Estudos sobre DOS do sistema HEX-COF mostram que os analitos GM e NH_3 não influenciam significativamente os níveis de fronteira dos sistemas (Aresta 1, Aresta 1/ CN e Aresta 1/ NH_2), enquanto os analitos Cl_2 e ClF_3 alteram o “gap” significativamente, criando um novo nível eletrônico próximo ao LUMO. Os analitos Cl_2 , ClF_3 , GM e NH_3 tendem a promover a dopagem do tipo *p* (Cl_2 e ClF_3) nos sistemas (Aresta 1, Aresta 1/ CN , Aresta 1/ NH_2 e Aresta 4). Além disso, pôde-se notar resultado similar para a densidade de estados dos substituintes laterais. Sendo assim, os substituintes mais promissores são CN , NH_2 e NO_2 evidencia-se maior efeito na redução do “gap” do sistema, sendo que o NH_2 apresenta o menor “gap” entre os substituintes avaliados para a HEX-COF.

Por fim, para o sistema LOS-COF 3, análises de dados de reatividade local permitiram identificar regiões mais reativas dos diferentes componentes da LOS-COF 3 e delinear sítios relevantes para subseqüentes estudos de adsorção/interação com espécies externas. Um padrão de reatividade pode ser identificado para a LOS-COF 3 sugerindo que a reatividade local de estruturas menores são mantidas nas estruturas mais estendidas. Além disso, avaliou-se a reatividade local dos blocos constituintes da LOS-COF e observa-se que a reatividade da estrutura Aresta 3 remonta-se pela combinação da reatividade dos blocos, com dominância da aresta em relação aos anéis e vértices com relação às pontes e arestas.

Do estudo de interação da LOS-COF 3 com cargas pontuais e gases (Cl_2 , ClF_3 , NH_3 , GM e SO_2) pôde-se observar a tendência destes sistemas em aprisionar cargas positivas o que pode indicar uma característica desejável para aplicações em baterias e sistemas eletrolíticos. Em relação aos gases, nota-se fraca interação dos cinco compostos (Cl_2 , ClF_3 , NH_3 , GM e SO_2).

O potencial eletrostático, pôde-se observar regiões de menor potencial (vermelha) nas intermediações do átomo de oxigênio e regiões de maior potencial (azul) localizada nas bordas da LOS-COF 3.

Da análise de absorção óptica pôde-se observar mudanças significativas na amplitude e na posição do pico principal para os gases Cl_2 , ClF_3 , e SO_2 ,

Do estudo de densidades de estados para a Aresta 3 do sistema LOS-COF a viabilidade dessa estrutura como um sistema promissor para aplicação em sensores, evidenciando que os analitos Cl_2 , ClF_3 e SO_2 têm propensão para promover a dopagem do tipo *p* ou aprisionamento de elétrons na Aresta 3.

De modo geral, em todos os casos, as análises de dados de reatividade local permitiram identificar regiões mais reativas dos diferentes componentes da COF e delinear sítios relevantes para os subseqüentes estudos de adsorção/interação com espécies externas; padrões de reatividade puderam ser encontrados para cada sistema, sugerindo que a reatividade local de estruturas menores é mantida nas estruturas mais estendidas. Além disso, pôde-se observar que a reatividade da estrutura das COFs resulta da combinação da reatividade dos blocos. Do potencial eletrostático, pôde-se observar que a região de maior potencial (azul) pode indicar regiões com maior suscetibilidade a receber elétrons (regiões nucleofílicas). Por outro lado, a região de menor potencial (vermelho) pode indicar regiões com maior

tendência a perder elétrons (regiões eletrofílicas). A partir dos substituintes laterais, pôde-se constatar o mesmo efeito em todos os sistemas, com variação na intensidade. Além disso, pôde-se observar que o substituinte NH_2 apresenta o menor "gap" entre os substituintes avaliados em todos os sistemas. Finalmente, todos os sistemas estudados apresentam potencialidade para a detecção dos gases tóxicos considerados neste trabalho, contudo, a escolha da melhor COF para detecção de cada gás depende das propriedades específicas do material orgânico e do gás.

6 PERSPECTIVAS

Como sugestão para um trabalho futuro, é possível que o material também possa ser aplicado como filtro de íons de flúor, lítio, sódio e potássio. COFs (estruturas covalentes orgânicas) têm uma estrutura porosa que pode ser projetada para ter propriedades seletivas de adsorção, o que significa que podem ser ajustadas para adsorver seletivamente certos íons ou moléculas. No entanto, a aplicação específica como filtro de íons dependerá das propriedades específicas da COF e da eficácia da adsorção seletiva desses íons. Experimentos e testes adicionais seriam necessários para avaliar a viabilidade e eficácia dessa aplicação.

- Estudos mais aprofundados envolvendo Dinâmica Molecular também seriam de grande valia a fim de melhor interpretar dados de adsorção.
- Estudos de outras COFs, como por exemplo as COFs fluorescentes (DALAPATI et al., 2013, 2016; QIAN et al., 2022; RAO et al., 2017; XU; SONG; HAO, 2019).

As estruturas orgânicas covalentes fluorescentes (COFs) representam uma classe emergente de materiais porosos com propriedades ópticas únicas. São compostas por unidades monoméricas covalentemente ligadas, formando redes cristalinas bidimensionais ou tridimensionais com alta porosidade. Essa estrutura rígida e porosa, combinada com a presença de grupos fluorescentes, torna os COFs altamente promissores para diversas aplicações, como sensores, catálise, biomedicina e optoeletrônica (COTE, 2005).

REFERÊNCIAS

- ALVES, G. G. B. et al. Molecular modeling of low bandgap diblock co-oligomers with π -bridges for applications in photovoltaics. **Computational Materials Science**, v. 152, p. 12–19, set. 2018.
- BARBOZA, B. H.; GOMES, O. P.; BATAGIN-NETO, A. Polythiophene derivatives as chemical sensors: a DFT study on the influence of side groups. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 1, p. 17, jan. 2021.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993.
- BI, S. et al. Two-dimensional semiconducting covalent organic frameworks via condensation at arylmethyl carbon atoms. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 2467, dez. 2019.
- CAMARGO, L. P. et al. Visible Light Photoelectrochemical Sensor for Dopamine: Determination Using Iron Vanadate Modified Electrode. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6410, 28 set. 2022.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry**. 5th ed ed. New York: Springer, 2007.
- CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 1 fev. 2008.
- CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 894–905, set. 1987.
- COLEONE, A. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for detection of toxic gases: A theoretical study. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 11, p. 4464–4478, nov. 2021.
- COTE, A. P. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. **Science**, v. 310, n. 5751, p. 1166–1170, 18 nov. 2005.
- CÔTÉ, A. P. et al. Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 43, p. 12914–12915, 1 out. 2007.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text**. 3d ed., completely rev ed. New York: Interscience Publishers, 1972.

DALAPATI, S. et al. An Azine-Linked Covalent Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 46, p. 17310–17313, 20 nov. 2013.

DALAPATI, S. et al. Highly Emissive Covalent Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 18, p. 5797–5800, 11 maio 2016.

DENNINGTON, ROY; et al. **GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.** , 2016. Disponível em: <<https://gaussian.com/citation/>>

EL-KADERI, H. M. et al. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. **Science**, v. 316, n. 5822, p. 268–272, 13 abr. 2007.

EVANS, A. M. et al. Seeded growth of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks. **Science**, v. 361, n. 6397, p. 52–57, 6 jul. 2018.

FRISCH, M. et al. Analytic second derivatives for semiempirical models based on MNDO. **Molecular Physics**, v. 107, n. 8–12, p. 881–887, 20 abr. 2009.

FRISCH, M. J. et al. Inhibition of aldehyde reductase by acidic metabolites of the biogenic amines. **Biochemical Pharmacology**, v. 24, n. 18, p. 1731–1733, 15 set. 1975.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, set. 2004.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 21 abr. 2010.

GUAN, X. et al. Design and applications of three dimensional covalent organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 5, p. 1357–1384, 2020.

HABUKA, H. et al. Silicon Etch Rate Using Chlorine Trifluoride. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 11, p. G783, 2004.

HAMMETT, L. P.; DEYRUP, A. J. A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water ¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 7, p. 2721–2739, jul. 1932.

HYMAN, H. H.; KILPATRICK, M.; KATZ, J. J. The Hammett Acidity Function H_0 for Hydrofluoric Acid Solutions ¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 14, p. 3668–3671, jul. 1957.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. Third edition ed. Chichester, UK ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2017.

LASCANE, L. G. et al. Polyfuran-based chemical sensors: Identification of promising derivatives via DFT calculations and fully atomistic reactive molecular dynamics. **European Polymer Journal**, v. 141, p. 110085, dez. 2020.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. 5th ed ed. New Delhi: Prentice Hall of India, 2006.

LEWARS, E. **Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics**. Boston: Kluwer Academic, 2003.

LI, C. et al. Ultralight covalent organic framework/graphene aerogels with hierarchical porosity. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 4712, dez. 2020.

LI, Y. et al. In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 1355, 15 mar. 2022.

LIU, W. et al. A two-dimensional conjugated aromatic polymer via C–C coupling reaction. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 563–570, 16 jan. 2017.

LIU, X.-Y. et al. Improving SO₂ gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect: A first-principles study. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 405–410, set. 2014.

MA, T. et al. Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks. **Science**, v. 361, n. 6397, p. 48–52, 6 jul. 2018.

MARCO, A. B. et al. Twisted Aromatic Frameworks: Readily Exfoliable and Solution-Processable Two-Dimensional Conjugated Microporous Polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 24, p. 6946–6951, 6 jun. 2017.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2 out. 2017.

MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. TIME-DEPENDENT DENSITY FUNCTIONAL THEORY. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 427–455, jun. 2004.

MATYBA, P.; ANDERSSON, M. R.; EDMAN, L. On the desired properties of a conjugated polymer-electrolyte blend in a light-emitting electrochemical cell. **Organic Electronics**, v. 9, n. 5, p. 699–710, out. 2008.

MENDOZA-CORTÉS, J. L.; HAN, S. S.; GODDARD, W. A. High H₂ Uptake in Li-, Na-, K-Metalated Covalent Organic Frameworks and Metal Organic Frameworks at 298 K. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 6, p. 1621–1631, 16 fev. 2012.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.); NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.) (EDS.). **Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals**. Washington, D.C: National Academy Press, 2000.

NAVALE, S. T. et al. Solid-state synthesis strategy of ZnO nanoparticles for the rapid detection of hazardous Cl₂. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 1102–1110, jan. 2017.

NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

OLIVEIRA, G. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1207, p. 113526, jan. 2022.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, jul. 1984.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. New York : Oxford [England]: Oxford University Press ; Clarendon Press, 1989.

PEREPICHKA, D. F.; ROSEI, F. CHEMISTRY: Extending Polymer Conjugation into the Second Dimension. **Science**, v. 323, n. 5911, p. 216–217, 9 jan. 2009.

PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar. 1995.

QIAN, Y. et al. Fluorescent Covalent Organic Frameworks: A Promising Material Platform for Explosive Sensing. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 943813, 15 jul. 2022.

RAO, M. R. et al. Conjugated Covalent Organic Frameworks via Michael Addition–Elimination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 6, p. 2421–2427, 15 fev. 2017.

RUFF, O.; KRUG, H. Über ein neues Chlorfluorid-CIF₃. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 190, n. 1, p. 270–276, 23 maio 1930.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 19 mar. 1984.

RUSSELL, C. A. **Chemical history: reviews of the recent literature**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.

SAHA, S.; ROY, R. K.; AYERS, P. W. Are the Hirshfeld and Mulliken population analysis schemes consistent with chemical intuition? **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 109, n. 9, p. 1790–1806, 2009.

SAKAMOTO, J. et al. Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 6, p. 1030–1069, 26 jan. 2009.

SHAN, M. et al. Facile manufacture of porous organic framework membranes for precombustion CO₂ capture. **Science Advances**, v. 4, n. 9, p. eaau1698, set. 2018.

SHAYMURAT, T. et al. Gas Dielectric Transistor of CuPc Single Crystalline Nanowire for SO₂ Detection Down to Sub-ppm Levels at Room Temperature. **Advanced Materials**, v. 25, n. 16, p. 2269–2273, 24 abr. 2013.

SONG, X. et al. Computational insights into the mechanism of formaldehyde detection by luminescent covalent organic framework. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 8, p. 248, ago. 2019.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1996.

VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, out. 2001.

WALLER, P. J.; GÁNDARA, F.; YAGHI, O. M. Chemistry of Covalent Organic Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 12, p. 3053–3063, 15 dez. 2015.

WANG, X. et al. Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 12, p. 1180–1189, dez. 2018.

WHITE, C. W.; MARTIN, J. G. Chlorine Gas Inhalation: Human Clinical Evidence of Toxicity and Experience in Animal Models. **Proceedings of the American Thoracic Society**, v. 7, n. 4, p. 257–263, 1 jul. 2010.

WOOD, M. A.; VAN DUIN, A. C. T.; STRACHAN, A. Coupled Thermal and Electromagnetic Induced Decomposition in the Molecular Explosive α HMX; A Reactive

Molecular Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 5, p. 885–895, 6 fev. 2014.

XU, Y.; SONG, X.; HAO, C. LCOFs: Role of the excited state hydrogen bonding in the detection for nitro-explosives. **Journal of Luminescence**, v. 215, p. 116733, nov. 2019.

YANG, Y. et al. Aqueous Stability of Metal–Organic Frameworks Using ReaxFF-Based Metadynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 127, n. 28, p. 6374–6384, 20 jul. 2023.

YUSRAN, Y. et al. Covalent Organic Frameworks for Catalysis. **EnergyChem**, v. 2, n. 3, p. 100035, jun. 2020.

ZHANG, W. et al. Reconstructed covalent organic frameworks. **Nature**, v. 604, n. 7904, p. 72–79, 7 abr. 2022.

ZHOU, W. et al. Enhanced carbon dioxide conversion at ambient conditions via a pore enrichment effect. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 4481, dez. 2020.

ZHUANG, X. et al. A two-dimensional conjugated polymer framework with fully sp^2 -bonded carbon skeleton. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 25, p. 4176–4181, 2016.

APÊNDICE A – Estudos de adsorção via dinâmica molecular com campos reativos

A fim de avaliar interações estéricas e possíveis reações químicas ocorrendo durante os processos de interação entre COFs/analitos, simulações de Dinâmica Molecular (DM) com o campo de força reativo ReaxFF (do inglês, *reactive force field*) (CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008; VAN DUIN et al., 2001) foram conduzidas para diferentes sistemas COF + Analito (COFs TBPQ: 2D-CAP, 2D-CAP/CN, 2D-CAP/NH₂; COFs-HEX: Aresta 1, Aresta 1/CN, Aresta 1/NH₂; COF-LOS: Aresta 3). Tais simulações foram conduzidas com o auxílio do pacote computacional LAMMPS (do inglês, *large scale atomic/molecular massively parallel simulator*) (PLIMPTON, 1995).

A dinâmica molecular é uma técnica computacional poderosa usada para simular o movimento dos átomos e moléculas ao longo do tempo. Ela é amplamente utilizada em diversas áreas da ciência, como química, física, biologia e materiais, para estudar o comportamento e as propriedades de sistemas complexos em escala atômica e molecular.

Um dos campos de força mais avançados e versáteis usados em dinâmica molecular é o ReaxFF (*Reactive Force Field*). O ReaxFF é um campo de força empiricamente baseado que permite a descrição das interações entre átomos em sistemas químicos complexos, incluindo reações químicas e quebra e formação de ligações.

Uma das principais vantagens do ReaxFF é sua capacidade de descrever a química em sistemas complexos de forma realista e eficiente. Isso significa que ele pode ser usado para simular reações químicas em sistemas biológicos, catalisadores, materiais energéticos e muito mais, fornecendo insights detalhados sobre os mecanismos de reação e propriedades termodinâmicas desses sistemas.

Além disso, o ReaxFF é altamente parametrizável, o que significa que pode ser ajustado para descrever com precisão uma ampla gama de sistemas químicos. Isso o torna uma ferramenta poderosa para a investigação de novos materiais e reações químicas, bem como para o design racional de novos compostos com propriedades específicas.

A maioria dos átomos considerados no presente estudo já se encontravam parametrizados (C, H, O, N, S e F), os cálculos de DM foram realizados com o campo de força ReaxFF reportado por (WOOD; VAN DUIN; STRACHAN, 2014; YANG et al., 2023).

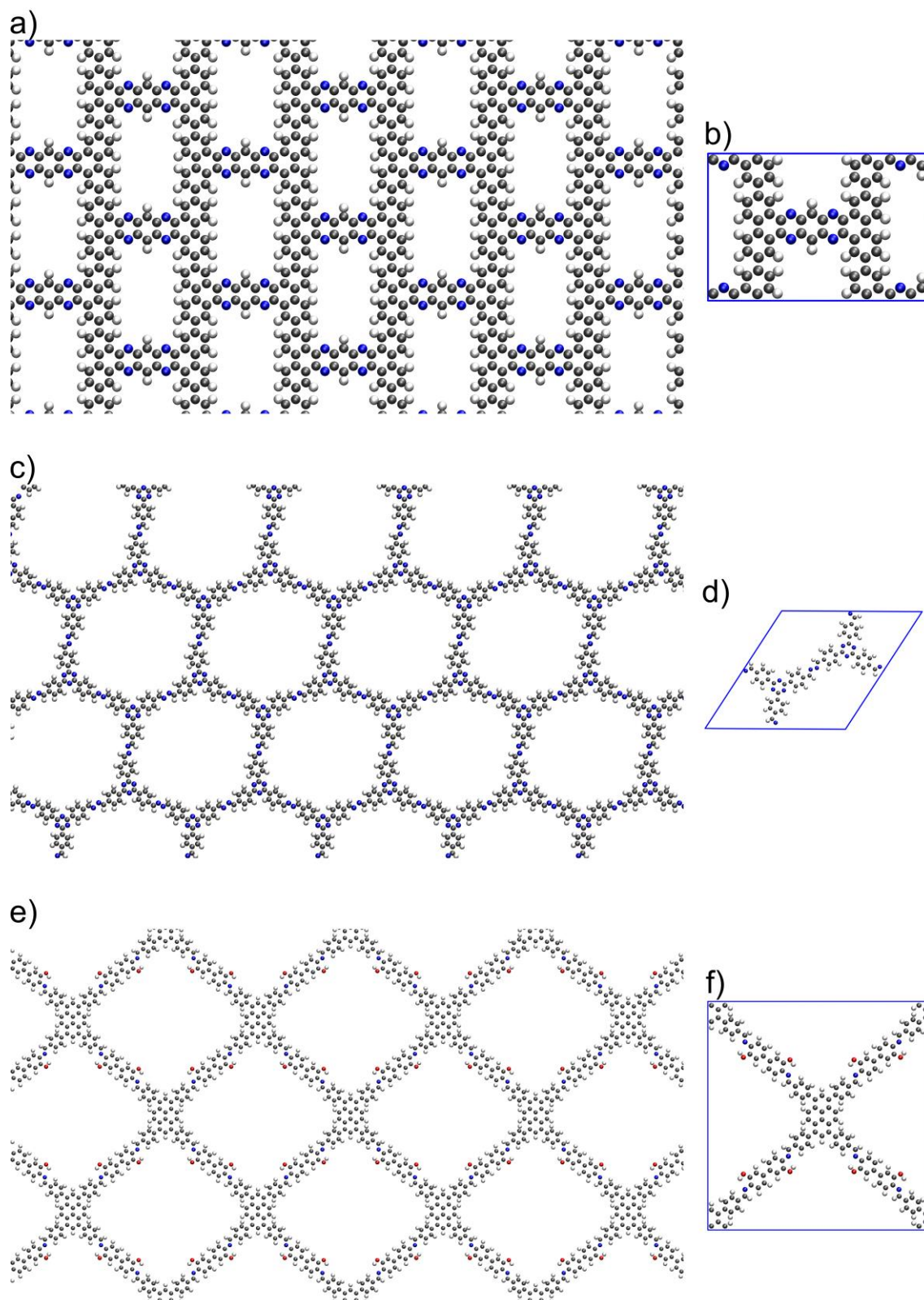
Sendo assim, para o sistema TBQP, caixas de simulação de aproximadamente $25 \times 17 \times 100 \text{ \AA}^3$; sistema HEX-COF $30 \times 30 \times 100 \text{ \AA}^3$ com ângulos 90, 90 e 60 graus; sistema LOS-COF $40 \times 41 \times 100 \text{ \AA}^3$ contendo uma parte da aresta da COF (Figura 181), foram montadas e os analitos randomicamente distribuídos. O número de analitos foi estimado a partir de condições normais de temperatura e pressão dentro do volume estabelecido de cada COF (300K e 1 atm) dado pela relação dos gases ideais. Além disso, condições periódicas de contorno também foram aplicadas nas direções x, y e z.

Para cada sistema foi permitida a evolução à temperatura ambiente por 1000 ns, considerando intervalos de tempo de 0,1 fs (10000000 passos). Para todos os sistemas avaliados o equilíbrio térmico foi atingido durante a simulação. Neste ensemble, o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) são mantidos constantes durante a simulação. Isso significa que a caixa que contém as partículas não muda de tamanho e a pressão interna pode variar. Em resumo, o ensemble NVT mantém o volume fixo, permitindo a variação da pressão interna.

O ensemble NVT foi selecionado para esta etapa por melhor representar as condições termodinâmicas dos sistemas com um baixo custo computacional. O objetivo principal desta abordagem via DM-ReaxFF consiste em avaliar quais as interações mais relevantes entre os sistemas COF/analito isoladamente, sem o contato com outros gases tipicamente presentes na atmosfera. Portanto, as condições NVT foram mais adequadas para descrever a evolução das caixas de simulação avaliadas.

Primeiramente, estudou-se os analitos, posicionados aleatoriamente sobre a estrutura da COF mantendo a COF travada no plano visando determinar as disposições mais prováveis para a interação entre a COF e os analitos. Em sequência, o mesmo estudo foi realizado, considerando um aumento no número de analitos (6N_2 , 2O_2 e H_2O , com intuito de simular a atmosfera) e a COF foi mantida livre, visando determinar a seletividade dos analitos e bem como a sua saturação.

Figura 181. Imagem ilustrativa: a) COF 2D-CAP periódica em x e y; b) Aresta da COF 2D-CAP dentro da caixa de dimensão $25 \times 17 \times 100 \text{ \AA}^3$; c) COF HEX periódica em x e y; d) Aresta 1 dentro da caixa de dimensão $30 \times 30 \times 100 \text{ \AA}^3$ e ângulo 90, 90 e 60 graus; e) COF LOS periódica em x e y; f) Aresta 3 dentro da caixa de dimensão $40 \times 41 \times 100 \text{ \AA}^3$.



Fonte: Elaboração do autor.

APÊNDICE B – Estudos Preliminares de Dinâmica Molecular sobre a TBQP-COF

Visando determinar as posições mais prováveis entre os COFs e os analitos ao longo do tempo e investigar propriedades, como a estrutura tridimensional das COFs e interações químicas entre analitos sobre as COFs, estudos de dinâmica molecular foram conduzidos envolvendo diferentes espécies. Dispondo-se facilitar a discussão dos resultados obtidos, a presente seção foi dividida em subseções associadas aos diferentes modelos da TBQP-COF: 2D-CAP, 2D-CAP/CN, 2D-CAP/NH₂.

Primeiramente, estudou-se os analitos (Cl₂ e SO₂), respectivamente, posicionados aleatoriamente sobre a estrutura da 2D-CAP (2D-CAP-H) mantendo a COF travada no plano visando determinar as disposições mais prováveis para a interação entre a 2D-CAP e os analitos. Em sequência, o mesmo estudo foi realizado, com a diferença que houve um aumento no número de analitos (6N₂, 2O₂ e H₂O, com intuito de simular a atmosfera) e a COF foi mantida livre, visando determinar a seletividade dos analitos e bem como a sua saturação.

A dinâmica molecular foi realizada utilizando o software de simulação LAMMPS. As simulações foram realizadas a temperatura constante de 300K e pressão de 1 atm e com o campo REAX (CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008; VAN DUIN et al., 2001).

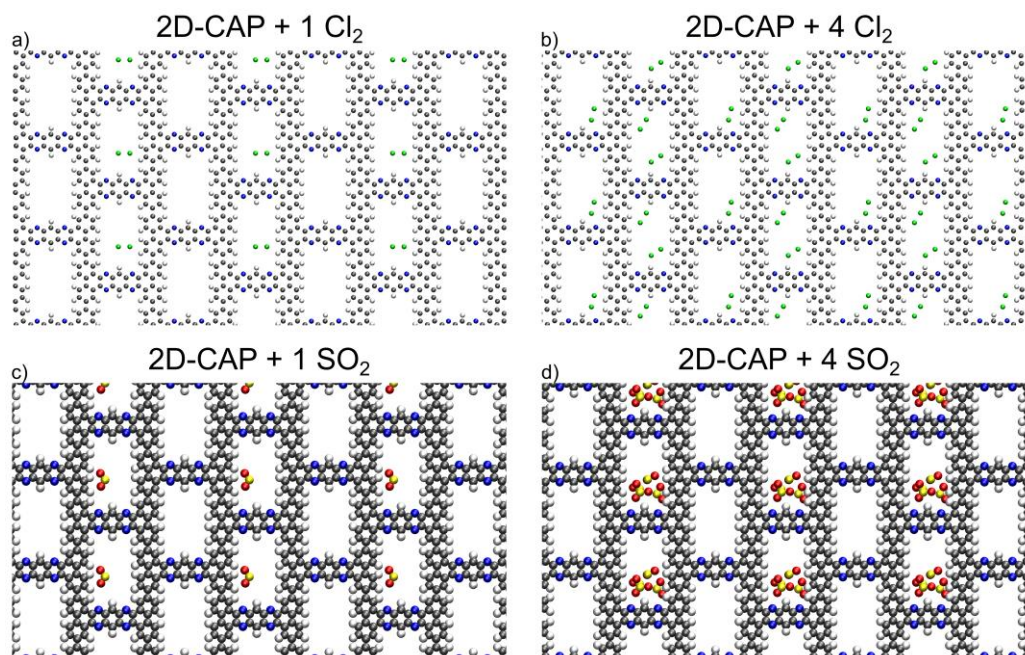
- *Estudo de Dinâmica Molecular sobre a 2D-CAP*

Visando determinar as disposições mais prováveis entre a COF 2D-CAP e os analitos (Cl₂ e SO₂). Estudos de dinâmica molecular foram conduzidos envolvendo primeiramente apenas um átomo de Cl₂, em seguida foram adicionados 4 átomos de Cl₂ com COF travada no plano, com o intuito de determinar as disposições mais prováveis para a interação entre a 2D-CAP e os analitos. O mesmo procedimento foi novamente realizado para o SO₂. Em um segundo momento, o procedimento anterior foi realizado, porém, a COF foi mantida livre e foram adicionados 4 átomos de Cl₂, 6N₂, 2O₂ e H₂O, com intuito de simular uma atmosfera. Finalmente, repetiu-se este procedimento trocando os 4 átomos de Cl₂ por 4 átomos de SO₂.

A partir da Figura 182 observa-se que durante as simulações de dinâmica molecular, os analitos Cl_2 e SO_2 tendem a adsorver fortemente sobre os hidrogênios localizados nos vértices do poro do COF. Além disso, observa-se que a 2D-CAP (Figura 67g) apresenta uma região de menor potencial (regiões em vermelho) localizado sobre os oxigênios do SO_2 , enquanto na 2D-CAP isolada (Figura 68f), há uma região de maior potencial (regiões em azul) localizado na borda interna da 2D-CAP. Isso indica que o SO_2 tende a ser atraído para a região interna da COF mais fortemente como é apresentado na Figura 182c-d. Ademais, a partir dos estudos de adsorção, constatou-se uma forte interação do gás SO_2 com a COF.

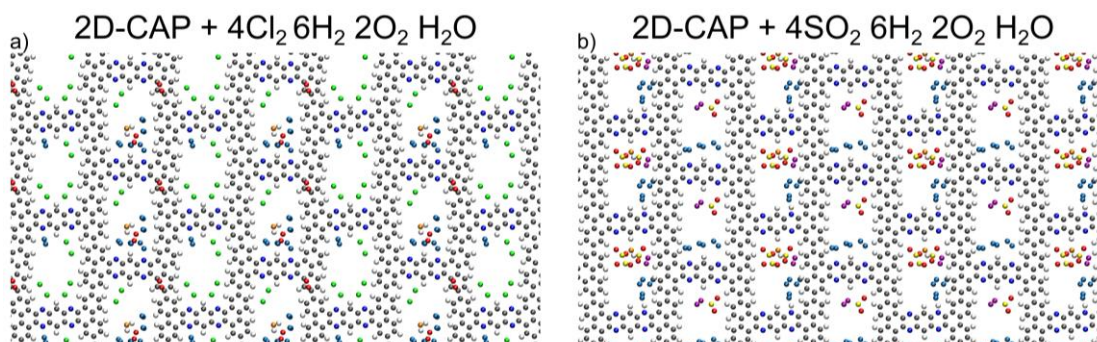
A partir da Figura 183 nota-se uma forte adsorção dos gases Cl_2 (Figura 183a) e SO_2 (Figura 183b), bem como, o N_2 , O_2 e H_2O com os átomos de hidrogênios localizados no interior da 2D-CAP. Além disso, observa-se diferenças na interação dos analitos com a 2D-CAP, indicando um potencial de seletividade dos analitos. O átomo de Cl_2 e SO_2 , por exemplo, adsorve fortemente aos hidrogênios dos vértices do poro da COF, enquanto o O_2 (Figura 183c) adsorve com os átomos de hidrogênio localizados sobre o vértice da 2D-CAP, em uma região de menor potencial (região em vermelho) (Figura 68f). Em particular, nota-se que não ocorreu adsorção para alguns átomos (N_2 e H_2O).

Figura 182. Dinâmica Molecular a) do sistema 2D-CAP + 1 Cl_2 ; b) 2D-CAP + 4 Cl_2 ; c) 2D-CAP + 4 SO_2 ; d) 2D-CAP + 4 SO_2 todos em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 183. Dinâmica Molecular a) do sistema 2D-CAP + 4 Cl₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; b) 2D-CAP + 4 SO₂ + Cl₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O, todos em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor.

- *Estudo de Dinâmica Molecular sobre a 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂*

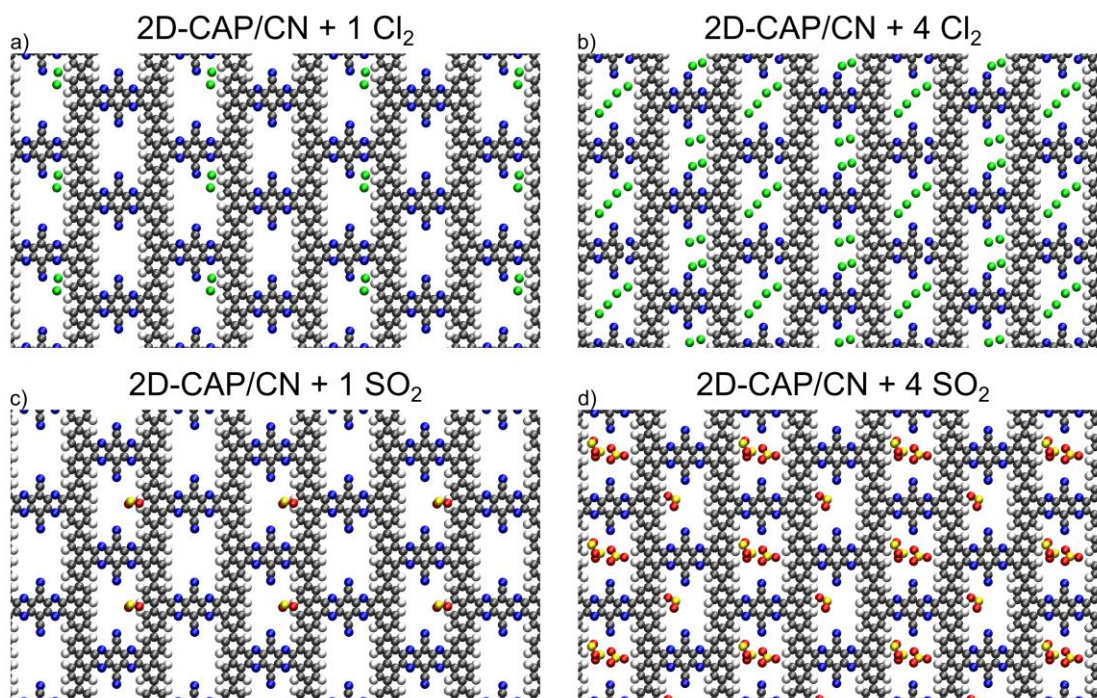
Visando determinar as disposições mais prováveis entre as COFs 2D-CAP/CN, 2D-CAP/NH₂ e os analitos (Cl₂ e SO₂). Preliminarmente, foram considerados estudos de dinâmica molecular envolvendo as diferentes espécies adsorventes. O procedimento realizado para a COF 2D-CAP foi adotado para a 2D-CAP/CN e 2D-CAP/NH₂.

A partir da Figura 184 observa-se, uma forte adsorção dos átomos Cl₂ (Figura 184a-b) e SO₂ (Figura 184c-d) com os hidrogênios localizados nas laterais do poro da 2D-CAP. Em particular os átomos de oxigênio do SO₂ adsorvem-se sobre os hidrogênios localizados nas laterais do poro da 2D-CAP e isso ocorre devido o SO₂ apresentar uma região de menor potencial sobre os oxigênios do SO₂, enquanto na 2D-CAP/CN deve existir uma região de maior potencial localizada na borda interna da 2D-CAP/CN. Isso indica que o SO₂ tende a ser mais fortemente atraído para a região interna da 2D-CAP/CN.

A partir da Figura 185, nota-se uma forte adsorção dos gases Cl₂ (Figura 185a) e SO₂ (Figura 184b), bem como dos gases N₂, O₂ e H₂O, aos os hidrogênios da COF 2D-CAP/CN localizados no interior poro. Além disso, observa-se uma forte repulsão do nitrogênio do substituinte CN (Figura 185a) localizado no interior do poro da 2D-CAP/CN devido ao átomo de O₂. Na Figura 185b nota-se que este mesmo nitrogênio realiza uma ligação com um dos hidrogênios da molécula de água e a molécula O₂ adsorve fortemente sobre o vértice da 2D-CAP/CN. Logo, a 2D-CAP/CN tem uma

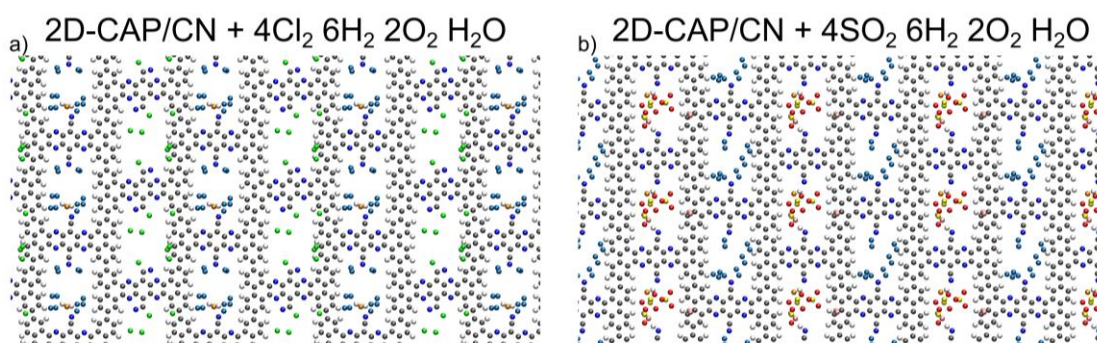
capacidade significativa de adsorção para uma variedade de gases, como Cl_2 , SO_2 , O_2 e N_2 . Tais resultados são importantes para entender a seletividade e capacidade de adsorção da COF 2D-CAP/CN para diferentes gases, e podem ter aplicações em sensores e purificação de ar.

Figura 184. Dinâmica Molecular a) do sistema 2D-CAP/CN + 1 Cl_2 ; b) 2D-CAP/CN + 4 Cl_2 ; c) 2D-CAP/CN + 4 SO_2 ; d) 2D-CAP/CN + 4 SO_2 todos em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 185. Dinâmica Molecular a) do sistema 2D-CAP + 4 Cl_2 + 6 H_2 + 2 O_2 + H_2O ; b) 2D-CAP + 4 SO_2 + Cl_2 + 6 H_2 + 2 O_2 + H_2O , todos em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor.

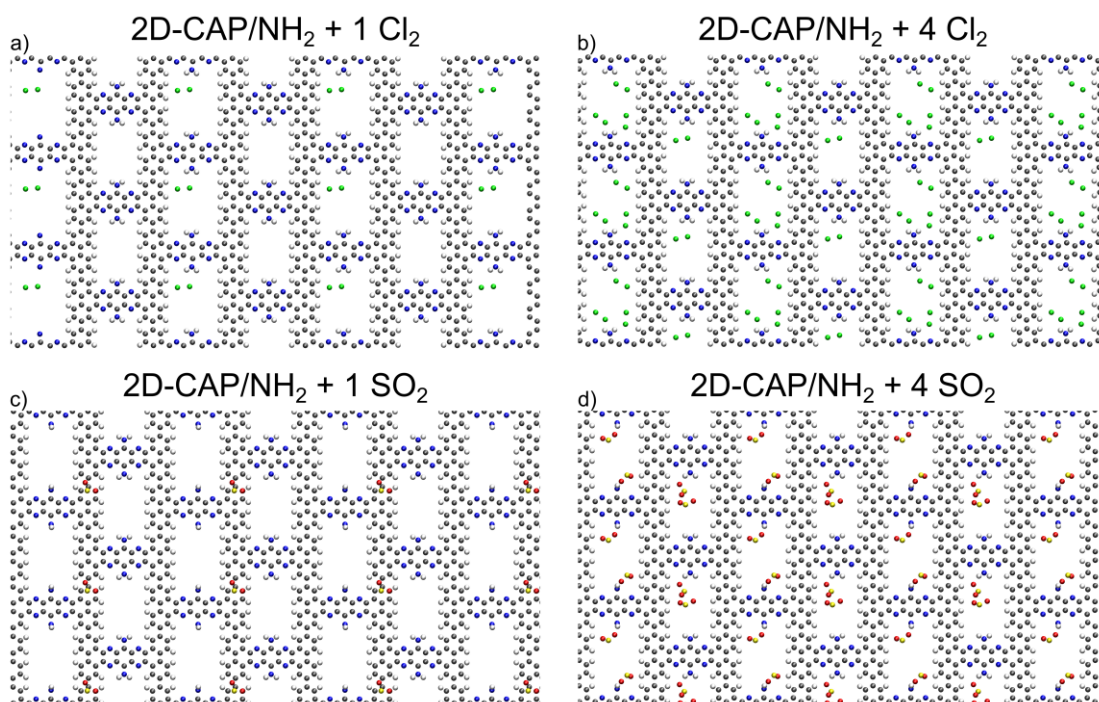
- *Estudo de Dinâmica Molecular sobre A 2D-CAP/NH₂*

De forma análoga a COF 2D-CAP/CN o mesmo procedimento foi para a 2D-CAP/NH₂. Visando determinar as disposições mais prováveis entre a COF 2D-CAP/NH₂ e os analitos (Cl₂ e SO₂). Preliminarmente, foram considerados estudos de dinâmica molecular envolvendo as diferentes espécies adsorventes. O procedimento realizado para a COF 2D-CAP e 2D-CAP/CN foi adotado para a 2D-CAP/NH₂.

A partir da Figura 186, observa-se forte adsorção dos átomos Cl₂ e SO₂ com os hidrogênios localizados no interior do poro da 2D-CAP/NH₂, semelhante a 2D-CAP.

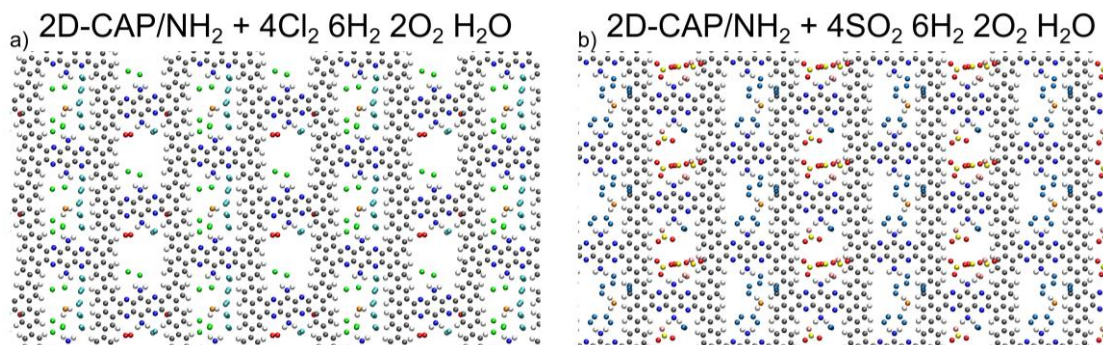
A Figura 187, apresenta uma forte adsorção dos átomos Cl₂ (Figura 187a), SO₂ (Figura 187b), bem como O₂ e N₂ (Figura 187a-b) com os átomos de hidrogênio localizados no interior da 2D-CAP/NH₂. Em particular, nota-se que o substituinte HNH₂ adsorve fortemente com os átomos N₂ e O₂.

Figura 186. Dinâmica Molecular a) do sistema 2D-CAP/NH₂ + 1 Cl₂; b) 2D-CAP/NH₂ + 4 Cl₂; c) 2D-CAP/NH₂ + 4 SO₂; d) 2D-CAP/NH₂ + 4 SO₂ todos em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 187. Dinâmica Molecular a) do sistema 2D-CAP/ NH_2 + 4 Cl_2 + 6 H_2 + 2 O_2 + H_2O ; b) 2D-CAP/ NH_2 + 4 SO_2 + Cl_2 + 6 H_2 + 2 O_2 + H_2O , todos em vácuo.



Fonte: Elaboração do autor.

Em suma, observa-se que os resultados da dinâmica molecular das COFs 2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/ NH_2 são similares. Em todos os casos ocorre uma significativa adsorção dos átomos Cl_2 e SO_2 (e outros gases) pelos átomos de hidrogênios localizados no interior do poro das COFs (2D-CAP, 2D-CAP/CN e 2D-CAP/ NH_2). Também, através dos resultados do potencial eletrostático, é possível prever as regiões em que a adsorção pode ocorrer.

APÊNDICE C – Estudos Preliminares de Dinâmica Molecular sobre a HEX-COF

1

Nesta seção são apresentados os resultados da dinâmica molecular para a COF hexagonal, HEX-COF 1.

Visando facilitar a discussão dos resultados obtidos, a presente seção foi dividida em subseções associadas aos diferentes estudos de dinâmica molecular avaliados em COFs: Estudo de dinâmica molecular sobre a HEX-COF 1, Estudo de dinâmica molecular sobre a HEX-COF 1/CN e Estudo de dinâmica molecular sobre a HEX-COF 1/NH₂.

A dinâmica molecular foi realizada utilizando o software de simulação LAMMPS. As simulações foram realizadas em um ensemble NVT a uma temperatura de 300K e pressão de 1 atm e com o campo REAX (CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008; VAN DUIN et al., 2001).

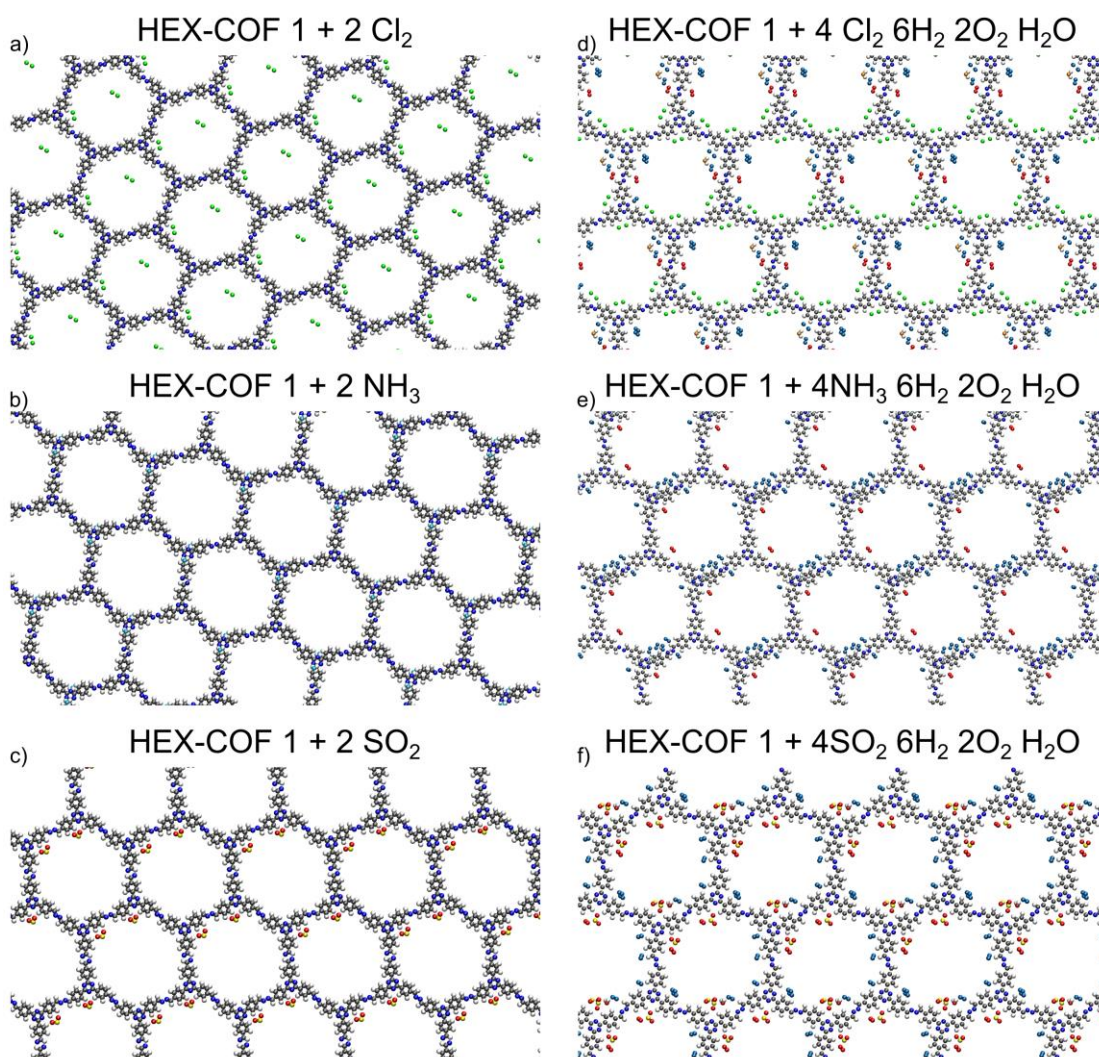
- *Estudo de Dinâmica Molecular sobre a HEX-COF 1*

Visando determinar as disposições mais prováveis entre os COFs e os analitos, estudos de dinâmica molecular foram conduzidos envolvendo diferentes espécies químicas (Cl₂, NH₃ e SO₂). De forma similar à TBQP-COF, preliminarmente, foram considerados estudos de dinâmica molecular envolvendo duas moléculas de analito (Cl₂, NH₃ e SO₂), respectivamente com a HEX-COF 1 travada no plano. Em seguida, o mesmo estudo foi conduzido, porém ao invés de apenas duas moléculas de analitos, foram utilizadas quatro moléculas de Cl₂, NH₃ e SO₂, respectivamente com a HEX-COF 1 novamente travada. Finalmente, o mesmo estudo foi conduzido, porém ao invés de apenas moléculas de analitos (Cl₂, NH₃ e SO₂), foram acrescentados 6N₂, 2O₂ e H₂O com a HEX-COF 1 livres para se movimentarem em todas as direções, com o objetivo de determinar a seletividade dos analitos e bem como a sua saturação.

A partir da Figura 188a-c, nota-se que uma adsorção significativa do Cl₂, NH₃ e SO₂ com os hidrogênios (Cl₂ e SO₂) localizados no interior do poro da HEX-COF 1 e com os átomos de carbono (NH₃) localizado no vértice da HEX-COF 1. Além disso, observa-se que a HEX-COF 1 (Figura 134d) apresenta uma região de menor potencial (regiões em vermelho) localizado sobre os oxigênios do SO₂ e sobre a molécula de

NH₃, enquanto na HEX-COF 1 isolada (Figura 134f), há uma região de maior potencial (regiões em azul) localizado na borda interna da HEX-COF 1 e uma região de menor potencial (região em vermelho) sobre a ponte e o vértice da HEX-COF 1. Isso indica que o Cl₂ e o SO₂ tendem a ser atraídos para a região interna da COF mais fortemente como é apresentado na Figura 188 (a e c) e o átomo de hidrogênio do NH₃ tende a ser atraído para o vértice da HEX-COF 1 que apresenta uma região de menor potencial como apresentado na Figura 188b. Com relação a Figura 188d-f, nota-se, resultado similar ao obtido da Figura 188a-c com o acréscimo de uma adsorção significativa dos átomos de N₂ e O₂ com os hidrogênios localizados no interior do poro da HEX-COF 1.

Figura 188. Dinâmica Molecular a) do sistema HEX-COF 1 + 2 Cl₂; b) HEX-COF 1 + 2 NH₃; c) HEX-COF 1 + 2 SO₂; d) HEX-COF 1 + 2 Cl₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; e) + 4 NH₃ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; f) HEX-COF 1 + 2 SO₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O.



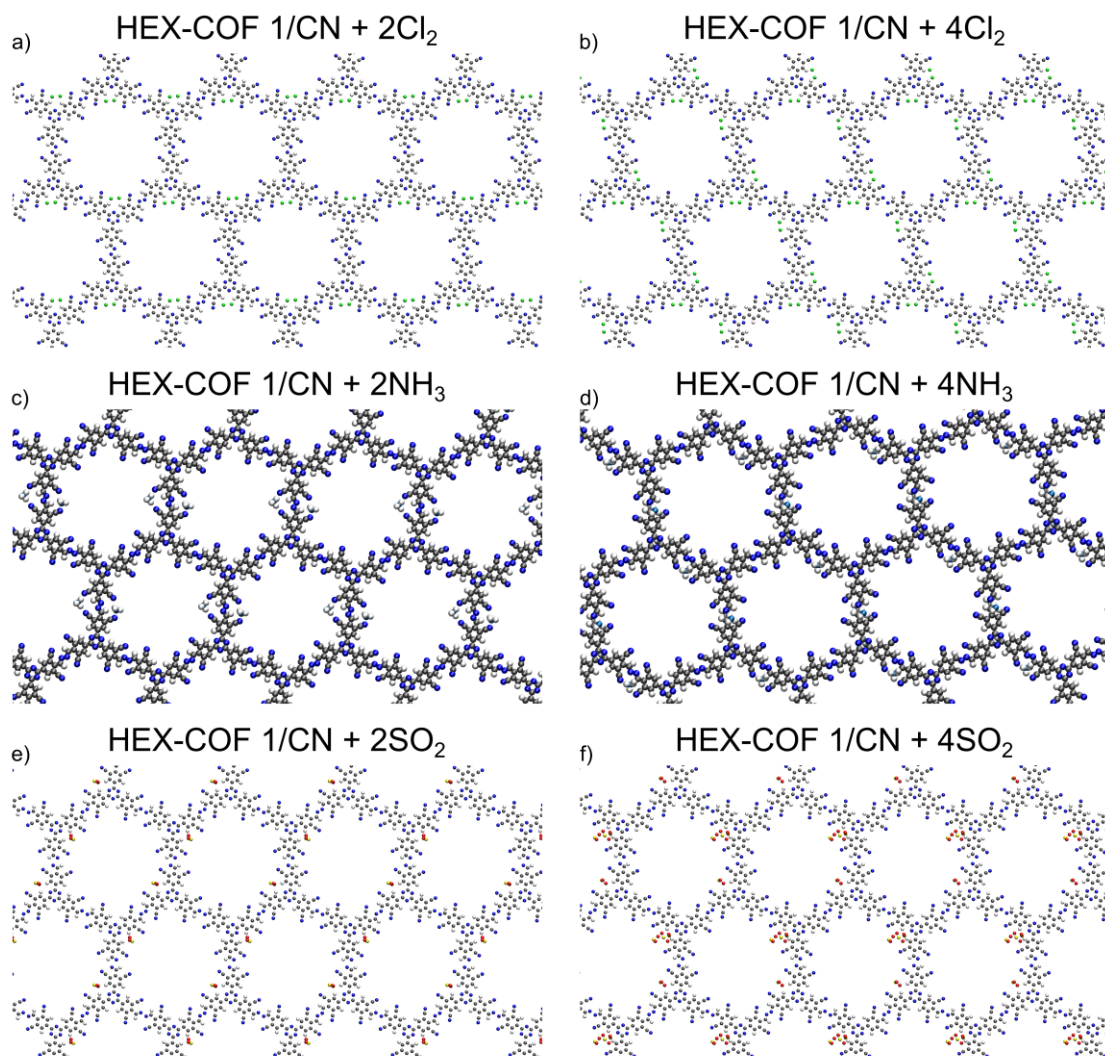
Fonte: Elaboração do autor.

- *Estudo de Dinâmica Molecular sobre a HEX-COF 1/CN*

Visando determinar as disposições mais prováveis entre as COFs HEX-COF 1/CN e os analitos (Cl_2 , NH_3 e SO_2). Preliminarmente, foram considerados estudos de dinâmica molecular envolvendo as diferentes espécies adsorventes. O mesmo procedimento realizado para a HEX-COF 1 foi adotado para a HEX-COF 1/CN.

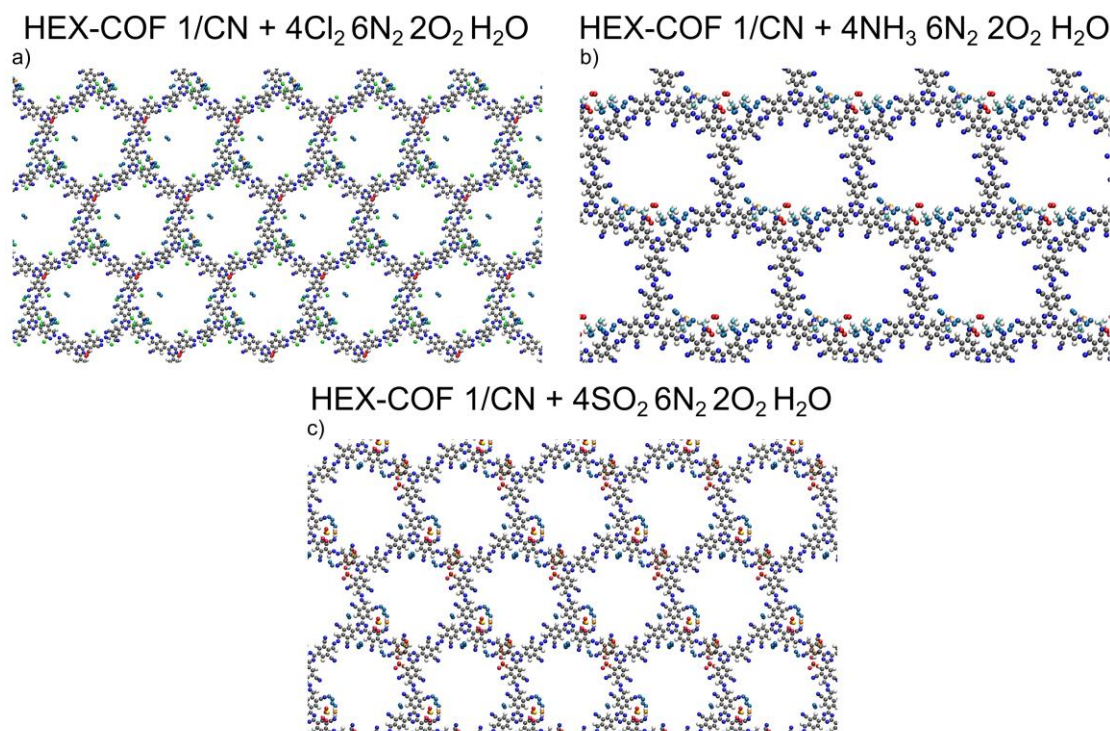
A partir das Figuras 189-190, observa-se uma forte interação do composto Cl_2 , NH_3 , SO_2 , N_2 e O_2 ao átomo de nitrogênio localizado no interior do poro da COF (Cl_2 , SO_2 , N_2 e O_2) (Figura 189a-b, e-f e Figura 190) e ao átomo de carbono (NH_3) localizado no vértice da aresta da HEX-COF 1/CN (Figura 189c-d e Figura 190b). Em particular o Cl_2 interage com o carbono do substituinte HCN e o substituinte HCN interage com os dois átomos de nitrogênios localizados sobre a ponte da HEX-COF 1/CN degradando a HEX-COF 1/CN. Além disso, observa-se que a HEX-COF 1/CN (Figura 138b) apresenta uma região de maior potencial (região em azul) sobre toda a Aresta 1/CN e sobre a lateral da Aresta 1/CN, exceto sobre o substituinte HCN que apresenta uma região de menor potencial (região em vermelho). Isso indica que os hidrogênios do NH_3 tendem a ser atraído pelo substituinte (HCN) e repelido pela sua aresta e o SO_2 tende a ser repelido pelo substituinte HCN e atraído pela região superior da Aresta 1/CN.

Figura 189. Dinâmica Molecular do sistema a) HEX-COF 1/CN + 2 Cl₂; b) HEX-COF 1/CN + 4 Cl₂; c) HEX-COF 1/CN + 2NH₃; d) HEX-COF 1/CN + 4NH₃; e) HEX-COF 1/CN + 2 SO₂; f) HEX-COF 1 + 4 SO₂.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 190. Dinâmica Molecular do sistema a) HEX-COF 1/CN + 2 Cl₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; b) HEX-COF 1/CN + 4NH₃ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; c) HEX-COF 1 + 4 SO₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O.



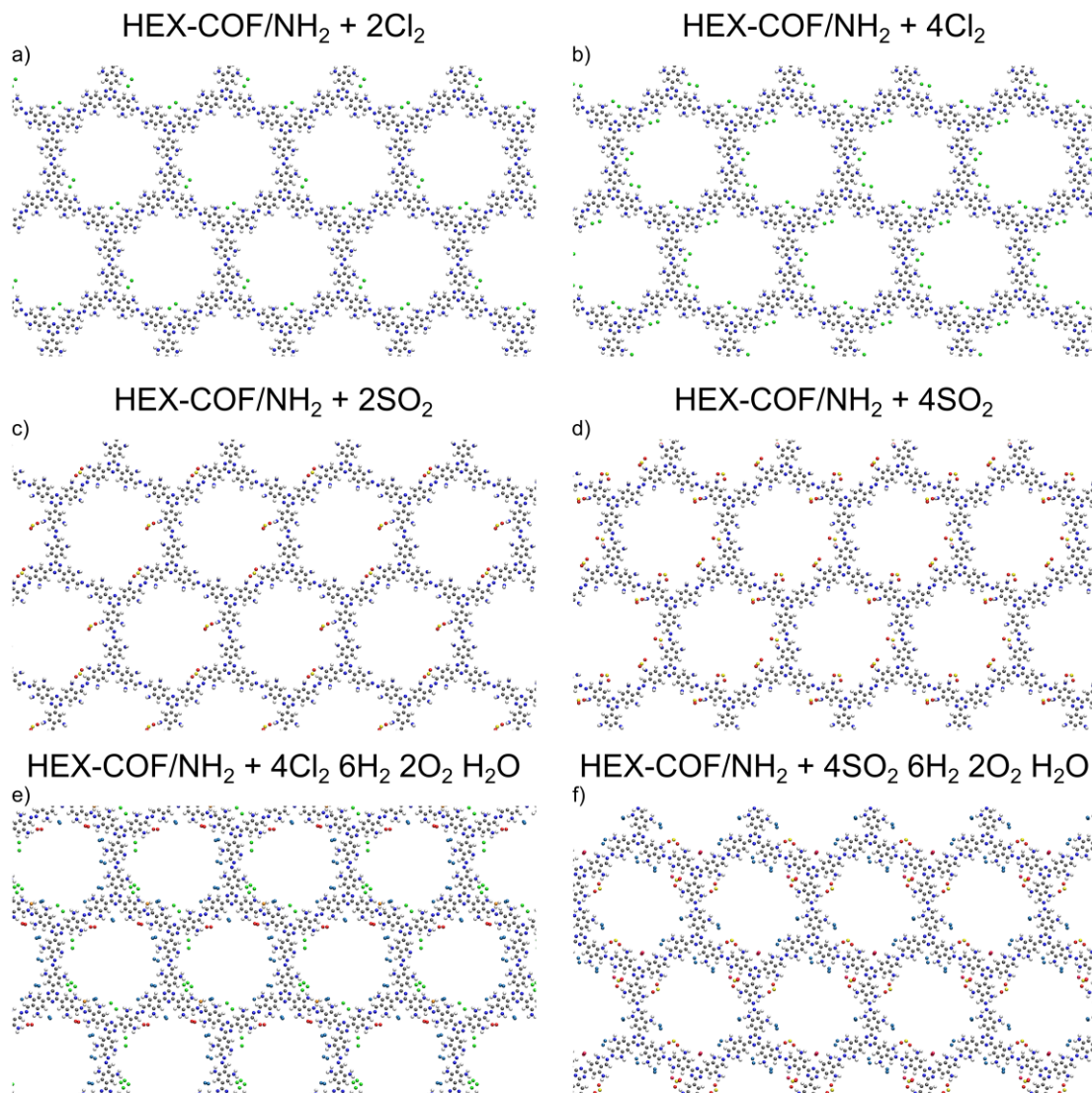
Fonte: Elaboração do autor.

- *Estudo de Dinâmica Molecular sobre a HEX-COF 1/NH₂*

Visando determinar as disposições mais prováveis entre as COFs HEX-COF 1/NH₂ e os analitos (Cl₂ e SO₂). Preliminarmente, foram considerados estudos de dinâmica molecular envolvendo as diferentes espécies adsorventes. O mesmo procedimento realizado para a HEX-COF 1 foi adotado para a HEX-COF 1/NH₂.

A partir da Figura 191, observa-se uma significativa adsorção dos gases Cl₂ e SO₂, bem como, o N₂, O₂ e H₂O com os átomos de hidrogênios localizados no interior do poro da HEX-COF 1/NH₂.

Figura 191. Dinâmica Molecular do sistema a) HEX-COF 1/ NH_2 + 2SO_2 ; b) HEX-COF 1/ NH_2 + 4SO_2 ; c) HEX-COF 1/ NH_2 + 4Cl_2 + 6H_2 + 2O_2 + H_2O ; d) HEX-COF 1/ NH_2 + 4SO_2 + 6H_2 + 2O_2 + H_2O .



Fonte: Elaboração do autor.

Em suma, em comparação da HEX-COF 1 com a HEX-COF 1/ CN e HEX-COF 1/ NH_2 , nota-se que as três COFs apresentam significativa adsorção do Cl_2 e SO_2 com os átomos de hidrogênios localizados no interior do poro das COFs (HEX-COF 1, HEX-COF 1/ CN e HEX-COF 1/ NH_2). Em particular, observa-se que os átomos de hidrogênios do analito NH_3 interage de forma significativa com os átomos de carbono localizados sobre o vértice da HEX-COF 1 (Figura 188b e e), entretanto, para a HEX-COF 1/ CN (Figura 189c-d), os átomos de hidrogênios do composto NH_3 interage de forma significativa com os substituintes HCN localizados no interior do poro da COF. Isso ocorre devido a HEX-COF 1 (Figura 134d) apresentar uma região de menor

potencial (região em vermelho) sobre a aresta da HEX-COF 1 (Figura 134d), porém a HEX-COF 1/CN (Figura 138b) apresenta uma região de maior potencial (região em azul) nesta região e enquanto a HEX-COF 1 (Figura 134d) apresenta uma região de maior potencial (região em azul) localizado no interior do poro da HEX-COF 1. A HEX-COF 1/CN apresenta uma região de menor potencial (região em vermelho) (Figura 138b) no interior do poro localizado na região do substituinte HCN.

APÊNDICE D – Estudos Preliminares de Dinâmica Molecular sobre a LOS-COF

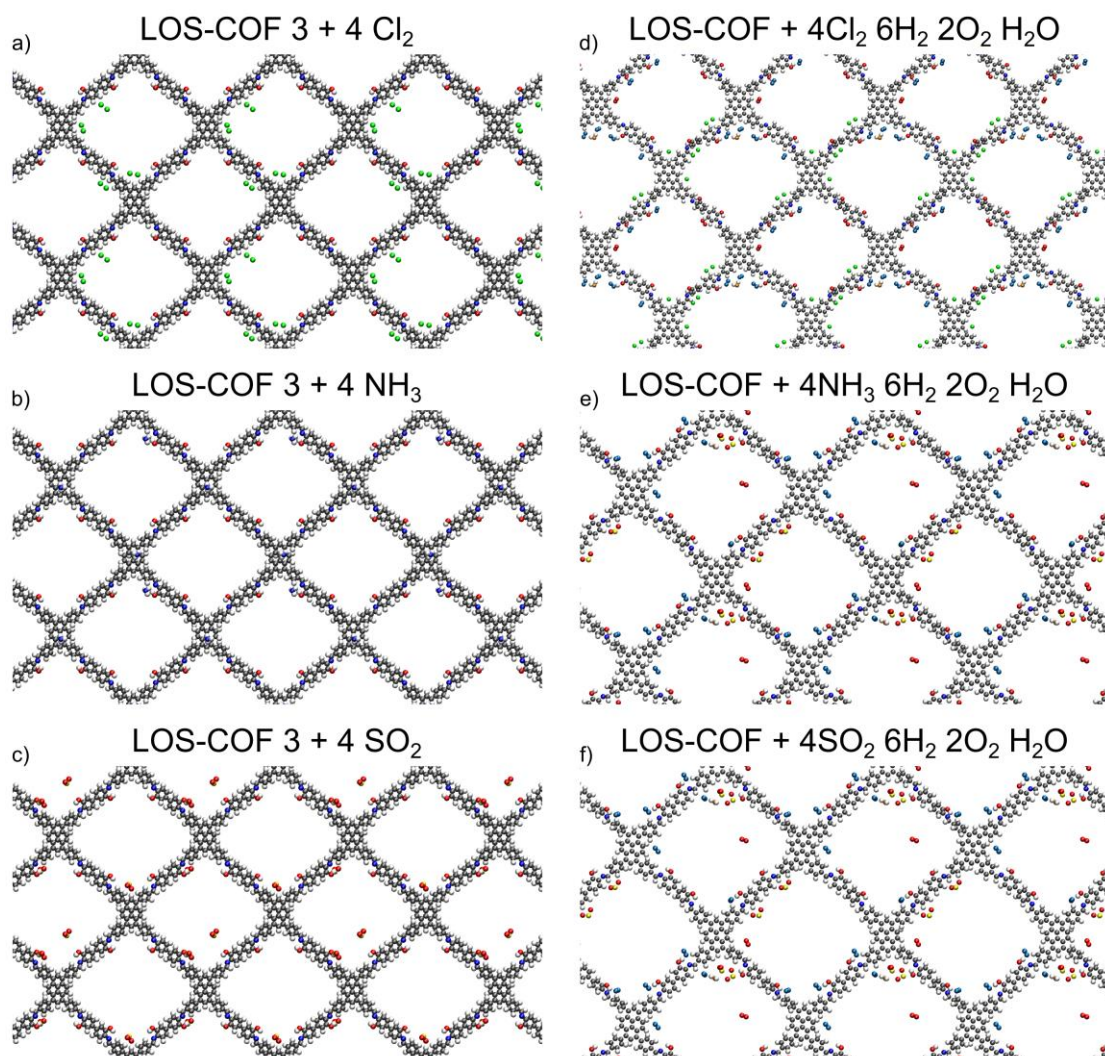
3

Visando determinar as disposições mais prováveis entre a LOS-COF 3 e os analitos, foram conduzidos estudos de dinâmica molecular envolvendo diferentes espécies (Cl_2 , NH_3 e SO_2).

Inicialmente, foram estudados quatro analitos (Cl_2 , NH_3 e SO_2) por vez, posicionados aleatoriamente sobre a LOS-COF 3 travada no plano. Em seguida, foram adicionados 6N_2 , 2O_2 e H_2O com o objetivo de simular o ambiente, todos posicionados aleatoriamente sobre a LOS-COF 3 livre. Isso foi feito visando determinar as disposições mais prováveis para a interação entre a LOS-COF 3 e os analitos, bem como determinar a seletividade dos analitos e sua saturação.

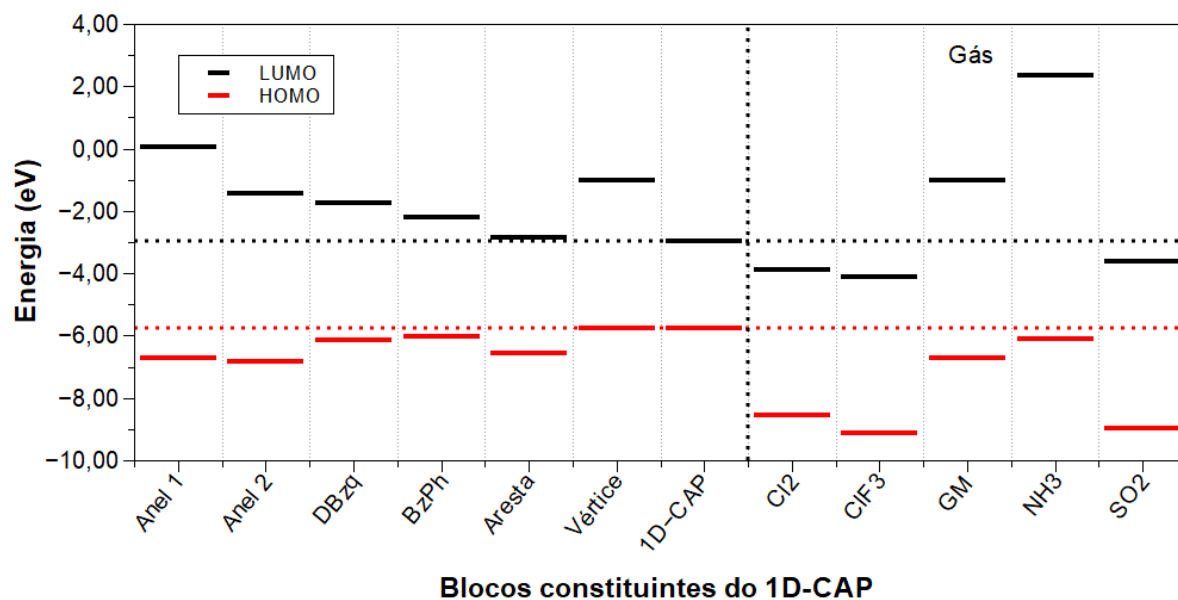
A Figura 192 apresenta os resultados obtidos para a LOS-COF 3 na presença dos analitos Cl_2 , NH_3 e SO_2 , posicionados inicialmente sobre a LOS-COF 3. Nota-se uma forte interação dos átomos de Cl_2 e SO_2 com os átomos de hidrogênio localizados sobre a aresta da LOS-COF 3, e uma forte interação da molécula NH_3 com os átomos de carbono localizados sobre o vértice da LOS-COF 3.

Figura 192. Dinâmica Molecular a) do sistema LOS-COF 3 + 4 Cl₂; b) LOS-COF 3 + 4 NH₃; c) LOS-COF 3 + 4 SO₂; d) LOS-COF 3 + 4 Cl₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; e) + 4 NH₃ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O; f) LOS-COF 3 + 4 SO₂ + 6H₂ + 2O₂ + H₂O.



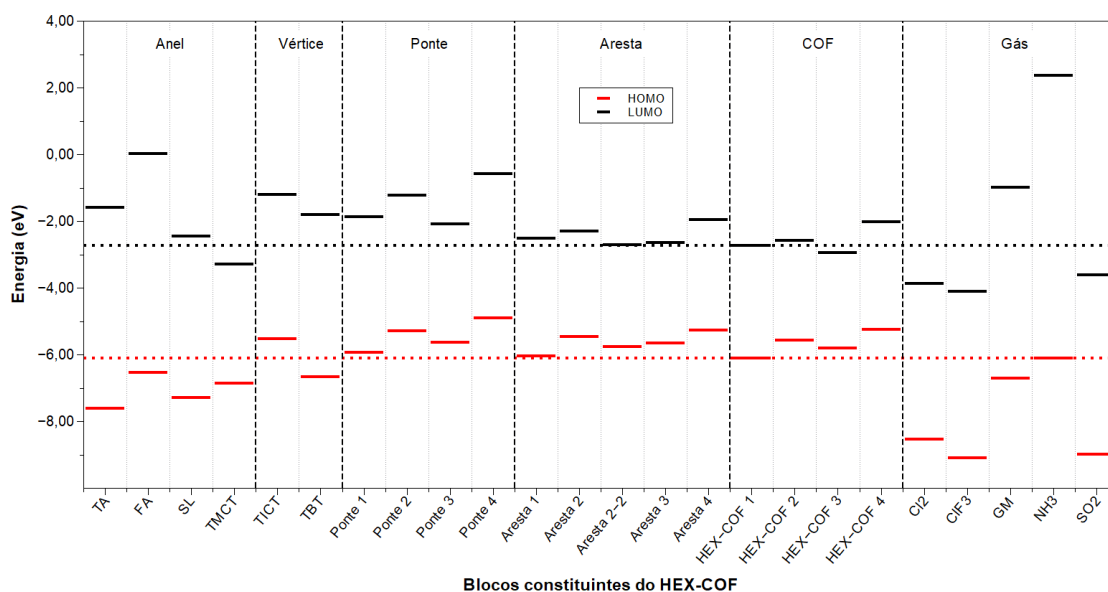
APÊNDICE E: Alinhamento Relativo entre Os Analitos e os Blocos Constituintes das COFs

Figura A1. Alinhamento relativo entre os níveis de fronteira de analitos selecionados e blocos constituintes da TBQP-COF.



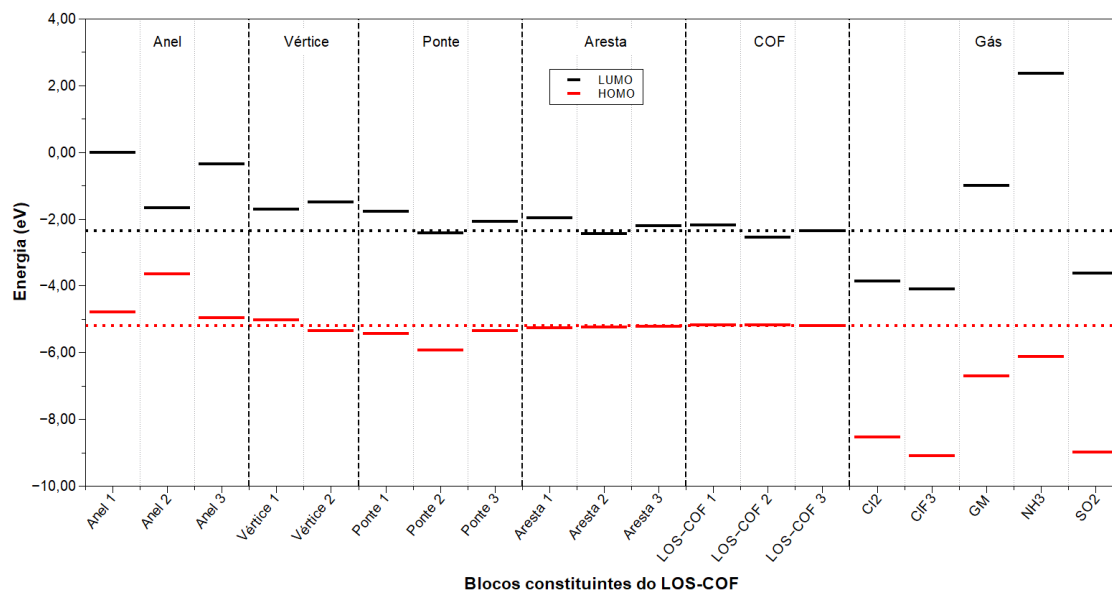
Fonte: Elaboração do autor.

Figura A2. Alinhamento relativo entre os níveis de fronteira de analitos selecionados e blocos constituintes da HEX-COF.



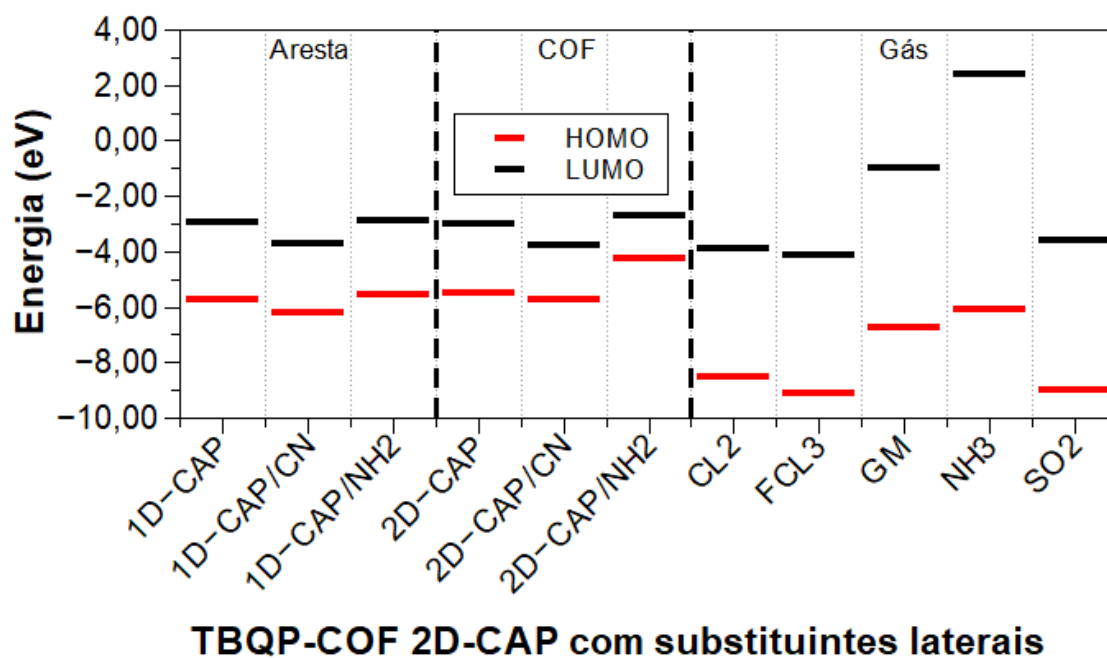
Fonte: Elaboração do autor

Figura A3. Alinhamento relativo entre os níveis de fronteira de analitos selecionados e blocos constituintes da LOS-COF.



Fonte: Elaboração do autor

Figura A4. Alinhamento relativo entre os níveis de fronteira de analitos selecionados e substituintes selecionados da TBQP-COF: 2D-CAP.



APÊNDICE F: Aspectos básicos acerca da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma abordagem fundamental na física e na química quântica que simplifica o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas, como átomos e moléculas. Em vez de considerar a função de onda de todos os elétrons em um sistema, a DFT se concentra na densidade eletrônica, visando uma descrição mais simples e eficiente do comportamento dos elétrons (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A base matemática da DFT foi estabelecida pelo teorema de Hohenberg-Kohn em 1964, que mostrou que a densidade eletrônica de um sistema determina seu potencial externo de forma única. Isso criou uma relação um-para-um entre a densidade e o potencial, simplificando significativamente os cálculos em sistemas de muitos elétrons.

Posteriormente, a abordagem de Kohn-Sham foi introduzida em 1965, permitindo o tratamento de sistemas de muitos elétrons em termos de partículas não-interagentes em potenciais efetivos. Isso tornou a DFT uma ferramenta poderosa para estudar sistemas complexos, como moléculas grandes e sólidos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Ao longo das décadas, a DFT foi refinada e ampliada para incluir uma variedade de sistemas e propriedades. Funcionais de troca e correlação foram desenvolvidos para descrever a interação entre elétrons, levando a uma precisão cada vez maior em muitas aplicações (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Embora este texto não se aprofunde em equações ou detalhes técnicos, ele fornece uma visão geral dos principais pontos no desenvolvimento da teoria do funcional da densidade. Para uma compreensão mais profunda e detalhada, recomenda-se consultar a literatura especializada (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

- **O Teorema de Hohenberg-Kohn (1964)**

Formulado em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, é um marco fundamental na teoria do funcional da densidade (DFT) na física quântica. Este teorema estabelece a base matemática para a DFT, fornecendo um caminho para

calcular as propriedades de sistemas quânticos de muitos elétrons de forma mais simples e eficiente do que os métodos tradicionais (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O teorema afirma que a densidade eletrônica de um sistema quântico de muitos elétrons contém toda a informação necessária para determinar seu potencial externo. Em outras palavras, a densidade eletrônica é uma descrição completa do estado do sistema. Isso significa que, em princípio, é possível calcular todas as propriedades do sistema a partir de sua densidade eletrônica, sem a necessidade de conhecer a função de onda completa dos elétrons (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Matematicamente, o teorema pode ser expresso da seguinte forma: para um dado sistema de muitos elétrons com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, existe um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ único que gera essa densidade. Além disso, para dois sistemas diferentes com a mesma densidade eletrônica, os potenciais externos correspondentes são iguais (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Equação F. 1

Onde $E[\rho]$ é a energia total do sistema expressa como uma função da densidade eletrônica (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Este teorema é crucial porque mostra que, em princípio, podemos determinar todas as propriedades de um sistema de muitos elétrons a partir de sua densidade eletrônica, tornando os cálculos muito mais simples e eficientes do que métodos que exigem a solução da equação de Schrödinger para a função de onda completa (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O Teorema de Hohenberg-Kohn fornece a base matemática para o DFT e é um dos pilares da física quântica moderna. Ele abriu caminho para o desenvolvimento de uma ampla gama de aplicações da DFT em química, física de materiais e outras áreas, permitindo o estudo de sistemas complexos de forma eficiente e precisa (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Além de estabelecer a base conceitual para o DFT, o Teorema de Hohenberg-Kohn também teve um impacto profundo na prática da física quântica, principalmente na área de cálculos de estrutura eletrônica. Antes do DFT, os cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas de muitos elétrons eram computacionalmente dispendiosos, exigindo a solução direta da equação de Schrödinger para cada sistema em estudo (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Com o advento do DFT baseada no teorema de Hohenberg-Kohn, tornou-se possível calcular propriedades como energias de ligação, estruturas eletrônicas de moléculas e sólidos, espectros de absorção, entre outras, de maneira muito mais eficiente. Isso se deve ao fato de que, no DFT, a densidade eletrônica é tratada como a variável fundamental, em vez da função de onda completa, reduzindo drasticamente a complexidade dos cálculos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Outro aspecto importante é que o teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia total do sistema é um funcional da densidade eletrônica. Isso significa que a energia pode ser expressa como uma integral sobre a densidade eletrônica, simplificando ainda mais os cálculos. A expressão matemática exata para a energia total em termos da densidade é dada pelo funcional de energia de Hohenberg-Kohn, que é desconhecida e deve ser aproximada em aplicações práticas do DFT (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Em resumo, o Teorema de Hohenberg-Kohn revolucionou a maneira como os cálculos de estrutura eletrônica são realizados na física quântica, tornando-os mais acessíveis e permitindo o estudo de sistemas muito maiores e mais complexos do que era possível anteriormente. Seu impacto continua a ser sentido até hoje, com o DFT sendo uma ferramenta essencial em muitas áreas da ciência dos materiais, química teórica e física computacional (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

- **Abordagem de Kohn-Sham (1965)**

A abordagem de Kohn-Sham, proposta por Walter Kohn e Lu Sham em 1965, é uma extensão do Teorema de Hohenberg-Kohn e representa um dos avanços mais significativos na teoria do funcional da densidade (DFT). Enquanto o Teorema de Hohenberg-Kohn estabeleceu que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária para determinar o potencial externo de um sistema, Kohn-Sham

introduziram uma abordagem prática para calcular as propriedades eletrônicas de sistemas de muitos elétrons (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Tal abordagem parte do princípio de que é possível mapear um sistema de muitos elétrons em um sistema fictício de partículas não-interagentes em um potencial efetivo. Essas partículas fictícias, conhecidas como "partículas de Kohn-Sham", possuem a mesma densidade eletrônica do sistema real e interagem apenas com um potencial efetivo, que é a soma do potencial externo e de um potencial de troca e correlação (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Essa abordagem permite reformular o problema de cálculo da energia total do sistema em um problema mais simples de cálculo das energias cinética e de interação das partículas de Kohn-Sham no potencial efetivo. A energia cinética das partículas de Kohn-Sham é conhecida, pois elas são tratadas como partículas livres, enquanto o potencial efetivo é ajustado de forma iterativa para reproduzir a densidade eletrônica do sistema real (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A abordagem de Kohn-Sham fornece uma maneira prática e eficiente de calcular as propriedades eletrônicas de sistemas de muitos elétrons, preservando a precisão da DFT baseada no Teorema de Hohenberg-Kohn. Ele representa um passo importante na aplicação da DFT a sistemas reais, permitindo o estudo de sistemas complexos, como moléculas grandes e sólidos, de forma mais acessível do que os métodos tradicionais (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

- **Equações de Kohn-Sham**

As equações de Kohn-Sham são um conjunto de equações que determinam as funções de onda dos elétrons $\psi_i(\mathbf{r})$ em um sistema fictício de partículas não-interagentes, de modo que reproduzam a densidade eletrônica do sistema real. Elas são dadas por:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Equação F. 2.

onde ϵ_i são as energias dos orbitais de Kohn-Sham, o primeiro termo representa a energia cinética do elétron ocupando o i-ésimo função de onda de 1 elétron, ψ_i , v_{ef}

representa o potencial efetivo sentido por este elétron (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Essas equações, juntamente com a expressão para a energia total do sistema em termos da densidade eletrônica, formam a base matemática da abordagem Kohn-Sham na DFT. Essa abordagem permite calcular propriedades eletrônicas de sistemas de muitos elétrons de forma mais eficiente do que métodos tradicionais, tornando o DFT uma ferramenta poderosa em muitas áreas da física e da química.

O modelo de KS é semelhante ao método de Hartree-Fock (HF), compartilhando fórmulas idênticas para diversas energias. A divisão da energia cinética eletrônica em duas partes, com a principal contribuição sendo equivalente à energia cinética de HF, pode ser justificada assumindo um operador Hamiltoniano com certas características. Dessa maneira, considerando por um momento um operador Hamiltoniano na forma da equação (F.3) com $0 \leq \lambda \leq 1$ (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$\mathbf{H}_\lambda = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext}(\lambda) + \lambda \mathbf{V}_\infty$$

Equação F. 3.

O potencial do operador $\mathbf{V}_{ext}(\lambda)$ é igual a $\mathbf{V}_{ne}$ para $\lambda = 1$, mas para valores intermediários de λ considere que $\mathbf{V}_{ext}(\lambda)$ é ajustado de forma que a mesma densidade seja obtida para $\lambda = 1$ (sistema real) e para $\lambda = 0$ (um sistema hipotético com elétrons não interagindo) e para todos os valores intermediários de λ . Para o caso $\lambda = 0$, os elétrons não interagem, e a solução exata da equação de Schrödinger é dada como um determinante de Slater composto por orbitais (moleculares), ϕ_i , e a funcional exata de energia cinética é dada na equação (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_{eletrons}} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle$$

Equação F. 4.

O subscrito S indica que a energia cinética é calculada a partir de um determinante de Slater. Quando $\lambda = 1$ os elétrons estão interagindo, então a equação

logo acima é uma aproximação da energia cinética real. Outra maneira de justificar o uso da equação (F.4) para calcular a energia cinética é através dos orbitais naturais, que são os autovetores da matriz de densidade. A energia cinética exata pode ser calculada a partir dos orbitais naturais resultantes da matriz de densidade exata (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$T[\rho_{exact}] = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \left\langle \phi_i^{NO} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i^{NO} \right\rangle$$

Equação F. 5.

$$\rho_{exact} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i^{NO}|^2$$

Equação F. 6.

$$N_{eletrons} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

Equação F. 7.

Os números de ocupação orbital (n_i) variam de 0 a 1 e representam a quantidade de elétrons em um orbital específico. Para representar a densidade exata, seria necessário um número infinito de orbitais naturais, onde os primeiros N_{elec} teriam números de ocupação próximos a 1 e os restantes próximos a 0. Como a matriz de densidade exata não é conhecida, uma densidade aproximada pode ser expressa em termos de um conjunto de funções auxiliares de um elétron, ou seja, orbitais (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$\rho_{aproximação} = \sum_{i=1}^{N_{eletrons}} |\phi_i|^2$$

Equação F. 8.

A energia cinética ausente da equação F.4 ocorre devido aos números de ocupação orbital que não são precisamente 0 ou 1. Isso é semelhante aos números

de ocupação de uma função de onda de Hartree-Fock (HF), que também são exatamente 0 ou 1. A energia cinética "faltante" pode ser vista como a energia de correlação cinética (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A teoria de Kohn-Sham calcula a energia cinética considerando elétrons não interagentes, semelhante aos orbitais HF na mecânica de ondas. Embora essa abordagem não forneça a energia cinética total devido à interação real dos elétrons, a diferença é pequena, e a energia cinética restante é tratada como um termo de correlação e troca. Essa abordagem é eficaz, pois a teoria HF já fornece a maior parte da resposta correta (como mostra a equação F.4.) (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Apesar de a teoria HF fornecer cerca de 99% da resposta correta, a energia cinética restante é considerada como um termo de troca-correlação e é incorporada em uma expressão geral de energia DFT (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

Equação F. 9.

Isso significa que, ao igualar a energia da teoria do funcional de densidade (DFT) à energia exata, a expressão resultante define a energia de troca e correlação (E_{XC}). Essa energia é o componente que permanece após subtrair a energia cinética dos elétrons considerando-os como não interagentes, juntamente com os termos de energia potencial E_{ne} e J . Em essência, a E_{XC} representa a contribuição adicional para a energia total que não pode ser atribuída à energia cinética não interagente ou às interações coulombianas entre os elétrons e os núcleos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Equação F. 10.

A equação F.10 separa a energia de um sistema em três partes: a energia cinética devido à correlação entre os elétrons, a energia potencial devido à correlação e troca, e a energia de troca. O desafio em modelos sem orbitais é desenvolver

aproximações para os funcionais de energia cinética, troca e correlação. Por outro lado, na teoria de Kohn-Sham, o foco é encontrar aproximações apenas para o funcional de energia de correlação e troca. A teoria de Kohn-Sham, sendo menos sensível a imprecisões nos funcionais, é mais simples do que os modelos sem orbitais, que são mais próximos de uma teoria verdadeira de funcional de densidade. Enquanto a teoria sem orbitais representa uma verdadeira teoria de funcional de densidade com três variáveis, os métodos de Kohn-Sham são modelos de partículas independentes com $3N$ variáveis, semelhantes à teoria de Hartree-Fock, mas significativamente menos complexos do que modelos de função de onda de muitas partículas que consideram a correlação (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A energia cinética devido à correlação entre os elétrons (correlação cinética), a energia devido à interação entre elétrons (correlação potencial) e a energia de troca, que é uma consequência da natureza quântica dos elétrons. Ele também contrasta a abordagem dos modelos sem orbitais, que buscam derivar aproximações para os funcionais de energia cinética, de correlação e troca, com a abordagem da teoria de Kohn-Sham, que foca em aproximações para o funcional de energia de correlação e troca apenas. Além disso, ele destaca que a teoria de Kohn-Sham é menos sensível a imprecisões nos funcionais do que a teoria sem orbitais, mesmo que esta última seja mais próxima de uma verdadeira teoria de funcional de densidade (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

- **Funcionais de Correlação e Troca**

O desenvolvimento do funcional de correlação e troca é um dos aspectos mais importantes da teoria do funcional da densidade (DFT), especialmente no contexto de Kohn-Sham. Enquanto a abordagem de Kohn-Sham fornece uma estrutura teórica para calcular propriedades eletrônicas de sistemas de muitos elétrons em termos de partículas fictícias não-interagentes, os funcionais de troca e correlação são necessários para descrever a interação entre elétrons (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Os funcionais de correlação e troca surgem da necessidade de aproximar a energia de correlação e troca $E_{xc}[\rho]$, que é o termo na energia total do sistema cuja forma funcional em termos da densidade eletrônica é desconhecida. Existem várias abordagens para desenvolver funcionais de correlação e troca cada uma com seus

próprios compromissos entre precisão e custo computacional (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Um dos funcionais de correlação e troca mais simples é o funcional de troca de Hartree, que considera a contribuição da troca devido à repulsão entre os elétrons. Ele pode ser escrito como:

$$E_{Hartree}[\rho] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

Equação F. 11.

Este funcional de troca é limitado em sua capacidade de descrever a troca eletrônica, levando ao desenvolvimento de funcionais de troca mais sofisticados, como o funcional de troca de Slater e o funcional de troca de LDA (Aproximação de Densidade local) (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Além da troca, a correlação entre os elétrons também é importante e pode ser descrita por vários funcionais, como o funcional de correlação de LDA e o funcional de correlação de GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado). Esses funcionais levam em consideração a densidade eletrônica local e seu gradiente para melhor descrever a correlação eletrônica em sistemas de muitos elétrons (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A partir da década de 1970, vários funcionais de troca e correlação foram propostos para descrever a interação entre elétrons em sistemas quânticos. Exemplos incluem o funcional de troca de Hartree-Fock e a correlação de Perdew-Wang 91 (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

- **Desenvolvimentos Posteriores**

Desde a década de 1970, o DFT tem passado por refinamentos e ampliações significativas, expandindo sua aplicabilidade e precisão em diversos tipos de cálculos. Uma das áreas de avanço mais notáveis foi o desenvolvimento de métodos mais avançados, como o DFT híbrido e a DFT meta-GGA, que visam melhorar a precisão na descrição de determinados tipos de sistemas e propriedades (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O DFT híbrido combina a abordagem padrão do DFT com métodos da teoria do funcional da densidade de Hartree-Fock (HF), resultando em um funcional que

inclui uma mistura de correlação e troca de HF e correlação e troca de DFT. Essa abordagem melhora a descrição das correlações eletrônicas de curto alcance, que não são adequadamente capturadas pelos funcionais do DFT padrão. Além disso, os métodos híbridos geralmente usam uma mistura de um funcional de troca de DFT padrão e um funcional de troca de Hartree-Fock ou um funcional de troca de Coulomb de muitos corpos. (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O DFT meta-GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*) é uma extensão da abordagem GGA, que leva em consideração não apenas a densidade eletrônica e seu gradiente, mas também a derivada do gradiente. Essa abordagem visa capturar de forma mais precisa as correlações eletrônicas não locais e as interações de curto alcance, melhorando a precisão em sistemas onde esses efeitos são significativos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Esses desenvolvimentos posteriores no DFT têm sido essenciais para expandir sua aplicabilidade e precisão em uma variedade de sistemas e propriedades. A capacidade de ajustar os funcionais para lidar com diferentes tipos de interações eletrônicas permitiu que o DFT se tornasse uma ferramenta poderosa em muitas áreas da física e da química, incluindo a modelagem de materiais complexos, reações químicas e propriedades de superfícies (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Em termos matemáticos, os funcionais híbridos e meta-GGA são definidos por expressões que combinam os termos de troca e correlação padrão do DFT com termos adicionais que capturam efeitos de longo alcance e correlações eletrônicas mais complexas. Essas expressões são geralmente derivadas a partir de considerações físicas e de simetria, e são ajustadas para reproduzir resultados experimentais conhecidos em uma variedade de sistemas (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

- **Funcional Híbrido B3LYP**

O funcional híbrido B3LYP é um dos funcionais mais populares e amplamente utilizados em química quântica e química computacional para realizar cálculos de estrutura eletrônica de moléculas. Desenvolvido por Becke em 1993, o B3LYP é um exemplo de funcional híbrido, que combina elementos da teoria do funcional da

densidade (DFT) com a teoria da função de onda de Hartree-Fock (HF), visando obter uma descrição mais precisa das interações eletrônicas em sistemas moleculares.

A formulação do funcional B3LYP é baseada em três componentes principais: o funcional de troca de Becke, o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP) e uma correção de função de densidade de gradientes de três pontos (B3). A expressão geral para o funcional B3LYP é dada por:

$$E_{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + aE_X^{HF} + bE_{XC}^{B88} + cE_C^{LYP} + dE_C^{VWN}$$

Equação F. 12.

onde E_{XC}^{LDA} é a energia de correlação e troca no âmbito da aproximação do gradiente de densidade local (LDA), E_X^{HF} é a energia de troca de Hartree-Fock, E_{XC}^{B88} é uma correção para a energia de troca, E_C^{LYP} é a energia de correlação de LYP, e E_C^{VWN} é uma correção para a energia de correlação de Vosko, Wilk e Nusair (VWN). Os coeficientes a , b e c são constantes ajustadas empiricamente para obter os melhores resultados em diferentes tipos de sistemas moleculares (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O funcional B3LYP tem sido amplamente utilizado em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas devido à sua capacidade de descrever com precisão propriedades como geometria molecular, energia de ligação, espectroscopia de UV-vis e propriedades de estados excitados. Ele é particularmente popular devido ao seu equilíbrio entre precisão e custo computacional, tornando-o adequado para uma ampla variedade de sistemas químicos. O sucesso do B3LYP destacou a importância dos funcionais híbridos na química computacional e na modelagem de sistemas moleculares (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

APÊNDICE G: Formalismo do Funcional da Densidade (DFT)

Como discutido nas seções anteriores, no DFT, o objetivo é calcular a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ de um sistema, e então usar essa densidade para determinar a energia total do sistema, E_{DFT} , por meio de um funcional da densidade de energia $E_{DFT}[n(\mathbf{r})]$. A energia total é uma função da densidade eletrônica (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Na abordagem padrão da teoria de muitos corpos na estrutura eletrônica, os núcleos das moléculas ou aglomerados são tratados como fixos, enquanto os elétrons estão em movimento. Isso é conhecido como a aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa abordagem, os elétrons são descritos por uma função de onda $\Psi(r_1, \dots, r_N)$, onde r_i representa as coordenadas de um elétron, que satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo. Essa equação descreve a distribuição de probabilidade dos elétrons no espaço, levando em consideração a interação com o potencial externo estático V criado pelos núcleos fixos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\Psi = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi$$

Equação G. 1

onde, para o sistema de N -elétrons, $\hat{H}$ é o hamiltoniano, E é a energia total, $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{V}$ é a energia potencial do campo externo devido a núcleos carregados positivamente, e $\hat{U}$ é a energia de interação elétron-elétron. Os operadores $\hat{T}$ e $\hat{U}$ são chamados de operadores universais, pois são iguais para qualquer sistema de N -elétrons, enquanto $\hat{V}$ depende do sistema. Esta complicada equação de muitas partículas não é separável em equações mais simples de partículas únicas devido ao termo de interação $\hat{U}$ (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A equação de Schrödinger de muitos corpos pode ser resolvida de várias maneiras, uma das quais é a abordagem da função de onda de muitos elétrons baseada em determinantes de Slater. O método Hartree-Fock é um exemplo simples dessa abordagem, mas métodos mais avançados, como os métodos pós-Hartree-

Fock, também são usados para lidar com sistemas mais complexos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

No entanto, esses métodos baseados em função de onda podem ser computacionalmente intensivos para sistemas grandes, devido ao grande número de cálculos necessários. Aqui é onde a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se destaca. O DFT mapeia o problema de muitos corpos, com $\hat{U}$, em um problema de um corpo sem $\hat{U}$, substituindo a função de onda de muitos elétrons por uma densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, que é mais fácil de tratar computacionalmente (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A densidade eletrônica é uma propriedade fundamental na DFT, pois contém todas as informações necessárias sobre o sistema. A partir dela, várias propriedades podem ser calculadas, como a energia total do sistema, a energia de troca e correlação, entre outras. Isso torna a DFT uma ferramenta versátil e eficaz para estudar uma ampla gama de sistemas quânticos, incluindo moléculas, sólidos e materiais nano estruturados (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

No DFT, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ de fato uma variável chave. Ela representa a distribuição de probabilidade dos elétrons em um sistema, onde $\mathbf{r}$ é a posição no espaço. Para um estado eletrônico normalizado descrito por uma função de onda Ψ , a densidade eletrônica é dada pela expressão:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Equação G. 2.

onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ são as funções de onda dos elétrons individuais e N é o número total de elétrons no sistema. Essa expressão mostra que a densidade eletrônica é uma função da posição no espaço e contém informações sobre a localização dos elétrons no sistema (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

No DFT, o objetivo é encontrar a densidade eletrônica que minimiza a energia total do sistema, sendo essa energia funcional da densidade eletrônica. Isso permite calcular diversas propriedades físicas e químicas dos sistemas, como a energia de ligação em moléculas, as propriedades eletrônicas de sólidos e as interações entre moléculas em sistemas complexos (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Em princípio, é possível, dada a densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental de um sistema, calcular a função de onda correspondente $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Essa relação é conhecida como o teorema de Hohenberg-Kohn (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária sobre um sistema quântico de muitos elétrons no estado fundamental, e que, portanto, a função de onda de muitos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental. Isso significa que, em princípio, a função de onda Ψ_0 pode ser calculada a partir de n_0 (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Além disso, o teorema de Hohenberg-Kohn implica que o valor esperado de um operador observável $\hat{O}$ no estado fundamental, $\langle \hat{O} \rangle$, é um funcional único da densidade eletrônica n_0 . Isso significa que todas as propriedades observáveis do sistema podem ser expressas em termos da densidade eletrônica, tornando a DFT uma ferramenta poderosa para calcular uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas de sistemas quânticos de muitos elétrons.

A energia do estado fundamental é um funcional de n_0 :

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[n_0] \rangle$$

Equação G. 3.

onde a contribuição do potencial externo $\langle \Psi[n_0] | \hat{V} | \Psi[n_0] \rangle$ pode ser escrita explicitamente em termos da densidade no estado fundamental n_0 :

$$V[n_0] = \iiint V(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Equação G. 4.

De modo geral, a contribuição do potencial externo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ pode ser escrito explicitamente em termos da densidade n :

$$V[n] = \iiint V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Equação G. 5.

Os funcionais $T[n]$ e $U[n]$ são chamados de funcionais universais porque são funcionais da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que são válidos para qualquer sistema de muitos elétrons. Eles representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e a energia de interação elétron-elétron, e são tratados de forma geral e não específica para um sistema em particular (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Por outro lado, o funcional $V[n]$ é chamado de funcional não universal porque depende do sistema específico em estudo. Ele representa a energia de interação dos elétrons com um potencial externo, que pode ser gerado por núcleos atômicos fixos ou por outros campos externos. A natureza específica de $V[n]$ depende da configuração do sistema e é crucial para descrever adequadamente as propriedades do sistema em questão (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Uma vez que o funcional $V[n]$ é especificado para um sistema particular, a minimização do funcional total da energia, que é a soma dos funcionais $T[n]$, $U[n]$ e $V[n]$, é realizada para determinar a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que descreve o estado fundamental do sistema. Essa abordagem permite calcular diversas propriedades físicas e químicas dos sistemas de muitos elétrons de forma eficiente e precisa (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$$

Equação G. 6

Quando se tem expressões confiáveis para os funcionais cinético e de interação eletrônica $T[n]$ e $U[n]$, respectivamente, a minimização do funcional de energia total $E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$ produz a densidade do estado fundamental n_0 e, conseqüentemente, todos os outros observáveis do estado fundamental.

Para resolver os problemas variacionais de minimização do funcional de energia, pode-se aplicar o método dos multiplicadores de Lagrange indeterminados. O funcional Lagrangeano é definido como:

$$\mathcal{L}[n, \lambda] = T[n] + U[n] + V[n] - \lambda \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right)$$

Equação G. 7.

onde λ é o multiplicador de Lagrange associado à restrição de normalização da densidade eletrônica, N é o número total de elétrons. A minimização de $\mathcal{L}[n, \lambda]$ em relação a n e λ resulta nas equações de Kohn-Sham, que são o núcleo da abordagem dos funcionais da densidade. Essas equações podem ser resolvidas numericamente para obter a densidade eletrônica n_0 e, conseqüentemente, todas as propriedades do sistema no estado fundamental (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Além disso, ao considerar um funcional de energia que não possui explicitamente um termo de energia de interação elétron-elétron, estamos nos referindo ao funcional de energia cinética $T[n]$ e ao funcional de energia de interação $U[n]$. Esses funcionais são expressos em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e são usados na abordagem de Kohn-Sham da DFT (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

$$E_S[n] = \langle \Psi_S[n] | \hat{T}_S + \hat{V}_S | \Psi_S[n] \rangle$$

Equação G. 8.

onde $\hat{T}_S$ é o operador de energia cinética, e $\hat{V}_S$ é um potencial efetivo no qual as partículas estão se movendo (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A abordagem de Kohn-Sham utiliza o conceito de orbitais de Kohn-Sham, que são orbitais fictícios construídos para gerar uma densidade eletrônica que reproduza a densidade real do sistema. Ao minimizar o funcional de energia total em relação aos orbitais de Kohn-Sham, obtemos uma série de equações auto consistentes conhecidas como equações de Kohn-Sham, que podem ser resolvidas numericamente para obter a densidade eletrônica n_0 e, conseqüentemente, as propriedades do sistema no estado fundamental (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A equação fundamental de DFT é a equação de Kohn-Sham, que separa o problema em elétrons fictícios (não-interagentes) chamados de elétrons de Kohn-Sham, que se movem em um potencial efetivo $V_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\mathbf{r})$$

Equação G. 9.

onde ψ_i^{KS} e ϵ_i^{KS} são os orbitais e energias dos elétrons de Kohn-Sham, respectivamente (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$ na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é a soma de três termos principais: o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, o potencial de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ e o potencial de correlação e troca $V_{XC}(\mathbf{r})$. O potencial efetivo é dado por:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Equação G. 10.

onde $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo aplicado ao sistema, e $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ é o funcional de troca e correlação, que encapsula os efeitos de troca e correlação eletrônica (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

O **potencial externo** descreve a interação dos elétrons com o potencial externo, como o potencial de um núcleo atômico ou o potencial de um campo elétrico externo. Em um sistema periódico, como um cristal, este potencial é periódico. O **potencial de Hartree**, descreve a interação eletrostática entre os elétrons, ou seja, a repulsão elétron-elétron média. É dado pela integral da densidade eletrônica $n(\mathbf{r}')$ sobre todas as posições $\mathbf{r}'$ no sistema. O **potencial de correlação e troca** encapsula os efeitos de troca e correlação eletrônica, que são fenômenos quânticos fundamentais. É um funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, mas não possui uma forma analítica exata e deve ser aproximado em métodos práticos de DFT (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

A energia total do sistema pode então ser escrita como:

$$E_{DFT}[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})]$$

Equação G. 11.

onde $T_S[n(\mathbf{r})]$ é a energia cinética dos elétrons de Kohn-Sham. O funcional de troca e correlação $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ um dos aspectos mais desafiadores da DFT, pois não há forma analítica exata para $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, portanto, deve ser aproximado. Existem muitas aproximações funcionais de troca e correlação disponíveis, cada uma com seus próprios pontos fortes e fracos, dependendo do tipo de sistema sendo estudado (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

Apesar de suas simplificações e aproximações, a DFT é amplamente utilizada na modelagem de sistemas complexos, como moléculas, sólidos e superfícies, e tem sido fundamental para o desenvolvimento de materiais e tecnologias em diversas áreas, como química, física, ciência dos materiais e biologia computacional. O DFT é uma ferramenta poderosa para calcular propriedades eletrônicas de sistemas materiais, e tem sido amplamente utilizada na química, física e ciência dos materiais (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003; PARR; YANG, 1989).

APÊNDICE H: A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory*) (TD-DFT) é uma extensão da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*) (DFT) que permite estudar propriedades eletrônicas de sistemas em interação com campos elétricos oscilantes, como a interação de moléculas com luz. Essa teoria é amplamente utilizada para calcular espectros de absorção e emissão de moléculas, bem como para investigar processos de transferência de carga e *excitons* em sistemas moleculares e materiais (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

A equação fundamental do TD-DFT é a equação de Kohn-Sham dependente do tempo, que descreve a evolução temporal das funções de onda dos elétrons em um campo elétrico externo. Esta equação é dada por:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

Equação G. 12.

onde $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ são as funções de onda dos elétrons no tempo t , $v_{ef}(\mathbf{r}, t)$ é o potencial efetivo que inclui o potencial externo e o potencial de Hartree no tempo t , e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

A densidade eletrônica dependente do tempo $\rho(\mathbf{r}, t)$ é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

Equação G. 13.

onde N é o número total de elétrons.

A energia total do sistema dependente do tempo é dada por:

$$E_{Total}[\rho(\mathbf{r}, t)] = T_S[\rho(\mathbf{r}, t)] + v_{ef}[\rho(\mathbf{r}, t)] + J[\rho(\mathbf{r}, t)] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r}, t)] + E_{Ext}(t)$$

Equação G. 14.

onde $T_S[\rho(\mathbf{r}, t)]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes no tempo t , $v_{ef}[\rho(\mathbf{r}, t)]$ é a energia de interação elétron-núcleo no tempo t , $J[\rho(\mathbf{r}, t)]$ é a energia de Hartree no tempo t , $E_{XC}[\rho(\mathbf{r}, t)]$ é a energia de correlação e troca no tempo t , e $E_{Ext}(t)$ é a energia do campo elétrico externo no tempo t (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

O TD-DFT é uma ferramenta poderosa para estudar propriedades eletrônicas de sistemas em interação com campos elétricos oscilantes, fornecendo insights valiosos sobre uma variedade de fenômenos físicos e químicos (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

Além de descrever a evolução temporal das funções de onda dos elétrons, a TD-DFT também é amplamente utilizada para calcular propriedades ópticas, como espectros de absorção. O método de absorção óptica usando TD-DFT baseia-se na transição de elétrons entre orbitais ocupados (HOMO) e orbitais desocupados (LUMO) induzida pela interação com a luz (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

A intensidade de absorção $I(w)$ em uma frequência w é proporcional à seção de choque de absorção $\sigma(w)$, que por sua vez é calculada como a soma das intensidades de transição entre todos os pares de orbitais ocupados e desocupados. Matematicamente, a seção de choque de absorção pode ser expressa como:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2}{3c} \omega \sum_n \sum_m f_{nm} \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$$

Equação G. 15.

onde c é a velocidade da luz, f_{nm} é o coeficiente de oscilador entre os orbitais n e m , e E_n e E_m são as energias dos orbitais n e m , respectivamente (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

A intensidade de absorção é então obtida a partir da seção de choque de absorção, e é proporcional à área sob o espectro de absorção, fornecendo

informações sobre as transições eletrônicas permitidas em um sistema (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).

O método de absorção óptica usando TD-DFT é amplamente utilizado para prever espectros de absorção de moléculas e materiais, fornecendo informações detalhadas sobre as transições eletrônicas e propriedades ópticas. Esses cálculos são frequentemente usados em áreas como química computacional, física de materiais e fotoquímica, permitindo a interpretação de experimentos espectroscópicos e o projeto de novos materiais com propriedades ópticas específicas (MARQUES; GROSS, 2004; RUNGE; GROSS, 1984).