



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Propriedades Rovibracionais e Elétricas de Ftalocianinas Metaladas sob Interação com Amônia: Uma Abordagem Teórico-Experimental para o Desenvolvimento de Sensores

ALAN ROCHA BAGGIO

ORIENTADOR: HEIBBE CRISTHIAN B. DE OLIVEIRA
COORIENTADOR: LEONARDO GIORDANO PATERNO

BRASÍLIA – DF, 2014

ALAN ROCHA BAGGIO

**Propriedades Rovibracionais e Elétricas de
Ftalocianinas Metaladas sob Interação com Amônia:
Uma Abordagem Teórico-Experimental para o
Desenvolvimento de Sensores**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Brasília – DF, 2014

Dedico todos os frutos deste trabalho a Deus, a meu pai e minha mãe, Paulo Alberto Baggio e Sandra Santos Rocha Baggio, a minha irmãzinha Rayanne Rocha Baggio, meu padrinho Roberto Domingos Baggio (*in memorian*) e avôs José Rocha (*in memorian*) e Domênico Baggio (*in memorian*).

“Tome mais um pouco de chá”

Lebre de Março

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Paulo Alberto Baggio e Sandra Santos Rocha Baggio por serem pais maravilhosos e extremamente presentes em minha vida, por me ajudarem em minha formação pessoal e profissional. Ambos são exemplo de determinação, força e motivação para superar quaisquer dificuldades que eu possa enfrentar em minha caminhada. Sem eles eu não teria a menor capacidade de ter conseguido conquistar o pouco que tenho. Vocês são minha maior motivação e inspiração!

À minha irmã, Rayanne Rocha Baggio, que mesmo morando “fora de casa” é fonte de alegria para todos nós, sua determinação, força de vontade e coragem de seguir seus sonhos são invejáveis e inspiradores, aos poucos me tornou seu maior fã. Agradeço também a todos meus familiares pela compreensão por não estar tão presente nestes últimos meses e pelos votos de sucesso.

À minha namorada Verônica Mota Batista por me aturar nos momentos de *stress* acadêmico e pessoal, pelo companheirismo e pelo apoio que foram de fundamental importância para a manutenção de meu equilíbrio pessoal e conseqüentemente acadêmico.

Aos meus amigos de Luziânia e Brasília, aos *vagnerianos* especialmente Diego R. Mota, Eduardo A. do Prado e Erinaldo A. da Fonsêca pela alegria proporcionada e pelo companheirismo nos momentos mais marcantes de minha vida mesmo depois de nosso relacionamento passar por longos e difíceis períodos de aridez. Obrigado pela compreensão e apoio nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos e colegas dos laboratórios LMSC (Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos) – em especial Daniel F. S. Machado (“carinha que mora logo ali no Acre”), Thiago O. Lopes (*High-tech* boy), Arsênio Vasconcelos (selênio), Sara Figuerêdo, Késsia T. R. (“não é mais a mesma”), Ana Gabriela C. (Manu), Prof. Dr. Fernando, Prof. Dr. Kleber C. Mundim e demais membros do laboratório; e LabPol (Laboratório de Polímeros) em especial Amanda C. Santos (Miss), Marcos Andriola (imitações infinitas) e Prof. Dra. Maria J. Sales pelos inúmeros momentos de diversão, estudo e pesquisa que passamos juntos. Aos amigos da física em especial Mônica Abreu, Nádia M. Borges, Gabriel Favero,

Thiago e Camila D'Ávila pelas as longas conversas após as aulas do professor Gargano e pela parceria fora de sala de aula. Vocês ajudaram a transformar o trabalho em diversão.

À CCUnB (Comunidade Católica da Universidade de Brasília) e todos os seus membros por serem meu refúgio e fonte de restauração espiritual.

À professora Artemis Marti Ceschin (LDCI-FT-UnB) por disponibilizar o analisador de impedância.

Ao Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP (LME-POLI-USP) pelo fornecimento dos microeletrodos interdigitados.

Em especial aos meus orientadores Prof. Dr. Heibbe C. B. de Oliveira e Prof. Dr. Leonardo G. Paterno pela instrução, amizade e paciência. Com eles, não havia trabalho atrasado, dados sem conexão ou problemas sem solução.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr Demétrio Antônio da Silva Filho (IF-UnB) e o Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues (IQ-UnB) pelo aceite de participação na banca de defesa e em especial ao Dr. Daví Alexandro Cardoso Ferreira pelo aceite de participação na banca de defesa e pelas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida, ao Programa de Pós Graduação em Química e ao Instituto de Química da Universidade de Brasília pelo suporte acadêmico e financeiro para participações em congressos científicos e desenvolvimento de minhas atividades.

À todos que de forma direta ou indireta contribuíram para esta conquista.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

6-311+G(2d,p) – Conjunto de funções de base com 6 funções gaussianas primitivas para tratar o *core* eletrônico, 3 gaussianas para tratar a valência interna, 1 gaussiana para tratar a valência intermediária, 1 gaussiana para tratar a valência externa, além da adição de 2 funções de polarização *d* e uma função de polarização *p*, além da função difusa “+”.

6-311G(d) – Conjunto de funções de base com 6 funções gaussianas primitivas para tratar o *core* eletrônico, 3 gaussianas para tratar a valência interna, 1 gaussiana para tratar a valência intermediária, 1 gaussiana para tratar a valência externa, além da adição de funções de polarização *d*.

ABO – Aproximação de Born-Oppenheimer.

B2PLYP – Funcional Híbrido de Correlação e Troca da DFT com Correção de Perturbação de 2º Ordem (*Beck, three parameter Lee-Young-Parr* modificado por *Stefan Grimme*).

B3LYP – Funcional Híbrido de Correlação e Troca da DFT (*Beck, three parameter Lee-Young-Parr*).

BSSE – Erro de Sobreposição de Conjunto de Funções de Base (*Basis Set Superposition Error*).

CAM-B3LYP – Funcional Híbrido de Correlação e Troca inclusa da DFT (*Beck, three parameter Lee-Young-Parr* modificado por *Handy and coworkers*).

CEP – Curva de Energia Potencial (*Potential Energy Curve*).

CEL – Curva de Energia de Ligação (*Bonding Energy Curve*).

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*).

DVR – Método da Representação da Variável Discreta (*Discrete Variable Representation*).

Ftc-M – Ftalocianina Metalada ou Metalocianina.

Ftc-Ts-Ni – Ftalocianina de Níquel (II) Tetrassulfonada.

HF – Hartree-Fock.

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*).

LANL2DZ – Conjunto de Funções de Base de qualidade Double- ξ cujas Funções dos Elétrons do Carço são Representados por um Pseudopotencial. (*Dunning Jr and Hay*)

LbL – Técnica de deposição de filmes ultrafinos Camada-por-Camada (*Layer-by-Layer*).

LCAO – Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

LCFO – Combinação Linear dos Orbitais dos Fragmentos (*Linear Combination of Fragments Orbitals*).

LUMO – Orbital Molecular Não-Ocupado de mais Baixa Energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

M06-2X – Funcional Híbrido de Correlação e Troca da DFT com dupla função de troca (*Hybrid Functional of Truhlar and Zhao*).

NPA – Método de Análise de Cargas Atômicas (*Natural Population Analysis*).

PBE1PBE – Funcional Híbrido de Correlação e Troca da DFT (*Hybrid Functional of Perdew, Burke and Ernzerhof by Adamo*).

PCM – Método da Polarização Contínua (*Polarizable Continuum Method*).

PDAC – Hidrocloro de Poli(dialildimetil amônio).

TD-DFT – Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (*Time Dependence Density Functional Theory*).

UV-VIS – Região do espectro eletromagnético correspondente ao visível e ao ultravioleta próximo.

ω B97XD – Funcional Híbrido de Correlação e Troca com dispersão inclusa da DFT (*Hybrid Functional of Head-Gordon and coworkers*).

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência da amônia sobre as propriedades eletrônicas e elétricas da ftalocianina tetrassulfonada de níquel(II) (Ftc-Ts-Ni). Este estudo teve por objetivo compreender em nível eletrônico-molecular o mecanismo da interação Ftc-Ts-Ni•••NH₃ e, assim, fundamentar o princípio de funcionamento de um sensor químico para NH₃ baseado em eletrodos modificados com filmes ultra finos de Ftc-Ts-Ni.

O estudo foi realizado dentro de uma abordagem teórico-experimental dividida em três etapas (1 experimental e 2 computacionais). Na parte experimental, a impedância elétrica de filmes ultrafinos de Ftc-Ts-Ni foi medida na presença de NH₃, tanto em solução aquosa quanto em fase gasosa (*headspace*). Posteriormente, a interação Ftc-Ts-Ni•••NH₃ foi estudada realizando-se cálculos de decomposição de energia, particionamento de carga, distribuição eletrônica, simulação de espectro de absorção UV-vis dentre outros. Verificou-se que em solução, a amônia exerce maior efeito sobre a capacitância dos filmes de Ftc-Ts-Ni, possivelmente por um efeito de polarização, enquanto que na fase gasosa a NH₃ modifica a resistência dos filmes via mecanismo de transferência de carga. Esse último mecanismo é corroborado pela simulação que indica que NH₃ transfere carga para a Ftc-Ts-Ni.

Na terceira etapa, a interação de NH₃ com ftalocianinas metaladas (Ftc-M•••NH₃) foi investigada por meio de cálculos quânticos via Teoria do Funcional da Densidade. Para os sistemas Ftc-M•••NH₃, onde M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, as energias eletrônicas dos pontos das curvas de energia de ligação (CEL's) foram obtidas por três formas diferentes (scan rígido, scan relaxado com e sem correções de BSSE). O polinômio de Ryberg foi utilizado para ajustar analiticamente os conjuntos das energias eletrônicas e, desta forma, obter pela primeira vez na literatura as constantes espectroscópicas e espectros rovibracionais da interação Ftc-M•••NH₃ via método DVR e Dunham. A interação Ftc-M•••NH₃ também foi investigada pela decomposição de energia, particionamento de carga, dentre outros cálculos. Os cálculos computacionais indicaram a interação da amônia com o centro metálico da Ftc, com pequenas transferências de carga da amônia para a Ftc-M.

ABSTRACT

In this work we studied the influence of ammonia on the electronic and electrical properties of nickel(II) tetrasulfonic acid phthalocyanine (Pc-Ts-Ni). The purpose of this study is to understand at the electronic-molecular level the interaction mechanism $\text{Pc-Ts-Ni} \cdots \text{NH}_3$ and thus substantiate the working principle of a chemical sensor for ammonia based on electrodes modified by Pc-Ts-Ni ultrathin films.

The study has a theoretical and experimental basis divided in three steps (one experimental and two computational). In the experimental step the electrical impedance of Pc-Ts-Ni ultrathin films is measured in the presence of NH_3 , both in aqueous solution and gaseous medium (headspace). Later, the $\text{Pc-Ts-Ni} \cdots \text{NH}_3$ interaction is studied by means of energy decomposition calculations, charge partitioning, electronic distribution, and simulation of UV-vis absorption spectrum, among others calculations. It is observed that in aqueous solution, NH_3 affects greatly the Pc-Ts-Ni ultrathin films' capacitance, possibly by a polarization effect, while in the gaseous medium the NH_3 molecule modifies the films' resistance via a charge transfer mechanism. The latter is corroborated by computational simulation, which indicated that NH_3 transfers charge to Pc-Ts-Ni.

In the third step, the interaction of NH_3 with non-sulfonated and metallated phthalocyanines ($\text{Pc-M} \cdots \text{NH}_3$) is investigated by means of quantum calculations via density functional theory (DFT). For the $\text{Pc-M} \cdots \text{NH}_3$ systems, where $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu},$ and Zn , electronic energy of points contained in binding potential energy (BPE's) are determined by three different ways (rigid scan, relaxed scan and BSSE with and without corrections). The Rydberg polynomial is used to adjust analytical functions with electronic energies and thus, spectroscopic constants and rovibrational spectra regarded to the $\text{Pc-M} \cdots \text{NH}_3$ interaction are obtained for the first time in the literature. The $\text{Pc-M} \cdots \text{NH}_3$ interaction is also investigated by energy decomposition, charge partitioning, among other calculations. The computational calculation indicated the interaction of NH_3 with the metallic center in Pc-M and Pc-Ts-Ni.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura da Ftc-H ₂	1
Figura 2: Número de publicações associadas ao termo “phthalocyanine” nos últimos 10 anos (pesquisa realizada no “sciencedirect” - http://www.sciencedirect.com/ - e no “web of science” - http://apps.webofknowledge.com/ no dia 16 de julho de 2014.....	2
Figura 3: Esquema de produção de um filme fino utilizando a metodologia LbL de dupla camada.....	9
Figura 4: Diagrama de Argand-Gauss para representar as componentes reais e complexas da impedância.....	11
Figura 5: Modelo de diagrama de Nyquist para componentes RC.....	12
Figura 6: Sistema de coordenadas molecular: i,j = elétrons; A,B = núcleos.....	14
Figura 7: Molécula vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa CM ...	20
Figura 8: Representação esquemática das três componentes da função de onda molecular da LCFO.	30
Figura 9: Fórmulas estruturais da a) Ftc-Ts-Ni e b) PDAC.	33
Figura 10: Modelos da (a) estrutura interdigitada, (b) sensor com material depositado e (c) foto do sensor sem deposição de material.....	35
Figura 11: Espectros de UV-vis da Fts-Ts-Ni a) em diferentes concentrações e b) ajuste linear da absorbância em 620 e 665 nm.....	36
Figura 12: Cinética de adsorção da Ftc-Ts-Ni no PDAC acompanhada por UV-vis.....	37
Figura 13: Crescimento dos filmes LbL depositados com diferentes concentrações de Ft-Ts-Ni em a) 620 nm b) 665 nm.....	39
Figura 14: Impedância do sistema em função da frequência da corrente aplicada em medidas feitas em atmosfera.....	42
Figura 15: Relação entre as impedâncias reais e imaginárias no sensor com filme de a) 10 bicamadas b) 5 bicamadas c) 3 bicamadas em diferentes soluções e na d) solução de amônia 300 ppm.....	43
Figura 16: Resposta elétrica do sensor de 3 bicamadas nas componentes a) capacitância, b) resistência e os ajustes analíticos nas frequências de 2×10^3 Hz e 1×10^5 Hz para c) capacitância e d) resistência.....	44
Figura 17: Resposta elétrica do sensor de 5 bicamadas nas componentes a) capacitância, b) resistência e os ajustes analíticos nas frequências de 2×10^3 Hz e 1×10^5 Hz para c) capacitância e d) resistência.....	44
Figura 18: Resposta elétrica do sensor de 10 bicamadas nas componentes a) capacitância, b) resistência e os ajustes analíticos nas frequências de 2×10^3 Hz e 1×10^5 Hz para c) capacitância e d) resistência.....	45
Figura 19: Ciclagem da detecção de amônia em fase gasosa com dados obtidos à frequência de 3kHz.....	48
Figura 20: Capacitância e resistência do sensor de 10 bicamadas em contato com amônia em fase gasosa.....	49
Figura 21: Estruturas otimizadas no nível B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ da a) Ftc-Ts-Ni e da b) Ftc-Ts-Ni...NH ₃ e c) marcação atômica para obtenção de dados geométricos.....	52
Figura 22: Energia dos orbitais de fronteira da interação Ftc-Ts-Ni...NH ₃ e dos orbitais atômicos do níquel que tiveram variação de população eletrônica maior que 0,01e – após a adsorção da amônia.....	54
Figura 23: Orbitais (isovalores=0,02) a) HOMO, b) LUMO e índices de Fukui (isovalores=0,0006) c) f^- – e d) f^+ da Ftc-Ts-Ni obtidos a partir de orbitais moleculares.....	55

Figura 24: Índices de Fukui (isovalores=0,008) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ts-Ni obtidos a partir de densidades eletrônicas.....	56
Figura 25: Espectros UV-vis da Ftc-Ts-Ni em diferentes condições obtidos no nível de cálculo TD-B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ.....	58
Figura 26: Espectro de UV-vis da Ftc-Ts-Ni solvatada obtidos com diferentes funcionais com a função de base 6-311G(d).....	60
Figura 27: Espectros de absorção das formas monomérica e dimérica com os níveis de cálculos a) PBE1PBE/6-311G(d) e b) M06-2X/6-311G(d).....	61
Figura 28: Energia dos orbitais moleculares da Ftc-Ts-Ni e da Ftc-Ts-Ni•••Ftc-Ts-Ni calculados com níveis de cálculo M06-2X/6-311G(d) e PBE1PBE/6-311G(d).....	62
Figura 29: Comparação dos espectros de absorbância da Ftc-Ts-Ni obtidos experimentalmente com os dímeros calculados com os níveis de cálculo a) M06-2X/6-311G(d) e b) PBE1PBE/6-311G(d).....	62
Figura 30: CEL's dos sistemas a) Ftc-Fe•••NH ₃ e b) Ftc-Co•••NH ₃	66
Figura 31: CEL's dos sistemas a) Ftc-Ni•••NH ₃ e b) Ftc-Cu•••NH ₃	66
Figura 32: CEL's dos sistemas a) Ftc-Zn•••NH ₃ e b) CEL's dos sistemas Ftc-M•••NH ₃ com correção BSSE.....	66
Figura 33: CEL's dos sistemas Ftc-M•••NH ₃ com scan a) sem correção BSSE e b) rígido.....	67
Figura 34: a) Energia de dissociação e b) distância intermolecular dos sistemas Ftc-M•••NH ₃ calculados com diferentes métodos de obtenção de pontos <i>ab initio</i>	68
Figura 35: Energia de dissociação e distância de equilíbrio dos sistemas Ftc-M•••NH ₃ calculadas com correção BSSE.....	68
Figura 36: Constantes vibracionais $\omega e'$ s obtidas utilizando o método DVR.....	69
Figura A.1: Estruturas otimizadas no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ da a) Ftc-Co, b) Ftc-Co•••NH ₃ , c) Ftc-Zn e d) Ftc-Zn•••NH ₃	92
Figura A.2: Sistema Ftc-Fe•••NH ₃ , (isovalor=0,03) a) Orbital _{fav} MO=109, b) Orbital _{desfav} MO=111.....	92
Figura A.3: Sistema Ftc-Co•••NH ₃ , (isovalor=0,03) a) Orbital _{fav} MO=119, b) Orbital _{desfav} MO=145.....	92
Figura A.4: Sistema Ftc-Ni•••NH ₃ , (isovalor=0,03) a) Orbital _{fav} MO=130, b) Orbital _{desfav} MO=145.....	93
Figura A.5: Sistema Ftc-Cu•••NH ₃ , (isovalor=0,03) a) Orbital _{fav} MO=123, b) Orbital _{desfav} MO=145.....	93
Figura A.6: Sistema Ftc-Zn•••NH ₃ , (isovalor=0,03) a) Orbital _{fav} MO=110, b) Orbital _{desfav} MO=145.....	93
Figura A.7: Orbitais (isovalores=0,02) a) HOMO e b) LUMO da Ftc-Ni.....	93
Figura A.8: Orbitais (isovalores=0,02) a) HOMO e b) LUMO da Ftc-Ni solvatada implicitamente por água.....	94
Figura A.9: Índices de Fukui (isovalores=0,0006) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni obtidos a partir dos orbitais moleculares.....	94
Figura A.10: Índices de Fukui (isovalores=0,0006) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni solvatada obtidos a partir dos orbitais moleculares.....	94
Figura A.11: Índices condensados de Fukui (isovalores=0,008) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni obtidos a partir das densidades eletrônicas.....	95
Figura A.12: Índices de Fukui (isovalores=0,008) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni solvatada por água implicitamente obtidos a partir das densidades eletrônicas.....	95

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros dos ajustes das curvas de absorção em 620 e 665 nm obtidas a partir da análise do crescimento dos filmes LbL.....	40
Tabela 2: Massa de Ft-Ts-Ni ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) depositada sobre o PDAC a partir de diferentes concentrações de Ft-Ts-Ni segundo os comprimentos de onda associados em 620 e 665 nm.....	41
Tabela 3: Capacitâncias extraídas à frequência de 2×10^3 Hz dos sensores de 3, 5 e 10 bicamadas (PDAC/Ftc-Ts-Ni) em contato com a amônia	46
Tabela 4: Resistências extraídas à frequência de 10^5 Hz dos sensores de 3, 5 e 10 bicamadas (PDAC/Ftc-Ts-Ni) em contato com a amônia	46
Tabela 5: Desvios das medidas de impedância no ar no dia X e no dia Y.....	47
Tabela 6: Dados geométricos da Ftc-ts-Ni antes e depois da adsorção da amônia	52
Tabela 7: Particionamento de carga e decomposição de energia da interação Ftc-Ts-Ni•••NH ₃	53
Tabela 8: Orbitais atômicos do níquel que sofreram variação de população eletrônica maior que 0,01e após a adsorção da amônia.....	53
Tabela 9: Resultados TD-DFT obtidos para a Ftc-Ts-Ni calculados com diferentes funcionais de correlação e troca combinados com o conjunto de função de base 6-311G(d)/LANL2DZ.....	57
Tabela 10: Resultados TD-DFT obtidos para a Ftc-Ts-Ni calculados com diferentes funcionais de correlação e troca combinados com o conjunto de função de base 6-311G(d).....	59
Tabela 11: Resultados TD-DFT obtidos para a Ftc-Ts-Ni calculados com o funcional de correlação e troca M06-2X combinado com o conjunto de função de base 6-311G+(2d,p).....	60
Tabela 12: Picos de absorção da Ftc-Ts-Ni obtidos experimentalmente e por cálculos TD-DFT.....	62
Tabela 13: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Fe•••NH ₃	69
Tabela 14: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Co•••NH ₃	70
Tabela 15: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Ni•••NH ₃	70
Tabela 16: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Cu•••NH ₃	70
Tabela 17: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Zn•••NH ₃	71
Tabela 18: Energias de dissociação e espectro rovibracional do sistema Ft-M•••NH ₃	72
Tabela 19: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ftc-Fe•••NH ₃ obtidas pelo método DVR.....	73
Tabela 20: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ftc-Co•••NH ₃ obtidas pelo método DVR	73
Tabela 21: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ftc-Ni•••NH ₃ obtidas pelo método DVR.....	74
Tabela 22: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ft-Cu•••NH ₃ obtidas pelo método DVR.....	74
Tabela 23: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ft-Zn•••NH ₃ obtidas pelo método DVR	75
Tabela 24: Dados energéticos da interação Ftc-M•••NH ₃ calculados com B3LYP na base mista 6-311G(d)/LANL2DZ.....	76
Tabela 25: Variação da população eletrônica do metal com a adsorção da amônia	77
Tabela 26: Dados de população e energia dos orbitais atômicos dos metais das Ftc-M	78
Tabela 27: Dados energéticos da interação Ftc-M•••NH ₃ obtidas com o nível de cálculo M06-2X/6-311G(d)/LANL2DZ.....	79
Tabela 28: Correções termodinâmicas da interação Ftc-M•••NH ₃ calculados com os funcionais B3LYP e M06-2X com a função de base 6-311G(d)/LANL2DZ	80
Tabela B.1: Coeficientes e dados do ajuste feito com a equação de Rydberg de ordem 6 da interação Ftc-M•••NH ₃ com correção BSSE.....	96
Tabela B.2: Coeficientes e dados do ajuste feito com a equação de Rydberg de ordem 6 da interação Ftc-M•••NH ₃ sem correção BSSE.....	96

Tabela B.3: Coeficientes e dados do ajuste feito com a equação de Rydberg de ordem 6 da interação Ftc-M•••NH ₃ utilizando scan rígido	97
Tabela B.4: Dados geométricos da Ftc-M antes e depois da adsorção da amônia conforme orientação atômica indicada na Figura 22	97

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	8
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1 FILMES FINOS E TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LBL).....	8
2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	10
2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROBLEMA DE DOIS CORPOS.....	13
2.3.1 <i>Hartree-Fock Roothaan</i>	15
2.3.2 <i>Teoria do Funcional da Densidade (DFT)</i>	17
2.3.3 <i>Curva de Energia Potencial e Ajustes Analíticos</i>	19
2.3.4 <i>Equação de Schrödinger Nuclear e Constantes Espectroscópicas Rovibracionais</i>	20
2.3.5 <i>Método da Representação da Variável Discreta</i>	23
2.3.6 <i>Método de Dunham</i>	26
2.4 ÍNDICES DE FUKUI.....	27
2.5 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA E PARTICIONAMENTO DE CARGAS.....	29
CAPÍTULO 3	32
ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO FTC-TS-NI•••NH₃	32
3.1 ETAPA EXPERIMENTAL.....	32
3.1.1 <i>Materiais</i>	32
3.1.2 <i>Metodologia</i>	33
3.1.3 <i>Resultados e Discussão</i>	36
3.2 ETAPA COMPUTACIONAL	49
3.2.1 <i>Detalhes Computacionais</i>	49
3.2.2 <i>Resultados e Discussão</i>	51
CAPÍTULO 4	63
ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO FTC-M•••NH₃	63
4.1 DETALHES COMPUTACIONAIS	63
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.2.1 <i>Curvas de Energia Potencial e Constantes Espectroscópicas Rovibracionais</i>	65
4.2.2 <i>Cálculos DFT: Parâmetros de Otimização, Decomposição de Energia e Particionamento de Carga</i>	75
4.2.3 <i>Índices de Fukui</i>	80
CAPÍTULO 5	82

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	82
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE A: FIGURAS	92
APÊNDICE B: TABELAS.....	96
APÊNDICE C: TRABALHOS ACEITOS EM CONGRESSOS	98

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As ftalocianinas (Ftc's) são macrociclos conjugados, formados por quatro subunidades isonidol acopladas por átomos de nitrogênio e são comumente simbolizadas por Ftc-M, onde $M=H_2$, Co, Ni, Fe, etc.^{1,2}. A estrutura da Ftc de base livre (Ftc- H_2) é ilustrada na Figura 1. As Ftc's também podem formar compostos de coordenação com metais de transição, principalmente Fe, Co, Ni, Cu e Zn.³ Em temperatura ambiente formam cristais com diferentes possibilidades de arranjos cristalinos de modo que estes arranjos exercem elevada influência sobre suas propriedades.⁴ Além disso, apresentam uma coloração intensa na faixa do visível, entre 600 e 750 nm, com coeficientes de absorção da ordem de 10^5 e conforme os efeitos da dopagem realizada sobre a energia dos orbitais de fronteira da Ftc, as mesmas podem apresentar caráter de semicondutor do tipo *p* ou *n*.⁵ Os grupos benzóicos conjugados à estrutura porfirínica central são fundamentais para lhes conferir estabilidade térmica e baixa reatividade.⁶

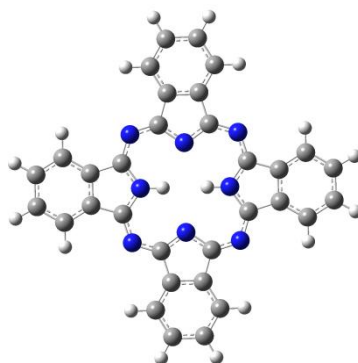


Figura 1: Estrutura da Ftc- H_2

A primeira síntese de Ftc ocorreu acidentalmente em 1907 quando a mesma foi identificada como impureza de uma reação de produção da ortociano-benzamida. Somente em 1927 a primeira Ftc foi propositalmente sintetizada quando H. de Dieschbach e E. Von der Heich produziram a Ftc-Cu.² As Ftc's podem ser obtidas a partir de diferentes reagentes de partida, tais como os derivados do ácido ftálico (ftalonitrila e diiminoisoindol), acoplados por mecanismos de condensação e de adição.⁵

Os derivados de Ftc podem ser preparados por cicloadição numa Ftc já existente ou então com reagentes de partida já modificados com grupos funcionais inseridos nos dos anéis benzóicos periféricos.⁷

Visando uma melhor adequação à aplicação pretendida da Ftc, a inserção de grupos ionizáveis e/ou dissociáveis nos anéis aromáticos periféricos é a estratégia mais comum. Com estes grupos as Ftc's tornam-se hidrossolúveis, o que facilita seu processamento via solução.^{7,8,9,10}

Com um vasto campo de aplicação^{1,2,11} as Ftc's tem sido relatadas em aplicações na detecção de gases,¹² ação catalítica,^{13,14} terapia fotodinâmica,¹⁵ aplicações optoeletrônicas,¹⁶ células solares,¹⁷ entre outras. Suas propriedades optoeletrônicas e termodinâmicas associadas a um baixo custo de fabricação geraram elevado interesse na comunidade científica e industrial, de modo que, por exemplo, a produção anual de Ftc-Cu e seus derivados, em 2005, já passava a barreira dos milhões de quilogramas.⁸ Como consequência destas características o número de pesquisas relacionadas à Ftc aumenta a cada ano, com expressivo número de publicações nas mais diversas aplicações (Figura 2).

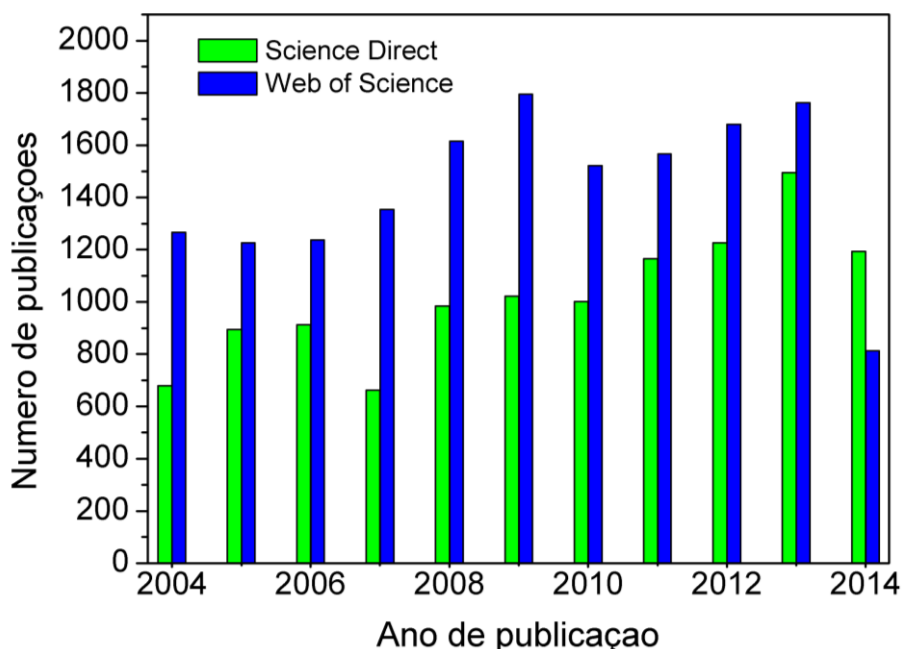


Figura 2: Número de publicações associadas ao termo "phthalocyanine" nos últimos 10 anos (pesquisa realizada no "sciencedirect" - <http://www.sciencedirect.com/> - e no "web of science" - <http://apps.webofknowledge.com/> no dia 16 de julho de 2014

Devido à sua intensa coloração, as Ftc's passaram a ser utilizadas pela indústria desde 1935 como pigmentos, especialmente de tecidos e de papel, além

de utensílios plásticos, cosméticos, cerâmicas entre outros materiais.⁶ outra aplicação importante é a da manufatura de mídias graváveis, como os CDs.

Quando metaladas as Ftc's também exibem atividade catalítica para geração de oxigênio *singlete*,^{18,13} oxidação de olefinas, parafinas, alcoóis, cianetos, fenóis, redução de nitritos, nitratos, cetonas, abertura de anéis epóxido entre outras reações.^{13,19}

A partir da década de 90, as propriedades optoeletrônicas e eletroquímicas das Ftc's começaram a ser exploradas para a construção de células fotovoltaicas,²⁰ dispositivos eletrônicos como diodos e transistores,²¹ eletrodos modificados em eletroquímica para sensores químicos e biológicos.^{22,9} Em geral as Ftc's exibem condução do tipo *p*, com mobilidade da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que é bastante baixa quando comparada à mobilidade no silício intrínseco que é da ordem de $1,40 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.²³ No entanto, Ftc's halogenadas apresentam condução do tipo *n* e possuem mobilidade mais elevada em até 4 ordens de grandeza superior a das condutoras tipo *p*.²⁴ É interessante observar que as *bis* e *tris*talocianinas apresentam mobilidade eletrônica de até duas ordens de grandeza maior que a das Ftc's monoméricas.^{24,25} Suportando as mesmas Ftc's em outros compostos, como polímeros²⁶ e dióxido de titânio,²⁷ é possível aumentar sua eficiência de conversão para valores superiores a 10% de conversão fotovoltaica.

A terapia fotodinâmica é uma alternativa de tratamento para alguns tipos de câncer. A excitação molecular do fármaco injetado na célula tumoral através de radiação nas mais diversas possíveis faixas de comprimento de onda permite um eficiente tratamento com baixos efeitos colaterais e considerável especificidade de ação.²⁸ Na década de 90 as Ftc's começaram a ser utilizadas nesta área e já revelavam excelentes resultados de modo que, atualmente, elas são um dos mais promissores compostos utilizados em terapia fotodinâmica.¹⁵

Pelo fato de permitirem inúmeras modificações e inserções em sua estrutura, as Ftc's são bastante utilizadas na identificação de células cancerígenas e em sua eliminação. Na maioria dos processos catalíticos com gás oxigênio, sua elevada absorção de radiação e sua eficiente ação catalítica o transformam num radical livre que, em meio celular, é extremamente tóxico. A produção destes radicais em células cancerígenas é uma das principais formas de controle da metástase celular.^{19,3,29}

Seu uso em sensores químicos e biológicos (ou biosensores) é vantajoso, tendo em vista seu baixo custo e processabilidade na forma de filmes ultrafinos, estabilidade e sensibilidade à presença de diversas substâncias como CO₂, CO, NH₃, H₂S, NO₂, entre outras.^{12,30} Essas substâncias são emitidas por diversas atividades industriais e agroindustriais e são responsáveis pela poluição do ar e do efeito estufa.

Apesar de em 1948 já ser relatado o efeito do gás oxigênio sobre a condutividade das Ftc-M somente em 1957 foi realizado um estudo quantitativo da resposta da Ftc sob efeito da pressão de O₂ no ambiente.³¹ Os primeiros sensores utilizando Ftc como material sensório para a detecção de diferentes compostos em fase líquida ou gasosa (SO₂, NH₃, Cl₂ entre outros) surgiram na transição da década de 60 para 70 e tiveram suporte nos estudos das mesmas aplicadas em colunas de cromatografia gasosa.^{32,3} Os primeiros sensores foram desenvolvidos com Ftc de base livre, mas posteriormente foi constatado que também as Ftc-M (metaladas) e/ou substituídas apresentavam possibilidade de uso em sensores. Os diferentes métodos de deposição e diferentes técnicas de medida permitem aos sensores baseados em Ftc obter vários níveis de sensibilidade, seletividade e limites de detecção,^{33,34,35}

Recentemente filmes finos de Ftc's vêm sendo empregados nesta área, uma vez que a interação com diferentes espécies químicas pode alterar a condutividade desses materiais por mecanismo de transferência de carga ou polarização.³⁶ Desta forma a técnica LbL (do inglês *Layer-by-Layer*), se apresenta como uma metodologia bastante apropriada para a deposição de filmes finos de diferentes Ftc em sensores químicos.^{37,35}

A amônia, tanto em sua forma gasosa quanto em solução aquosa, é nociva ao ser humano e a outros animais, exposições de longos períodos em concentrações de 30 ppm ou mais já causam danos ao organismo.³⁸ Desta forma o controle de sua concentração na atmosfera é determinante para a manutenção da qualidade do ar e do ambiente, de modo que diversos países do mundo realizam monitoramento diário de sua concentração no ar atmosférico.³⁹ A emissão de amônia ocorre de forma concentrada em locais onde são produzidos fertilizantes, em estações de tratamento de esgoto, em processos de decomposição em geral, em criadouros intensivos de animais, especialmente aves e suínos, entre outros locais,

sendo a agropecuária o ramo econômico que atualmente mais contribui para sua emissão.^{39,38}

Sensores para amônia têm sido desenvolvidos a partir dos mais diversos materiais, sendo bastante comum o uso de grafeno, óxidos inorgânicos, polímeros, e Ftc como materiais sensoativos. Os sensores para amônia têm tamanha importância para o mercado que encontram-se mais de 2345 patentes associadas ao termo *ammonia sensor* até o dia 09/08/14.⁴⁰

Os sensores de amônia mais recentes apresentaram bons avanços em relação aos do início do XXI de modo que já se encontram sensores com baixos limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade. Os sensores baseados em Ftc são eficazes, com baixos limites de detecção, elevada sensibilidade e seletividade para amônia, no entanto, alguns métodos de preparação de sensores assim como algumas técnicas de detecção ainda elevam os custos dos sensores o que reduz sua viabilidade comercial.^{41,42,43,44}

Apesar do uso consolidado em sensores químicos, há ainda a necessidade de estudos mais detalhados sobre a interação do analito e a Ftc, especialmente os estudos que descrevam a estrutura eletrônica das espécies sob efeito da interação. Informações como densidade eletrônica superficial, caráter da ligação do analito com o centro metálico e as energias envolvidas deverão contribuir para um maior entendimento do funcionamento do sensor, proposição de mecanismos de interação e, principalmente, melhoria nas propriedades do dispositivo. Embora sejam dificilmente obtidas por métodos experimentais, essas informações podem ser obtidas por meio de cálculos computacionais.⁴⁵

Neste sentido, nessa dissertação de mestrado propomos uma abordagem teórico-experimental para elucidar os efeitos da adsorção da amônia (analito modelo) sobre a estrutura eletrônica e propriedades elétricas da Ftc. O texto que segue é dividido em duas partes, sendo a primeira (associada à Ftc-Ts-Ni) dedicada a descrever e caracterizar o efeito da amônia na Ftc-ts-Ni sobre as propriedades elétricas de filmes ultrafinos de Ftc depositados pela técnica de automontagem e através de cálculos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT do inglês: *Density Functional Theory*); a segunda (associada à Ftc-M) em que cálculos computacionais baseados na DFT foram utilizados para descrever e caracterizar o efeito da adsorção da amônia na Ftc-M onde M=Fe, Co, Ni, Cu e Zn,

e obter as constantes espectroscópicas e espectros rovibracionais da interação Ftc-M•••NH₃.

Na primeira parte, no âmbito experimental, filmes ultrafinos de Ftc foram depositados sobre lâminas de vidro pela técnica de automontagem ou LbL.⁴⁶ O processo de deposição dos filmes foi acompanhado *ex-situ* por espectroscopia de absorção UV-vis pela qual determinou-se a quantidade de Ftc adsorvida e o mecanismo cinético de adsorção. Posteriormente, os filmes de Ftc foram depositados pela técnica LbL sobre substratos de vidro estampados com microeletrodos interdigitados de ouro para se obter a resposta elétrica dos filmes sob a influência da amônia. Os espectros de impedância de filmes de Ftc foram obtidos em amostras de amônia de diferentes concentrações, tanto em solução aquosa quanto em fase gasosa (*headspace*).

Ainda com estudos da Ftc-Ts-Ni, a interação com amônia foi investigada através de métodos computacionais que usam a DFT e assim, determinamos o caráter⁴⁷ e a ordem da ligação⁴⁸ do sistema Ftc-Ts-Ni•••NH₃, propriedades termodinâmicas, a interferência da amônia sobre a estrutura eletrônica^{49,50} da Ftc-Ts-Ni e simulações de espectro UV-vis.⁵¹

A segunda parte do trabalho consistiu em determinar as propriedades dinâmicas rovibracionais da interação entre amônia e a Ftc-M. Neste caso, CEP's foram obtidas variando-se a distância entre a amônia e o centro metálico das Ftc-M. Ajustando-se uma função analítica sobre as CEPs obtidas, foi possível resolver a equação de Schrödinger nuclear tratando o sistema Ftc-M•••NH₃ segundo um modelo de dois corpos. A solução da equação de Schrödinger nuclear fornece importantes informações sobre as propriedades rovibracionais do sistema molecular. Desta forma, foram obtidas pela primeira vez na literatura, constantes espectroscópicas e espectro rovibracionais^{52,53} para o sistema Ftc-M•••NH₃. Foi-se possível analisar a interferência da amônia sobre a estrutura eletrônica⁴⁹ das Ftc-M. Esta etapa do trabalho foi inspirada no trabalho desenvolvido por Gargano R. e colaboradores, os quais obtiveram as constantes espectroscópicas para interação do dióxido de carbono com nanotubos de carbono.⁵⁴

Com estes estudos concluímos que é possível a utilização de filmes finos de Ftc-Ts-Ni para detecção de amônia em solução e em fase gasosa (*headspace*) através de medidas de impedância. A ligação Ftc•••NH₃ com as Ftc's estudadas

ocorre com o centro metálico com uma pequena transferência de carga da amônia para a Ftc e a energia de ligação varia conforme o metal M ligado à Ftc. As constantes espectroscópicas rovibracionais ω_e , B_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e do sistema Ftc-M•••NH₃ foram obtidas.

A presente dissertação de mestrado está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma fundamentação teórica sobre as metodologias e principais conceitos físico-químicos envolvidos no trabalho. No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais e computacionais assim como os resultados e as discussões associados à Ftc-Ts-Ni. No capítulo 4 são apresentados os detalhes computacionais assim como os resultados e as discussões associados às Ftc-M. E por último no capítulo 5 apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica dos conceitos e metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. São descritos a técnica LbL para deposição de filmes ultrafinos e uma breve introdução acerca de espectroscopia de impedância. É também apresentada, de forma simplificada, a resolução da Equação de Schrödinger (eletrônica e nuclear), os métodos DVR e Dunham para obter constantes espectroscópicas rovibracionais, fundamentos sobre ajustes analíticos, decomposição de energia entre outras metodologias computacionais.

2.1 FILMES FINOS E TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LBL)

Em 1774, Benjamin Franklin, relatou na *British Royal Society* que era possível espalhar 2 mL de óleo sobre uma área de meio acre, aproximadamente 4.000 m², o que implicaria numa camada de óleo com espessura de aproximadamente 2 nm.⁵⁵ Esta foi a primeira descrição de obtenção de filmes finos da literatura.

Em 1932 Irving Langmuir recebeu o prêmio Nobel de química por sua contribuição científica nas áreas de sistemas em baixa pressão, condução elétrica em sistemas gasosos e na adsorção de filmes, a qual lhe permitiu formular um mecanismo cinético para a adsorção nas interfaces líquido-sólido e gás-sólido. Por tais estudos, Langmuir pode ser considerado o pai dos filmes finos.⁵⁶

Os filmes finos se caracterizam pela espessura sub-micrométrica e constituem a base para a manutenção das tecnologias atuais como telas de LCD, mostradores (*displays*) sensíveis ao toque, painéis de energia solar, revestimentos e pinturas, sensores químicos e bioquímicos entre outras aplicações.

Os filmes finos são obtidos pela deposição de diversos materiais como metais, compostos orgânicos, organometálicos, polímeros e outros mais sobre uma dada superfície sólida, o substrato ou suporte. De modo a permitir o controle da

deposição e, conseqüentemente, do filme produzido, surgem as diferentes técnicas de deposição dos filmes finos.⁵⁷

A técnica LbL consiste na transferência, uma a uma, de camadas de materiais em solução (suspensão) para um substrato sólido. Diferentes forças de interação podem ser aproveitadas na deposição dos filmes, sendo a eletrostática a mais comum.⁴⁶ Na Figura 3 é mostrada uma ilustração esquemática da deposição de filmes por automontagem eletrostática. Na etapa inicial, Figura 3(a), o substrato com cargas negativas é imerso numa solução de material catiônico. A atração eletrostática faz com que uma camada de espessura nanométrica se adsorva espontaneamente na superfície do substrato. O tempo para que a adsorção atinja equilíbrio é da ordem de poucos minutos, até que o sinal da carga inicial do substrato seja invertido. Nesse estágio, a camada adsorvida passa a repelir eletrostaticamente o material em solução (de mesma carga) e a adsorção cessa.⁴⁶ Logo, é necessário que a próxima camada seja feita de um material aniônico, conforme ilustrado na Figura 3(c). Após essa seqüência de deposições é obtido um filme de uma bicamada. Logo, a espessura do filme pode ser previamente estabelecida pelo número de bicamadas depositadas. Para construção de filmes com várias camadas (ou multicamadas) basta repetir as etapas descritas até a espessura desejada. Entre a deposição de cada camada são realizadas etapas de enxágue, para a remoção de material fracamente adsorvido, e secagem. A espessura da bicamada depende do tipo de material depositado, concentração, pH e força iônica das soluções/suspensões de deposição. Esses fatores podem ser variados de modo a permitir o controle sobre a espessura do filme.^{46,58}

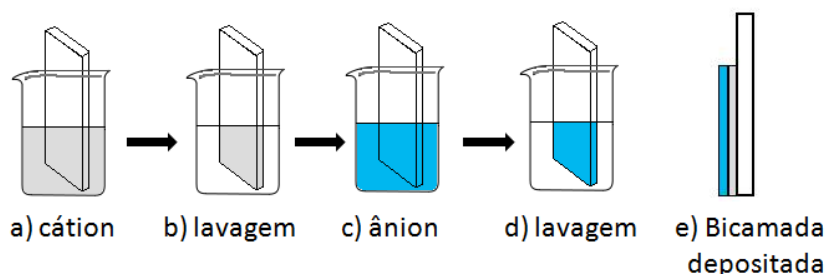


Figura 3: Esquema de produção de um filme fino utilizando a metodologia LbL de dupla camada

A técnica LbL pode ser aplicada a uma grande variedade de materiais, tais como polieletrólitos, polímeros conjugados, nanopartículas metálicas e óxidos metálicos, nanotubos de carbono, grafeno, enzimas, proteínas, DNA, entre outros.⁴⁶ Além da possibilidade de controle em escala molecular da espessura dos filmes, a

técnica LbL é de custo baixo pois não exige vidrarias ou equipamentos sofisticados, nem mesmo ambiente de sala limpa. Esse conjunto de características facilitaram a difusão da técnica LbL e seu emprego na produção de nanomateriais para dispositivos de conversão de energia e sensores químicos.^{46,58,59}

2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Todo material quando submetido a uma diferença de potencial elétrico apresenta uma oposição à condução de corrente elétrica denominada resistência (R). A resistência é uma propriedade que depende da geometria do material (corpo de prova) e é dada pela expressão

$$R = \rho \frac{l}{A}, \quad (2.1)$$

onde l é comprimento em cm e A é área da secção transversal em cm^2 do corpo de prova. A constante de proporcionalidade ρ é a resistividade, dada em ohm.cm e é uma propriedade intrínseca do material. Os isolantes apresentam resistividade muito alta enquanto condutores apresentam resistividade muito baixa. Em regime de potencial alternado, a resistência elétrica é representada por uma forma mais geral denominada impedância (Z).

Quando um potencial senoidal na forma $V(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ é aplicado ao material (ou circuito), uma corrente na forma $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$ se desenvolve. O ângulo θ expressa a diferença de fase entre o potencial e a corrente. Se $\theta = 0$, o sistema (material ou circuito) é puramente resistivo. Quando $\theta \neq 0$, o sistema apresenta uma contribuição capacitiva (e/ou indutiva). V e I são variáveis dependentes do tempo enquanto ω é a frequência angular do campo elétrico, expressa por $\omega = 2\pi f$, com f dado em Hertz.⁶⁰

A impedância Z nada mais é que uma resistência elétrica dependente da frequência do potencial aplicado. Z é geralmente representado como um número complexo, com uma componente real, Z' , e outra imaginária Z'' , conforme a equação

$$Z(\omega) = Z' + iZ'', \quad (2.2)$$

sendo suas coordenadas Z' , componente real da impedância ($Re(Z)$) e Z'' , componente imaginária da impedância ($Im(Z)$), dadas por

$$Re(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta, \quad (2.3)$$

e por

$$Im(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta, \quad (2.4)$$

sendo o ângulo da fase (θ) dado por

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z'). \quad (2.5)$$

A representação gráfica da impedância complexa, conhecida como diagrama de Argand-Gauss é mostrada na Figura 4, onde o módulo da impedância $|Z|$ é dado por

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}, \quad (2.6)$$

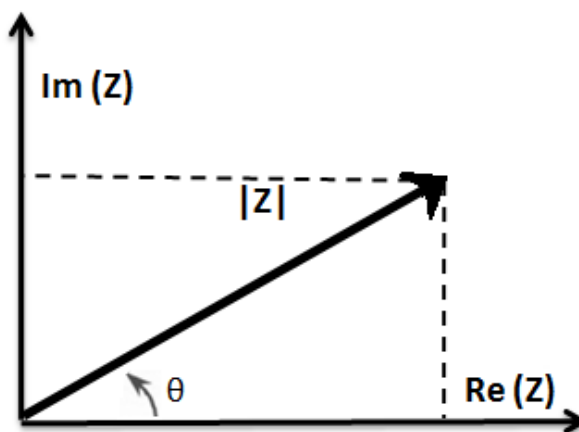


Figura 4: Diagrama de Argand-Gauss para representar as componentes reais e complexas da impedância

Obtendo os pontos do diagrama de Argand-Gauss para diferentes frequências de oscilação f obtemos o diagrama de Nyquist (Figura 5) cuja forma é extremamente dependente das propriedades eletrônicas do sistema estudado. O estudo da impedância de um circuito em função da frequência recebe o nome de espectroscopia de impedância. Por este diagrama o material sob estudo pode ser modelado por circuitos eletrônicos equivalentes.⁶¹ Mediante conhecimento e controle da temperatura e da frequência angular aplicada é possível determinar quais as

regiões de frequência são associadas a cada componente do sistema real (trilha metálica, material depositado, solução em que o sensor está imerso, etc).⁶⁰

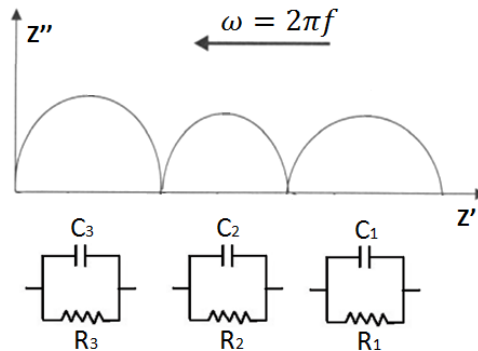


Figura 5: Modelo de diagrama de Nyquist para componentes RC

O diagrama de Nyquist pode ser representado por uma série de elementos R-C (resistência em paralelo a uma capacitância) de modo que a impedância deste tipo de circuito pode ser representada como

$$|Z| = \sqrt{(R)^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2}, \quad (2.7)$$

sendo $R^2 = (Z')^2$ e $\left(\frac{1}{\omega C}\right)^2 = (Z'')^2$, onde R e C são a resistência e a capacitância do sistema, respectivamente.

Nos sistemas R-C as componentes, real e imaginária, da impedância resultante podem ser expressas em função de R e C da seguinte forma

$$Z'_{sistema\ RC} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = |Z| \cdot \cos(\phi) \quad (2.8)$$

e,

$$Z''_{sistema\ RC} = \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = |Z| \cdot \sin(\phi). \quad (2.9)$$

Além da caracterização elétrica do material, a espectroscopia de impedância pode ser empregada como método de detecção em sensores químicos. No presente trabalho associamos a resposta elétrica dos filmes ultrafinos de FTc a um circuito equivalente R-C paralelo e, então, a exposição dos filmes a concentrações diferentes de amônia induziram mudanças nos valores de R e C do referido circuito. Do ponto de vista físico-químico, a variação na resistência R foi atribuída ao processo de transferência de carga entre a molécula do analito (amônia) e o filme enquanto a variação na capacitância foi associada à polarização na interface filme-

amônia. Considerando-se a faixa larga de frequências aplicadas na interrogação do filme, escolhemos aquelas em que a variação de R e C foram mais acentuadas. Essas frequências são da ordem de 1 a 10 kHz e correspondem às variações nas propriedades eletrônicas do filme de Ftc. Em frequências menores, o efeito de dupla camada elétrica é predominante, enquanto que em frequências acima de 10 kHz a impedância dos eletrodos metálicos é predominante.^{62,63}

2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROBLEMA DE DOIS CORPOS

A energia total de um sistema molecular é função de interações eletrônicas, nucleares e termos cruzados decorrentes de interações eletro-núcleo. Para obtê-la via mecânica quântica atua-se um operador específico (que seja capaz de extrair as informações de todas as interações citadas anteriormente) à função de onda que representa o sistema $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Este operador é denominado Hamiltoniano (\hat{H}) que, escrito em unidade atômicas ($m_e = c = \hbar = 1$), apresenta-se como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + V^{ext}, \quad (2.10)$$

sendo M_A a massa nuclear, Z_A e Z_B as cargas dos núcleos A e B, $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ a distância entre os núcleos A e B, $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ a distância entre o elétron i e o núcleo A, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ a distância entre os elétrons i e j (vide Figura 6) e V^{ext} um potencial externo que no desenvolvimento deste subcapítulo será considerado com valor igual a zero.

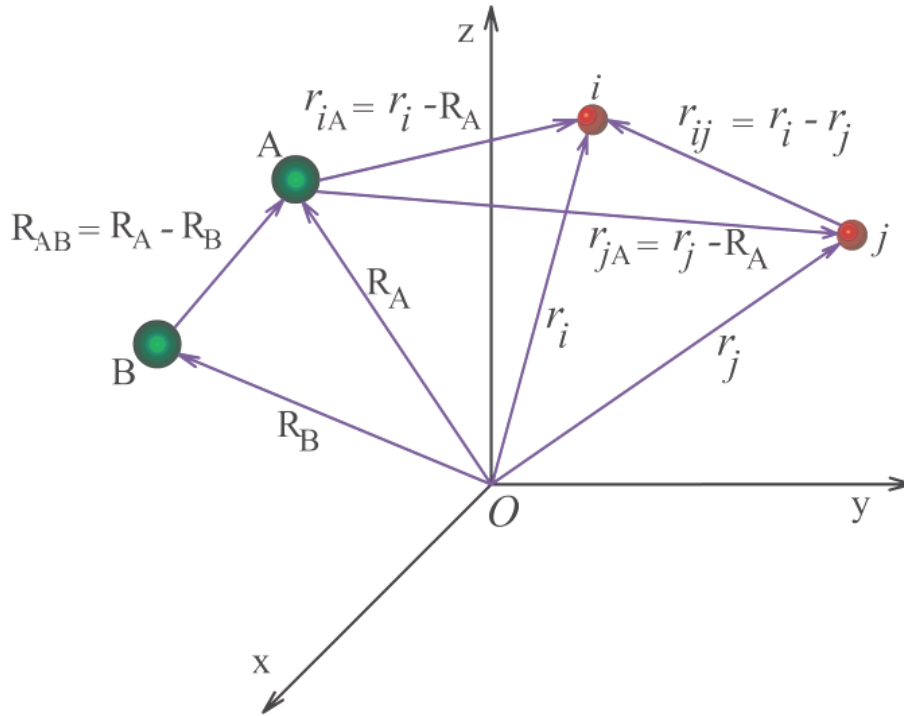


Figura 6: Sistema de coordenadas molecular: i, j = elétrons; A, B = núcleos

A Equação de Schrödinger (ES) é a equação na qual se obtém a energia de um sistema (E), atuando o operador Hamiltoniano (\hat{H}) sobre a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ que descreve este mesmo sistema.^{64,65} Escrita e em unidades atômicas a ES é dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.11)$$

A resolução da ES torna-se complicada devido às interações elétron-núcleo e uma proposta de solução deste problema é utilizar a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Esta aproximação se fundamenta no fato de os núcleos atômicos normalmente se movimentarem com velocidade bastante inferior à dos elétrons, com isso os elétrons conseguem se ajustar rapidamente a quaisquer movimentações nucleares de translação, vibração e/ou rotação.

Na ABO a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é reescrita como

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R}) \cdot \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.12)$$

sendo $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ a função de onda eletrônica e $\chi(\mathbf{R})$ a função de onda nuclear. Como consequência, a energia total do sistema, que compreende os termos de energia eletrônica (E_{ele}), energia translacional (E_{trans}), energia rotacional (E_{rot}) e energia vibracional (E_{vib}) pode ser escrita como

$$E_{int} = E_{ele} + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}. \quad (2.13)$$

A E_{ele} pode ser obtida resolvendo a ES eletrônica, dada por

$$\hat{H}_{eletr\ \hat{o}nico} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.14)$$

enquanto que as contribuições E_{trans} , E_{rot} e a E_{vib} podem ser obtidas através da resolução da ES nuclear, dada por

$$\hat{H}_{nuclear} \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}), \quad (2.15)$$

sendo o operador Hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, dado por

$$\hat{H}_{eletr\ \hat{o}nico} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.16)$$

e o operador Hamiltoniano nuclear, em unidades atômicas, por

$$\hat{H}_{nuclear} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}). \quad (2.17)$$

A função de onda eletrônica, obtida através da resolução da ES eletrônica (equação (2.14)) fornece informações sobre carga atômica, índice de ligação, centros de reatividade, energia de orbitais atômicos e moleculares, energia de ionização e afinidade eletrônica, entre outras propriedades e a função de onda nuclear, obtida através da resolução da ES nuclear (equação (2.15)), fornece informações sobre os movimentos de translação, rotação e vibração do sistema.

2.3.1 HARTREE-FOCK ROOTHAAN

O Método Hartree-Fock (HF), que é um método variacional, é uma das formas de se resolver a ES eletrônica. Neste método a função onda eletrônica ϕ , que descreve os elétrons x_i , é substituída por determinante de Slater,

$$|\phi\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_i, \chi_j, \dots, \chi_N\rangle \quad (2.18)$$

em que a função eletrônica (χ_i) descreve as coordenadas espaciais e de spin do elétron N . A energia eletrônica segundo o método Hartree-Fock é um funcional de spin orbitais.⁶⁶

Utilizando as regras de Condo-Slater demonstra-se que a energia eletrônica (E_0), no estado fundamental, para um sistema de camada fechada é função dos spin orbitais e pode ser representada pelo funcional

$$E_0[\{\chi_i\}] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h}(i) | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle. \quad (2.19)$$

Minimizando o funcional expresso na equação (2.19) obtemos o denominado operador de Fock (\hat{f}), que atuando na função de eletrônica χ_i fornece a energia de Hartree-Fock (E_0^{HF}) do sistema da seguinte forma

$$E_0^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h}(i) | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle, \quad (2.20)$$

sendo

$$\langle \chi_i | \hat{h}(i) | \chi_i \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.21)$$

e, num caso genérico,

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_k^*(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2). \quad (2.22)$$

O método HF fornece uma energia muito próxima à energia eletrônica exata e se difere pelo fato de uma das considerações do método HF considerar o elétron interagindo com o campo médio gerado pelos elétrons e núcleos do sistema. Essa diferença de energia é denominada energia de correlação eletrônica, justamente por surgir de uma deficiência no cálculo da correlação entre os elétrons do sistema.

Para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, o método de HF apresenta resolução numérica, no entanto para sistemas com maior número de elétrons a solução nem sempre é possível. Uma possível solução para este problema foi proposta por Roothaan,⁶⁶ que sugeriu que as funções de onda eletrônica de Slater ($\phi_p(\mathbf{r})$) fossem reescritas como uma expansão em termos de um conjunto finito de funções de base $g_v(\mathbf{r})$ conhecidas. Assim,

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

sendo C_{vp} os coeficientes da expansão a serem determinados.

Atuando o operador de Fock nesta expansão obtemos

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(\mathbf{r}) = \epsilon_p \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

ou

$$\sum_{v=1}^k (F_{\mu v} - \epsilon_p S_{\mu v}) C_{vp} g_v(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

sendo, $S_{\mu v} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) g_v(\mathbf{r}_1) d\tau_1$ as integrais de sobreposição (*overlap*) das funções de base e $F_{\mu v} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$, as integrais de interação eletrônica. Desenvolvendo estes termos encontra-se a equação (2.25) em sua forma matricial que é expressa da seguinte forma:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.26)$$

sendo \mathbf{C} a matriz dos coeficientes da expansão C_{vp} , \mathbf{S} a matriz com as integrais de sobreposição de funções de base e \mathbf{F} a matriz com as integrais de interação eletrônica, que pode ser resolvida numericamente através do procedimento do campo auto consistente (SCF).

2.3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), formulada por Hohenberg e Kohn⁶⁷ e Kohn e Sham⁶⁸ é uma metodologia alternativa ao método de HF de obter energia eletrônica de um sistema atômico ou molecular. Ela se baseia em descrever os elétrons interagentes do sistema, sujeito a um potencial externo, por meio da densidade eletrônica. Desta forma verificamos uma grande vantagem da DFT diante do método HF: com apenas uma única função analítica da densidade eletrônica $\phi(\rho(\mathbf{r}))$ é possível descrever os (N) elétrons do sistema, enquanto que no método HF é necessário uma função de onda para cada um dos (N) elétrons do sistema.

A DFT é fundamenta em:

1 – O primeiro estabelece que a energia eletrônica de um sistema é função da densidade eletrônica. Logo, $E = E(\rho(\mathbf{r}))$.

2 – O segundo estabelece que a energia obtida através da densidade eletrônica obedece ao princípio variacional. Logo $E(\rho(\mathbf{r})) \geq E(\rho_0(\mathbf{r}))$, onde $\rho(\mathbf{r})$ é uma densidade eletrônica calculada ou obtida numericamente e $\rho_0(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica exata.⁶⁷

A equação de Kohn-Shan (KS) pode ser dada por:

$$\hat{H}^{KS} \phi_i(\rho(\mathbf{r})) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_i \phi_i(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.27)$$

sendo \hat{H}^{KS} é o Hamiltoniano de KS, $v(\mathbf{r})$ um potencial externo, ε_i os autovalores do operador de Kohn-Shan e $v_{ef}(\mathbf{r})$ um potencial externo efetivo que é dado por:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.28)$$

Através da DFT a energia total do sistema no seu estado fundamental pode ser escrita como:

$$E(\rho(\mathbf{r})) = T(\rho(\mathbf{r})) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.29)$$

onde $T(\rho(\mathbf{r}))$ a energia cinética dos elétrons.

Na aproximação de Kohn-Shan, $T(\rho(\mathbf{r}))$ é separada em duas componentes. Uma delas está associada ao sistema não interagente $T_s(\rho(\mathbf{r}))$ e a outra inclui as interações eletrônicas e a correção de energia cinética que está implícita em $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Assim a equação (2.29) se torna:

$$E(\rho(\mathbf{r})) = T_s(\rho(\mathbf{r})) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.30)$$

Isolando $v(\mathbf{r})$ na equação (2.28), substituindo na equação (2.30) e inserindo o somatório dos autovalores ε_i do hamiltoniano de Kohn-Shan, obtemos que a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Shan é dada por

$$E(\rho(\mathbf{r})) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

sendo $v_{xc}(\mathbf{r})$ o potencial de troca e correlação, não possui expressão analítica definida mas sua definição formal vem da seguinte derivada funcional

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.32)$$

Existem diversos funcionais para os cálculos via DFT e eles se diferenciam quanto às formas de aproximarem o valor de $v_{xc}(\mathbf{r})$. Neste trabalho foram utilizados os funcionais B2PLYP,⁶⁹ B3LYP,⁷⁰ CAM-B3LYP,⁷¹ M06-2X,⁷² PBE1PBE⁷³ e ω B97XD.⁷⁴

2.3.3 CURVA DE ENERGIA POTENCIAL E AJUSTES ANALÍTICOS

Para o caso diatômico a superfície de energia potencial (SEP) se resume a uma curva de energia potencial (CEP), onde a única variável nuclear é a distância interatômica. A CEP compreende o conjunto de todas as possíveis energias que um sistema pode assumir assim como informações sobre estados rovibracionais, potenciais de interação internuclear.

Para se obter a CEP que representa um sistema de dois corpos, e assim as informações sobre o mesmo, resolve-se a ES eletrônica para algumas configurações internucleares e se utiliza uma forma analítica para ajustar os pontos e assim obter o conjunto das energias para quaisquer distâncias internucleares.

Existem diferentes formas analíticas para ajustar o conjunto de pontos obtido pela resolução da ES, algumas das mais utilizadas são os polinômios em coordenadas *Bond Order* dada por

$$V([c_i], \beta, R) = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (e^{-\beta(R-R_e)})^i \quad (2.33)$$

e Rydberg, dada por

$$V(D_e, [c_i], R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^n c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_1(R-R_e)} \quad (2.34)$$

Nas equações (2.33) e (2.34) os parâmetros são D_e (energia de dissociação do sistema diatômico), c_i e β (coeficientes ajustáveis), R (distância internuclear) e R_e (distância de equilíbrio – comprimento de ligação). A escolha da função analítica mais adequada deve se condicionar à que apresentar menor χ^2 (erro global) e baixo erro ponto-a-ponto no ajuste.

2.3.4 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NUCLEAR E CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS

Resolvida a ES eletrônica é necessário resolver a ES nuclear para obter a energia total do sistema que é dada pela soma das energias eletrônica, rotacional e vibracional.

Sabe-se que os movimentos vibracionais e rotacionais não ocorrem separadamente (Figura 7), dando origem a um acoplamento entre rotação e vibração. No entanto é possível obter as energias de rotação pura ou de vibração pura de forma simplificada aproximando os respectivos sistemas ao modelo do rotor rígido e oscilador harmônico, respectivamente. Através de um pouco mais de desenvolvimento algébrico, é possível obter as energias rovibracionais, que são as energias associadas aos movimentos de rotação e vibração acoplados.

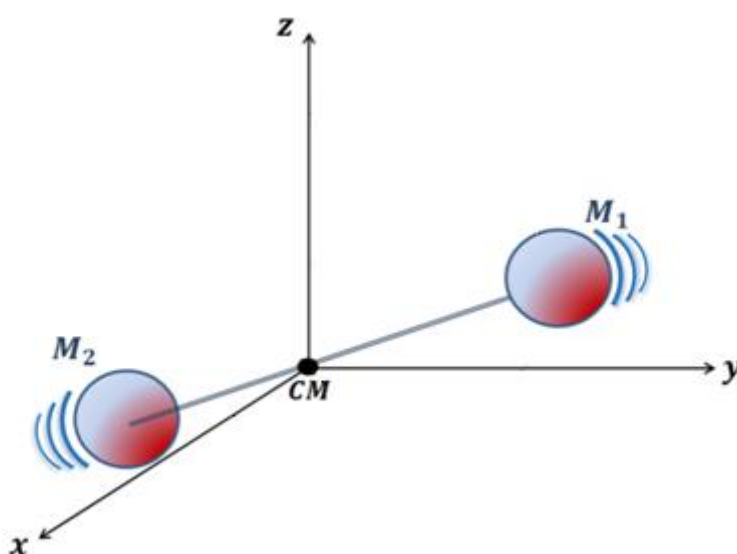


Figura 7: Molécula vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa CM

2.3.4.1 Energia e Constantes Vibracionais

A energia de vibração de um sistema pode ser obtida a partir da aproximação do mesmo ao oscilador harmônico, $V(R) = \frac{k(R-R_{eq})^2}{2}$. Atuando um operador vibracional, $\hat{H}_{vib} = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R)$, sobre as funções de onda nucleares, $\Phi_j(\mathbf{R})$, tal como

$$\hat{H}_{vib} \Phi_j(\mathbf{R}) = E_{vib} \Phi_j(\mathbf{R}) \quad (2.35)$$

obtem-se a energia de vibração pura do sistema. Nesta caso, μ é a massa reduzida do sistema molecular. Logo, a energia de vibração pura, em unidades de frequência (cm^{-1}), vale

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e, \quad (2.36)$$

onde $v = 0, 1, 2, \dots$, e ω_e é a constante vibracional fundamental.

O cálculo da energia vibracional a partir do oscilador harmônico fornece somente a energia e a constante espectroscópica associada à vibração do sistema na região harmônica. Para se obter a energia de vibração completa e as demais constantes vibracionais, $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ que são constantes de correção da região anarmônica da CEP, é necessário utilizar um potencial mais complexo que seja capaz de representar simultaneamente a parte harmônica e anarmônica do sistema.

O potencial de Morse dado por

$$V(R) = D_e (1 - e^{\beta(R-R_e)})^2, \quad (2.37)$$

onde D_e é a energia de dissociação, β é um parâmetro que determina se o potencial é de curto ou longo alcance é capaz descrever adequadamente a CEP do sistema.

Expandindo em série de Taylor o termo exponencial do potencial de Morse, em torno de $R = R_e$, e utilizando uma aproximação em primeira ordem dada por

$$V(R) = D_e \beta^2 (R - R_e)^2 \quad (2.38)$$

é possível obter a energia e as constantes vibracionais considerando as primeiras correções da parte anarmônica da CEP, tal como

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots \quad (2.39)$$

2.3.4.2 Energia e Constantes Rotacionais

O espectro rovibracional pode dar mais informações do que o de rotação pura. Através dele pode-se determinar não só as distâncias interatômicas no estado vibracional fundamental ($v = 0$) como também estas distâncias para os estados vibracionais excitados ($v = 1, 2, \dots$).

Para o cálculo da energia de rotação pura das moléculas, faz-se a aproximação para um sistema diatômico onde a rotação das mesmas pode ser aproximada a um sistema ideal denominado rotor rígido.

Atuando o operador rotacional, $\hat{H}_{rot} = \left(\frac{\hbar^2}{2I}\right) \hat{J}^2$, sobre as funções de onda nucleares, $\Phi_j(\mathbf{R})$, tal como

$$\hat{H}_{rot} \Phi_j(\mathbf{R}) = E_{rot} \Phi_j(\mathbf{R}), \quad (2.40)$$

obtém-se a energia de rotação em função do número quântico rotacional J . Este último indica em que nível rotacional em que o sistema se encontra. Logo, a energia de rotação pura vale

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = B_e J(J+1), \quad (2.41)$$

onde, $J = 0, 1, 2, \dots$, $I = \mu R_e^2$ é o momento de inércia do sistema molecular e B_e é a constante de rotação pura.

No entanto, o movimento rotacional pode ser mais bem descrito se forem consideradas as oscilações da distância internuclear (sistema não rígido) que são dependentes do estado vibracional do sistema. Portanto, as constantes rotacionais B_v possuem uma dependência de v , que pode ser representada como uma perturbação. Expandindo a constante rotacional B_e em torno de $(v + 1/2)$ é possível obter as α_e e γ_e que são constantes de acoplamento rovibracionais. O termo B_v toma a seguinte forma

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.42)$$

2.3.4.3 Energia e Constantes espectroscópicas rovibracionais

Se os movimentos rotacional e vibracional estão acoplados, a maneira mais simples para estudar o espectro rovibracional é o modelo do oscilador harmônico com o modelo de um rotor rígido. Para isso considera-se que o hamiltoniano do sistema é composto pelas duas contribuições, ou seja, $\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}$. Desta forma, a energia rovibracional do sistema pode ser obtida é dada por

$$E_{rov}(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1), \quad (2.43)$$

onde $B_e = \hbar^2 / 2Ihc$, é a constante rotacional do sistema em equilíbrio.

A energia rovibracional de um determinado nível (v, J) deve considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígida e não rígida). Assim,

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e \chi_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots + \quad (2.44)$$

$$+ \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots$$

Os valores destas constantes espectroscópicas rovibracionais e da energia rovibracional $E_{v,J}$ de um estado, podem ser obtidas através dos métodos de DVR (do inglês: *Discrete Variable Representation*)⁷⁵ ou de Dunham.⁷⁶

2.3.5 MÉTODO DA REPRESENTAÇÃO DA VARIÁVEL DISCRETA

A equação de Schrödinger não pode ser resolvida de maneira exata para sistemas com mais de uma partícula, o que torna necessário introduzir aproximações e técnicas numéricas que busquem estas soluções de forma precisa. Uma destas técnicas é o método da representação da variável discreta (DVR, do

inglês: *Discrete Variable Representation*) que se apresenta como uma ferramenta para resolver problemas quânticos tanto para estados estacionários como para sistemas com dependência temporal.

Recebem este nome, pois utilizando a proposta de Roothaan, as funções de base nucleares primitivas e contínuas (Φ_j) são indexadas em valores discretos das variáveis numa grade de pontos R_k (quadratura gaussiana) gerando funções de base ortonormais, isto é, $\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}$, onde R_k representam os pontos da quadratura gaussiana onde as funções de base serão avaliadas.

Podemos escrever $\Phi_j(\mathbf{R})$ como a projeção de Φ_j sobre \mathbf{R} com a seguinte notação:

$$\Phi_j(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | \Phi_j \rangle. \quad (2.45)$$

Desenvolvendo a expressão acima é possível obter que a função de onda $\Phi_j(\mathbf{R})$ sobre os pontos da quadratura gaussiana é

$$\bar{\Phi}_j = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}) f_i^*(\mathbf{R}_j), \quad (2.46)$$

onde

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_j) f_i^*(\mathbf{R}_j)}. \quad (2.47)$$

Utilizando a função de base normalizada, podemos reescrevê-la utilizando a proposta de Roothaan (2.48), tal como

$$F(\mathbf{R}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(\mathbf{R}). \quad (2.48)$$

A resolução do potencial eletrostático nuclear da equação de Schoeringer via método de DVR apresenta a seguinte resolução

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \end{bmatrix}. \quad (2.49)$$

A matriz energia potencial V é diagonal, uma das principais características do método DVR. A escolha de boas funções de base é fundamental na solução numérica da equação de Schrödinger, pois o método é baseado na diagonalização da matriz hamiltoniana e tem sua dimensão determinada pelo número de funções de base utilizadas.

A matriz do operador energia cinética pode ser obtida através de quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados. No caso de um sistema de natureza unidimensional pode-se, então, considerar o sistema restrito em um intervalo $[a, b]$, de modo que cada ponto da quadratura gaussiana é dado por

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N}i, \quad (2.50)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N-1$, e considerando que a função de base seja nula nas extremidades, podemos utilizar funções de onda $f_n(R)$ de uma partícula em uma caixa, conforme segue

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.51)$$

onde $n = 1, 2, \dots, N-1$ são os níveis vibracionais do sistema.

Os elementos da matriz energia cinética são obtidos atuando o operador energia cinética ($\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$, onde μ é a massa reduzida do sistema) sobre a função de onda $f_n(R)$ nos pontos das quadraturas gaussianas, tal como

$$T_{ij} = \langle f_n(R_i) | \hat{T} | f_n(R_i) \rangle, \quad (2.52)$$

de modo que se obtém

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right), \quad (2.53)$$

que é a representação da variável discreta da matriz energia cinética.

Além de diagonalizar o potencial da matriz hamiltoniana, o método DVR possui esta outra grande vantagem: os elementos da matriz energia cinética podem ser obtido analiticamente para os elementos da diagonal principal, $i = j$, e os elementos fora da diagonal principal, $i \neq j$, tal como

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{(2N^2 + 1)}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi i}{N} \right]} \right) \quad (2.54)$$

e

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{1}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi(j-i)}{2N} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi(j+i)}{2N} \right]} \right) \quad (2.55)$$

Resolvendo a ES nuclear pelo método DVR e obtendo as energias $E_{v,J}$ para os primeiros níveis vibracionais obtém-se equações fechadas para as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e conforme apresentado na expressão abaixo

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\gamma_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (2.56)$$

2.3.6 MÉTODO DE DUNHAM

Outra maneira de se obter as constantes espectroscópicas é através do método de Dunham. Este método é baseado em fórmulas derivadas da teoria da perturbação, no qual o potencial $V(R)$ é expandido em uma série de Taylor, em torno da distância de equilíbrio R_e , tal como

$$\begin{aligned} V(R) &= V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right) (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right) (R - R_e)^3 \\ &+ \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right) (R - R_e)^4 + \dots \end{aligned} \quad (2.57)$$

No desenvolvimento das derivadas de $V(R)$, em $R = R_{eq}$, surgem termos que multiplicam $\left(v + \frac{1}{2}\right)$. Dunham demonstrou que as constantes espectroscópicas que multiplicam $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ na equação (2.57) podem ser associadas aos termos das derivadas do potencial. Realizando uma comparação entre os termos da equação (2.44), que expressa a energia nuclear do sistema, obtida com a utilização do potencial de Morse e do rotor “não-rígido”, em função das constantes espectroscópicas rovibracionais e os termos da equação (2.57) é possível obter as principais constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema através do cálculo das derivadas do potencial $V(R)$.

Dessa forma obtemos ω_e através da segunda derivada

$$d_2 = 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2, \quad (2.58)$$

a constante α_e a partir da derivada terceira do potencial

$$d_3 = -\frac{3d_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}\right), \quad (2.59)$$

a constante $\omega_e x_e$ é obtida a partir da derivada de quarta

$$d_4 = \frac{d_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}\right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e}\right]. \quad (2.60)$$

As demais constantes espectroscópicas podem ser obtidas a partir das derivadas de ordem maior, no entanto, as derivadas até a quarta ordem são suficientes para a obtenção das principais constantes.

2.4 ÍNDICES DE FUKUI

Analisando os orbitais de fronteira de uma molécula, Kenechi Fukui desenvolveu uma série de estudos, especialmente em sistemas aromáticos, direcionados à análise da movimentação e distribuição eletrônicas de um sistema e como estes fatores, juntamente com a ótica da Teoria dos Orbitais de Fronteira (TOF), interferem na reatividade química.⁷⁷

Parr e Yang utilizaram os conceitos desenvolvidos por Fukui e a partir da teoria da DFT propuseram os índices condensados de Fukui.⁷⁸ Tais índices, a partir de uma análise sobre a dureza e maciez de ácidos e bases de Lewis, visam determinar quais as regiões moleculares são mais suscetíveis a um ataque eletrofílico ou a um ataque nucleofílico.^{79,80} Vale ressaltar que em sistemas duros e/ou flexíveis, os índices de Fukui não apresentam resultados muito confiáveis, visto a maior contribuição do caráter eletrostático para a interação que irá ocorrer e uma possível mudança significativa na geometria molecular decorrente da alteração da carga eletrônica do sistema.^{81,82}

Para se determinar as regiões da molécula que estão mais suscetíveis a ataques nucleofílicos, calcula-se o índice f^- . Este índice pode ser calculado a partir dos orbitais de fronteira como

$$f^-(\mathbf{r}) = |\varphi_{(\mathbf{r})}^N|^2 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial |\varphi_{(\mathbf{r})}^i|^2}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \approx |\varphi_{(\mathbf{r})}^{HOMO}|^2 = |\rho_{HOMO}(v(\mathbf{r}))|^2, \quad (2.61)$$

ou a partir da densidade eletrônica, conforme

$$f^-(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})}^- \approx \rho_{v(\mathbf{r}),N} - \rho_{v(\mathbf{r}),N-1}, \quad (2.62)$$

sendo $\varphi_{(\mathbf{r})}^N$ a função de onda do elétron $i = 1, 2, 3, \dots, N$, $\rho_{HOMO}(v(\mathbf{r}))$ a densidade eletrônica do orbital HOMO a uma dada geometria molecular fixa ($v(\mathbf{r})$), $\rho_{v(\mathbf{r}),N}$ a densidade eletrônica para uma quantidade de N elétrons no sistema e $\rho_{v(\mathbf{r}),N-1}$ a densidade eletrônica para uma quantidade de $N - 1$ elétrons no sistema.⁷⁸

Para se determinar as regiões da molécula que estão mais suscetíveis a ataques eletrofílicos, calcula-se o índice f^+ . Este índice pode ser calculado a partir dos orbitais de fronteira como

$$f^+(\mathbf{r}) = |\varphi_{(\mathbf{r})}^{N+1}|^2 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial |\varphi_{(\mathbf{r})}^i|^2}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \approx |\varphi_{(\mathbf{r})}^{LUMO}|^2 = |\rho_{LUMO}(v(\mathbf{r}))|^2, \quad (2.63)$$

ou a partir da densidade eletrônica conforme

$$f^+(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})}^+ \approx \rho_{v(\mathbf{r}),N+1} - \rho_{v(\mathbf{r}),N}, \quad (2.64)$$

sendo $\varphi_{(r)}^N$ a função de onda do elétron $i = 1, 2, 3, \dots, N$, $\rho_{LUMO}(v(\mathbf{r}))$ a densidade eletrônica LUMO a uma dada geometria molecular fixa ($v(\mathbf{r})$), $\rho_{v(\mathbf{r}),N+1}$ a densidade eletrônica para uma quantidade de $N + 1$ elétrons no sistema e $\rho_{v(\mathbf{r}),N}$ a densidade eletrônica para uma quantidade de N elétrons no sistema.⁷⁸

2.5 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA E PARTICIONAMENTO DE CARGAS

Observando a aplicação das Ftc-M como sensor para amônia, fomos motivados analisar a natureza desta interação, visto os diferentes valores de limites de detecção da amônia quando variado o metal da Ftc-M. Para tal utilizamos a decomposição de energia e o particionamento de carga.

A teoria de ácidos e bases de Pearson confere caráter ácido ao metal ligado à Ftc e caráter básico à amônia.⁸³ Observando os orbitais de fronteira, conforme proposto por Kenechi Fukui,⁷⁷ podemos analisar com maiores detalhes como ocorre a interação Ftc•••NH₃.

Utilizando uma ideia similar à do LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) com relação à interação entre orbitais atômicos para a formação de orbitais moleculares, a teoria LCFO⁸⁴ (*Linear Combination of Fragments Orbitals*) propõe que orbitais moleculares de fragmentos moleculares podem se combinar linearmente para gerar novos orbitais entre fragmentos.

Esta sobreposição de orbitais resulta em interações entre orbitais moleculares ocupados e virtuais, de modo que surgem dessa interação, sobreposições favoráveis a manutenção de uma ligação (sobreposição de orbitais moleculares ocupados do fragmento **A** com orbitais moleculares virtuais do fragmento **B** e ocupados do fragmento **B** com virtuais do fragmento **A**) e desfavoráveis à manutenção da ligação (ocupados do fragmento **A** com ocupados do fragmento **B**), um modelo destas interações é representada na Figura 8.

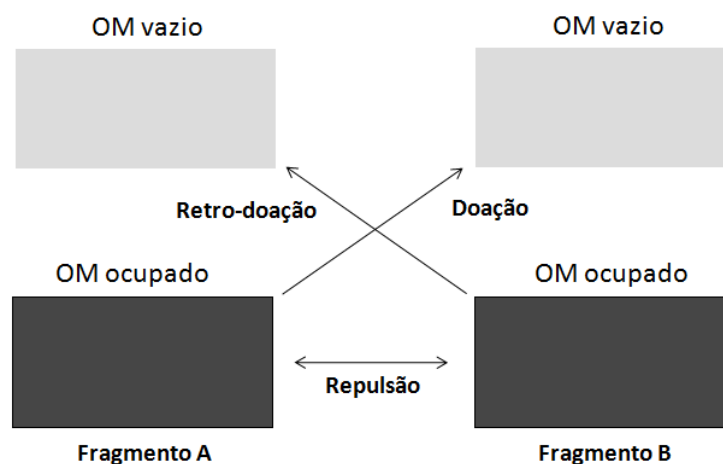


Figura 8: Representação esquemática das três componentes da função de onda molecular da LCFO.

A energia resultante dessa interação é a soma de 3 componentes: Energia de Pauli (ΔE_{Pauli}) decorrente da sobreposição de orbitais do sistema não perturbado, dos fragmentos que acarretam numa repulsão eletrônica para não se violar o princípio da antissimetria de Pauli; energia de interação orbitalar (ΔE_{orb}) que surge da sobreposição de orbitais moleculares e atômicos dos fragmentos e a energia de interação eletrostática (ΔE_{elet}) que corresponde à energia de interação eletrostática do sistema não perturbado.^{85,86} Logo a energia de interação E_{int} é dada por

$$E_{int} = \Delta E_{orb} + \Delta E_{elet} + \Delta E_{Pauli} . \quad (2.65)$$

Também é necessário observar que com a aproximação dos fragmentos ocorre uma reorganização em suas geometrias de modo a obter uma nova configuração geométrica mais estável. Dessa forma, teremos ainda que considerar uma energia de reorganização dos fragmentos do sistema (ΔE_{org}), que é obtida da seguinte forma

$$\Delta E_{org} = \sum_{i=1}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_i^{Complexo} , \quad (2.66)$$

sendo $\sum_{i=1}^n E_i$ a soma das energias de cada um dos n fragmentos, otimizados individualmente e $\sum_{i=1}^n E_i^{Complexo}$ a soma das energias de cada fragmento que compõe o complexo (ou sistema) calculadas na geometria que o fragmento n se encontra na estrutura de equilíbrio do complexo.

Devido ao fato de que as contribuições dadas por ΔE_{elet} e ΔE_{Pauli} são de caráter eletrostático ($\Delta E_{est\acute{e}rica}$), a energia de ligação (neste trabalho, energia de adsorção) entre os fragmentos pode ser dada por

$$\Delta E_{ads} = \Delta E_{org} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{estérica}, \quad (2.67)$$

Através da análise NPA (*Natural Population Analysis*) é possível determinar a redistribuição eletrônica decorrente da interação dos fragmentos⁸⁷, a contribuição e a população eletrônica dos orbitais que são os mais importantes na interação intermolecular, sendo estes, os favoráveis à manutenção da ligação (*Orbitais_{fav}*) e os favoráveis ao rompimento da ligação (*Orbitais_{desfav}*).

CAPÍTULO 3

ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO FTC-TS-NI•••NH₃

Para apresentar os procedimentos experimentais e de simulação realizados com a Ftc-Ts-Ni, dividimos este capítulo em 2 partes. Na primeira parte são descritos os materiais e a metodologia, assim como os resultados e discussões relacionados à preparação e às propriedades elétricas dos filmes de Ftc-Ts-Ni. Na segunda parte são descritos os detalhes computacionais, resultados e discussões relacionados à simulação da Ftc-Ts-Ni.

Desta forma foi avaliado o uso de filmes finos de (PDAC/Ftc-Ts-Ni) na produção de sensores para detecção de amônia em solução e em fase gasosa (*headspace*) com o auxílio da espectroscopia de impedância. A variação de densidade eletrônica, carga transferida entre fragmentos, energia de ligação entre outras propriedades termodinâmicas decorrentes da interação Ftc-Ts-Ni•••NH₃ foram obtidas pelos cálculos quânticos utilizando-se a DFT.

3.1 ETAPA EXPERIMENTAL

3.1.1 MATERIAIS

Ftc-Ts-Ni e PDAC (100.000 g.mol⁻¹) (Figura 9) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados assim como recebidos. Suas fórmulas estruturais são apresentadas na Figura 9. Hidróxido de amônio, solução aquosa 47%, foi adquirido da Synth. Os demais reagentes foram todos de grau analítico de pureza, adquiridos no mercado nacional e usados sem purificação. Lâminas de vidro ótico BK7 (30 x 20 x 1 mm) foram empregadas como substrato para deposição e monitoração do crescimento dos filmes PDAC/Ftc-Ts-Ni. Toda a água empregada na preparação dos filmes, soluções e limpeza dos substratos foi do tipo ultra-pura (resistividade 18 Mohm.cm) produzida por um purificador de água da Milli-Pore modelo Milli-Q.

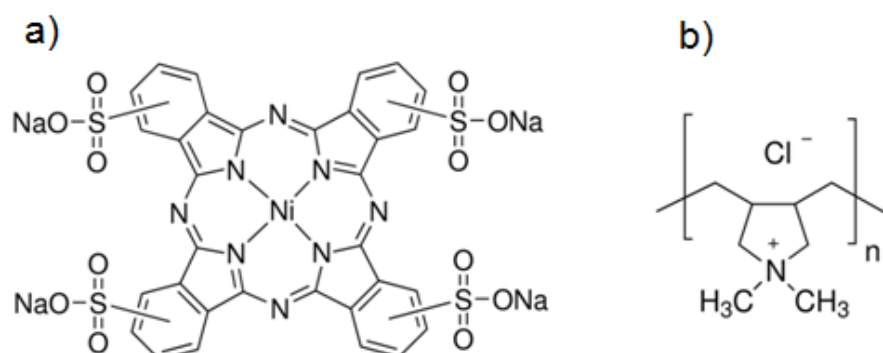


Figura 9: Fórmulas estruturais da a) Ftc-Ts-Ni e b) PDAC.

3.1.2 METODOLOGIA

3.1.2.1 Deposição dos Filmes

Previamente à deposição dos filmes, os substratos de vidro foram submetidos a um processo de limpeza. Primeiramente, os substratos foram imersos em solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1, v:v) por 15 minutos e em seguida enxaguados com água ultra-pura. Depois foram imersos em solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1, v:v), mantidos a 70°C por 30 minutos. Em seguida foram enxaguados com água ultra-pura e depois armazenados num béquer com água ultra-pura sob refrigeração (15°C) até o momento de sua utilização.

Para a deposição dos filmes, o polímero PDAC foi empregado como polication e a Ftc-Ts-Ni como ânion. Uma solução de PDAC ($1,0\text{ g L}^{-1}$) e soluções de Ftc-Ts-Ni ($1,00$; $0,10$ e $0,05\text{ g.L}^{-1}$) foram preparadas em água ultra-pura com o auxílio de agitação magnética. A deposição por automontagem consistiu basicamente das etapas descritas a seguir:

- Imersão do substrato por 3 minutos na solução de PDAC;
- Lavagem do substrato-PDAC em água ultra-pura mantida em agitação magnética;
- Secagem do substrato-PDAC com ar comprimido;
- Imersão do substrato-PDAC por 3 minutos na solução de Ftc-Ts-Ni ($1,00$; $0,10$ e $0,05\text{ g.L}^{-1}$);
- Lavagem do substrato-PDAC-Ftc-Ts-Ni em água ultra-pura mantida em agitação magnética;

- Secagem do substrato-PDAC-Ftc-Ts-Ni com ar comprimido.

Este procedimento levou à formação de um filme com uma bicamada PDAC-Ftc-TS-Ni e foi repetido até a obtenção de filmes com dez bicamadas. Foram depositados 3 tipos de filmes, cada um produzido a partir de uma solução de concentração fixa de PDAC e três concentrações diferentes de de Ftc-Ts-Ni.. Ao término da deposição de cada bicamada o filme foi caracterizado (*ex situ*) por espectroscopia UV-vis.

3.1.2.2 Crescimento do Filme

Alternando-se as deposições das camadas entre PDAC (1 g.L^{-1}) e Ftc-Ts-Ni (1 g.L^{-1}) conforme o protocolo seguinte, a quantidade de material adsorvido sobre a lâmina foi determinado por espectroscopia de UV-vis ao fim da deposição de 10 bicamadas:

- Imersão da lâmina por 3 minutos na solução de PDAC;
- Lavagem da lâmina em água destilada sob agitação (6000 rpm);
- Secagem da lâmina com ar comprimido;
- Imersão da lâmina durante tempo t (15, 30, 60, 120, 180, 360 e 1200 s) na solução de Ftc-Ts-Ni;
- Lavagem da lâmina em água destilada sob agitação (6000 rpm);
- Secagem da lâmina com ar comprimido.

Para caracterizar a cinética de adsorção da Ftc-Ts-Ni sobre o PDAC, foram depositadas 10 bicamadas (PDAC/Ftc-Ts-Ni) sobre 8 lâminas, cada uma com um tempo t de imersão diferente.

3.1.2.3 Preparo, Caracterização e Medidas Elétricas dos Sensores na Presença de Amônia

Para a caracterização das propriedades elétricas, os filmes PDAC/Ftc-Ts-Ni foram depositados via técnica LbL sobre microeletrodos interdigitados de ouro, ilustrados esquematicamente pela Figura 10, da mesma forma em que foram

depositados sobre as lâminas de vidro. Os microeletrodos consistiram de um substrato de vidro óptico estampado com 50 pares de eletrodos de ouro interdigitados, cujas dimensões foram as seguintes: altura, h : 200 nm; largura do dígito, a : 10 μm ; espaçamento entre os dígitos, d : 10 μm ; comprimento dos dígitos, L : 10 mm; distância média, D : 20 μm . Esses eletrodos foram do mesmo tipo empregado em outros trabalhos do grupo, conforme descrito nas referências.^{62,88,89} Para se investigar o efeito da espessura sobre as propriedades elétricas foram depositados filmes com 3, 5 e 10 bicamadas de PDAC/Ftc-Ts-Ni. Os filmes depositados sobre os microeletrodos quando caracterizados na presença de amônia constituem os sensores propriamente ditos, de modo que serão chamados assim durante a discussão dos resultados.

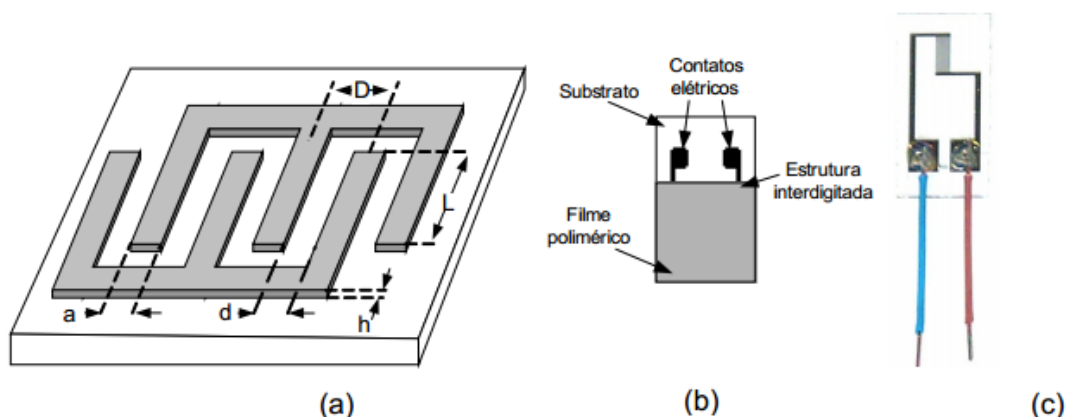


Figura 10: Modelos da (a) estrutura interdigitada, (b) sensor com material depositado e (c) foto do sensor sem deposição de material

A caracterização de propriedades elétricas dos sensores foi feita por espectroscopia de impedância com o analisador de impedância Agilent 4284A. As medições foram conduzidas com um potencial de excitação de 50 mV no intervalo de frequências compreendido entre 20 e 10^6 Hz. Numa etapa preliminar, os espectros de impedância foram obtidos para cada um dos 3 sensores em contato com ar atmosférico. Posteriormente, os espectros de impedância foram obtidos com os sensores imersos em solução de amônia (hidróxido de amônio) e, depois, expostos ao vapor de amônia obedecendo as seguintes etapas:

1 – Medidas em solução de amônia

O espectro de impedância foi obtido no intervalo de frequência compreendido entre 20 e 10^6 Hz com os sensores imersos em soluções de NH_3 de concentrações 3, 10, 20, 30, 60 e 300 ppm. As soluções foram acondicionadas em

béquer (50 mL) e sob temperatura ambiente (25 °C) numa controlada por ar condicionado. O tempo de acondicionamento dos sensores foi de 5 minutos. Após este período os espectros de impedância foram obtidos.

2 – Medidas em vapor de amônia

O sensor foi inserido num tubo de ensaio de 50 mL com metade de seu volume preenchido com solução de NH₃ numa concentração de 50 ppm. A resposta elétrica foi medida em intervalos de 30 segundos, durante o intervalo de 1 hora. Este procedimento foi repetido por 3 vezes, com o sensor sendo removido e inserido novamente no recipiente a cada medição. Entre os ciclos de medição entre o sensor com a amônia, era aguardo a estabilização do sinal elétrico. Após a estabilização do sinal o sensor foi lavado com água destilada para remover possíveis traços de amônia ainda adsorvidos.

3.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.3.1 Cinética de Adsorção

Os espectros na região do UV-vis das soluções de Ftc-Ts-Ni estão apresentados na Figura 11a. Com eles foi possível estabelecer uma curva de calibração, Figura 11b, e então determinar o coeficiente de absorvidade molar da Ftc-Ts Ni nos comprimentos de onda em 620 e 665 nm, que são correspondentes à absorção máxima da Ftc-Ts-Ni em sua forma aglomerada (dimérica) e monomérica, respectivamente.³

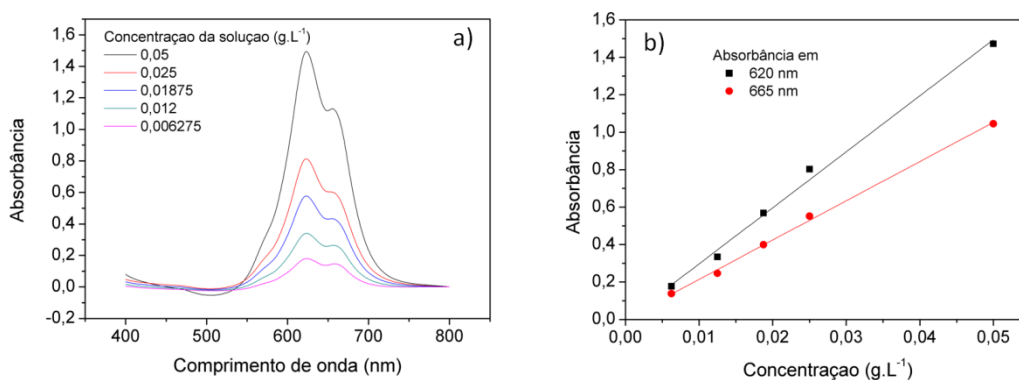


Figura 11: Espectros de UV-vis da Fts-Ts-Ni a) em diferentes concentrações e b) ajuste linear da absorbância em 620 e 665 nm

Os pontos foram ajustados com um polinômio de 1ª ordem visto a relação linear entre a absorbância e a concentração de Ftc-Ts-Ni, sendo o valor do coeficiente de Pearson (R^2) bastante próximo a 1 indicando boa qualidade do ajuste e, desta forma, evidenciando que é possível determinar com precisão e exatidão a quantidade de Ft-Ts-Ni numa dada amostra. Os parâmetros de ajuste para as curvas de absorção em 620 (A^{620}) e 665 (A^{665}) nm são, respectivamente

$$A^{620} = -0,002 + 29,926.C; R^2 = 0,993, \quad (2.68)$$

e

$$A^{665} = 0,004 + 20,978.C; R^2 = 0,997, \quad (2.69)$$

sendo C a concentração de Ftc.Ts.Ni em g.L^{-1} na amostra. O coeficiente de absorvidade molar encontrado em nossas medidas foi de $2,90.10^4$ e $2,03.10^4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para as absorções em 620 e 665 nm, respectivamente. Sendo estes valores, próximos de outros da literatura.⁹⁰

Conforme descrito na seção experimental, a cinética de adsorção avaliada nesta etapa consistiu em quantificar a Ftc-Ts-Ni adsorvida nos filmes em função do tempo de imersão do substrato na sua solução. Conforme pode ser visto na Figura 12, a adsorção da Ftc-Ts-Ni ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) sobre o PDAC atinge o equilíbrio em aproximadamente 300 segundos, quando então ocorre uma saturação da concentração da Ftc-Ts-Ni adsorvida. Tempos de adsorção maiores que 300 segundos não apresentaram aumentos significativos da massa de Ftc-Ts-Ni depositada.

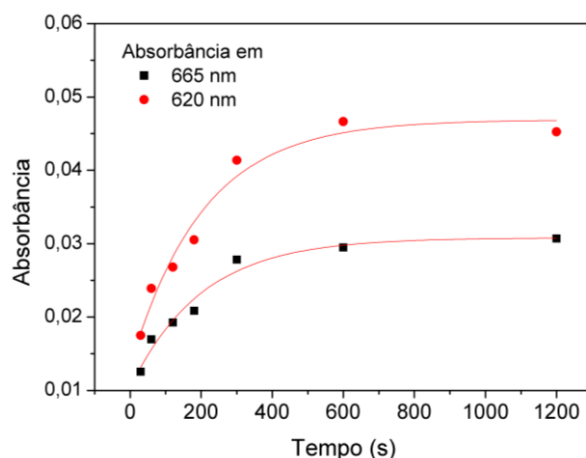


Figura 12: Cinética de adsorção da Ftc-Ts-Ni no PDAC acompanhada por UV-vis

As curvas mostradas na Figura 12 foram ajustadas com uma equação cinética de primeira ordem, $A(t) = a + b \cdot e^{-kt}$, onde A corresponde à absorvância do filme adsorvido no tempo t, a corresponde à adsorção quando $t = \infty$, enquanto b é uma constante de ajuste e k é a constante de taxa de adsorção, dada em s^{-1} . Para as curvas cujos pontos foram obtidos com os valores de absorvância em 620 e 665 nm, respectivamente, as equações obtidas com seus respectivos χ^2 indicaram que é possível realizar bons ajustes utilizando os pontos de ambos os comprimentos de onda. Os parâmetros de ajuste para as curvas de absorção em 620 (A^{620}) e 665 (A^{665}) nm são, respectivamente

$$A^{620}(t) = 0,03080 - 0,02053 \cdot e^{-0,00502t}, \chi^2 = 1,9 \cdot 10^{-6}, \quad (2.70)$$

e

$$A^{665}(t) = 0,04688 - 0,03364 \cdot e^{-0,00491t}, \chi^2 = 5,5 \cdot 10^{-6}. \quad (2.71)$$

Os resultados mostram que a adsorção segue uma cinética de primeira ordem e as constantes de taxa para a adsorção das formas dimérica e monomérica são experimentalmente iguais, da ordem de $5 \times 10^{-3} s^{-1}$. A cinética de primeira ordem é típica para a adsorção de espécies eletrolíticas, quer sejam polieletrólitos, colóides ou corantes, conforme apontam os trabalhos da literatura.^{91,92} Ou seja, a adsorção depende apenas da concentração do adsorbato presente em solução.

3.1.3.2 Crescimento do filme

Conforme pode ser visto na Figura 13, a quantidade de Ftc-Ts-Ni adsorvida por bicamada é praticamente a mesma de modo que absorvância do filme aumenta linearmente com o número de bicamadas de PDAC/FTC-TS-Ni. Esse resultado é obtido para as três concentrações e para duas formas de agregação da Ftc-Ts-Ni. Desse modo, podemos inferir que é possível controlar a quantidade de Ftc-Ts-Ni adsorvida, quer seja pela variação no número de bicamadas depositadas ou pela concentração das soluções de deposição. Este resultado está de acordo com o mecanismo de adsorção eletrostática com supercompensação de cargas. À medida que as cargas do substrato são compensadas pela camada do adsorbato, a carga

do substrato é invertida e a adsorção cessa. Esse controle, em nível molecular, garante que cada bicamada seja formada por uma mesma quantidade de material.⁹³

A linearidade da absorbância em função no número de bicamadas depositadas, conforme pode ser verificado na e na Tabela 1, indica que a deposição da Ft-Ts-Ni sobre cada camada de PDAC ocorre de forma reprodutiva. Estes resultados indicam que é possível ter controle sobre a quantidade de Ftc-Ts-Ni que será depositada sobre o PDAC em cada bicamada.

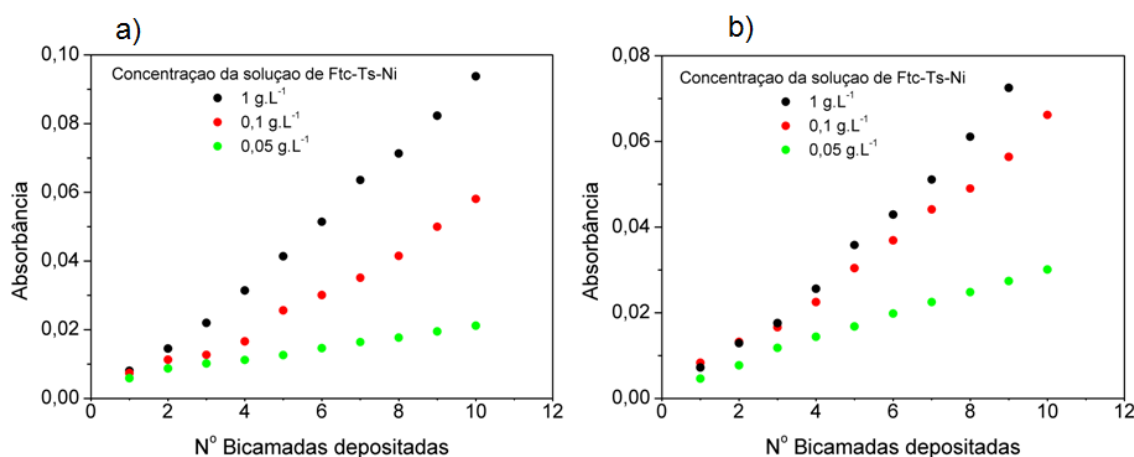


Figura 13: Crescimento dos filmes LbL depositados com diferentes concentrações de Ft-Ts-Ni em a) 620 nm b) 665 nm

Os dados apresentados Tabela 1 indicam que um aumento da concentração da solução de Ftc-Ts-Ni utilizada na deposição das bicamadas (PDAC/Ftc-Ts-Ni) resulta num aumento da quantidade de material depositado em cada bicamada, isto se for observado o mesmo tempo de deposição para cada concentração, que está de acordo com o modelo cinético de primeira ordem proposto na seção anterior. Em maiores concentrações a quantidade de aglomerados na forma dimérica é maior nas bicamadas depositadas, fato evidenciado pela maior variação coeficiente angular nas curvas de absorção em 620 nm que nas curvas de absorção em 665 nm apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros dos ajustes das curvas de absorção em 620 e 665 nm obtidas a partir da análise do crescimento dos filmes LbL

	Concentração da solução de Ftc-Ts-Ni (g.L ⁻¹)	y ₀	a	R ²
620 nm	1,00	-5,33x10 ⁻³	9,69x10 ⁻³	0,995
	0,10	-2,20x10 ⁻³	5,64x10 ⁻³	0,973
	0,05	4,85x10 ⁻³	1,63x10 ⁻³	0,994
665 nm	1,00	-2,80x10 ⁻⁵	2,10x10 ⁻⁴	0,990
	0,10	-7,40x10 ⁻⁵	1,90x10 ⁻⁴	0,973
	0,05	-16,00x10 ⁻⁵	0,54x10 ⁻⁴	0,994

Conforme dados de massa de Ftc-Ts-Ni adsorvida em cada bicamada apresentado na Tabela 2, é possível acompanhar o crescimento do filme através da análise da absorção correspondente às formas monoméricas ou diméricas (aglomerado), sendo que depositadas as 10 bicamadas há a concordância entre a quantidade de massa adsorvida obtida pela análise da absorbância em 620 e 665 nm.

Tabela 2: Massa de Ft-Ts-Ni (g.cm^{-2}) depositada sobre o PDAC a partir de diferentes concentrações de Ft-Ts-Ni segundo os comprimentos de onda associados em 620 e 665 nm

Nº de Bicamadas	1 g.L ⁻¹		0,1 g.L ⁻¹		0,05 g.L ⁻¹	
	620 nm	665 nm	620 nm	665 nm	620 nm	665 nm
1	0,0003	0,0004	0,0002	0,0004	0,0002	0,0003
2	0,0005	0,0007	0,0004	0,0006	0,0003	0,0004
3	0,0007	0,0008	0,0006	0,0006	0,0004	0,0005
4	0,0010	0,0011	0,0009	0,0008	0,0005	0,0006
5	0,0014	0,0015	0,0012	0,0013	0,0006	0,0006
6	0,0017	0,0018	0,0014	0,0015	0,0007	0,0007
7	0,0021	0,0022	0,0017	0,0017	0,0008	0,0008
8	0,0024	0,0025	0,0020	0,0021	0,0008	0,0009
9	0,0028	0,0028	0,0024	0,0025	0,0009	0,0010
10	0,0031	0,0033	0,0028	0,0029	0,0010	0,0011

3.1.3.3 Caracterização e Medidas Elétricas dos Sensores em Contato com a Amônia

A semicondutividade da Ftc-Ts-Ni é a propriedade que a torna responsável por realizar o contato eletrônico entre as trilhas metálicas interdigitadas. A partir deste princípio, quando a amônia interage com a Ftc-Ts-Ni ocorre uma mudança em sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, em suas propriedades elétricas.

O sensor pode ser modelado por um circuito equivalente composto de 3 elementos em série: (1) um resistor que representa as trilhas de ouro; (2) uma combinação de resistor e capacitor em paralelo, que representa o filme de (PDAC/Ftc-Ts-Ni); (3) uma combinação de resistor e capacitor em paralelo, que representam a interface filme-meio, o meio sendo a solução de amônia ou o vapor de amônia.

Como pode ser verificado no espectro de impedância apresentado na Figura 14, todos os filmes apresentam dois patamares de impedância, sendo o primeiro deles compreendido na faixa de 10 Hz a 1 kHz e o segundo, iniciado a partir de 50

kHz. Este comportamento é típico de um material semiconductor.⁹⁴ Nota-se também que a impedância diminui à medida que mais bicamadas são depositadas sobre os eletrodos, isto ocorre devido ao caráter semi-condutor da Ftc-Ts-Ni, que ao ser depositada sobre o sensor realiza a junção entre as trilhas do microeletrodo fechando o circuito conforme o modelo de crescimento nucleado estabelecido para os filmes LbL.^{62,95}

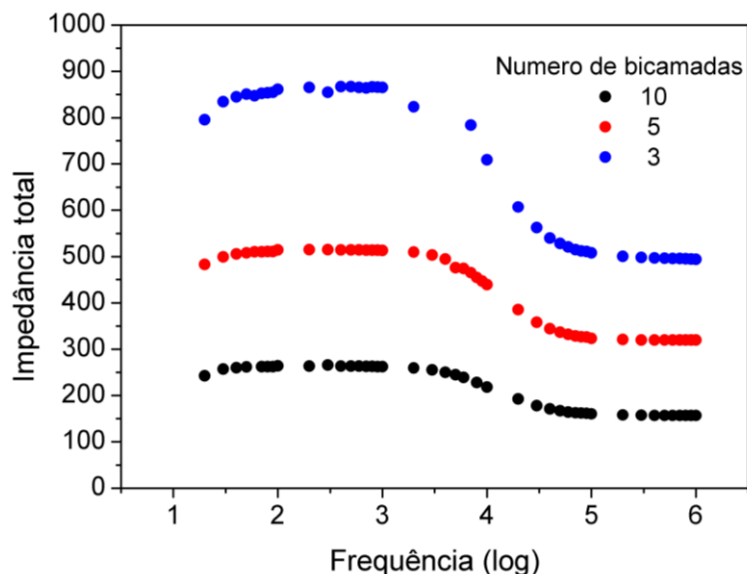


Figura 14: Impedância do sistema em função da frequência da corrente aplicada em medidas feitas em atmosfera

A deposição de apenas uma bicamada (PDAC/Ftc-Ts-Ni) não é capaz de preencher completamente todos os espaços entre as trilhas metálicas do eletrodo. O circuito formado pelas trilhas somente será completamente fechado com a deposição de mais bicamadas. Desta forma um aumento no número de bicamadas depositadas resulta num aumento da condutividade do sensor ou ainda, na redução da impedância total, conforme verificado na Figura 14.

Os diagramas de Z' e Z'' (Figura 15) possuem formato característico de sistema R-C em paralelo. Isso permite tratar o sistema (1) sensor, (2) bicamadas de PDAC/Ftc-Ts-Ni e (3) solução como um conjunto de sistemas R-C.⁹⁶

Quando colocado em contato com a amônia os sensores apresentaram redução do valor da componente real da impedância e aumento da componente imaginária. A presença da amônia exerceu um efeito negativo sobre componente real, reduzindo o valor da mesma, e um efeito positivo sobre a componente imaginária, fazendo com que a mesma aumentasse de valor.

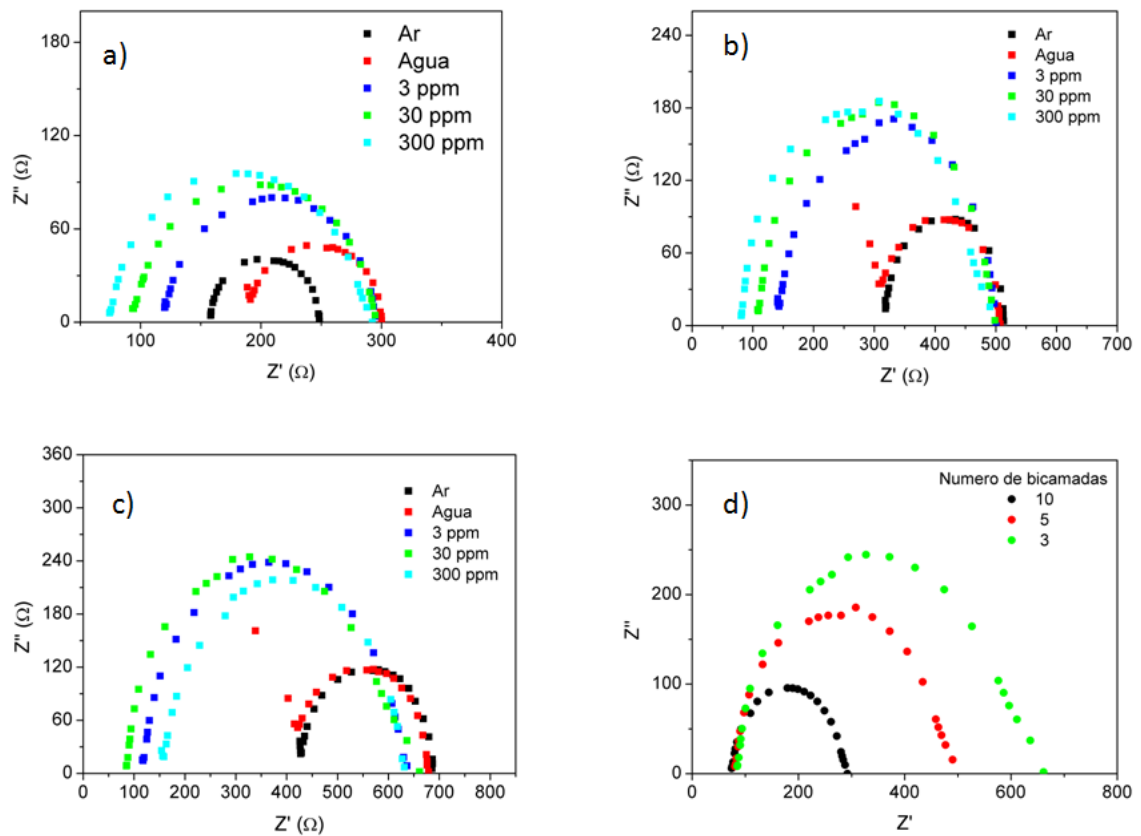


Figura 15: Relação entre as impedâncias reais e imaginárias no sensor com filme de a) 10 bicamadas b) 5 bicamadas c) 3 bicamadas em diferentes soluções e na d) solução de amônia 300 ppm

Os gráficos e os ajustes analíticos das medidas de capacitância e resistência e dos sensores de 3, 5 e 10 bicamadas em contato com soluções de amônia nas concentrações de 0, 3, 10, 20, 30, 60 e 300 ppm são apresentados na Figura 16, Figura 17 e Figura 18, respectivamente. Os dados dos ajustes de capacitância e resistência são apresentados nas Tabela 3 e 4.

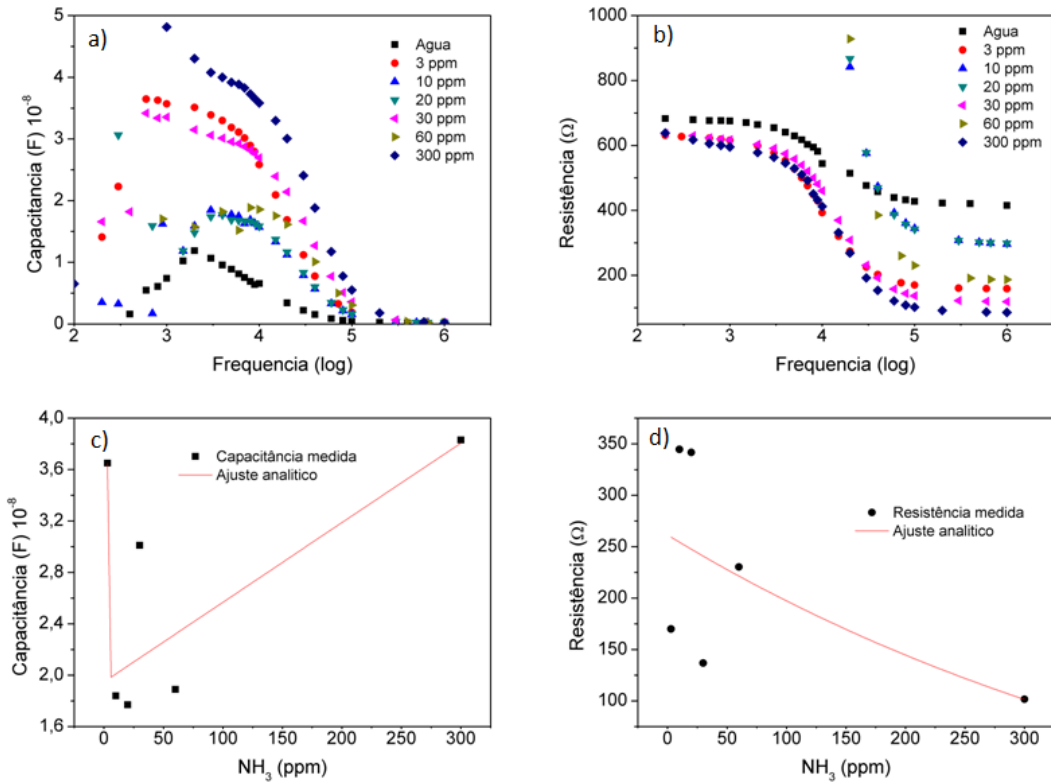


Figura 16: Resposta elétrica do sensor de 3 bicamadas nas componentes a) capacitância, b) resistência e os ajustes analíticos nas frequências de 2×10^3 Hz e 1×10^5 Hz para c) capacitância e d) resistência

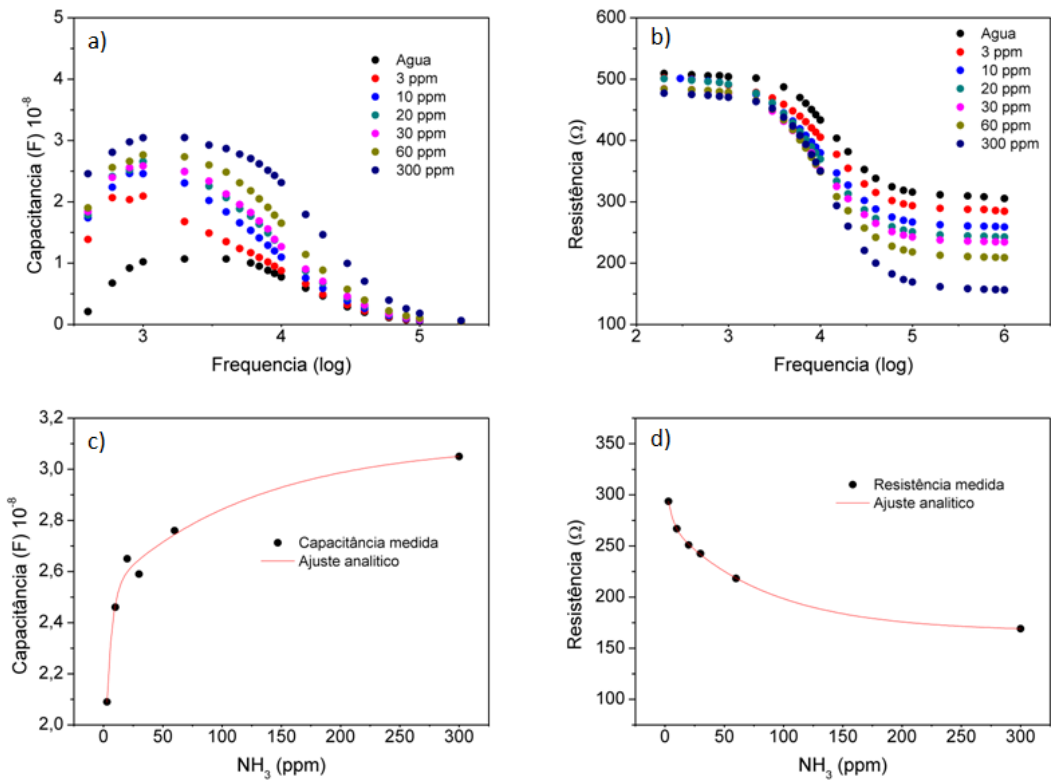


Figura 17: Resposta elétrica do sensor de 5 bicamadas nas componentes a) capacitância, b) resistência e os ajustes analíticos nas frequências de 2×10^3 Hz e 1×10^5 Hz para c) capacitância e d) resistência

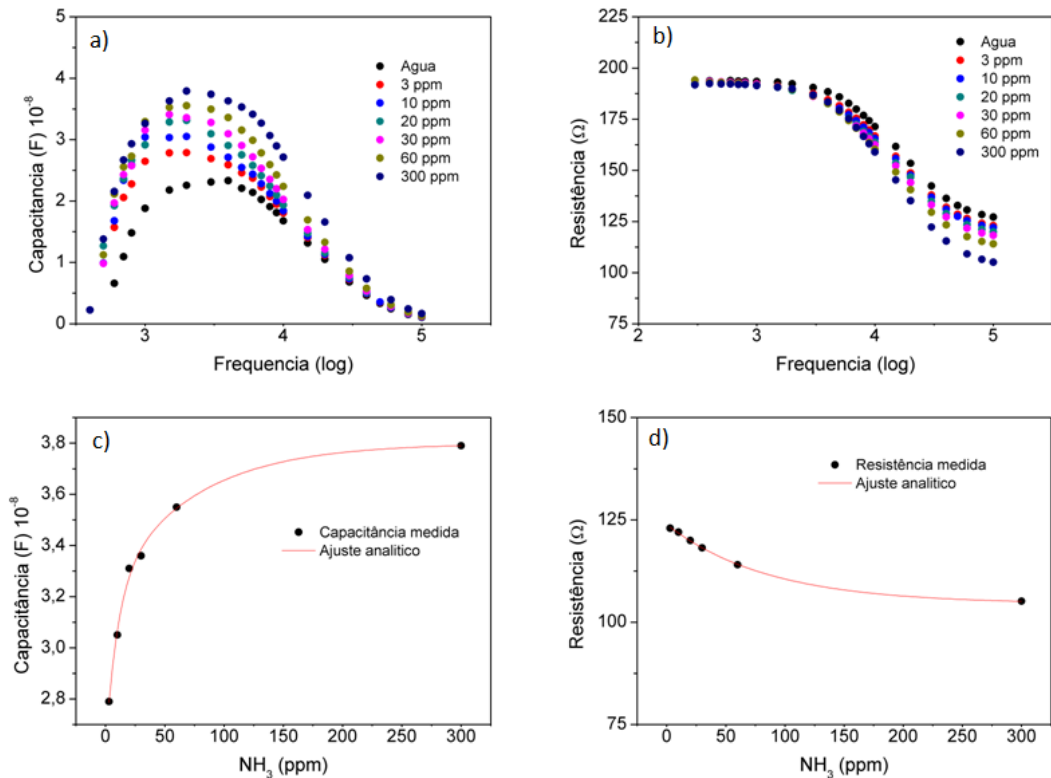


Figura 18: Resposta elétrica do sensor de 10 bicamadas nas componentes a) capacitância, b) resistência e os ajustes analíticos nas frequências de 2×10^3 Hz e 1×10^5 Hz para c) capacitância e d) resistência

O ajuste dos pontos foi realizado utilizando uma curva $y = y_0 + a_1 e^{\frac{x}{t_1}} + a_2 e^{\frac{x}{t_2}}$, onde y é a resposta elétrica do sensor na presença de amônia em solução, y_0 é a resposta elétrica do sensor em solução na ausência de amônia, x é a concentração de amônia da solução e a_1 , t_1 , a_2 e t_2 são coeficientes dos ajustes.

Tanto a capacitância quanto a resistência deste sistema apresentaram possibilidade de serem utilizadas na detecção de amônia em solução, no entanto, a “sensibilidade”, evidenciada pela variação percentual das medidas entre 3 e 300 ppm, foi maior na análise da capacitância nos filmes de 10 e 5 bicamadas (Tabela 3) e de resistência nos filmes de 3 e 5 bicamadas (Tabela 4). Do ponto de vista de sensibilidade, ambos sensores poderiam ser utilizados para detecção de, no entanto, o sensor de 3 bicamadas demorava mais para a estabilização do sinal elétrico nas medidas em solução de amônia.

Tabela 3: Capacitâncias extraídas à frequência de 2×10^3 Hz dos sensores de 3, 5 e 10 bicamadas (PDAC/Ftc-Ts-Ni) em contato com a amônia

CAPACITÂNCIA (F)	3 Bi	5 Bi	10Bi
Água (0 ppm) (10^{-8})	1,19	1,07	2,26
3 ppm (10^{-8})	3,65	2,09	2,79
10 ppm (10^{-8})	1,84	2,46	3,05
20 ppm (10^{-8})	1,77	2,65	3,31
30 ppm (10^{-8})	3,01	2,59	3,36
60 ppm (10^{-8})	1,89	2,76	3,55
300 ppm (10^{-8})	3,83	3,05	3,79
Variação	4,93%	45,93%	35,84%
χ^2 (F)	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$6,2 \cdot 10^{-19}$	$2,2 \cdot 10^{-19}$

Tabela 4: Resistências extraídas à frequência de 10^5 Hz dos sensores de 3, 5 e 10 bicamadas (PDAC/Ftc-Ts-Ni) em contato com a amônia

RESISTÊNCIA (Ω)	3 Bi	5 Bi	10Bi
Água (0 ppm)	428,24	315,81	127,19
3 ppm	169,94	293,65	122,98
10 ppm	344,59	266,86	122,01
20 ppm	341,71	250,97	119,96
30 ppm	136,77	242,59	118,17
60 ppm	230,27	218,29	114,05
300 ppm	101,67	169,12	105,12
Variação	-40,17%	-42,41%	-14,52%
χ^2 (Ω)	35.888	1,6	0,1

Os sensores de 3 e 5 bicamadas depositadas se degradaram ao final dos ensaios com solução de amônia, possivelmente em decorrência da elevada quantidade de íons na solução que poderiam ter adentrado nas bicamadas dos sensores estabelecendo novas interações com os materiais da bicamada e

enfraquecendo-a e facilitando a solubilização dos materiais na solução. Desta forma, justifica-se a instabilidade e irreprodutibilidade das medidas elétricas verificadas nas últimas medidas realizadas com os sensores de 3 e 5 bicamadas em solução de amônia. Elevadas variações de capacitância e resistência entre as medidas realizadas no dia X (27/05/13) e no dia Y (20/03/14), 297 dias após, são evidenciadas na Tabela 5 e também indicam a degradação dos filmes de poucas bicamadas (especialmente o de 3 bicamadas).

Tabela 5: Desvios das medidas de impedância no ar no dia X e no dia Y

Nº bicamadas	Capacitância Dia X	Capacitância Dia Y	Desvio	Resistência Dia X	Resistência Dia Y	Desvio
3	$1,43 \times 10^{-9}$	$4,63 \times 10^{-9}$	67,62%	508,06	435,55	14,27%
5	$9,85 \times 10^{-9}$	$1,02 \times 10^{-8}$	3,05%	324,31	324,36	0,02%
10	$1,79 \times 10^{-8}$	$1,79 \times 10^{-8}$	0,00%	160,89	161,70	0,50%

A inutilização dos sensores de 3 e 5 bicamadas pode ter ocorrido devido à solubilização dos componentes do filme em solução, decorrente da elevada concentração de íons em solução, facilitando a solubilização dos materiais da bicamada ou a choques mecânicos que eventualmente tenham ocorrido com o sensor e, conseqüentemente, danificado as trilhas, reorganizado estruturalmente ou removido o material das bicamadas. Análises de microscopia eletrônica podem confirmar a remoção ou reorganização do material sobre o sensor.

O sensor de 10 bicamadas se mostrou sensível à detecção de amônia em fase gasosa. Através de medidas de capacitância na frequência ótima verificou-se que a adsorção da amônia é reversível (Figura 19). O sensor, colocado no ambiente fechado rico em amônia nos tempos de 240, 1080 e 2310 s, indicou rápida resposta elétrica ao contato com a amônia. De forma análoga, ao removê-lo do estímulo nos tempos de 720, 1470 e 1670, a resposta elétrica de capacitância tende a se estabilizar.

Entre um ciclo e outro ciclo de contato do sensor com a amônia, era aguardo a estabilização do sinal elétrico. Após a estabilização do sinal o sensor foi lavado com água destilada para remover possíveis traços de amônia ainda adsorvidos no sensor.

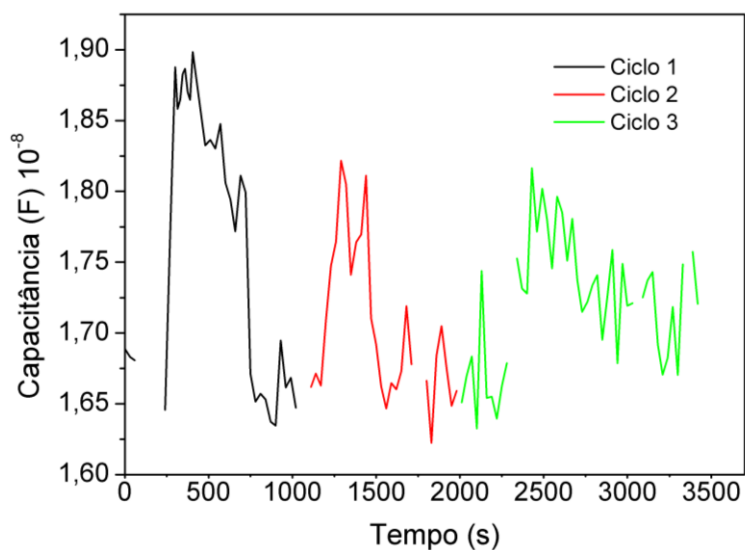


Figura 19: Ciclagem da detecção de amônia em fase gasosa com dados obtidos à frequência de 3kHz

O sistema utilizado apresentou algumas deficiências que nos conduzem a uma análise mais qualitativa que quantitativa. A amônia em fase gasosa do sistema era decorrente do equilíbrio da mesma com a fase em solução, assim quando sistema era aberto para a inserção do sensor, a amônia em fase gasosa do recipiente se dissipava pelo ambiente. Para uma resposta elétrica do sensor na presença de amônia, era necessário que o equilíbrio entre a amônia em solução e a gasosa se estabelecesse novamente. O sistema também não possuía completa vedação, tal fato pode justificar a quantidade de ruídos da medida.

A redução da resistência do sensor decorrente da adsorção da amônia no sensor poderia indicar comportamento de semicondutor do tipo n da Ftc-Ts-Ni, uma vez que, devido a inserção cargas no sistema pela amônia no sistema há uma redução da resistência do mesmo. No entanto, a região de resposta elétrica que é associada às bicamadas depositadas é a de baixas frequências, e nela não houve redução da resistência com a presença de amônia em fase gasosa (Figura 20). Diante desse fato, confirma-se que as Ftc's possuem perfil de condução do tipo p e também se infere que a redução da resistência do sistema, medido nas soluções de amônia, deve estar associada ao efeito eletrólito da solução preparada a partir de NH_4OH .

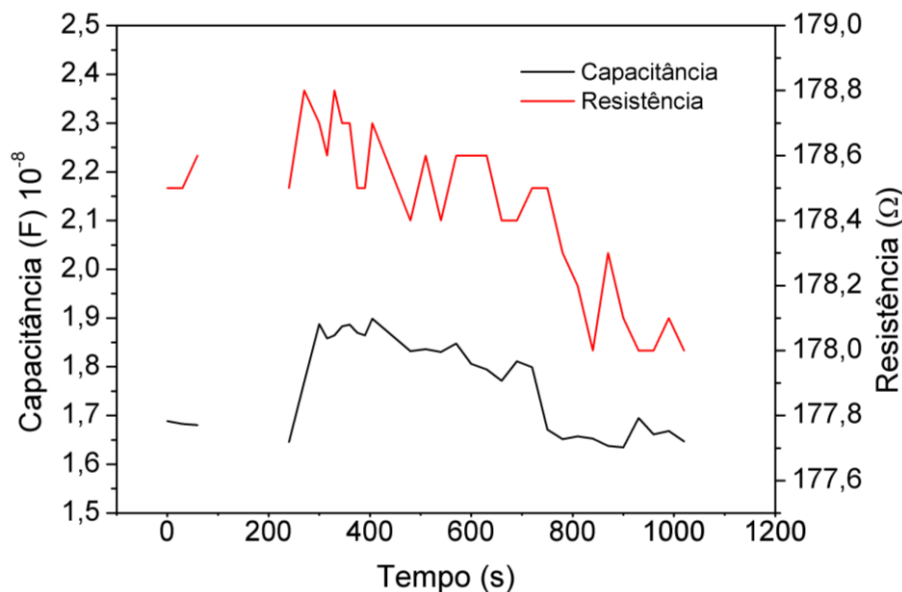


Figura 20: Capacitância e resistência do sensor de 10 bicamadas em contato com amônia em fase gasosa

Neste estudo preliminar, o sensor de 10 bicamadas se mostrou bastante eficiente na detecção da amônia em solução e em fase gasosa. O sensor se mostrou estável, reutilizável, sensível à presença de amônia em solução em concentrações de ppm e apresentou medidas reproduzíveis, assim como outros sensores da literatura.^{97,98,99} Seu baixo custo e facilidade de produção aliados à operação em baixas frequências tornam os sensores de Ftc-Ts-Ni comercialmente viáveis.

3.2 ETAPA COMPUTACIONAL

Nesta seção são descritos os detalhes computacionais seguidos dos resultados e discussões relacionados aos cálculos de estrutura eletrônica do sistema Ftc-Ts-Ni•••NH₃.

3.2.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

Todos os cálculos de parâmetros geométricos e eletrônicos foram realizados a partir da DFT conforme implementado no programa Gaussian 09.¹⁰⁰ Programas

auxiliares como AOMIX¹⁰¹ e GaussSum¹⁰² foram utilizados para obter informações adicionais sobre os cálculos realizados.

Os sistemas NH₃, Ftc-Ts-Ni e o complexo Ftc-Ts-Ni•••NH₃ foram completamente otimizados utilizando o funcional híbrido de correlação e troca B3LYP combinado com o conjunto de funções de base 6-311G(d) para os átomos de C, H, S, O e N, e pseudopotencial LANL2DZ para o átomo de Níquel (base mista 6-311G(d)/LANL2DZ). Representaremos esse nível de cálculo como B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ. A decomposição de energia (Morokuma) e o particionamento de carga, geradas a partir do método NPA¹⁰³, foram feitas utilizando o programa AOMIX. Para o cálculo da energia de adsorção é necessário calcular a energia de reorganização do sistema, uma vez que esta não é fornecida pelo AOMIX. A energia de reorganização do sistema, ΔE_{org} , foi calculada da seguinte forma

$$\Delta E_{org} = (E_{Ftc-Ts-Ni} + E_{NH_3}) - (E_{Ftc-Ts-Ni}^{Complexo} + E_{NH_3}^{Complexo}), \quad (2.72)$$

sendo $E_{Ftc-Ts-Ni}$ e E_{NH_3} as energias da Ftc-Ts-Ni e da amônia, respectivamente, otimizadas individualmente e $E_{Ftc-Ts-Ni}^{Complexo}$ e $E_{NH_3}^{Complexo}$ as energias da Ftc-Ts-Ni e da amônia, respectivamente, calculadas nas geometrias em que a Ftc-Ts-Ni e a amônia se encontram na estrutura de equilíbrio do sistema Ftc-Ts-Ni•••NH₃.

Com a estrutura otimizada da Ftc-Ts-Ni, de carga q(N), cálculos do tipo *single point*, no mesmo nível de cálculo, foram realizados para obter as densidades eletrônicas da Ftc-Ts-Ni com carga q(N+1) e q(N-1). Com as densidades eletrônicas e os orbitais moleculares de fronteira foram obtidos os índices de Fukui para ataque nucleofílico (f^+) e ataque eletrofílico (f^-), usando as duas definições descritas no Capítulo 2.

Cálculos TD-DFT (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo), visando simular os espectros de absorção, foram realizados com a Ftc-Ts-Ni, Ftc-Ts-Ni em meio aquoso (solvente implícito) e Ftc-Ts-Ni•••NH₃ em meio aquoso (solvente implícito), com 6 diferentes funcionais de correlação e troca B2PLYP,⁶⁹ B3LYP,⁷⁰ CAM-B3LYP,⁷¹ M06-2X,⁷² PBE1PBE⁷³ e ω B97XD⁷⁴ combinados com 3 diferentes conjuntos de função de base: mista 6-311G(d)/LANL2DZ, 6-311G(d) e 6-311G+(2d,p).

Haja visto que no espectro de absorção experimental há evidências da formação de aglomerados diméricos da Ftc-Ts-Ni em solução, otimizamos um dímero de Ftc-Ts-Ni com o método semi-empírico PM6 e em seguida simulamos o espectro de absorção deste dímero utilizando os níveis de cálculo M06-2X/6-311G(d) e PBE1PBE/6-311G(d). O tratamento implícito do solvente foi feito utilizando o método PCM¹⁰⁴ (*Polarizable Continuum Method*).

3.2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.2.1 Parâmetros Geométricos, Decomposição de Energia e Particionamento de Carga

A otimização da geometria do sistema Ftc-Ts-Ni•••NH₃ no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ indicou um deslocamento do átomo de níquel para fora do plano do anel porfirínico, conforme pode ser visto na Figura 21 e na Tabela 6.

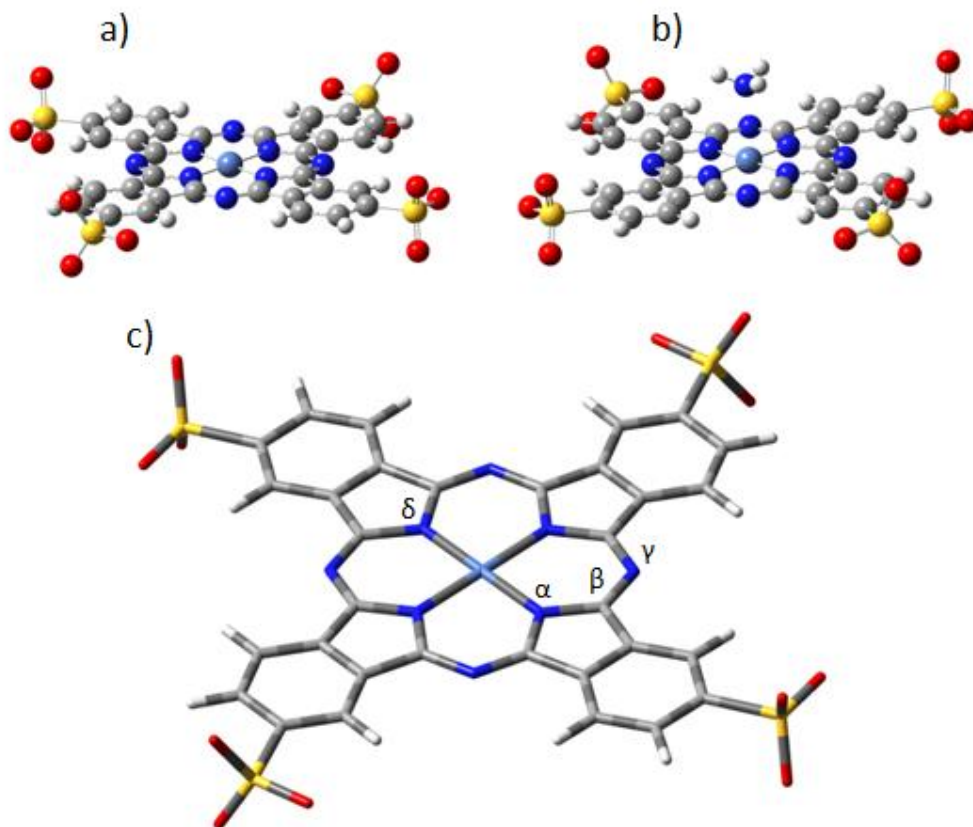


Figura 21: Estruturas otimizadas no nível B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ da a) Ftc-Ts-Ni e da b) Ftc-Ts-Ni...NH₃ e c) marcação atômica para obtenção de dados geométricos

Tabela 6: Dados geométricos da Ftc-ts-Ni antes e depois da adsorção da amônia

	Ftc-Ts-Ni	Ftc-Ts-Ni...NH ₃
N ^α -Ni-N ^δ (Å)	180,00	177,66
N ^γ -C ^β -N ^α -Ni (Å)	0,007	1,461

O programa AOMIX foi utilizado para obter informações sobre particionamento de carga, decomposição de energia e energias envolvidas no processo de adsorção.

Como verificado na Tabela 7, a ligação formada entre o nitrogênio da amônia e o níquel da Ftc-Ts-Ni se mostrou bastante fraca, com a liberação de apenas 0,54 kcal.mol⁻¹. Este pequeno valor de energia é importante para uma aplicação em sensores, visto que a dessorção do analito é favorecida com a redução da força da ligação formada.

Também se verifica pequena transferência de carga da amônia para a Ftc-Ts-Ni (0,06 *e*, sendo *e* a unidade elementar de carga) sendo que maior parte dessa carga foi transferida ao macrociclo visto que a variação de carga do metal com a adsorção da amônia foi de apenas 0,02 *e*.

Tabela 7: Particionamento de carga e decomposição de energia da interação Ftc-Ts-Ni...NH₃

	Ftc-Ts-Ni...NH ₃
$\sum \Delta E_{org}$ (kcal.mol ⁻¹)	0,18
$\Delta E_{interação}$ (kcal.mol ⁻¹)	-0,72
$E_{orbitalar}$ (kcal.mol ⁻¹)	-5,00
$E_{estérica}$ (kcal.mol ⁻¹)	4,28
$E_{adsorção}$ (kcal.mol ⁻¹)	-0,53
Δ Carga da Ftc-Ts-Ni	0,06 e
Δ Carga do Ni	0,02 e
$R_{equilíbrio}$ (Å)	2,83
Ordem de ligação de Mayer	0,16

A ligação é favorecida devido à interação orbitalar, a qual é favorável à formação da ligação, tendo ainda a repulsão de Pauli com maior peso sobre a atração eletrostática, resultando numa contribuição $E_{estérica}$ desfavorável à adsorção. A pequena energia de ligação calculada para a adsorção da amônia é um fator positivo para o uso da Ftc-Ts-Ni como composto sensatoivo para a detecção de amônia, visto que a interação é fraca

Conforme apresentado na Tabela 8, os orbitais atômicos do átomo de níquel que tiveram aumento mais expressivo ($\Delta > 0,01$) de população eletrônica foram os orbitais $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ e os orbitais com redução de população eletrônica mais expressiva foram os $4s$ e $3d_{x-y}$. Uma redução de população eletrônica do níquel indica uma possível redução de ordem de ligação entre o metal e o macrociclo aromático.

Tabela 8: Orbitais atômicos do níquel que sofreram variação de população eletrônica maior que 0,01e após a adsorção da amônia

Orbital	$3d_{x-y}$	$4s$	$4p_x$	$4p_y$	$4p_z$
Δ População eletrônica	-0,019	-0,021	0,012	0,012	0,033

A variação de população eletrônica indica possível interação do HOMO da amônia com os orbitais LUMO da Ftc-Ts-Ni e $3d_{x-y}$ e $4p_z$ do níquel. Apesar de ser energeticamente desfavorável, em relação ao LUMO da Ftc, como se verifica na Figura 22, do ponto de vista de simetria de orbitais a interação do HOMO da amônia apresenta-se mais favorável de ocorrer com o orbital $4p_z$ do níquel. Tal resultado corrobora com a análise de variação de população eletrônica (Tabela 8), fortalecendo a hipótese de que o metal serve como canal de transferência de carga entre a amônia e o anel aromático da Ftc-Ts-Ni.

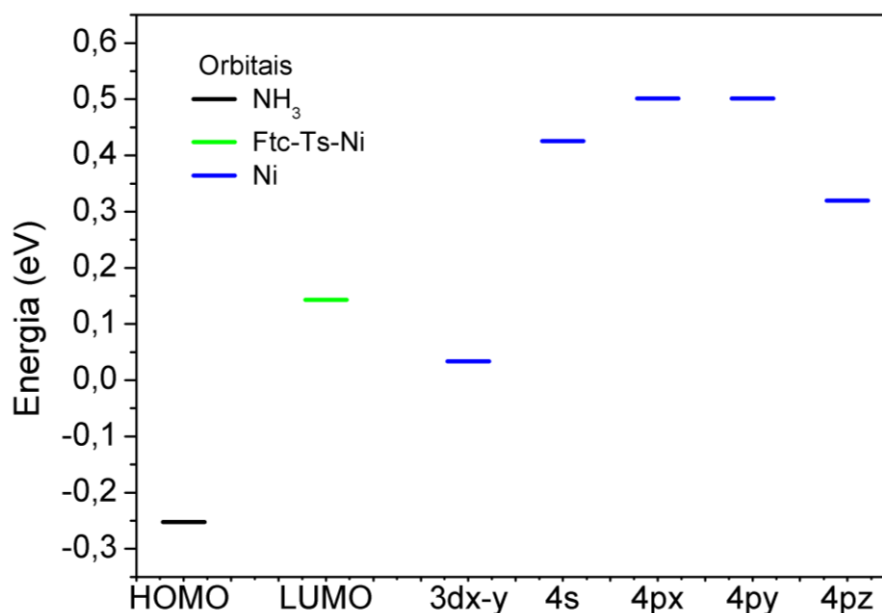


Figura 22: Energia dos orbitais de fronteira da interação Ftc-Ts-Ni...NH₃ e dos orbitais atômicos do níquel que tiveram variação de população eletrônica maior que $0,01e^-$ após a adsorção da amônia

3.2.2.2 Índices de Fukui

Identificando, através dos índices de Fukui, as regiões mais susceptíveis a ataques nucleofílicos pode-se fornecer ao programa que realizará a otimização da geometria do sistema Ftc-Ts-Ni...NH₃, uma orientação geométrica inicial mais próxima da geometria que confere o mínimo energético do sistema. Utilizando a geometria otimizada da Ftc-Ts-Ni os índices de Fukui f^+ e f^- foram calculados utilizando os orbitais moleculares e a densidade eletrônica do composto. Os orbitais HOMO e LUMO e as funções f^+ e f^- da Ftc-Ts-Ni (Figura 23) estão localizados quase que exclusivamente na região aromática da Ftc, indicando que ataques

nucleofílicos e eletrofílicos possam ocorrer na região aromática. Também é possível observar uma pequena contribuição do níquel para ataques nucleofílicos.

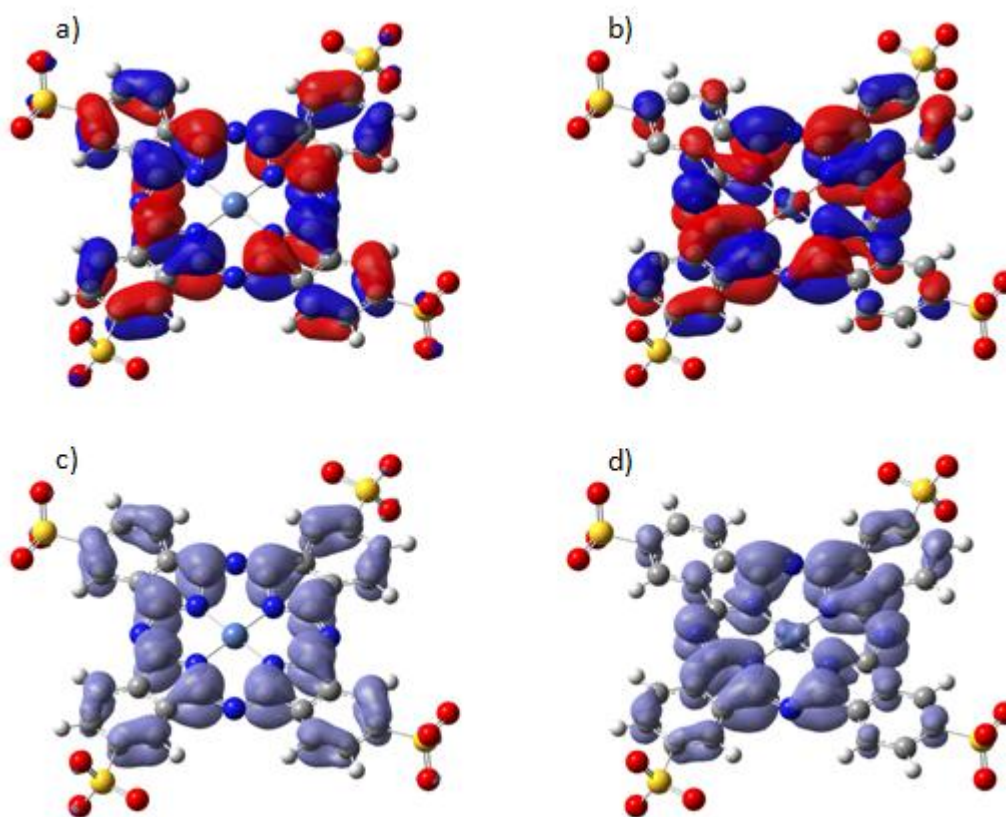


Figura 23: Orbitais (isovalores=0,02) a) HOMO, b) LUMO e índices de Fukui (isovalores=0,0006) c) f^- e d) f^+ da Ftc-Ts-Ni obtidos a partir de orbitais moleculares

Os índices de Fukui da Ftc-Ts-Ni obtidos a partir das densidades eletrônicas (Figura 24) foram análogos aos obtidos pelos orbitais moleculares. Indicam a região aromática como preferencial a ataques eletrofílicos e nucleofílicos e, de uma mais forma evidente, uma região do centro metálico (região de camadas mais externas) que se encontra mais suscetível a ataques nucleofílicos.

O índice de Fukui para ataques nucleofílicos obtido pelas densidades eletrônicas corrobora com o fato de a amônia transferir mais carga às camadas externas do metal ($4p_z$) com posterior transferência de carga eletrônica para a região aromática da Ftc.

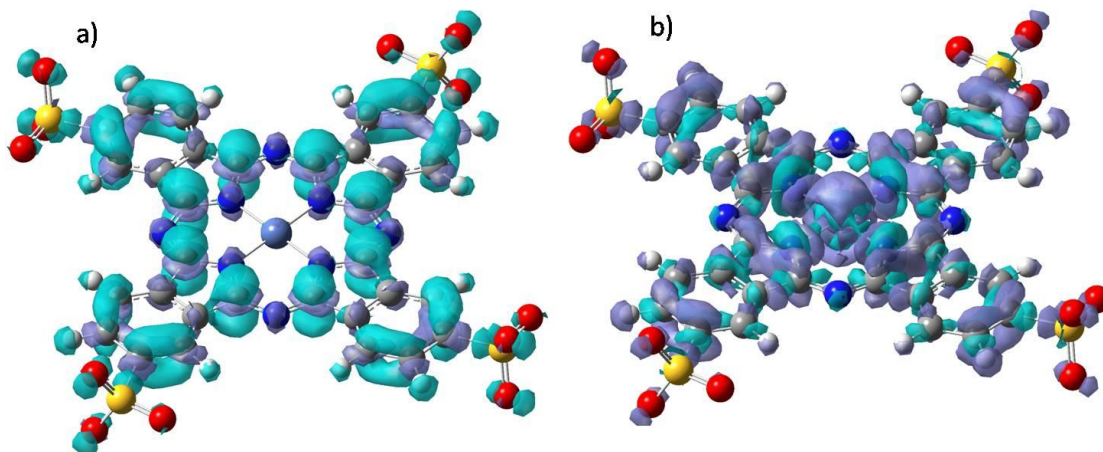


Figura 24: Índices de Fukui (isovalores=0,008) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ts-Ni obtidos a partir de densidades eletrônicas

Em geral os índices de Fukui apresentam resultados bastante próximos com a realidade experimental, mas o método exige atenção da parte do pesquisador em alguns aspectos. A rigidez do sistema é de fundamental importância para dar mais confiabilidade aos índices calculados, visto que, quando possuem sua carga alterada, as moléculas sofrem um rearranjo estrutural na tentativa de obter um novo estado energético mais confortável para sua nova condição eletrônica. A Ftc-Ts-Ni apresenta essa rigidez e ainda possui os grupos SO_3 que são ótimos aceptores de elétrons auxiliando para que não haja maiores deformações no restante da estrutura.

Outro aspecto sobre o índice de Fukui, que fica mais evidente quando observado pela análise de densidade eletrônica, é que estes índices indicam as regiões que “melhor aceitarão” uma inserção ou remoção de carga. O cálculo de estrutura eletrônica com a carga $q(N-1)$ e $q(N+1)$ encontra uma configuração eletrônica em que o mínimo energético é assegurado, não necessariamente a região que comportou maiores variações de densidade eletrônica será a mais susceptível à ataques eletrofílicos ou nucleofílicos.

O estudo da adsorção da amônia na Ftc-Ts-Ni elucidou que a ideia de associar regiões com maiores valores de índice de Fukui a sítios de reatividade pode ser premeditada e errônea.

3.2.2.3 Simulação de Espectro UV-vis

Todos os funcionais utilizados detectaram ao menos uma transição da Ftc-Ts-Ni na região do visível com a base mista LANL2DZ/6-311G(d) para cada um dos 3 sistemas propostos (Ftc-ts-Ni, Ftc-Ts-Ni solvatada e Ftc-ts-Ni•••NH₃). No entanto, com os conjuntos de funções de base mais completas, alguns cálculos não apresentaram convergência, especialmente os com função de base 6-311+G(2d,p).

Os resultados dos cálculos TD-DFT realizados com a base mista LANL2DZ/6-311G(d) (Tabela 9) indicaram que somente os funcionais de correlação e troca B2PLYP, B3LYP e ω B97XD conseguiram identificar as transições eletrônicas correspondentes as bandas Q e B verificadas experimentalmente em solução aquosa de Ftc-Ts-Ni. No entanto os funcionais de correlação e troca B3LYP, M06-2X e PBE1PBE foram os que calcularam valores mais próximos da energia de transição eletrônica correspondente à banda de absorção Q obtida experimentalmente (665 nm).

Tabela 9: Resultados TD-DFT obtidos para a Ftc-Ts-Ni calculados com diferentes funcionais de correlação e troca combinados com o conjunto de função de base 6-311G(d)/LANL2DZ

	Ft-Ts-Ni			Ft-Ts-Ni (solv)			Ft-Ts-Ni•••NH ₃		
	Orbitais	λ (nm)	F	Orbitais	λ (nm)	f	orbitais	λ (nm)	f
B2PLYP	H→L	615,91	0,5896	H→L	705,77	1,0789	H→L	634,22	0,7391
	H-4→L	318,52	0,0579	H-7→L	307,96	0,0863	H-4→L	309,55	0,0484
B3LYP	H→L	610,39	0,4603	H→L	666,94	0,9656	H→L	663,33	0,9621
	H-3→L	528,39	0,0006	H-3→L	390,42	0,0030	H-1→L	500,26	0,0180
CAM-B3LYP	H→L	616,83	0,5329	H→L	694,55	1,0079	H→L	690,83	1,0067
							H-21→L+2	600,03	0,0001
M06-2X	H→L	598,12	0,5566	H→L	672,40	1,0476	H→L	669,71	1,0464
							H→L+1	669,64	1,0465
PBE1PBE	H→L	601,16	0,4920	H→L	661,53	1,0014	H→L	658,01	0,9984
							H-20→L+2	641,43	0,0010
ω B97XD	H→L	627,22	0,5299	H→L	709,86	0,9970	H→L	705,53	0,9944
	H-7→L	322,24	0,0507				H-1→L+1	394,27	0,0498

O gráfico com as três situações (Ftc-Ts-Ni, Ftc-Ts-Ni solvatada e Ft-Ts-Ni•••NH₃) calculadas usando TD-B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ (Figura 25) será utilizado de modelo para exemplificar o comportamento padrão em todos os outros funcionais calculados na base mista 6-311G(d)/LANL2DZ.

Conforme pode ser visto na Figura 25, a solvatação por água gerou uma aproximação dos orbitais HOMO (H) e LUMO (L) da Ftc-Ts-Ni, evidenciada pelo deslocamento do pico de absorção associado à transição H→L para regiões de maior comprimento de onda (menor energia). A transição H-3→L calculada não apresentou pico de absorção significativo, quando comparado com a transição H→L. A presença da amônia em solução acarretou em efeito contrário ao da solvatação, aumentando a diferença energética entre os orbitais ocupados e os virtuais.

Não somente houve uma variação da distância energética entre orbitais ocupados e virtuais, como também houve uma variação significativa da energia do orbital HOMO cujos valores calculados no vácuo, solvatado por água implícita e solvatado por água implícita com amônia adsorvida são respectivamente: 0,06319 eV; -0,19686 eV e -0,19478 eV.

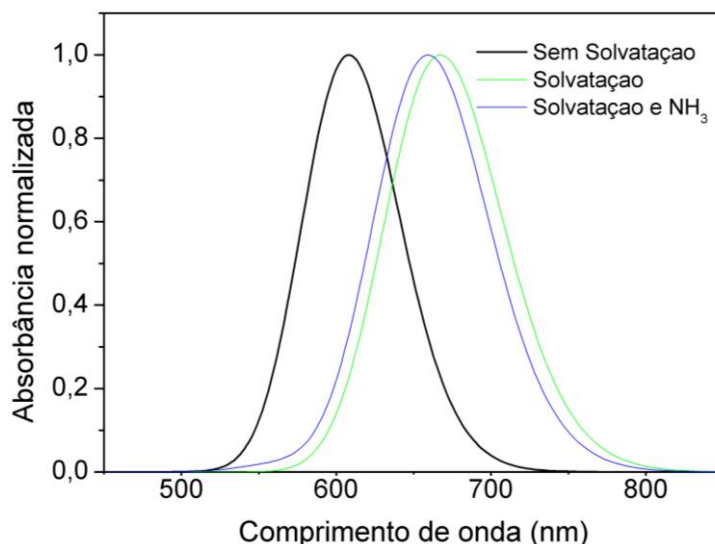


Figura 25: Espectros UV-vis da Ftc-Ts-Ni em diferentes condições obtidos no nível de cálculo TD-B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ

Os cálculos com os diferentes funcionais utilizando o conjunto de função de base 6-311G(d) (Tabela 10) apresentaram comportamento análogo ao dos realizados com o conjunto de função de base mista 6-311G(d)/LANL2DZ. Os funcionais de correlação e troca B2PLYP, B3LYP e ω B97XD conseguiram calcular

as transições eletrônicas correspondentes as bandas Q e B verificadas experimentalmente em solução aquosa de Ftc-Ts-Ni, no entanto os valores de energia de transição eletrônica correspondentes à formação da banda B obtidos com os funcionais B3LYP e ω B97XD foram bastante distantes do valor obtido experimentalmente. Já os valores calculados mais próximos da energia de transição eletrônica correspondentes à formação da banda de absorção Q foram obtidos pelos funcionais M06-2X, PBE1PBE e CAM-B3LYP.

Tabela 10: Resultados TD-DFT obtidos para a Ftc-Ts-Ni calculados com diferentes funcionais de correlação e troca combinados com o conjunto de função de base 6-311G(d)

	Ft-Ts-Ni			Ft-Ts-Ni (solv)			Ft-Ts-Ni•••NH ₃		
	Orbitais	λ (nm)	F	Orbitais	λ (nm)	f	Orbitais	λ (nm)	f
B2PLYP	H→L	614,20	0,5978	H→L	702,57	1,0897	H→L	631,02	0,7472
	H-7→L	318,30	0,0561	H-3→L	307,40	0,0476	H-5→L	310,79	0,1105
B3LYP	H→L	607,67	0,4670	H→L	614,14	0,6230	H→L	658,85	0,9592
	H-3→L	535,94	0,0006				H-3→L+2	633,47	0,0019
CAM-B3LYP							H-1→L	564,65	0,0193
	H→L	613,84	0,5404	H→L	688,80	1,0179	H→L	684,46	1,0154
M06-2X							H-2→L+3	664,40	0,0009
	H→L	596,56	0,5680	H→L	669,85	1,0615	H→L	667,12	1,0590
PBE1PBE							H→L+1	667,04	1,0591
	H→L	598,38	0,5007	H→L	656,76	1,0125	H→L	653,54	1,0056
ω B97XD	H→L	638,47	0,5378	H→L	702,30	1,0074	H→L	667,75	0,9944
							H-2→L+2	606,51	0,0006
							H-1→L	439,80	0,0214

Na Figura 26 são apresentados os espectros teóricos de absorção normalizada da Ftc-Ts-Ni solvatada obtidos com os funcionais B2PLY, B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, PBE1PBE e ω B97XD com o conjunto de função de base 6-311G(d).

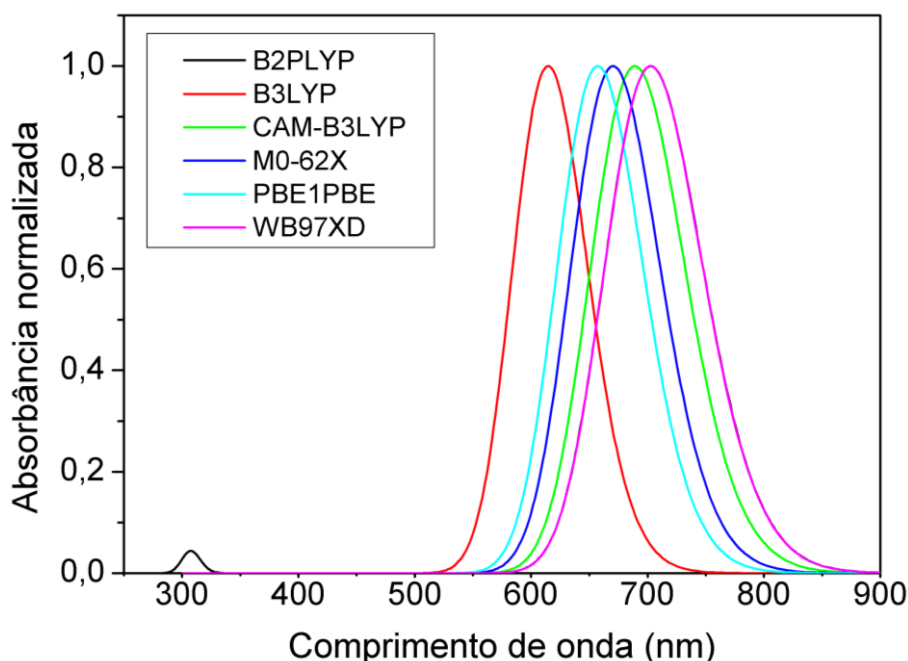


Figura 26: Espectro de UV-vis da Ftc-Ts-Ni solvatada obtidos com diferentes funcionais com a função de base 6-311G(d)

Com o conjunto de função de base 6-311G+(2d,p) as simulações com alguns funcionais tiveram problemas de convergência, de modo que os espectros foram obtidos somente com o funcional de correlação e troca M06-2X. Conforme apresentado na Tabela 11, este funcional conseguiu calcular as transições eletrônicas correspondentes às bandas de absorção Q e B, no entanto, os valores de energia correspondentes à transição eletrônica que gera a banda Q foram mais distantes do valor obtido experimentalmente e que os calculados com os conjuntos de funções de base 6-311G(d)/LANL2DZ (Tabela 9) e 6-311G(d) (Tabela 10).

Tabela 11: Resultados TD-DFT obtidos para a Ftc-Ts-Ni calculados com o funcional de correlação e troca M06-2X combinado com o conjunto de função de base 6-311G+(2d,p)

	Ft-Ts-Ni			Ft-Ts-Ni (solv)			Ft-Ts-Ni•••NH ₃		
	Orbitais	λ (nm)	f	Orbitais	λ (nm)	f	Orbitais	λ (nm)	f
B2PLYP	H→L	647,74	0,7530				H→L	645,68	0,7443
	H-3→L	309,34	0,0275				H-5→L	311,22	0,0486

Os cálculos TD-DFT de um aglomerado dimérico da Ftc-Ts-Ni foram realizados utilizando os funcionais de correlação e troca PBE1PBE e M06-2X com o conjunto de função de base 6-311G(d) utilizando uma estrutura dimérica otimizada com PM6. Apesar de partir de uma estrutura otimizada por um método semiempírico

a estrutura da Ftc-Ts-Ni•••Ftc-Ts-Ni apresentou-se confiável, com sítios de interação intermolecular condizentes com outros estudos computacionais.⁵¹

As simulações realizadas com os funcionais de correlação e troca M06-2X e PBE1PBE indicam que a interação entre duas Ftc-s-Ni altera significativamente o espectro de absorção na região do UV-vis. Conforme se verifica na Figura 27 as mudanças mais significativas são (1) o deslocamento da energia de transição H→L para menor comprimento de onda, (2) o surgimento de uma banda expressiva decorrente de múltiplas transições na região próxima e inferior a 600 nm e (3) a intensificação da banda B, que aparece com menor intensidade no monômero.

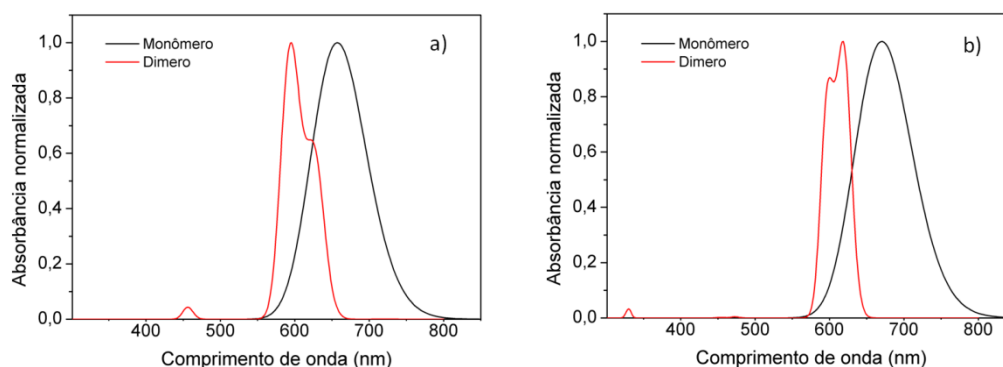


Figura 27: Espectros de absorção das formas monomérica e dimérica com os níveis de cálculos a) PBE1PBE/6-311G(d) e b) M06-2X/6-311G(d)

Com a formação dos aglomerados a análise das energias dos orbitais moleculares, apresentados na Figura 28, indicam sutil aumento da diferença energética entre orbitais ocupados e virtuais, além de um aumento da população de orbitais nas proximidades dos orbitais de fronteira. Este último argumento é o responsável pela formação de um “ombro” característico de algumas Ftc nas proximidades da região associada à transição H→L.

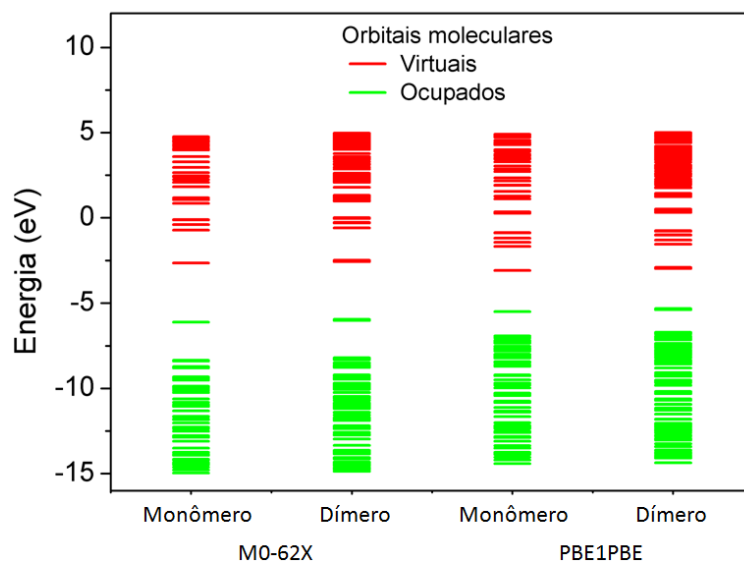


Figura 28: Energia dos orbitais moleculares da Ftc-Ts-Ni e da Ftc-Ts-Ni•••Ftc-Ts-Ni calculados com níveis de cálculo M06-2X/6-311G(d) e PBE1PBE/6-311G(d)

Os picos de absorção associados ao monômero e ao dímero (ombro) calculados ficaram distantes do obtido experimentalmente (Tabela 12), no entanto o perfil do espectro de absorção foi similar conforme se verifica na Figura 27. Com a finalidade de se obter uma melhor descrição da interação Ftc-Ts-Ni•••Ftc-Ts-Ni, pretendemos realizar Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) com diferentes funcionais de correlação e troca.

Tabela 12: Picos de absorção da Ftc-Ts-Ni obtidos experimentalmente e por cálculos TD-DFT

Ftc em solução aquosa		Ftc-Ts-Ni (PBE1PBE)		Ftc-Ts-Ni (M06-2X)	
λ (nm) Dímero	λ (nm) Monômero	λ (nm) Dímero	λ (nm) Monômero	λ (nm) Dímero	λ (nm) Monômero
623	667	595	620	600	619

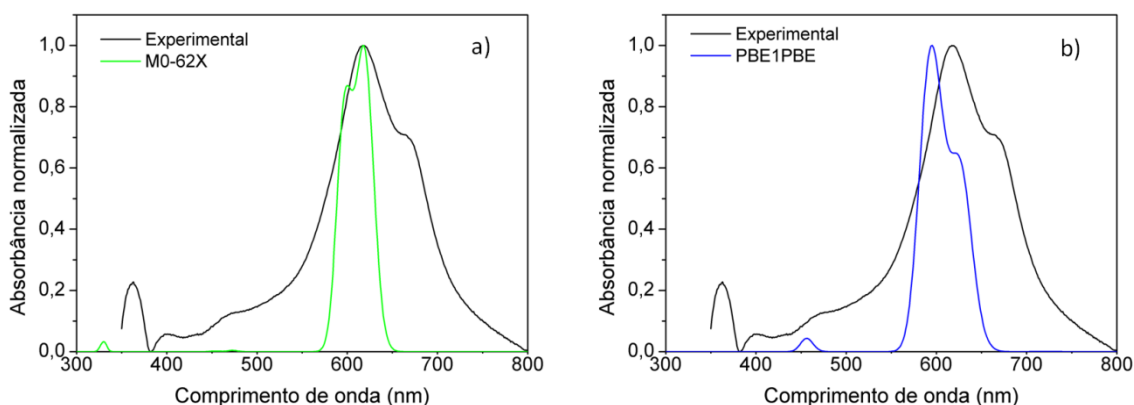


Figura 29: Comparação dos espectros de absorbância da Ftc-Ts-Ni obtidos experimentalmente com os dímeros calculados com os níveis de cálculo a) M06-2X/6-311G(d) e b) PBE1PBE/6-311G(d)

CAPÍTULO 4

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO Ftc-M•••NH₃

As constantes espectroscópicas e espectro rovibracionais da interação Ftc-M•••NH₃ onde M = Fe, Co, Ni, Cu e Zn, foram obtidas utilizando os métodos DVR e Dunham. Outras propriedades da interação Ftc-M•••NH₃ também foram obtidas através de cálculos de estrutura eletrônica.

Sendo assim, neste capítulo estão apresentados a metodologia de cálculo, os resultados e discussões dos dados obtidos nos estudo teórico realizado com a Ftc-M.

4.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

Para obter as propriedades rovibracionais do sistema Ftc-M•••NH₃, foi-se utilizado o modelo de dois corpos. Desta forma, assim como é feito o tratamento para se estudar molecular diatômicas, neste caso assumimos que a Ftc-M é um grande “núcleo atômico” o qual está interagindo com um segundo “núcleo atômico”, neste caso, a amônia. Seguindo o procedimento usual do modelo de dois corpos, no qual se reduz ao problema de um corpo só, assumiremos que a massa reduzida do sistema Ftc-M•••NH₃, será calculada como

$$\frac{1}{\mu_{Ftc-M\bullet\bullet\bullet NH_3}} = \frac{1}{\mu_{Ftc-M}} + \frac{1}{\mu_{NH_3}}. \quad (2.73)$$

Em analogia à obtenção de CEP's, obtemos as curvas de energia de ligação (CEL's) dos sistemas Ftc-M•••NH₃. Neste caso, variando-se a distância entre o átomo de N da amônia e o centro metálico da Ftc-M, podemos calcular a energia de ligação em função da distância, tal como

$$E_{lig} = E_{Ftc-M\bullet\bullet\bullet NH_3} - (E_{Ftc-M} + E_{NH_3}), \quad (2.74)$$

onde $E_{Ftc-M\cdots NH_3}$, E_{Ftc-M} e E_{NH_3} são as energias totais do complexo, da ftalocianina metalada e amônia, respectivamente.

Estas CEL's foram obtidas no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ (isto é, função de base 6-311G(d) para os átomos de C, H e N, e pseudopotencial LANL2DZ para os metais (base mista 6-311G(d)/LANL2DZ). Os pontos das CEL's foram obtidos por 3 diferentes procedimentos:

- Utilizando scan relaxado com correção do erro de sobreposição das funções de base (BSSE) (do inglês: *Basis Set Superposition Error - BSSE*);
- Utilizando scan relaxado sem BSSE;
- Utilizando scan rígido.

A obtenção dos pontos por scan relaxado consiste em otimizar a geometria do sistema para cada ponto da CEL, enquanto que na obtenção dos pontos por scan rígido utilizamos a geometria de cada fragmento na configuração de equilíbrio (isolado).

As CEL's analíticas foram geradas a partir do ajuste dos pontos *ab initio* com a função analítica de Rydberg de grau 6. Posteriormente estas foram utilizadas para resolver a ES nuclear dos sistemas em estudo e através dos métodos DVR e Dunham algumas constantes espectroscópicas e espectros rovibracionais foram obtidos.

Na segunda fase do estudo, as geometrias da Ftc-M, da amônia e do complexo Ftc-M \cdots NH₃ foram otimizadas nos níveis de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ e M06-2X/6-311G(d)/LANL2DZ. A decomposição de energia (Morokuma) e o particionamento de cargas do sistema (NPA) foram feitos utilizando o programa AOMIX. Para o cálculo da energia de adsorção foi-se necessário calcular a energia de reorganização do sistema, uma vez que esta não é fornecida pelo AOMIX. A energia de reorganização do sistema ΔE_{org} foi calculada da seguinte forma

$$\Delta E_{org} = (E_{Ftc-M} + E_{NH_3}) - (E_{Ftc-M}^{Complexo} + E_{NH_3}^{Complexo}), \quad (2.75)$$

sendo $E_{\text{Ftc-M}}$ e E_{NH_3} as energias da Ftc-M e da amônia, respectivamente, otimizadas individualmente e $E_{\text{Ftc-M}}^{\text{Complexo}}$ e $E_{\text{NH}_3}^{\text{Complexo}}$ as energias da Ftc-M e da amônia, respectivamente, calculadas nas geometrias em que a Ftc-Ts-Ni e a amônia se encontram na estrutura de equilíbrio do sistema Ftc-M...NH₃.

Utilizando o funcional de correlação e troca B3LYP, a estrutura da Ftc-Ni também foi otimizada (1) solvatada implicitamente via PCM e (2) com correção BSSE, ambos com o conjunto de base 6-311G(d)/LANL2DZ para o níquel. Todas as estruturas foram submetidas à análise de decomposição de carga e energia conforme procedimento já citado neste trabalho.

A análise do índice de Fukui também foi realizada para a Ftc-Ni obedecendo a metodologia e nível de cálculo utilizados no cálculo dos índices de Fukui da Ftc-Ts-Ni, com o acréscimo de o índice de Fukui ter sido calculado para a Ftc-Ts-Ni solvatada implicitamente por água via PCM.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL E CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS

As CEL's para cada um dos metais dos sistemas Ftc-M...NH₃ são apresentadas da Figura 30 à Figura 32(a) e as CEL's com todos os metais conforme a metodologia de scan (relaxado sem BSSE, relaxado com BSSE e rígido) são apresentadas nas Figura 32(b) à Figura 33. Observando as CEL's dos sistemas para cada um dos metais verifica-se que os diferentes procedimentos de scan apresentaram, com exceção da interação Ftc-Ni...NH₃, perfis bastante próximos entre si, sendo, no entanto, expressiva a diferença da energia de dissociação (D_e). As constantes rovibracionais além de influenciarem o espectro rovibracional também se manifestam na CEL do sistema. Seu efeito é evidente na largura e profundidade da região harmônica e na intensidade em que ocorre a transição da região harmônica para a anarmônica do sistema. A análise dos gráficos das diferentes metodologias de scan reafirma que o perfil das CEL's de cada sistema Ftc-M...NH₃ foi independente do procedimento utilizado e apresenta diferença entre as energias

de dissociação e as distâncias intermoleculares de equilíbrio (R_e) entre os sistemas com diferentes metais.

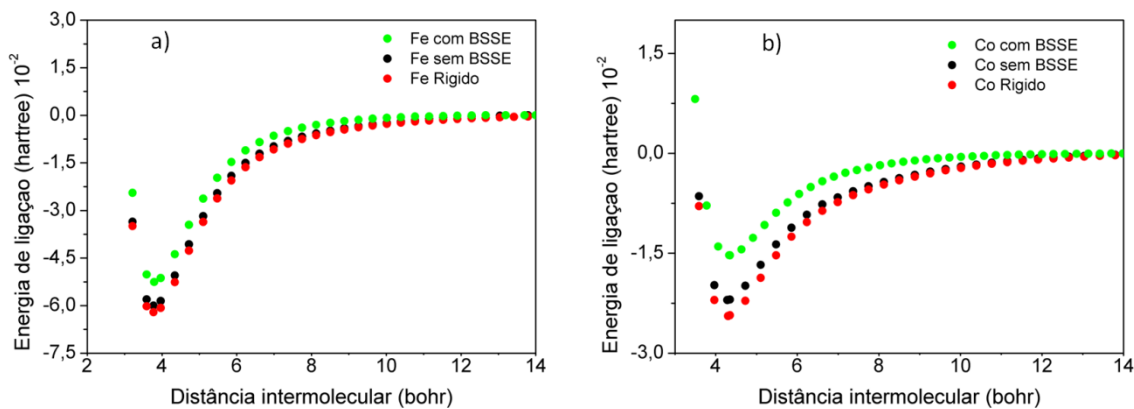


Figura 30: CEL's dos sistemas a) Ftc-Fe...NH₃ e b) Ftc-Co...NH₃

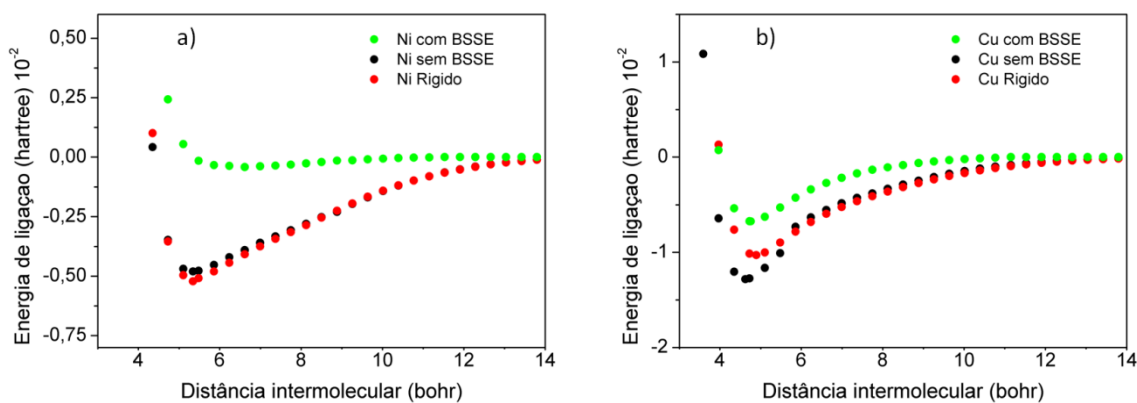


Figura 31: CEL's dos sistemas a) Ftc-Ni...NH₃ e b) Ftc-Cu...NH₃

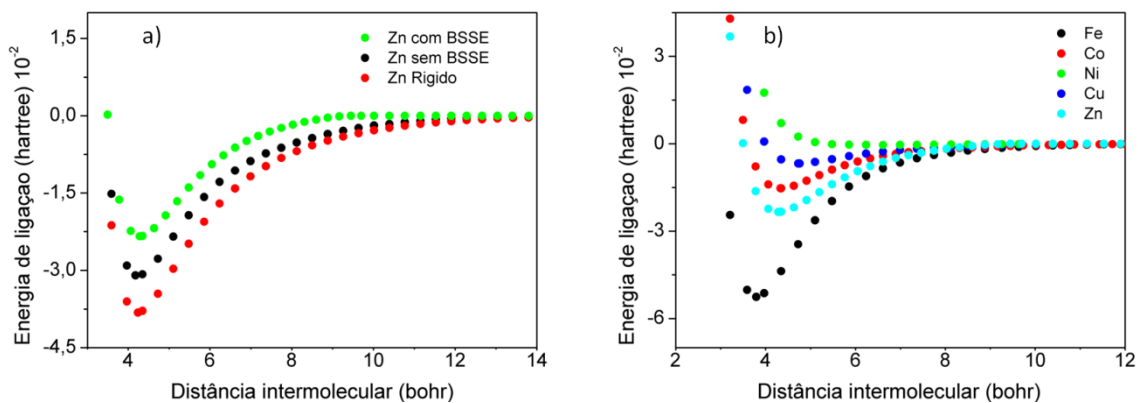


Figura 32: CEL's dos sistemas a) Ftc-Zn...NH₃ e b) CEL's dos sistemas Ftc-M...NH₃ com correção BSSE

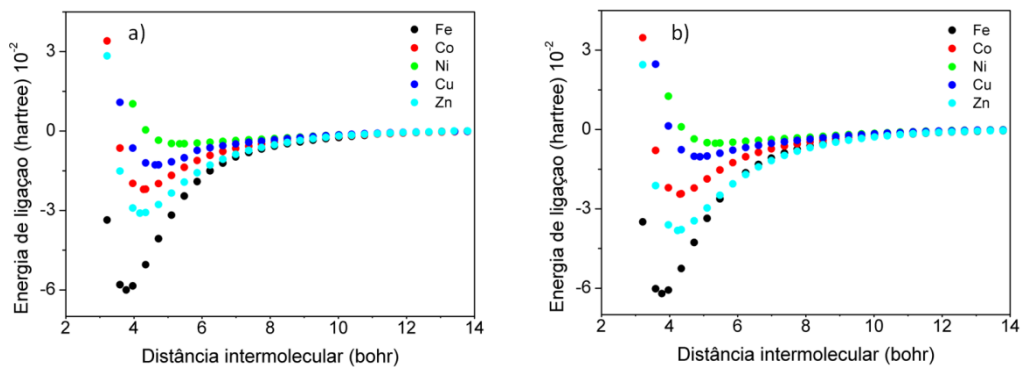


Figura 33: CEL's dos sistemas Ftc-M•••NH₃ com scan a) sem correção BSSE e b) rígido

Os ajustes analíticos utilizando o potencial de Rydberg de grau 6 apresentaram boa qualidade, visto o baixo valor de χ^2 e erro ponto-a-ponto menor que $1,5 \cdot 10^{-3}$ hartree (erro químico aceitável) dos ajustes obtidos através de scan com correção BSSE (Tabela B.1), sem correção BSSE (apêndice, Tabela B.2) e rígido (apêndice, Tabela B.3). Os ajustes foram realizados fixando-se os valores de energia de dissociação (D_e) e a distância intermolecular de equilíbrio (R_e) de cada sistema. No entanto, nos ajustes realizados às CEL's obtidas a partir de scan rígido estes parâmetros (D_e e R_e) foram deixados livres devido ao fato de as CEL's geradas com este método terem apresentado, na região de equilíbrio, uma descontinuidade de energia dos pontos com a energia de equilíbrio do sistema otimizado. Tal diferença pode ser observada comparando a Tabela B.2 com a Tabela B.3. Para evitar o número excessivo de tabelas e figuras, alguns resultados, como os ajustes analíticos das CEL's são apresentados nos apêndices A e B.

As profundidades dos poços nas CEL's são bastante influenciadas pelo método de obtenção dos pontos *ab initio*. Os valores de D_e para cada sistema foi menor quando se utilizou a correção de BSSE e maior quando se utilizou o scan rígido para se obter os pontos *ab initio* das CEL's. No entanto, o padrão verificado para a D_e não foi verificado para os valores de R_e , visto que ambos os procedimentos de scan utilizados apresentaram resultados bastante próximos entre si, com exceção do sistema Ftc-Ni•••NH₃ cujo valor de R_e foi bem reduzido nos cálculos com BSSE. A Figura 36 mostra o comportamento inverso entre D_e e R_e .

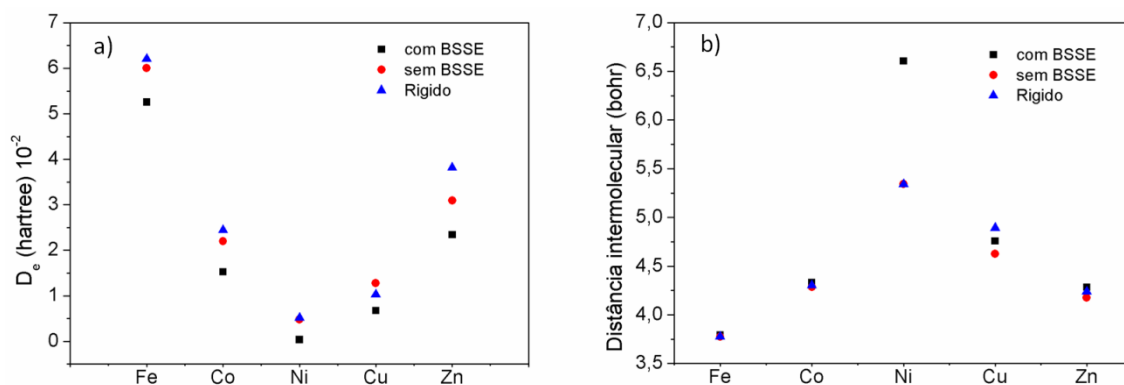


Figura 34: a) Energia de dissociação e b) distância intermolecular dos sistemas Ftc-M•••NH₃ calculados com diferentes métodos de obtenção de pontos *ab initio*

Em ambos os métodos utilizados foram verificadas tendências de redução de D_e do ferro ao níquel e aumento do níquel ao zinco, e de aumento do R_e do ferro ao níquel e redução do níquel ao zinco. Ou seja, fica claro que as profundidades dos poços das CEL's seguem a relação: Fe > Zn > Co > Cu > Ni. Na Figura 35 evidencia-se tal relação para os pontos calculados com correção BSSE na geometria de equilíbrio de cada sistema. Cabe destacar que na Figura 35, no eixo das abscissas os metais foram dispostos em ordem crescente de raio atômico.

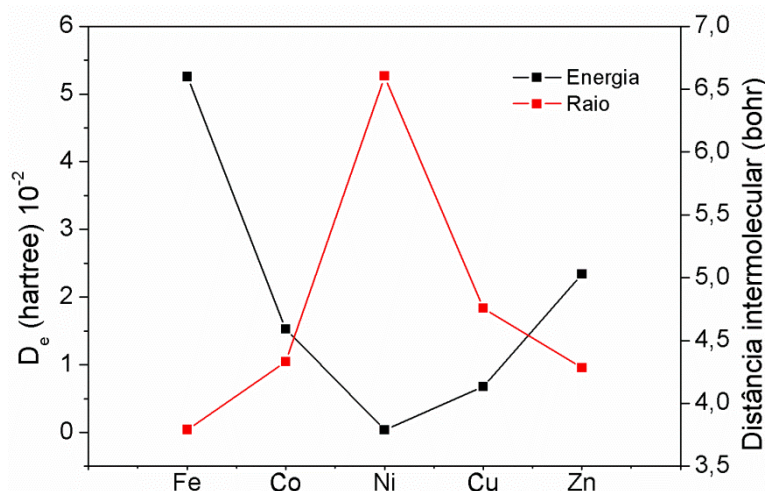


Figura 35: Energia de dissociação e distância de equilíbrio dos sistemas Ftc-M•••NH₃ calculadas com correção BSSE

Assim como as CEP's calculadas as constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através dos métodos de Dunham e DVR apresentaram significativas diferenças conforme a metodologia scan para obter as CEL's. A Figura 36 mostra a constante vibracional ω_e obtida pelo método de DVR como modelo para representar o resultado obtido pelas demais constantes, visto que seus resultados foram análogos.

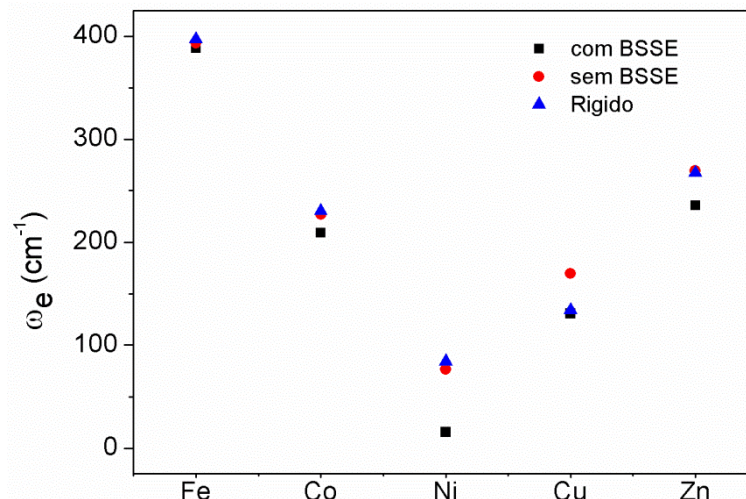


Figura 36: Constantes vibracionais ω_e 's obtidas utilizando o método DVR

Com os programas utilizados, obtemos as constantes ω_e , $\omega_e x_e$, B_e e α_e (método de Dunham) e as constantes ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e (método DVR). Os métodos de Dunham e DVR apresentaram valores das constantes espectroscópicas rovibracionais bastante próximas entre si quando comparadas as principais constantes espectroscópicas rovibracionais: ω_e , $\omega_e x_e$, B_e e α_e . Na maioria dos resultados, a diferença se encontra na 2ª casa decimal da constante, o que resultam numa diferença menor que 1%. Os resultados das constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através dos métodos DVR e Dunham, calculados com as CEL's construídas via scan com correção BSSE, sem correção BSSE e rígido para os sistemas Ftc-Fe•••NH₃ (Tabela 13), Ftc-Co••• NH₃ (Tabela 14), Ftc-Ni••• NH₃ (Tabela 15), Ftc-Cu••• NH₃ (Tabela 16) e Ftc-Zn••• NH₃ (Tabela 17).

Tabela 13: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Fe•••NH₃

	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\omega_e y_e \cdot 10^{-3}$	$\alpha_e \cdot 10^{-3}$	$\gamma_e \cdot 10^{-5}$
Com BSSE	Dunham	386,352	3,258	0,250	-	2,509	-
	DVR	388,420	3,293	-	-3,227	2,549	-1,015
Sem BSSE	Dunham	393,259	3,114	0,255	-	2,490	-
	DVR	393,285	3,114	-	-0,612	2,489	-0,635
Scan rígido	Dunham	397,196	3,179	0,255	-	2,525	-
	DVR	397,222	3,179	-	0,763	2,525	-5,087

Tabela 14: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Co•••NH₃

	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\omega_e y_e \cdot 10^{-3}$	$\alpha_e \cdot 10^{-3}$	$\gamma_e \cdot 10^{-5}$
Com BSSE	Dunham	209,226	3,194	0,194	-	3,194	-
	DVR	209,243	3,673	-	1,154	3,602	-2,790
Sem BSSE	Dunham	226,736	3,196	0,198	-	3,139	-
	DVR	226,750	3,195	-	-2,493	3,137	-1,899
Scan rígido	Dunham	230,232	2,712	0,197	-	2,804	-
	DVR	230,242	2,710	-	-5,884	2,802	-1,300

Tabela 15: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Ni•••NH₃

	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\omega_e y_e \cdot 10^{-3}$	$\alpha_e \cdot 10^{-3}$	$\gamma_e \cdot 10^{-5}$
Com BSSE	Dunham	14,762	-2,082	0,083	-	23,426	-
	DVR	15,630	-1,129	-	-20,785	4,198	-41,076
Sem BSSE	Dunham	76,207	3,734	0,128	-	5,700	-
	DVR	76,587	4,277	-	0,134	5,881	-6,575
Scan rígido	Dunham	84,111	3,772	0,128	-	5,011	-
	DVR	84,363	3,983	-	63,004	5,057	-11,782

Tabela 16: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Cu•••NH₃

	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\omega_e y_e \cdot 10^{-3}$	$\alpha_e \cdot 10^{-3}$	$\gamma_e \cdot 10^{-5}$
Com BSSE	Dunham	130,616	3,327	0,161	-	4,231	-
	DVR	130,633	3,334	-	-0,233	4,224	-5,268
Sem BSSE	Dunham	168,532	2,893	0,168	-	3,006	-
	DVR	169,411	2,920	-	-0,016	3,046	-4,627
Scan rígido	Dunham	133,909	2,836	0,152	-	3,428	-
	DVR	133,924	2,842	-	-8,792	3,422	-4,424

Tabela 17: Constantes espectroscópicas rovibracionais da interação Ftc-Zn•••NH₃

	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\omega_e y_e \cdot 10^{-3}$	$\alpha_e \cdot 10^{-3}$	$\gamma_e \cdot 10^{-5}$
Com BSSE	Dunham	235,695	2,846	0,198	-	2,198	-
	DVR	235,710	2,846	-	2,345	2,898	-0,242
Sem BSSE	Dunham	269,056	3,780	0,209	-	3,145	-
	DVR	269,085	3,787	-	8,951	-1,118	-812,710
Scan rígido	Dunham	267,582	2,618	0,203	-	2,447	-
	DVR	267,601	2,618	-	3,460	22,344	1556,800

A constante ω_e é a constante vibracional e está associada à região harmônica da CEL enquanto as constantes $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são correções vibracionais da região anarmônica da curva. A constante B_e representa a rotação pura do sistema e as constantes α_e e γ_e são correções vibracionais para a rotação.

As grandes diferenças entre os valores das constantes espectroscópicas vibracionais e rovibracionais está associado ao fato de serem muito mais frequentes, nos movimentos moleculares, as vibrações que as rotações. Em sistemas diatômicos esta relação é da ordem de 1 rotação para 100 vibrações, nos sistemas Ftc-M•••NH₃ estudados a diferença entre estas constantes está na ordem de 1 rotação para 1.000 vibrações.

Em parte dos cálculos algumas constantes apresentaram valores negativos, especialmente as correções vibracionais da rotação (α_e e γ_e). Estes valores não possuem significado físico e podem ser otimizados melhorando o ajuste analítico ou os pontos da curva, se necessário.

Conforme se verifica na Tabela 18, todos os sistemas estudados, em todas as metodologias de obtenção das constantes espectroscópicas e energias rovibracionais, as energias $\varepsilon_{2,1}$ e $\varepsilon_{3,0}$, que indicam respectivamente um nível rovibracional específico (primeiro nível rotacional e segundo nível vibracional) e os 3 primeiros níveis vibracionais, encontram-se abaixo da energia de dissociação (D_e) do sistema. Tal informação garante que as constantes espectroscópicas rovibracionais apresentadas nesta seção tenham validade dentro dos níveis e metodologias de

cálculo propostos, além de indicar que todos os sistemas encontram-se efetivamente ligados.

Tabela 18: Energias de dissociação e espectro rovibracional do sistema Ft-M•••NH₃

Metal	Energia (cm ⁻¹)	Com BSSE	Sem BSSE	Scan Rígido
Fe	D_e	11535,0	13170,0	13628,0
	$\varepsilon_{3,0}$	1319,0	1338,3	1351,4
	$\varepsilon_{2,1}$	950,9	964,2	973,7
Co	D_e	3357,0	4830,0	5363,0
	$\varepsilon_{3,0}$	687,4	754,4	772,4
	$\varepsilon_{2,1}$	500,5	547,3	559,0
Ni	D_e	86,0	1051,0	1145,0
	$\varepsilon_{3,0}$	59,9	221,3	249,1
	$\varepsilon_{2,1}$	43,3	166,9	187,1
Cu	D_e	1481,0	2813,0	2257,0
	$\varepsilon_{3,0}$	416,4	556,4	433,5
	$\varepsilon_{2,1}$	306,0	405,3	317,2
Zn	D_e	5133,0	6799,0	8386,0
	$\varepsilon_{3,0}$	790,3	895,8	904,7
	$\varepsilon_{2,1}$	572,0	649,6	653,1

As energias vibracionais do estado fundamental $\varepsilon_{v,0}$ se diferem pouco das rovibracionais $\varepsilon_{v,J}$, com $J \neq 0$, devido às vibrações serem mais frequentes que as rotações, como já mencionado neste trabalho, da ordem de 1000 vibrações para uma rotação, o que implica numa diferença de energia da ordem de 0,1% entre níveis de energia rovibracionais consecutivos. A seguir são apresentadas as energias rovibracionais obtidas através do método DVR, calculados com as CEL's construídas via scan relaxado com correção BSSE, sem correção BSSE e rígido para os sistemas Ftc-Fe•••NH₃ (Tabela 19), Ftc-Co••• NH₃ (Tabela 20), Ftc-Ni••• NH₃ (Tabela 21), Ftc-Cu••• NH₃ (Tabela 22) e Ftc-Zn••• NH₃ (Tabela 23).

Tabela 19: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ftc-Fe \cdots NH $_3$ obtidas pelo método DVR

ν	J	Scan Com BSSE	Scan Sem BSSE	Scan Rígido
0	0	193,37	195,87	197,83
1		575,20	582,92	588,70
2		950,41	963,75	973,22
3		1318,98	1338,33	1351,39
4		1680,91	1706,67	1723,22
5		2036,16	2068,77	2088,71
0	1	193,88	196,38	198,34
1		575,70	583,43	589,20
2		950,90	964,24	973,72
3		1319,47	1338,82	1351,88
4		1681,39	1707,16	1723,71
5		2036,64	2069,26	2089,19

Tabela 20: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ftc-Co \cdots NH $_3$ obtidas pelo método DVR

ν	J	Scan Com BSSE	Scan Sem BSSE	Scan Rígido
0	0	103,70	112,58	114,47
1		305,60	332,93	339,27
2		500,16	546,87	558,61
3		687,40	754,38	772,43
4		867,31	955,45	980,71
5		1039,92	1150,07	1183,40
0	1	104,08	112,97	114,86
1		305,98	333,32	339,66
2		500,53	547,25	558,98
3		687,76	754,76	772,80
4		867,67	955,82	981,07
5		1040,27	1150,43	1183,76

Tabela 21: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ft-Ni \cdots NH $_3$ obtidas pelo método DVR

ν	J	Scan Com BSSE	Scan Sem BSSE	Scan Rígido
0	0	8,38	37,10	41,08
1		25,60	105,57	117,68
2		43,19	166,69	186,88
3		59,93	221,25	249,06
4		76,57	270,44	304,94
5		95,89	315,58	355,58
0	1	8,55	37,35	41,33
1		25,75	105,81	117,92
2		43,33	166,91	187,11
3		60,06	221,47	249,28
4		76,69	270,64	305,15
5		96,01	315,77	355,77

Tabela 22: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ft-Cu \cdots NH $_3$ obtidas pelo método DVR

ν	J	Scan Com BSSE	Scan Sem BSSE	Scan Rígido
0	0	64,49	83,92	66,25
1		188,45	247,44	194,46
2		305,74	404,97	316,91
3		416,36	556,42	433,54
4		520,33	701,69	544,32
5		617,66	840,67	649,22
0	1	64,80	84,25	66,55
1		188,76	247,77	194,75
2		306,04	405,29	317,19
3		416,65	556,74	433,82
4		520,61	702,00	544,59
5		617,93	840,97	649,49

Tabela 23: Energias rovibracionais (cm^{-1}) da interação Ft-Zn...NH₃ obtidas pelo método DVR

ν	J	Scan Com BSSE	Scan Sem BSSE	Scan Rígido
0	0	117,18	133,59	133,17
1		347,21	395,13	395,55
2		571,57	649,17	652,72
3		790,27	895,78	904,70
4		1003,33	1135,01	1151,53
5		1210,76	1366,93	1393,21
0	1	117,58	134,00	133,57
1		347,60	395,54	395,94
2		571,95	649,57	653,11
3		790,64	896,17	905,09
4		1003,70	1135,40	1151,91
5		1211,12	1367,32	1393,59

4.2.2 CÁLCULOS DFT: PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO, DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA E PARTICIONAMENTO DE CARGA

As estruturas do NH₃, Ftc-M e Ftc-M...NH₃, foram otimizadas nos níveis de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ e M06-2X/6-311G(d)/LANL2DZ. Com a adsorção da amônia os metais da Ftc se deslocaram para fora do plano do macrociclo conforme apresentado na Figura A.1. Conforme se verifica na Tabela B.4, o deslocamento metálico foi identificado nos cálculos com ambos os funcionais de correlação e troca utilizados e foi mais acentuado quanto maior o tamanho do raio atômico do metal.

Os dados da decomposição de energia e particionamento de carga obtidos no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ são apresentados na Tabela 24 As contribuições orbitalar e estérica foram favoráveis à manutenção da ligação Ftc-M...NH₃, sendo o percentual de contribuição orbitalar superior à contribuição estérica em todas as interações. No entanto a contribuição $E_{estérica}$ carrega consigo a soma de atração e repulsão eletrônicas, sem elucidar os valores exatos da E_{Pauli} e

da E_{elet} não se pode afirmar com os dados obtidos, qual das componentes da interação (orbitalar ou eletrostática) é mais relevante para o sistema. A carga transferida da amônia para a Ftc-M é distribuída entre o metal e a Ftc, de modo que o metal retém somente uma fração desta carga para si. A energia de ligação, carga transferida da amônia para a Ftc-M e ordem de ligação, diminuíram de valor no sentido da Ftc-Fe para a Ftc-Ni e aumentaram da Ftc-Ni à Ftc-Zn.

Tabela 24: Dados energéticos da interação Ftc-M...NH₃ calculados com B3LYP na base mista 6-311G(d)/LANL2DZ

	Ftc-Fe...NH ₃	Ftc-Co...NH ₃	Ftc-Ni...NH ₃	Ftc-Cu...NH ₃	Ftc-Zn...NH ₃
$\sum \Delta E_{org}$	1,20	1,36	0,39	1,93	4,64
$\Delta E_{interação}$	-39,01	-15,13	-5,20	-9,82	-23,98
$E_{orbitalar}$	-36,10 (92,54%)	-14,0 (92,53%)	-3,17 (60,96%)	-8,2 (83,50%)	-14,40 (60,05%)
$E_{estérica}$	-2,91 (7,46%)	-1,13 (7,47%)	-2,03 (39,04%)	-1,62 (16,50%)	-9,58 (39,05%)
$E_{adsorção}$	-37,81	-13,77	-4,81	-7,89	-19,34
Δ Carga da Ftc-M	0,340 e	0,165 e	0,064 e	0,105 e	0,117 e
Δ Carga do M	0,403 e	0,152 e	0,019 e	0,059 e	0,089 e
$R_{equilíbrio}$ (Å)	1,998	2,269	2,728	2,447	2,243
Ordem de ligação de Mayer	0,452	0,287	0,174	0,229	0,234

* Valores em parentes de energia representam o percentual de contribuição para a energia de interação; energias em kcal.mol⁻¹

A análise obtida via o programa AOMIX, também indica quais os orbitais moleculares do sistema Ftc-M...NH₃ que possuem as maiores contribuições positiva para ligação (Figura A.2 à Figura A.6). O índice de Fukui f^+ indica que a região mais suscetível a ser atacada é a região do macrociclo aromático, no entanto devido à semelhança de simetria, a análise dos orbitais aponta para uma interação entre orbitais d_{z^2} e p_z (direção z) do metal e o HOMO da amônia com uma participação menos significativa dos orbitais do macrociclo conforme verificado nas imagens compreendidas entre a Figura A.2 e a Figura A.6. Este resultado sustenta a proposta de uma interação preferencial de um agente doador de elétrons (NH₃) com o centro

metálico da Ftc acompanhada de imediata transferência de carga do metal para o anel aromático. Dos sistemas estudados encontra-se a exceção no sistema Ftc-Fe...NH₃ onde o átomo de ferro teve variação de carga maior do que a carga cedida pela amônia, indicando que ocorreu ligeira oxidação do anel da Ftc.

A interação da amônia com o metal ocorreu principalmente com os orbitais $3d_{z^2}$ e $4p_z$, pois neles foram verificadas as maiores variações da população eletrônica com a adsorção da amônia (Tabela 25). Dos metais estudados somente o átomo de ferro apresentou orbital $3d_{z^2}$ completamente vazio, por tal razão este orbital teve maior contribuição na interação com a amônia (Tabela 25).

Devido ao fato de os orbitais $3d_{z^2}$ dos demais metais se encontrarem parcialmente ou completamente preenchidos os mesmos interagiram com a amônia de através dos orbitais $4p_z$ para formar da ligação. Tal fato é evidenciado na Tabela 25 com aumento relativo da quantidade de elétrons inseridos no orbital mais externo $4p_z$ em relação ao mais interno $3d_{z^2}$ conforme os elétrons preenchem as camadas mais internas.

Tabela 25: Variação da população eletrônica do metal com a adsorção da amônia

Orbital	Ftc-Fe...NH ₃	Ftc-Co...NH ₃	Ftc-Ni...NH ₃	Ftc-Cu...NH ₃	Ftc-Zn...NH ₃
$3d_{z^2}$	0,317	0,078	0,007	0,006	0,004
$4p_z$	0,043	0,057	0,037	0,055	0,053

Analisando o *bang-gap* entre o orbital HOMO da amônia e o respectivo orbital atômico do metal da Ftc-M em que a adsorção ocorre verifica-se que a E_{lig} do sistema teve relação inversa com a energia de *band-gap* calculada (Tabela 26).

Tabela 26: Dados de população e energia dos orbitais atômicos dos metais das Ftc-M

Orbital atômico do M		Ftc-Fe	Ftc-Co	Ftc-Ni	Ftc-Cu	Ftc-Zn
$3d_{z^2}$	População Eletrônica	0,115	1,025	1,956	1,975	1,989
	Energia (eV)	-0,103	-0,313 (-0,056)	-0,266	-0,377 (-0,352)	-0,612
	<i>Band-gap</i>	0,154	-0,057 (0,201)	-0,009	-0,120 (-0,095)	-0,355
$4p_z$	População Eletrônica	0,073	0,068	0,064	0,067	0,069
	Energia (eV)	0,050	0,057 (0,068)	0,077	0,058 (0,056)	0,052
	<i>Band-gap</i>	0,307	0,314 (0,325)	0,333	0,314 (0,313)	0,308
Energia de Ligação Ftc-M...NH ₃		-39,01	-15,13	-5,20	-9,82	-23,98

**band-gap*: diferença de energia entre o orbital atômico do metal e o HOMO da amônia (-0,257eV); energia de ligação em kcal.mol⁻¹; valores em parênteses são dos elétrons/orbitais beta

As energias da interação Ftc-M...NH₃ são dependentes da eficiência da interação entre a Ftc e a amônia. Esta eficiência está intrinsecamente ligada à energia de *band-gap* do sistema e à eficiência da sobreposição das funções de onda da Ftc-M e a amônia.

Através da análise da energia dos orbitais e do *band-gap* da interação Ftc-M...NH₃ é possível justificar a redução de D_e da Ftc-Fe à Ftc-Ni com a amônia e aumento da D_e da Ftc-Ni à Ftc-Zn com a amônia apresentada na seção anterior deste trabalho.

Dados de decomposição de energia análogos aos obtidos com os cálculos utilizando o funcional de correlação e troca B3LYP foram encontrados com o funcional de correlação e troca M062X (Tabela 27). A ordem de ligação, a quantidade de carga transferida da amônia para a Ftc-M e a D_e reduziram de valor da Ftc-Fe à Ftc-Ni e aumentaram da Ftc-Ni à Ftc-Zn. No entanto a contribuição da energia estérica apresentou uma contribuição mais próxima à contribuição orbitalar quando comparado com os valores do funcional B3LYP.

Tabela 27: Dados energéticos da interação Ftc-M...NH₃ obtidas com o nível de cálculo M06-2X/6-311G(d)/LANL2DZ

	Ftc-Fe...NH ₃	Ftc-Co...NH ₃	Ftc-Ni...NH ₃	Ftc-Cu...NH ₃	Ftc-Zn...NH ₃
$\sum \Delta E_{org}$	1,31	1,43	0,68	1,95	4,10
$\Delta E_{interação}$	-42,35	-21,87	-9,74	-17,41	-30,52
$E_{orbitalar}$	-28,00 (66,12%)	-12,60 (57,61%)	-6,00 (61,60%)	-8,80 (50,55%)	-15,20 (49,80%)
$E_{estérica}$	-14,35 (33,88%)	-9,27 (42,39%)	-3,74 (38,40%)	-8,61 (49,45%)	-15,32 (50,20%)
$E_{adsorção}$	-41,04	-20,44	-9,06	-15,46	-26,42
Δ Carga da Ftc-M	0,136 e ⁻	0,098 e ⁻	0,054 e ⁻	0,047 e ⁻	0,076 e ⁻
Ordem de ligação de Mayer	0,322	0,215	0,160	0,197	0,202

* Valores de energia entre parentes representam o percentual de contribuição da energia em questão para a energia de interação; energias em kcal.mol⁻¹.

Conforme verificado na Tabela 28, o perfil energético da interação Ftc-M...NH₃ se manteve, nos cálculos realizados com ambos os funcionais, utilizando correções termodinâmicas para a energia no ponto zero (ZPVE), a entalpia e a energia livre de Gibbs da adsorção. Também verifica-se que o funcional de correlação e troca B3LYP subestimou as energias de interação quando comparado ao funcional M06-2X, além de se apresentar falho ao calcular as energias livres das adsorções da amônia na Ftc-Ni e Ftc-Cu, visto que já se é sabido que estas adsorções ocorrem.

Tabela 28: Correções termodinâmicas da interação Ftc-M...NH₃ calculados com os funcionais B3LYP e M06-2X com a função de base 6-311G(d)/LANL2DZ

(kcal.mol ⁻¹)	<i>E</i> _{ligação}		ΔH		ΔG	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
Ftc-Fe...NH ₃	-34,79	-38,05	-34,91	-38,76	-25,67	-28,92
Ftc-Co...NH ₃	-11,87	-18,56	-11,56	-18,84	-3,12	-9,81
Ftc-Ni...NH ₃	-2,19	-8,46	-1,63	-8,49	5,67	-0,59
Ftc-Cu...NH ₃	-6,51	-14,10	-5,89	-14,06	1,33	-6,25
Ftc-Zn...NH ₃	-17,15	-24,24	-16,86	-15,63	-8,54	-15,63

Os dois principais fatores termodinâmicos para se analisar a viabilidade de um sensor são a energia de ligação formada entre o composto sensório (Ftc) e o analito (amônia) que deve existir para que seja energeticamente viável a dessorção do analito e não pode ser muito grande para que a dessorção possa ocorrer, preferencialmente, sem tratamento físico, químico ou térmico; e a energia livre de Gibbs da adsorção, que deve ser negativa para que a interação seja espontânea e também é necessário que seu valor seja tão grande para que ocorra a dessorção espontânea do analito. Assim, com grandes valores de energia de ligação e de energia livre de Gibbs, a reutilização do sensor pode ser comprometida.

4.2.3 ÍNDICES DE FUKUI

Assim como na Ftc-Ts-Ni, os orbitais HOMO e LUMO da Ftc-Ni (Figura A.7) estão localizados quase que exclusivamente na região aromática da ftalocianina. A análise dos OMF's (Orbitais Moleculares de Fronteira) da Ftc-Ni obtida no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ no vácuo (Figura A.7) e solvatada por água de modo implícito (Figura A.8) indicaram que o centro metálico não tem participação num ataque eletrofílico. Considerando o ataque nucleofílico, verifica-se a existência de uma pequena contribuição do metal, com o orbital d_{xz}. A maior contribuição para a formação dos FOM's é do anel aromático.

Os índices de Fukui da Ftc-Ni (Figura A.9) e da Ftc-Ni solvatada (Figura A.10) obtidos através dos orbitais moleculares foram análogos aos seus respectivos orbitais de fronteira. No entanto os índices de Fukui da Ftc-Ni, obtidos através da densidade eletrônica (Figura A.11) indicam uma região do centro metálico (região de camadas mais externas) que se encontra mais suscetível a ataques nucleofílicos. Índices análogos foram verificados para a Ftc-Ni solvatada com água implicitamente (Figura A.12) apresentando região para ataque eletrofílico majoritariamente sobre o anel aromático da ftalocianina, sendo que também é possível verificar aumento da contribuição do centro metálico para ataque nucleofílicos em decorrência da solvatação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A metodologia LBL se mostrou bastante eficaz para a produção de filmes ultrafinos de PDAC/Ftc-Ts-Ni, permitindo o controle da quantidade de material depositado em cada bicamada seja através da concentração das soluções utilizadas seja pelo tempo de deposição do material. A adsorção da Ftc-Ts-Ni sobre o PDAC foi rápida e pôde ser acompanhada por espectroscopia ótica na região do UV-vis em dois comprimentos de onda de absorção máxima, um em 665 nm e outro em 620 nm.

A caracterização elétrica dos filmes ultrafinos de PDAC/Ftc-Ts-Ni, depositados sobre eletrodos interdigitados, via espectroscopia de impedância indicou que a medida de capacitância pode ser utilizada para detecção de amônia em solução e em fase gasosa. A detecção da amônia é rápida e o processo de adsorção reversível tanto em meio aquoso quanto gasoso, possibilitando sua aplicação em ambos os meios de detecção numa faixa ampla de concentração (0~300 ppm). A resposta elétrica dos sensores à baixas frequências (2 kHz) é um fator favorável à sua comercialização, visto que a construção de equipamentos com funcionamento em frequências mais elevadas implicam num aumento considerável de complexidade e custos do sistema.

Os estudos computacionais indicam que a adsorção da amônia no centro metálico da Ftc-ts-Ni gera um deslocamento do níquel para fora do plano do anel aromático. A adsorção da amônia é fraca $\sim 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ com ordem de ligação de aproximadamente 0,164 e ocorre com os orbitais atômicos do níquel, especialmente os $3d_{z^2}$ e $4p_z$ por causa da simetria com o orbital HOMO da amônia. Ocorre transferência de carga da amônia para o sistema e a análise de particionamento de carga indicou que o metal recebe somente parte da carga transferida da amônia, sendo a maior parcela desta carga é distribuída pelo macroclico aromático da Ftc-Ts-Ni, o qual melhor aceita a inserção de cargas eletrônicas no sistema conforme indicado pelo índice de Fukui para ataques nucleofílicos.

Nos cálculos TD-DFT da Ftc-Ts-Ni os funcionais B2PLYP, B3LYP e ω B97XD conseguiram identificar as transições eletrônicas correspondentes as bandas Q

(~660nm) e B (~300 nm) da Ftc-Ts-Ni. No entanto os funcionais B3LYP, M06-2X e PBE1PBE foram os que obtiveram os valores de energia correspondentes à transição que gera a banda de absorção Q, mais próximos do valor experimental. As simulações da forma dimérica (aglomerado) da Ftc-Ts-Ni•••Ftc-Ts-Ni realizada com os funcionais PBE1PBE e M06-2X não apresentaram proximidade com os picos de absorção obtidos experimentalmente. No entanto, o formato do espectro do aglomerado dimérico já se assemelhou mais ao espectro obtido experimentalmente que o da forma monomérica da Ftc-Ts-Ni. A formação de aglomerados da Ftc-Ts-Ni modifica a as energias dos orbitais dos monômeros e, por tal razão surgem mais transições na região do UV-vis com atenção em especial a um pico em torno de 620 nm (obtido experimentalmente) que é de forte absorção e associado à presença de aglomerados da Ftc-Ts-Ni numa amostra analisada.

As CEL's e as constantes espectroscópicas rovibracionais calculadas com pontos *ab initio* obtidos a partir de scan relaxado com BSSE, scan relaxado sem BSSE e scan rígido para o sistema Ftc-M•••NH₃ indicaram que os relaxar a estrutura geométrica durante o scan e incluir a correção de BSSE são relevantes e não podem ser omitidas durante os cálculos, visto que as diferenças de valores calculados das CEL's, das energias de dissociação, das distâncias intermoleculares de equilíbrio e das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais foram significativas. No entanto os métodos DVR e Dunham apresentaram proximidade nos valores das constantes espectroscópicas rovibracionais apresentando com diferenças entre si em torno de 1%.

As constantes espectroscópicas ω_e , B_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e do sistema Ftc-M•••NH₃ obtidas apresentaram contribuições majoritárias das constantes ω_e e B_e com pouca interferências das correções anarmônicas e virbacionais, respectivamente.

As energias vibracionais se apresentaram com diferenças da ordem de 10³ vezes maior que as energias rovibracionais. Diferença nesta ordem de grandeza deve estar associada à dimensão física do sistema, onde a rotação é bastante desfavorecida frente à vibração.

A interação da amônia com as Ftc-M estudadas ocorre de maneira análoga à interação com a Ftc-Ts-Ni. A adsorção da amônia ocorre com preferencialmente com os orbitais 3d_{z²} e 4p_z do metal. Estando o orbital 3d_{z²} ocupado a interação é

preferencial com o $4p_z$. A carga transferida pela amônia tende a ser parcialmente distribuída pelo anel aromático da Ftc-M, permanecendo apenas uma fração da carga transferida com o metal.

A energia da ligação entre a amônia e a Ftc-M obedeceu a seguinte ordem: Fe>Zn>Cu>Co>Ni. Estes valores são justificados pelos valores do *band-gap* entre o HOMO da amônia e o orbital atômico livre de mais baixa energia do metal. Quanto menor o *band-gap*, maior a energia de ligação, maior a carga transferida da amônia para a Ftc-M e maior era a ordem de ligação calculadas. Os funcionais híbridos de correlação e troca B3LYP e M06-2X apresentaram diferenças no cálculo das propriedades termodinâmicas estudadas com o funcional B3LYP subestimando as energias quando comparado com o funcional M06-2X, no entanto, estas propriedades termodinâmicas assim como os parâmetros geométricos obtidos foram análogos entre si.

Estudo da energia livre com correção termodinâmica indicou comportamento análogo ao da energia de ligação. Para uma aplicação em sensores, baixos valores de energia livre de Gibbs são interessantes para manter a reversibilidade da adsorção, assim as ftalocianinas de níquel e cobre se apresentaram como as melhores candidatas para a aplicação em sensores de amônia.

Como perspectivas deste trabalho estão a análise da resposta dos sensores de PDAC/Ftc-Ts-Ni com outros analitos (HCl, CO₂, NO₂, CH₄ e glicose); a caracterização morfológica dos filmes obtidos através de microscopia de força atômica; dinâmica molecular da Ftc-Ts-Ni para identificar como ocorre a formação dos aglomerados diméricos e como estes interagem com a amônia; dinâmica molecular de um filme de Ftc-Ts-Ni, em meio aquoso explícito e implícito, em meio a diversas moléculas de amônia; cálculo das constantes espectroscópicas e do espectro rovibracional do sistema Ftc-Ts-Ni•••NH₃ e em outros níveis de cálculo do sistema -Ftc-M•••NH₃.

REFERÊNCIAS

1. Lomax, S. Q. ;*Stud. Conserv.* **2005**, *50*, 19.
2. Poldi, G.; Caglio, S. ;*Opt. Spectrosc.* **2013**, *114*, 929.
3. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines*; Wiley, 1989.
4. Coenen, M. J. J.; den Boer, D.; van den Bruele, F. J.; Habets, T.; Timmers, K. A. A. M.; van der Maas, M.; Khoury, T.; Panduwina, D.; Crossley, M. J.; Reimers, J. R.; van Enckevort, W. J. P.; Hendriksen, B. L. M.; Elemans, J. A. A. W.; Speller, S. ;*Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2013**, *15*, 12451.
5. Torre, G. de la; Bottari, G.; Hahn, U.; Torres, T. In *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*; Jiang, J., Ed.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg, 2010; pp. 1–44.
6. Wöhrle, D.; Schnurpfeil, G.; Makarov, S. G.; Kazarin, A.; Suvorova, O. N. ;*Macroheterocycles* **2012**, *5*, 191.
7. Lukyanets, V. N. N. and E. A. ;*ARKIVOC* **2010**, *1*, 136.
8. Ilizarov, G. A.; Green, S. A. *Transosseous osteosynthesis: theoretical and clinical aspects of the regeneration and growth of tissue*; Springer Verlag, 1992.
9. Lin, C.-F.; Zhang, M.; Liu, S.-W.; Chiu, T.-L.; Lee, J.-H. ;*Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 476.
10. Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. ;*Chem. Rec.* **2008**, *8*, 75.
11. Nakai, H.; Isobe, K. ;*Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2652.
12. Potje-Kamloth, K. ;*Chem. Rev.* **2008**, *108*, 367.
13. Zagal, J. H. ;*Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 89.
14. Nabid, M. R.; Sedghi, R.; Jamaat, P. R.; Safari, N.; Entezami, A. A. ;*Appl. Catal. Gen.* **2007**, *328*, 52.
15. Kassab, K.; Fadeel, D. A. E.; Fadel, M. ;*Lasers Med. Sci.* **2013**, *28*, 1353.
16. Neghabi, M.; Zadsar, M.; Ghorashi, S. M. B. ;*Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *17*, 13.
17. Luo, X.; Xu, L.; Xu, B.; Li, F. ;*Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6908.

18. Zhao, F.; Harnisch, F.; Schroeder, U.; Scholz, F.; Bogdanoff, P.; Herrmann, I. ;*Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5193.
19. Sorokin, A. B. ;*Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8152.
20. Shaoqing; Xiao, S.; Xu, S. ;*Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2014**, *39*, 277.
21. Baeg, K.-J.; Binda, M.; Natali, D.; Caironi, M.; Noh, Y.-Y. ;*Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4267.
22. Grätzel, M. ;*Nature* **2001**, *414*, 338.
23. Callister, W. D. *Materials science and engineering : an introduction /*; 7th ed.; John Wiley & Sons,: New York :, c2007.
24. Zhang, Y.; Cai, X.; Bian, Y.; Jiang, J. In *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*; Jiang, J., Ed.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg, 2010; pp. 275–321.
25. Yoshino, K.; Lee, S. B.; Sonoda, T.; Kawagishi, H.; Hidayat, R.; Nakayama, K.; Ozaki, M.; Ban, K.; Nishizawa, K.; Ohta, K.; Shirai, H. ;*J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 7137.
26. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. ;*Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
27. Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. ;*Accounts Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809.
28. Jiang, X.-J.; Yeung, S.-L.; Lo, P.-C.; Fong, W.-P.; Ng, D. K. P. ;*J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 320.
29. Peng, J.; Zhao, L.; Zhu, X.; Sun, Y.; Feng, W.; Gao, Y.; Wang, L.; Li, F. ;*Biomaterials* **2013**, *34*, 7905.
30. Nieuwenhuizen, M. S.; Nederlof, A. J.; Barendsz, A. W. ;*Anal. Chem.* **1988**, *60*, 230.
31. Bornmann, J. A. ;*J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 604.
32. Van Oirschot, T. G. J.; Van Leeuwen, D.; Medema, J. ;*J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *37*, 373.
33. Zhou, R.; Josse, F.; Göpel, W.; Öztürk, Z. Z.; Bekaroğlu, Ö. ;*Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 557.
34. Collins, R. A.; Mohammed, K. A. ;*J. Phys. Appl. Phys.* **1988**, *21*, 154.
35. Volpati, D.; Alessio, P.; Zanolini, A. A.; Storti, F. C.; Job, A. E.; Ferreira, M.; Riul, A.; Oliveira, O. N.; Constantino, C. J. L. ;*J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15275.
36. Bouvet, M.; Gaudillat, P.; Suisse, J.-M. ;*J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *17*, 913.

37. Han, J.; Xu, X.; Rao, X.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. ;*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2126.
38. Timmer, B.; Olthuis, W.; Berg, A. van den ;*Sensors Actuators B Chem.* **2005**, *107*, 666.
39. Hamaoui-Laguel, L.; Meleux, F.; Beekmann, M.; Bessagnet, B.; Générmont, S.; Cellier, P.; Létinois, L. ;*Atmos. Environ.* **2014**, *92*, 584.
40. Web of Science [v.5.14] - Todas as bases de dadosPágina inicial http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=4COtp73dVNg2K9voOUt&preferencesSaved= (accessed Aug 10, 2014).
41. Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. ;*Sensors* **2012**, *12*, 9635.
42. Li, X.; Jiang, Y.; Xie, G.; Tai, H.; Sun, P.; Zhang, B. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *176*, 1191.
43. Zhou, X.; Wang, X.; Wang, B.; Chen, Z.; He, C.; Wu, Y. ;*Sensors Actuators B-Chem.* **2014**, *193*, 340.
44. Sizun, T.; Bouvet, M.; Chen, Y.; Suisse, J.-M.; Barochi, G.; Rossignol, J. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *159*, 163.
45. Park, J. H.; Choudhury, P.; Kummel, A. C. ;*J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10076.
46. Paterno, L. G.; Soler, M. A. G. ;*JOM* **2013**, *65*, 709.
47. Fang, D.; Piquemal, J.-P.; Liu, S.; Cisneros, G. A. ;*Theor. Chem. Accounts* **2014**, *133*, 1.
48. Mayer, I. ;*Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 151.
49. Beheshtian, J.; Noei, M.; Soleymanabadi, H.; Peyghan, A. A. ;*Thin Solid Films* **2013**, *534*, 650.
50. Almandoz, M. C.; Sancho, M. I.; Duchowicz, P. R.; Blanco, S. E. ;*Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *129*, 52.
51. Tolbin, A. Y.; Pushkarev, V. E.; Sheinin, V. B.; Shabunin, S. A.; Tomilova, L. G. ;*J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *18*, 155.
52. Van der Avoird, A.; Scribano, Y.; Faure, A.; Weida, M. J.; Fair, J. R.; Nesbitt, D. J. ;*Chem. Phys.* **2012**, *399*, 28.

53. Brown, J.; Wang, X.-G.; Carrington, T.; Grubbs, G. S.; Dawes, R. ;*J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 114303.
54. Paura, E. N. C.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; e Silva, G. M.; Martins, J. B. L.; Gargano, R. ;*J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2854.
55. Tanford, C. *Ben Franklin Stilled the Waves: An Informal History of Pouring Oil on Water with Reflections on the Ups and Downs of Scientific Life in General*; OUP Oxford, 2004.
56. Langmuir, I. ;*Chem. Rev.* **1933**, *13*, 147.
57. Kern, W.; Schuegraf, K. K. In *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*; Seshan, K., Ed.; William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2001; pp. 11–43.
58. Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr, O. N. ;*Quim Nova* **2001**, *24*, 228.
59. Wu, G.; Zhang, X. In *Polymer Thin Films*; A, A., Ed.; InTech, 2010.
60. Janata, J. ;*Crit. Rev. Anal. Chem.* **2002**, *32*, 109.
61. Bauerle, J. E. ;*J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 2657.
62. Gross, M. A.; Sales, M. J. A.; Soler, M. A. G.; Pereira-da-Silva, M. A.; Silva, M. F. P. da; Paterno, L. G. ;*RSC Adv.* **2014**, *4*, 17917.
63. Riul, A.; dos Santos, D. S.; Wohnrath, K.; Di Tommazo, R.; Carvalho, A. C. P. L. F.; Fonseca, F. J.; Oliveira, O. N.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C. ;*Langmuir* **2002**, *18*, 239.
64. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; 7 edition.; Prentice Hall, 2013.
65. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; New edition edition.; Dover Publications: Mineola, N.Y., 1996.
66. Roothaan, C. C. J. ;*Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
67. Hohenberg, P.; Kohn, W. ;*Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864.
68. Kohn, W.; Sham, L. J. ;*Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
69. Grimme, S. ;*J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
70. Becke, A. D. ;*J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
71. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. ;*Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.

72. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. ;*Theor. Chem. Accounts* **2008**, *120*, 215.
73. Adamo, C.; Barone, V. ;*J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
74. Grimme, S. ;*J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
75. Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V. ;*J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1400.
76. Dunham, J. L. ;*Phys. Rev.* **1932**, *41*, 721.
77. Fukui, K. ;*Science* **1982**, *218*, 747.
78. Parr, R. G.; Yang, W. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
79. Yang, W.; Parr, R. G. ;*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1985**, *82*, 6723.
80. Berger, G. ;*Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1010*, 11.
81. Software for Quantum Chemistry, Electron Population Analysis (Mulliken, Lowdin, CDA) <http://www.sg-chem.net/> (accessed Jun 20, 2014).
82. Berger, G. ;*Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1010*, 11.
83. Pearson, R. G. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
84. Klessinger, M. ;*Theor. Chim. Acta* **1978**, *49*, 77.
85. Krapp, A.; Bickelhaupt, F. M.; Frenking, G. ;*Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2006**, *12*, 9196.
86. Gao, W.; Feng, H.; Xuan, X.; Chen, L. ;*J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 4577.
87. Xingye; Zeng, X.; Mo, G.; Wang, H.; Zhou, R.; Zhao, C. ;*Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1037*, 22.
88. Wiziack, N. K. L.; Paterno, L. G.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2007**, *122*, 484.
89. Braga, G. S.; Paterno, L. G.; Fonseca, F. J. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *171–172*, 181.
90. Jones, C. L.; Jones, C.; Thomas, L. ;*J. Undergrad. Chem. Res.* **2009**, *8*, 74.
91. Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. ;*Polymer* **2001**, *42*, 5239.
92. Alcantara, G. B.; Paterno, L. G.; Afonso, A. S.; Faria, R. C.; Pereira-da-Silva, M. A.; Morais, P. C.; Soler, M. A. G. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21233.
93. Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7626.

94. EVGENIJ BARSOUKOV; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition*; New Jersey, 2005.
95. Leite, F. L.; Paterno, L. G.; Borato, C. E.; Herrmann, P. S. P.; Oliveira Jr, O. N.; Mattoso, L. H. C. ;*Polymer* **2005**, *46*, 12503.
96. Giroto, E. M.; De Paoli, M.-A. ;*Quím. Nova* **1999**, *22*, 358.
97. Kaya, E. N.; Tuncel, S.; Basova, T. V.; Banimuslem, H.; Hassan, A.; Gurek, A. G.; Ahsen, V.; Durmus, M. ;*Sensors Actuators B-Chem.* **2014**, *199*, 277.
98. Wang, B.; Wu, Y.; Wang, X.; Chen, Z.; He, C. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *190*, 157.
99. Zhou, X.; Wang, X.; Wang, B.; Chen, Z.; He, C.; Wu, Y. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *193*, 340.
100. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*; 2009.
101. S. I. Gorelsky *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*.
102. N.M. O'Boyle; A.L. Tenderholt; K.M. Langner. *GausSum*.
103. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. ;*J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
104. Mennucci, B. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 386.
105. Müller, U. *Inorganic Structural Chemistry*; 2 edition.; Wiley: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2006.

106. Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. ;*J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10430.

107. Slater, J. C. ;*Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.

APÊNDICE A: FIGURAS

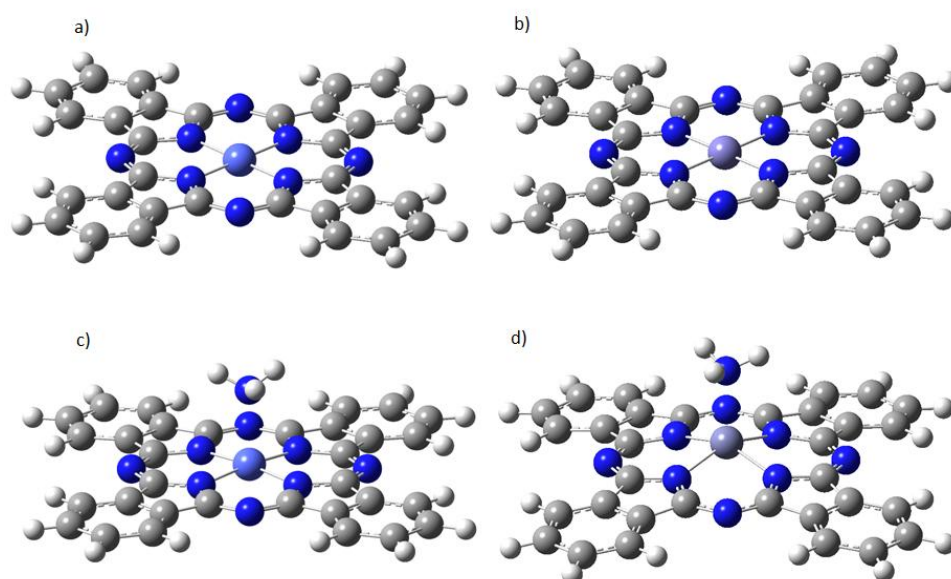


Figura A.1: Estruturas otimizadas no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d)/LANL2DZ da a) Ftc-Co, b) Ftc-Co•••NH₃, c) Ftc-Zn e d) Ftc-Zn•••NH₃

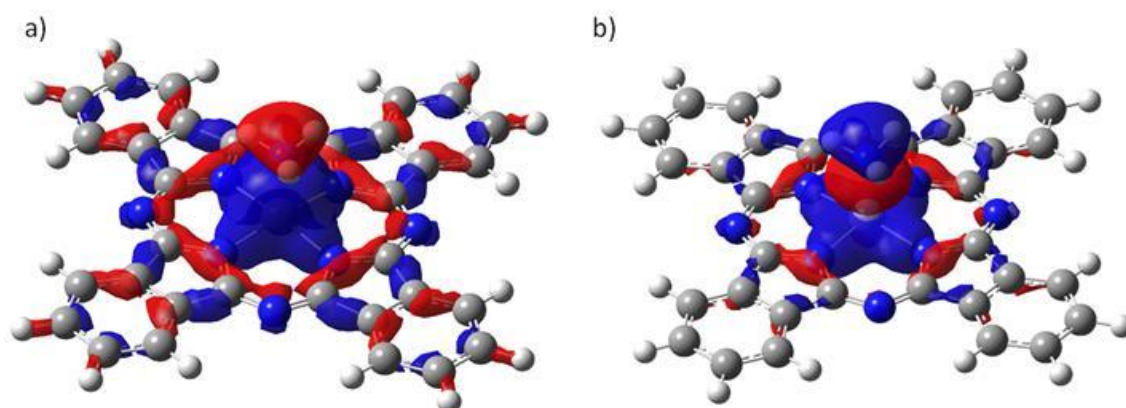


Figura A.2: Sistema Ftc-Fe•••NH₃, (isovalor=0,03) a) Orbital_{fav} MO=109, b) Orbital_{desfav} MO=111

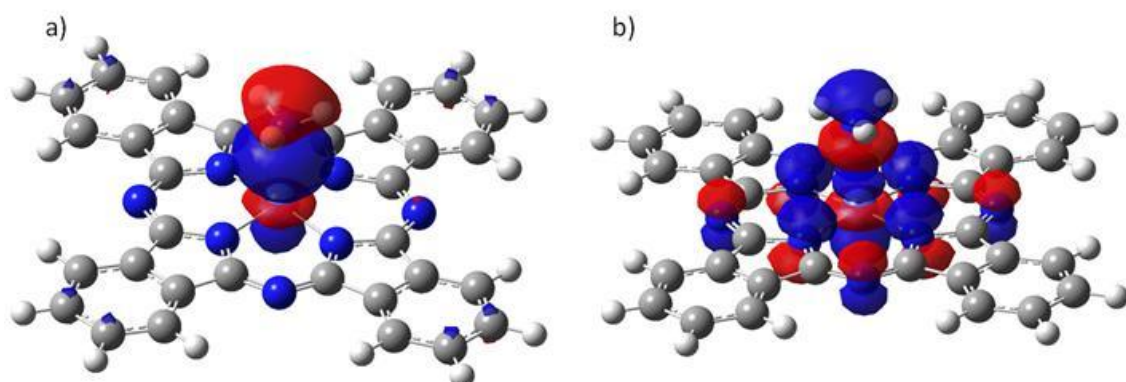


Figura A.3: Sistema Ftc-Co•••NH₃, (isovalor=0,03) a) Orbital_{fav} MO=119, b) Orbital_{desfav} MO=145

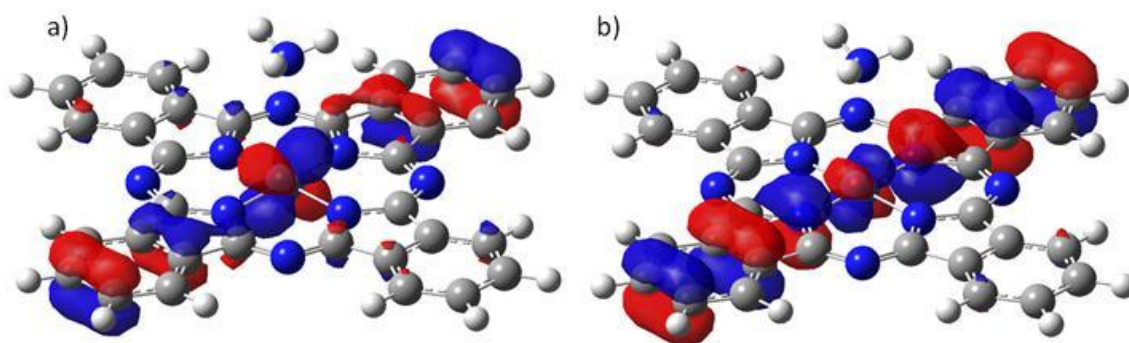


Figura A.4: Sistema Ftc-Ni...NH₃, (isovalor=0,03) a) Orbital_{fav} MO=130, b) Orbital_{desfav} MO=145

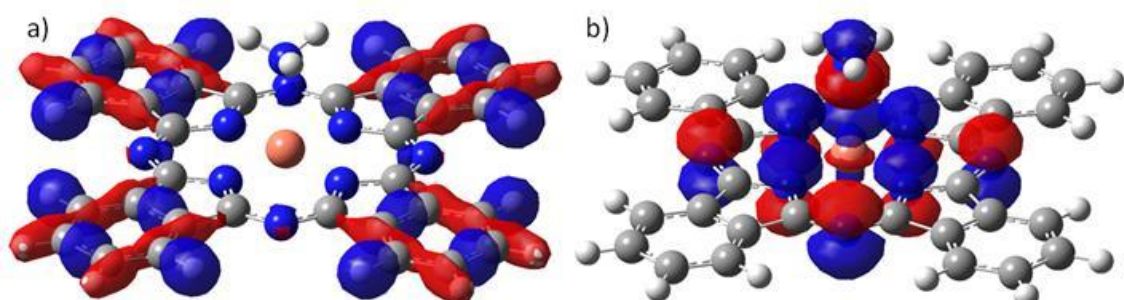


Figura A.5: Sistema Ftc-Cu...NH₃, (isovalor=0,03) a) Orbital_{fav} MO=123, b) Orbital_{desfav} MO=145

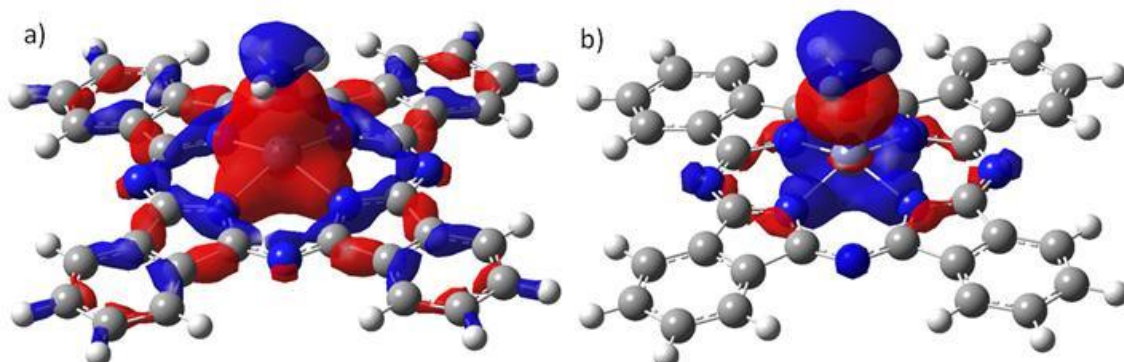


Figura A.6: Sistema Ftc-Zn...NH₃, (isovalor=0,03) a) Orbital_{fav} MO=110, b) Orbital_{desfav} MO=145

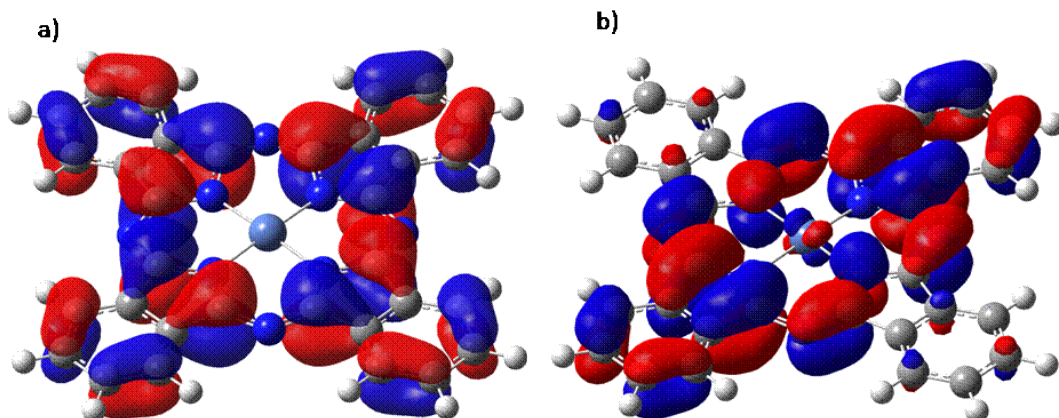


Figura A.7: Orbitais (isovalores=0,02) a) HOMO e b) LUMO da Ftc-Ni

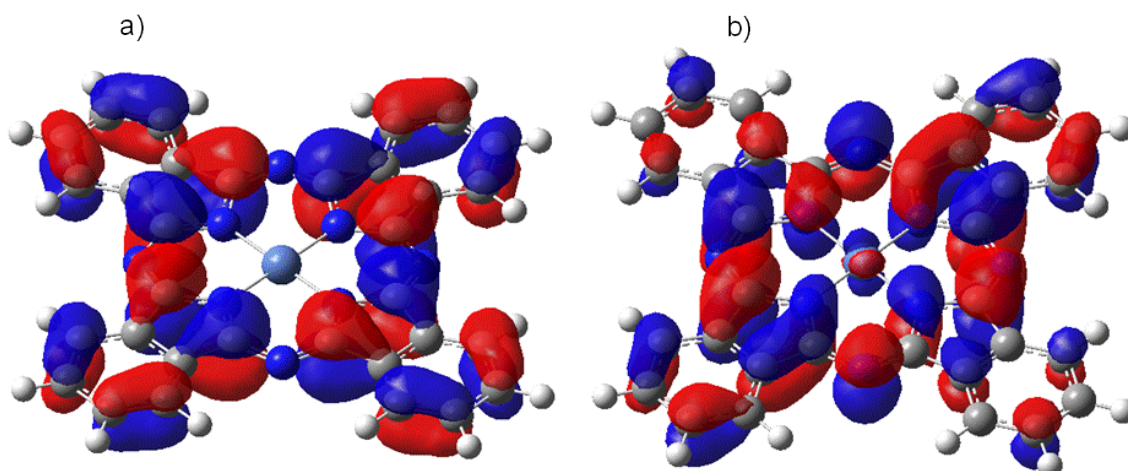


Figura A.8: Orbitais (isovalores=0,02) a) HOMO e b) LUMO da Ftc-Ni solvatada implicitamente por água

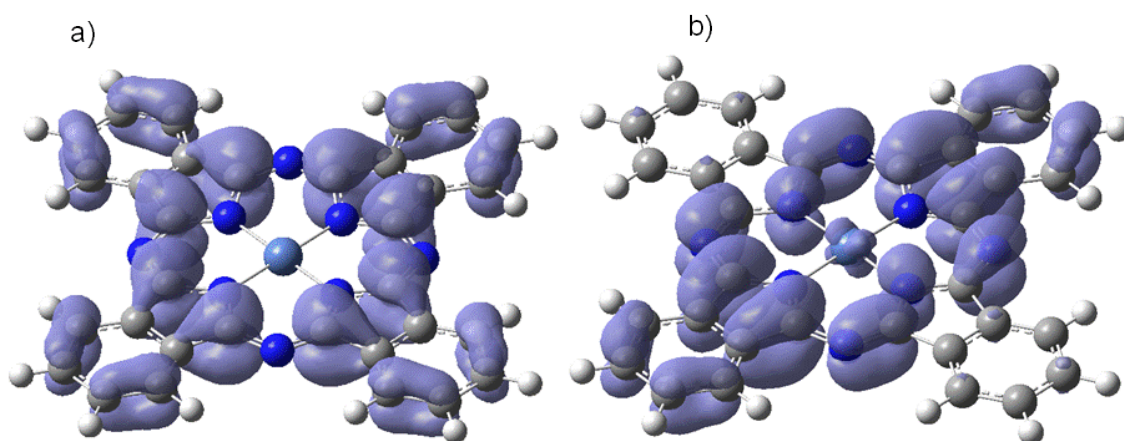


Figura A.9: Índices de Fukui (isovalores=0,0006) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni obtidos a partir dos orbitais moleculares

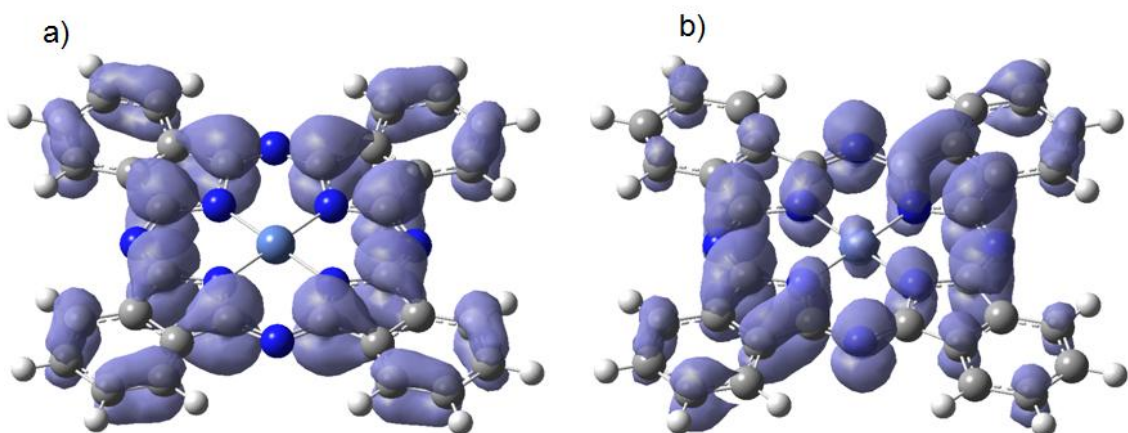


Figura A.10: Índices de Fukui (isovalores=0,0006) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni solvatada obtidos a partir dos orbitais moleculares

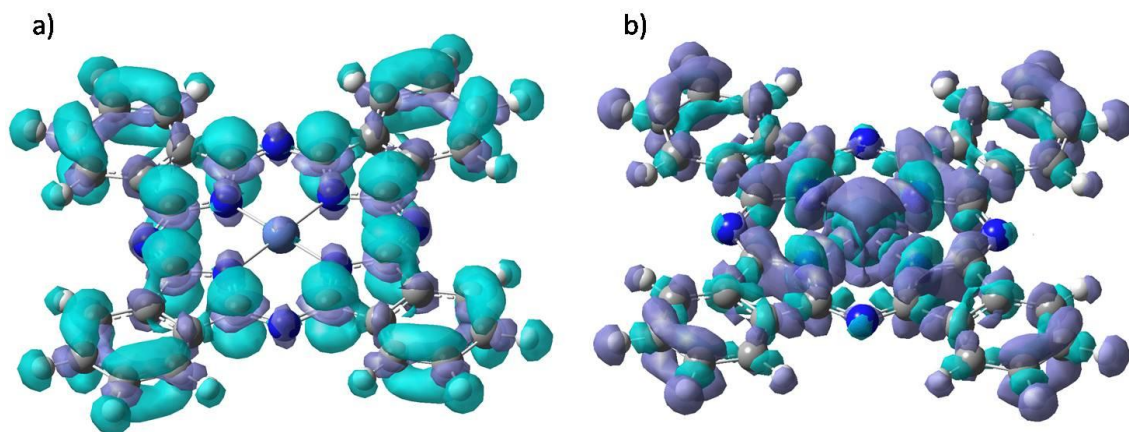


Figura A.11: Índices condensados de Fukui (isovalores=0,008) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni obtidos a partir das densidades eletrônicas

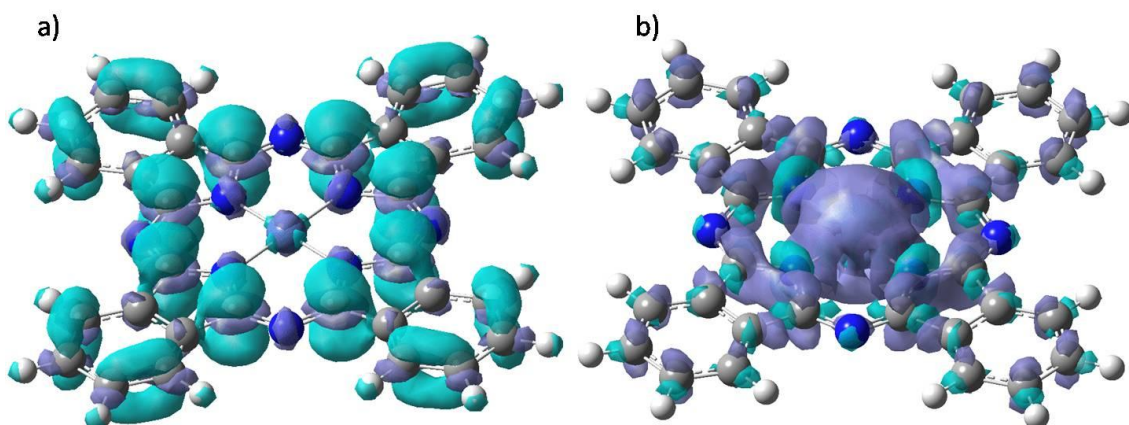


Figura A.12: Índices de Fukui (isovalores=0,008) a) f^- e b) f^+ da Ftc-Ni solvatada por água implicitamente obtidos a partir das densidades eletrônicas

APÊNDICE B: TABELAS

Tabela B.1: Coeficientes e dados do ajuste feito com a equação de Rydberg de ordem 6 da interação Ftc-M•••NH₃ com correção BSSE

Parâmetro	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
c1	1,361873	1,12809	0,624951	1,200324	1,165452
c2	0,029271	-0,25914	0,023064	-0,070811	-0,064404
c3	0,044745	0,12665	-0,016486	0,097429	0,073175
c4	0,007133	-0,01226	-0,079889	-0,000222	-0,020727
c5	0,006071	0,00375	0,031670	0,008476	0,008914
c6	-0,000244	-0,00033	-0,003339	-0,001711	-0,001828
R_e (bohr)	3,79	4,3	6,61	4,76	4,28
D_e (hartree)	0,052560	0,01530	0,000396	0,006750	0,023390
χ^2 (10 ⁻⁹) (hartree)	0,39	6,7	1,7.10 ⁻⁶	1,7	1,2

Tabela B.2: Coeficientes e dados do ajuste feito com a equação de Rydberg de ordem 6 da interação Ftc-M•••NH₃ sem correção BSSE

Parâmetro	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
c1	1,015707	1,17530	0,776410	0,529297	0,755789
c2	-0,290585	-0,04033	-0,072623	-0,560815	-0,445929
c3	0,103751	0,09761	0,175097	0,256448	0,261737
c4	-0,019521	0,00379	-0,023183	-0,048415	-0,069954
c5	0,006461	0,00788	0,000610	0,003958	0,009232
c6	-0,000522	0,00001	0,000000	-0,000119	-0,000465
R_e (bohr)	3,78	4,29	5,34	4,62	4,18
D_e (hartree)	0,060010	0,02201	0,004790	0,012817	0,030980
χ^2 (10 ⁻⁹) (hartree)	8,2	0,81	0,092	27	190,0

Tabela B.3: Coeficientes e dados do ajuste feito com a equação de Rydberg de ordem 6 da interação Ftc-M...NH₃ utilizando scan rígido

Parâmetro	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
c1	1,173396	1,233382	1,236565	1,267301	1,112293
c2	-0,106604	0,081844	0,340395	0,257360	0,031958
c3	0,086907	0,072808	0,212912	0,128303	0,083599
c4	-0,010513	-0,002994	0,062856	0,032689	-0,001320
c5	0,005720	0,013769	0,011143	0,015488	0,003569
c6	0,000008	0,000003	0,000000	0,000006	0,000007
R_e (bohr)	3,78	4,30	5,34	4,89	4,24
D_e (hartree)	0,062094	0,024440	0,005220	0,010287	0,03821
χ^2 (10^{-9}) (hartree)	5,37	16,131	0,7853	2,3745	3,9282

Tabela B.4: Dados geométricos da Ftc-M antes e depois da adsorção da amônia conforme orientação atômica indicada na Figura 22

	N ⁵ -Ni-N ⁹ (Å)		N ⁵ -C ⁷ -N ⁹ -Ni (Å)	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
Ftc-Fe	180,00	180,00	-0,01	-0,01
Ftc-Fe...NH ₃	173,20	173,78	2,28	2,38
Ftc-Co	180,00	179,96	0,00	0,00
Ftc-Co...NH ₃	174,00	173,65	2,33	2,63
Ftc-Ni	180,00	180,00	0,00	0,00
Ftc-Ni...NH ₃	177,17	176,39	1,27	1,78
Ftc-Cu	180,00	180,00	0,00	0,00
Ftc-Cu...NH ₃	170,56	170,04	3,74	4,16
Ftc-Zn	180,00	180,00	0,00	0,00
Ftc-Zn...NH ₃	154,39	154,09	9,82	10,15

APÊNDICE C: TRABALHOS ACEITOS EM CONGRESSOS

Congresso	XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)
Título do trabalho (modalidade)	Vibrational and Electronic Structure Analysis of Interaction Between Nitric Oxide and Metalated Phthalocyanines (Pôster)
Autores	Alan R. Baggio, Heibbe C. B. de Oliveira, Leonardo G. Paterno, Valter H. C. da Silva

Congresso	XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)
Título do trabalho (modalidade)	Adsorption Kinetics and Multilayer Formation of Nickel Phthalocyanines Ultra-Thin Films (Pôster)
Autores	Alan R. Baggio, Leonardo G. Paterno, Heibbe C. B. de Oliveira

Congresso	17º Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT)
Título do trabalho (modalidade)	Análise Teórica de Propriedades Termodinâmicas da Adsorção da Molécula de Amônia à Ftalocianina de Cobre Tetrassulfonada (Pôster)
Autores	Alan R. Baggio, Heibbe C. B. de Oliveira, Leonardo G. Paterno, Valter H. C. da Silva

Congresso	XXIII International Materials Research Congress (RMS)
Título do trabalho (modalidade)	Vibrational and Electronic Structure of Interaction Between Ammonium and Metalated Phthalocyanines (Oral)
Autores	Alan R. Baggio, Heibbe C. B. de Oliveira, Daniel F. S. Machado, Leonardo G. Paterno

Congresso	XXIII International Materials Research Congress (RMS)
Título do trabalho (modalidade)	Adsorption Kinetics and Multilayer Formation of Nickel Phthalocyanine Ultra-Thin Films and Their Applications in Electrochemical Sensor to Ammonium (Pôster)
Autores	Alan R. Baggio, Heibbe C. B. de Oliveira, Daniel F. S. Machado, Leonardo G. Paterno

Congresso	V Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL)
Título do trabalho (modalidade)	Adsorção da Amônia na Ftalocianina de Níquel: Um Estudo Teórico (Pôster)
Autores	Alan R. Baggio, Heibbe C. B. de Oliveira, Leonardo G. Paterno

Congresso	V Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL)
Título do trabalho (modalidade)	Efeitos da Adsorção da Amônia sobre a Estrutura Eletrônica da Ftalocianina de Níquel com Potencial Aplicação em Pigmentos e Sensores (Pôster)
Autores	Alan R. Baggio, Daniel F. S. Machado, Thiago O. Lopes, Heibbe C. B. de Oliveira, Leonardo G. Paterno