



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Itapeva

MARCOS GEOVANNI DE SOUZA PINHEIRO

**CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA APLICADOS AO
ESTUDO DE SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM POLÍMEROS:
Derivados de Politiofeno**

Itapeva - SP
2018

MARCOS GEOVANNI DE SOUZA PINHEIRO

**CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA APLICADOS AO
ESTUDO DE SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM POLÍMEROS:
Derivados de Politiofeno**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Itapeva, como requisito para a conclusão do curso de Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

Itapeva - SP
2018

P654c

Pinheiro, Marcos Geovanni de Souza

Cálculos de estrutura eletrônica aplicados ao estudo de sensores químicos baseados em polímeros : derivados de politiofeno / Marcos Geovanni de Souza Pinheiro. -- Itapeva, 2018

93 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Produção) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Câmpus Experimental de Itapeva, Itapeva

Orientador: Augusto Batagin Neto

1. Sensores químicos. 2. Politiofenos. 3. Adsorção de gases. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Câmpus Experimental de Itapeva. Dados fornecidos pelo autor(a).

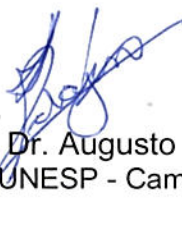
Essa ficha não pode ser modificada.

MARCOS GEOVANNI DE SOUZA PINHEIRO

**CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA APLICADOS AO
ESTUDO DE SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM POLÍMEROS:
DERIVADOS DE POLITIOFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Produção, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

BANCA EXAMINADORA



Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.



2º Examinador: Prof. Dr. Mickel Abreu de Ponte
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.



3º Examinador: Prof. Dr. Higor Rogério Favarim
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

Itapeva, 28 de novembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus por tudo o que já aconteceu na minha vida, a minha família pelo apoio por todos esses anos de graduação, mesmo estando longe de casa. Agradeço também ao meu orientador Augusto Batagin Neto pelo suporte dado durante toda a graduação, aos meus amigos e à Unesp/Campus de Itapeva.

RESUMO

Materiais poliméricos orgânicos têm se mostrado materiais promissores na confecção de sensores químicos, principalmente devido a sua alta versatilidade de síntese e baixo custo relativo. Neste contexto, derivados de politiofeno tem alcançado grande destaque. Visando melhor compreender as características sensoriais destes materiais e propor possíveis derivados com propriedades melhoradas, no presente trabalho são empregados cálculos de estrutura eletrônica para avaliar características de reatividade e processos de adsorção de diferentes compostos gasosos sobre a superfície de derivados poliméricos modificados de politiofeno. Dados de reatividade local foram avaliados por meio de Índices de Fukui Condensados aos Átomos (IFCA) obtidos por meio de duas distintas abordagens, as quais foram comparadas para um dado derivado. A partir destes resultados estudos de adsorção foram realizados em duas etapas. A influência das espécies químicas foi avaliada e discutida a partir de características estruturais, disposição de níveis de energia, alterações observadas nos espectros de absorção óptica teóricos e energias de ligação dos sistemas. Os resultados obtidos indicam o derivado P3HT-Cl como o derivado mais promissor para a aplicação em sensores químicos. Em adição, os resultados também indicam que a presença de grupos laterais de maior reatividade na cadeia polimérica pode direcionar e intensificar a interação dos polímeros com os analitos, ao mesmo tempo em que permitem evitar a sua degradação química.

Palavras-chave: sensores químicos, politiofeno, derivados de P3HT, adsorção de gases.

ABSTRACT

Polymeric materials are promising candidates for the manufacture of chemical sensors mainly due to their high versatility of synthesis and low relative cost. In this context, polythiophene derivatives have been considered quite interesting materials. In order to better understand the sensory properties of these materials and propose derivatives with improved features, in the present work electronic structure calculations were carried out to evaluate local reactivities and adsorption processes of gaseous molecules on the structure of polythiophene modified derivatives. The reactivity data were evaluated via Condensed-to-atoms Fukui Indexes by two distinct approaches. From these results, adsorption studies were conducted in two steps. The influence of the chemical species was evaluated and discussed in terms of structural features, energy levels distributions, changes on the optical absorptions, and binding energies. The obtained results indicate the derivative P3HT-Cl as the most promising material for application in the active layer of chemical sensors. In addition, the results also indicate that the presence of reactive side groups can guide and intensify the interaction of the polymers with analytes and avoid their chemical degradation.

Keywords: chemical sensors, polythiophene, P3HT derivatives, adsorption of gases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura básica do: a) Politiofeno; b) P3HT	17
Figura 2 - Estrutura otimizada livremente: a) vista frontal e b) vista lateral; estrutura otimizada com a cadeia principal bloqueada numa conformação planar: c) vista frontal e d) vista lateral	19
Figura 3 - Configuração inicial das cadeias de P3HT-Cl adsorvidas com diferentes quantidades de moléculas de H ₂ (sistema P3HT-Cl/H ₂): a) densidade 1 (d ₁) e b) densidade 2 (d ₂)	22
Figura 4 - Configuração inicial das cadeias de P3HT-CH ₃ adsorvidas com diferentes analitos numa mesma densidade (d ₂): a)-b) NO ₂ (sistema P3HT-CH ₃ /NO ₂), vista lateral e superior e c)-d) O ₂ (sistema P3HT-CH ₃ /O ₂), vista lateral e superior	23
Figura 5 - Configuração inicial das cadeias de P3HT-OH adsorvidas com espécies N ₂ H ₄ em diferentes orientações numa mesma densidade (d ₁): a)-b) orientação 1 (o ₁), vista lateral e superior e c)-d) orientação 2 (o ₂), vista lateral e superior	23
Figura 6 - Configuração inicial das cadeias de PT adsorvidas com diferentes espécies: a) PT/H ₂ O e b) PT/H ₂ S	24
Figura 7 - Configuração inicial das cadeias de P3HT adsorvidas com diferentes espécies: a) P3HT/H ₂ e b) P3HT/O ₂	25
Figura 8 - Configuração inicial das cadeias de P3HT-Br adsorvidas com diferentes espécies: a) P3HT-Br/H ₂ e b) P3HT-Br/O ₂	26
Figura 9 - Ilustração dos componentes considerados na Eq. 24	27
Figura 10 - IFCA obtidos para o politiofeno e P3HT	29
Figura 11 - IFCA obtidos para os derivados P3HT-R, com R=CH ₃ , R=-CH ₂ -CH ₃ , R=-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , R=-C ₆ H ₅	30
Figura 12 - IFCA obtidos para os derivados P3HT-R, com R=SH, R=OH, R=PH ₂ , R=NH ₂ , R=-C≡N	31
Figura 13 - IFCA obtidos para os derivados P3HT-R, com R=Cl, R=Br, R=F, R=I	32
Figura 14 - Ilustração das componentes polares e de ressonância dos parâmetros de Hammett	34

Figura 15 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-Cl: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	36
Figura 16 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-Br: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	36
Figura 17 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-F: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	37
Figura 18 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CH ₃ : a) f^- , b) f^+ e c) f^0	37
Figura 19 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CH ₂ CH ₃ : a) f^- , b) f^+ e c) f^0	38
Figura 20 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CH ₂ CH ₂ CH ₃ : a) f^- , b) f^+ e c) f^0	39
Figura 21 - IFCA obtidos via MPA para o derivado P3HT-I: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	39
Figura 22 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-SH: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	40
Figura 23 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-OH: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	41
Figura 24 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-PH ₂ : a) f^- , b) f^+ e c) f^0	41
Figura 25 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-NH ₂ : a) f^- , b) f^+ e c) f^0	42
Figura 26 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CN: a) f^- , b) f^+ e c) f^0	43
Figura 27 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-C ₆ H ₅ : a) f^- , b) f^+ e c) f^0	44
Figura 28 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-Cl/H ₂ (d ₁), b) P3HT-Cl/O ₂ (d ₂), c) P3HT-Cl/NO ₂ (d ₁), d) P3HT-Cl/N ₂ H ₄ (d ₁) e e) P3HT-Cl/N ₂ H ₄ (d ₂) ..	47
Figura 29 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-CH ₃ /H ₂ (d ₁), b) P3HT-CH ₃ /O ₂ (d ₂), c) P3HT-CH ₃ /NO ₂ (o ₁ ,d ₂), d) P3HT-CH ₃ /NO ₂ (o ₃ ,d ₂) e e) P3HT-CH ₃ /N ₂ H ₄ (d ₂) ..	48

Figura 30 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-OH/H ₂ (d ₂), b) P3HT-OH/O ₂ (d ₂), c) P3HT-OH/NO ₂ (o ₁ ,d ₁), d) P3HT-OH/NO ₂ (o ₂ ,d ₁), e) P3HT-OH/NO ₂ (o ₃ ,d ₂) e f) P3HT-OH/N ₂ H ₄ (d ₂)	49
Figura 31 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-Cl após a adsorção de diferentes espécies químicas: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	51
Figura 32 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-CH ₃ após a adsorção de diferentes espécies químicas: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	52
Figura 33 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-OH após a adsorção de diferentes espécies químicas: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	52
Figura 34 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-Cl após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes densidades (d ₁ <d ₂): a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	53
Figura 35 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-CH ₃ após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes densidades (d ₁ <d ₂): a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	54
Figura 36 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-OH após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes densidades (d ₁ <d ₂): a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	54
Figura 37 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-Cl após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes orientações iniciais: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	55
Figura 38 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-CH ₃ após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes orientações iniciais: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	56
Figura 39 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-OH após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes orientações iniciais: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.....	56
Figura 40 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-Cl e P3HT-Cl/H ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	58

Figura 41 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-Cl e P3HT-Cl/NO ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	58
Figura 42 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-Cl e P3HT-Cl/N ₂ H ₄ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	59
Figura 43 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH ₃ e P3HT-CH ₃ /H ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	60
Figura 44 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH ₃ e P3HT-CH ₃ /O ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	60
Figura 45 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH ₃ e P3HT-CH ₃ /NO ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	60
Figura 46 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH ₃ e P3HT-CH ₃ /N ₂ H ₄ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	61
Figura 47 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/H ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	62
Figura 48 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/O ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	63
Figura 49 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/NO ₂ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	63
Figura 50 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/N ₂ H ₄ : a) espectros normalizados e b) sem normalização	63
Figura 51 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) PT, b) PT/H ₂ , c) PT/H ₂ O, d) PT/H ₂ S e e) PT/O ₂	68
Figura 52 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT, b) P3HT/H ₂ , c) P3HT/H ₂ O, d) P3HT/H ₂ S e e) P3HT/O ₂	69
Figura 53 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-Cl, b) P3HT-Cl/H ₂ O e c) P3HT-Cl/H ₂ S	70
Figura 54 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-CH ₃ , b) P3HT-CH ₃ /H ₂ O e c) P3HT-CH ₃ /H ₂ S	71
Figura 55 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-Br, b) P3HT-Br/H ₂ e c) P3HT-Br/O ₂	72
Figura 56 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-SH, b) P3HT-SH/H ₂ e c) P3HT-SH/O ₂	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substituintes presentes sobre a posição R da Figura 1	18
Tabela 2 - Sumário das otimizações realizadas para sistemas adsorvidos baseados no derivado P3HT-Cl.....	45
Tabela 3 - Sumário das otimizações realizadas para sistemas adsorvidos baseados no derivado P3HT-CH ₃	46
Tabela 4 - Sumário das otimizações realizadas para sistemas adsorvidos baseados no derivado P3HT-OH.....	46
Tabela 5 - Energias médias de ligação associadas aos sistemas analisados	75
Tabela 6 - Posição do pico principal do espectro de absorção dos diferentes sistemas avaliados	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	16
3 MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1 MATERIAL	17
3.2 METODOLOGIA	18
3.2.1 Confecção e otimização de estruturas	18
3.2.2 Cálculo de índices de reatividade	19
3.2.3 Confecção e otimização de geometria de sistemas contendo espécies adsorvidas	21
3.2.4 Estudos complementares: segunda etapa	24
3.2.5 Análise da influência dos analitos na estrutura eletrônica dos polímeros	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 CÁLCULOS DE IFCA VIA MPA	29
4.2 CÁLCULO DE IFCA VIA HPA (COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS OBTIDOS VIA MPA)	35
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: PRIMEIRA ETAPA	45
4.3.1 Otimização das estruturas adsorvidas	45
4.3.2 Alterações da estrutura eletrônica induzida pela adsorção de espécies químicas sobre os derivados	50
4.3.2.1 Influência das diferentes espécies nos níveis de energia dos sistemas	50
4.3.2.2 Influência da densidade de espécies nos níveis de energia dos sistemas	53
4.3.2.3 Influência da orientação inicial das espécies nos níveis de energia dos sistemas otimizados	55
4.3.2.4 Influência da adsorção de espécies químicas nos espectros de absorção óptica dos derivados	57
4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: SEGUNDA ETAPA	67
4.4.1 Otimizações das estruturas adsorvidas	68
4.4.2 Influência das espécies químicas sobre os derivados	74
4.4.2.1 Energias de ligação	74

4.4.2.2 Influência da adsorção de espécies químicas nos espectros de absorção óptica dos derivados	77
5 CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	85
ANEXO	89

1 INTRODUÇÃO

Cerca de 99,98% do ar seco terrestre é composto por 78% de gás nitrogênio, 21% de oxigênio e 0,98% de argônio. Entretanto, apesar de existirem em grande concentração na atmosfera, estes gases em geral não apresentam grande influência nos fenômenos climáticos. De fato, a relevância de gases e aerossóis em tais fenômenos não está relacionada diretamente à abundância relativa destes. Há exemplos típicos de compostos gasosos que apresentam baixa concentração natural na atmosfera, mas que desempenham papéis fundamentais nos fenômenos meteorológicos, tais como, dióxido de carbono (CO_2), o vapor de água (H_2O) e o ozônio (O_3), sendo estes os principais responsáveis pelo efeito estufa natural e absorção de radiações (OLIVEIRA, 2005). De fato, diversos outros compostos gasosos normalmente encontrados em baixas concentrações podem interferir consideravelmente em fenômenos atmosféricos e processos produtivos industriais. Por exemplo, reações fotoinduzidas envolvendo os gases NO_x e compostos voláteis de carbono são geralmente responsáveis pela formação de ozônio na Troposfera, onde é considerado um grave poluente. Compostos SO_2 e NO_x , por sua vez, são tipicamente associados à fenômenos de chuva ácida. Particulados finos, oriundos de processos de queima ou reações fotoinduzidas, podem interferir de forma apreciável na umidade e espalhamento da luz na atmosfera, além de estarem associados à origem de sérios problemas respiratórios em seres vivos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Dentro deste contexto, o monitoramento da concentração destes componentes gasosos (bem como outros) na atmosfera é de suma importância em atividades de análise e controle presentes em diversos ramos da economia (LIU et al., 2012); sendo comumente realizado através do uso de sensores químicos.

De modo geral, sensores químicos são dispositivos que permitem a determinação, identificação e quantificação de espécies químicas presentes em fase líquida ou gasosa de uma determinada amostra. Tais dispositivos são comumente constituídos por uma camada quimicamente seletiva, cuja função é interagir com um determinado composto, a fim de permitir a sua identificação. A camada ativa de sensores químicos, por sua vez, pode ser baseada em distintos materiais,

apresentando variados métodos de detecção, sensibilidades e mecanismos de resposta (LIU et al., 2012; CHENLU; SENS, 2005; BATZILL, 2006).

Em geral a detecção de analitos está associada à adsorção destes à superfície dos sensores, sendo esse processo acompanhado ou não de transferência de carga elétrica ou reações químicas. A interação destas espécies com o material do qual o sensor é constituído geralmente resulta na alteração de alguma propriedade mensurável do sistema, o que possibilita, por meio de uma calibração adequada, a detecção e quantificação do material adsorvido.

Dentre os possíveis materiais atualmente empregados na confecção de sensores químicos, polímeros orgânicos e outros compostos baseados em carbono mostram-se bastante promissores, devido ao baixo custo e versatilidade (ZAIKOV, 2009; YOON, 2013; BAI; SHI, 2007; ZENG et al., 2007; CONTS-DE-JESÚS; LI; R., 2013; SCHEDIN et al., 2007; YUAN; SHI, 2013; WANG; YEOW, 2009). Em especial, materiais poliméricos, além de apresentarem interessantes propriedades optoeletrônicas e estruturais, as quais permitem o seu uso em diferentes aplicações tecnológicas, contam com uma grande versatilidade de síntese, que possibilita a obtenção de derivados com propriedades diferenciadas de forma relativamente fácil (BAI; SHI, 2007). Tal característica é de grande relevância no que tange à fabricação de sensores químicos de alta seletividade, uma vez que um grande número de substituições e funcionalizações pode ser testado a fim de ajustar a interação destes materiais com moléculas a serem adsorvidas. Além disso, estudos recentes sugerem que o emprego de polímeros nanoestruturados pode levar a respostas diferenciadas na detecção de gases, aumentando ainda mais a sensibilidade destes materiais (YOON, 2013).

Apesar de toda a caracterização dos polímeros como componentes de camadas ativa de sensores químicos, o mecanismo de interação das espécies a serem detectadas com estes materiais é, em geral, complexo e de difícil descrição. Neste contexto, a fim de melhorar a compreensão das interações, estudos teóricos são de grande valia, uma vez que permitem não somente acessar detalhes acerca do processo de adsorção, como também avaliar o efeito promovido pela espécie adsorvida na resposta do sistema. Com base nestas informações, pode-se frequentemente direcionar o estudo experimental de novos materiais e propor

estruturas/funcionalizações capazes de melhorar a eficiência dos dispositivos a serem confeccionados.

Neste contexto, cálculos de estrutura eletrônica (CEE) e dinâmica molecular (DM) são ferramentas bastante interessantes (RYAN; SHEVADE; TAYLOR, 2010). Ambas se tratam de metodologias que visam a descrição de sistemas moleculares através de diferentes níveis de aproximação.

De fato, é grande o número de trabalhos teóricos que empregam CEE e DM no estudo e simulação da interação de gases com superfícies de materiais (RYAN; SHEVADE; TAYLOR, 2010). Em especial, a investigação de processos de adsorção de espécies moleculares sobre camadas ativas de sensores é um tema que tem chamado bastante atenção no meio acadêmico (KUMAR et al., 2013; OUBAL et al., 2013; ZHANG et al., 2009; RASTEGAR et al., 2013). Tais estudos, no entanto, são difíceis de serem realizados em polímeros, principalmente devido à desordem estrutural intrínseca destes materiais.

Apesar do número crescente de trabalhos acerca deste tema, frequentemente tais estudos são realizados considerando-se um número limitado de funcionalizações e não contam com uma análise preliminar de sítios de reatividade sobre as superfícies adsorvedoras. Geralmente as mudanças estruturais sugeridas são restritas à retirada de átomos ou incorporação de dopantes (ou grupos funcionais) nas cadeias, seguidas do estudo de adsorção de espécies químicas específicas. Deste modo os detalhes acerca da seletividade dos sistemas são, em geral, pouco discutidos.

O presente trabalho apresenta como uma primeira etapa o estudo de derivados de politiofeno como materiais a serem empregados na camada ativa de sensores químicos.

A escolha do politiofeno, e, em especial o poli-3-hexil-tiofeno (P3HT) e seus derivados, deve-se ao fato dos seus ótimos resultados como sensores já reportados na literatura (MASSERA et al., 2011; HO; LECLERC, 2009), o que incentiva e encoraja cada vez mais o seu estudo para a confecção de dispositivos.

CEE foram empregados na identificação de regiões mais propensas a interações com diferentes espécies químicas, visando identificar sítios de adsorção. Para tanto, índices de reatividade de Fukui foram utilizados, e diferentes

conformações dos derivados foram consideradas. Posteriormente foram avaliadas as regiões dos derivados de P3HT mais susceptíveis à adsorção de espécies químicas externas e a influência destas nas propriedades destes polímeros.

O presente trabalho se encontra organizado da seguinte forma: na seção 2 são apresentados os objetivos do presente estudo; na seção 3 são apresentados os materiais e a metodologia utilizada para a elaboração do trabalho; na seção 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos acerca dos cálculos de reatividade, estudos de adsorção e análises diversas; na seção 5 são apresentadas as conclusões finais do estudo e expectativas futuras; por fim na seção anexo são apresentados o material de estudo e uma breve revisão/discussão acerca dos métodos empregados no presente trabalho

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo identificar derivados do polímero P3HT que possuam propriedades sensoriais otimizadas e estudar a suas respostas opto-eletrônicas à presença de diferentes espécies químicas. Ademais, busca-se também avaliar detalhes acerca de mecanismos básicos da interação polímero/analitos.

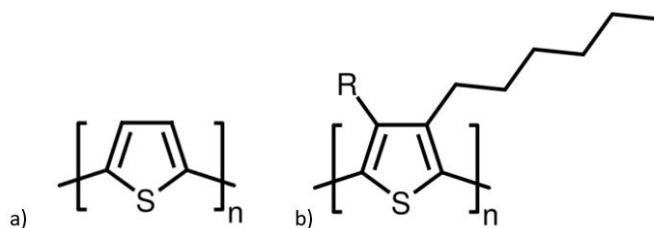
3 MATERIAL E MÉTODOS

A fim de otimizar as informações passadas por este trabalho optou-se por apresentar a teoria por trás dos cálculos e as equações utilizadas intrinsicamente pelos *softwares* empregados, na seção anexo.

3.1 MATERIAL

A Figura 1 apresenta as estruturas básicas do politiofeno (a) e do P3HT (b), considerados no presente trabalho. Estes polímeros apresentam como unidade básica uma estrutura cíclica com quatro carbonos e um átomo de enxofre, denominada tiofeno. A letra R representa o sítio onde diferentes ligantes foram inseridos para a confecção dos derivados P3HT-R, os quais são apresentados na Tabela 1.

Figura 1 - Estrutura básica do: a) Politiofeno; b) P3HT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Optou-se por se estudar derivados de P3HT, ao invés do politiofeno devido ao fato deste polímero apresentar boa solubilidade em solventes orgânicos, o que se deve principalmente às ramificações laterais que apresenta. Tal característica é de grande interesse na confecção de filmes finos poliméricos de alta homogeneidade, utilizados em dispositivos eletrônicos (THOMPSON; FRÉCHET, 2008).

A partir da estrutura básica do P3HT, foram confeccionados 16 diferentes derivados. As substituições foram realizadas de acordo com trabalhos do grupo do Prof. Dr. Francisco C. Lavarda– UNESP/Bauru, sendo baseada nos parâmetros de Hammet destes ligantes (CAREY; SUNDBERG, 2007; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014; OLIVEIRA et al., 2013). A Tabela 1 apresenta a numeração adotada e os substituintes empregados em cada derivado (N=0 representa o politiofeno).

Tabela 1 - Substituintes presentes sobre a posição R da Figura 1.

ID	R	ID	R
0	Politiofeno	8	SH
1	Cl	9	OH
2	Br	10	PH ₂
3	F	11	-NH ₂
4	-CH ₃	12	-C≡N
5	-CH ₂ -CH ₃	13	-C ₆ H ₅
6	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	14	H (P3HT)
7	I		

Fonte: Elaborada pelo autor.

As espécies químicas consideradas nos estudos de adsorção foram: H₂, O₂, NO₂ e N₂H₄, uma vez que tais espécies possuem boa afinidade com polímeros condutores (LANGE; ROZNYATOVSKAYA; MIRSKY, 2008).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Confeção e otimização de estruturas

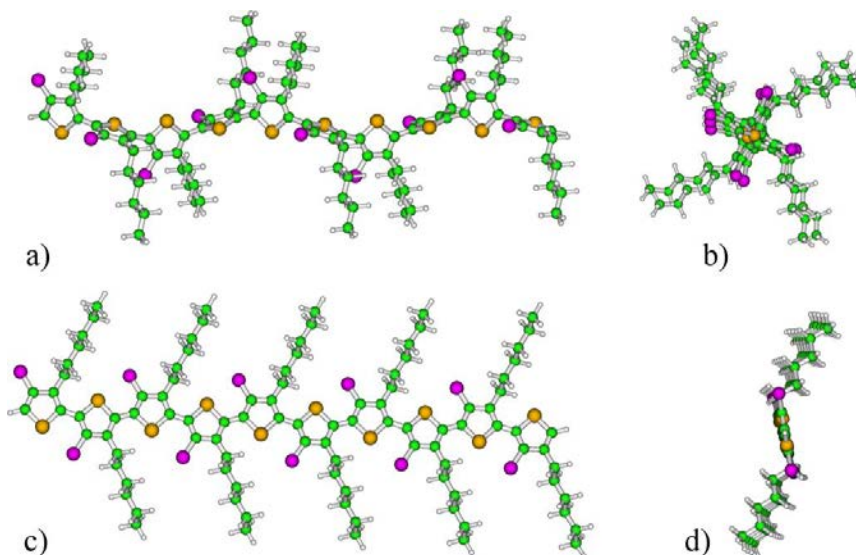
Todos os derivados apresentados na Tabela 1 foram confeccionados com o auxílio do pacote computacional Molden (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000) e posteriormente otimizados numa abordagem HF com aproximação semiempírica PM6 (*Parametric Method 6*) (STEWART, 2007), em vácuo, afim de se obter estruturas de menor energia, ou seja, aquelas mais prováveis de serem encontradas na natureza.

Deste estudo de otimização com todos os parâmetros livres, estruturas torcidas foram obtidas. Após essa etapa, a partir destas estruturas de menor energia foram confeccionados derivados planares para reotimização com diedrais bloqueados. Uma vez que sensores químicos são normalmente utilizados na forma de filmes finos, é esperado que estruturas mais planizadas sejam obtidas após a evaporação dos solventes do substrato, deste modo, buscou-se avaliar as estruturas poliméricas em conformações planares no sentido de mimetizar tal efeito. As

estruturas torcidas (livres) foram armazenadas e serão estudadas numa etapa posterior, para avaliação de possíveis desvios dos resultados relativos à conformação da cadeia principal. A Figura 2 apresenta as estruturas planares e livres obtidas após a otimização para o derivado P3HT-Cl, para ilustração.

Todos os cálculos de otimização foram realizados com o auxílio do pacote computacional MOPAC (STEWART, 1990). O uso de aproximações semiempíricas na otimização de estruturas poliméricas em conjunção com métodos mais acurados para o cálculo de propriedades tem se mostrado uma abordagem interessante em diversos polímeros e por isso foi adotada no presente trabalho.

Figura 2 - Estrutura otimizada livremente: a) vista frontal e b) vista lateral; estrutura otimizada com a cadeia principal bloqueada numa conformação planar: c) vista frontal e d) vista lateral.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Cálculo de índices de reatividade

A fim de identificar prováveis sítios de alta reatividade, Índices de Fukui Condensados aos Átomos (IFCA) foram avaliados numa abordagem DFT para todos os derivados planares otimizados.

De forma geral tais descritores têm apresentado bons resultados no estudo de sítios reativos de moléculas e polímeros, e por sua simplicidade e eficiência mostram-se de grande interesse no presente estudo (LEVINE, 2000).

Os IFCA apresentam uma dependência com o tipo de reação/interação entre espécies químicas a ser analisada, seja com a entrada, retirada ou a não

alteração no número de elétrons do composto de interesse. Considerando, por exemplo, que um sistema M cuja reatividade se deseja estudar contenha N elétrons. Ao receber um elétron tal sistema conterá (N+1) elétrons, passando a ser representado por M⁻; de forma análoga, ao perder um elétron temos a espécie M⁺, com (N-1) elétrons. Neste caso os IFCA são expressos por (BATAGIN-NETO et al., 2013; YANG; MORTIER, 1986):

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

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (2)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad (3)$$

sendo que $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$ representam as populações eletrônicas sobre o átomo k , respectivamente, nas espécies M⁻, M e M⁺. Os índices f^+ , f^- e f^0 são usados para a análise de reações que envolvem, respectivamente, reações do sistema M com agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos ou radicalares.

De forma prática, os IFCA são calculados considerando apenas a estrutura do composto que se deseja estudar, M. As populações eletrônicas de M⁻ e M⁺ são obtidas a partir da inserção e retirada de elétrons, respectivamente, da estrutura de M (a qual foi previamente otimizada) sem permitir o relaxamento adicional da estrutura.

No estudo aqui descrito não estamos interessados em avaliar reações químicas entre a cadeia polimérica e os compostos gasosos, mas sim queremos identificar quais sítios seriam mais propensos a interações eficientes com estes compostos. Assim, dependendo do IFCA calculado e da natureza dominante dos compostos avaliados (eletrofílica, nucleofílica ou radicalar), podemos, através de um estudo simples, indentificar qual região seria mais plausível de ser considerada em estudos posteriores de adsorção.

Os IFCA foram obtidos através de uma abordagem DFT. Para tanto foi empregado o conjunto de funções de base 6-31G (para todos os átomos) e o funcional de troca e correlação B3LYP. Num primeiro momento, populações eletrônicas advindas da análise populacional de Mulliken (MPA) foram empregadas. Todos os cálculos de IFCA desta etapa foram realizados com o auxílio do pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993). Após a obtenção das populações eletrônicas de cada átomo das estruturas neutras catiônicas e aniônicas de cada um dos derivados, estas foram tabeladas, e, com o auxílio das ferramentas do programa Excel, foram

obtidos os IFCA. Tal procedimento foi realizado para cada um dos derivados estudados na conformação planar. Após a obtenção dos índices de reatividade, figuras ilustrativas foram confeccionadas com o auxílio do pacote computacional gOpenMol (LAAKSONEM, 2004).

Na análise da população Hirshfeld (HPA), as cargas atômicas são obtidas dividindo-se a densidade de carga molecular entre os átomos da molécula na proporção de suas respectivas contribuições para a densidade pró-molecular (do sistema não relaxado). Como definido no próprio artigo de Hirshfeld, "como parceiros na corporação dos acionistas, cada átomo tem participação no 'ganho ou perda local' em proporção direta à sua participação no investimento de capital" (HIRSHFELD, 1977). Visando evitar os problemas já detectados na previsão de cargas sobre os átomos de hidrogênio via a HPA (SAHA; ROY; AYERS, 2009), optou-se por considerar as cargas de Hirshfeld somente dos átomos pesados (considerando a influência dos átomos de hidrogênio já somadas a eles) para a obtenção dos IFCA.

Os IFCA calculados via HPA foram também obtidos numa abordagem DFT, com um conjunto de funções de base 6-31G e o funcional de correlação e troca B3LYP. Os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). As geometrias empregadas foram as estruturas otimizadas via abordagem Hartree-Fock/Parametric Method 6 previamente consideradas no estudo dos IFCA via análise populacional de Mulliken (MPA).

3.2.3 Confeção e otimização de geometria de sistemas contendo espécies adsorvidas

Numa segunda etapa do trabalho foram realizados estudos de adsorção sobre os derivados de P3HT, no sentido de identificar e quantificar a interação entre espécies químicas externas e os derivados.

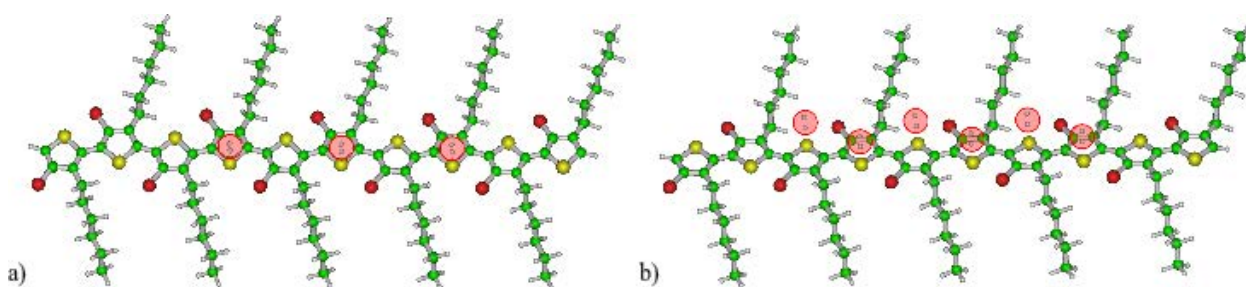
A fim de reduzir o número de estruturas a serem consideradas, foram avaliados apenas os derivados que apresentaram respostas diferenciadas em relação à localização dos sítios de reatividade na análise de IFCA. Neste contexto foram escolhidos os derivados P3HT-Cl, P3HT-CH₃ e P3HT-OH (1, 4 e 9 – vide Tabela 1).

Diferentes orientações entre as cadeias poliméricas e as espécies adsorventes foram empregadas. Também foram considerados diferentes quantidades

de espécies adsorventes em cada derivado a fim de avaliar o efeito da concentração destas na resposta dos materiais. Para a confecção de todos os sistemas utilizou-se o pacote computacional Molden (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000). As espécies foram adsorvidas nas proximidades das regiões que o estudo de IFCA indicaram ser as mais reativas.

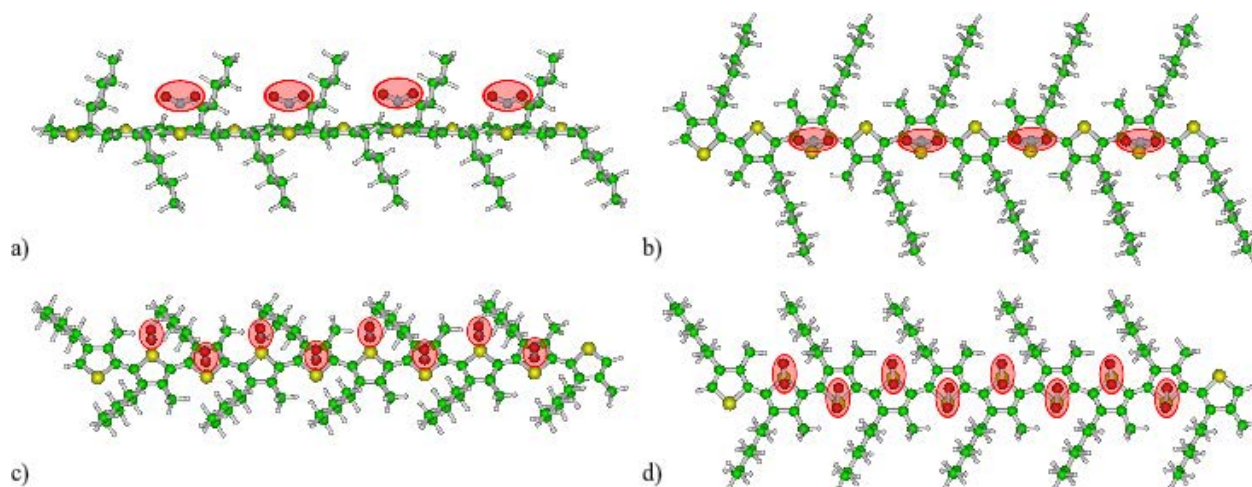
As Figuras 3, 4 e 5 apresentam as disposições iniciais típicas (antes da otimização de geometria) consideradas entre as unidades poliméricas e as espécies adsorventes (evidenciadas pelos círculos vermelhos). Na Figura 3 buscou-se representar a diferença na densidade de espécies adsorvidas de um mesmo analito. Na Figura 4 se encontram representados os sistemas obtidos com a adsorção de diferentes espécies, numa mesma densidade, sobre um mesmo polímero. Por fim a Figura 5 ilustra um sistema com diferentes orientações de um mesmo analito em relação a cadeia polimérica.

Figura 3 - Configuração inicial das cadeias de P3HT-Cl adsorvidas com diferentes quantidades de moléculas de H_2 (sistema P3HT-Cl/ H_2): a) densidade 1 (d_1) e b) densidade 2 (d_2).



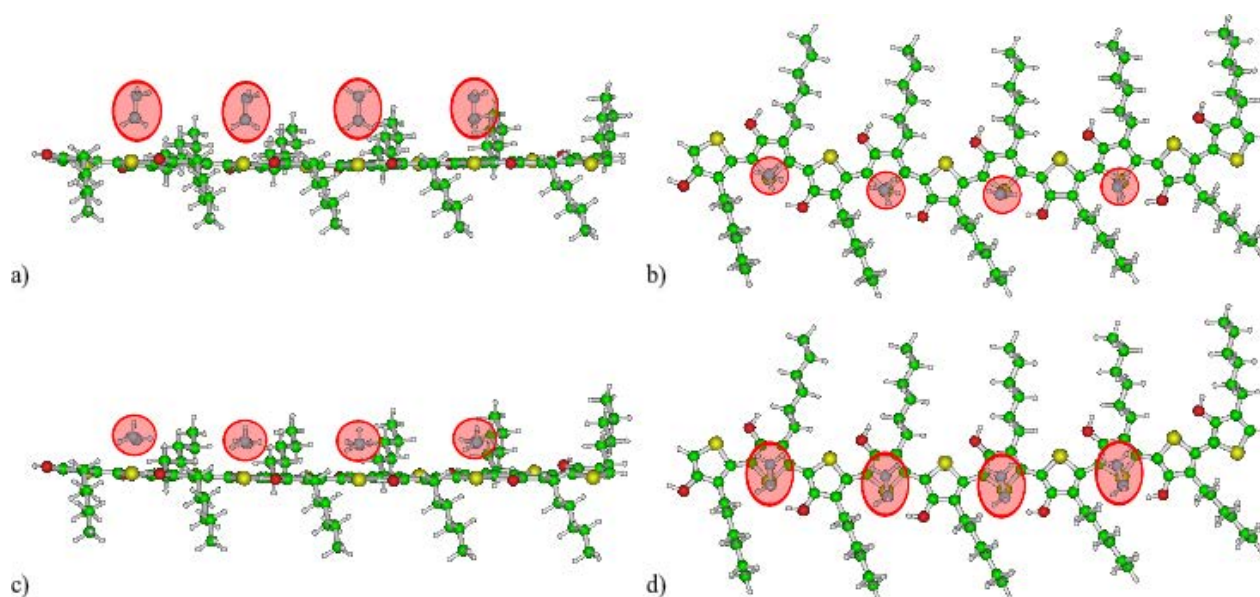
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4 - Configuração inicial da cadeias de P3HT-CH₃ adsorvidas com diferentes analitos numa mesma densidade (d_2): a)-b) NO₂ (sistema P3HT-CH₃/NO₂), vista lateral e superior e c)-d) O₂ (sistema P3HT-CH₃/O₂), vista lateral e superior.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 - Configuração inicial da cadeias de P3HT-OH adsorvidas com espécies N₂H₄ em diferentes orientações numa mesma densidade (d_1): a)-b) orientação 1 (o_1), vista lateral e superior e c)-d) orientação 2 (o_2), vista lateral e superior.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O estudo de adsorção foi realizado considerando apenas as estruturas planares dos polímeros. Para todos os derivados (P3HT-Cl, P3HT-CH₃ e P3HT-OH) e analitos (H₂, O₂, NO₂ e N₂H₄) considerados foram confeccionados sistemas com, no mínimo, duas orientações (o_1 e o_2) e duas densidades distintas (d_1 e d_2).

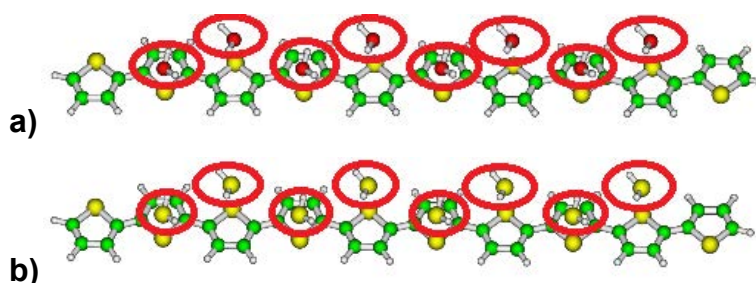
Todos os cálculos de otimização foram realizados numa abordagem Hartree-Fock, com aproximação semiempírica PM6-D3, implementada no pacote computacional MOPAC (STEWART, 1990, 2012). Em tal aproximação emprega-se o método de correção de Grimme para melhor descrever interações à distância (GRIMME, 2004; GRIMME et al., 2010). As otimizações foram realizadas permitindo-se que todos os parâmetros geométricos: distâncias, ângulos e diedrais fossem otimizados.

3.2.4 Estudos complementares: segunda etapa

Após uma primeira análise dos dados, numa segunda etapa dos estudos optou-se pela exclusão do NO_2 e N_2H_4 , uma vez que foi observado que tais compostos interagiam mais eficientemente entre si do que com as estruturas poliméricas. Além disso, visando ampliar as análises, inseriram-se as espécies adsorventes H_2O e H_2S dentre o grupo de analitos avaliados. Estudos de adsorção de tais compostos sobre estruturas oligoméricas de PT foram recentemente reportados por Rad *et al.* (2016), de modo que a inclusão dos mesmos nas análises permitiria que um paralelo de comparação pudesse ser estabelecido. Nesta segunda etapa foi considerada apenas uma orientação e uma densidade relativa de espécies adsorventes.

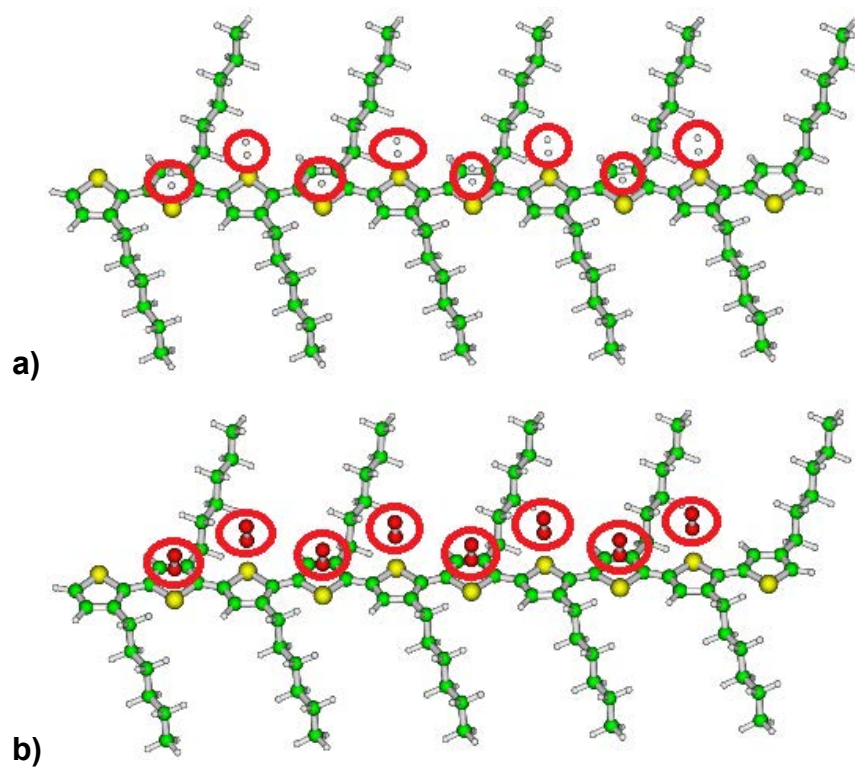
A confecção de todos os sistemas seguiu a mesma abordagem já apresentada. As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as disposições iniciais (antes da otimização de geometria) típicas consideradas entre as unidades poliméricas e as espécies adsorventes (evidenciadas pelos círculos vermelhos).

Figura 6 - Configuração inicial das cadeias de PT adsorvidas com diferentes espécies: a) PT/ H_2O e b) PT/ H_2S .



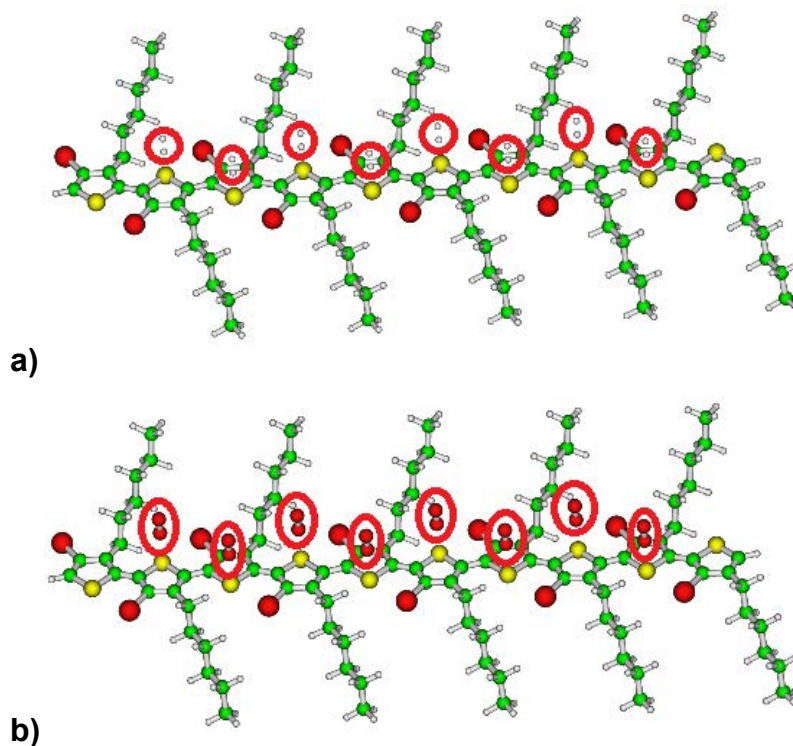
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7 - Configuração inicial das cadeias de P3HT adsorvidas com diferentes espécies: a) P3HT/H₂ e b) P3HT/O₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 - Configuração inicial das cadeias de P3HT-Br adsorvidas com diferentes espécies: a) P3HT-Br/H₂ e b) P3HT-Br/O₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em adição, visando reinterpretar os resultados advindos do estudo inicial, ampliou-se também os estudos de adsorção para os sistemas: PT, P3HT, P3HT-Cl, P3HT-CH₃, P3HT-Br e P3HT-SH considerando-se os analitos H₂, O₂, H₂O e H₂S (todos confeccionados com apenas uma orientação e densidade relativa).

Todos os cálculos de otimização foram realizados numa abordagem HF/PM6-D3, implementada no pacote computacional MOPAC. As otimizações foram realizadas permitindo-se que todos os parâmetros geométricos (distâncias, ângulos e diedrais) fossem otimizados.

3.2.5 Análise da influência dos analitos na estrutura eletrônica dos polímeros

• Análise da energia média de ligação

Após a otimização das estruturas dos sistemas, a fim de avaliar quão forte era a interação entre os analitos e os derivados poliméricos utilizou-se a Equação 4

abaixo para avaliar a “energia de ligação média” de cada molécula de analito com os oligômeros.

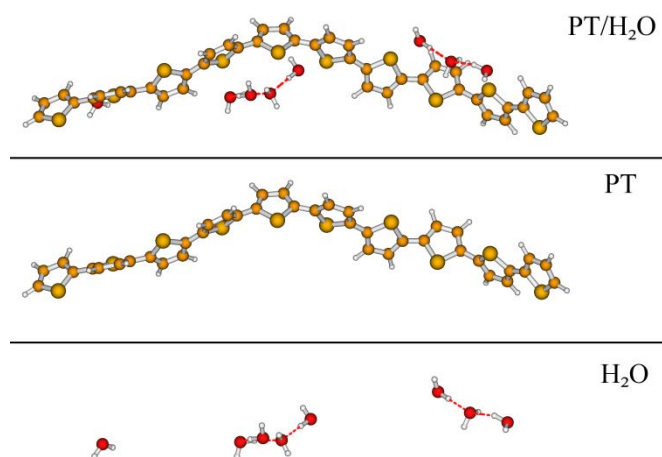
$$E_{\text{lig}} = [E_{\text{P3HT-X/Y}} - (E_{\text{P3HT-X}} + E_Y)] / N \quad (4)$$

onde:

- E_{lig} representa a energia de ligação;
- $E_{\text{P3HT-X/Y}}$ representa a energia total da estrutura otimizada contendo N analitos do tipo Y e o derivado P3HT-X;
- $E_{\text{P3HT-X}}$ representa a energia total da estrutura otimizada do derivado P3HT-X (ou PT) após a adsorção, removendo-se as espécies adsorventes;
- E_Y representa a energia total da configuração otimizada dos analitos do tipo Y, removendo-se os oligômeros;
- N representa o número de moléculas do analito Y presente no sistema adsorvido.

A Figura 9 ilustra para o sistema PT/H₂O as estruturas associadas a cada um dos termos contidos na Eq. 4, os quais são empregados na análise dos valores de E_{lig} .

Figura 9 - Ilustração dos componentes considerados na Eq. 4.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os valores de energia foram estimados através de cálculos *single point* numa abordagem HF/PM6-D3.

- **Análise do espectro de absorção dos sistemas**

A fim de avaliar a influência dos analitos, foram também realizados cálculos teóricos dos espectros de absorção dos sistemas, com ênfase na análise da posição dos picos principais. Para tanto foi empregada uma abordagem HF com aproximação semiempírica ZINDO/S (RIDLEY; ZERNER, 1973) em conjunção com o método Pós-Hartree-Fock (PHF) de Interação de Configurações para primeiras excitações (CIS – *Configuration Interactions for Singles*) (SZABO; OSTLUND, 1996).

O método ZINDO/S é uma reparametrização do método INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e é um método bastante apropriado para o cálculo de espectro de absorção óptica de moléculas orgânicas de médio e grande porte, assim como para moléculas inorgânicas e contendo metais de transição (LEVINE, 1999; LEWARS, 2010).

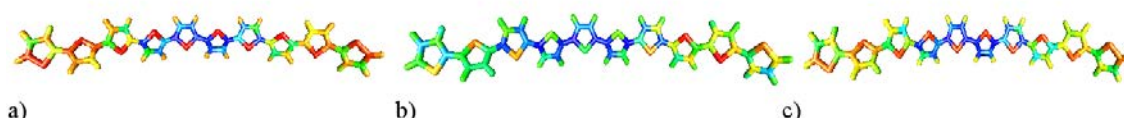
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CÁLCULOS DE IFCA VIA MPA

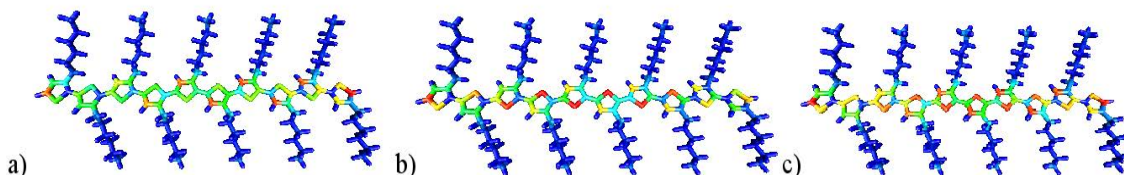
Os resultados obtidos dos IFCA via MPA (IFCA-MPA) são apresentados nas Figuras 10 – 13. As cores, azul e vermelho delimitam, respectivamente, os valores mínimos e máximos dos índices. As demais colorações representam valores intermediários de acordo com a seguinte ordem crescente: azul, verde, amarelo, laranja e vermelho. Regiões próximas do azul são consideradas de pouca reatividade enquanto que regiões próximas do vermelho indicam os sítios mais reativos com relação a agentes externos: a) eletrofílicos (f^-); b) nucleofílicos (f^+); c) radicalares (f^0).

Figura 10 - IFCA obtidos para o politiofeno e P3HT.

Politiofeno (Derivado 0)



R=H (Derivado 14)



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 10 apresenta os sítios de reatividade no politiofeno (PT) e no P3HT. Em geral pode-se observar que o PT é bastante reativo, contudo, como conhecidamente não apresenta uma estrutura favorável para a confecção de filmes finos (devido a sua baixa solubilidade em solventes), optou-se neste trabalho pelo estudo de derivados do P3HT. Além disso, o fato de PT apresentar reatividade dispersa ao longo de toda sua cadeia indica que não há sítios preferenciais de adsorção.

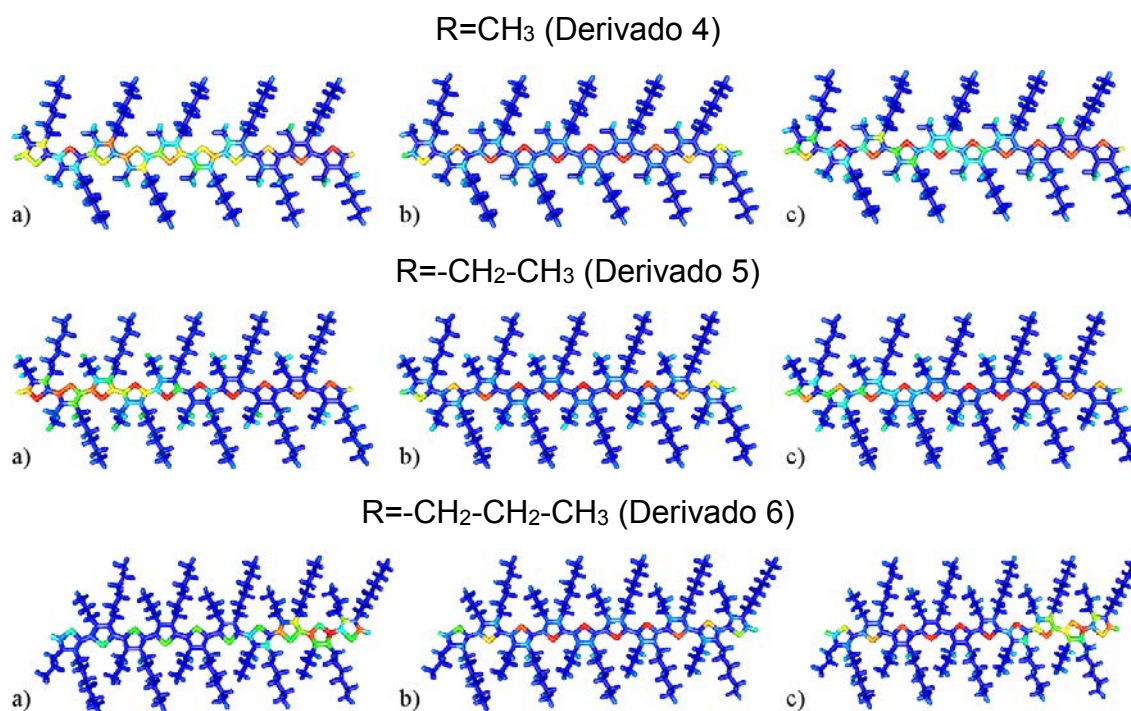
A presença da ramificação hexil na cadeia do politiofeno aumenta a solubilidade deste material, o que é interessante para a obtenção de filmes

homogêneos e de boa qualidade, e, assim para a confecção de sensores. Os dados obtidos sugerem que a adição da ramificação, promove uma diminuição da reatividade em muitas regiões da cadeia. De modo geral, o P3HT apresenta bastante reatividade em sua cadeia principal, em especial sobre o enxofre e sobre o carbono ligado à R (Figura 1b), num primeiro momento parece não ser um resultado muito interessante para o seu uso em sensores, uma vez que as ramificações do polímero poderiam “proteger” a cadeia principal da interação com espécies químicas do meio, dificultando a adsorção.

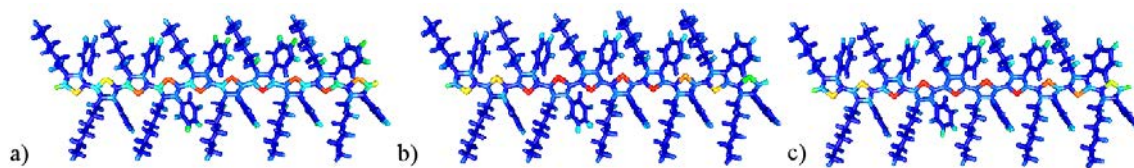
As Figuras 11 – 13 ilustram a influência de diversificados substituintes na reatividade dos derivados P3HT-R.

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos para os derivados 4, 5, 6 e 13, ($R=CH_3$, $R=-CH_2-CH_3$, $R=-CH_2-CH_2-CH_3$, $R=-C_6H_5$). Pode-se observar que os resultados obtidos para estes compostos são, em geral, muito similares entre si. Sendo que a região de maior reatividade para todas as interações se encontra sobre o enxofre, não apresentando uma mudança significativa com relação ao P3HT.

Figura 11 - IFCA obtidos para os derivados P3HT-R, com $R=CH_3$, $R=-CH_2-CH_3$, $R=-CH_2-CH_2-CH_3$, $R=-C_6H_5$.



R=-C₆H₅ (Derivado 13)

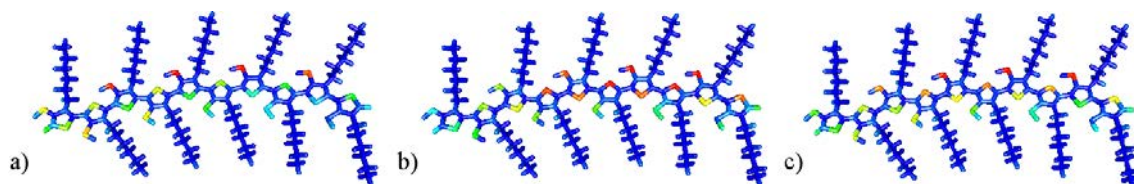


Fonte: Elaborada pelo autor.

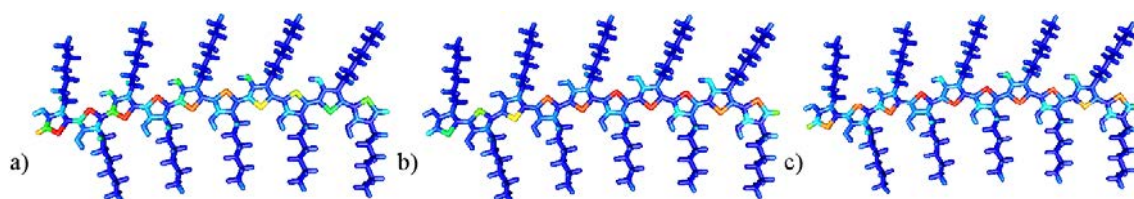
A Figura 12 apresenta os derivados 8, 9, 10, 11 e 12 com seus descritores de reatividade.

Figura 12 - IFCA obtidos para os derivados P3HT-R, com R=SH, R=OH, R=PH₂, R=NH₂, R=-C≡N.

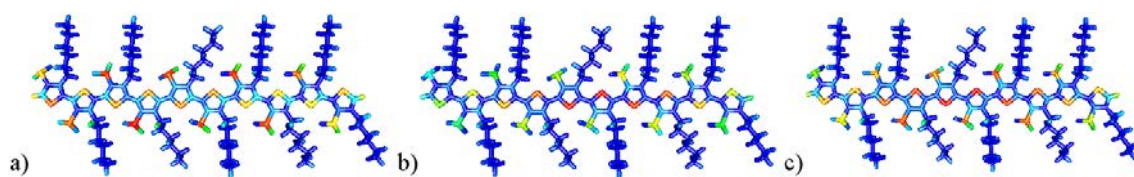
R=SH (Derivado 8)



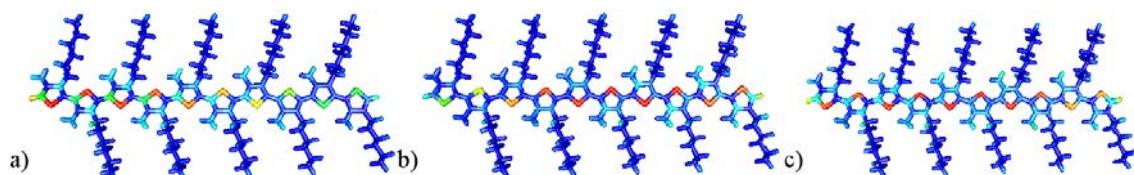
R=OH (Derivado 9)



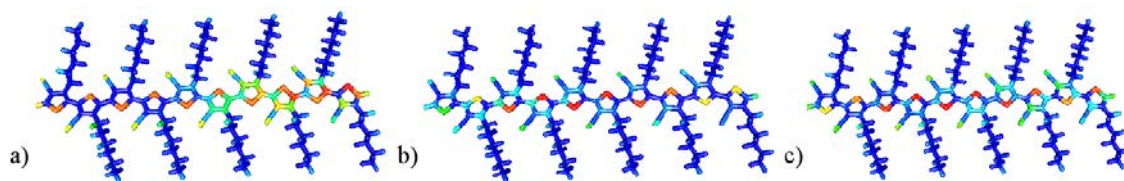
R=PH₂ (Derivado 10)



R=NH₂ (Derivado 11)



R=-C≡N (Derivado 12)



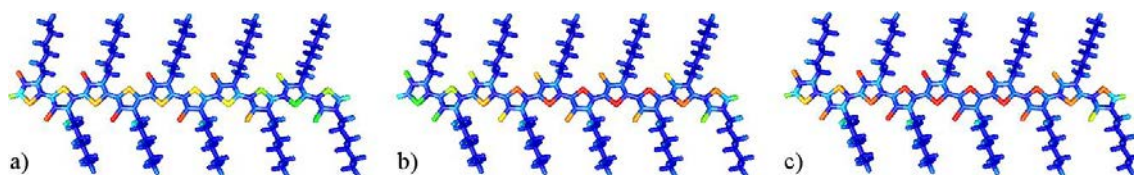
Fonte: Elaborada pelo autor.

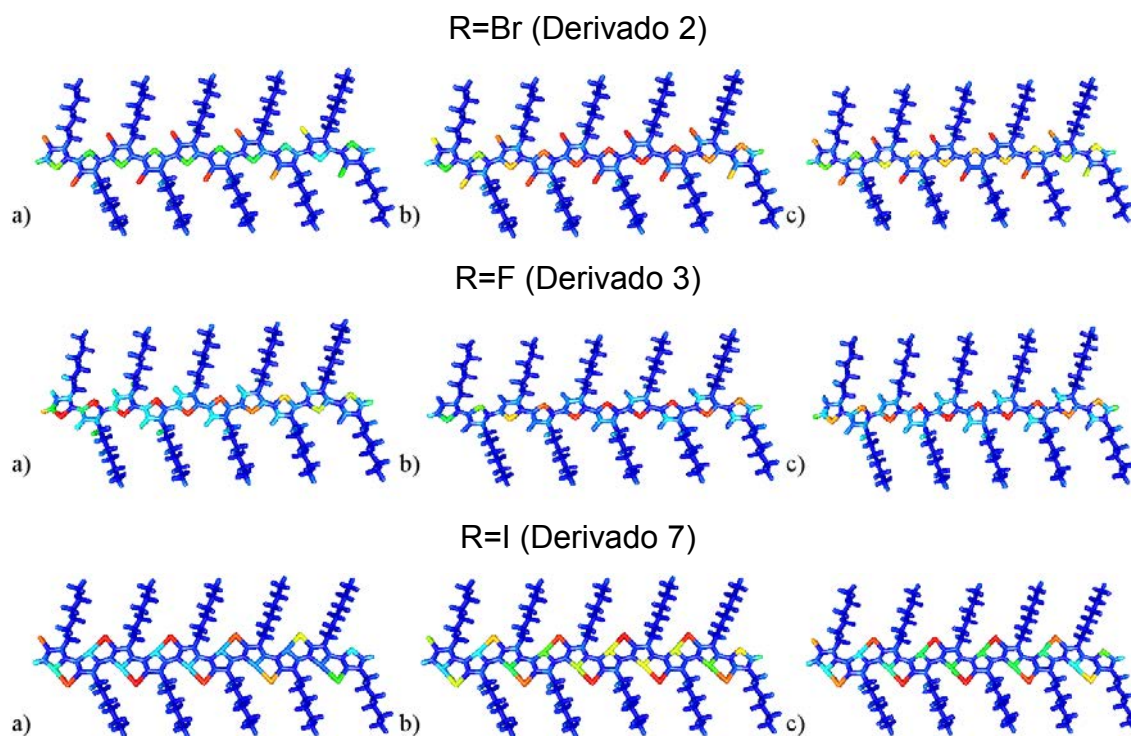
Desta forma geral, pode-se determinar, em comparação aos resultados anteriores, que os ligantes que configuram os derivados apresentados na Figura 11, também não apresentam uma distinção significativa do P3HT, as únicas exceções são o derivado 8 e 12. Para o P3HT-PH₂, o fósforo apresenta uma boa reatividade, principalmente com agentes eletrofílicos e radicalares. De forma análoga, o P3HT-SH apresenta alta reatividade com espécies eletrofílicas, nucleofílicas e radicalares. Ambos resultados são muito interessantes, pois a uma vez que áreas de alta reatividade se encontram nas ramificações, facilitando assim o acesso de espécies químicas e a observação de interações mais efetivas (adsorções).

A Figura 13 apresenta os derivados 1, 2, 3 e 7, respectivamente, com seus índices de reatividade expressos através de escalas de cor. Vale ressaltar que no P3HT-I, observa-se uma aparente ligação entre os átomos S e I, contudo esta conexão de fato não ocorre, mas devido à proximidade dos átomos o programa utilizado para a confecção das imagens (gOpenMol), acaba por representá-la. Em comparação aos dados já apresentados, observa-se que os resultados destes derivados são os mais encorajadores, ao menos no que tange a obtenção de materiais com alta reatividade sobre as cadeias laterais.

Figura 13 - IFCA obtidos para os derivados P3HT-R, com R=Cl, R=Br, R=F, R=I.

R=Cl (Derivado 1)





Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que os resultados obtidos para os derivados 1, 2 e 7, são muito semelhantes entre si. Em todos os casos não só apresentam uma alta reatividade sobre o enxofre da cadeia principal (bastante reduzida para o P3HT-I), como também sobre os ligantes inseridos na posição R. De fato, esse resultado se assemelha muito com os derivados 8 e 12, contudo, dada a coloração mais avermelhada nota-se que os primeiros definem uma região de maior reatividade e ainda mais acessível (dada a ausência dos hidrogênios laterais). Tal resultado sugere que estas estruturas são bastante susceptíveis a interações eficientes com espécies químicas externas.

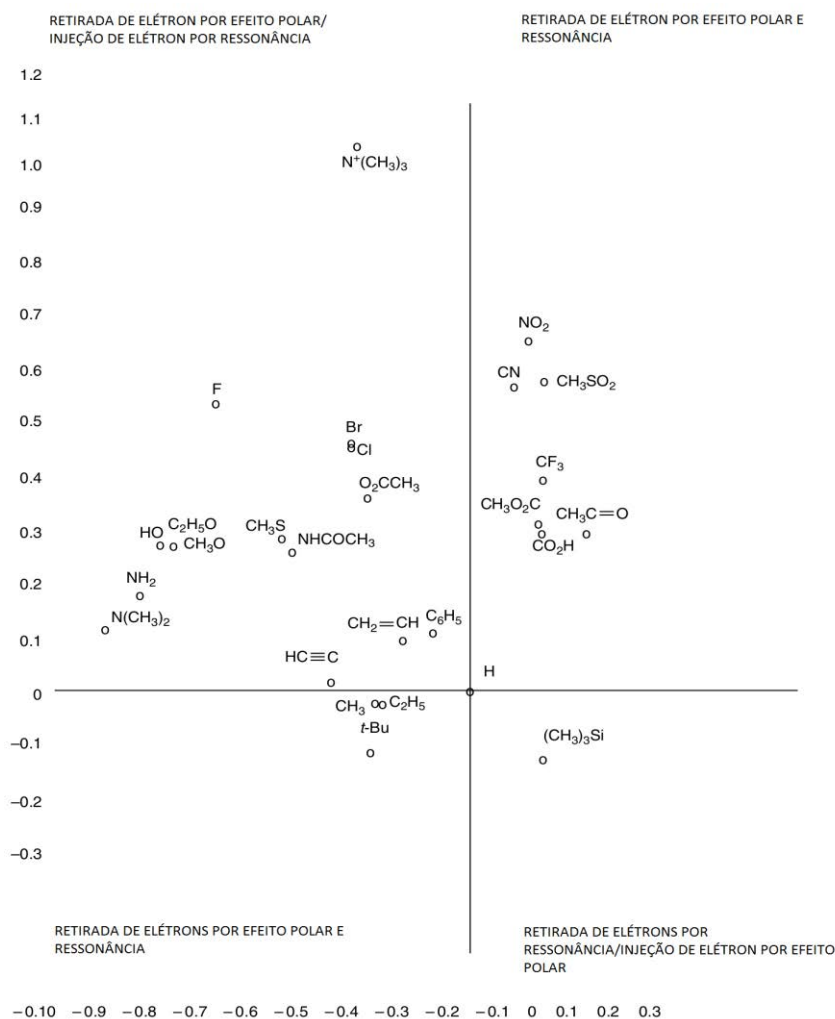
Um caso interessante é observado para o P3HT-F. Apesar do flúor se tratar de um elemento de alta eletronegatividade, assim como o Cl e Br, nota-se que o composto obtido não apresenta o mesmo padrão já descrito para os derivados 1 e 2. Tal fato sugere que a influência do ligante lateral não se deve unicamente à eletronegatividade destes.

Uma possível explicação para estas discrepâncias pode ser obtida pelas constantes de Hammet dos substituintes utilizados, cujas componentes polares e ressonantes são apresentadas na Figura 14 (CAREY; SUNDBERG, 2007). Tais

constantes indicam qual o efeito da inserção de diferentes substituintes anexados a sistemas ressonantes. De forma geral eles representam dois tipos de efeito:

- i) injeção ou retirada de elétrons do sistema por efeito polar;
- ii) injeção ou retirada de elétrons do sistema por ressonância.

Figura 14 - Ilustração das componentes polares e de ressonância dos parâmetros de Hammett.



Fonte: Adaptado de CAREY; SUNDBERG, 2007.

A partir destes resultados pode-se dizer que ligantes que apresentam maior tendência a retirarem elétrons do sistema por efeito polar (e moderada tendência a injetar elétrons por ressonância) tendem a “puxar” as regiões de maior reatividade para si. Neste contexto pode-se também salientar que um efeito similar (porém de menor intensidade) é também observado para $\text{R}=\text{C}\equiv\text{N}$, o que corrobora nossa interpretação.

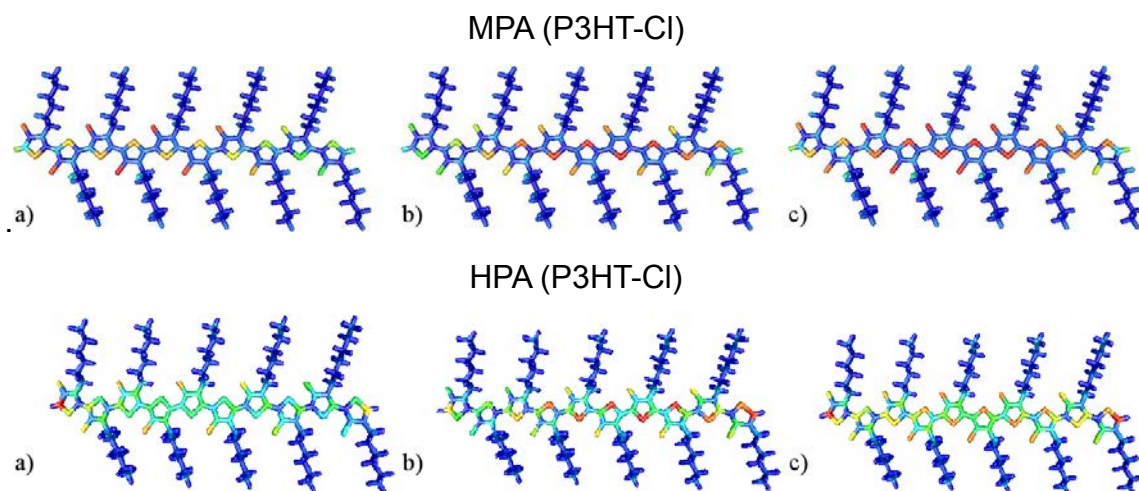
Com base nos resultados obtidos pode-se, num primeiro momento limitar quais derivados seriam mais indicados para a detecção de espécies químicas específicas. Por exemplo, uma interação efetiva do enxofre com espécies oxidantes como o O_2 , NO_2 e SO_2 deve ser observada, tanto no P3HT, como nos derivados P3HT-Cl, P3HT-Br e P3HT-I. Por outro lado, a interação com espécies redutoras (como o H_2 e N_2H_4), a qual é bastante baixa no P3HT, mostra-se provável em todos os três derivados acima elencados. Respostas semelhantes às do P3HT são também esperadas nos derivados 3, 4, 5, 6, 9 e 11 (veja Tabela 1). Por fim, respostas intermediárias (entre o P3HT e P3HT-Cl) são esperadas para os derivados 8, 10 e 12.

4.2 CÁLCULO DE IFCA VIA HPA (COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS OBTIDOS VIA MPA)

Os resultados obtidos na primeira etapa são baseados nos IFCA-MPA (obtidos através de análise populacional de Mulliken). Por meio desta abordagem notou-se que valores negativos dos IFCA (e de baixa amplitude) sendo eventualmente obtidos. De fato, a interpretação de IFCA associados a valores negativos não é trivial, devendo ser realizada com muita cautela, dadas as dificuldades conceituais associadas (ROY; PAL; HIRAO, 1999). Por outro lado, é sabido que os IFCA são sensíveis ao tipo de método empregado na obtenção das cargas atômicas, que o que nos levou a reconsiderar a abordagem de partição. Apesar da análise de população de Mulliken ser um método já bastante consolidado, de fato ele não é o ideal no que se refere à obtenção dos IFCA. Neste contexto, alguns trabalhos têm sugerido que a análise populacional de Hirshfeld seria mais interessante para este fim (DE PROFT et al., 2002), o que nos levou a refazer os cálculos iniciais empregando esta abordagem.

Para fins de comparação, são ilustrados os IFCA obtidos via MPA, seguidos dos resultados obtidos via HPA, como é possível observar da Figura 15 à 27. Para cada um dos derivados é apresentada uma breve análise comparativa dos índices obtidos.

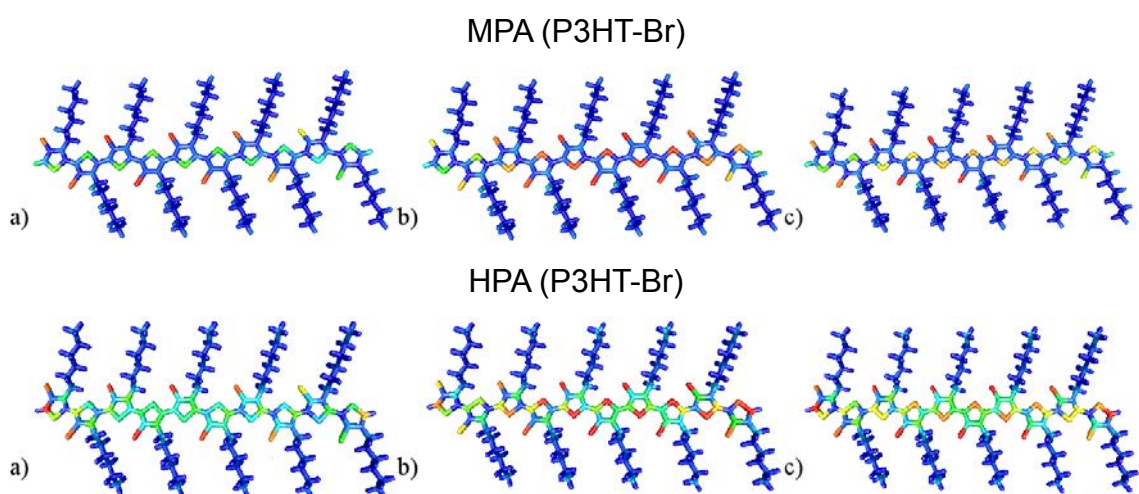
Figura 15 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-Cl: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-Cl: Comparando-se os resultados advindos de ambos os métodos nota-se as seguintes alterações para cada índice: (f^-) deixa de ser concentrada no cloro e enxofre, sendo distribuída por toda a cadeia. Em particular nota-se uma alta concentração em uma das extremidades do derivado; (f^+) nota-se que continua sendo mais intenso sobre o enxofre e cloro, mas também nota-se o aumento da reatividade na cadeia; (f^0) nota-se também a redução da reatividade sobre o enxofre e cloro, seguido de um aumento da reatividade da cadeia.

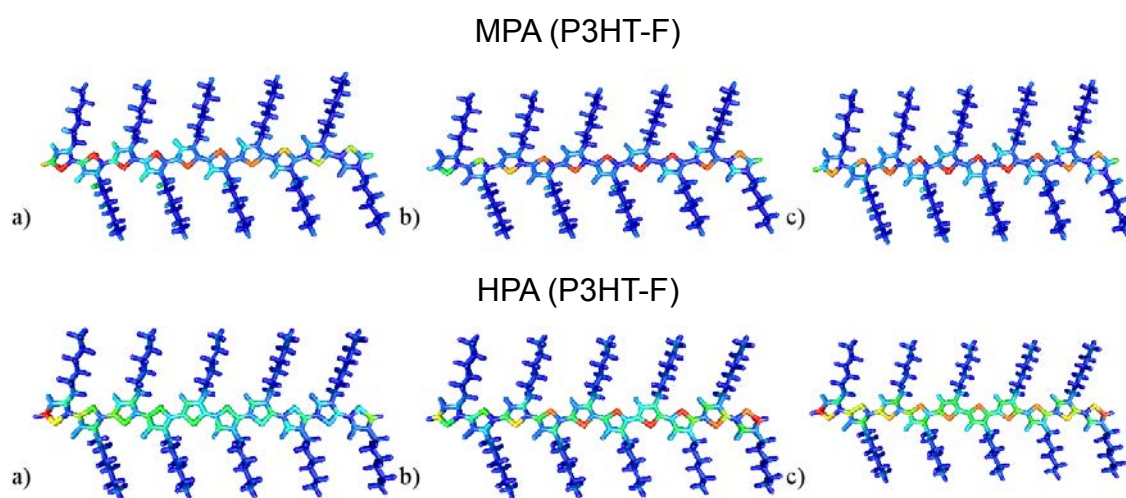
Figura 16 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-Br: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-Br: Pela análise comparativa notam-se as seguintes tendências: (f^-) apresenta uma redução da reatividade do bromo e aumento da reatividade sobre a cadeia principal, especialmente em uma das terminações; (f^+) a reatividade continua elevada sobre o enxofre e bromo, mas também há um aumento na reatividade ao longo da cadeia, novamente nota-se alta reatividade sobre as terminações; (f^0) nota-se um aumento da reatividade sobre a cadeia principal e nas terminações.

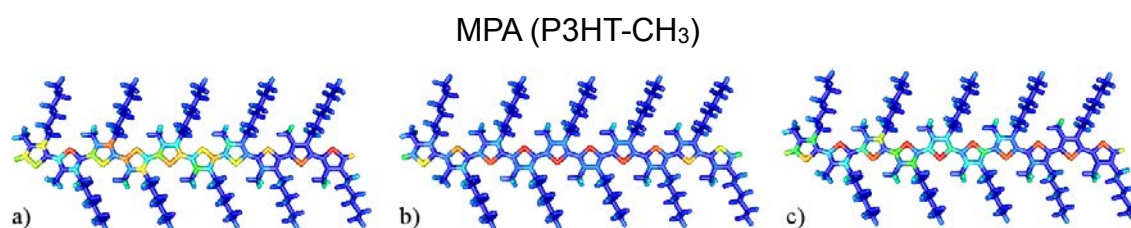
Figura 17 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-F: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .

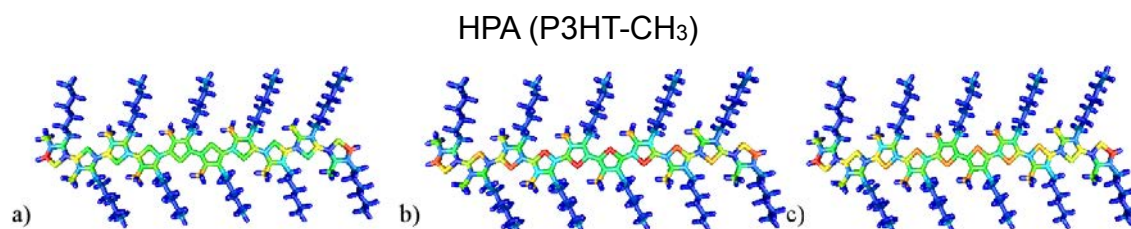


Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-F: Para os IFCA-MPA, as mesmas tendências são observadas para todos os índices: elevada reatividade sobre o enxofre e baixa reatividade no resto da cadeia principal. Ao se empregar o HPA nota-se uma redução na reatividade sobre enxofre e aumento no resto da cadeia. Em particular, nota-se um deslocamento dos sítios mais reativos para as extremidades do derivado.

Figura 18 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CH₃: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .

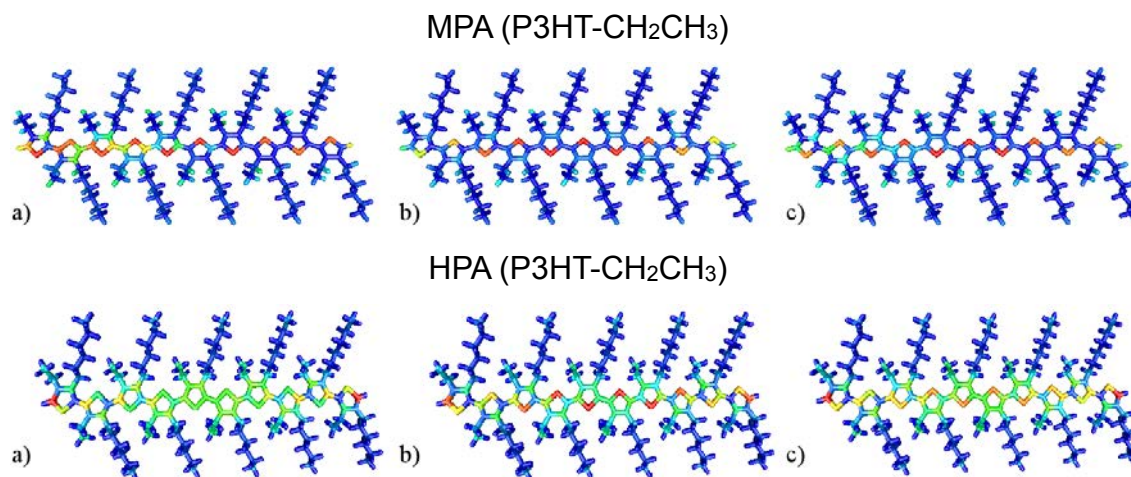




Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-CH₃: Para os IFCA-MPA nota-se as seguintes tendências: (f^-) reatividade dispersa pela cadeia, com maior reatividade sobre o enxofre terminal, e ausente no grupo metil; (f^+) alta reatividade sobre o enxofre; (f^0) elevada reatividade sobre o enxofre. Para os IFCA-HPA nota-se as seguintes alterações: (f^-) redução na reatividade do enxofre aumento da reatividade sobre o grupo metil e definição de maior reatividade sobre os grupos laterais; (f^+) a maior reatividade continua sobre o enxofre, contudo nota-se também um aumento na reatividade ao longo da cadeia, especialmente sobre o grupo metil e terminações; (f^0) mesmo efeito de f^+ .

Figura 19 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CH₂CH₃: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .

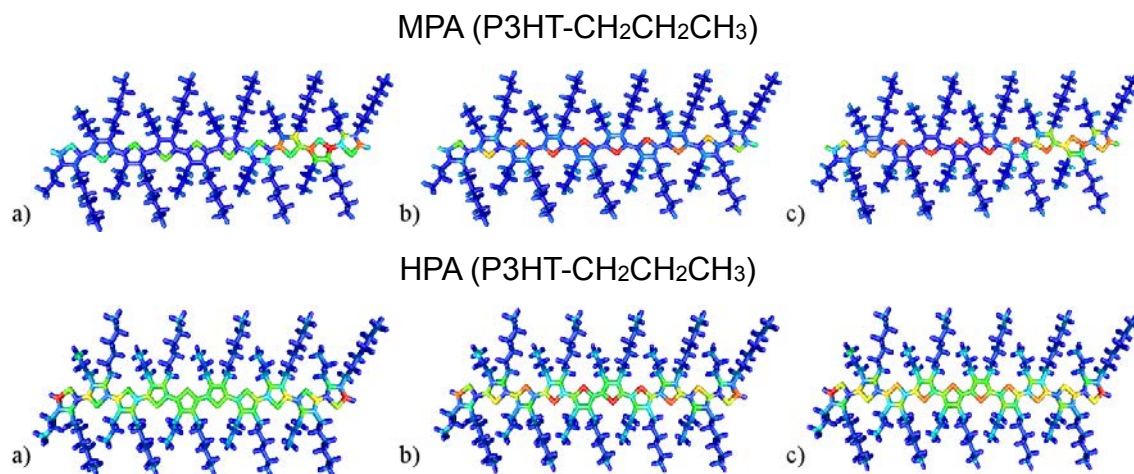


Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-CH₂CH₃: Para os IFCA-MPA nota-se as seguintes tendências: (f^-) alta reatividade sobre o enxofre e baixa reatividade sobre o etil e pouco dispersa pela cadeia; (f^+) alta reatividade (e bastante localizada) sobre o enxofre; (f^0) distribuição similar ao f^+ . Para os IFCA-HPA as seguintes alterações podem ser identificadas (f^-)

redução da reatividade sobre o enxofre, alta dispersão da reatividade sobre a cadeia e localização de sítios reativos nas duas extremidades do oligômero; (f^+) a reatividade continua elevada sobre o enxofre, contudo há uma maior dispersão da reatividade ao longo da cadeia e do grupo etil; (f^0) efeito similar ao observado para o índice f^- .

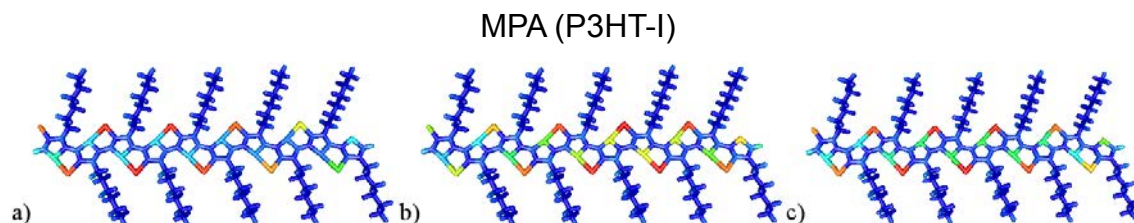
Figura 20 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CH₂CH₂CH₃: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-CH₂CH₂CH₃: Para os IFCA-MPA: (f^-) reatividade localizada na região entre as unidades de tiofeno, deslocada para uma das regiões terminais do oligômero; (f^+) reatividade elevada sobre o enxofre e baixa no propil e na cadeia principal; (f^0) elevada reatividade sobre o enxofre e baixa reatividade sobre o resto da cadeia. Para os IFCA-HPA as seguintes alterações são observadas: (f^-) as regiões reativas são deslocadas para as duas extremidades do oligômero; (f^+) ainda se observa alta reatividade sobre o enxofre, nota-se também um aumento na reatividade na cadeia principal e no grupo propil; (f^0) resultado similar ao observado para o índice f^+ .

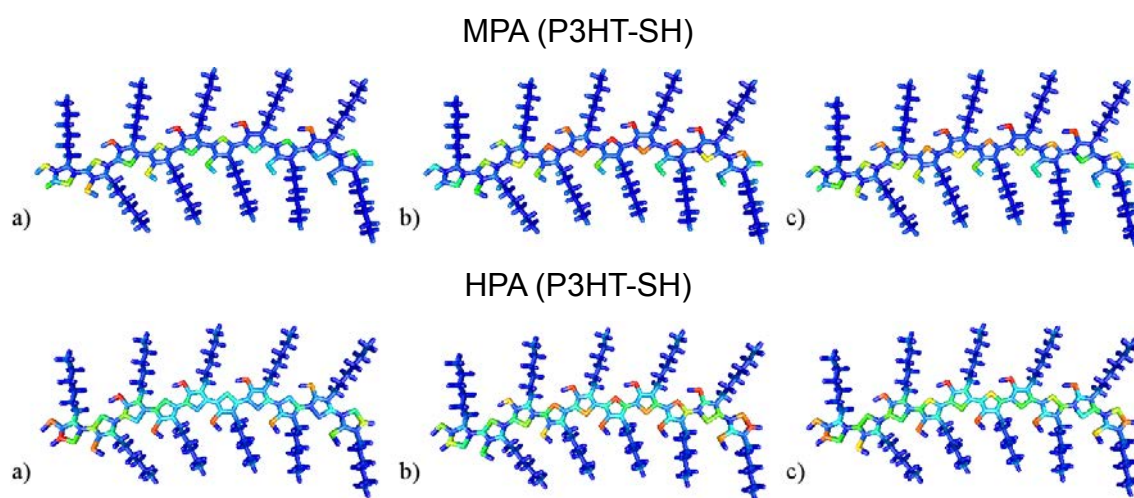
Figura 21 - IFCA obtidos via MPA para o derivado P3HT-I: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-I: Para a MPA nota-se uma mesma tendência para os diferentes IFCA: alta reatividade sobre o átomo de iodo e baixa reatividade no resto da cadeia principal. Para este derivado observamos problemas de convergência dos cálculos *single point* para as espécies carregadas com o pacote Gaussian 09, não sendo possível a obtenção dos IFCA via HPA.

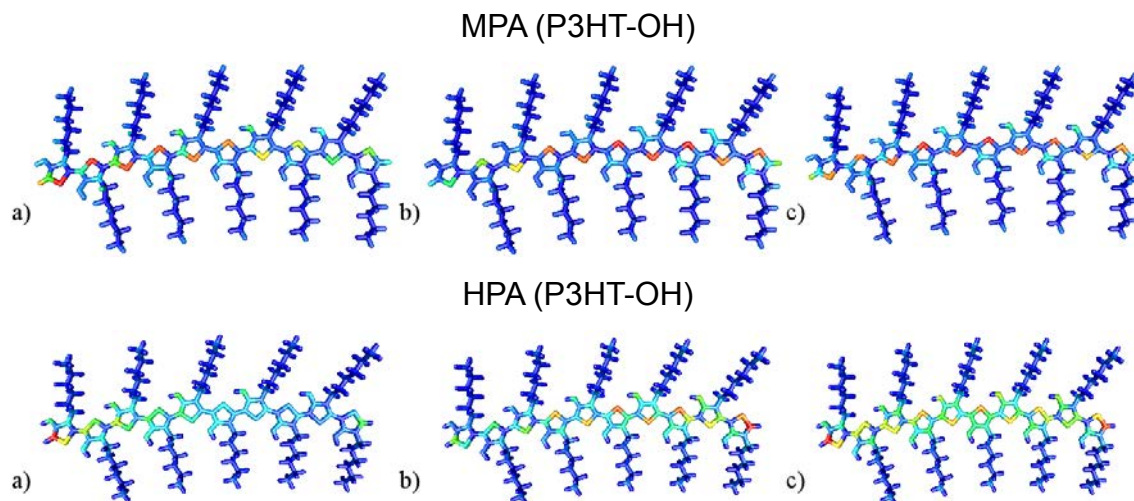
Figura 22 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-SH: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-SH: Para a MPA observa-se a seguinte tendência dos IFCA: (f^-) alta reatividade sobre o grupo SH, seguida pelo enxofre, e baixa reatividade sobre o resto da cadeia principal; (f^+) elevada reatividade sobre o grupo SH e os enxofres centrais da cadeia principal; (f^0) elevada reatividade sobre o SH e enxofre da cadeia principal. Para a HPA as seguintes alterações foram observadas para todos os IFCA: intensificação da reatividade sobre os grupos SH e redução na reatividade do enxofre da cadeia principal com maior dispersão da reatividade sobre a cadeia principal.

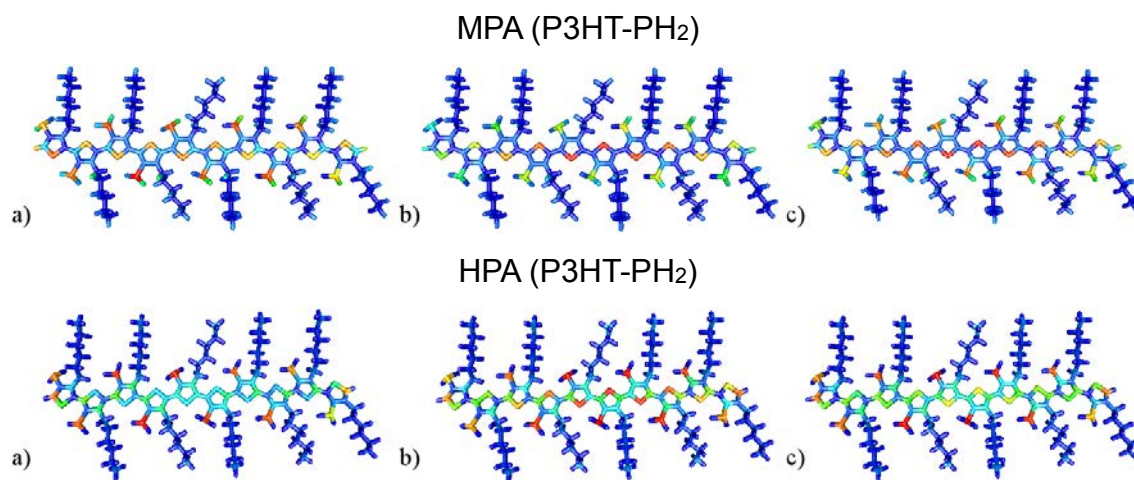
Figura 23 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-OH: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-OH: Para a MPA percebe-se uma mesma tendência para todos os IFCA, alta reatividade sobre o enxofre, seguido do grupo hidroxila e baixa reatividade no resto da cadeia. Para a HPA as seguintes alterações são observadas em todos os índices: redução significativa da reatividade sobre o enxofre, com dispersão da reatividade sobre a cadeia e deslocamento da região mais reativa para uma das extremidades do oligômero.

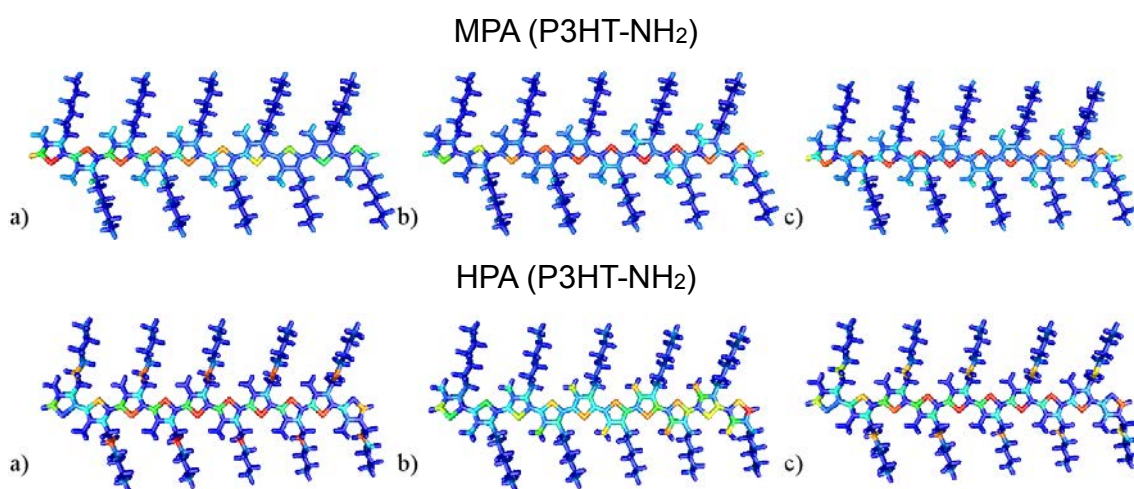
Figura 24 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-PH₂: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-PH₂: Para a MPA percebe-se que a reatividade é elevada sobre o fósforo do grupo PH₂ e o enxofre da cadeia para todos os IFCA. No resto da cadeia a reatividade é, em geral, baixa. Para a HPA as seguintes alterações são observadas: (f^-) dedução na reatividade do enxofre; (f^+) aumento na reatividade da cadeia e no fósforo do grupo PH₂; (f^0) intensificação da reatividade no fósforo do grupo PH₂ e diminuição no enxofre.

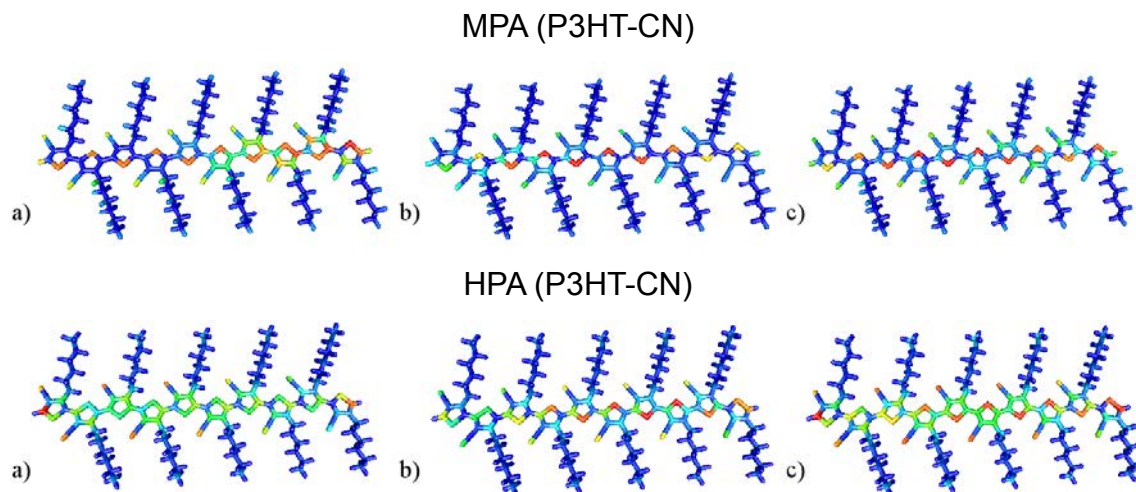
Figura 25 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-NH₂: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-NH₂: Para a MPA, para todos os índices, percebe-se uma alta reatividade sobre o enxofre, levemente deslocado para uma das terminações. Para a HPA, as seguintes alterações são observadas: (f^-) intensificação da reatividade sobre o enxofre, redução da reatividade sobre o grupo NH₂ e aparecimento de uma região de alta reatividade sobre o segundo carbono da ramificação lateral (grupo hexil) do derivado; (f^+) redução da reatividade sobre o enxofre, aumento da reatividade sobre o grupo NH₂ e aparecimento de uma região de alta reatividade sobre uma das extremidades do oligômero; (f^0) mesmo efeito observado para o índice f^- .

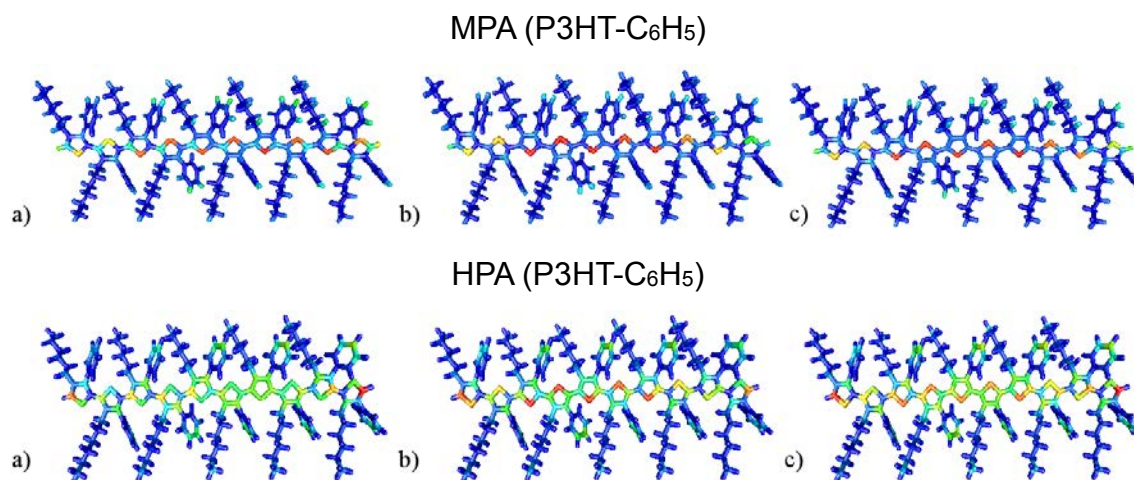
Figura 26 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-CN: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-CN: Para a MPA as seguintes tendências são observadas: (f^-) alta reatividade sobre o enxofre, seguida do nitrogênio do grupo $C\equiv N$, levemente deslocada para uma das extremidades do oligômero; (f^+) alta reatividade sobre o enxofre; (f^0) alta reatividade sobre o enxofre, seguida do nitrogênio do grupo $C\equiv N$ ao longo de toda a cadeia. Para a HPA, nota-se as seguintes alterações: (f^-) redução na reatividade do enxofre e deslocamento da região mais reativa para as extremidades, relativa reatividade é observada sobre o nitrogênio do grupo $C\equiv N$; (f^+) um aumento na reatividade da cadeia e no $C\equiv N$; (f^0) aumento na reatividade da cadeia e no $C\equiv N$.

Figura 27 - Comparação entre os IFCA obtidos via MPA e HPA para o derivado P3HT-C₆H₅: a) f^- , b) f^+ e c) f^0 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Derivado P3HT-C₆H₅: Para a MPA observa-se uma alta reatividade sobre o enxofre para todos os IFCA, certa reatividade é também observada nos hidrogênios do grupo fenil. Para a HPA as seguintes alterações são observadas: (f^-) redução na reatividade no enxofre e alta reatividade em ambas as terminações do oligômero; (f^+) alta reatividade sobre o enxofre com uma maior dispersão dos sítios de reatividade ao longo da cadeia; (f^0) mesmo efeito observado para o índice f^- .

De forma geral, o efeito principal observado do uso da HPA em relação à MPA é a uma maior dispersão da reatividade ao longo da cadeia principal do polímero. Observa-se também uma intensificação das regiões de alta reatividade nas terminações dos oligômeros considerados. De modo geral observa-se que as tendências associadas aos IFCA-MPA são mantidas nos IFCA-HPA.

Em particular, o deslocamento das regiões reativas do polímero para as regiões terminais das estruturas dos oligômeros é compatível com uma característica já bem reportada de derivados de tiofeno, associada à possibilidade de eletropolimerização destes materiais o que reforça a aplicabilidade dos IFCA-HPA para o sistema em estudo (RIBEIRO; PAOLI, 2003).

4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: PRIMEIRA ETAPA

4.3.1 Otimização das estruturas adsorvidas

As Tabelas 2, 3 e 4 sumarizam os resultados das otimizações de geometria dos sistemas adsorvidos. As densidades dizem respeito ao número de espécies gasosas dispostas nas proximidades dos polímeros. De forma geral d_1 representa sistemas nos quais as espécies foram dispostas sobre o polímero numa relação de 1 analito a cada 2 anéis, d_2 representa uma relação de 1 analito por anel (portanto $d_1 < d_2$). As notações o_1 , o_2 e o_3 representam sistemas com diferentes orientações iniciais, em geral, orientações verticais e horizontais foram consideradas. No caso do NO_2 duas orientações verticais foram consideradas tomando-se os átomos de O e N como mais próximos à cadeia polimérica.

Tabela 2 - Sumário das otimizações realizadas para sistemas adsorvidos baseados no derivado P3HT-Cl.

Densidades	Orientação	H_2	O_2	NO_2	N_2H_4
d_1	o_1	Otimizada	Não Otimizada	Otimizada	Otimizada
	o_2	Não Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada
	o_3			Otimizada	
d_2	o_1	Otimizada	Otimizada	Otimizada	Otimizada
	o_2	Otimizada	Otimizada	Otimizada	Não Otimizada
	o_3			Otimizada	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 - Sumário das otimizações realizadas para sistemas adsorvidos baseados no derivado P3HT-CH₃.

Densidades	Orientação	H ₂	O ₂	NO ₂	N ₂ H ₄
d ₁	o ₁	Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada
	o ₂	Otimizada	Otimizada	Otimizada	Não Otimizada
	o ₃			Não Otimizada	
d ₂	o ₁	Otimizada	Otimizada	Otimizada	Otimizada
	o ₂	Otimizada	Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada
	o ₃			Otimizada	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Sumário das otimizações realizadas para sistemas adsorvidos baseados no derivado P3HT-OH.

Densidades	Orientação	H ₂	O ₂	NO ₂	N ₂ H ₄
d ₁	o ₁	Otimizada	Não Otimizada	Otimizada	Não Otimizada
	o ₂	Otimizada	Não Otimizada	Otimizada	Não Otimizada
	o ₃			Otimizada	
d ₂	o ₁	Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada	Otimizada
	o ₂	Otimizada	Otimizada	Não Otimizada	Não Otimizada
	o ₃			Otimizada	

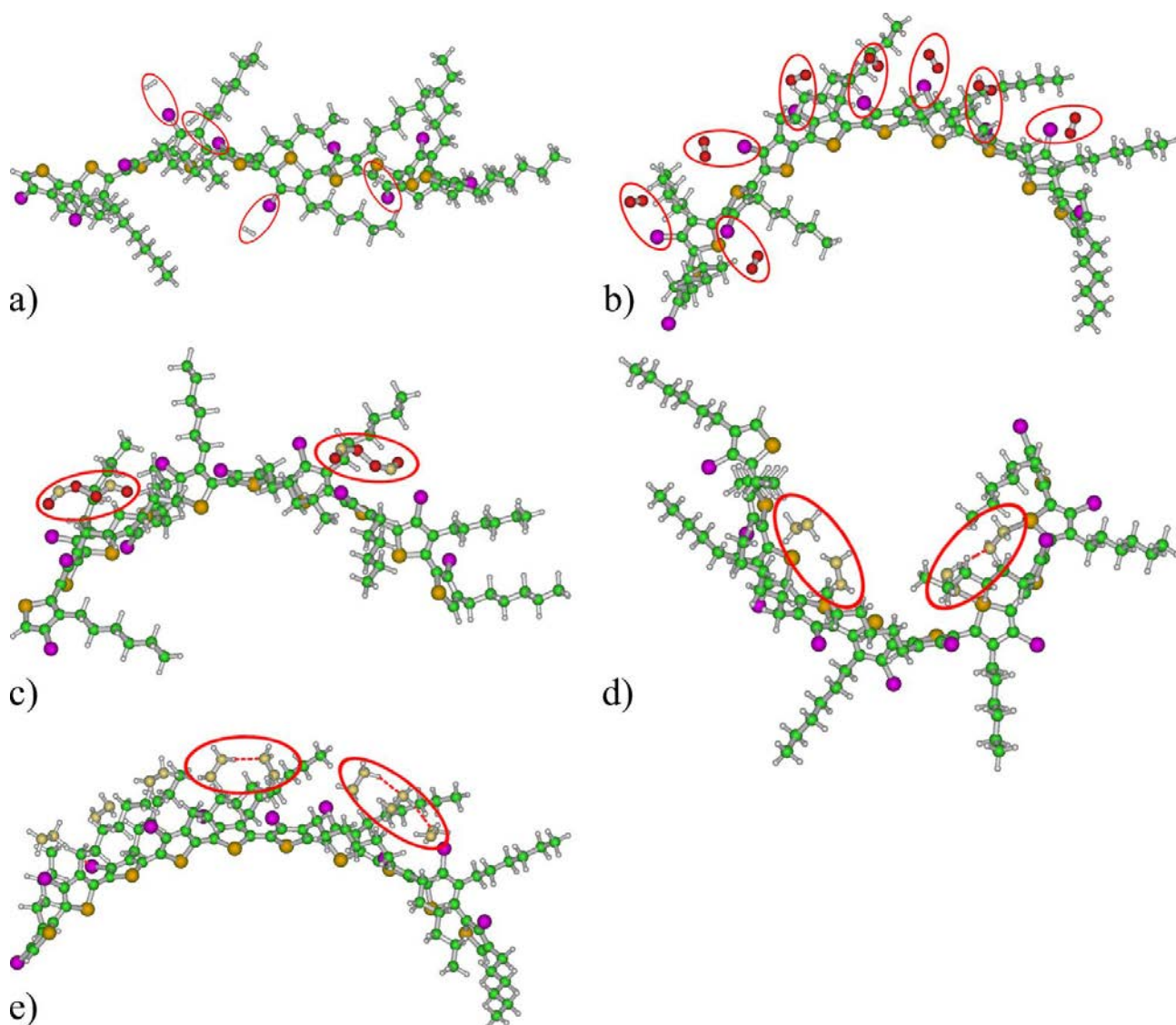
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode notar, não foi possível finalizar a otimização de alguns dos sistemas considerados. As otimizações foram realizadas com o auxílio do pacote MOPAC, sendo avaliado a norma do gradiente da energia total dos sistemas para

avaliar se a configuração de menor energia havia sido obtida. Para estes sistemas, mesmo empregando-se gradientes levemente elevados (GNORM=0,1 ou mesmo 1,0) não foi possível obter o parâmetro de corte desejado.

A Figura 28 ilustra algumas estruturas otimizadas do derivado P3HT-Cl com diferentes espécies adsorvidas e em diferentes densidades.

Figura 28 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-Cl/H₂(d₁), b) P3HT-Cl/O₂(d₂), c) P3HT-Cl/NO₂(d₁), d) P3HT-Cl/N₂H₄(d₁) e e) P3HT-Cl/N₂H₄(d₂).



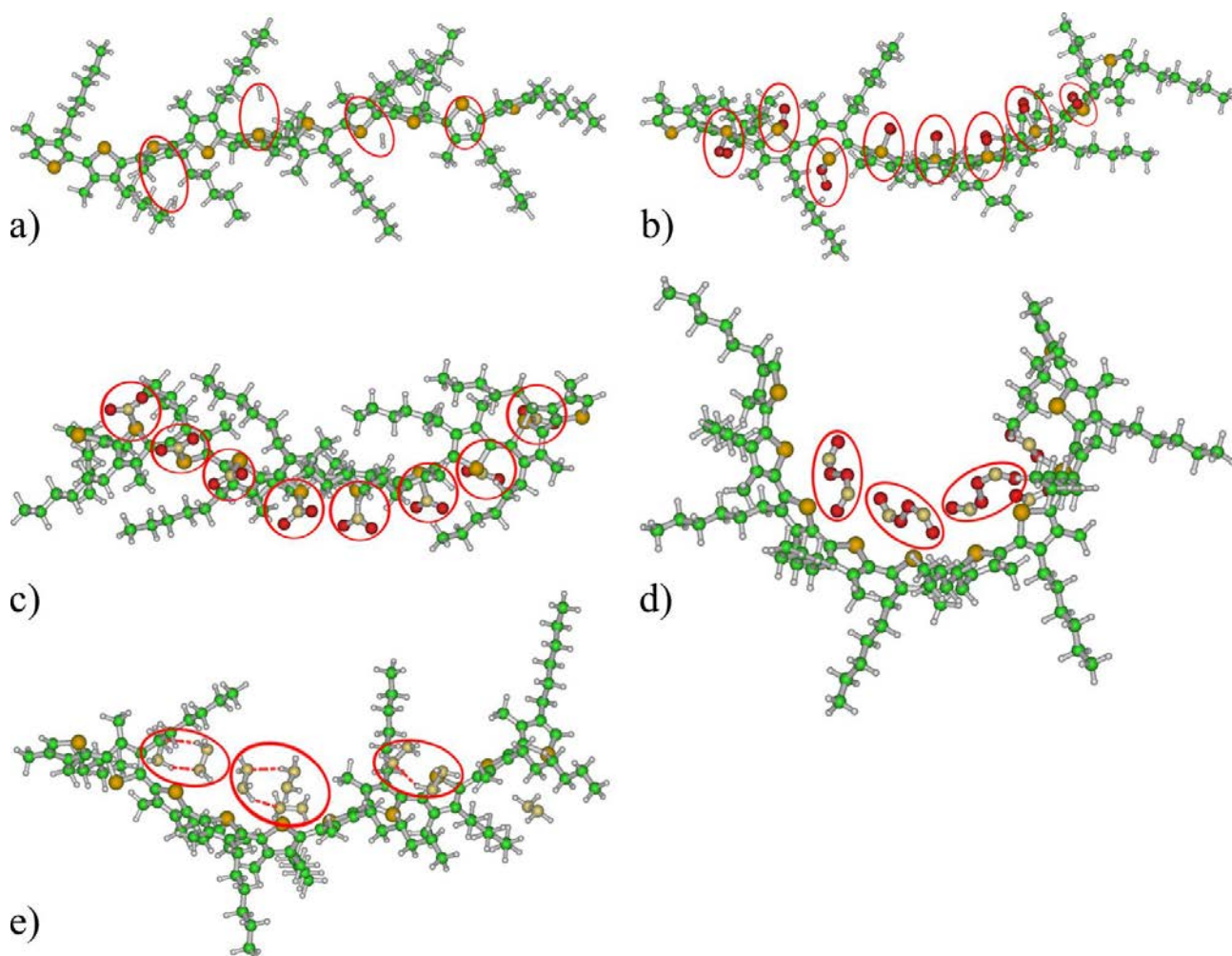
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode notar, uma interação significativa é observada entre as espécies H₂ e O₂ com o átomo de cloro lateral. Com relação às espécies NO₂ e N₂H₄,

observa-se que uma interação mais efetiva ocorre entre os próprios analitos e não entre estes e o polímero, conforme pode ser evidenciado nas Figuras 28c-e. Em geral observa-se que os braços laterais do P3HT-Cl ficam dispostos na direção dos analitos. As mesmas tendências podem ser observadas das demais estruturas (não apresentadas na Figura 28). Pode-se também observar que, em geral, não há uma profunda influência da orientação inicial considerada na conformação dos sistemas.

A Figura 29 ilustra algumas estruturas otimizadas do derivado P3HT-CH₃ com diferentes espécies adsorvidas.

Figura 29 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-CH₃/H₂(d₁), b) P3HT-CH₃/O₂(d₂), c) P3HT-CH₃/NO₂(o₁,d₂), d) P3HT-CH₃/NO₂(o₃,d₂) e e) P3HT-CH₃/N₂H₄(d₂).



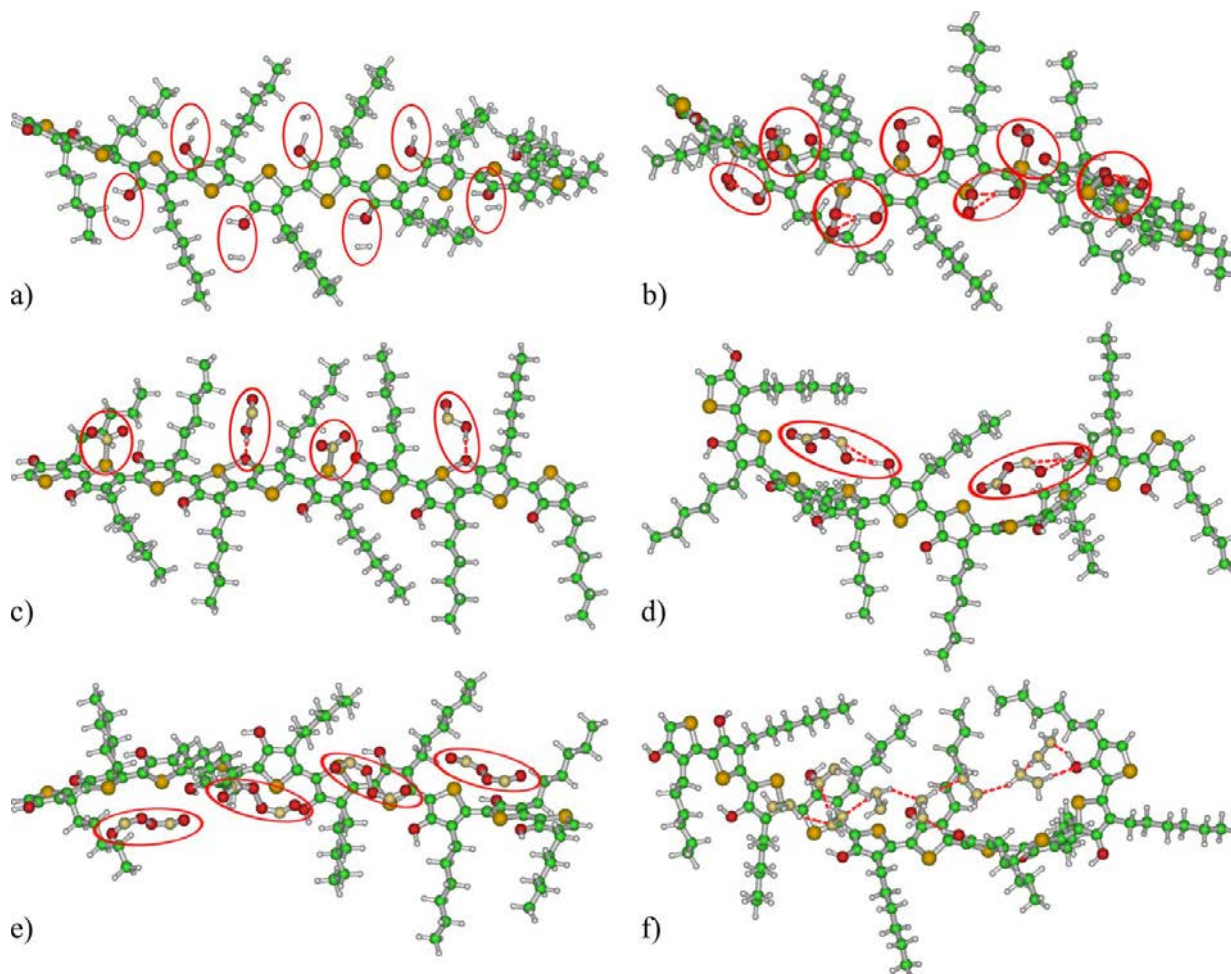
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se uma interação mais significativa entre o H₂ e o centro do anel

tiofênico. No caso do O_2 uma interação efetiva é observada com o átomo de enxofre da cadeia principal. Para a espécie NO_2 nota-se que a interação depende da orientação relativa inicial do analito: i) no caso de uma maior proximidade inicial do N com a cadeia, uma interação bastante efetiva $N---S$ é observada; ii) nos outros casos, de forma similar ao observado para o P3HT-Cl, nota-se que a interação mais efetiva ocorre entre os próprios analitos e não entre estes e o polímero. No caso do N_2H_4 , observa-se que uma interação mais efetiva ocorre entre os próprios analitos e não entre estes e o polímero. As mesmas tendências podem ser observadas das demais estruturas otimizadas (não apresentadas na Figura 29 por simplicidade).

A Figura 30 ilustra algumas estruturas otimizadas do derivado P3HT-OH com diferentes espécies adsorvidas.

Figura 30 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-OH/ $H_2(d_2)$, b) P3HT-OH/ $O_2(d_2)$, c) P3HT-OH/ $NO_2(o_1,d_1)$, d) P3HT-OH/ $NO_2(o_2,d_1)$, e) P3HT-OH/ $NO_2(o_3,d_2)$ e f) P3HT-OH/ $N_2H_4(d_2)$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o sistema P3HT-OH/H₂ nota-se que a interação mais significativa ocorre entre os grupos OH (O ou H) e a região inter-átomos do H₂. No caso do sistema P3HT-OH/O₂ a interação mais efetiva ocorre com o H do grupo OH, promovendo a degradação do polímero (formação de ligações químicas). Para a espécie NO₂, diferentes respostas são observadas dependendo da orientação inicial e densidade, sendo observadas as seguintes situações: i) no caso de uma maior proximidade inicial do N com a cadeia, uma interação efetiva N---S é observada; ii) nos outros casos onde as espécies interagem efetivamente, nota-se a formação de complexos NO₂-NO₂, os quais interagem com o H do grupo OH. No caso do N₂H₄, observa-se que uma interação mais efetiva ocorre entre os próprios analitos e não entre estes e o polímero. Similarmente aos outros sistemas, as mesmas tendências podem ser observadas das demais estruturas otimizadas (não apresentadas na Figura 30).

De forma geral, do estudo estrutural apresentado, as seguintes tendências podem ser salientadas:

- As espécies H₂ e O₂ tendem a interagir mais significativamente com os ligantes laterais mais reativos como o Cl e o OH;
- Na ausência destes ligantes eles interagem com elementos da cadeia principal, respectivamente, o anel tiofênico e o enxofre;
- Espécies NO₂ e N₂H₄ tendem a formar agregados, o que pode evidenciar pouca afinidade estes analitos com o polímero, ou incapacidade do método empregado em reproduzir as propriedades/interações nestes sistemas;
- Espécies NO₂ podem interagir com a cadeia principal, dependendo da orientação considerada;
- O derivado P3HT-OH apresenta certa instabilidade, podendo sofrer degradação após interação com o O₂ e NO₂.

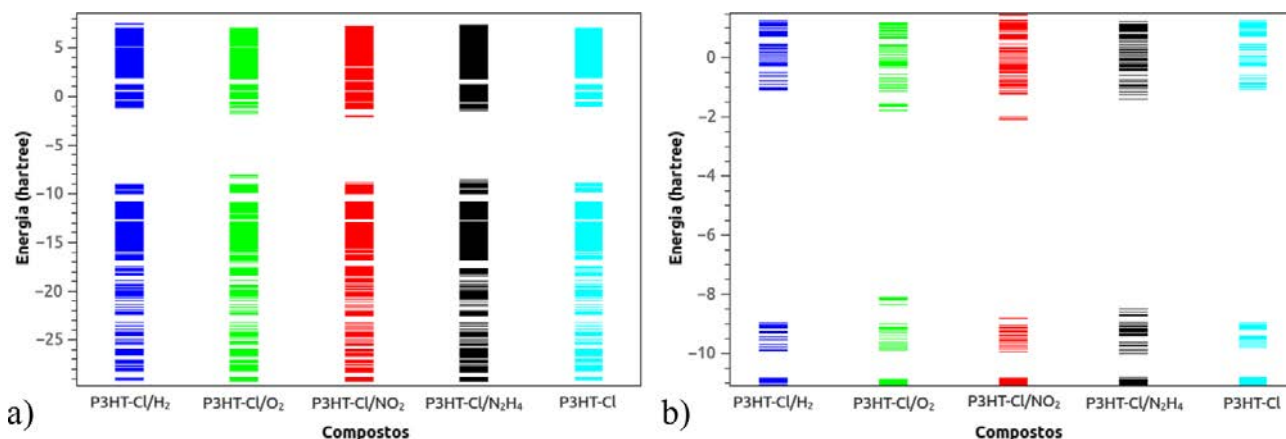
4.3.2 Alterações da estrutura eletrônica induzida pela adsorção de espécies químicas sobre os derivados

4.3.2.1 Influência das diferentes espécies nos níveis de energia dos sistemas

A Figura 31 apresenta os níveis de energia obtidos no derivado P3HT-Cl,

em comparação com os níveis obtidos no estudo de adsorção das diferentes espécies adsorventes. A Figura 31b mostra mais detalhadamente a região dos orbitais de fronteira.

Figura 31 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-Cl após a adsorção de diferentes espécies químicas: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.

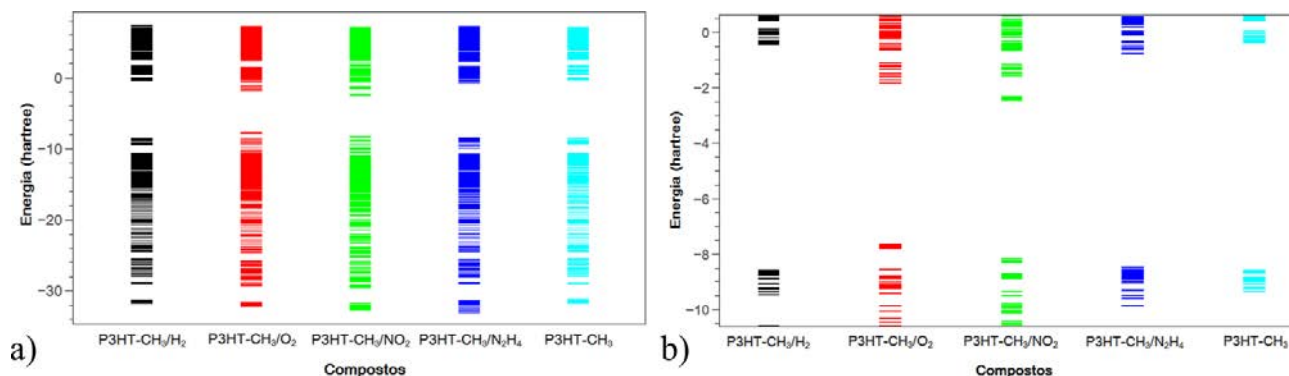


Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se uma resposta diferente para cada espécie, sendo que de modo geral as espécies que mais influenciaram foram o O₂ e o NO₂. No caso do sistema P3HT-Cl/O₂ nota-se um aumento significativo do HOMO, enquanto que no P3HT-Cl/NO₂ uma redução do LUMO é notada. Em ambas as situações as espécies adsorventes levam a uma redução do *gap* dos sistemas em questão. No sistema P3HT-Cl/H₂ não houve uma mudança significativa dos níveis, e no P3HT-Cl/N₂H₄ houve um aumento do HOMO e redução do LUMO, mas não tão expressivo.

A Figura 32 apresenta os níveis de energia de sistemas baseados no derivado P3HT-CH₃ com diferentes espécies adsorventes. A Figura 32b mostra em detalhe os níveis de fronteira dos sistemas.

Figura 32 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-CH₃ após a adsorção de diferentes espécies químicas: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.

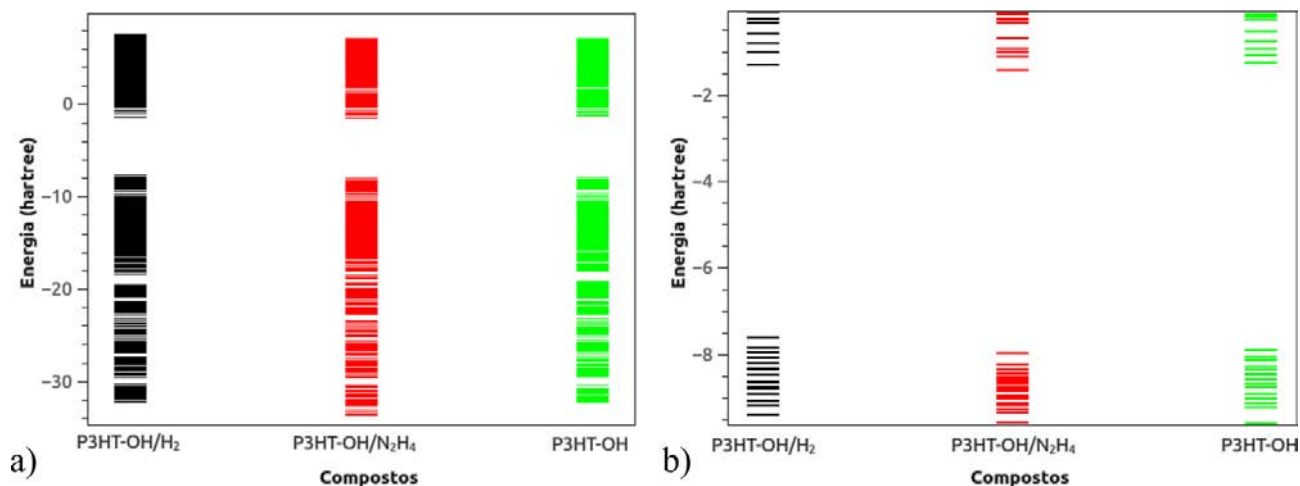


Fonte: Elaborada pelo autor.

De forma geral nota-se uma situação muito semelhante à observada para os sistemas baseados em P3HT-Cl (Figura 31), de modo que, para ambos os derivados as espécies adsorvidas promovem efeitos similares.

A Figura 33 apresenta os níveis de energia obtidos para alguns sistemas baseados no derivado P3HT-OH antes e após a adsorção de diferentes espécies químicas. Como ilustrado na Tabela 4, muitos dos sistemas baseados neste derivado apresentaram problemas de otimização, não sendo possível compará-los numa mesma condição (orientação e/ou densidade). A Figura 33b, mostra em detalhe a região de maior interesse, associada aos orbitais de fronteira dos sistemas.

Figura 33 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-OH após a adsorção de diferentes espécies químicas: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



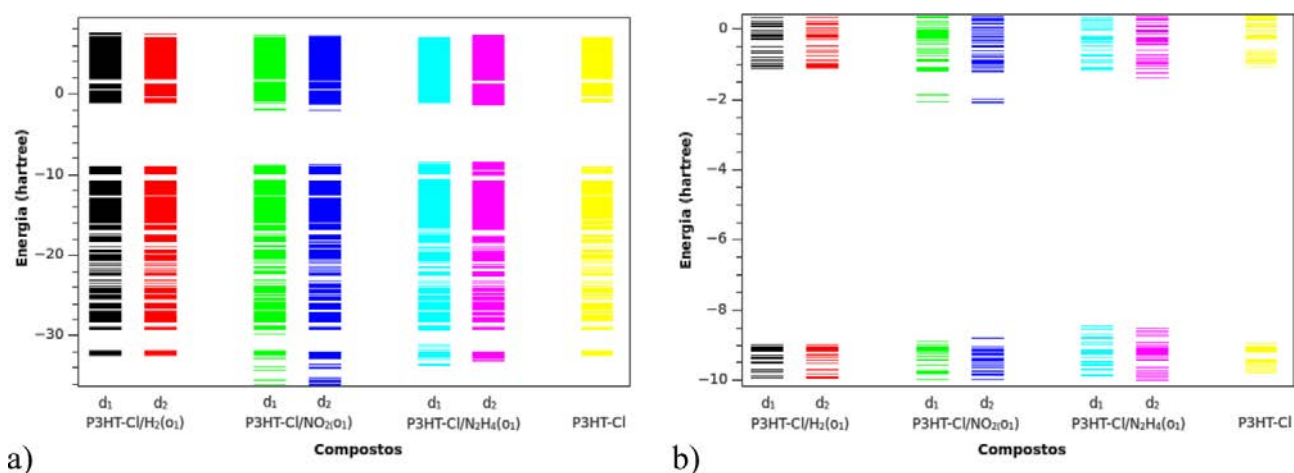
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que não há uma variação significativa do nível de energia para nenhuma das diferentes espécies adsorventes neste derivado. A informação mais relevante é o aumento do HOMO, com diminuição do *gap* no composto P3HT-OH/H₂.

4.3.2.2 Influência da densidade de espécies nos níveis de energia dos sistemas

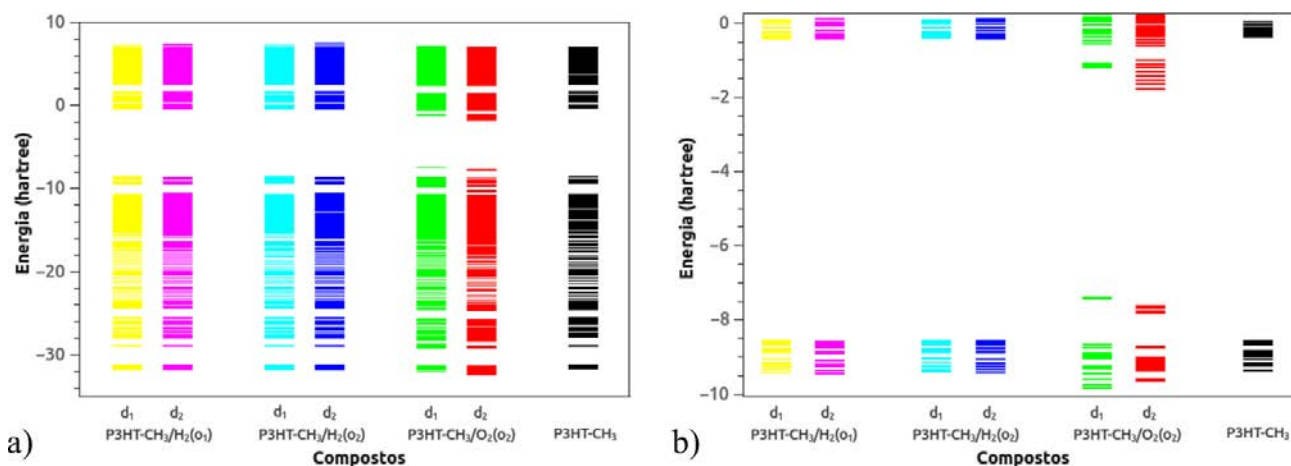
As Figuras 34, 35 e 36 apresentam, respectivamente, comparações dos níveis de energia dos sistemas baseados nos derivados P3HT-Cl, P3HT-CH₃ e P3HT-OH em diferentes densidades. Nas figuras são também apresentadas em detalhe as regiões de maior interesse, associadas aos níveis de fronteira dos sistemas.

Figura 34 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-Cl após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes densidades ($d_1 < d_2$): a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



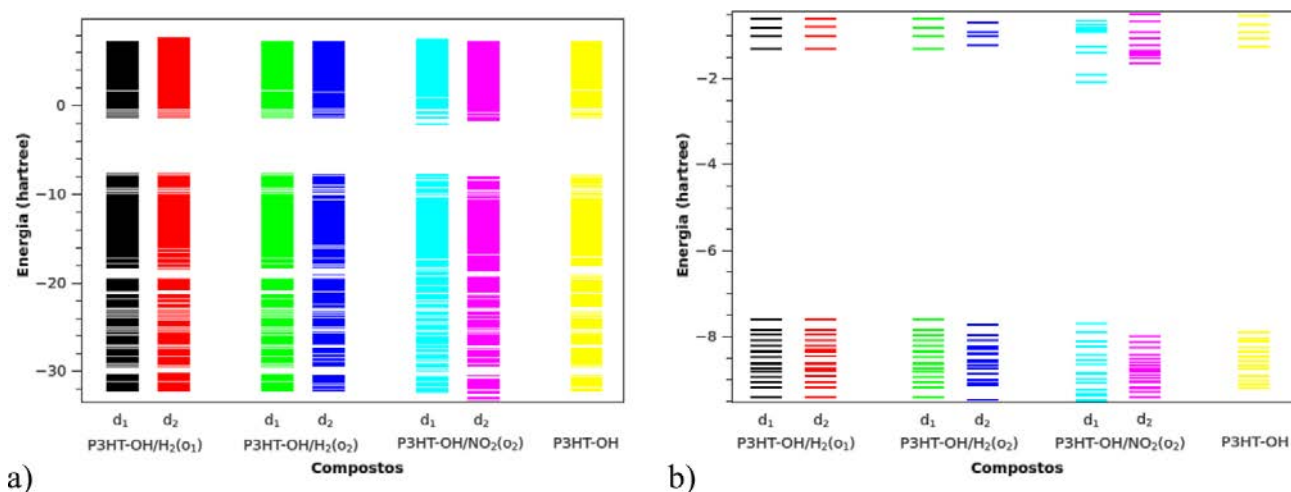
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-CH₃ após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes densidades ($d_1 < d_2$): a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-OH após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes densidades ($d_1 < d_2$): a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para sistemas baseados em P3HT-Cl verifica-se que as diferentes densidades apresentam alterações mínimas nos níveis de energia. Por outro lado, analisando a maior diferença, que é verificada para o P3HT-Cl/N₂H₄(o₁), nota-se que para d_1 há um maior aumento do HOMO e para d_2 uma maior redução do LUMO, mas em ambos há uma variação similar do *gap*.

Nos sistemas baseados em P3HT-CH₃ só foi possível fazer uma análise de

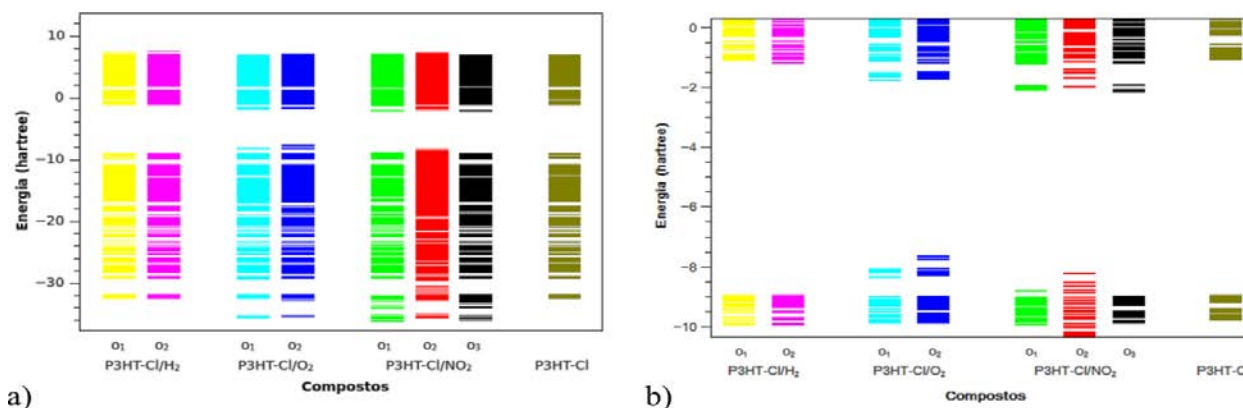
diferentes derivados apenas para duas espécies adsorventes, dados os problemas de otimização encontrados. Para estes sistemas verifica-se que mesmo para orientações diferentes as espécies H_2 não apresentam uma variação significativa nos níveis de fronteira. Uma variação mais significativa é observada para o O_2 onde nota-se um aumento mais significativo do HOMO para d_1 em comparação a d_2 , e uma redução mais evidente do LUMO para d_2 em relação a d_1 . Contudo não é notada uma variação sistemática dos níveis.

Para os sistemas baseados no derivado P3HT-OH, as diferentes densidades não causam uma mudança significativa nos níveis de energia quando considerada a espécie H_2 . Por outro lado, nota-se uma dependência significativa da resposta do composto P3HT-OH/ NO_2 com a densidade, sendo observada variação mais expressiva do HOMO e do LUMO para d_1 em relação a d_2 .

4.3.2.3 Influência da orientação inicial das espécies nos níveis de energia dos sistemas otimizados

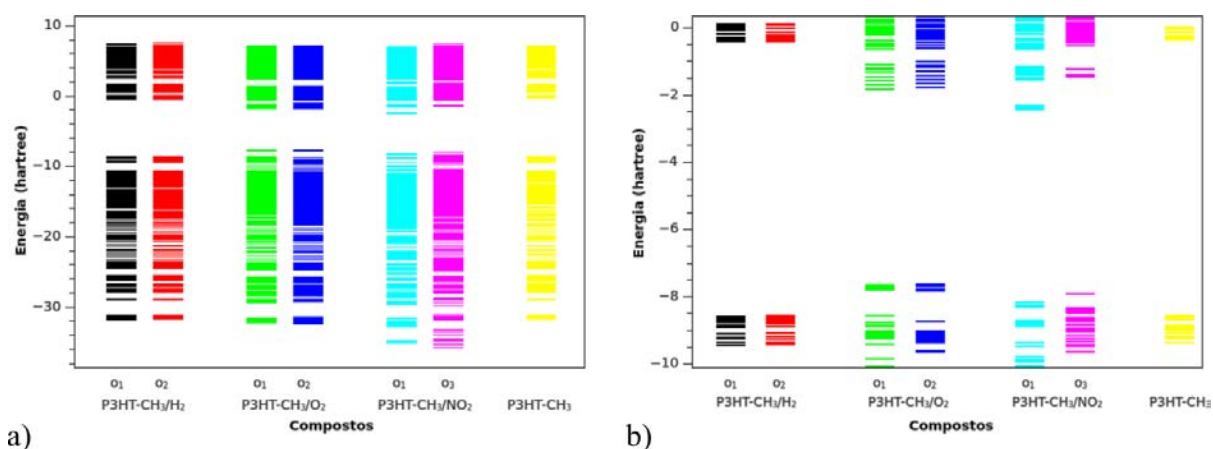
As Figuras 37, 38 e 39 apresentam, respectivamente, comparações dos níveis de energia dos sistemas baseados nos derivados P3HT-Cl, P3HT-CH₃ e P3HT-OH sobre os quais foram colocadas espécies químicas em diferentes orientações iniciais (para posterior otimização). Nas figuras são também apresentadas em detalhe regiões de maior interesse, associadas aos níveis de fronteira dos sistemas.

Figura 37 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-Cl após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes orientações iniciais: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



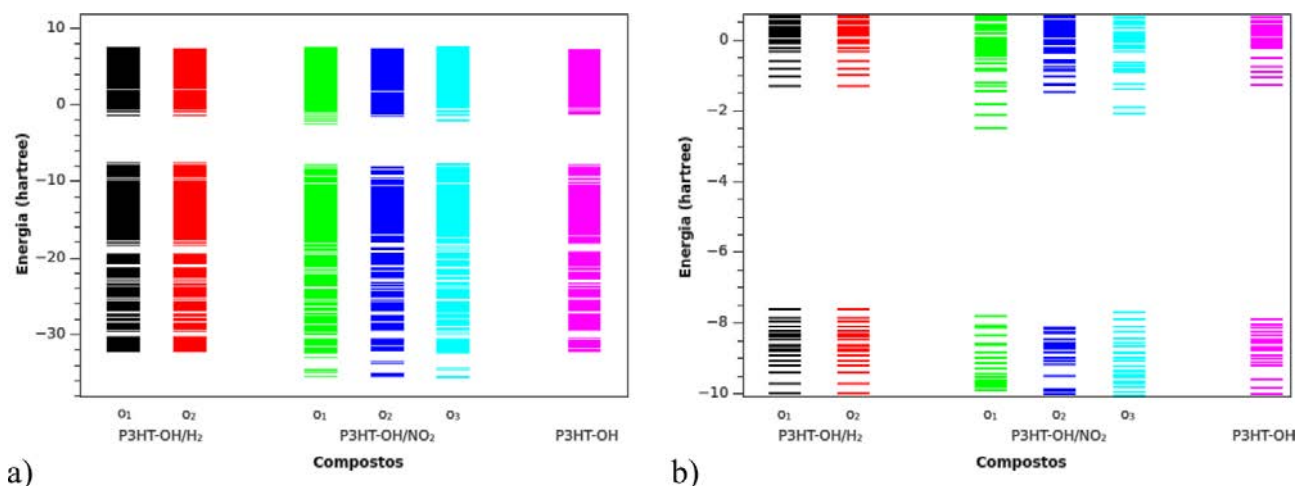
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-CH₃ após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes orientações iniciais: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39 - Alterações induzidas nos níveis de energia do sistema P3HT-OH após a adsorção de diferentes espécies químicas em diferentes orientações iniciais: a) vista geral e b) vista detalhada dos orbitais de fronteira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 37 (sistemas baseados em P3HT-Cl) verificam-se as seguintes tendências: i) para o H₂ não há mudança significativa nos níveis para as diferentes orientações, inclusive pouca influência se observa com relação ao polímero sem espécies adsorvidas; ii) para o O₂ nota-se uma pequena influência da orientação, contudo de modo geral os níveis de energia são bastante similares entre si; iii) para o NO₂ observa-se uma maior influência das orientações iniciais. Não foi possível avaliar

a influência da orientação para as espécies N_2H_4 devido a problemas de convergência. Em todos os casos observa-se uma diminuição do *gap* do material em relação ao polímero não adsorvido, o qual é mais evidente nos sistemas contendo O_2 e NO_2 .

Para sistemas baseados em P3HT- CH_3 nota-se novamente que a espécie NO_2 é mais sensível a orientação inicial considerada. Para as outras espécies as diferentes orientações não promovem uma mudança significativa nos níveis de energia. Não foi possível avaliar a influência da orientação para as espécies N_2H_4 devido a problemas de convergência.

Da mesma forma que nos casos anteriores, nos sistemas baseados em P3HT-OH nota-se que espécie NO_2 é mais sensível à orientação inicial considerada. Para este derivado não foi possível avaliar a influência da orientação para as espécies N_2H_4 e O_2 devido a problemas de convergência.

Como se pode notar em todos os casos a orientação relativa dos analitos só apresenta uma influência mais acentuada nos sistemas P3HT-X/ NO_2 (sendo X=Cl, CH_3 e OH). Tal tendência já havia sido identificada e proposta com base nos resultados obtidos do estudo estrutural das espécies adsorvidas e está possivelmente associada ao fato de duas características dominarem as interações nestes sistemas: i) efetiva interação do N com o enxofre (ou OH no caso do derivado P3HT-OH) ou ii) a formação de agregados de moléculas de NO_2 .

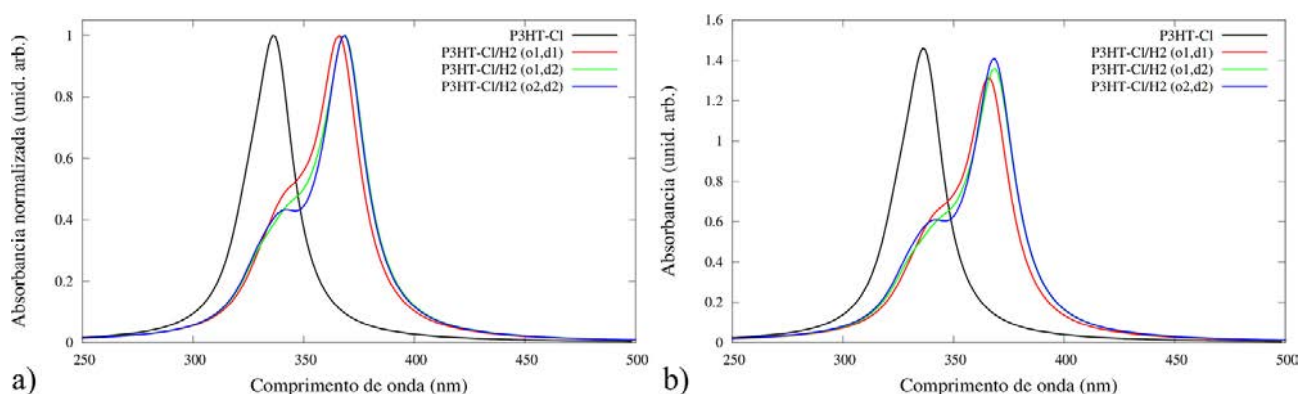
4.3.2.4 Influência da adsorção de espécies químicas nos espectros de absorção óptica dos derivados

A fim de melhor identificar as alterações induzidas na estrutura eletrônica dos derivados de P3HT pela presença dos analitos, optou-se por se avaliar os espectros de absorção teóricos. Consideramos que tal análise seja a mais abrangente, pois, além de englobar aspectos associados às mudanças dos níveis de energia apontados na seção anterior, ele também traz informações acerca de uma grandeza mensurável que poderia ser associada à característica sensorial dos derivados.

As Figuras 40, 41 e 42 ilustram os espectros de absorção associados ao polímero P3HT-Cl sem adsorção e adsorvido com diferentes espécies químicas (H_2 , NO_2 e N_2H_4 , respectivamente), em diferentes orientações (ϕ_i) e densidades (d_i).

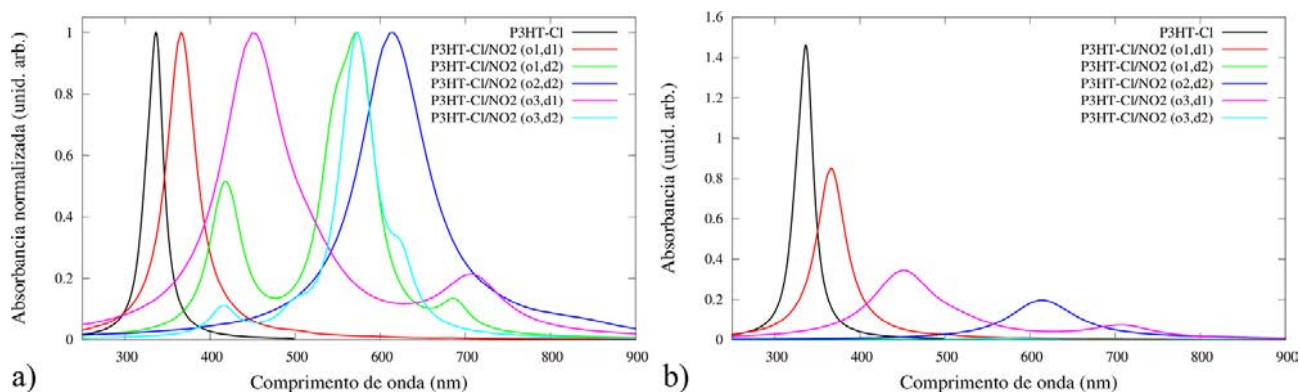
Devido a problemas de convergência do cálculo CIS, não foi possível de se obter os espectros para o sistema P3HT-Cl/O₂. Optou-se por se apresentar os espectros normalizados e sem normalização a fim de fornecer informações acerca das alterações das posições relativas dos picos principais e da sua amplitude, respectivamente.

Figura 40 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-Cl e P3HT-Cl/H₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



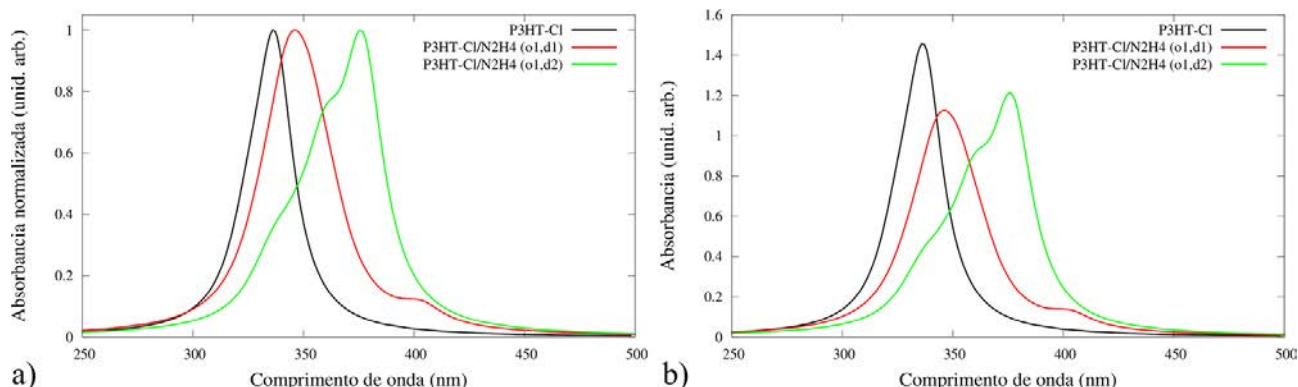
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-Cl e P3HT-Cl/NO₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-Cl e P3HT-Cl/N₂H₄: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

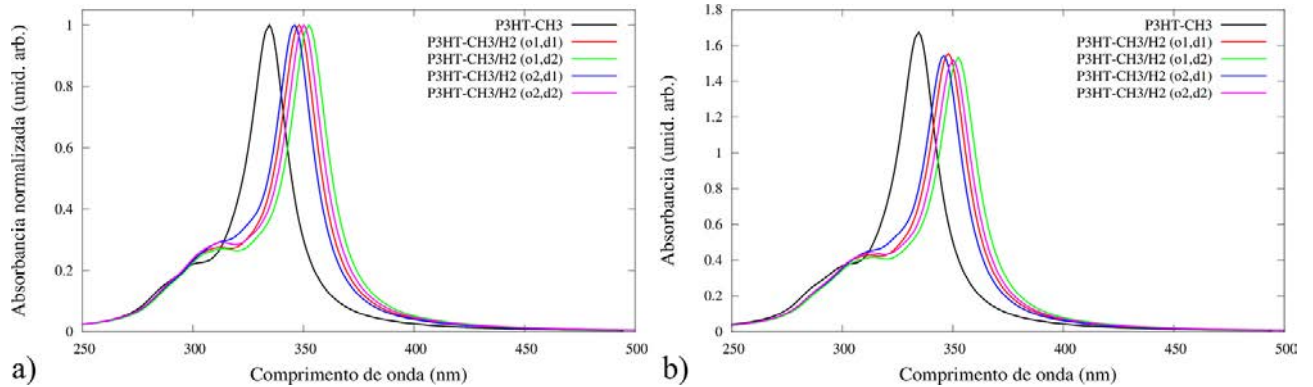
Para os sistemas P3HT-Cl/H₂ nota-se uma mesma tendência de resposta óptica para as diferentes orientações e densidade de espécies adsorvidas. Tal resultado sugere que o sistema P3HT-Cl é sensível à presença da espécie H₂, contudo não apresenta uma resposta quantitativa apreciável.

No caso do sistema P3HT-Cl/NO₂ nota-se que, em geral sistemas de alta densidade apresentam uma fraca absorção (apesar do apreciável deslocamento observado). Acreditamos que tal característica deva-se principalmente à formação de agregados nestes sistemas. Os sistemas que apresentam absorção com razoável amplitude máxima relativa estão em geral associados a interações das espécies NO₂ com o enxofre ou com o anel da cadeia principal através de ligações do tipo O---S e/ou O---C.

Nos sistemas P3HT-Cl/N₂H₄, apesar de se observar uma maior interação das espécies N₂H₄ entre si, nota-se uma resposta efetiva no espectro de absorção, a qual, num primeiro momento, parece ser dependente da densidade relativa de espécies adsorvidas. Evidentemente tal tendência deve ser validada através de cálculos complementares, envolvendo um número maior de orientações relativas e densidades.

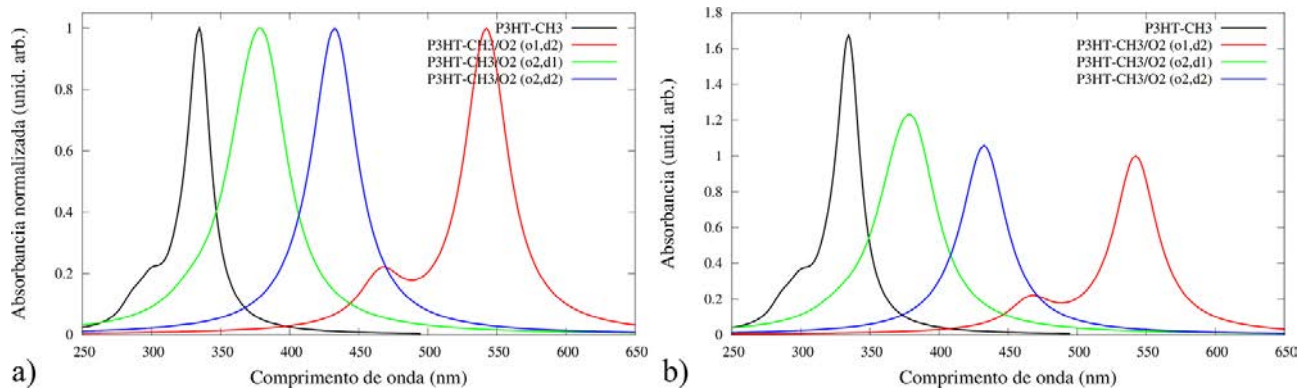
As Figuras 43, 44, 45 e 46 ilustram os espectros de absorção associados ao polímero P3HT-CH₃ sem adsorção e adsorvido com diferentes espécies químicas (H₂, O₂, NO₂ e N₂H₄, respectivamente), em diferentes orientações (o_i) e densidades (d_i). Da mesma forma que anteriormente são apresentados os espectros normalizados e sem normalização.

Figura 43 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH₃ e P3HT-CH₃/H₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



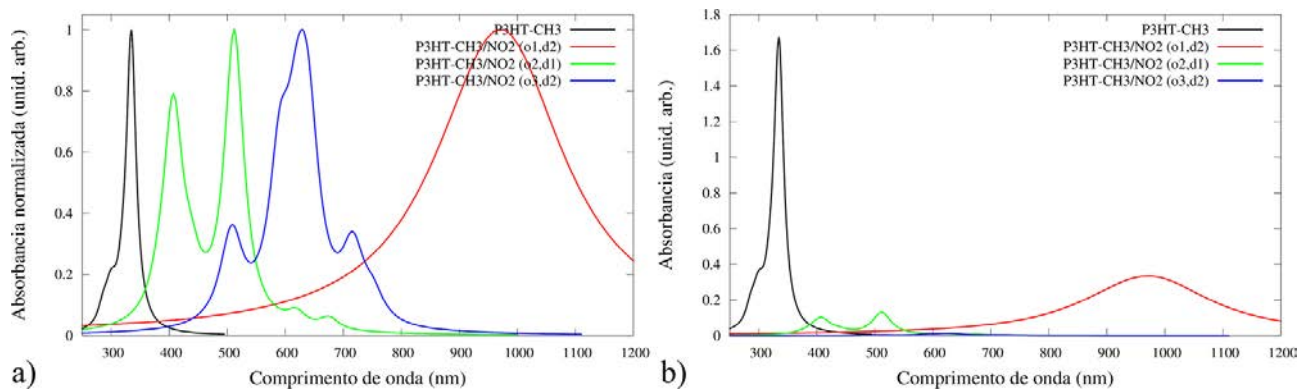
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH₃ e P3HT-CH₃/O₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



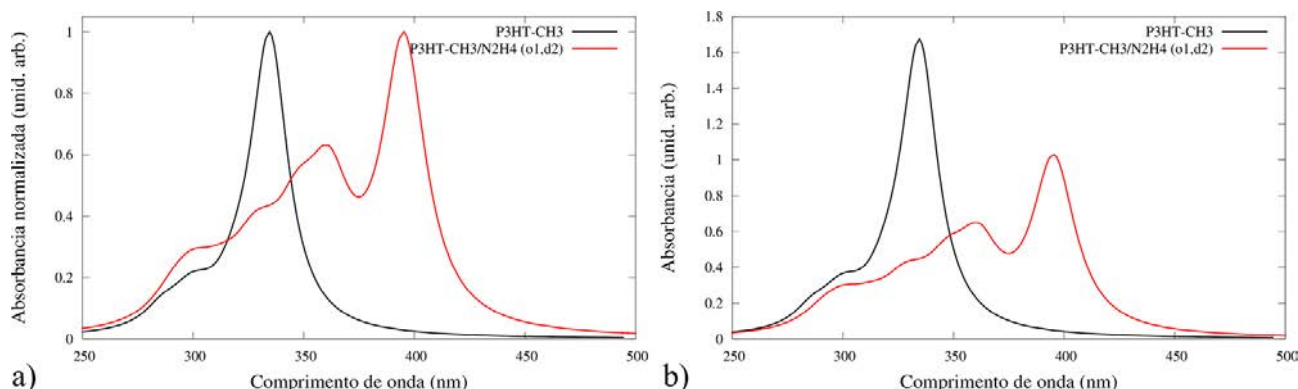
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH₃ e P3HT-CH₃/NO₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 46 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-CH₃ e P3HT-CH₃/N₂H₄: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os sistemas P3HT-CH₃/H₂ nota-se uma resposta similar ao sistema baseado em P3HT-Cl, contudo com uma menor sensibilidade. Tal fato sugere que a interação com o grupo lateral (de mais alta reatividade, Cl) é capaz de promover uma alteração mais efetiva nas propriedades eletro-ópticas do sistema do que a interação direta com a cadeia principal do polímero. Novamente não há uma dependência clara com a densidade e/ou orientação dos analitos.

Nos sistemas P3HT-CH₃/O₂ nota-se uma ampla faixa de respostas, a qual aparentemente depende da densidade de espécies adsorvidas (maiores deslocamentos para maiores densidades). O efeito intenso na posição do pico principal do espectro de absorção deve-se ao fato de se observar uma interação muito forte entre o oxigênio e o enxofre da cadeia principal (evidenciada na Figura 29b). Tal fenômeno levanta questões acerca da real natureza da interação entre estes elementos (fisissorção ou quimissorção), de modo que, em situações práticas o polímero poderia sofrer alterações químicas irreversíveis, que o incapacitaria de atuar como um sensor eficiente.

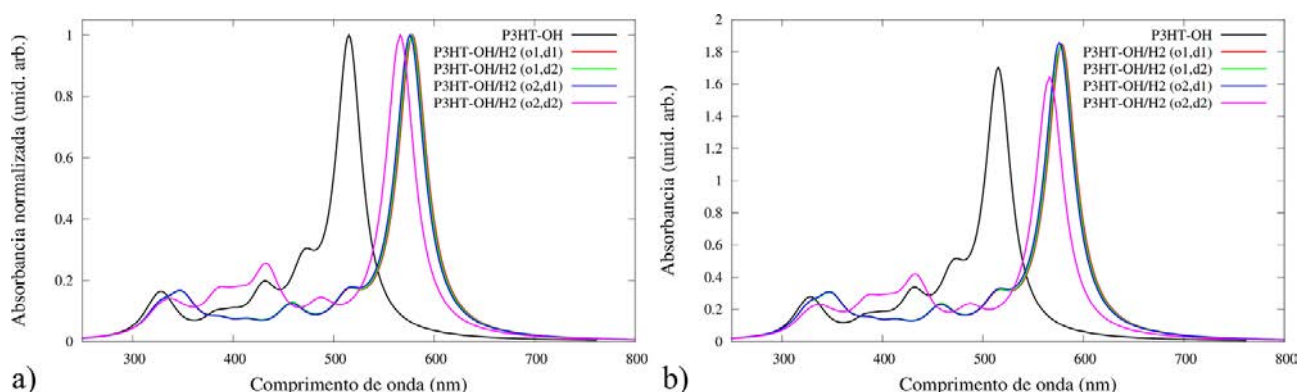
Nos sistemas P3HT-CH₃/NO₂ nota-se que uma baixa amplitude máxima relativa para todas as orientações e densidades dos analitos. A única situação onde nota-se uma maior amplitude ocorre no caso onde o N interage efetivamente com o enxofre da cadeia principal (estrutura apresentada na Figura 29c). Tal interação, no entanto, sugere que ligações covalentes possam ser formadas da interação de NO₂ com o derivado, o que não é interessante para aplicação em sensores. Para os demais

sistemas uma formação expressiva de agregados é observada, a qual aparentemente está associada à redução da absorção.

Nos sistemas P3HT-CH₃/N₂H₄, de forma similar ao P3HT-Cl/N₂H₄, apesar de ocorrer uma maior interação das espécies N₂H₄ entre si do que com o polímero, nota-se uma alteração significativa do espectro de absorção. No entanto, dado o fato de que apenas uma das configurações pode ser otimizada, não é possível prever a dependência do deslocamento observado com as orientações relativas e a densidade de analitos.

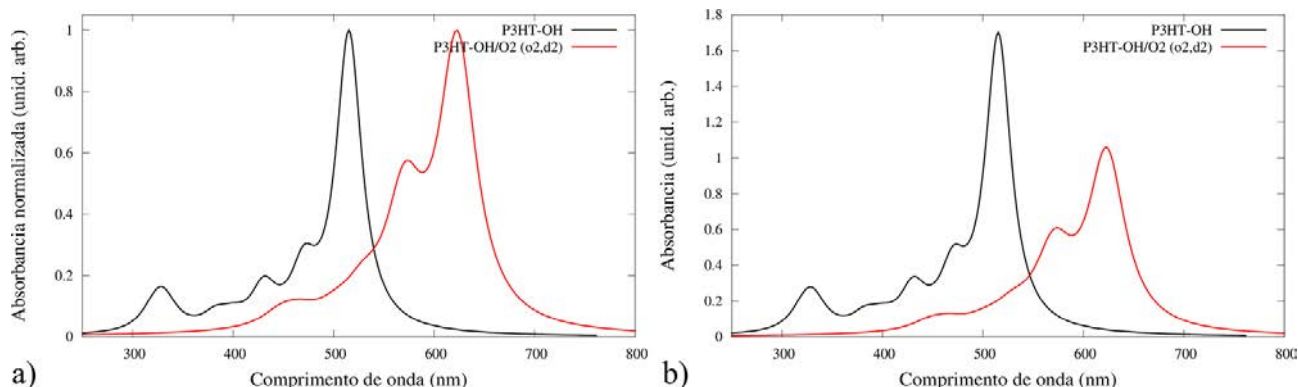
As Figuras 47, 48, 49 e 50 ilustram os espectros de absorção associados ao polímero P3HT-OH sem adsorção e adsorvido com diferentes espécies químicas (H₂, O₂, NO₂ e N₂H₄, respectivamente), em diferentes orientações (o_i) e densidades (d_i). Da mesma forma que nas estruturas anteriores são apresentados os espectros normalizados e sem normalização.

Figura 47 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/H₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



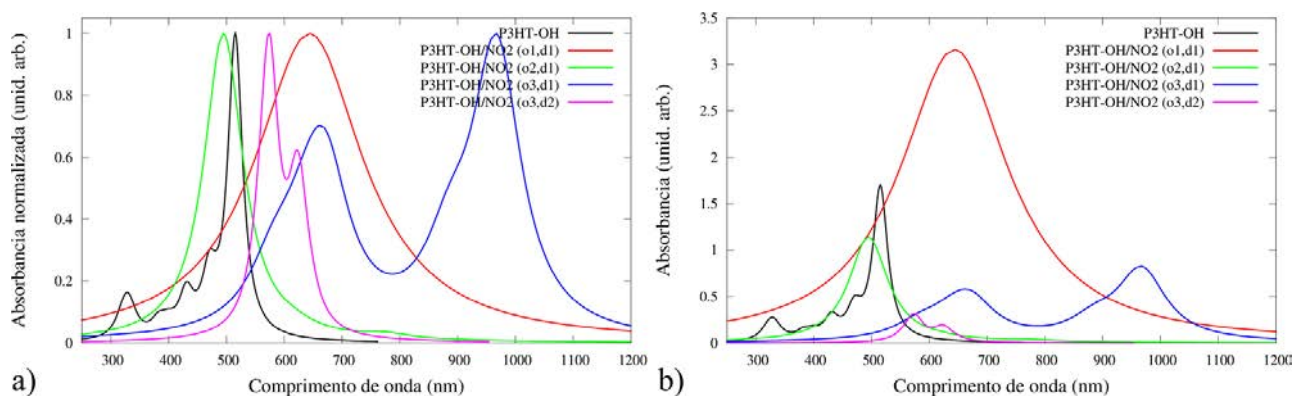
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/O₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



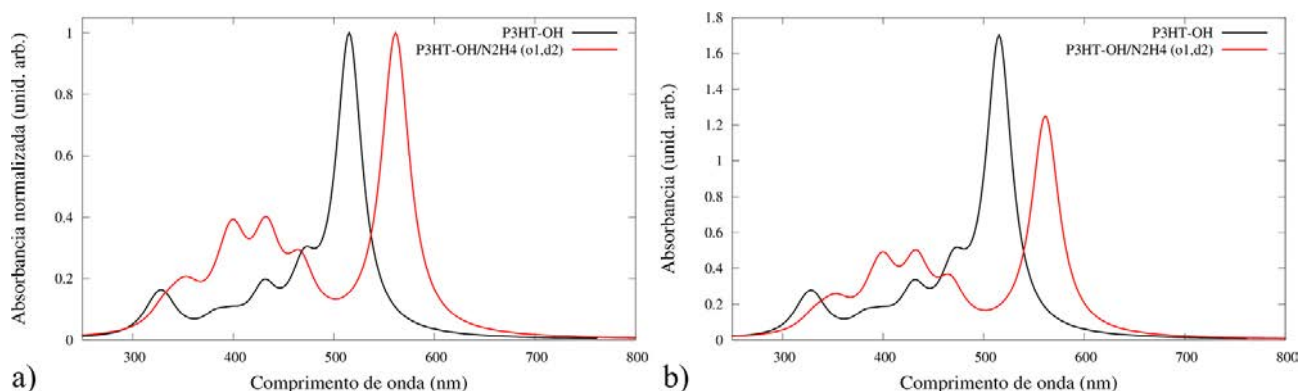
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 49 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/NO₂: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 - Espectros de absorção teóricos dos sistemas P3HT-OH e P3HT-OH/N₂H₄: a) espectros normalizados e b) sem normalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode notar, nos sistemas P3HT-OH/H₂ há um deslocamento do pico principal do espectro de absorção do polímero para maiores comprimentos de onda, o qual, de forma análoga aos outros sistemas adsorvidos com H₂, aparentemente não é sensível à densidade e/ou orientação dos analitos. Uma pequena discrepância com as demais condições é observada no sistema P3HT-OH/H₂ (o₂,d₂), a qual deve-se ao fato de que neste sistema otimizadas interações de duas ou três moléculas de H₂ sobre alguns dos grupos OH foi observada, enquanto que nas outras notou-se a interação de apenas uma molécula de H₂ por grupo OH. Contudo a variação é relativamente pequena.

Para os sistemas P3HT-OH/O₂ nota-se uma alteração significativa do espectro de absorção, contudo dado o fato de que apenas uma das configurações pode ser otimizada, não é possível prever a dependência do deslocamento observado com as orientações relativas e a densidade de analitos.

Nos sistemas P3HT-OH/NO₂ nota-se uma alteração significativa de todos os espectros, tanto no que tange à amplitude máxima como a posição do pico principal do espectro de absorção. Em especial, para a condição (o₁,d₁) alterações mais significativas foram observadas, inclusive com um aumento da amplitude relativa. Para esta condição nota-se, no entanto, que o polímero sofre degradação pela ação do analito, conforme pode ser observado na Figura 30c. O átomo de H é extraído do polímero e o átomo de N é ligado covalentemente ao enxofre da cadeia principal (distância interatômica compatível com uma ligação química). Na condição (o₂,d₁), na qual se observa um comportamento distinto de todos os demais sistemas (deslocamento para comprimentos de onda menores) temos a condição estrutural apresentada na Figura 30b, onde os agregados de NO₂ interagem fortemente com o hidrogênio do grupo OH. Na condição (o₃,d₁) temos uma situação similar à observada na condição (o₁,d₁), contudo as interações N---S são substituídas por interações O---S (possivelmente responsável pelo aparecimento do pico em comprimentos de onda mais altos). Por fim, na condição (o₃,d₂), temos a situação ilustrada na Figura 30d, onde a interação mais efetiva ocorre entre o analito. Novamente para esta situação observamos uma redução drástica na amplitude relativa do espectro de absorção.

Para os sistemas P3HT-OH/N₂H₄, de forma similar ao observado para outros sistemas adsorvidos com esta espécie química, nota-se uma alteração

apreciável do espectro de absorção, contudo, novamente não é possível prever a dependência do deslocamento observado com as orientações relativas e a densidade de analitos.

De forma geral observa-se que todos os sistemas apresentam uma resposta similar à interação com a espécie H_2 . Tal interação ocorre em dois sítios preferenciais: ou sobre o anel da cadeia principal (para o derivado P3HT- CH_3 e possivelmente outros derivados similares) ou sobre grupos laterais de mais alta reatividade (para os derivados P3HT-Cl e P3HT-OH, bem como possivelmente outros derivados similares), o que já era indicado pelos estudos de IFCA de cada derivado. No entanto, alterações mais efetivas nas propriedades eletrônicas destes sistemas são observadas quando estas espécies interagem com os grupos laterais. As alterações induzidas no espectro de absorção dos sistemas contendo H_2 não são dependentes no número de espécies adsorvidas, o que sugere que a influência destes compostos deve estar mais associada a alterações estruturais do polímero (induzidas pela presença do analito) do que a inserção ou retirada de elétrons na sua cadeia (dopagem).

Com relação ao O_2 , nota-se uma grande tendência de interação com o enxofre da cadeia principal do polímero, a qual é reduzida quando grupos laterais de mais alta reatividade são inseridos no sistema. Quando ocorre, a interação $O\cdots S$ é bastante efetiva e os comprimentos de ligação observados são compatíveis com o de ligações covalentes entre estas espécies, o que sugere que alterações químicas dos derivados podem ocorrer mediante a sua exposição ao O_2 , o que não é desejável para aplicações em sensores. A presença do átomo de Cl na cadeia, de fato, reduziu bastante a possibilidade de formação das ligações $O\cdots S$, o que pode sugerir que tais derivados possam ser promissores não apenas para aplicações em sensores como para aumentar a estabilidade de derivados de P3HT para aplicações em dispositivos eletrônicos de forma geral.

No que tange a detecção do NO_2 , todos os sistemas apresentaram problemas. Acreditamos que um primeiro problema está na descrição adequada do NO_2 via os métodos empregados, de modo que uma revisão na metodologia de análise destes sistemas deve ser realizada em estudos futuros ou mesmo a troca deste por um outro composto mais simplificado. Com relação aos resultados obtidos

nota-se uma resposta muito associada à dois fatores: i) interação muito forte das espécies químicas entre si, a qual leva a formação de agregados e a uma redução da absorção óptica do sistema como um todo; e ii) interações N---S e/ou O---S, compatíveis com a formação de ligações covalentes. Em ambos os casos temos problemas para a aplicação de todos os derivados como sensores. Novamente nota-se uma maior habilidade do sistema P3HT-Cl atuar como sensor, dado o fato de que a presença do grupo Cl na ramificação lateral diminui a tendência de interação do analito com o enxofre da cadeia principal do polímero. Nota-se também que este sistema apresenta certa dependência do efeito com a densidade de espécies (deslocamento dos sistemas o_2, d_2 é maior do que o dos sistemas o_1, d_1 e o_3, d_1), o que sugere que o efeito induzido pela presença do NO_2 neste sistema pode estar associado à uma dopagem da cadeia.

Por fim, com relação às espécies N_2H_4 , nota-se uma resposta significativa para todos os sistemas, apesar de ser notado que tal espécie também forma agregados (contudo não é notada a formação de ligações covalentes como no caso do NO_2). Em geral um deslocamento mais intenso é obtido para o sistema P3HT- CH_3 , onde a interação mais intensa se dá entre complexos diméricos dos analitos e anéis da cadeia principal (duas moléculas de N_2H_4 interagindo entre si e com um anel – Figura 29e). No caso do sistema P3HT-Cl nota-se também um deslocamento apreciável do espectro, o qual parece depender da densidade de espécies. A interação mais efetiva ocorre entre as espécies e o anel+Cloro da cadeia principal (Figuras 28d e 28e). Um deslocamento menos significativo é observado para o P3HT-OH, sendo mais evidente a interação das espécies entre si e com o grupo OH (Figura 30e).

Dados os resultados obtidos (nesta e nas demais seções) pode-se então traçar as seguintes considerações

- A adsorção dos elementos leva a um deslocamento do espectro de absorção para maiores comprimentos de onda em todos os sistemas, o que sugere um aumento na conjugação efetiva dos mesmos. Tal característica pode ter origem no fato de que todas as estruturas poliméricas empregadas na confecção dos sistemas adsorvidos estarem inicialmente numa conformação planar (como visto nas Figuras 3, 4 e 5). Assim a presença das espécies químicas poderia dificultar a alteração dos ângulos diedrais

durante o processo de otimização;

- O sistema P3HT-Cl apresenta o melhor padrão de resposta entre os derivados considerados, apresenta uma resposta significativa para todas as espécies e não apresenta fortes sinais de degradação ou quebra de ligações;
- A presença de grupos funcionais laterais (definindo sítios de maior reatividade) é desejada para evitar a quimissorção dos analitos sobre o enxofre da cadeia principal;
- A detecção do H_2 através dos derivados não é quantitativa (através da observação do espectro de absorção óptica);
- Apesar de se observar a formação de agregados, as espécies N_2H_4 aparentemente podem ser detectadas através da análise do espectro de absorção óptica dos derivados de P3HT (mais estudos devem ser realizados para avaliar a possibilidade de quantificação);
- Os sistemas contendo NO_2 devem ser melhor explorados, pois acreditamos que a metodologia de cálculo de estrutura eletrônica empregada não permitiu uma boa descrição da interação destas espécies entre si e com os derivados;
- O derivado P3HT-OH mostrou-se ser o mais instável mediante a interação com espécies adsorvidas;
- A interação (parcialmente covalente) de diferentes espécies com o enxofre da cadeia principal mostrou-se uma possível rota de degradação óptica dos derivados de P3HT, a qual leva a uma redução significativa na amplitude máxima de absorção destes materiais.

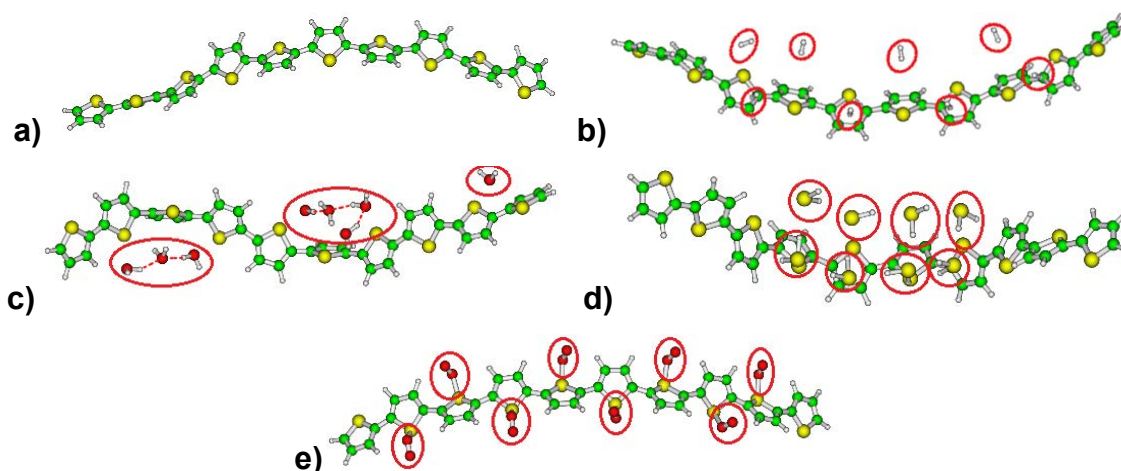
4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: SEGUNDA ETAPA

Com base nos resultados obtidos na primeira etapa deste trabalho, cálculos complementares foram realizados para os sistemas: PT, P3HT, P3HT-Cl, P3HT-CH₃, P3HT-Br e P3HT-SH considerando-se os analitos H_2 , O_2 , H_2O e H_2S .

4.4.1 Otimizações das estruturas adsorvidas

A Figura 51 ilustra algumas estruturas otimizadas do derivado PT isolado e com a presença dos analitos.

Figura 51 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) PT, b) PT/H₂, c) PT/H₂O, d) PT/H₂S e e) PT/O₂.

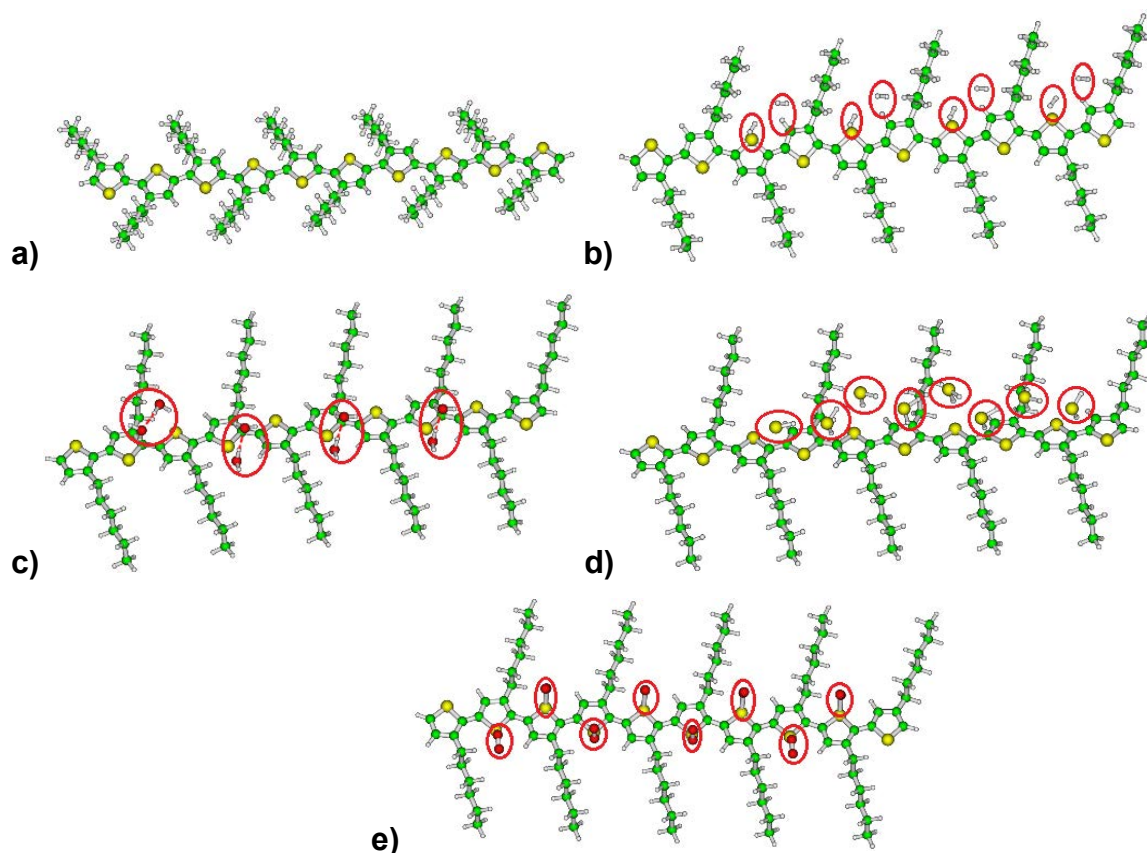


Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode notar, o PT isolado, quando otimizado, sofre uma ligeira distorção de sua planaridade, a qual em geral é intensificada com a interação do polímero com as espécies adsorventes. Em particular, uma interação significativa é observada entre as espécies O₂ e átomo de enxofre do anel tiofênico (possivelmente associada à degradação do material). Com relação à espécie H₂O, observa-se que uma interação mais efetiva ocorre entre os próprios analitos e não destes com o polímero, conforme pode ser evidenciado nas Figuras 51c. Em relação ao analito H₂S, observa-se que o mesmo não interage fortemente com as moléculas do solvente ou com o polímero, apresentando apenas uma leve aproximação entre as espécies, principalmente ao compararmos com a Figura 6b. Tal situação também é observada para a espécie H₂, contudo é menos evidente.

A Figura 52 ilustra algumas estruturas otimizadas do P3HT isolado e com a presença de diferentes espécies adsorvidas.

Figura 52 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT, b) P3HT/H₂, c) P3HT/H₂O, d) P3HT/H₂S e e) P3HT/O₂.

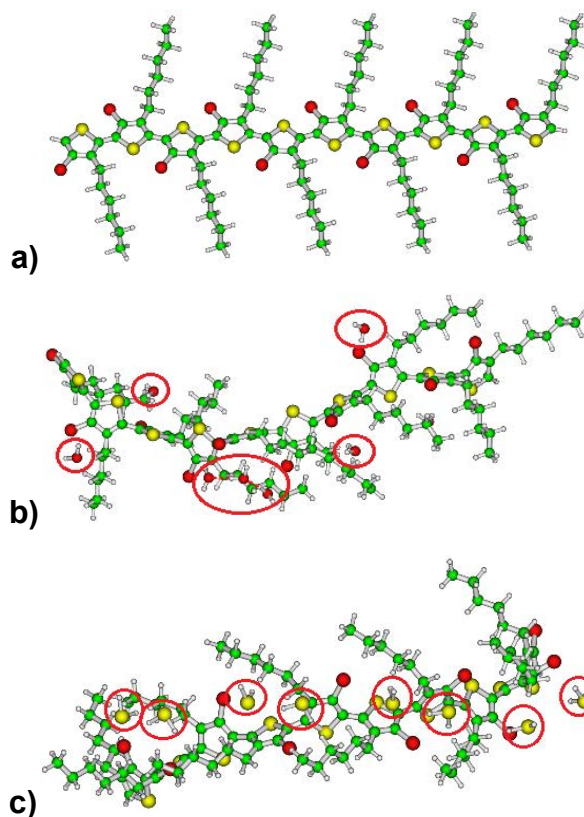


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o P3HT, nota-se que em todos os casos a cadeia polimérica não apresenta uma distorção significativa, sendo esta resposta bastante diferente dos demais derivados. Tal característica pode ser associada à ausência dos radicais R (na verdade $R=H$) e pela presença do hexil na terceira posição do anel tiofênico. Assim como observado para o PT, o H₂ não apresentou uma interação significativa com o polímero. As moléculas de H₂O apresentam maior tendência de interação com o solvente, o que também foi observado no caso do H₂S, não interagindo efetivamente com o derivado. No caso do O₂, é observada uma forte interação com o enxofre do anel tiofênico, a qual pode ser associada a um processo de degradação do polímero.

A Figura 53 ilustra as estruturas otimizadas do derivado P3HT-Cl isolado e com as novas espécies adsorvidas (H₂O e H₂S, novos analitos avaliados). As estruturas contendo as espécies H₂ e O₂ foram apresentadas na etapa anterior.

Figura 53 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-Cl, b) P3HT-Cl/H₂O e c) P3HT-Cl/H₂S.



Fonte: Elaborada pelo autor.

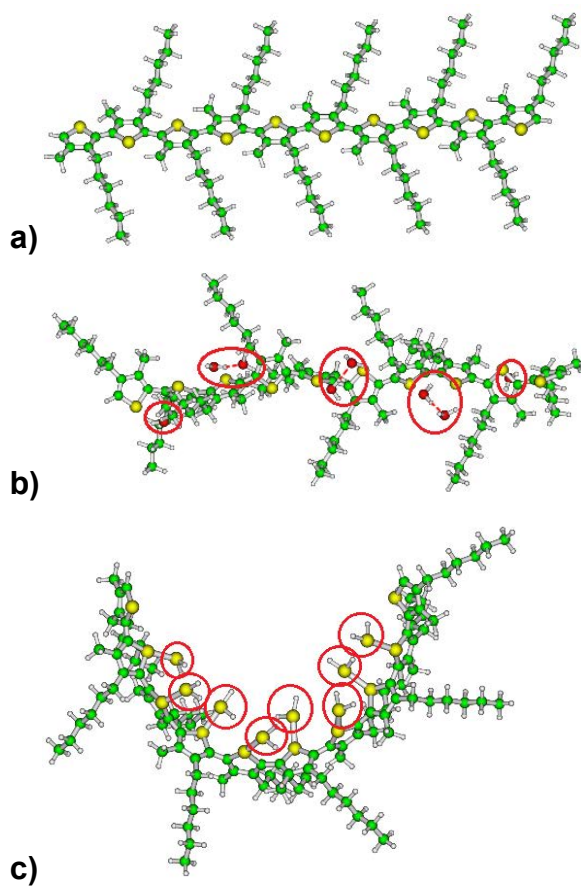
Nota-se que o analito H₂O além de interagir fortemente com o próprio solvente (outras moléculas de H₂O), apresenta forte tendência de interagir com o cloro das regiões laterais da cadeia. No caso do H₂S, a interação mais significativa ocorre com o enxofre do anel tiofênico, o que é interessante, pois tal interação não foi observada para o PT e P3HT, o que pode indicar que tal interação é intensificada pela presença do halogênio na estrutura polimérica.

A Figura 54 ilustra estruturas otimizadas do derivado P3HT-CH₃, isolado e com as novas espécies adsorvidas (H₂O e H₂S). Similarmente ao P3HT-Cl, as estruturas contendo as espécies H₂ e O₂ foram apresentadas na etapa anterior.

Observa-se que o analito H₂O apresenta forte tendência de interagir mais efetivamente com outras moléculas de H₂O. No caso do H₂S ocorre a interação significativa entre o átomo de enxofre do analito e o enxofre do anel tiofênico da estrutura polimérica, sendo muito interessante evidenciar, assim como anteriormente, que a presença do grupo lateral CH₃ favorece uma melhor interação entre esta

espécie e o polímero.

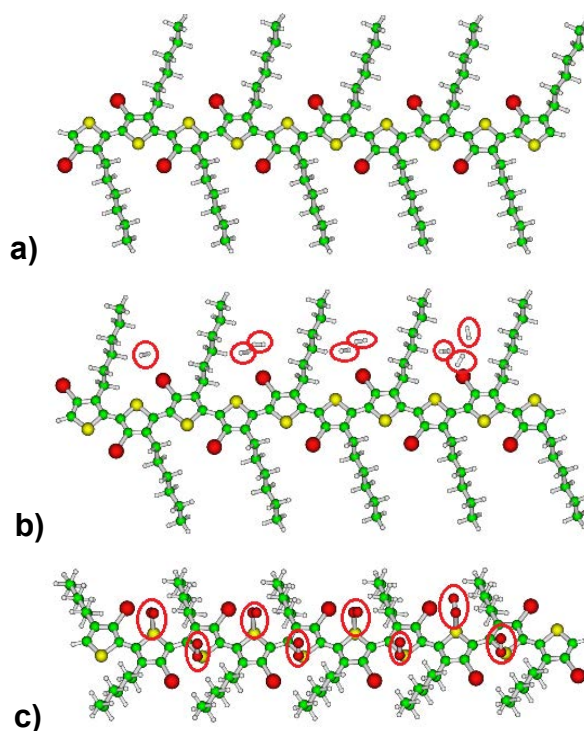
Figura 54 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-CH₃, b) P3HT-CH₃/H₂O e c) P3HT-CH₃/H₂S.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 55 ilustra estruturas otimizadas do derivado P3HT-Br isolado e na presença dos analitos H₂ e O₂. Tal derivado foi inserido no presente estudo a fim de avaliar se as mesmas tendências observadas para os sistemas baseados em P3HT-Cl estariam presentes neste material.

Figura 55 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-Br, b) P3HT-Br/H₂ e c) P3HT-Br/O₂.

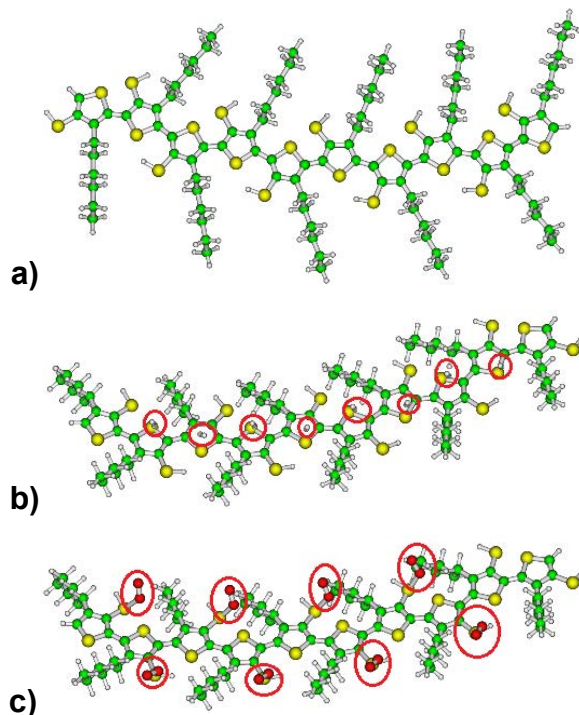


Fonte: Elaborada pelo autor.

De fato, de forma similar ao observado para o P3HT-Cl, nota-se uma interação significativa das moléculas de H₂ com o halogênio (Br). Tal resultado reforça a hipótese apontada anteriormente de que os grupos Cl, Br e I atuam como centros de relevância para a interação com estas espécies. No entanto é importante salientar que no caso do O₂, é observado uma forte interação com o enxofre do anel tiofênico, similar à observada nas Figuras 51e e 52e, o que sugere que, apesar dos ligantes Cl e Br apresentarem resultados similares com relação ao H₂, a “blindagem” da cadeia principal oferecida pela presença do grupo halogênio lateral não é tão intensa neste sistema como no P3HT-Cl.

A Figura 56 ilustra estruturas otimizadas do derivado P3HT-SH, isolado e com os analitos H₂ e O₂. Tal derivado foi inserido no presente estudo a fim de avaliar se as mesmas tendências observadas para o sistema P3HT-OH estariam presentes neste derivado.

Figura 56 - Estruturas otimizadas referentes aos sistemas: a) P3HT-SH, b) P3HT-SH/H₂ e c) P3HT-SH/O₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que o H₂ não apresenta uma interação efetiva com a cadeia. De forma geral o mesmo se dispõe sobre o enxofre do anel tiofênico, induzindo certa alteração da cadeia polimérica (similar ao sistema PT/H₂). No caso do O₂, é observada uma forte interação com o grupo SH. Em linhas gerais os resultados obtidos são bastante distintos dos observados para o sistema P3HT-OH (avaliados na etapa 1), pois a interação mais eficiente do analito H₂ não ocorre com o grupo lateral como o P3HT-OH e a degradação induzida pelo O₂ é menos pronunciada.

De forma geral, do estudo estrutural apresentado, as seguintes tendências podem ser salientadas:

- As espécies H₂ tendem a se dispor sobre os anéis tiofênicos, especialmente para os derivados P3HT-CH₃, P3HT, PT e P3HT-SH. No sistema P3HT-Br, de forma similar ao P3HT-Cl nota-se uma interação mais efetiva com o halogênio lateral;
- A espécie H₂O tende a formar agregados, o que pode evidenciar pouca afinidade deste analito com o polímero, ou incapacidade do método

empregado em reproduzir as propriedades/interações nestes sistemas, resultado similar ao obtido para o NO_2 e N_2H_4 na etapa anterior;

- A espécie H_2S , nos sistemas P3HT e PT tendem a formar agregados, contudo o efeito observado não é tão evidente quanto no caso das moléculas de H_2O . Nos sistemas contendo ligantes laterais tal analito tende a interagir com o enxofre do anel tiofênico. Em especial, como observado na Figura 9c, em alguns casos pode levar à degradação do polímero;
- A espécie O_2 em todos os casos aqui apresentados realiza uma interação bastante agressiva com os derivados, em especial com o enxofre, tanto do anel tiofênico, quanto do grupo lateral SH no P3HT-SH (Figura 56c). Tal resultado sugere que esta molécula tende a degradar o polímero como já apontado anteriormente.

4.4.2 Influência das espécies químicas sobre os derivados

4.4.2.1 Energias de ligação

A fim de melhor analisar a magnitude da interação entre as diferentes moléculas adsorventes e os derivados do P3HT, realizou-se um cálculo de energia de ligação média entre os analitos e os oligômeros, baseando-se nas estruturas obtidas nesta etapa e na anterior.

A Tabela 5 apresenta as energias de ligação obtidas para os diferentes sistemas. A presença do subscrito *a* indica que o valor apresentado foi obtido da média dos sistemas com as diferentes orientações e densidades apresentados na primeira etapa dos estudos de adsorção. A sigla “d”, apresentada entre parêntesis para alguns sistemas, indica que a estrutura analisada apresentava traços de degradação do polímero, evidenciados pela formação de possíveis ligações covalentes entre os analitos e os oligômeros.

Tabela 5 - Energias médias de ligação associadas aos sistemas analisados.

Derivados	Energia média de ligação (eV)			
	H ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂ S
PT	-0,004	-0,776 (d)	-0,115	-0,025
P3HT	-0,017	-0,703 (d)	-0,131	-0,061
P3HT-Cl	-0,035 ^a	-0,187 ^a	-0,178	-0,103
P3HT-CH ₃	-0,010 ^a	-0,886 ^a (d)	-0,193	-0,090 (d)
P3HT-OH	-0,279 ^a	-4,800 ^a (d)	---	---
P3HT-Br	-0,040	-0,558 (d)	---	---
P3HT-SH	-0,003	-0,966 (d)	---	---

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode notar as energias médias variam apreciavelmente nos diferentes sistemas.

- Nos sistemas baseados em PT nota-se em geral baixa sensibilidade à presença dos analitos H₂ e H₂S (E_{lig} inferiores ou da ordem da energia térmica à temperatura ambiente, $kT \sim 0,025$ eV). Apesar da aparente fraca interação do PT com espécies H₂O, ilustrada na Figura 51c, nota-se uma energia de ligação média relativamente elevada para o sistema PT/H₂O. Sistemas PT/O₂ apresentam altos valores de E_{lig} os quais são atribuídos à possível formação de ligações covalentes entre os analitos e oligômero (Figura 51e);
- Sistemas baseados em P3HT apresentam os mesmos resultados do que os baseados em PT acima discutidos. Em geral uma interação mais efetiva é observada entre este polímero e os analitos H₂, H₂S e H₂O;
- Sistemas baseados em P3HT-Cl apresentam os resultados mais promissores, tanto no que tange a estabilidade do polímero (menor probabilidade de degradação) quanto a eficiência da interação com os

analitos. Este sistema apresenta valores de E_{lig} relativamente elevados para quase todos os sistemas (com exceção ao H_2) sem degradação aparente do polímero (vide Figura 53 e Figura 28). Além disso, é interessante notar a diferença dos valores associados ao P3HT e ao P3HT-Cl, os quais indicam que a inserção do grupo halogênio lateral intensifica as propriedades sensoriais do polímero, sugerindo um possível caminho para a obtenção de sensores mais sensíveis e seletivos;

- Sistemas baseados em P3HT-CH₃ apresentam um aumento na eficiência de interação com os analitos em relação do P3HT. Tais variações, contudo, são inferiores às observadas para o P3HT-Cl. Além disso, este sistema apresenta certo grau de degradação ao interagir com analitos O₂ e H₂S. No caso do analito H₂S a interação observada é fraca, dada o valor relativamente baixo de E_{lig} obtido, sugerindo uma eficiente fisissorção sobre entre o analito e o derivado e apontando este material como um possível sensor;
- Apesar dos sistemas baseados em P3HT-OH apresentarem alto grau de degradação (em especial ao interagirem com o O₂ – evidenciado pelos elevados valores de E_{lig}), estes sistemas mostraram-se os mais plausíveis para a detecção de H₂, sem traços aparentes de degradação;
- Os sistemas P3HT-Br e P3HT-SH foram inseridos no presente trabalho a fim de avaliar suas possíveis similaridades com os sistemas P3HT-Cl e P3HT-SH, respectivamente. Dos dados de E_{lig} nota-se que o P3HT-Br apresenta certa similaridade com o P3HT-Cl no que tange a interação com os analitos H₂, apresentando uma interação levemente superior do que o composto contendo Cl. Tal interação ocorre preferencialmente com os átomos de Br laterais (vide Figura 55b). Por outro lado, o P3HT-Br apresenta forte indícios de degradação ao interagir com o O₂, o que não era observado no P3HT-Cl. No caso do P3HT-SH nota-se novamente uma resposta bastante diferenciada em relação ao P3HT-OH. Em especial a interação com as moléculas de H₂ é pouco efetiva e não está associada ao grupo SH. Sinais de degradação são observados com relação ao analito O₂, de forma similar ao P3HT-OH, contudo menos pronunciada (o que é

evidenciado da comparação da Figura 56c e a Figura 30b).

No que tange as espécies adsorventes observa-se as seguintes características:

- Em geral o H_2 interage fracamente com os sistemas. Uma importante exceção é observada para o sistema P3HT-OH. Os derivados P3HT-Cl e P3HT-Br apresentam moderada interação com estes analitos;
- Espécies O_2 em geral promovem a degradação dos sistemas. Uma interessante exceção é observada para o derivado P3HT-Cl;
- Espécies H_2O interagem efetivamente com todos os sistemas avaliados e em geral não promovem a degradação do material;
- Espécies H_2S apresentam uma moderada interação com os derivados avaliados, levando à traços de degradação nos sistemas P3HT- CH_3 .

É interessante mencionar que sistemas com diferentes densidades de espécies adsorventes e orientações relativas apresentaram valores similares de E_{lig} , de modo que os valores médios apresentados na Tabela 5 descrevem bem todos os sistemas estudados.

4.4.2.2 Influência da adsorção de espécies químicas nos espectros de absorção óptica dos derivados

A fim de identificar as alterações induzidas na estrutura eletrônica dos derivados pela presença dos analitos, optou-se por se avaliar os espectros de absorção óptica teóricos com ênfase na obtenção dos picos principais ($\lambda_{máx}$). Além de englobar aspectos associados às mudanças dos níveis de energia (avaliados na etapa 1 deste trabalho), esta análise traz informações acerca de uma grandeza mensurável, a qual poderia, à princípio, ser associada à característica sensorial dos derivados.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos associados a posição do pico principal do espectro de absorção dos sistemas. Visando facilitar a análise e comparação dos dados optou-se por se apresentar os dados relativos aos oligômeros otimizados sem restrições e os obtidos de estruturas mantidas bloqueadas numa conformação planar durante o processo de otimização.

Tabela 6 - Posição do pico principal do espectro de absorção dos diferentes sistemas avaliados.

Derivado	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)					
	Isolado otimizado	Isolado planar	H ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂ S
PT	506,0	516,6	516,7	492,1	454,1	471,1
P3HT	381,4	589,8	591,1	588,7	593,9	596,5
P3HT-Cl	337,1	610,0	368,8*	---	356,7	378,5
P3HT-CH ₃	334,6	574,5	351,8*	487,5*	398,7	365,0

* valores médios obtidos para as densidades d₂ da primeira etapa

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de avaliar os resultados apresentados na Tabela 6 é importante considerar as seguintes informações básicas:

- i) o limite de detecção típico dos espectrômetros comerciais é de aproximadamente 1 nm, assim, variações inferiores a (ou da ordem de) este valor não são significativas;
- ii) deslocamentos do pico para maiores comprimentos de onda (*red-shift*) podem ser associados às estruturas oligoméricas mais planares, enquanto que deslocamentos para menores comprimentos de onda (*blue-shift*) podem ser associados à formação de estruturas oligoméricas mais torcidas;
- iii) a obtenção de estruturas oligoméricas mais planares nos sistemas com agentes adsorventes pode-se ser associada às interações entre átomos não ligados que dificultam a torção das estruturas (inicialmente planares) durante o processo de otimização. Devido a isso as posições do pico de absorção teórico das estruturas otimizadas com diedrais bloqueados numa conformação planar foram também inseridas na Tabela 6 para auxiliar nas análises;
- iv) variações muito significativas do espectro podem indicar a degradação do material (formação de um novo composto), característica que, em geral,

não é desejável a um sensor (apesar de apresentar potencialidade de aplicação em alguns casos).

Dadas estas considerações, pode-se avaliar cada um dos casos acima apresentados:

- Nos sistemas baseados em PT nota-se uma variação não detectável do H_2 com relação ao sistema planar. Variações significativas são obtidas para os outros analitos, as quais podem ser associadas a alterações estruturais induzidas nos oligômeros. De fato, os sistemas PT/ H_2 apresentam uma estrutura bastante similar ao PT isolado, enquanto que a interação do oligômero com os *clusters* de H_2O e H_2S levam a alterações significativas na cadeia principal do oligômero, e, em especial, numa redução de sua planaridade, resultando em um *blue-shift* do espectro. Tal resultado aponta o PT como um material sensível à presença das espécies H_2O e H_2S . Em particular a resposta observada para o O_2 pode ser associada à degradação do polímero pelo ataque do oxigênio ao enxofre do anel tiofênico (vide Figura 51e);
- Nos sistemas baseados em P3HT observa-se respostas próximas ao limite de detecção dos espectrômetros em relação ao sistema planar, além disso, são em sua maioria variações positivas, as quais podem ser associadas a pequenos desvios de otimização dos sistemas conforme discutido no item *iii* das considerações iniciais acima apresentadas. De fato, uma fraca interação entre as espécies e os oligômeros é evidenciada nas Figuras 52b-52d. Novamente o sistema com O_2 apresenta uma variação mais acentuada associada à degradação do material;
- Para os sistemas baseados em P3HT-Cl são notadas leves alterações nos valores com relação ao sistema otimizado, com variações significativas em relação ao oligômero isolado planar. Tal sistema foi o que apresentou maior potencialidade como sensor, uma vez que não se observa sinais de degradação do mesmo (formação de ligações covalentes entre os sistemas), como pode ser observado na Figura 53 e Figura 28, e as interações significativas são direcionadas para as ramificações laterais, “protegendo” aparentemente a cadeia principal de possíveis ataques

externos. Tal proteção, no entanto, não inviabiliza o uso deste material como sensor, uma vez que alterações significativas são observadas no espectro de absorção do material;

- Para o sistema P3HT-CH₃/H₂ nota-se resultados quantitativos similares aos sistemas baseados em P3HT-Cl. Contudo grandes diferenças qualitativas são observadas nestes sistemas: i) como já discutido anteriormente sinais de degradação são observados nos sistemas contendo O₂ (Figura 29), o qual é também observado para o H₂S inserido nesta etapa; ii) a interação entre o polímero e as moléculas de H₂O é muito pouco efetiva, de modo que as alterações observadas podem ser associadas à alterações estruturais induzidas pela presença do solvente no processo de otimização.

Apesar dos resultados acima discutidos, os autores deste trabalho acreditam que a avaliação do deslocamento do pico de absorção não proporciona resultados quantitativos suficientes para uma análise apropriada da influência dos analitos na estrutura eletrônica dos derivados. Como já evidenciado, grande parte do efeito observado deve-se às características estruturais dos sistemas obtidos após a otimização, de forma que a influência dos analitos está mais associada a impedimentos estéricos promovidos pela sua presença do que a interação eletrônica efetiva destes com o polímero. Visando melhor avaliar tais características estudos empregando análises de partição de carga nos sistemas foram iniciados.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se identificar e analisar as regiões de reatividade em diferentes derivados do P3HT através de cálculos de estrutura eletrônica, por meio dos Índices de Fukui Condensados aos átomos (IFCA). Através de tal estudo buscou-se identificar regiões onde interações mais eficientes com espécies químicas externas seriam esperadas, no sentido de guiar estudos de adsorção subsequentes.

Após a obtenção dos IFCA, foi possível realizar uma análise bastante ilustrativa dos sítios de reatividade, permitindo identificar regiões de maior reatividade sobre a estrutura dos derivados estudados e assim avaliar quais interações seriam as mais prováveis.

Os resultados permitem sugerir que as espécies ligantes com características específicas (tendência à retirada de elétrons por efeito polar), favorecem a obtenção de materiais com alta reatividade localizada em regiões de mais fácil acesso a prováveis espécies químicas adsorvedoras. Tal comportamento é, *a priori*, interessante para a confecção de sensores químicos de alta sensibilidade.

Estudos de adsorção e das alterações induzidas pela presença de diferentes espécies químicas interagindo com a estrutura de derivados selecionados foram também realizados.

Os IFCA inicialmente obtidos via análise populacional de Mulliken (MPA) foram reavaliados por meio da análise populacional de Hirshfeld (HPA). Os resultados obtidos permitem constatar que o uso da HPA leva a uma maior dispersão da reatividade ao longo da cadeia principal do polímero, em comparação à MPA. Ademais, verifica-se uma intensificação da reatividade nas terminações dos oligômeros considerados, o que é de fato compatível com a propriedade de eletro-polimerização destes materiais.

Os estudos de adsorção foram divididos em duas etapas. Inicialmente, quatro espécies químicas diferentes: H₂, O₂, NO₂ e N₂H₄ foram dispostas sobre a estrutura de três derivados selecionados através do estudo de reatividade: P3HT-Cl, P3HT-CH₃ e P3HT-OH. Duas diferentes densidades de analitos e (no mínimo) dois tipos de orientações destas moléculas em relação ao polímero foram considerados para posterior otimização. Os resultados da otimização de geometria sugerem uma interação efetiva das espécies H₂ e O₂ com os ligantes laterais Cl e OH. Na ausência

destes ligantes, as interações destas espécies são mais efetivas com elementos da cadeia principal, sendo respectivamente o anel tiofênico e o enxofre. Por outro lado, as espécies NO_2 e N_2H_4 tendem a interagir mais fortemente entre si do que com os derivados de P3HT, o que pode sugerir pouca afinidade destes compostos com a cadeia polimérica. Em particular para o NO_2 observa-se uma interação muito forte entre os analitos, o que pode sugerir uma incapacidade do método empregado em descrever as propriedades eletrônicas destes compostos de forma apropriada.

O estudo da influência da adsorção das espécies químicas nas propriedades dos derivados foi realizado comparando-se os níveis de energia e espectros de absorção óptica teóricos. Em ambas as análises, verificou-se a influências das espécies, das densidades e das orientações utilizadas.

Com relação as análises dos níveis de energia, observou-se uma redução do *gap* efetivo dos materiais após as adsorções. As alterações dos níveis de energia não apresentaram uma forte dependência com as orientações consideradas, certa exceção foi observada para sistemas contendo NO_2 . Uma fraca dependência com a densidade pode também ser observada para alguns dos sistemas estudados, contudo maiores estudos devem ser realizados para confirmar tal tendência.

Do estudo de absorção óptica nota-se que a adsorção dos elementos leva a um deslocamento do espectro de absorção para maiores comprimentos de onda. Deslocamentos significativos são observados para as espécies H_2 em todos os derivados, os quais não apresentam forte dependência com a orientação e/ou densidades de analitos nos sistemas. Deslocamentos expressivos também foram observados para as espécies O_2 e NO_2 , contudo estão geralmente associados à degradação/alteração química dos derivados. Uma exceção interessante é o sistema P3HT-Cl/ NO_2 onde uma resposta mais promissora é observada. Para as espécies N_2H_4 , apesar da interação efetiva entre os analitos, observa-se uma alteração óptica significativa para de todos os derivados, em especial para o P3HT- CH_3 e o P3HT-Cl.

Deste modo, com base nos resultados obtidos pode-se concluir que dentre os compostos avaliados o derivado P3HT-Cl apresentava características mais promissoras para a aplicação em sensores químicos (ao menos das espécies químicas estudadas). Derivados P3HT-OH mostraram-se os menos promissores dentre os sistemas avaliados, apresentando certo grau de degradação após a

interação com algumas das espécies químicas consideradas. Alterações químicas não desejáveis também foram observadas em alguns sistemas baseados em P3HT-CH₃. Em particular é interessante salientar que nossos resultados indicam que a presença de grupos laterais de maior reatividade na cadeia polimérica pode direcionar e intensificar as interações com os analitos, ao mesmo tempo em que permitem evitar a degradação dos sistemas.

Numa segunda etapa dos estudos de adsorção, o número de analitos e derivados avaliados foi ampliado. Nesses estudos, foi avaliada a influência de quatro espécies químicas (H₂, O₂, H₂O e H₂S) sobre a estrutura de derivados poliméricos previamente selecionados através do estudo de IFCAs (P3HT-Cl, P3HT-CH₃ e P3HT-OH), bem como o PT e P3HT (e os derivados P3HT-Br e P3HT-SH para fins de comparação).

Pode-se observar que a espécie H₂ interage fracamente com os anéis tiofênicos dos derivados PT, P3HT, P3HT-CH₃ e P3HT-SH. Uma interação mais efetiva é observada com os grupos laterais dos derivados P3HT-Cl, P3HT-Br e P3HT-OH. Em particular este último derivado apresenta uma forte interação com as moléculas de H₂, não apresentando traços de degradação.

Com relação ao O₂, nota-se uma forte tendência de interação com o enxofre do anel tiofênico das estruturas e com o grupo SH do derivado P3HT-SH. Em geral a interação O---S é bastante efetiva e os comprimentos de ligação observados são compatíveis com o de ligações covalentes entre estas espécies, o que em geral não é desejável para aplicações em sensores, sugerindo uma possível rota de degradação destes materiais. Cabe, no entanto, ressaltar que no caso do derivado P3HT-Cl observa-se a ausência da degradação acompanhada de uma interação efetiva ($|E_{lig}| > 0,1$ eV), o que sugere este derivado como o mais indicado para a detecção de O₂ dentre as estruturas avaliadas.

Analisando as espécies H₂O, observa-se que em todos os sistemas ocorre uma forte interação das espécies químicas entre si, a qual leva a formação de agregados. Tal interação é minimizada apenas no sistema P3HT-Cl/H₂O, o que novamente aponta este derivado como o material mais indicado para uso em camadas ativas de sensores.

Com relação à espécie H₂S nota-se uma resposta pouco significativa para

a maioria dos sistemas. Em especial uma interação diferenciada é observada no sistema P3HT-CH₃/H₂S onde sinais de degradação são evidenciados pela interação S---S do analito e dos anéis tiofênicos da estrutura principal do polímero. A energia média de ligação associada, no entanto, é relativamente baixa o que sugere que a interação pode estar mais associada à uma efetiva fisissorção dos analitos.

No que tange os derivados avaliados, nota-se que o PT e P3HT apresentam uma eficiência sensorial reduzida em comparação aos seus derivados. O derivado P3HT-CH₃ apresenta respostas bastante similares ao P3HT e PT, com uma maior eficácia de interação com o H₂O e H₂S. O derivado P3HT-Cl é o material mais promissor identificado, apresentando uma interação razoável com todas as espécies avaliadas, não apresentando traços de degradação apreciável. Por fim da análise dos derivados P3HT-Br e P3HT-SH pode-se estabelecer um paralelo do primeiro com o P3HT-Cl (contudo apresentando maior potencialidade de degradação), enquanto que pouca similaridade foi observada entre os derivados P3HT-SH e P3HT-OH.

Em suma, com base nos resultados obtidos pode-se concluir que, dentre os compostos avaliados, o derivado P3HT-Cl apresenta características mais promissoras para a aplicação em sensores químicos. Em particular é interessante salientar que os resultados indicam que a presença de grupos laterais de maior reatividade na cadeia polimérica pode direcionar e intensificar as interações com os analitos, ao mesmo tempo em que permitem evitar a degradação dos sistemas.

Como possíveis contribuições futuras, é interessante salientar a necessidade de reavaliação dos sistemas adsorvidos mantendo-se estruturas planares para melhor análise da influência dos analitos, bem como o uso de metodologias mais avançadas de otimização como o próprio método DFT.

REFERÊNCIAS

BAI, H.; SHI, G. ;Sensors 2007, 7, 267. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/7/3/267/htm>>. Acesso em: 19 fev. 2018

BATAGIN-NETO, A. et al. Gamma-Ray Dosimetric Properties of Conjugated Polymers in Solution. *Current Physical Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 431–440, 31 nov. 2013.

BATAGIN NETO, Augusto. **Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos**. 2013. 241 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Unesp/bauru, Bauru, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/106654/bataginneto_a_dr_bauru.pdf?isAllowed=y&sequence=1>. Acesso em: 01 fev. 2018.

BATZILL, M. ; Sensors 2006, 6, 1345. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/6/10/1345/htm>>. Acesso em: 20 fev. 2018

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2007.

CHEN, Z.; LU, C. ; Sens. Lett. 2005, 3, 274.

CONTS-DE-JESÚS, E.; Li, J.; R., C. In *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*; Suzuki, S., Ed.; InTech, 2013.

DE PROFT, F. et al. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the OLIVEIRA, G. S. *METEOROLOGIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS* 2005.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*; Academic Press: San Diego, Calif. [u.a., 2000.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.

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.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities **Theoretica chimica acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, jun. 1977.

Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, 1 set. 2002.

HO, H.-A.; LECLERC, M. Chemical and Biological Sensors Based on Polythiophenes. In: PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F. (Eds.). . **Handbook of Thiophene-Based Materials**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2009. p. 813–831.

KUMAR, B.; MIN, K.; BASHIRZADEH, M.; FARIMANI, A. B.; BAE, M.-H.; ESTRADA, D.; Kim, Y. D.; YASAEI, P.; Park, Y. D.; POP, E.; Aluru, N. R.; SALEHI-KHOJIN, A. ; Nano Lett. 2013, 13, 1962.

LAAKSONEN, L. gOpemol Center for Scientific Computing, Finland, 200. Disponível em: <http://www.csc.fi/gopenmol>. Acesso em: 10 fev. 2018

LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, n. 1, p. 1–26, abr. 2008.

LEVINE, I. N. QuantumChemistry. 5. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2000. 739 p.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. [s.l.] Prentice Hall, 1999.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd ed. ed. [s.l.] Springer, 2010.

LIU, X.; Cheng, S.; LIU, H.; Hu, S.; ZHANG, D.; NING, H.; Sensors 2012, 12, 9635.

MASSERA, E. et al. Poly[3-(4-Alkoxyphenyl)thiophenes] Based Chemical Sensors. In: NERI, G. et al. (Eds.). . **Sensors and Microsystems**. Lecture Notes in Electrical Engineering. [s.l.] Springer Netherlands, 2011. p. 43–47.

OLIVEIRA, E. F. DE et al. Effect of chemical modifications on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene). Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 51, n. 10, p. 842–846, 15 maio 2013.

OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Molecular design of new P3HT derivatives: Adjusting electronic energy levels for blends with PCBM. Materials Chemistry and Physics, v. 148, n. 3, p. 923–932, dez. 2014.

OUBAL, M.; PICAUD, S.; RAYEZ, M. T.; RAYEZ, J. C. ; Comput. Theor. Chem. 2013, 1016, 22.

RAD, A. S. et al. **The polythiophene molecular segment as a sensor model for H₂O, HCN, NH₃, SO₃, and H₂S: a density functional theory study**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, maio 2016.

RASTEGAR, S. F.; HADIPOUR, N. L.; TABAR, M. B.; SOLEYMANABADI, H. ;J. Mol. Model. 2013, 19, 3733.

RIDLEY, J.; ZERNER, M. INTERMEDIATE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP

TECHNIQUE FOR SPECTROSCOPY - PYRROLE AND AZINES. **Theoretica Chimica Acta**, v. 32, n. 2, p. 111–134, 1973.

ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of Fukui function indices. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 17, p. 8236–8245, 1 maio 1999.

RYAN, M., SHEVADE, Abhijit V; TAYLOR, C. J. Computational Methods for Sensor Material Selection; Springer: Dordrecht, 2010.

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.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123–134, fev. 2000.

SCHEDIN, F.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; HILL, E. W.; BLAKE, P.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S. ;Nat. Mater. 2007, 6, 652.

SCHMIDT M W, BALDRIDGE K K, Boatz J A, ELBERT S T, GORDON M S, JENSEN, J. H.;KOSEKI, S.; MATSUNAGA N.; NGUYEN K. A.; SU S.;WINDUS T. L.; DUPUIS, M. e MONTGOMERY, J. A..*J. Comput. Chem.*1993, 14, 1347.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, nov. 1993.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, mar. 1990.

STEWART, J. J. P. **MOPAC2012: Molecular Orbital Package**. [s.l.] Stewart Computational Chemistry, 2012.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 9 set. 2007.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. [s.l.] Dover Publications, 1996.

THOMPSON, B. C.; FRÉCHET, J. M. J. ;Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 58.

WANG, Y.; YEOW, J. T. W. ;J. Sens. 2009, 2009, 1.

YANG, W.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, set. 1986.

YOON, H. ;Nanomaterials 2013, 3, 524.

YUAN, W.; SHI, G. ;J. Mater. Chem. A 2013, 1, 10078.

ZAIKOV, G. E. Interaction of polymers with polluted atmosphere nitrogen oxides; iSmithers: Shawbury, Shrewsbury, U.K, 2009.

ZENG, W.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; ZHENG, Q. ; Sens. Actuators B Chem. 2007, 124, 118.

ZHANG, Y.-H.; Chen, Y.-B.; ZHOU, K.-G.; LIU, C.-H.; ZENG, J.; ZHANG, H.-L.; PENG, Y. ; Nanotechnology 2009, 20, 185504.

ANEXO

BREVE DESCRIÇÃO DO MÉTODO *HARTREE-FOCK*

A Equação de Schrödinger

Diversos dados experimentais mostram que a mecânica newtoniana não consegue descrever de maneira satisfatória o comportamento de partículas de um sistema de dimensões atômicas. Em tais sistemas, aspectos ondulatórios são também observados, ou seja, a partícula tem seu comportamento descrito por funções de onda que dependem do tempo e da posição espacial do objeto em estudo. Uma maneira geral de se expressar tal comportamento é por meio da Equação de Schrödinger (ES):

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (5)$$

Sendo que:

- i é a unidade imaginária que vale $\sqrt{-1}$;
- $\hbar$ é a Constante de Planck, que é igual a h (constante física associada somente à fenômenos quânticos) dividida por 2π , ou seja, $\hbar = h/2\pi$;
- Ψ é função onda que descreve o estado do sistema estudado, sendo que esta depende do tempo e das posições dos objetos (partículas) que compõem o sistema;
- t é o tempo;
- $\hat{H}$ é operador da energia total para o sistema estudado.

O operador $\hat{H}$, denominado como “hamiltoniano” do sistema, representa na realidade a energia total deste, sendo representado pela soma dos operadores energia cinética T e energia potencial V :

$$H = T + V \quad (6)$$

Sendo assim, em um sistema de N partículas têm-se:

$$H = \sum_{i=1}^N T_i + V(\vec{r}_i, t), \quad (7)$$

sendo V descrito do mesmo modo que a energia potencial elétrica na mecânica clássica e T_i em coordenadas cartesianas, como:

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2mi} \nabla_i^2 \quad (8)$$

sendo m_i a massa da i -ésima partícula e $-\nabla_i^2$ o negativo do operador laplaciano, um análogo do quadrado do momento linear $\vec{p} * \vec{p} = |\vec{p}|^2$.

A partir, das Equações 3 e 4, utilizando-se de manipulações matemáticas (não apresentadas aqui por simplicidade), é possível separar as variáveis espaciais e temporal envolvidas, de modo a se obter uma função que depende apenas do tempo e outra apenas da posição. Com essas manipulações obtém-se:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\varphi(t) \quad (9)$$

O primeiro termo a direita é uma função dependente apenas do vetor posição ($\vec{r}$) e o segundo somente do tempo. A técnica de separação de variáveis utilizada só pode ser efetuada se o operador energia potencial, não depender explicitamente do tempo, de tal modo que possa ser expresso por $V(\vec{r})$. Como a grande maioria dos sistemas possuem funções energia potencial com esta forma, tal condição não acaba sendo uma restrição muito séria.

Desta forma tem-se:

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (10)$$

e

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (11)$$

sendo E a energia do sistema estudado.

Devido ao fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa do elétron, pode-se considerar que os primeiros se movimentam muito mais lentamente que os segundos. Assim sendo, é válido considerar os elétrons de uma molécula se movendo em meio a um campo de núcleos fixos.

Tal aproximação leva à Equação de Schrödinger Independente do Tempo (ESIT) Eletrônica:

$$H_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (12)$$

Por meio desta separação, conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, os movimentos eletrônico e nuclear são dissociados. A simplificação representada pela Equação 8 é frequentemente utilizada no tratamento de sistemas de muitos átomos. Neste contexto a função de onda do sistema total (núcleos + elétrons) é representada por:

$$\Psi(R_A, r_i) = \Psi_{el}(r_i; R_A)\Psi_{nucl}(R_A), \quad (13)$$

onde Ψ_{nuc} depende apenas das coordenadas dos núcleos e Ψ_{el} das coordenadas dos elétrons. Contudo, vale ressaltar que, uma vez que para cada configuração de núcleos temos funções de ondas eletrônicas diferentes Ψ_{el} também depende parametricamente das coordenadas dos núcleos.

O erro tipicamente associado à aproximação de Born-Oppenheimer é em geral desprezível se comparado às demais aproximações necessárias para a resolução da ESIT.

Aproximações do método *Hartree-Fock*

Encontrar soluções para a ESIT Eletrônica se torna um problema de grande importância devido ao fato deste tipo de equação apresentar solução analítica apenas para casos bem simples, como de uma partícula interagindo com o campo, ou duas partículas interagentes. Deste modo, num problema de muitos corpos métodos iterativos são empregados a fim de se obter uma solução aproximada da ESIT.

Dentre os diferentes métodos, a abordagem mais comum é a aproximação *Hartree-Fock* (HF), o qual trata-se de um método eficiente na obtenção de soluções aproximadas para a ESIT, e que serve também de ponto de partida para outras aproximações mais acuradas.

No método HF, busca-se transformar um problema de N partículas interagentes em N problemas de uma partícula interagindo com o campo produzido pelas outras restantes. Apesar das simplificações obtidas pelo método, as quais permitem que soluções aproximadas sejam obtidas para a ESIT, elas trazem também efeitos bastante indesejáveis, como a baixa correlação eletrônica, a qual é intrínseca ao método.

Devido ao fato de se dividir o problema inicial em N problemas de elétrons não correlacionados (ou melhor, fracamente correlacionados), a função de onda ψ pode ser escrita como um único produto de funções individuais para cada elétron. Visando preservar a anti-simetria necessária à função de onda dos elétrons, toma-se ψ como um determinante de Slater destas funções:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \chi^1(1) & \cdots & \chi^N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi^1(N) & \cdots & \chi^N(N) \end{pmatrix}, \quad (14)$$

sendo que:

- $\chi_j(i)$ é a “j-ésima função de onda individual das variáveis espaciais e de spin do elétron i” conhecido também como orbital j referente à partícula i. O conjunto destas funções é ortonormal, e o fator $\sqrt{N!}$ visa a normalização de Ψ .

Utilizando-se de manipulações matemáticas e propriedades de operadores, partindo da ESIT Eletrônica, têm-se às denominadas Equações de Hartree-Fock (EHF).

$$f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i(1)\chi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (15)$$

onde:

- $\chi_i(1)$ representa a i-ésima função de onda, associada ao elétron 1;
- $f(1)$ é o operador de Fock operando sobre o elétron 1:

$$f(1) = h(1) + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\} \quad (16)$$

onde:

o $h(1)$ é o hamiltoniano de um elétron:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \quad (17)$$

no qual o primeiro termo representa o operador energia cinética que está atuando nas coordenadas do elétron 1 e o segundo a somatória da energia potencial gerada pelos núcleos.

o J_j e K_j são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de Troca. De modo que, quando aplicados sobre a função de onda χ_i resultam em:

$$J_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_i(1) \quad (18)$$

$$K_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i(2) d\tau_2 \right] \chi_j(1) \quad (19)$$

- ε_i é um valor que representa a energia do i-ésimo orbital χ .

As equações obtidas formam um conjunto de equações de solução complexa. A partir disso, busca-se normalmente transformar tais equações em um problema algébrico de autovalores e autovetores. Para tal, considera-se as funções

desconhecidas χ_i como uma combinação linear arbitrária de um conjunto de funções conhecidas θ_v . Tais funções são denominadas funções de base.

$$\chi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \theta_v \quad (20)$$

Sendo que:

- Normalmente $k \geq N/2$, de modo que, quanto maior o seu valor, melhor será a aproximação obtida;
- C_{vi} é o coeficiente que indica o quão grande é a contribuição de θ para a descrição de Ψ_i .

De forma prática, uma vez que o operador de Fock ($f(1)$) depende das funções χ_i e, portanto de C_{vi} , necessita-se de uma estimativa inicial dos conjuntos $\{C_{vi}\}$, tipicamente obtidas por meio de métodos mais simplificados. A partir destes valores, novos conjuntos de coeficientes otimizados são obtidos de forma iterativa. Os cálculos são então interrompidos quando os parâmetros específicos de variações entre os passos (denominados de ciclos SCF, do inglês *self consistente field*) são alcançados.

BREVE DESCRIÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O método que se baseia na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma abordagem análoga à *Hartree-Fock*, associada a um modelo de partícula independente, no qual a interação eletrônica é representada por um funcional correspondente para cada situação.

O DFT baseia-se na concepção de que a energia de um sistema no estado fundamental (E_0) pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica deste sistema (ρ_0) neste estado, conforme ilustrado na Equação 17.

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (21)$$

O DFT, diferentemente de *Hartree-Fock*, não se baseia na função onda, mas na densidade eletrônica para se calcular as propriedades dos átomos e moléculas do sistema.

A expressão para a energia no DFT é dividida nos termos:

$$E_0 = T_e^{ref}[\rho_0] + V_{n-e}[\rho_0] + V_{e-e}^{clas}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0], \quad (22)$$

sendo que:

- $T_e^{\text{ref}}[\rho_0]$ é a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência, no qual não há interação entre os elétrons;
- $V_{n-e}[\rho_0]$ representa a interação coloumbiana entre os elétrons e núcleos;
- $V_{e-e}^{\text{clas}}[\rho_0]$ é a interação clássica entre elétrons, descrita em termos das nuvens eletrônicas;
- $E_{xc}[\rho_0]$ é a representação do termo de energia gerado pela correlação eletrônica, não considerada em $T_e^{\text{ref}}[\rho_0]$ e $V_{e-e}^{\text{clas}}[\rho_0]$, assim como o termo de energia de troca devido à interação entre os elétrons.

Pode-se afirmar, que os termos relacionados as interações entre os elétrons estão associados à $E_{xc}[\rho_0]$. Expressões para os 3 primeiros termos da Equação 18 são conhecidas, contudo o termo de correlação e troca, $E_{xc}[\rho_0]$, deve ser escolhido de acordo com o tipo de cálculo. De fato, a forma funcional de $E_{xc}[\rho_0]$ é um dos maiores problemas no método DFT, sendo ainda alvo de muitas pesquisas.

A densidade eletrônica ρ é calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham (KS), ψ_i^{KS} , e, para um sistema de N elétrons, é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}|^2 \quad (23)$$

Os orbitais KS são determinados das equações de KS:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{12}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right\} \psi_i^{\text{KS}}(1) = \epsilon_i^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}} \quad (24)$$

Sendo:

- Z_A é o número atômico do átomo A;
- $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa a distância entre as partículas i e j;
- ϵ_i^{KS} são os níveis de energia de KS e $v_{xc}(1)$ é o potencial de correlação e troca, dado pela derivada funcional da energia E_{xc} :

As equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma auto-consistente, de maneira semelhante ao HF.