

Simulação computacional de moléculas orgânicas P3HT e P3MEEET para a avaliação da dopagem com cloro e perclorato

Computational simulation of organic molecules P3HT and P3MEEET for the assessment of doping with chlorine and perchlorate

Jordana Mello Lunardelli¹, Victor Hugo de Oliveira Carvalho², Ernesto Osvaldo Wrasse³

RESUMO

Os transistores eletroquímicos orgânicos são semelhantes aos transistores convencionais, no entanto se diferenciam no tipo de material condutor utilizado. Sendo que nos transistores eletroquímicos orgânicos, materiais orgânicos condutores são empregados em vez de materiais inorgânicos. Esses componentes têm se mostrado uma área promissora na eletrônica orgânica, por apresentarem diversas aplicações na área da saúde. Neste trabalho buscou-se procurar explicações teóricas, por meio de simulações computacionais realizadas por DFT, sobre o motivo da não dopagem do material P3HT com o cloro e água, observada experimentalmente. Com isso, chegou-se à conclusão de que a cadeia lateral do material influencia a passagem das moléculas, o que justifica a não dopagem observada experimentalmente.

PALAVRAS-CHAVE: palavra um; palavra dois; palavra três. (em ordem alfabética)

ABSTRACT

Organic electrochemical transistors resemble conventional transistors, but differ in the type of conducting material employed, utilizing organic conductive materials instead of inorganic ones. These components have shown great promise in organic electronics due to its diverse applications in the field of healthcare. In this study, theoretical explanations were sought through density functional theory (DFT) computational simulations to understand the reason for the lack of doping of the P3HT material with chlorine and water, as observed experimentally. Thereby, it was concluded that the side chain of the material influences the passage of molecules, thus justifying the experimentally observed non-doping.

KEYWORDS: keyword one; keyword two; keyword three. (Keep the order of words in Portuguese)

INTRODUÇÃO

Os transistores são componentes eletrônicos que desempenham um papel crucial na amplificação e controle de corrente elétrica em circuitos eletrônicos. Eles estão presentes no funcionamento de diversos dispositivos, por exemplo: rádios, computadores, smartphones, eletrodomésticos, entre outros (Boylestad; Nashelsky, 2013). O funcionamento dos transistores é baseado em propriedades semicondutoras e na capacidade de controlar o fluxo de elétrons entre diferentes regiões do dispositivo. Um transistor normalmente possui três camadas de material semicondutor, conhecidas como emissor, base e coletor.

Ao aplicar uma corrente elétrica à camada de base do transistor, a condutividade dela é modificada, isso permite que a corrente flua ou seja interrompida, a depender da polarização, do emissor para o coletor. Pequenas variações na corrente elétrica ou tensão aplicada à base podem resultar em grandes alterações na corrente entre o emissor e o

¹ Bolsista da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: jordana@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0022881191820453.

² Bolsista do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: carvalho.pffcl@gmail.com. ID Lattes: 8374486085937635.

³ Docente no Curso Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: eowrasse@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8403511647803361.

coletor, o que possibilita que o transistor amplifique sinais elétricos (Boylestad; Nashelsky, 2013).

Os transistores eletroquímicos orgânicos (OECT, do inglês organic electrochemical transistor) são dispositivos eletrônicos que utilizam materiais orgânicos condutores para controlar a corrente elétrica. São dispositivos semelhantes aos transistores convencionais, porém a principal diferença entre eles está no material condutor utilizado. Sendo materiais inorgânicos empregados nos transistores convencionais e materiais orgânicos, como polímeros condutores, utilizados nos OECTs, (Marks et al., 2022).

O funcionamento dos OECTs é baseado em processos eletroquímicos, onde a corrente elétrica é controlada por meio da injeção de íons ou dopantes na camada condutora orgânica (Colucci; Barbosa; Günther; Cavassin; Faria, 2020). Esses dispositivos são especialmente úteis na eletrônica orgânica, já que, por funcionarem eletroquimicamente, são materiais sensíveis a íons, o que possibilita a utilização destes para a detecção de substâncias químicas. Isso permite que eles sejam usados em aplicações como sensores biomédicos para o monitoramento de saúde, interfaces cérebro-máquina e dispositivos implantáveis (Strakosas; Bongo; Owens, 2015).

Neste trabalho, buscou-se observar a capacidade do polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e do polímero poly(3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethylthiophene-2,5-diyl) (P3MEEET) de dopar ou não com cloro (Cl^-) e perclorato (ClO_4^-), envolvidos em clusters de água. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi analisar a dopagem dos polímeros P3HT e P3MEEET, por meio de simulações computacionais, para avaliar uma possível formulação de um transistor eletroquímico orgânico.

METODOLOGIA

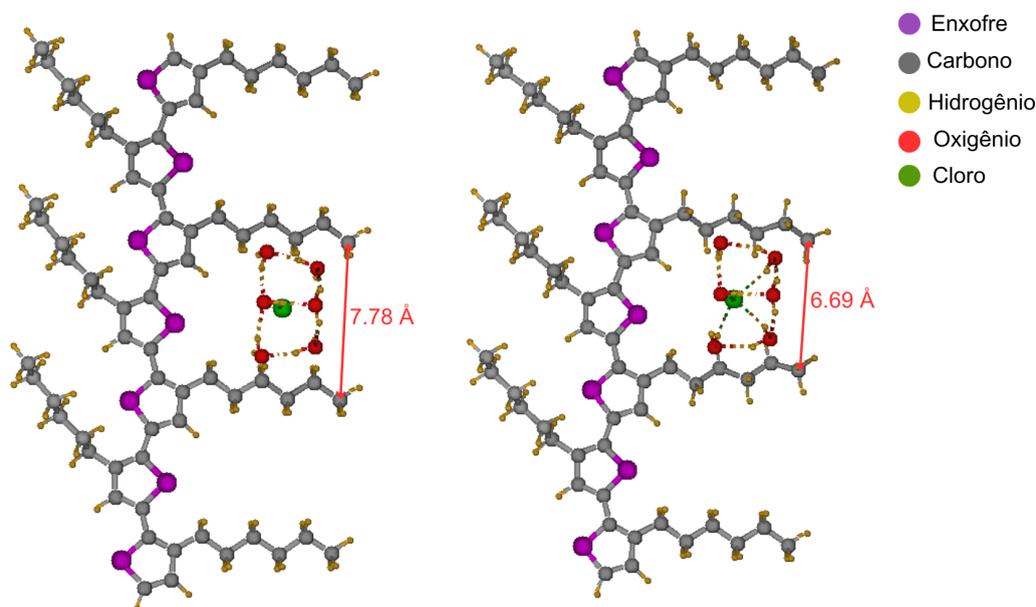
Para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas temos que recorrer à Mecânica Quântica, que é o tratamento mais adequado para partículas como núcleos e elétrons. Neste trabalho utilizamos uma solução sofisticada para o problema de muitos elétrons interagindo entre si e com um campo de núcleos fixos, segundo a Aproximação de Born-Oppenheimer. Essa solução é conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), que está implementada em diversos códigos computacionais. Neste trabalho utilizou-se o código SIESTA, (Soler, 2002) com o funcional GGA-PBE para descrever o termo de troca e correlação, (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996) e uma base double-zeta polarizada para a expansão dos orbitais atômicos. Em todos os cálculos não foi imposta nenhuma restrição à relaxação dos átomos e spins, e um vácuo de 15 Å foi utilizado em todas as direções para que as moléculas não interagissem com as suas imagens periódicas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

É importante ressaltar que experimentos foram realizados para avaliar a dopagem dos dois materiais, P3HT e P3MEEET, com o cloro (Cl^-) e água e com o perclorato (ClO_4^-) e água. Com isso, observou-se que o polímero P3MEEET dopou com as duas moléculas, já o P3HT dopou com o perclorato, mas com o cloro não. Por conta disso, buscou-se avaliar o comportamento teórico dos polímeros com os íons, por meio de simulações por DFT, na tentativa de encontrar o motivo de não ocorrer a dopagem.

Por meio das simulações computacionais com DFT, obteve-se o resultado de que os dois materiais deveriam dopar com os íons utilizados, fato não observado experimentalmente. Dessa forma, a hipótese formulada foi de que havia uma interferência das cadeias laterais do polímero P3HT, o que estaria impedindo a dopagem do material. Na Figura 1 abaixo pode-se observar uma alteração na distância dos carbonos da cadeia lateral do material.

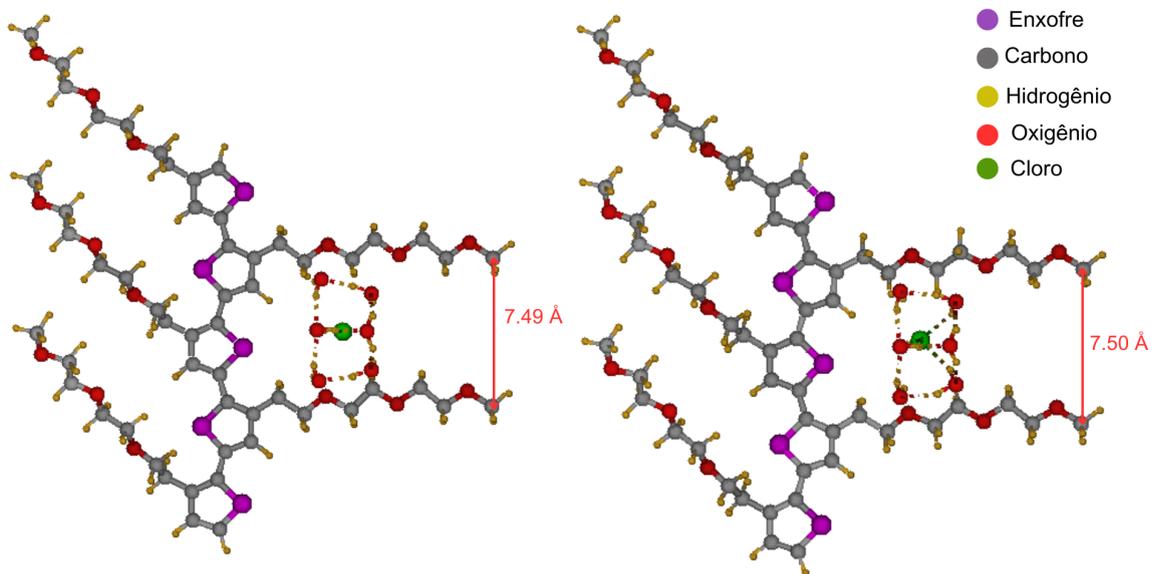
Figura 1 - Comparação entre o início e o fim da simulação com o polímero P3HT e Cl⁻ com cluster de água



Fonte: Autoria própria (2023)

Por meio das simulações realizadas por DFT, percebe-se que a cadeia lateral, apenas no caso do polímero P3HT com o Cl⁻ e água, teve uma diminuição significativa de 1.09 Å na distância entre os dois carbonos finais, o que poderia justificar a não dopagem do material, observada nas análises experimentais. No caso do polímero P3MEEET com o Cl⁻ e água, como pode-se observar na Figura 2 a seguir, houve uma pequena diferença na distância entre a configuração do início e do fim das simulações, no entanto, a diferença foi que a distância aumentou 0.01 Å.

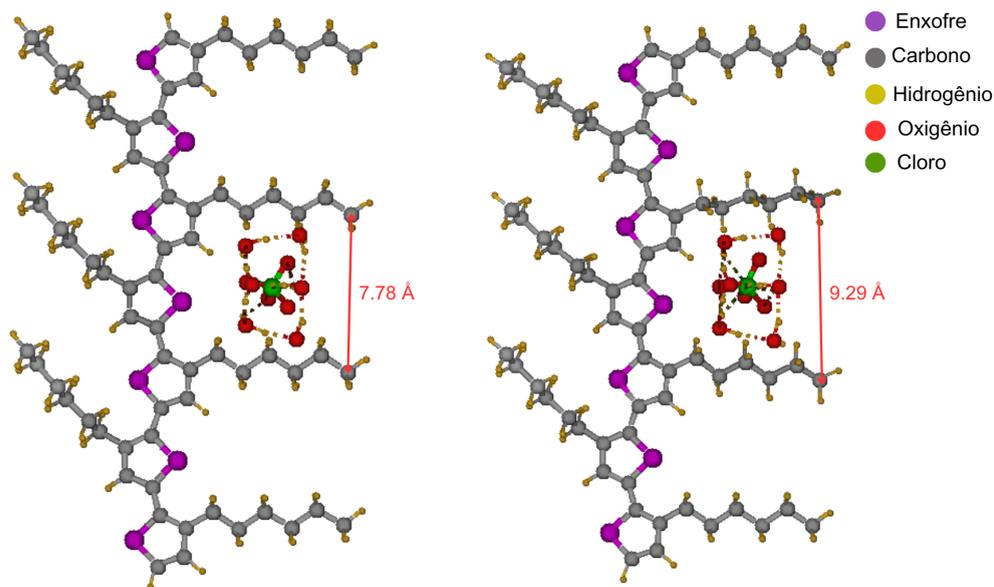
Figura 2 - Comparação entre o início e o fim da simulação com o polímero P3MEEET e Cl- com cluster de água



Fonte: Autoria própria (2023)

No que diz respeito às simulações realizadas com o perclorato (ClO_4^-), no material P3HT, apresenta-se na Figura 3, percebe-se que houve uma diferença significativa entre a distância inicial e a final. Nesse caso, observa-se um afastamento entre os carbonos das cadeias laterais de 1.51 Å.

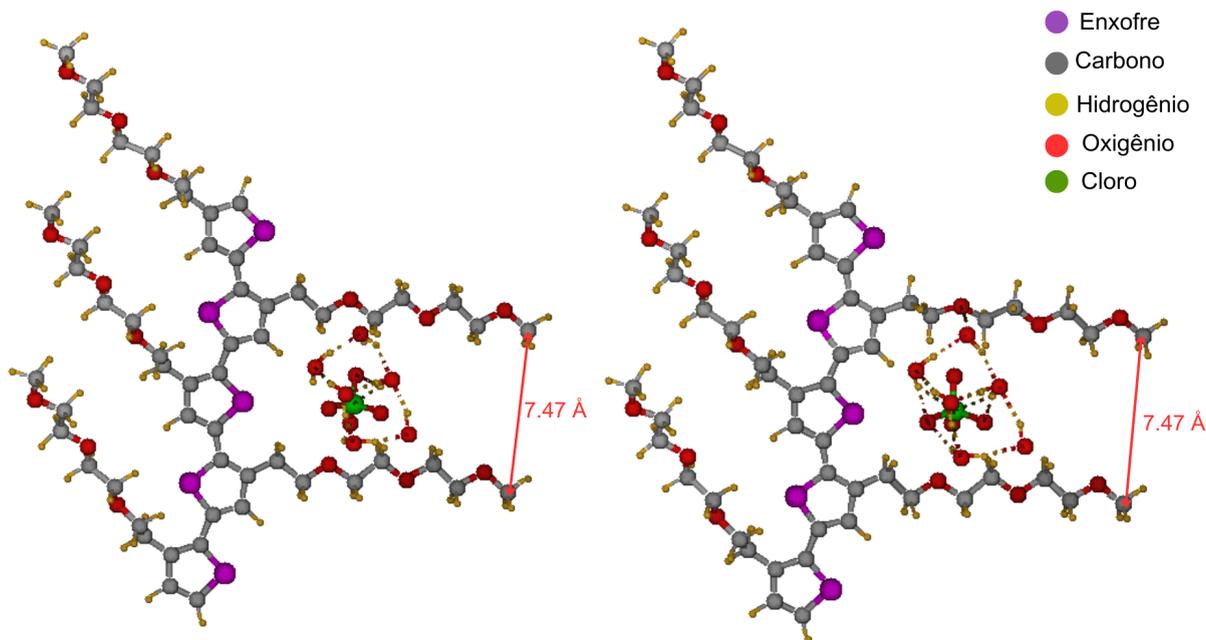
Figura 3 - Comparação entre o início e o fim da simulação com o polímero P3HT e ClO_4^- com cluster de água



Fonte: Autoria própria (2023)

Já com relação ao material P3MEEET com o ClO_4^- e água, como pode ser visto na Figura 4, não houve diferença entre as distâncias.

Figura 4 - Comparação entre o início e o fim da simulação com o polímero P3MEEET e ClO_4^- com cluster de água



Fonte: Autoria própria (2023)

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a cadeia lateral do polímero P3HT influencia de alguma forma a não dopagem do material, também observada experimentalmente. Nas simulações, as cadeias laterais próximas do cluster de água com cloro apresentaram uma retração de 1.09 Å, o que poderia estar dificultando a dopagem pelos íons. Pretende-se dar continuidade aos estudos para compreender melhor as interações entre os átomos presentes.

Agradecimentos

Agradeço a UTFPR pelo auxílio financeiro com uma bolsa de Iniciação Científica do Programa PIBIC, ao INEO e ao CENAPAD pelas instalações computacionais essenciais para o trabalho. Agradeço também aos meus orientadores Prof. Dr. Ernesto Osvaldo Wrasse e Prof. Dr. Douglas José Coutinho e ao aluno Victor Hugo de Oliveira Carvalho por todo o amparo no desenvolvimento deste trabalho.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BOYLESTAD, Robert L.; NASHELSKY, Louis. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria dos Circuitos**. 11. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013. 784 p.

COLUCCI, Renan; BARBOSA, Henrique Frulani de Paula; GÜNTHER, Florian; CAVASSIN, Priscila; FARIA, Gregório Couto. Recent advances in modeling organic electrochemical transistors. **Flexible And Printed Electronics**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 013001, 16 jan. 2020. IOP Publishing.

MARKS, A. et al. Organic Electrochemical Transistors: An Emerging Technology for Biosensing. v. 9, n. 6, p. 2102039–2102039, 27 jan. 2022.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF Matthias; 1996. **Generalized Gradient Approximation Made Simple**. Phys. Rev. Lett. 77, 3865.

SOLER, José M. *et al*; 2002. **The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation**. J. Phys.: Condens. Matter 14 2745.

STRAKOSAS, X.; BONGO, M.; OWENS, R. M. The organic electrochemical transistor for biological applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 15, p. n/a-n/a, 7 jan. 2015.