



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dinâmica Eletrônica e Clássica em Sistemas Biológicos e Nanoestruturados

Brasília

2021

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dinâmica Eletrônica e Clássica em Sistemas Biológicos e Nanoestruturados

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Brasília

Dezembro/2021

PP436d Pereira Júnior, Marcelo Lopes
Dinâmica Eletrônica e Clássica em Sistemas Biológicos e Nanoestruturados / Marcelo Lopes Pereira Júnior. – Brasília, Dezembro/2021.
440 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Tese (doutorado) – Universidade de Brasília
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física , Dezembro/2021.

1. Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos. 2. Dinâmica Molecular Clássica e Reativa. 3. Modelo Su-Schrieffer-Heeger. 4. Modelo de Holstein-Peierls. 5. Eletrônica Orgânica. 6. Grafeno e Alótropos de Carbono. I. Luiz Antônio Ribeiro Júnior, orient. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Dinâmica Eletrônica e Clássica em Sistemas Biológicos e Nanoestruturados.

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dinâmica Eletrônica e Clássica em Sistemas Biológicos e Nanoestruturados

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Trabalho aprovado. Brasília, 03 de dezembro de 2021.

Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior
(IF/UnB)

Prof. Gesiel Gomes Silva
(IFG)

Prof. Rodrigo Maia Dias Ledo
(IFB)

Prof. Fábio Ferreira Monteiro
(IF/UnB)

Brasília
Dezembro/2021

Dedico este trabalho a minha filha, minha esposa, meus pais e irmão. . .

Agradecimentos

Primeiramente, como sempre em minha vida, agradeço a Deus por tudo. Sem Ele, tenho certeza que jamais teria alcançado tudo que conquistei até aqui. Só tenho à agradecer imensamente por todas as bênçãos recebidas e pedir que este seja somente o início de uma jornada feliz.

Esse trabalho seria impossível de realizar sem minha esposa Cássia Betânia e minha filha Ana Clara, fontes de amor, inspiração, companheirismo, afeto, alegria e outros tantos sentimentos que não consigo descrever. Agradeço por todos os momentos que me deram apoio e força para continuar neste caminho que sabemos não ser fácil.

A família é sempre a base de qualquer pessoa, é tudo o que temos de mais verdadeiro e importante nessa vida, portanto jamais poderia deixar de agradecer meus familiares por todo incentivo, amor e confiança. De modo especial, agradeço meus pais Marcelo e Silvania, por tudo que sempre fizeram por mim; ao meu irmão Samuel Lucas; meus avós paternos João Lopes e Maria Ivan; avós maternos Joaquim Pereira e Maria Gomes, minha bisavó Enedina (em memória); meus tios e tias, primos e primas; obrigado por acreditarem nos meus sonhos.

Gostaria de agradecer ao meu orientador e amigo, Luiz Ribeiro. Sem toda a sua ajuda e dedicação, tenho certeza que eu não conseguiria realizar este trabalho. Agradeço não somente por tudo que fez para a realização desta tese mas, principalmente, pela preocupação em todos os aspectos da minha formação e pelos sábios conselhos que sempre esteve disposto a compartilhar.

Agradeço a todos os meus amigos que sempre se fizeram presentes. Em especial, gostaria de citar: Leilson, Douglas, Igo, Frederico, Natanael, Geovane (em memória), Divino, Ramiro, Kleuton, Rafael, Tainá, Rayane, Hudson, Gustavo, Eronildo e Ricardo.

Gostaria de agradecer à todos os professores do IF/UnB e da FUP/UnB com os quais tive contato.

Agradeço a Universidade de Brasília pela oportunidade. A CAPES pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

*“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar,
divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou
uma concha mais bonita que as outras, enquanto
o imenso oceano da verdade continua
misterioso diante de meus olhos.”*

Isaac Newton

Resumo

A dinâmica de sistemas eletrônicos e clássicos percorrem uma ampla gama dos estudos necessários para sistemas biológicos e nanoestruturados. A compreensão destes compostos e suas topologias se mostram fundamentais na proposição de novos produtos aplicados diretamente no cotidiano, perfazendo o caminho desde telas, células fotovoltaicas, fármacos e outros milhares de produtos que ficam sobre responsabilidade da ciência de materiais e os dispositivos a esta ligados. Aqui, simulações computacionais foram realizadas sob a luz de várias metodologias clássicas, semi-clássicas e quânticas. O modelo de Holstein-Peierls é focado no entendimento do transporte de carga em sistemas cristalinos uni e bidimensionais. O modelo Su-Schrieffer-Heeger, por outro lado, é aplicado no entendimento também do transporte de carga, porém em sistemas quase-1D correspondentes a nanofitas baseados em cortes específicos em folhas de grafeno. Em ambos os casos, o transporte ocorre por meio de portadores de carga como pólarons e bipólarons. Em um tratamento clássico, outros diversos sistemas são investigados a partir de mecânica newtoniana, utilizando potenciais reativos onde a formação e quebra de ligações é possível. Esses estudos decorrem em resultados sobre as propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas de estruturas em uma, duas ou três dimensões, além da formação de novas geometrias estruturais em condições iniciais controladas ou, ainda, o impacto de compostos em altas velocidades. A docagem molecular também é uma metodologia aqui utilizada para estudar o re-propósito de drogas no tratamento de doenças, tendo como estudo de caso a doença infecciosa COVID-19. Por fim, utilizando de teoria do funcional de densidade, os cálculos de primeiros princípios (mecânica quântica) são utilizados para entender a estrutura e o transporte eletrônico de sistemas e suas aplicações. Os softwares utilizados foram LAMMPS, Materials Studio, Siesta, Gaussian, VMD, SWISSDOCK, GNUplot, PLIP, CHIMERA e Avogadro, além de códigos necessários que foram implementados em Fortran e Python. Os resultados produzidos são comparáveis com outros estudos teóricos e experimentais, são conclusivos e apresentados sistematicamente ao longo deste trabalho.

Palavras-chave: Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos, Dinâmica Molecular Clássica e Reativa, Modelo Su-Schrieffer-Heeger, Modelo de Holstein-Peierls, Eletrônica Orgânica, Grafeno e Alótropos de Carbono.

Abstract

Electronic and classical system dynamics cover a wide range of studies necessary for biological and nanostructured systems. The understanding of these compounds and their topologies are fundamental in the proposition of new products directly applied in everyday life, ranging from screens, photovoltaic cells, pharmaceuticals, and thousands of other products that fall under the responsibility of materials science and its related devices. Here, computational simulations were performed under the light of various classical, semi-classical, and quantum methodologies. The Holstein-Peierls model is focused on understanding charge transport in one- and two-dimensional crystalline systems. The Su-Schrieffer-Heeger model, on the other hand, is applied to the understanding of charge transport as well, but in quasi-1D systems corresponding to nanoribbons based on specific cuts in graphene sheets. In both cases, the transport occurs via charge carriers such as polarons and bipolarons. In a classical treatment, other various systems are investigated from Newtonian mechanics, using reactive potentials where bond formation and bond breaking are possible. These studies yield results on the thermal, mechanical, and thermomechanical properties of structures in one, two, or three dimensions, as well as the formation of new structural geometries under controlled initial conditions, or the impact of compounds at high velocities. Molecular docking is also a methodology used here to study the repurposing of drugs in the treatment of diseases, with the infectious disease COVID-19 as a case study. Finally, using density functional theory, first-principles (quantum mechanics) calculations are used to understand the structure and electronic transport of systems and their applications. The software used was LAMMPS, Materials Studio, Siesta, Gaussian, VMD, SWISSDOCK, GNUplot, PLIP, CHIMERA, and Avogadro, as well as necessary code that was implemented in Fortran and Python. The results produced are comparable with other theoretical and experimental studies, are conclusive, and are presented systematically throughout this work.

Keywords: Charge Transport in Organic Semiconductors, Classical and Reactive Molecular Dynamics, Su-Schrieffer-Heeger Model, Holstein-Peierls Model, Organic Electronics, Graphene and Carbon Allotropes.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Moléculas de (a) TTF e de (b) TCNQ.	29
Figura 2 – Polímeros (a) <i>cis</i> -poliacetileno e (b) <i>trans</i> -poliacetileno.	30
Figura 3 – Estrutura atômica do grafeno.	31
Figura 4 – Telas de Smartphones reais fabricados com OLEDs.	34
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OLED.	35
Figura 6 – Célula fotovoltaica orgânica (OPV) real.	36
Figura 7 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OPV.	36
Figura 8 – Representação esquemática das principais proteínas envolvidas na interação RBD/ACE2.	37
Figura 9 – Representação de alguns oligocenos: (a) Naftaleno, (b) Antraceno, (c) Tetraceno e (d) Pentaceno.	40
Figura 10 – Nanofitas de grafeno com bordas <i>armchair</i> (destacado em azul) e <i>zigzag</i> (destacado em vermelho).	42
Figura 11 – Mobilidade em função da temperatura para os casos limites de acoplamento elétron-fônon fraco e forte, de acordo com o modelo de Pólaron Holstein.	58
Figura 12 – Esquema de modelos de transporte.	61
Figura 13 – Estrutura de bandas associadas a presença de sólitons, em <i>trans</i> -poliacetileno.	65
Figura 14 – Representação de uma rede cristalina (a) no estado fundamental neutro e (b) com adição de um elétron no material, causando a deformação da rede associada a carga adicional, que corresponde a formação de uma quase-partícula, chamada pólaron.	66
Figura 15 – Estrutura de bandas associadas a presença de pólarons, em cristais de pentaceno.	67
Figura 16 – Estrutura de bandas associadas a presença de bipólarons, em poliacetileno.	67
Figura 17 – Representação esquemática de um cristal molecular de pentaceno.	68
Figura 18 – Métodos típicos em Ciência de Materiais Computacional em termos de tamanho e tempo.	72
Figura 19 – Modelo Atômico em Dinâmica Molecular.	73
Figura 20 – Árvore de desenvolvimento do ReaxFF.	83
Figura 21 – Visão geral dos componentes de energia do ReaxFF.	84

Figura 22 – Representação esquemática da periodicidade, raio de corte do potencial r_{cut} e raio da lista de vizinho r_{list}	95
Figura 23 – Representação esquemáticas dos <i>Ensembles</i>	99
Figura 24 – Representação esquemática do modelo unidimensional de Holstein-Peierls.	107
Figura 25 – Representação dos deslocamentos intra (u_j) e intermoleculares (v_j) em uma cadeia molecular com presença de carga adicional. A parte superior da figura representa a cadeia neutra, enquanto que a parte inferior mostra os deslocamentos causados quando a cadeia se encontra carregada.	108
Figura 26 – Representação esquemática do modelo bidimensional de Holstein-Peierls.	111
Figura 27 – Representação esquemática do arranjo molecular e interações aqui consideradas para camadas de pentaceno. Nessa representação, $u_{i,j}$ denota a deformação da molécula (i, j), enquanto que $v_{i,j}^x$ e $v_{i,j}^y$ representam os deslocamentos relativos nas direções x e y da molécula (i, j), respectivamente. A molécula de pentaceno é destacada na parte superior direita da figura.	117
Figura 28 – Representação esquemática do arranjo molecular de pentacenos consideradas nesse estudo. Nessa representação, $u_{i,j}$ denota a deformação da molécula (i, j), enquanto que $v_{i,j}^x$, $v_{i,j}^y$, $v_{i,j}^{d_r}$ e $v_{i,j}^{d_l}$ representam os deslocamentos em relação a posição de equilíbrio do sítio (i, j) nas direções x , y , d_r (diagonal-direita) e d_l (diagonal-esquerda), respectivamente.	119
Figura 29 – Representação da molécula de pentatienoaceno (PTA).	120
Figura 30 – Representação esquemática da rede bidimensional de pentatienoaceno. u , v^x e v^y representam as deformações intramoleculares e deslocamentos intermoleculares nas direções x e y , a partir da posição de equilíbrio, respectivamente, para cada sítio da malha.	121
Figura 31 – Representação esquemática da rede bidimensional de C_{60} dispostos em uma rede quadrada. $u_{i',j''}$, $v_{i',j''}^x$ e $v_{i',j''}^y$ representam as deformações das moléculas e deslocamentos entre elas nas direções x e y , a partir da posição de equilíbrio, respectivamente, de acordo com os índices apresentados perpassando por todos os sítios do sistema.	123
Figura 32 – Representação esquemática da rede bidimensional de C_{60} dispostos em uma rede triangular, onde são identificados três diferentes tipos de interações (seis interações de primeiros vizinhos) não-locais para cada sítio.	123

Figura 33 – Representação esquemática dos índices atômicos em nanofitas de grafeno.	126
Figura 34 – Representação da nanofita de grafeno- <i>Chevron</i> . Destaca-se por duas barras verticais a célula unitária utilizada para gerar a nanofita de grafeno- <i>Chevron</i>	130
Figura 35 – Representação esquemática da nanofita de grafeno- <i>Necklace</i> (a), com um destaque da região onde se encontra a célula unitária e os índices de vizinhos utilizados nas equações que compõem o modelo (c). . .	131
Figura 36 – Representação das nanofitas de coroneno aqui denominadas <i>armchair</i> (a) e zigue-zague (b). Suas respectivas células unitárias são mostradas nos painéis (c) e (d), enquanto que o painel (e) apresenta os índices que foram utilizados nas equações utilizadas nas simulações.	132
Figura 37 – Representação das nanofitas de grafeno poroso. Cada linha vertical tracejada ilustra uma nanofita com largura diferente, cuja a nomenclatura W_i com $0 \leq i \leq 5$ sendo também apresentada.	134
Figura 38 – Representação do sistema composto pela heterojunção de nanofitas de grafeno de larguras de 7 e 9 átomos de carbono.	134
Figura 39 – Representação dos componentes e planos envolvidos no cálculo da tensão em um ponto.	138
Figura 40 – Curva típica de tensão-deformação, regimes elástico (região em azul) e plástico (regiões branca, cinza-claro e cinza-escuro).	139
Figura 41 – Representação Esquemática de membranas dos dicalcogenetos de metal de transição nas fases 2H e 1T.	141
Figura 42 – Representação Esquemática dos sistemas microporosos <i>n</i> -Benzo-CMPs aqui estudados.	142
Figura 43 – Representação Esquemática das folhas de grafeno (a,c) e popgrafeno (b,d) estudadas em relação as suas propriedades mecânicas.	144
Figura 44 – Representação Esquemática dos sistemas PhaG e PhaNT <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> estudados aqui.	145
Figura 45 – Estruturas de carbono amorfo nas formas de folha (a), nanotubo (b) e nanoscroll.	148
Figura 46 – Folhas de BPN (a-b) sem defeitos, com nano-rasgos (c,d) horizontal (direção x) e (e,f) vertical (direção y). A sequência de painéis inferiores apresenta regiões aproximadas dos três sistemas estudados. O retângulo destacado em vermelho no painel (b) representa a célula unitária assimétrica do BPN.	149
Figura 47 – Representação Esquemática do modelo inicial adotado para simulações de formação de folhas de grafeno enroladas e dobradas, estáveis.	150

- Figura 48 – Representação Esquemática do modelo inicial adotado para simulações de formação de folhas de grafeno enroladas e dobradas, estáveis. O painel (a) representa o grafeno, (b) o grafano, sendo os paralelogramos com linhas tracejadas correspondem as respectivas células unitárias. Diagrama da configuração inicial (c) dos sistemas envolvendo duas nanofitas e um nanotubo de carbono. Aqui $d_1 = 150 \text{ \AA}$ (comprimento da nanofita), $d_2 = 17,2 \text{ \AA}$ (diâmetro do nanotubo), $d_3 = 28.03 \text{ \AA}$ (distância inicial entre as nanofitas) e $d_4 = 23.00 \text{ \AA}$ (comprimento da nanofita em contato – VdW – com o nanotubo). Os painéis (d), (e) e (f) representam os sistemas grafeno/grafeno/CNT, grafeno/grafano/CNT e grafano/grafano/CNT, respectivamente. 151
- Figura 49 – Representação dos sistemas cujo impacto em um substrato rígido foram aqui estudados. Os painéis (a-f) apresentam as camadas isoladas, cujo o número de átomos varia de 60 a 2420. O painel (g) apresenta o maior CNO aqui estudado, com 5860 átomos de carbono e o painel (h) mostra a configuração inicial do complexo CNO/substrato, cuja a distância do centro de massa do CNO é $\delta = 50 \text{ \AA}$ em relação ao substrato. 153
- Figura 50 – Representação das principais proteínas envolvidas no processo de infecção da COVID-19 (a). Aproximação da região de maior interação entre as proteínas (b), onde as esferas estão representando os átomos envolvidos, de forma que as cores cinza, vermelho, azul e branco representam átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Essa região foi dividida entre três partes, nomeadas de R1 (c), R2 (d) e R3 (e), que definem toda região de interação entre as moléculas. O painel (f) também apresenta as espécies químicas envolvidas, de acordo com as cores mencionadas acima para cada elemento. 154
- Figura 51 – Estrutura química dos flavonoides presentes em folhas de hortelã-pimenta: (a) Acacetin, (b) Apigenin, (c) Apigenin 7-O-neohesperidoside (Apigenin*), (d) Chryseoriol, (e) Hesperidin, (f) Hesperitin, (g) Ladanin, (h) Luteolin, (i) Luteolin 7-O-glucoside (Luteolin*), (j) Luteolin 7-O-glucuronide (Luteolin**), (k) Luteolin 7-O-neohesperidoside (Luteolin***), (l) Narigenin, (m) Pebrellin, (n) Sakuranetin, (o) Thymusin, e (p) Xanthomicrol. 156

- Figura 52 – Representação dos complexos e posições de ataque das moléculas de gás em relação ao nanotubo de BN. Os painéis (a) e (b) representam as posições de ataque da molécula de O_2 , enquanto que os painéis (c) e (d) mostram as posições de ataque da molécula de NH_3 . A aproximação das moléculas de O_2 e NH_3 ocorre no sentido do átomo dopante do nanotubo. As esferas nas cores cinza, azul, vermelho e branco representam os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. 158
- Figura 53 – Representação esquemática das estruturas de pentagrafeno aqui estudadas, sendo a rede sem defeitos (a), com defeito do tipo monovacância em átomo com hibridização sp^3 (b) e sp^2 (c). Os painéis intermediários apresentam a região de defeito da rede, enquanto que os painéis inferiores apresentam a visão lateral dos respectivos sistemas. 160
- Figura 54 – Representação esquemática da abordagem computacional utilizada para obtenção das curvas de energia de adsorção para interação de O_2 em malhas de PG, com e sem defeitos. Inicialmente, as moléculas nas posições vertical (a) e horizontal (b) foram dispostas com $\delta_0 = 7 \text{ \AA}$. 161
- Figura 55 – Quatro sistemas aqui considerados: (a) $SeMoS/Al^C N$ (interface S-AlN), (b) $S MoSe/AlN^C$ (interface Se-AlN), (c) $Se\overline{MoS}/\overline{AlN}$ (interface S-AlN), e (d) $S\overline{MoSe}/\overline{AlN}$ (interface Se-AlN), onde N^C (Al^C) e \overline{AlN} representam uma configuração onde os átomos de nitrogênio ou alumínio são centrados nos hexágonos dos TMDs e a configuração onde N ou Al são dispostos verticalmente alinhados com os átomos de molibdênio, respectivamente. 162
- Figura 56 – Representação dos sistemas estudados, sendo $SeMoS/AlN$ (a) e $SmoSe/AlN$. Na figura, r representa a distância entre as folhas AlN e o TMD. 163
- Figura 57 – Moléculas derivadas da birodanina aqui consideradas: (a) OS–Methyl, (b) OS–Ethyl, (c) OS–Propyl, (d) OS–Butyl, (e) SS–Methyl, e (f) SS–Propyl. 165
- Figura 58 – Possíveis direções de *hopping* dos cristais aqui investigados. Algumas células são destacadas em orientações distintas. Aqui são (a-b) SS–Propyl, (c-d) SS–Methyl, (2) OS–Methyl, (f) OS–Propyl, (g) OS–Ethyl, e (h) OS–Propyl. Essa figura foi adaptada da referência (1). 165

- Figura 59 – Diagrama de fase para formação de pólarons em cristais de pentaceno. As regiões R1, R2, R3 e R4 correspondem, dentro do conjunto de parâmetros utilizado nas simulações para geometria do estado estacionário, soluções de elétrons-livres, pólarons metaestáveis, estendidos (Fröhlich) e pequenos (Holstein) pólarons, respectivamente. O painel (a) corresponde a situação isotrópica em relação a integral de transferência, ou seja, $J_0^x = J_0^y = 50$ meV, enquanto que os painéis (b) e (c) são as situações da malha moderadamente ($J_0^y = J_0^x/2 = 25$ meV) e altamente anisotrópicas ($J_0^y = 0$ meV), respectivamente. . . . 169
- Figura 60 – Densidade de carga molecular (e) com conjunto de parâmetros dentro das regiões R1 (a), R2 (b), R3 (c) e R4 (d) de parâmetros de acoplamento elétron-fônon apresentados na figura 59. O sistema aqui considerado é isotrópico. 170
- Figura 61 – Diagrama de fase do IPR em função de $\alpha_{1,2}$ para soluções estacionárias de cristais de pentatienoaceno (a) e C_{60} (b). 171
- Figura 62 – Densidade de carga molecular (a) e distorções de rede intra (b) e intermoleculares nas direções x (c) e y (d), respectivamente. Aqui o sistema simulado é isotrópico com conjunto de parâmetros típicos de cristais de pentaceno (Tab. 3). 172
- Figura 63 – Densidade de carga molecular (a) e distorções de rede intra (b) e intermoleculares nas direções x (c) e y (d), respectivamente para um cristal de C_{60} com anisotropia, de acordo com os parâmetros apresentados para este sistema (Sec. 3.1.6). 173
- Figura 64 – Distribuição de densidade de probabilidade eletrônica e otimização da geometria para cristais de pentatienoaceno. O painel (a) apresenta a densidade de carga molecular (linha preta) e o deformação intra-sítio (linha vermelha), enquanto que o painel (b) apresenta os deslocamentos moleculares em cinco linhas centrais do cristal de PTA. 174
- Figura 65 – Diagrama de fase da energia de reorganização λ (a) e energia de formação do pólaron E_p (b), em função dos acoplamentos elétron-fônon intermoleculares e integrais de transferência eletrônica nas direções diagonais em relação as horizontal e vertical. 175

- Figura 66 – Distribuição de carga molecular e configuração de rede para o caso estável de pólaron formado em cristais de pentaceno com interação entre os primeiros vizinhos diagonais. Os painéis (a) e (b) representam a densidade de carga molecular e a deformação intramolecular $u_{i,j}$, respectivamente. Os comprimentos de ligação intermoleculares são apresentados nos painéis (c-f), para as direções horizontal $(v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x)$, vertical $(v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y)$ e diagonais a esquerda $(v_{i+1,j+1}^{d_l} - v_{i,j}^{d_l})$ e a direita $(v_{i+1,j-1}^{d_r} - v_{i,j}^{d_r})$ 176
- Figura 67 – Disposição do estado estacionário da densidade de carga molecular (a) e evolução temporal dessa configuração (b) de pólaron do tipo metaestável. Na apresentação do segundo painel, as duas linhas moleculares contendo a carga ($j = 11$ e $j = 12$) assim como duas linhas paralelas ($j = 13$ e $j = 10$) acima e abaixo da região onde o polaron está localizado são destacadas. 178
- Figura 68 – Dinâmica de pólarons Fröhlich em cristais de pentatienoaceno, para diferentes regimes de campo elétrico. O painel (a) apresenta a evolução do centro de carga molecular, enquanto o painel (b) apresenta o IPR, ambos em função do tempo. 179
- Figura 69 – Evolução temporal da densidade de carga molecular (a) e do IPR (b) para diferentes graus de anisotropia, na presença de campo elétrico externo com intensidade de $2.0 \text{ mV}/\text{Å}$ 181
- Figura 70 – Comparação da distribuição espacial da densidade de carga molecular para redes quadrada (a) e triangular (b). 182
- Figura 71 – Comparação da dinâmica da densidade de carga molecular para redes quadrada (a) e triangular (b) na presença de campo elétrico externo em direção equivalente. 183
- Figura 72 – Evolução temporal da densidade de carga molecular (a-d) e distorções intra (b-e) e intermoleculares (c-f) para cristais de pentatienoaceno. Os painéis superiores consiste de uma semente entre as 2000 realizações para 150 K, enquanto que os painéis inferiores consiste de uma semente com banho térmico de 250 K. 184
- Figura 73 – Trajetória de pólarons para 2000 simulações de dinâmica (a) e distribuição do deslocamento do pólaron em relação a posição inicial depois de 5 ps (b) para cristais de pentaceno unidimensional. A temperatura aqui considerada foi de 100 K. 185
- Figura 74 – Distribuição do deslocamento de pólarons para diferentes temperaturas (50, 100, . . . , 400) K, em cristais de pentatienoaceno. 186

Figura 75 – Contagem relativa às 2000 simulações realizadas em cada caso, as quais as quase-partículas permaneceram estáveis em todo tempo de simulação, para cristais de pentatienoaceno (a) e pentaceno (b) uni e bidimensional.	187
Figura 76 – Deslocamento quadrático de 2000 realizações de dinâmica de pólaron durante 5 ps (a) com banho térmico de 50 K. A linha vermelha no painel (a) representa o deslocamento quadrático médio, necessário para o cálculo da difusão, que é apresentado em função da temperatura (b). O sistema considerado é o pentatienoaceno.	188
Figura 77 – Mobilidade em função da temperatura para cristais de pentatienoaceno (a) e pentaceno (b).	188
Figura 78 – Influência do acoplamento elétron fônon na localização espacial da densidade de carga (painel superior esquerdo) HOMO-LUMO band-gap (painel superior direito) e energia de ligação (painel inferior), para bipólarons em nanofitas 4-AGNR (nanofitas de grafeno com borda <i>armchair</i> e largura de quatro átomos de carbono).	190
Figura 79 – Níveis de energia para pólaron (a), bipólaron (b) densidade de estados do sistema neutro (c). As linhas de cor azul e vermelho representam os níveis de energia de pólaron e bipólaron, respectivamente.	191
Figura 80 – Densidade de carga atômica para nanofitas de grafeno com borda <i>armchair</i> e larguras de quatro (a), sete (b) e nove (c) átomos de carbono.	192
Figura 81 – Evolução temporal da densidade de carga (a) e distorções de rede (b) para nanofita de grafeno com quatro átomos de carbono compondo a largura do sistema. Um campo elétrico externo e de intensidade de $1.0 \text{ mV}/\text{Å}$ foi aplicado.	193
Figura 82 – Velocidade média de bipólarons em função da intensidade do campo elétrico nanofitas de grafeno com largura de quatro átomos de carbono. A linha tracejada representa a velocidade do som no material, dividindo as velocidades nos regimes acústico (abaixo da linha tracejada) e óptico (acima da linha tracejada). O painel interno apresenta uma aproximação no regime acústico.	194
Figura 83 – Curva de IPR em função do acoplamento elétron-fônon (a), e distribuição da densidade de carga para $\alpha = 4.9$ (b), $\alpha = 5.0$ (c) e $\alpha = 6.0$ eV/Å (d) em nanofitas de grafeno- <i>chevron</i>	196

Figura 84 – Configuração estacionária de nanofita de grafeno- <i>chevron</i> na presença de um pólaron e um bipólaron: distribuição de densidade de carga atômica (a), comprimento de ligação (b) e aproximação das regiões do bipólaron (c), região sem concentração de carga atômica (d) e região do pólaron (e).	198
Figura 85 – Velocidade em função do campo elétrico para pólarons e bipólarons em nanofitas de grafeno- <i>chevron</i>	198
Figura 86 – Estado estacionário das nanofitas de grafeno- <i>necklace</i> com diferentes concentração de buracos: 1 (a), 2 (b), 4 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g) e 10 (h). Os painéis (i) e (j) apresentam uma aproximação da densidade de carga molecular e distorções da rede, respectivamente, na presença de um portador bosônico de carga.	199
Figura 87 – Evolução da distribuição de densidade de carga em nanofitas de grafeno- <i>necklace</i> contendo um bóson. O campo elétrico considerado varia em três intensidades: 0.2 (a), 0.4 (b) e 0.6 mV/Å.	200
Figura 88 – Bandgap em função do acoplamento elétron-fônon para sistemas neutro de 7-AGNR (curva em preto), nanofitas de coroneno <i>armchair</i> (curva em azul) e zigue-zague (curva em vermelho). O painel interno apresenta a densidade de estados para os três tipos de nanofitas quando $\alpha = 5.2$ eV/Å.	201
Figura 89 – Solução estacionária de quase-partículas. Distribuição de densidade de carga para: pólarons (p. (a) em borda <i>armchair</i> e p. (e) em zigue-zague) e bipólarons (p. (c) em borda <i>armchair</i> e p. (g) em zigue-zague). As respectivas distorções de rede para essas polarizações são apresentadas nos painéis (b) para pólaron e (d) para bipólaron em nanofitas <i>armchair</i> e também nos painéis (f) para pólarons e (h) para bipólarons em nanofitas com terminação zigue-zague.	202
Figura 90 – Velocidade em função do acoplamento elétron-fônon para diferentes intensidades de campo elétrico aplicado, tanto para pólarons (a) quanto para bipólarons (b).	203
Figura 91 – Solução estacionária da distribuição de carga atômica de nanofitas de grafeno poroso em diferentes larguras.	204
Figura 92 – Distribuição dos comprimentos de ligação relativa em sistemas de grafeno poroso neutro e carregado, para diferentes larguras.	205
Figura 93 – Evolução da estrutura de bandas dos sistemas na presença de um pólaron para as diferentes larguras estudadas.	206
Figura 94 – Densidade de carga atômica em função do acoplamento elétron-fônon (a) e visualização aproximada das distorção de rede (b) e densidade de carga atômica (c) para $\alpha = 5.466$ eV/Å.	207

Figura 95 – Dinâmica do pólaron em 7,9-GNR com presença de campo elétrico externo de $0.3 \text{ mV}/\text{Å}$ (a) e evolução temporal do centro de carga para diferentes regimes de campo elétrico (b).	208
Figura 96 – Curvas de tensão-deformação para as membranas de TMDs aqui investigadas quando tensionadas nas direções x e y com temperaturas de 10 e 300 K.	210
Figura 97 – Energia total (a) e capacidade térmica C_V (b) para os sistemas aqui estudados. As linhas de cor preta, verde, azul e vermelho representam o grafeno (para comparação), e 3.45-Benzo-CMP (S), 8.07-Benzo-CMP (M) e 11.93-Benzo-CMP (L), respectivamente. As linhas tracejadas representam o valor máximo de C_V (ponto de derretimento).	211
Figura 98 – Curvas de tensão-deformação para membranas de grafeno poroso aqui consideradas, em diferentes regimes de temperatura, de 300 a 1200 K, quando sujeitas a deformação nas direções x e y separadamente.	212
Figura 99 – Tensão deformação para folhas de popgrafeno e grafeno deformadas nas direções x e y com temperaturas de 300 (a), 600 (b), 900 (c) e 1200 K (d).	213
Figura 100–Energia total em função da temperatura para nanotubos (a) e nanoscrolls (b) de grafeno (círculos azuis) e grafeno amorfo (triângulo vermelhos).	214
Figura 101–Tensão-deformação para nanotubos (a) e nanoscrolls (b) de grafeno (círculos azuis) e grafeno amorfo (triângulo vermelhos).	215
Figura 102–Curva de tensão-deformação para sistemas de bifenileno quando a deformação é aplicada na direção x . Os sistemas consideração são sem-defeitos (a), horizontalmente (b) e verticalmente (c) defeituosos.	217
Figura 103–Curva de tensão-deformação para sistemas de bifenileno quando a deformação é aplicada na direção y . Os sistemas consideração são sem-defeitos (a), horizontalmente (b) e verticalmente (c) defeituosos.	217
Figura 104–Energia total do sistema (curva em verde com círculos – eixo à esquerda) e capacidade térmica (curva em amarelo com triângulos – eixo à direita) em função da temperatura, para sistemas não-defeituosos de bifenileno.	219
Figura 105–Curvas de tensão-deformação para nanotubos de phagrafeno (10,0) e (0,10), além de um equivalente nanotubo de carbono (34,0) para fins de comparação, quando deformados na direção longitudinal com banhos térmicos de 300 (painel superior) e 900 K (painel inferior).	220
Figura 106–Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento do AESG($0, 2\pi$) (a-e) e AESG($2\pi, 2\pi$) (f-j) a 300 K.	221

Figura 107–Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento do AESG($0,3\pi$) (a-e) e AESG($3\pi,3\pi$) (f-j) a 300 K.	222
Figura 108–Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento do AESG($2\pi,3\pi$) (a-e) a 300 K.	223
Figura 109–Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento dos complexos-A, -B e -C aqui estudados a 300 K.	224
Figura 110–Energia total do sistema em função do tempo de simulação para o complexo-A em baixas temperaturas. As representações das posições das nanofitas e nanotubo são extraídas nos instantes de tempo $t_1 = 2.5$ ps, $t_2 = 20.0$ ps, $t_3 = 40.0$ ps, $t_4 = 65.0$ ps e $t_5 = 80.0$ ps, respectivamente.	225
Figura 111–Capturas representativas da dinâmica molecular do impacto de múltiplas camadas nano-onions de carbono (CNO ₅₈₆₀) em diferentes velocidades de lançamento, a saber, 2 km/s (b,c), 5 km/s (d,e) e 7 km/s (f,g). O painel (a) mostra o estado inicial de todas as velocidades. Do lado direito são apresentados os exatos momentos equivalente do lado esquerdo, porém com as seções transversais. . .	226
Figura 112–Evolução temporal do número de ligações com hibridização sp^1 (vermelho), sp^2 (amarelo) e sp^3 (azul) do nano-onion de carbono durante o processo de colisão para as velocidades de 2.0 (a), 5.0 (b) e 7.0 km/s (c).	227
Figura 113–Capturas representativas de dinâmica molecular que ilustra o nano-onion de carbono após a colisão de velocidades a 5.0 (a,b) e 7.0 km/s (c,d). A região em amarelo ilustra os diamantoides gerados na colisão.	228
Figura 114–Energia de ligação dos nanotubos de nitreto de boro puros e dopados com Ni, Pd e Pt, em função da distância entre nanotubo e uma molécula de CO ₂ (a) ou NH ₃ (b). Nesta situação, a dopagem foi em relação a um átomo de nitrogênio.	232
Figura 115–HOMO-LUMO de nanotubos de nitreto de boro puros (a,c) e dopados com Ni (b,d) adsorvendo moléculas de CO ₂ (a,b) e NH ₃ (c,d). .	233
Figura 116–Energia de adsorção para os complexos formados por folhas de pentagrafeno interagindo com moléculas de O ₂ . Todas as curvas foram ajustadas de acordo com a equação de Lennard-Jones melhorada (2).	233
Figura 117–Mapa de adsorção de energia para moléculas de O ₂ em relação a sua distância de equilíbrio das monocamadas de pentagrafeno, nos casos das duas mono-vacâncias.	234
Figura 118–Energia de Estabilização em função da distância obtida para diferentes funcionais da Teoria do Funcional de Densidade, para os complexos aqui investigados.	235

Figura 119–Estrutura de bandas obtidas para diferentes metodologias aplicadas a partir da Teoria do Funcional de Densidade, para os complexos aqui investigados.	236
Figura 120–Mobilidades calculadas em comparação com as obtidas experimentalmente (a) e em função da energia de reorganização para o caso representativo SS-Pr (b).	237

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros das Equações do ReaxFF.	90
Tabela 2 – Diferentes <i>Ensembles</i> usados em dinâmica molecular.	99
Tabela 3 – Conjunto de parâmetros utilizados nas simulações.	118
Tabela 4 – Conjunto de parâmetros utilizados nas simulações do transporte de carga em cristais de pentatienoaceno. Os índices 1 e 2 referem-se aos modos intra e intermoleculares, respectivamente.	121
Tabela 5 – Parâmetros Estruturais e Geométricos de nanotubos de phagrafeno e similares (diâmetro) de grafeno.	146
Tabela 6 – Potenciais inibidores (flavonoides da folha de hortelã-pimenta) do complexo RBD/ACE2 e suas informações. Aqui o peso molecular é dado em g/mol.	155
Tabela 7 – Acoplamento eletrônico em meV para as diferentes direções dos sistemas aqui estudados. Essas direções são ilustradas na figura 58.	166
Tabela 8 – IPR em função J_0^y	180
Tabela 9 – Flavonoides presentes em folhas de hortelã-pimenta submetidos a experiência de docagem molecular e sua conformação mais favorável (menos afinidade de ligação ΔG [Kcal/mol]).	229

Sumário

1	INTRODUÇÃO	28
1.1	Contexto Histórico	28
1.1.1	Eletrônica Orgânica	28
1.1.2	Grafeno	31
1.1.3	Dinâmica Molecular	32
1.2	Aplicações	33
1.2.1	Eletrônica Orgânica	33
1.2.2	Energia Limpa	35
1.2.3	Biomedicina	36
1.2.4	Meio Ambiente	38
1.3	Materiais de Interesse	39
1.3.1	Cristais Moleculares	39
1.3.2	Polímeros Condutores	40
1.3.3	Alótropos de Carbono	41
1.3.4	Materiais Bidimensionais	42
1.4	Estado da Arte	43
2	MODELO TEÓRICO-COMPUTACIONAL	54
2.1	Transporte de Carga em Sistemas Atômicos e Moleculares	54
2.1.1	Localização e Deslocalização do Portador de Carga	54
2.1.2	Modelos de Transporte de Carga	55
2.1.2.1	Transporte Deslocalizado em Banda Eletrônica Simples	55
2.1.2.2	Transporte no Modelo de Pólaron	57
2.1.2.2.1	Acoplamento elétron-fônon fraco	58
2.1.2.2.2	Acoplamento elétron-fônon forte	59
2.1.2.3	Transporte por <i>Hopping</i> de Portadores Localizados em Materiais Desordenados	59
2.1.3	Transporte na presença de acoplamento elétron-fônon intermolecular	61
2.1.3.1	Dinâmica do Portador de Carga no de Holstein-Peierls	63
2.1.4	Portadores de Carga (Quase-partículas)	64
2.1.4.1	Sóliton	64
2.1.4.2	Pólaron	65
2.1.4.3	Bipólaron	67
2.1.5	Transporte de Carga em Cristais Moleculares Orgânicos	68
2.1.5.1	Mobilidade	68
2.1.5.2	Estabilidade e Dinâmica de Quase-partículas	69

2.2	Ciência de Materiais Computacional	70
2.2.1	Método dos Elementos Finitos	71
2.2.2	Método de Monte Carlo	72
2.2.3	Dinâmica Molecular	72
2.2.3.1	Partícula Mínima em Dinâmica Molecular	73
2.2.3.2	Procedimentos da Dinâmica Molecular	73
2.2.3.3	Potenciais Interatômicos	74
2.2.3.3.1	Potencial de Lennard-Jones	75
2.2.3.3.2	Potencial EAM	76
2.2.3.3.3	Potencial Tersoff	77
2.2.3.3.4	Potencial para Sólidos Iônicos	78
2.2.3.3.5	Campo de Força AIREBO	79
2.2.3.3.6	Campo de Força Stillinger-Weber	82
2.2.3.3.7	Campo de Força Reativo – ReaxFF	82
2.2.3.4	Equações de Movimento de Newton	89
2.2.3.4.1	Algoritmo <i>Verlet</i>	91
2.2.3.4.2	Algoritmo <i>Velocity Verlet</i>	92
2.2.3.4.3	Algoritmo <i>Predictor-Corretor</i>	92
2.2.3.5	Configurações Iniciais	94
2.2.3.5.1	Corte do Potencial	94
2.2.3.5.2	Condições de Contorno Periódicas	95
2.2.3.5.3	Lista de Vizinhos	96
2.2.3.5.4	Posições e Velocidades Iniciais	97
2.2.3.5.5	Passo de Tempo (<i>Time-Step</i>)	97
2.2.3.5.6	Tempo Total de Simulação	98
2.2.3.5.7	Tipos de <i>Ensembles</i>	98
2.2.3.6	Controle de Temperatura e Pressão	100
2.2.3.7	Minimização	101
2.2.3.8	Análises de Execução	101
2.2.3.8.1	Conservação da Energia	102
2.2.3.8.2	Mínimo Global	102
2.2.3.8.3	Hipótese Ergódica	102
2.2.3.8.4	Erros	103
2.2.3.9	Energias	103
2.2.3.10	Propriedades Estruturais	104
2.2.4	Métodos de Primeiros Princípios	106
3	METODOLOGIA	107
3.1	Transporte de Carga em Cristais Moleculares	107
3.1.1	Cadeia Molecular Unidimensional	107

3.1.1.1	Hamiltoniano de Holstein-Peierls Unidimensional	108
3.1.1.2	Dinâmica de Pólaron sob Influência de Campo Elétrico Externo	109
3.1.2	Rede Molecular Bidimensional	110
3.1.2.1	Hamiltoniano de Holstein-Peierls Bidimensional	111
3.1.2.2	Dinâmica de Pólaron no Modelo Bidimensional	112
3.1.2.3	Integração das Equações de Movimento e Efeitos de Temperatura	113
3.1.3	Otimização da Geometria e Estabilidade do Pólaron	115
3.1.4	Pólaron em Cristais de Pentaceno	116
3.1.4.1	Estabilidade Estacionária, Acoplamento Elétron-Fônon e Desordem	116
3.1.4.2	Dinâmica de Pólaron e Dependência Direcional de Termos Não-locais	118
3.1.5	Pólaron em Cristais de Pentatienoaceno	120
3.1.6	Transporte de Carga em Cristais de C_{60}	122
3.1.7	Difusão de Pólaron em Cristais na Presença de Temperatura	124
3.2	Transporte de Carga em Nanofitas Baseadas em Grafeno	125
3.2.1	Influência das Bordas em Nanofitas de Grafeno	129
3.2.1.1	Nanofitas de Grafeno- <i>Chevron</i>	129
3.2.1.2	Nanofitas de Grafeno- <i>Necklace</i>	130
3.2.1.3	Nanofitas de Coroneno	131
3.2.1.4	Nanofitas de Grafeno Poroso	133
3.2.1.5	Heterojunções em Nanofitas de Grafeno	133
3.2.2	Bipólaron em Nanofitas de Grafeno	134
3.2.2.1	Estado Estacionário de Bipólaron em Nanofitas de Grafeno	135
3.2.2.2	Dinâmica Eletrônica e Efeitos de Interação Elétron-Elétron	135
3.2.2.3	Massa Efetiva de Bipólaron em Nanofitas de Grafeno	135
3.3	Dinâmica Molecular Reativa de Sistemas Nanoestruturados	136
3.3.1	Propriedades Térmicas e Mecânicas de Sistemas Nanoestruturados	137
3.3.1.1	Monocamadas de MoX_2 ($X = S, Se, Te$)	140
3.3.1.2	Membranas de <i>n</i> -Benzo-CMPs	140
3.3.1.3	Folhas de Popgrafeno	143
3.3.1.4	Nanotubos de Phagrafeno	143
3.3.1.5	Monocamadas de Carbono Amorfo	147
3.3.1.6	Redes de Bifenileno	148
3.3.2	Formação de Nanoestruturas	149
3.3.2.1	Formação Espontânea de Folhas de Grafeno Dobradas e Enroladas	150
3.3.2.2	Formação de Bi-Nanoscrolls Induzido por Nanotubos	151
3.3.3	Impacto de Altas Velocidades	152
3.4	Docagem/Acoplamento de Sistemas Biológicos	153
3.5	Teoria do Funcional de Densidade	157
3.5.1	Estabilização Energética de Complexos com Interação de VdW	157

3.5.1.1	Sensores de Gases	157
3.5.1.1.1	CO ₂ /NH ₃ em nanotubos de nitreto de boro com dopagem	158
3.5.1.1.2	O ₂ em folhas de pentagrafeno com defeitos	159
3.5.1.2	Interfaces de Janus-MoSSe/AlN	161
3.5.2	Mobilidade Eletrônica de Cristais de Birodaninas	163
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	168
4.1	Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos	168
4.1.1	Estado Estacionário	168
4.1.2	Dinâmica	177
4.1.3	Difusão	183
4.2	Portadores de Carga em Nanofitas Baseadas em Grafeno	189
4.2.1	A natureza do Bipólaron	189
4.2.2	Diferentes Terminações em GNRs	195
4.2.2.1	Nanofitas de Grafeno- <i>Chevron</i>	196
4.2.2.2	Nanofitas de Grafeno- <i>Necklace</i>	197
4.2.2.3	Nanofitas de Coroneno	200
4.2.2.4	Nanofitas de Grafeno Poroso	204
4.2.2.5	Heterojunções 7,9-GNR	206
4.3	Dinâmica Molecular Reativa de Sistema Nanoestruturados	207
4.3.1	Propriedades Termomecânicas de Estruturas	208
4.3.2	Equilíbrio/Conversão de Sistemas	221
4.3.3	Impacto de Altas Velocidades	225
4.4	Simulação de Sistemas Biológicos – COVID-19	229
4.5	Teoria do Funcional de Densidade em Heteroestruturas	230
4.5.1	Adsorção de Moléculas	231
4.5.2	Interação de VdW de Estruturas 2D	234
4.5.3	Mobilidade em Birodaninas	236
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	238
	REFERÊNCIAS	250
	APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS	290
A.1	ARTIGO I – Stationary Polaron Properties in Organic Crystalline Semiconductors	291
A.2	ARTIGO II – Polaron Properties in 2D Organic Molecular Crystals: Directional Dependence of Non-local Electron-phonon Coupling	293
A.3	ARTIGO III – Polaron Properties in Pentathienoacene Crystals	295

A.4	ARTIGO IV – Stationary and Dynamical Properties of Polarons in Anisotropic C ₆₀ -crystals	297
A.5	ARTIGO V – Modeling Polaron Diffusion in Oligoacene-like Crystals	304
A.6	ARTIGO VI – Polaron Diffusion in Pentathienoacene Crystals	306
A.7	ARTIGO VII – Stability Conditions of Armchair Graphene Nanoribbon Bipolarons	317
A.8	ARTIGO XIII – Intrinsic Properties of Bipolarons in Armchair Graphene Nanoribbons	319
A.9	ARTIGO IX – Bipolaron Dynamics in Graphene Nanoribbons	321
A.10	ARTIGO X – Charge Transport Mechanism in Chevron-Graphene Nanoribbons	330
A.11	ARTIGO XI – Bosonic Charge Carriers in Necklace-like Graphene Nanoribbons	339
A.12	ARTIGO XII – Transport of Quasiparticles in Coronene-based Graphene Nanoribbons	341
A.13	ARTIGO XIII – Polaron Transport in Porous Graphene Nanoribbons	344
A.14	ARTIGO XIV – Charge Localization and Hopping in a Topologically Engineered Graphene Nanoribbon	346
A.15	ARTIGO XV – On the Elastic Properties and Fracture Patterns of MoX ₂ (X = S, Se, Te) Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Study	356
A.16	ARTIGO XVI – Thermomechanical Insight Into the Stability of Nanoporous Graphene Membranes	368
A.17	ARTIGO XVII – Temperature Effects on the Fracture Dynamics and Elastic Properties of Popgraphene Membranes	370
A.18	ARTIGO XVIII – A Reactive Molecular Dynamics Study on the Mechanical Properties of a Recently Synthesized Amorphous Carbon Monolayer Converted into a Nanotube/Nanoscroll	372
A.19	ARTIGO XIX – On the Elastic Properties of Single-walled Phagraphene Nanotubes	375
A.20	ARTIGO XX – Self-Folding and Self-Scrolling Mechanisms of Edge-Deformed Graphene Sheets: A Molecular Dynamics Study	377
A.21	ARTIGO XXI – Dynamical Formation of Graphene and Graphene Nanoscrolls	381
A.22	ARTIGO XXII – Adsorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Transition Metal-doped Boron Nitride Nanotubes	383
A.23	ARTIGO XXIII – O ₂ Adsorption on Defective Penta-Graphene Lattices: A DFT Study	391

A.24	ARTIGO XXIV – Predicting the Energetic Stabilization of Janus-MoSSe/AlN Heterostructures: A DFT Study	393
A.25	ARTIGO XXV – Theoretical Prediction of Electron Mobility in Birhordanine Crystals and Their Sulfur Analogs	395
	APÊNDICE B – MANUSCRITOS SUBMETIDOS	397
B.1	MANUSCRITO I – On the Thermomechanical Properties and Fracture Patterns of the Novel Nonbenzenoid Carbon Allotrope (Biphenylene Network): A Reactive Molecular Dynamics Study	397
B.2	MANUSCRITO II – Dynamics and Structural Transformations of Carbon Onion-Like under High-Velocity Impacts	410
B.3	MANUSCRITO II – Evaluation of Peppermint Leaf Flavonoids as SARS-CoV-2 Spike Receptor-Binding Domain Attachment Inhibitors to the Human ACE2 Receptor: A Molecular Docking Study	429

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma realidade crescente há alguns anos e, apesar das dificuldades encontradas nas investigações de sistemas nanométricos (10^{-9} m), muitos avanços foram realizados e novas perspectivas são cada vez mais almejadas. Dessa forma, neste capítulo serão abordadas questões diretamente ligadas ao contexto histórico, possíveis aplicações, materiais de interesse e um estado da arte apresentando alguns inúmeros trabalhos presentes na literatura neste segmento.

1.1 Contexto Histórico

Esta seção é dedicada a alguns fatos importantes na construção dos métodos e investigações sobre eletrônica orgânica de uma forma geral, na busca pela compreensão dos mecanismos envolvidos no transporte de quase-partículas em sistemas orgânicos com objetivo da aplicação em novas tecnologias optoeletrônicas, além da discussão do histórico de um dos materiais mais estudados para novas aplicações em ciência e engenharia de materiais e também em novas tecnologias em escala nanométrica. Uma breve discussão sobre o histórico do método de dinâmica molecular e uso de computadores para solução numérica de problemas aplicados é também apresentada.

1.1.1 Eletrônica Orgânica

Até meados dos anos 60, acreditava-se que compostos orgânicos eram materiais isolantes, então surgiu a hipótese de que estes materiais poderiam apresentar características supercondutoras, o que despertou interesse por parte da comunidade científica nessa classe de materiais. Diversas pesquisas para encontrar sistemas orgânicos com propriedades condutoras foram iniciadas enquanto que estudos teóricos buscavam entender os mecanismos de transporte de carga nestes materiais (3, 4). Esse interesse se deu principalmente pela hipótese de materiais orgânicos poderem substituir os metais em aplicações de condução de eletricidade e, também, pelo fato desses materiais serem compostos por elementos abundantes da natureza, sendo este fator impactante no custo de produção final de diversos dispositivos possuindo, ainda, menor impacto ambiental.

No início da década de 60, Fred Wud da Universidade de Nova Iorque, Estados Unidos (EUA), sintetizou o tetratiofulvaleno (TFF) (5), um composto orgânico doador de elétrons, que foi o primeiro material orgânico com propriedades condutoras. Ainda assim, essas amostras possuíam qualidade muito ruim. A obtenção de amostras de

boa qualidade só foi possível com a utilização dos catalisadores de Ziegler-Natta, que foram desenvolvidos na década de 50 por Karl Ziegler e Giulio Natta, ganhadores do Prêmio Nobel de Química em 1963 (6). Esses catalisadores são compostos de metais de transição que aceleram reações de polimerização agregando as moléculas convenientemente a cadeia polimérica. Em 1964, William Little, da Universidade de Stanford (EUA), afirmou (sem nenhuma comprovação) que alguns compostos orgânicos podiam chegar a ser supercondutores e apresentar uma temperatura crítica relativamente baixa, desde que apresentem uma determinada distribuição espacial dos elétrons- π (7).

Em 1973 foi obtido, de forma independente por vários grupos de pesquisadores, uma combinação de tetratiofulvaleno com tetracianoquinodemetano¹ (TCNQ), que ficou conhecido como TTF-TCNQ (ver Figura 1). As moléculas de TTF e TCNQ dispostas paralela e alternadamente formam um cristal bidimensional, onde o transporte possui natureza unidimensional, uma vez que transferência de elétrons do TTF (molécula doadora) para o TCNQ (molécula aceitadora) é maior nas colunas do cristal. Os materiais que possuem propriedades de transporte semelhantes ao cristal de TTF-TCNQ ficaram conhecidos como Cristais Condutores por Transferência de Carga (7).

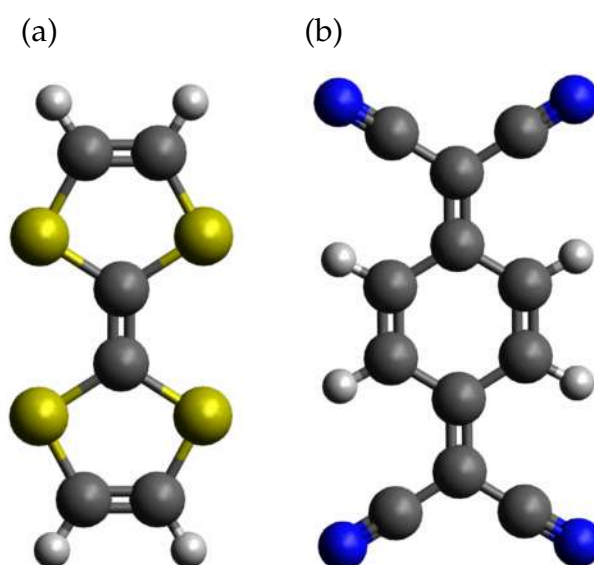


Figura 1 – Moléculas de (a) TTF e de (b) TCNQ.

Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos, os amarelos são enxofres, os azuis representam nitrogênios e os brancos são os hidrogênios.

Em 1971 o grupo do professor Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba (Japão), a partir de um gás de acetileno (C_2H_2), sintetizou o poliacetileno (C_2H_2)_n (ver Figura 2) (8, 9). Em 1974, em um experimento realizado por um estudante de doutorado que buscava a síntese do poliacetileno, foi adicionado acidentalmente mil vezes mais dopante do que o desejado, resultando em um filme de aparência metálica,

¹ Composto orgânico aceitador de elétrons.

brilhante, e com maleabilidade de um plástico fino. Esse material ficou conhecido como *trans*-poliacetileno mas, apesar da aparência metálica, verificaram que este material não era condutor (8, 9, 10, 11).

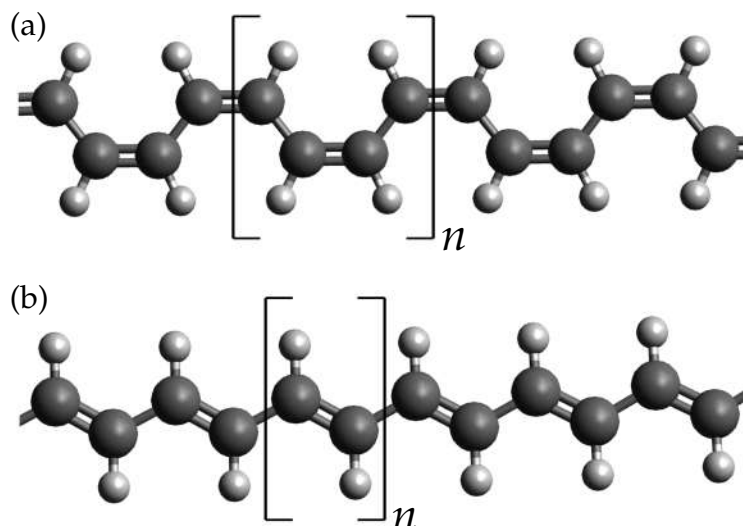


Figura 2 – Polímeros (a) *cis*-poliacetileno e (b) *trans*-poliacetileno. Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos e os brancos são os hidrogênios.

Já em 1977, Shirakawa iniciou um trabalho de colaboração com os professores Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid, ambos da Universidade da Pensilvânia (naquele ano) nos EUA. Essa colaboração tinha como objetivo encontrar filmes de poliacetilenos com maior condutividade (12). Ainda em 1977, obtiveram filmes de *trans*-poliacetileno com condutividade bastante elevada, usando dopagem com bromo (13) e iodo (14), podendo chegar a níveis de condutividade tão altos como o cobre para amostras bem orientadas do filme resultante (15). Os trabalhos dessa colaboração geraram uma nova classe de semicondutores orgânicos chamados polímeros conjugados (16, 17).

A partir da década de 70 o interesse em materiais orgânicos condutores teve um aumento significativo. Com a descoberta das propriedades eletroluminescentes dos filmes de poli-p-fenileno (PPV) $(C_6H_8)_n$ (18), os polímeros conjugados e compostos orgânicos de forma em geral se mostraram materiais altamente promissores para aplicações tecnológicas, como os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês *Organic Light-Emitting Diodes*) (19, 20), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic*) (21, 22) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs, do inglês *Organic Field-Effect Transistors*) (23, 24). Além disso, as propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas desses materiais, juntamente com as vantagens de processamento, versabilidade da síntese, baixo custo de produção e baixo impacto ambiental os tornam materiais atraentes principalmente na indústria eletrônica no que se refere a tecnologia utilizada na confecção de telas (25).

Devido aos relevantes avanços dos professores Hideki Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarmid no campo de pesquisa sobre polímeros condutores, estes professores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 (26).

1.1.2 Grafeno

Atualmente, o grafeno (Figura 3) se apresenta como material precípua em investigação científica de uma forma geral (27). Sua estrutura bidimensional com espessura de apenas um átomo, dispostos em uma rede hexagonal e com interessantes aplicações tecnológicas, chama atenção para diversos estudos que foram e são publicados constantemente.

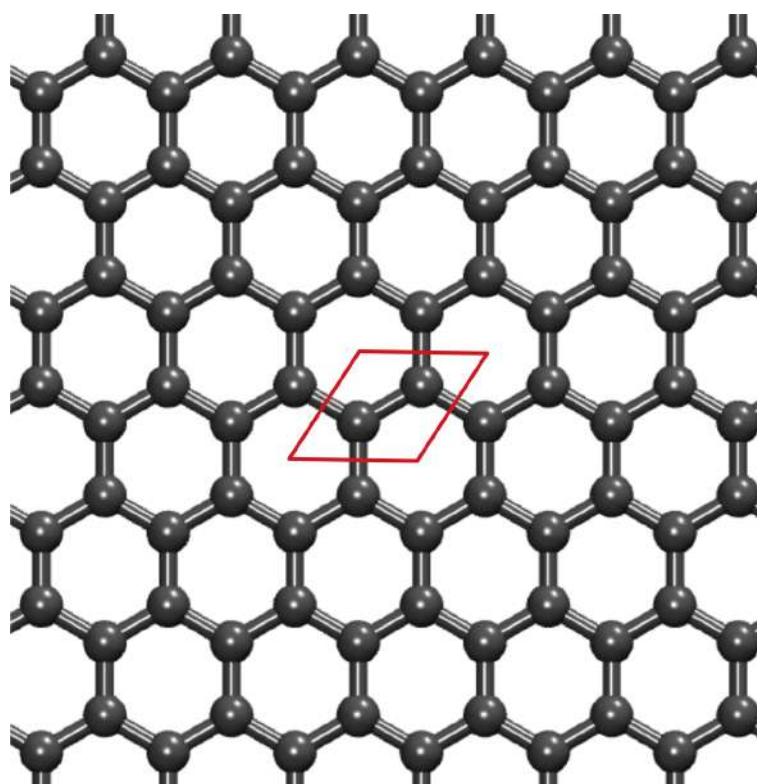


Figura 3 – Estrutura atômica do grafeno.

Cada esfera representa um átomo de carbono. O losango destacado em vermelho apresenta a célula unitária.

Historicamente, há mais de 160 anos, o químico Benjamin Brodie observou uma estrutura lamelar que na época chamou de “ácido carbônico”, essa estrutura era na verdade um conjunto de pequenos óxidos de grafeno. Esse feito, é o registro mais antigo que se conhece em relação ao atualmente bastante conhecido grafeno (28). Alguns anos depois, em 1916 e de forma mais aprofundada em 1918, respectivamente, os grupos de Peter Debije (29) e Kohlschütter (30) estudaram o grafite a partir da difração de raios-x (31), sendo que a estrutura do grafite foi obtida por difração monocristalina em 1924 (32). A partir disso, a parte teórica que primeiro foi explorada em relação ao grafeno foi publicadas por Wallace (33) em 1947, com objetivo de compreender mais propriedades

do grafite. Um ano depois, a partir de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*), amostras finas de grafite (algumas camadas de grafeno) foram apresentadas por Ruess (34). Em 1962, Hanns-Peter Boehm utilizou pela primeira vez o termo mais usado até hoje, uma vez que grafeno é uma junção de grafite com o sufixo “eno”, usado para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (35). Além disso, Boehm apresenta amostras de três camadas de grafeno, a melhor resolução obtida na década de 60. No início dos anos 70, Oshima e seu grupo descreveram, pela primeira vez, folhas únicas de grafeno, que eram crescidos epitaxialmente em cima de um substrato, ou seja, uma rede hexagonal de carbonos é formada em contato com outros materiais, o que altera significativamente a estrutura quando comparado ao grafeno puro (36). Também em estudos teóricos, a equação de Dirac foi obtida de forma independente por Semenoff (37) e DiVincenzo (38) em 1984. Semenoff apresenta ainda a ocorrência de um campo magnético de um nível eletrônico de Landau no ponto de Dirac, sendo este nível responsável pelo efeito Hall quântico no sistema. A partir de 1987 o termo grafeno se tornou mais comum, aparecendo em diversos outros trabalhos de investigação relacionados (39). No início da década de 90 a abordagem na corrida para isolar folhas de grafeno começou a tomar um rumo interessante, a partir da técnica de esfoliação mecânica (40) e foram obtidas, inicialmente, amostras de espessura em torno de 10 nm (27). Antes da solução mais importante até aqui no quesito de isolamento de folhas de grafeno, duas patentes foram solicitadas nos EUA, em 2002. Uma sobre um método para produzir multicamadas de grafeno com espessura aproximada de 250 nm, a partir da remoção repetida de camadas de um floco de grafite preso a um substrato (41), e outra metodologia a partir de esfoliação seguida de atrito (42).

De fato, o grafeno foi devidamente isolado em 2004 por Geim e Novoselov (43). Utilizando uma espécie de fita adesiva, foram retiradas camadas de grafeno do grafite. Esse processo recebe o nome de clivagem micromecânica. Estes flocos de grafeno foram depositados em uma camada fina de sílica, que isolou eletricamente o grafeno, interagindo muito fracamente, e assim isolando as camadas de grafeno. Esse estudou consagrou-se com o Prêmio Nobel de Física aos autores, no ano de 2010 (44).

1.1.3 Dinâmica Molecular

Após apresentar, em um contexto geral, os passos históricos descritos tanto pela eletrônica orgânica quanto por um dos materiais de maior interesse científico das últimas décadas (grafeno), que são temáticas fundamentais dos estudos apresentados neste trabalho, é importante mencionar a trajetória de uma metodologia fundamental para entendimento de sistemas nanoestruturados em geral. A dinâmica molecular visa compreender como é a evolução no tempo de um conjunto de muitas partículas

(átomos/moléculas), sendo este interesse recorrente desde o século XVII com Newton, que descreveu as equações de movimento que carregam seu nome, muito antes do advento da computação e a utilização de máquinas para realização de cálculos. Nessa perspectiva, muitos métodos numéricos utilizados até hoje de forma computacional foram concebidos antes mesmo da existência de computadores, um caso específico é o Algoritmo de Integração Verlet (45), extremamente utilizado até hoje, já era usado em 1791. Com o surgimento dos primeiros computadores e o avanço constante dessa área, a solução numérica utilizando computadores se tornou uma realidade de forma rápida, constituindo em uma força ainda maior para estes método. Dessa forma, a dinâmica molecular foi introduzida por Alder e Wainwright nos anos de 1957 e 1969, ao realizarem o estudo do comportamento da interação de esferas rígidas, que apresentaram diversos mecanismos envolvidos no comportamento de líquidos não muito complexos (46, 47). Em 1964, Rahman realizou a primeira simulação utilizando um potencial mais realista para argônio líquido (48). Novamente, Rahman em colaboração com Stillinger, realizaram uma simulação de dinâmica molecular sobre água em estado líquido em 1974 (49). Em 1977, foi dada a primeira simulação de um sistema biológico (proteínas), ao estudar um inibidor de tripsina pancreática bovina (BPTI, do inglês *bovine pancreatic trypsin inhibitor*) (50). A partir de então, os métodos de dinâmica molecular vem se expandindo continuamente e sendo aplicados nos mais diversos campos da ciência, desde Física, Química, Matemática, Ciência de Materiais, Computação e muitos outros.

1.2 Aplicações

A utilização de nanotecnologia e nanomateriais engloba praticamente todas as áreas do cotidiano e da indústria. Nesta seção serão apresentadas algumas das inúmeras possibilidades que podem ser desenvolvidas a partir do entendimento do comportamento de sistemas em escala atômica e molecular. Abordando as temáticas de Eletrônica Orgânica, que engloba também uma das possibilidades de energia verde com uso de OPVs, até o uso em sistemas biológico com grandes aplicações na medicina e grande importância no desenvolvimento de uma sociedade ambientalmente renovável.

1.2.1 Eletrônica Orgânica

A eletrônica orgânica faz uso de pequenas moléculas, polímeros, nanofitas ou nanotubos no lugar de cristais de silício e gálio (inorgânicos), comumente utilizados em aplicações optoeletrônicas há mais de 50 anos (51). Dispositivos eletrônicos baseados em sistemas orgânicos possuem diversas vantagens em relação a eletrônica inorgânica, que são: baixo custo de produção; propriedades mecânicas interessantes, tais como a flexibilidade e o pequeno tamanho dos dispositivos criados (sem perda de eficiência); baixo consumo de energia (alguns volts e uma corrente de alguns μA são

suficientes para exibição de pixels em uma tela); baixo impacto ambiental e facilidade de reciclagem. Porém, a eletrônica orgânica também apresenta certas desvantagens, como: baixa durabilidade (principalmente em aplicações que não são encapsuladas); e desempenho inferior aos dispositivos inorgânicos (atualmente) (52).

Vale ressaltar aqui que pesquisas estão sendo realizadas no intuito de melhorar o desempenho e durabilidade de dispositivos orgânicos com o objetivo de torná-los acessíveis e amplamente difundidos na sociedade em geral (53, 54, 55).

Até então, os principais avanços da eletrônica orgânica foram feitos no campo da exibição (telas), no caso os OLEDs, de modo que diferentes materiais são utilizados para obter as três cores primárias (vermelho, azul e verde), onde cada pixel é controlado por um OFET, para que seja introduzido efeitos de memória (56). Portanto, para otimizar o desempenho destes dispositivos (OLEDs e OFETs, por exemplo), é necessário um conhecimento profundo de propriedades físicas e químicas destes materiais. A seguir serão os princípios de funcionamento de dispositivos optoeletrônicos atualmente estudados pela comunidade científica, os OLEDs e OPVs.

A eletroluminescência (geração de luz por excitação elétrica) é um fenômeno observado em diversos semicondutores (57, 58, 59). Em semicondutores orgânicos este processo foi relatado pela primeira vez na década de 60, em cristais de antraceno (19, 60), porém com baixa eficiência. Em 1987, Tang e Van Slyke produziram o primeiro OLED realmente eficiente e a partir disso foram realizados diversos avanços na eficiência luminosa destes dispositivos (61).

OLEDs são promissores no desenvolvimento da tecnologia utilizada em telas (ver Figura 4 (62)) devido as propriedades intrínsecas destes dispositivos, tais como grande ângulo de visão, resposta rápida, baixo consumo de energia, baixo impacto ambiental, alto contraste, não emissão de radiação ultravioleta (UV), grande gama de cores, transparência e baixo custo de produção (63).



Figura 4 – Telas de Smartphones reais fabricados com OLEDs.

O funcionamento de um OLED é representado esquematicamente na Figura

5. Nessa representação, a presença de corrente elétrica é devida à adição de elétrons e buracos no ânodo e cátodo, respectivamente, de modo que ocorre o transporte das quase-partículas nos materiais aceitador e doador, ambos orgânicos, essas quase-partículas interagem entre si formando um par elétron-buraco (éxciton), que podem se recombinar e, quando isso ocorre, emite um fóton (partícula de luz), gerando luminosidade a partir de corrente elétrica (64).

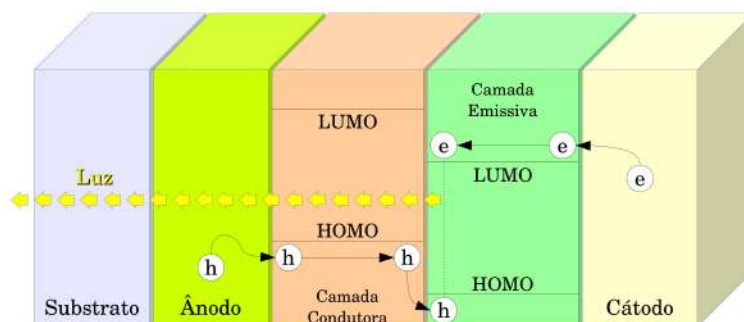


Figura 5 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OLED.

1.2.2 Energia Limpa

O uso de fontes de energia derivada de combustíveis fósseis causa diversos problemas ambientais e é de natureza limitada devido a diminuição considerável de suas reservas a cada ano. A partir disso, o uso de energias renováveis é uma medida indispensável para a autossustentabilidade da sociedade atual. A energia solar é uma solução promissora para este problema. Através do uso de células fotovoltaicas (ver Figura 6 (65)), que geram energia elétrica através da incidência solar, é possível gerar energia elétrica de forma limpa e renovável suprindo toda a demanda global por essa forma de energia. A fabricação dessas células fotovoltaicas obteve bastante avanço nos últimos anos, porém o custo elevado destes dispositivos – fabricados a base de silício – torna o acesso a esta tecnologia pouco popular para uso doméstico (66).

Uma solução economicamente viável é o uso de OPVs que, assim como os OLEDs, possui um baixo custo de produção, são leves, finos (com espessura até 2000 vezes menor que um dispositivo a base de silício (67)) e causam baixo impacto ambiental (68). É importante mencionar que apesar dos recentes avanços nessa linha, os dispositivos confeccionados tendo como base materiais inorgânicos, como o silício, possuem uma eficiência consideravelmente superior. O que justifica a importância de se realizar estudos envolvidos na compreensão dos processos realizados em dispositivos baseados em materiais orgânicos.

A estrutura de um OPV é muito semelhante a de um OLED e está esquematicamente representada na Figura 7. Nessa representação, materiais orgânicos são



Figura 6 – Célula fotovoltaica orgânica (OPV) real.

utilizados entre eletrodos, de modo que a luz pode ser absorvida pelo material em forma de fótons, essas partículas de luz podem excitar um elétron que ganhará a energia do fóton (ficando excitado) e passará do maior orbital molecular ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o menor orbital molecular desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), a partir disso é formado um éxciton que se move no material a partir de difusão de temperatura até que encontre a interface e dissocia. Após o éxciton ter ser dissociado, o elétron se move para a camada aceitadora e desta para o cátodo, enquanto que o buraco se move para o ânodo, formando corrente elétrica a partir da absorção de luz solar (69).

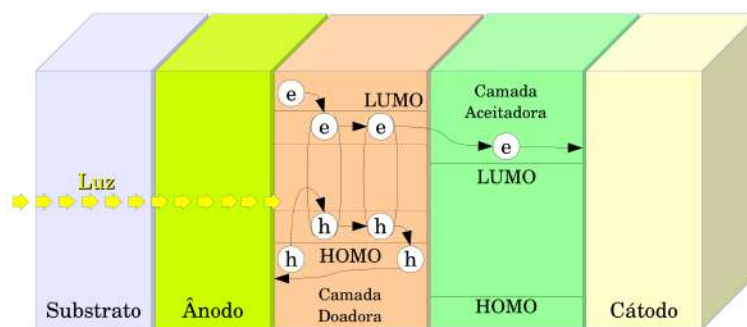


Figura 7 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OPV.

1.2.3 Biomedicina

A ideia de criação de dispositivos e materiais em escala nanométrica acarreta uma gama muito grande de possibilidades. Na medicina, cujo inúmeros fenômenos já ocorrem em escalas moleculares, diversas podem ser as aplicações nanotecnológicas para melhoria da qualidade de vida das pessoas de uma forma geral. O uso de nanopartículas para diagnóstico precoce e mais preciso de doenças, desenvolvimento

de receptores artificiais, sequenciamento de DNA, envio de drogas diretamente ao foco de doenças, terapia genética e engenharia de tecidos são almejos importantes da biomedicina no quesito nanotecnológico (70).

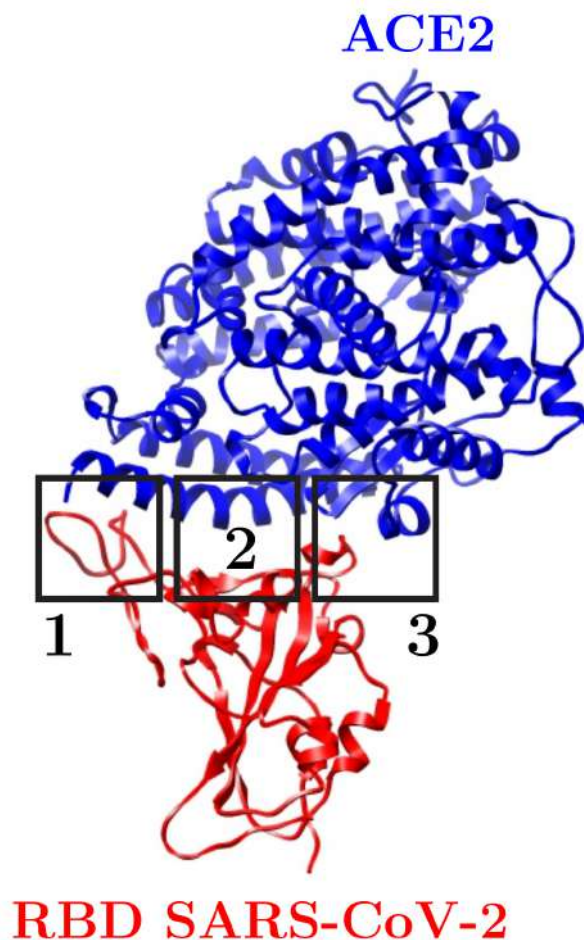


Figura 8 – Representação esquemática das principais proteínas envolvidas na interação RBD/ACE2.

Recentemente, no último dia do ano de 2019, uma doença infecciosa denominada COVID-19 causada pelo coronavírus SARS-CoV-2 (71, 72, 73, 74, 75), causou um estado pandêmico em todo mundo partir de março de 2020. Ao final do primeiro semestre de 2021 (três semestres após o primeiro caso confirmado), 185 milhões de pessoas haviam sido contaminadas, causando aproximadamente 4 milhões de mortes (76). Desde o início da pandemia, inúmeros foram os esforços da comunidade científica em possíveis tratamentos. Ainda no primeiro ano de pandemia diversas vacinas foram desenvolvidas (77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85) e a vacinação começou logo em seguida na maioria dos países do mundo, ainda assim, não há um consenso no tratamento mais eficaz para a doença. No âmbito de dinâmica molecular, a partir da análise de docking molecular é possível propor novas drogas que venham a inibir a interação entre o Sars-CoV-2, que possui forma esférica (forma de coroa), com sua proteína de superfície (Spike) que é diretamente ligada ao processo de infecção (86, 87, 88), e o receptor

desse vírus em células humanas, a enzima conversora de angiotensina 2 (ACE2, do inglês *angiotensin-converting enzyme 2*) (89, 90, 91). Por outro lado, a proteína Spike do Sars-CoV-2 possui duas subdivisões denominadas S1 e S2, sendo S1 o domínio de ligação ao receptor (RDB, do inglês *receptor-binding domain*) (92, 93, 94, 95). O RDB desempenha o principal mecanismo de ligação entre a proteína Spike e o receptor ACE2 (96). Após a fixação entre RDB e ACE2, o vírus adentra na célula e inicia o processo de replicação (92). A configuração energética mais favorável de um inibidor entre RDB e ACE2 pode abrir caminho para novas abordagens terapêuticas para o tratamento da COVID-19. A figura 8 apresenta o receptor ACE2 e a parte da proteína Spike do SARS-CoV-2 RDB, além de suas três principais regiões de interação. As proteínas encontram-se no *Protein Data Bank*, ID 6M0J (97).

1.2.4 Meio Ambiente

O uso de materiais orgânicos para confecção de dispositivos optoeletrônicos como OLEDs e OPVs já se mostra um avanço na preservação do meio ambiente, no caso dos OPVs ainda causa um impacto ainda mais positivo caso o uso seja consideravelmente acessível a população como um todo. Além disso, o uso de nanotecnologia para questões ambientais pode ir muito além dessas perspectivas. Diversas pesquisas apresentadas na literatura viabilizam o uso de novas tecnologias ou novos materiais para substituir metodologias utilizadas que causa grande impacto ambiental. O uso de nanoclusters de prata, por exemplo, pode substituir subprodutos que são gerados a partir na fabricação de óxido de propileno (usado para produzir plásticos, tintas, detergentes e outros) (98), nanopartículas de óxido de tungstênio de cobre fotocatalítico é capaz de quebrar o óleo em compostos biodegradáveis. Esse mecanismo ocorre a partir de uma reação desencadeada por luz solar, ou seja, pode ser utilizado para limpar derramamento de óleo nos oceanos, uma triste e recorrente realidade (99). Ainda sobre limpeza de águas, estudos apontam que o uso de nanopartículas de ferro se espalham pelo corpo d'água subterrâneo e decompõem compostos orgânicos que estão poluindo o local (100). Na geração de energia limpa, além dos já bastante mencionados OPVs, o uso de nanotubos de carbono na confecção de hélices usadas para geração de energia eólica as tornam mais leves e resistentes, ou seja, a energia gerada se torna maior (101, 102, 103). No mesmo segmento sobre ar, mas não sobre geração de energia, compostos de óxido de manganês poroso com nanopartículas de ouro incorporadas em um catalisador decompõem compostos orgânicos voláteis no ar, estudos utilizando óxido de grafeno também foram realizados (104, 105). Por outro lado, o uso de camadas de grafeno em um tanque de combustível causa um aumento na energia de ligação do hidrogênio, resultado em uma quantidade maior de armazenamento desse elemento, além de tornar o tanque mais leve. Isso pode ser grandemente eficaz no desenvolvimento de carros movidos a hidrogênio (106). Novamente entre

as folhas de grafeno, utilizando um processo de dessalinização por osmose reversa a partir de peneiras de grafeno poroso pode ser amplamente utilizado para conversão de água do mar em água potável, além dos dejetos poderem ser utilizados na irrigação de plantios (107, 108). Vale ressaltar que o entendimento de diversos mecanismos se tornam possível inicialmente de forma teórica, para então serem colocadas em práticas as investigações experimentais.

1.3 Materiais de Interesse

No âmbito da eletrônica orgânica, a classificação de materiais não é uma tarefa simples. Diversos critérios podem ser utilizados, sendo que muitos se sobrepõem (109). Nesta seção serão brevemente apontados os grupos de materiais comumente utilizados no desenvolvimento de aplicações optoeletrônicas baseadas em sistemas orgânicos (cristais moleculares e nanofitas de grafeno). Por outro lado, os alótropos de carbono e outros materiais bidimensionais são constantemente alvos de investigação de propriedades estruturais, mecânicas e térmicas para diversos tipos de novas aplicações tecnológicas e industriais.

1.3.1 Cristais Moleculares

Cristais Moleculares são sólidos formados por moléculas bem definidas ligadas por interações de Van der Waals (110). Essas interações são tipicamente mais fracas que as ligações covalentes que acontecem entre os átomos que formam as moléculas (111).

Entre os diversos cristais moleculares existentes, os cristais de oligoacenos atraem bastante interesse da comunidade científica, e são formados por pequenas moléculas constituídas de anéis benzênicos (C_6H_6) ligados covalentemente. Os oligoacenos mais conhecidos são: naftaleno ($C_{10}H_8$), antraceno ($C_{14}H_{10}$), tetraceno ($C_{18}H_{12}$) e Pentaceno ($C_{22}H_{14}$) (Figuras 9(a), 9(b), 9(c) e 9(d), respectivamente). A síntese de oligoacenos com mais de seis anéis (hexaceno ($C_{26}H_{16}$), heptaceno ($C_{30}H_{18}$), ...) ainda é muito complicada, porém avanços significativos estão sendo realizados nesse sentido (112).

Os oligoacenos são os materiais mais estudados, em relação ao transporte de carga em cristais moleculares, devido a sua performance satisfatória no âmbito da eletrônica orgânica e desempenho razoável como material semiconductor (113). Em especial, os cristais a base de pentaceno são os mais encontrados na literatura, principalmente no que tange as propriedades de transporte de carga (109, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121).

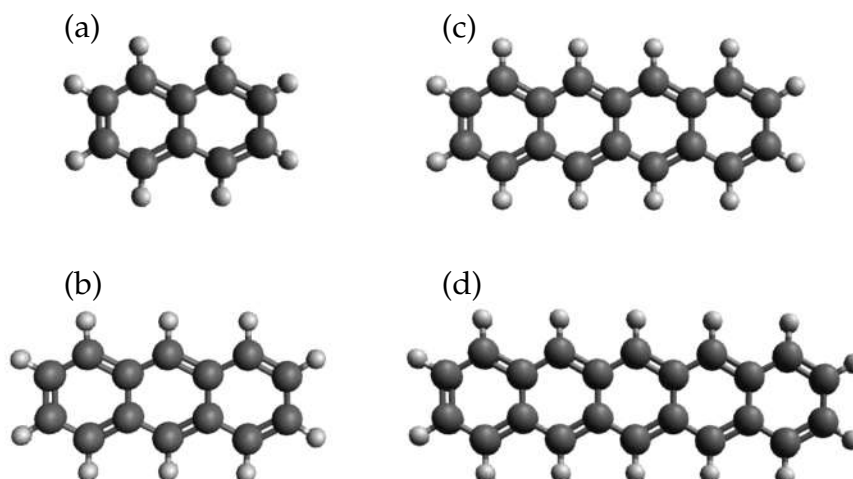


Figura 9 – Representação de alguns oligoacenos: (a) Naftaleno, (b) Antraceno, (c) Tetraceno e (d) Pentaceno.

Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos e os brancos são os hidrogênios.

1.3.2 Polímeros Condutores

Os Polímeros se mostraram de grande importância no âmbito da eletrônica orgânica após a descoberta dos polímeros condutores que levaram seus descobridores a ganhar o prêmio Nobel de Química em 2000. Esses materiais são macromoléculas formadas a partir de moléculas menores (monômeros), assim como observado na Figura 2 onde o monômero é o acetileno, ligado covalentemente com outros acetilenos formando uma cadeia de poliacetileno. O Poliacetileno é um dos mais simples polímeros conjugados (entende-se por conjugação a alternância entre ligações duplas e simples (122, 123)) e é composto por uma longa cadeia de átomos de carbono que também faz ligação com um átomo de hidrogênio (124).

Polímeros são materiais altamente promissores para o desenvolvimento de uma nova tecnologia para produção de energia elétrica de forma limpa e sustentável. Diversos trabalhos com esse intuito vêm sendo desenvolvidos utilizando polímeros como camadas ativas em dispositivos optoeletrônicos (25, 125, 126, 127, 128, 129).

Outro polímero que vem sendo amplamente estudado é o politiofeno $(C_4H_2S)_n$ formado a partir da ligação de diversos anéis de tiofeno (C_4H_4S) . O politiofeno possui um grande potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de baixo custo, flexíveis e até descartáveis, bem como na fabricação de biossensores e enzimas artificiais (130, 131). Diversas investigações no campo da eletrônica orgânica estão sendo realizadas utilizando, com sucesso, o politiofeno (23, 132). Buscando estender o uso de orgânicos que possuem enxofre, o pentatienoaceno (PTA) possui estrutura familiar ao pentaceno, se organizando em forma de cristal molecular ligado via Van der Waals, onde cada molécula é composta pela união de cinco anéis de tiofenos. Os

cristais de PTA também são bastante estudados no âmbito de eletrônica orgânica.

1.3.3 Alótropos de Carbono

Além do grafeno (brevemente apresentado no item 1.1.2), existem diversos alótropos de carbonos muito conhecidos que são eventualmente alvos de pesquisas importantes para conhecimento de propriedades relevantes para uso em aplicações tecnológicas.

Entre os alótropos de carbono que serão abordados para uma investigação mais sistemática ao longo deste trabalho, as nanofitas de grafeno possuem um lugar de destaque, como o próprio nome sugere, consiste na realização de cortes em folhas de grafeno, formando uma fita, estrutura quase-1D, visto que o comprimento é substancialmente maior que a sua largura. É importante notar que o grafeno possui *bandgap* nulo (133, 134), ou seja, uma estrutura com características metálicas. Visto que diversos dispositivos necessitam de compostos semicondutores para seu funcionamento, o grafeno mesmo com diversas propriedades interessantes não se mostra utilizável nestes casos. Por outro lado, as nanofitas de grafeno (larguras menores que 50 nm) apresentam *bandgaps* não nulos (135, 136), tornando-se assim possível a utilização de cortes de grafeno em aplicações tecnológicas de interesse relevante. Não obstante, as nanofitas de grafeno possuem também alterações significativas em relação ao tipo de borda que possuem. Na figura 10, estão destacados os dois cortes mais comuns em nanofitas de grafeno (137, 135), em azul a nanofita com borda *armchair* e em vermelho um exemplo de nanofita com borda *zigzag*. Já a largura da nanofita (número de átomos) também desempenha papel fundamental nas propriedades eletrônicas do material, e são divididos em três famílias, $n = 3p$, $n = 3p + 1$, e $n = 3p + 2$, onde p é um inteiro e n é o número de átomos de carbono ao longo da largura da nanofita. Para as famílias $n = 3p$ e $n = 3p + 1$, as nanofitas apresentam *bandgap* semicondutor (138).

Além das folhas e nanofitas de grafeno, outros alótropos de carbono bastante comuns são o diamante e o grafite, em relação a estruturas tridimensionais. Com ênfase nos alótropos bidimensionais, após um vasto estudo do grafeno, outros rearranjos de carbono foram amplamente discutidos na literatura, aos quais podemos citar, pentagrafeno (139), popgrafeno (140), phagrafeno (141), grafeno poroso (142), grafeno amorfo (143) e grafano (144), que serão melhor discutidos ao longo deste trabalho, além de inúmeros outros alótropos bidimensionais (145, 146, 147, 148). Também amplamente difundidos na literatura, estão os nanotubos de carbono (149, 150, 151, 152) (e outros alótropos bidimensionais (153, 154)), nanoscrolls (155, 156), fulerenos (157), nanoonions (158), nanocoils (159) e muitos outros.

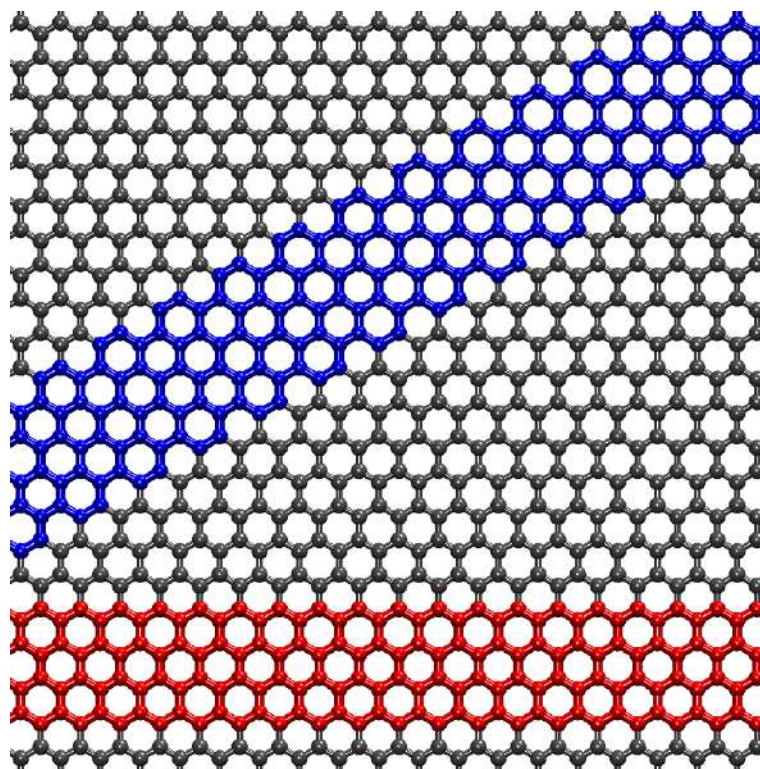


Figura 10 – Nanofitas de grafeno com bordas *armchair* (destacado em azul) e *zigzag* (destacado em vermelho).

Cada esfera representa um átomo de carbono.

1.3.4 Materiais Bidimensionais

Em diversas ramificações da ciência, desde Física, Química, Ciência e Engenharia de Materiais e nanotecnologia em geral, o uso de materiais bidimensionais apresentam uma gama de propriedades interessantes que tornam seu uso viável para aplicação em numerosas tecnologias. O grafeno e seus alótropos bidimensionais são amplamente estudados e constantemente apresentados na literatura, sendo descritos com mais detalhes na seção anterior. A partir do próprio grafeno, a investigação de outros materiais 2D com importantes propriedades vem emergindo cada vez mais. Estima-se que existam centenas de materiais bidimensionais estáveis (160). Os sistemas mais conhecidos são grafeno e seus alótropos, borofeno (161, 162), germaneno (163, 164), siliceno (165, 166), estaneno (167, 168), folhas de nitreto de boro (169, 170), MXenos (171, 172, 173) e dichalcogenetos de metal de transição (TMDs, do inglês *Transition metal dichalcogenide*). Em especial, os TMDs recebem bastante atenção da comunidade científica. Sendo compostos finos da forma MX_2 , onde M é um metal de transição (tipicamente Mo, W, Nb, Re, Ni ou V) e X é um calcogeneto (como S, Se e Te), produzem inúmeras combinações possíveis (174, 175) de compostos semicondutores (176, 177). Cada camada de TMD tem uma espessura aproximada de 6 a 7 Å e é composta hexagonalmente por átomos de metal de transição dispostos entre duas camadas de átomos de calcogenetos. Os TMDs são parecidos com grafeno, portanto podem ser

sintetizados através da aplicação dos mesmos métodos químicos (178, 179)). Os campos da biomedicina (180, 181), optoeletrônica (182, 183), e conversão e armazenamento de energia (184, 185) são os mais apresentados na literatura para aplicações de TMDs. Particularmente, as camadas MoS_2 e MoTe_2 são semicondutores de bandgap diretos com valores de 1,9 eV (186) e 1,0 eV (187), respectivamente, surgiram como candidatos promissores na substituição do grafeno sem bandgap nulo para desenvolver novas aplicações nas quais os materiais semicondutores são desejados (188). MoSe_2 , por sua vez, é um semicondutor de bandgap indireto (com um bandgap cerca de 1,58 eV (189)) que também tem sido amplamente empregado no desenvolvimento de novas aplicações em eletrônica (190, 191).

1.4 Estado da Arte

Como já mencionado, o transporte de carga em materiais orgânicos possui grande importância no âmbito da eletrônica orgânica. Por outro lado, em relação a nanotecnologia de uma forma geral, diversos estudos que versam de nanoestruturados e sistemas biológicos são necessários para concepção cada vez mais precisa de novas aplicações importantes. A partir disso, serão apresentados alguns dos vários estudos realizados recentemente nestes campos de pesquisa.

Mozafari e Stafström estudaram a estabilidade e a dinâmica de pólarons em cristais moleculares orgânicos bidimensionais, utilizando um modelo de Holstein-Peierls que considera as interações intra e intermoleculares (192, 193). Para aplicação do modelo utilizaram cristais de pentaceno e rubreno. Para simulações da dinâmica foram considerados a influência de campo elétrico externo e desordem. Em seu modelo, os autores levam em consideração os acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, bem como os modos vibracionais em ambos os graus de liberdade. Alguns dos parâmetros utilizados possuem base experimental, enquanto que os outros são obtidos com cálculos próprios. Seus resultados apontam para parâmetros que descrevem a estabilidade e a dinâmica de acordo com dados experimentais, comparam as abordagens de Holstein-Peierls com a abordagem pura de Holstein, mostrando que no primeiro caso o pólaron se encontra sempre estável, de acordo com o espaço de parâmetros utilizado pelos autores. Em relação a dinâmica, os autores afirmam que o espaço de parâmetros do Hamiltoniano modelo para o qual o pólaron se mantém estável é consideravelmente pequeno. Nos estudos que envolvem desordem, eles relataram que em sistemas altamente desordenados, o pólaron se dissocia ou é capturado pela impureza.

Coropceanu *et al.* realizaram estudos teóricos acerca dos modelos de transporte de carga em semicondutores orgânicos a partir de revisão bibliográfica e investiga-

ção numérica frente a diversos materiais, como cristais (oligoacenos, oligotiofenos, trifenilamina, hexabenzocoroneno, ftalocianina, TTF e fulerenos) e polímeros (PPV, poliparapenileno, politiofeno, polifluoreno) (109). Os autores relataram que nestes materiais, a mobilidade se encontra no intervalo de 0.1 a 20 cm^2/Vs . Para camadas de pentaceno, foram relatadas mobilidade de até 2 cm^2/Vs , em direções específicas do cristal. Em materiais derivados de TTF foram relatadas mobilidades da ordem de 10^{-5} até 1 cm^2/Vs . Em seu modelo, para cristais de naftalenos, foi mostrado que a mobilidade é inversamente proporcional a temperatura do sistema, sendo maior para buracos do que para elétrons nestes sistemas. Também, em seus estudos foram discutidos os parâmetros envolvidos no mecanismo de transporte em semicondutores orgânicos. Os resultados apontam que a integral de transferência intermolecular varia de acordo com a configuração geométrica das moléculas. No caso do etileno, a integral de transferência é inversamente proporcional a rotação de uma molécula em relação a outra em torno de seu eixo mais longo, decaindo de aproximadamente 110 meV, no caso dos dímeros paralelos, para 0 meV no caso perpendicular (este resultado se mostra importante para justificar a utilização de uma rede quadrada no tratamento de cristais moleculares). Para o tetraceno, a integral de transferência foi calculada variando-se a distância intermolecular entre dois dímeros co-faciais, onde o termo de *hopping* também decai de acordo com o aumento da distância entre os dímeros, variando de 600 meV para buracos e 450 meV para elétrons a distâncias de 3.3 Å, até 0 meV em, aproximadamente, 5.4 Å. Por fim, os autores concluem que os modelos de transporte de carga em semicondutores orgânicos que possuem melhor descrição de sistemas reais são aqueles que levam em consideração as interações elétron-fônon local (intramolecular) e não-local (intermolecular).

Troisi e seu grupo estudaram as teorias desenvolvidas para descrever o transporte de carga em cristais moleculares, em especial de pentaceno e rubreno (194). Foram investigados efeitos de temperatura e desordem na mobilidade do portador de carga. Seus resultados mostram que para cristais de rubreno a mobilidade do portador diminui com o aumento da temperatura, decaindo de 110 cm^2/Vs a 200 K para 30 cm^2/Vs a 350 K. Eles também compararam os resultados da mobilidade na presença de acoplamento elétron-fônon nos modelos tipo banda e também transporte via pólaron.

Podzorov e colegas estudaram experimentalmente o transporte de carga em superfícies de rubreno em diversas faixas de temperatura (195). Em seus resultados, eles relatam a mobilidade em cristais de rubreno em duas direções diferentes de acordo com a variação da temperatura, onde a maior mobilidade relatada é de, aproximadamente, 30 cm^2/Vs a uma temperatura de 180 K, sendo que a mobilidade diminui proporcionalmente a temperatura no regime de 140 a 180 K, e decai com o aumento da temperatura no intervalo de 200 a 300 K. Na direção de menor mobilidade o comportamento é análogo, porém com mobilidades em torno de 15 cm^2/Vs menores

que na direção principal, mencionada anteriormente.

Ishii *et al.* investigaram o transporte de carga em cristais de pentaceno usando difusão de onda plana dependente do tempo (196). Em seu trabalho foi levado em consideração os acoplamentos elétron-rede intra (Teoria de Holstein) e intermolecular (Teoria de Peierls), assim como efeitos de desordem estática e influência da temperatura na mobilidade. Seus resultados mostram que, no modelo empregado, o pólaron possui um alcance (deformação) de 50 Å, sendo que a energia de ligação E_B é de aproximadamente 14.3 meV para o caso que leva em consideração ambas as contribuições de Holstein e Peierls. Seus resultados apontam ainda que na presença de desordem da ordem de 50 meV a mobilidade é, aproximadamente, 93 cm²/Vs para temperaturas próximas de 0 K, decaindo para 48 cm²/Vs para temperaturas próximas a 400 K, enquanto que para desordens da ordem de 200 meV a mobilidade é criticamente baixa para temperaturas pequenas (≈ 0.2 cm²/Vs) e aumenta para aproximadamente 3 cm²/Vs para temperaturas próximas a 400 K.

Sokolov e colegas estudaram computacional e experimentalmente a mobilidade de sete materiais derivados do *Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene* (C₂₂H₁₂S₂), um composto semelhante ao hexano, porém com as duas moléculas centrais substituídas por tiofenos (197). Seus resultados afirmam que este pode ser um material semiconductor de alta performance, de modo que foram relatadas mobilidades lineares de 123 e 160 Å²/(mV×ps).

Kim e seus colaboradores investigaram computacionalmente os parâmetros para transporte de carga em pentatienoacenos, onde afirmam que esse material é um composto orgânico bastante promissor no âmbito do transporte de carga (198). Seus resultados afirmam que em comparação ao pentaceno, o *pentathienoacene* possui uma energia de reorganização maior, que é induzida pelos modos vibracionais mais fracos devidos aos átomos de enxofre.

Wang, Prezhd, Beljonne, e seus colegas investigaram a questão do transporte não-adiabático (199, 200, 201, 202, 203, 204, 205). Neste estudo, metodologias dinâmicas sofisticadas foram consideradas, como o método de *hopping* de superfície (206, 207, 208, 209). Outros grupos de pesquisa desenvolveram uma metodologia de *hopping* que descreve a mobilidade de carga e explica o comportamento de banda observado. Este modelo utiliza a teoria de Marcus associada a uma simulação aleatória de difusão de carga. Os estudos mencionados acima esclareceram diversos aspectos da compreensão das propriedades gerais para o transporte de carga em materiais orgânicos.

Tamura e Tsukada (210) estudaram o transporte de elétrons em agregados C₆₀ usando a teoria do funcional de densidade para obter a transferência eletrônica integral e o acoplamento de vibração, com cálculos de dinâmica quântica baseados em uma parametrização de primeiros princípios. Em seus resultados a integral de transferência

eletrônica para os três possíveis casos de interação entre moléculas de C_{60} (quando o polígono paralelo a duas moléculas de C_{60} contém dois, cinco, ou seis átomos de carbono) é apresentado. Foi mostrado que a integral de transferência eletrônica é um termo anisotrópico, com uma direção correspondendo a aproximadamente 10% do valor em relação a outra. Sem dúvida, seu esforço consiste em um primeiro passo para a compreensão do transporte de carga em um par de C_{60} . De fato, espera-se que a orientação dos cristais e a interação de vários locais proporcionem ao sistema propriedades drasticamente diferentes, tais como uma possível descrição de quase-partículas. Ainda assim, há muito mérito em seu trabalho, particularmente ao mostrar a importância de considerar a anisotropia e ao apontar para a necessidade de investigar o comportamento do transporte de carga.

Zhang *et al.* investigaram teoricamente os parâmetros de transporte de carga e as mobilidades de transporte em cristais de pentaceno e pentatienoaceno (PTA) dentro da estrutura da teoria semi-clássica de Marcus e do modelo de tunelamento nuclear quântico, juntamente com a simulação de *random-walk* (211). Em seu trabalho, também foi realizado um estudo comparativo sistemático para o pentaceno e o PTA, a fim de obter *insights* sobre o desenho teórico destes materiais. A principal descoberta em seus resultados revelou que o pentaceno e o PTA apresentam estruturas semelhantes, mas exibem propriedades intrínsecas de transporte substancialmente diferentes. Usando uma abordagem semelhante, Takimiya e seus colaboradores estudaram vários semicondutores orgânicos de alta mobilidade (entre eles o PTA) para obter seus fatores moleculares e estrutura eletrônica, o que beneficiaria as estratégias de concepção para a síntese de moléculas para novas aplicações OFETs (212). De uma maneira geral, seus resultados sugerem que as estratégias de desenho molecular devem ser baseadas na compreensão das sobreposições orbitais intermoleculares e sua dimensionalidade no cristal. É importante notar que outros trabalhos relevantes também utilizaram métodos similares para estudar a difusão de portadores de carga e éxcitons em materiais orgânicos (213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220). Outros trabalhos tenham utilizado uma descrição de mecânica quântica para descrever a dinâmica de pólarons (221, 222, 223, 224, 225, 226).

Bischoff e seus colegas de trabalho assinalaram que, para as experiências de transporte elétrico em nanofitas de grafeno, há na literatura diferentes interpretações de descobertas similares (227). No entanto, há um consenso sobre a forte dependência da força de acoplamento aos estados vizinhos na formação de portadores de cargas localizadas. Investigações teóricas, baseadas em modelos *tight-binding*, mostram que as nanofitas de grafeno com bordas zigzag são sempre metálicas e contam com a presença de estados de borda nitidamente localizados para portadores de carga (138). Ao contrário, Modarresi *et al.* propuseram um comportamento semelhante ao de semicondutores para o mecanismo de transporte de carga nessas nanofitas de grafeno

zigzag através da possível formação de polaron na presença do acoplamento spin-órbita de Rashba (228). Em outros trabalhos teóricos, foi demonstrado que os pólarons são as soluções imediatas de quasipartículas em nanofitas de grafeno com borda armchair, quando os elétrons são removidos ou adicionados ao sistema (229, 230). Os trabalhos mencionados anteriormente apontam para a importância da localização de carga nos fenômenos de transporte de nanofitas de grafeno. Resultados experimentais revelaram a geração de pólarons na interface da heteroestrutura gerada por grafeno e nitreto de boro ligados por interações de van der Waals (pilhas verticais compostas destes materiais) (231). Nesse estudo, os autores observaram uma indicação da formação do polaron Fröhlich devido à dispersão do acoplamento elétron-fônon. Em outras palavras, nas heteroestruturas formadas por grafeno e outras estruturas bidimensionais com disposição atômica em formas hexagonais, o excesso de carga e as deformações relacionadas a esta (polaron) são distribuídos verticalmente e ocorrem tanto deformação na cadeia quanto entre as cadeias.

Vo *et al.* apresentam evidências experimentais sugerindo nanofitas de grafeno-chevron (C-GNR) como um material promissor para aplicações em eletrônica orgânica e fotovoltaica (232). Vários outros trabalhos trataram da síntese da C-GNR (233, 232, 234, 235, 236, 237, 238, 239). Alguns estudos têm mostrado que os C-GNRs compartilham propriedades interessantes que surgem em diferentes alotrópicos de carbono enquanto apresentam outras características únicas (240, 241). Finalmente, possíveis aplicações de C-GNRs em heterojunções também já foram relatadas (242).

Schwab e colegas de trabalho realizaram a síntese de um hidrocarboneto policíclico aromático composto de 84 carbonos com hibridização sp^2 (C84) (243). Este composto foi utilizado na síntese de nanofitas de grafeno do tipo-colar (NGNRs), utilizando uma abordagem química *bottom-up* baseada na ciclodehidrogenação oxidativa de precursores de polifenileno feitos sob medida. Em seu estudo, o espectro de absorção revelou uma faixa de aproximadamente 1,4 eV para as novas estruturas NNGNRs (243). Além disso, no mesmo trabalho, os cálculos do DFT previram um bandgap de 2,17 eV para este material. Estes valores de bandgap são uma prova de que os NNGNRs podem ser de grande interesse para aplicações do tipo semicondutor baseadas em sistemas de baixa dimensão.

Talyzin (244) e Fujihara (245) e seus respectivos grupos de pesquisa realizam estudos experimentais e teóricos, respectivamente, apresentando a síntese, as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanofitas de grafeno baseadas em coroneno (CNRs), com bordas armchair (ACNR) e zigzag (ZCNR). Como mencionado acima, os CNRs podem ser sintetizados a partir do confinamento de moléculas de coroneno em nanotubos de carbono. Este processo facilita o alinhamento das moléculas de coroneno, o que torna possível a dimerização e oligomerização das moléculas em nanofitas

longas. A estrutura eletrônica das ACNRs e ZCNRs foi teoricamente estudada utilizando cálculos da teoria do funcional de densidade para relacionar as características de uma molécula de coroneno e os CNRs resultantes (246). Os resultados indicam vários estados magnéticos para as nanofitas e a dependência do bandgap eletrônico em relação tanto ao número de átomos na estrutura quanto à configuração eletrônica do spin.

Rizzo *et al.* apresenta um procedimento de engenharia de banda topológica para nanofitas de grafeno usando a criação de uma heterojunção entre nanofitas de duas famílias diferentes (247). Ao criar esta estrutura que alterna entre uma nanofita de largura $n = 7$ e outra de largura $n = 9$ com uma topologia não trivial (7,9-AGNR), eles demonstraram o aparecimento de duas bandas topológicas entre as bandas de valência e de condução. Estas realizações ilustram como a capacidade de controlar com precisão a topologia eletrônica permite a afinação da banda do sistema. Como apenas as propriedades eletrônicas deste novo sistema foram descritas, este resultado levanta a questão de como tais mudanças topológicas afetam o transporte de carga neste material. A influência das correlações eletrônicas nos estados topológicos de 7,9-AGNR em Au(111) foram teoricamente investigada usando uma abordagem GW combinada com uma eficaz Hamiltoniano de Hubbard (248). Através desta abordagem combinada, os resultados mostraram que fortes correlações eletrônicas locais estão presentes em ambas as bordas da nova nanofita. Uma vez que pólarons e bipólarons ocorrem em sistemas orgânicos devido aos efeitos de relaxamento da malha na presença de excesso de carga (17), o termo de acoplamento elétron-fônon deve ser considerado para contabilizar tais efeitos. Esta característica está ausente no estudo realizado em referência (248).

Zhang e seus colegas mostram que as nanoestruturas TMD têm três arranjos estruturais diferentes, denominadas 2H, 1T e 1T' (249). 2H e 1T referem-se às estruturas hexagonais e trigonais, respectivamente. A fase 1T' é uma forma distorcida de 1T. A fase octaédrica 1T pode ser convertida espontaneamente em sua fase octaédrica distorcida 1T'. As fases 1T e 1T' têm características metálicas e semicondutoras, respectivamente (250, 249). Esforços teóricos e experimentais significativos foram empregados para compreender as propriedades mecânicas das camadas MoS₂ (251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265), MoSe₂ (266, 267, 268, 269), e MoTe₂ (270, 271, 272, 273, 274, 275, 276) em ambas as formas 2H e 1T. Nessas investigações, foram estudadas experimentalmente poucas camadas (entre 5 e 25) dessas espécies de TMD, e os módulos de Young obtidos foram aproximadamente 330 GPa (252), 117 GPa (269), e 110 GPa (274) para MoS₂, MoSe₂, e MoTe₂, respectivamente. Utilizando a teoria funcional da densidade e simulações dinâmicas moleculares reativas, estudos teóricos previram os valores dos módulos de Young para MoS₂, MoSe₂, MoSe₂, e MoTe₂ variando nos intervalos 170-250 GPa (251, 255, 264), 165-185 GPa (277, 278), e

60-115 GPa (272, 275, 276), respectivamente.

Li *et al.* investigaram as propriedades eletrônicas e de transporte de *n*-Benzo-CMPs (onde CMP – do inglês *π -conjugated microporous polymers* – e *n* referem-se, respectivamente, aos polímeros microporosos conjugados- π e ao tamanho dos poros) e derivados deste com nitreto de boro usando a teoria do funcional de densidade e os métodos de função fora do equilíbrio de Green (279). Vários outros estudos teóricos foram realizados inspirados na síntese bem sucedida de CMPs porosos bidimensionais (279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286). Os resultados mostraram que estes materiais possuem propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte interessantes que são notavelmente diferentes daquelas do grafeno (não poroso). Seus bandgaps semicondutores diretos variam de 0,19 a 2,0 eV, dependendo do diâmetro do poro, que variam no intervalo 3,68 a 12,93 Å, e do grau de dopagem, no sentido de que a dopagem com nitreto de boro tende a reduzir o bandgap das estruturas (279). Simulações de dinâmica molecular foram realizadas para estudar o desempenho da separação de gás das membranas grafeno poroso com hidrogênio nos nanoporos (280, 281, 282, 286, 284). Alguns modelos de sistemas grafeno poroso com tamanhos e formatos diferentes foram projetados para obter uma separação eficiente de CO₂/H₂ (280) e CO₂/N₂ (282). Os resultados da simulação de dinâmica molecular mostraram que as membranas com hidrogênio com um tamanho de poro de 3,75 Å realizam alta seletividade e permeabilidade desejável para a separação CO₂/H₂, enquanto poros menores e maiores demonstraram menor permeabilidade e seletividade, respectivamente (280). Além disso, foi relatado na referência (282) que as membranas com hidrogênio nos poros e com tamanho de poro aproximado de 4,0 Å podem separar eficazmente N₂ de CO₂. Esta membrana específica de grafeno poroso exibe alta seletividade N₂ sobre CO₂, com uma permeabilidade N₂ de 105 GPU (unidade de permeação de gás) (282). A principal conclusão em ambos os estudos é que o peneiramento eletrostático tem um papel fundamental em impedir a passagem de moléculas de CO₂ através do poro (282).

Fan e seus colegas de trabalho relataram a síntese de nanofitas de phagrafeno (287). Por outro lado, investigações de dinâmica molecular e teoria do funcional de densidade mostraram que ampliando as nanofitas de phagrafeno para membranas, o valor do módulo de Young é ~ 800 GPa (próximo ao relatado para o grafeno, ~ 1000 GPa) (288, 289). Sua faixa eletrônica pode ser modificada através da aplicação de pequenas tensões de cisalhamento (290). Simulações de dinâmica molecular reativa revelaram que as membranas phagrafeno e grafeno têm comportamentos de fratura similares (291, 292). As aplicações propostas de membranas e nanotubos de phagrafeno incluem o armazenamento de energia de íon-lítio (293, 294) e o fornecimento de drogas anticancerígenas (295).

Wang e seus colegas estudaram teoricamente o popgrafeno, um alótropo de

carbono planar bidimensional composto de anéis de carbono de 5 – 8 – 5 (140) em 2018. Popgrafeno é particularmente atraente devido a seu comportamento metálico e excelentes estabilidades térmicas e mecânicas (140, 296). Também, com base nos cálculos da teoria do funcional de densidade (140), foi demonstrado que o popgrafeno possui uma alta capacidade de adsorção de lítio, bem como uma boa condutividade e uma barreira de baixa energia à difusão de lítio, o que faz deste alótropo um material promissor para o desenvolvimento de baterias de íon-lítio.

Robertson *et al.* definem que estruturas de carbono amorfas são famílias de materiais à base de carbono sem uma ordem cristalina de longo alcance (297). Vários esforços experimentais têm sido dedicados à compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono amorfos (a-CNTs) para suas aplicações em nanoeletrônica (298, 299, 300, 301, 302, 303, 304). A síntese e a caracterização destes materiais foram estudadas através de procedimentos simples de fabricação utilizados para preparar matrizes nanotubulares altamente ordenadas (302). As medições de transporte elétrico em a-CNTs individuais mostraram que sua resistividade é da mesma ordem daquelas apresentadas para nanotubos de carbono com múltiplas paredes apesar de sua microestrutura desordenada (303). a-CNTs também foram empregadas como candidatos potenciais para a purificação da água (304). Foi relatado que eles podem ser usados para adsorção e/ou remoção de compostos aromáticos substituídos pelo grupo hidroxila, como o resorcinol, bem como íons metálicos pesados, como o arsênico da água. Também podem ser utilizados em processos de dessalinização por osmose, para tratar água do mar em água potável, como mencionado anteriormente para grafeno poroso. Do ponto de vista teórico, as propriedades eletrônicas de a-CNTs foram estudadas usando um modelo Hamiltoniano *tight-binding* (305). Através desta abordagem, foi obtido que o forte acoplamento elétron-REDE de estados próximos à energia Fermi leva à formação de um bandgap (305). Este modelo também previu que o bandgap em a-CNTs é mais dependente do diâmetro (inversamente proporcional) do que para nanotubos de carbono. Em relação aos nanoscrolls de carbono, alguns estudos teóricos e experimentais foram realizados para abordar possíveis rotas sintéticas (306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 312, 313). As simulações da Teoria do Funcional de Densidade foram empregadas para investigar a nucleação em escala atômica do crescimento do grafeno na superfície do cobre (314, 315, 316). A formação de cinco, seis, sete e oito anéis de átomo de carbono distribuídos foi obtida através da modelagem do crescimento da deposição química de vapor do grafeno. Nos processos de deposição, o átomo de carbono se afunda na superfície do cobre. À medida que mais átomos de carbono são adsorvidos nas proximidades, ele irá espontaneamente formar um dímero com um dos novos átomos de carbono adsorvidos, e o dímero formado subirá sobre a superfície, subseqüentemente (315). Como consequência, as ilhas de grafeno aleatórias (material de carbono amorfo bidimensional) podem ser formadas passo a passo com

preferência energética. Há muito poucos estudos na literatura sobre nanoscrolls de grafeno amorfo (a-CNSs) (317, 318). Por outro lado, a deposição de vapor químico assistida por laser foi utilizada para sintetizar uma monocamada de grafeno amorfo de carbono livre, contínuo e estável (319). Essa estrutura é composta de cinco, seis, sete e oito anéis de átomo distribuídos aleatoriamente. Sua disposição da malha difere do grafeno desordenado. As descobertas revelaram que essa estrutura de carbono desordenada tem um alto valor de resistência à ruptura sem propagação de fissuras.

Fan e seus co-autores (320) relataram recentemente a rota de síntese de um novo alótropo de carbono bidimensional que possui anéis de 4, 6 e 8 átomos em sua composição, sendo nomeado como Bifenileno (BPN). As características das nanofitas de BNP com borda *armchair* são similares as de nanofitas de grafeno da com o mesmo tipo de borda. No âmbito dos resultados teóricos apresentados na literatura, a maioria antes da sua síntese, diversos aspectos são reportados no âmbito das suas propriedades eletrônicas e estruturais (321, 322, 323, 324), e também seu uso como baterias a base de lítio (325).

Shin e colegas de trabalho (326) introduziram uma abordagem de auto-montagem em gelo para converter membranas de grafeno em redes de nanoscrolls de carbono. Os mecanismos de auto-dobramento (326) e de auto-enrolamento (327) das folhas de grafeno a partir das bordas deformadas foram reportados experimentalmente recentemente. Eles mostraram que o congelamento da solução reduzida de óxido de grafeno resulta na formação de redes de nanoscrolls de carbono a pH 10. Além disso, demonstraram que nanoscrolls de carbono mostram boa atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigênio. Na síntese do nanoscroll, o processo de auto-rolagem começou a partir de uma folha de grafeno curvada nas bordas, produzindo nanoscrolls estabilizados pelas interações π - π . Meyer *et al.* (327) observou bordas dobradas na fabricação de mono e bicamadas de grafeno. Durante seus processos de fabricação, uma das bordas foi curvada, formando uma estrutura de grafeno dobrado, espontaneamente.

Xi e seus coautores realizaram um estudo experimental sobre a formação de nanoscrolls de qualidade (310), que ainda é um desafio para o uso dessas nanoestruturas com propriedades muito interessantes. Em seu estudo, o grafite é mecanicamente esfoliado, depositado sobre um substrato de SiO₂. Esse complexo é imerso em uma solução de água e álcool isopropílico. Depois de um tempo, foi verificado que nanoscrolls de carbono foram formados espontaneamente (310). Também visando rotas alternativas, vários estudos de dinâmica molecular foram realizados com o intuito de novas possíveis sínteses de nanoscrolls (328, 329, 330). Nestas simulações, nanotubos de carbono desencadeiam um processo de auto-formação de nanoscrolls a partir de nanofitas de grafeno, em um processo de minimização da energia (de superfície) em um processo

que ocorre a partir da interação de Van der Waals entre as partículas envolvidas. Por outro lado, o uso de estruturas funcionalizadas como grafeno hidrogenado ou óxido de grafeno para auto-formação de nanoscrolls também pode ser considerada (331, 332).

Ugarte *et al.* (333) reportou em seu trabalho com redes de grafite curvas. Essas estruturas atualmente são conhecidas como nano-onions de carbono (CNO, do inglês *Carbon Nano-onion*). Compostas por múltiplas camadas de fulerenos (334) dispostos de forma concêntrica, apresentam uma combinação particular de propriedades eletrônicas e estruturais, onde se pode destacar seus altos níveis de condutividade elétrica e grande área de superfície (335). Suas aplicações variam desde imagem e sensoriamento biológico (336, 337) até junções moleculares em STM (338), passando por remediação ambiental (339, 340), eletrônica (baterias, capacitores, e células de combustível) (341, 342), catalisadores (343), tribologia (344), limitador óptico (345). Por fim, também foram observadas estruturas centrais diamantadas (346).

Swain e seus colaboradores (347) afirmam que o uso de fitoquímicos é uma importante metodologia para reformulação de medicamentos como uma forma viável de combater doenças que possuem certa semelhança (348, 349, 350). Entre as diversas subclasses desses fitoquímicos, os flavonoides consistem-se de uma classe de pequenas moléculas encontradas em frutas, vegetais, flores, mel, chás e até vinhos (351, 352, 353). Suas propriedades farmacológicas incluem funções antimicrobianas, antioxidantes, anti-inflamatórias e antivirais (354, 355, 356). Cushnie *et al.* apresenta flavonoides sendo usados como inibidores para o mecanismo de infecção de várias doenças (357). Outros trabalhos importantes da literatura mostram que esses fitoquímicos são utilizados no combate de doenças como malária, leishmaniose, chagas e dengue (358, 359, 360, 361, 362, 363). Flavonoides foram utilizados em abordagens terapêuticas para tratamento de câncer (364, 365, 366). Uma molécula conhecida nessa classe é a Luteolina (encontrada principalmente em folhas), se mostrou um eficiente anti-inflamatório que pode interagir com a superfície da proteínas RDB SARS-CoV-2 (367) e sua principal protease (368), sendo absorvido na proteína Spike do SARS-CoV-2 e, assim, inibindo a interação com a proteínas ACE2, ou seja, prevenindo a infecção. Um resultado extremamente interessante foi obtido por Ngwa e seus colegas, ao realizarem simulação computacional para abordar a viabilidade dos flavonoides Caflanone, Hesperetin e Myricetin agirem como inibidores da interação entre as proteínas SARS-CoV-2 e ACE2. Seus resultados mais expressivos mostraram que o Caflanone possui capacidade de inibir a transmissão do vírus da mãe infectada para o feto durante a gravidez (369). Pandey e seus colaboradores estudaram o acoplamento molecular e a dinâmica do complexo formado por dez flavonoides. Em seus resultados, as moléculas de Fisetin, Quercetin e Kamferol se unem ao complexo RDB/ACE2 com boas afinidades de ligação, podendo ser propostas como boas moléculas inibidoras da infecção por COVID-19 (370).

Iijima e seus colegas de trabalho (1) reportaram recentemente as birodaninas e alguns análogos de enxofre. Esses cristais moleculares possuem, devido aos átomos de enxofre, características aceitadoras de elétrons. Em seus resultados, os autores apresentam que estes cristais possuem um alto desempenho quanto utilizados como transistores, além de uma importante estabilidade na presença de ar. As investigações foram experimentais, sistematizadas a partir de uma série de transistores de filme fino, baseados nessas moléculas de birodaninas, que foram utilizados para investigar o transporte de carga nestes sistemas, além do empacotamento molecular. Ainda em seus resultados, é mostrado que os átomos de enxofre impactam diretamente o empacotamento molecular e, conseqüentemente, o desempenho dos transistores. Os materiais utilizados foram 3,3'-dialquil-5,5'-bithiazolidinilideno-2,2'-diona-4,4'-dithiones (OS-R) e seus análogos de enxofre, 3,3'-dialquil-5,5'-bithiazolidinilideno-2,4,2',4'-tetrathiones (SS-R), onde R = Me, Et, Pr, e Bu. Uma comparação sistemática entre os compostos é realizada pelo autores.

2 Modelo Teórico-Computacional

2.1 Transporte de Carga em Sistemas Atômicos e Moleculares

Para entender os fenômenos relacionados ao transporte de carga em cristais moleculares orgânicos, é fundamental conhecer a configuração espacial (arranjo) do sistema. Em especial, as interações intra e intermoleculares são de grande importância, principalmente a integral de transferência, que é a amplitude de probabilidade de um elétron (buraco) sair do sítio atual e ir para um sítio vizinho, e também as interações elétron-fônon que descrevem de maneira intra e intermoleculares como a carga se acopla a rede cristalina. Para a compreensão destas propriedades, são necessários estudos teóricos e experimentais. Os modelos de transporte de carga estudados teoricamente são, geralmente, modelos de banda adiabática ou modelo de *hopping* não-adiabático (371).

2.1.1 Localização e Deslocalização do Portador de Carga

Em cristais moleculares orgânicos, quando existe um excesso de carga na rede (adição de um elétron ou buraco), surgem especificidades em relação ao portador de carga no sistema. Geralmente existem duas possibilidades para o portador de carga, ele é deslocalizado no cristal se propagando na forma de uma oscilação de Bloch ou é localizado devido as interações com subsistemas eletrônicos e/ou nucleares da rede cristalina podendo então ser propagado em um regime diferente de transporte. A força dessa interação é caracterizada por um parâmetro de suma importância, chamado “integral de transferência”, $J_{m,n}$, entre dois sítios (moléculas) vizinhos quaisquer m e n da rede, que é dado pela expressão

$$J_{m,n} = \langle \varphi_m | H_{el} | \varphi_n \rangle, \quad (2.1)$$

onde φ_m e φ_n são os orbitais moleculares das moléculas vizinhas e isoladas, e H_{el} é o hamiltoniano de um elétron do sistema. O valor da integral de transferência esta diretamente ligada ao tamanho da largura da banda no sólido, de modo que para materiais com bandas de energia eletrônica muito separadas os portadores de carga são deslocalizados e se propagam no material por meio de oscilações de Bloch, onde essa deslocalização da carga em sólidos esta sempre associada com um ganho de energia, fazendo com que a localização da carga exija um gasto de energia, que é chamada de “energia de localização”, $E_{loc} > 0$, que é um termo positivo. Em contrapartida, no processo dinâmico de deslocalização, a interação do portador de carga e a rede deve ser levada em consideração, uma vez que essa interação causa uma polarização local

na rede, chamada de “energia de polarização”, $E_{\text{pol}} < 0$, que é um termo negativo, competindo com a deslocalização.

Por fim, durante o processo de localização, o portador de carga pode formar ligações locais com uma única molécula ou um grupo de moléculas, formando assim um íon molecular ou um pólaron molecular de pequeno raio, que é formado devido as interações entre a carga e as vibrações intramoleculares. Este processo também consiste, naturalmente, em um ganho de energia, que é chamada de “energia de ligação de carga”, $E_b < 0$, um termo também negativo.

Portanto, o portador de carga fica bem definido por estes três fatores (372), de modo que

$$\delta E_{\text{loc}} + \delta E_{\text{pol}} + \delta E_b = \delta E. \quad (2.2)$$

Se os valores de δE_{pol} e δE_b forem pequenos e $\delta E > 0$, então ocorre a deslocalização do portador de carga. Sendo que isso acontece quando o valor da integral de transferência é alto e a largura da banda eletrônica de energia do sólido é ampla. A partir disso, quanto maior for a polarização, menor será a largura da banda, resultando em uma localização do portador de carga. Se a esta localização estiver associada a interação com a rede, o estado deslocalizado pode ser descrito pela quase-partícula conhecida como pólaron (373, 374, 375, 376).

2.1.2 Modelos de Transporte de Carga

2.1.2.1 Transporte Deslocalizado em Banda Eletrônica Simples

No caso em que a interação do portador de carga e os núcleos do sistema ocorra de maneira fraca ou, em outras palavras, o acoplamento elétron-fônon seja desconsiderado, o modelo de banda simples é a escolha mais apropriada para descrição do transporte de carga no material. De acordo com o Teorema de Bloch, o estado do sistema é descrito por

$$|\Psi(\mathbf{r})\rangle = f_N \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) |\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle, \quad (2.3)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda do portador de carga e $|\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle \equiv |\varphi_n\rangle$ são as funções de base, que podem ser orbitais moleculares centrados no sítio n , por exemplo. O coeficiente f_N é uma constante de normalização (377).

Para a estrutura de bandas, é importante a introdução de um Hamiltoniano apropriado para a descrição da energia do sistema. Considerando um modelo de *tight-binding*, o Hamiltoniano eletrônico, H_{el} , é descrito como

$$H_{\text{el}} = \sum_n \varepsilon_n \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n + \sum_{\substack{n,m \\ m \neq n}} J_{n,m} \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m, \quad (2.4)$$

no qual \hat{c}_n e \hat{c}_n^\dagger são os operadores de aniquilação e criação, respectivamente. Os elementos da diagonal do Hamiltoniano são as energias locais dos sítios da rede, dados por $\varepsilon_n = \langle \varphi_n | H_{el} | \varphi_n \rangle$, onde para um estrutura periódica devem ser todas iguais ($\varepsilon_n = \varepsilon$). Já os elementos não-diagonais do Hamiltoniano são dados pelas integrais de transferência, $J_{m,n}$ (Eq. 2.1). No modelo de *tight-binding* as interações de Coulomb entre as cargas em excesso são negligenciadas, enquanto que a sobreposição espacial (*overlap*) entre os estados eletrônicos adjacentes são levados em consideração e são dados por $S_{m, m\pm 1} = \langle \varphi_m | \varphi_{m\pm 1} \rangle$. Se o material for bem ordenado e periódico, tem-se que todas as energias locais dos sítios e as integrais de transferências são idênticas em toda a rede cristalina. Desta forma, a estrutura de banda (377) pode ser obtida a partir da resolução da Equação de Schrödinger

$$H_{el} | \Psi_k \rangle = E_k | \Psi_k \rangle, \quad (2.5)$$

e ao se multiplicar $\langle \Psi_k |$ do lado esquerdo, obtêm-se

$$E_k = \frac{\langle \Psi_k | H_{el} | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle} = \frac{\varepsilon + 2J' \cos(ka) - 2J'' \text{sen}(ka)}{1 + 2S' \cos(ka) - 2S'' \text{sen}(ka)}, \quad (2.6)$$

onde o valor da integral de transferência é dado por $J = J' + iJ''$ e o *overlap* por $S = S' + iS''$, sendo valores complexos para manterem a generalidade da Equação 2.6. Observe ainda que esta equação é descrita para um sistema unidimensional, pois para sistemas bidimensionais ou superiores serão necessários componentes no numerador e denominador da Equação 2.6 para descrever as integrais de transferência e os *overlaps*.

De acordo com este modelo, os portadores de carga são completamente deslocalizados e o transporte pode ser descrito pela Equação de Boltzman (377), sendo que na Teoria de Bandas os portadores de carga são espalhados durante a interação com impurezas e fônons, de modo que ocorrem transições entre os estados de Bloch e assim mudando o vetor de onda \mathbf{k} para \mathbf{k}' , dessa forma a mobilidade pode ser descrita pela Teoria de Drude (377). Muitos parâmetros devem ser considerados para descrever o modelo de banda. O parâmetro $J_{m,n}$ deve ser grande o suficiente e as energias locais dos sítios devem ser idênticas, podendo assim aproveitar as funções de onda de Bloch para descrever o movimento de um portador de carga deslocalizado (378).

Por fim, a Teoria de Drude para descrição da mobilidade se mantém caso o portador de carga não sofra fortes interações com os fônons da rede e também com dispersão devido as desordens/impurezas. Isso nos leva a concluir que a largura da banda deve ser maior que a mudança de energia devido à dispersão. De acordo com este modelo, em combinação com esta condição, o portador deve ter uma mobilidade mínima, $\mu > ea^2/2\hbar$, sendo a a constante de rede. Uma vez que as distâncias intermoleculares são comumente da ordem de 3 a 4 Å, em combinação com a condição de largura da banda, tem-se que o modelo de banda só pode ser aplicado para materiais com banda estreita se a mobilidade for superior a $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (379).

2.1.2.2 Transporte no Modelo de Pólaron

Após o estudo do modelo de banda simples, pode-se pensar em um modelo mais geral, que inclua o efeito do acoplamento elétron-fônon. Este acoplamento intramolecular por ser dividido em dois casos:

- Acoplamento elétron-fônon fraco — quando a extensão espacial do pólaron é maior que o parâmetro de rede, ou seja, tem-se um pólaron estendido, onde a carga se localiza em algumas moléculas do sistema. Também é conhecido como Pólaron de Fröhlich.
- Acoplamento elétron-fônon forte — quando a localização espacial do pólaron é da ordem do parâmetro de rede, onde se tem um pólaron concentrado, de modo que a carga se concentra essencialmente em uma única molécula. Também é conhecido como Pólaron de Holstein.

Nas seções a seguir serão abordados ambos os modelos de acoplamento. Em resumo, a Figura 11 mostra a mobilidade em função da temperatura, de acordo com o modelo de Holstein, no caso do acoplamento elétron-fônon fraco ($g^2 \ll 1$) e acoplamento elétron-fônon forte ($g^2 \gg 1$), sendo g^2 a força do acoplamento. No artigo de Holstein, a constante de acoplamento elétron-fônon foi denotada por A , sendo que este parâmetro explica o ganho de energia do sistema devido a formação do pólaron, onde g e A estão relacionados pela expressão

$$g = \frac{dA^2\hbar}{2M\omega_0}, \quad (2.7)$$

com d representando a dimensão do sistema, M a massa molecular reduzida e ω_0 a frequência vibracional intramolecular da rede (380).

Ainda sobre a Figura 11 (109), tem-se que para acoplamentos elétron-fônon fracos, a mobilidade decai com o aumento da temperatura, na proporção de $\mu \sim T^{-n}$ para $n > 0$, indicando assim um transporte similar ao exposto no modelo de banda simples. Já para o acoplamento elétron-fônon forte, tem-se que a mobilidade é dividida em três regiões de acordo com o aumento da temperatura: (i) baixas temperaturas, $T \ll T_1$, onde o transporte se dá por tunelamento; (ii) temperaturas intermediárias, $T_1 < T < T_2$, onde o transporte é dado por *hopping* (salto) e a mobilidade aumenta juntamente com o aumento da temperatura; e (iii) para valores altos de temperatura, $T > T_2$, onde a energia térmica é maior que a energia do pólaron, fazendo com que este se dissocie na rede e assim obtendo uma diminuição da mobilidade. Em outras palavras, como já mencionado na Introdução, o pólaron perde a estabilidade devido a deformação da rede não conseguir acompanhar a carga.

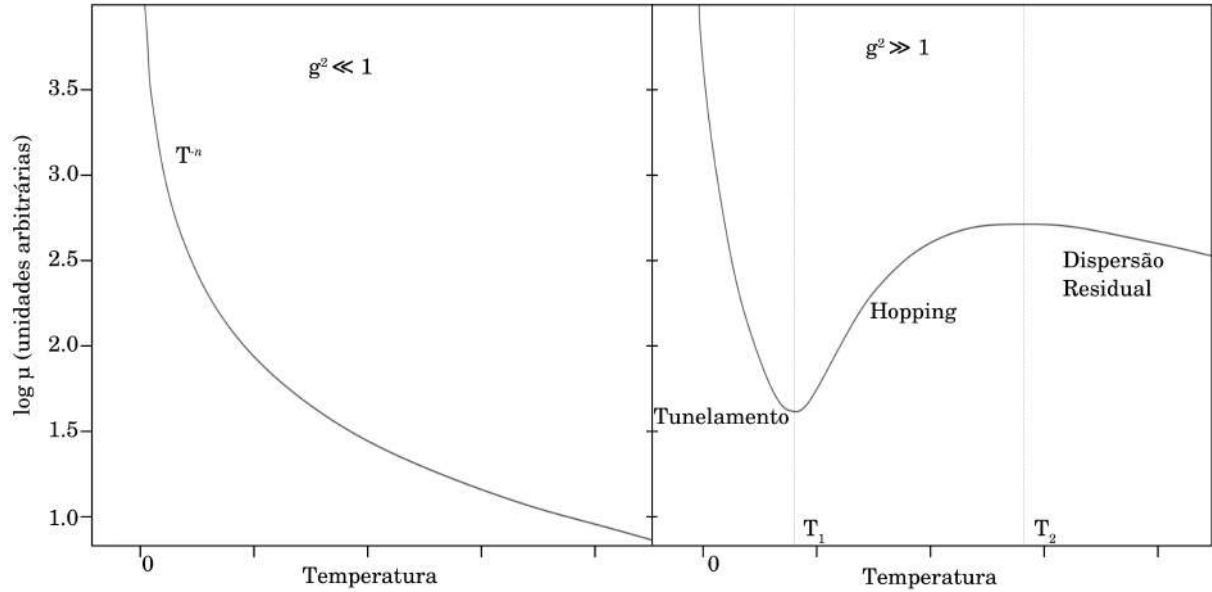


Figura 11 – Mobilidade em função da temperatura para os casos limites de acoplamento elétron-fônon fraco e forte, de acordo com o modelo de Pólaron Holstein.

2.1.2.2.1 Acoplamento elétron-fônon fraco

Uma vez sendo fraco o acoplamento elétron-fônon, ele pode ser tratado como uma perturbação, ou seja, a função de onda sofre uma modificação devido as suas interações com os fônons da rede. Deste modo, o problema pode ser tratado usando as teorias de perturbação conhecidas, tais como Rayleigh-Schrödinger e Brillouin-Wigner (381), entre outros métodos avançados (382).

Um simples e importante resultado usando a teoria de Rayleigh-Schrödinger é que o acoplamento elétron-fônon afeta a massa efetiva do portado de carga, onde tem-se que

$$\bar{m}^* = \frac{m^*}{1 - \frac{\alpha}{6}} \tag{2.8}$$

sendo \bar{m}^* é a massa efetiva renormalizada, m^* é a massa efetiva e α é a energia de estabilização do pólaron devido a deformação da rede, de modo que $\alpha = \Delta E/\hbar\omega$. Desta forma, um fraco acoplamento elétron-fônon implica em $\alpha < 6$ e as cargas de deslocalização podem ser descritas por um modelo semiclássico e esta massa efetiva renormalizada. Teorias semiclássicas surgiram na década de 50, onde foi discutido o pólaron de Fröhlich, um portador de carga que se move no material acompanhado de uma nuvem de polarização, ocorrendo assim um aumento da massa efetiva. Uma vez que a polaridade em cristais orgânicos é pequena, a Teoria de Fröhlich não foi aplicada a cristais orgânicos, sendo revivida recentemente para descrever fenômenos de transporte em interfaces de filmes finos orgânicos (383).

2.1.2.2.2 Acoplamento elétron-fônon forte

Uma vez sendo forte o acoplamento elétron-fônon, tem-se que V_{el} é tratado como uma pequena perturbação no cristal, e considerado como uma coleção de moléculas isoladas. V_{el} é o acoplamento eletrônico que define a interação entre os estados localizados vizinhos. A interação de acoplamento transformada, dada por $\tilde{V}_{el} = e^S V_{el} e^{-S}$, que é responsável pelo transporte da interação elétron-fônon, onde e^S é um operador unitário definido como

$$S = -g \sum_n \left(b_n^\dagger - b_n \right) c_n^\dagger c_n, \quad (2.9)$$

de modo que b_n e c_n são os componente bosônicos e fermiônicos, respectivamente. Se o número de ocupação do fônon não mudar durante o transporte, pode-se substituir \tilde{V}_{el} pela média térmica, $\langle \tilde{V}_{el} \rangle_T$ e assim desconsiderar o componente bosônico, de modo que este método só pode ser aplicado quando o portador de carga for deslocalizado. Assim, pode-se derivar a expressão

$$\tilde{V}_{el} = J \exp \left(-2g^2 \left(N_w + \frac{1}{2} \right) \right) \sum_n c_n^\dagger c_{n+1}, \quad (2.10)$$

com $N_w = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$. De modo que ao comparar esta equação com $V_{el} = -J \sum_n c_n^\dagger c_{n+1}$, tem-se que os efeitos do fônon em relação aos portadores de carga deslocalizados no material reduzem a integral de transferência em um fator de $\exp \left(-2g^2 \left(N_w + \frac{1}{2} \right) \right)$, onde este fator de redução, que depende da temperatura, causa uma diminuição na banda e também na massa efetiva inversa, implicando assim em uma semelhança com a teoria de pólaron estendido. Observa-se ainda que uma teoria semiclássica é razoável para descrever a dinâmica de carga em materiais, desde que usando um modelo de pólarons em lugar do modelo de banda simples (373, 374). Por fim, a massa efetiva inversa diminui com o aumento da temperatura, o que leva a um decaimento da mobilidade no modelo de pólarons.

2.1.2.3 Transporte por *Hopping* de Portadores Localizados em Materiais Desordenados

Se o material exibir uma desordem estrutural estática, ou seja, os arranjos das unidades moleculares variam de um sítio para outro na rede, tem-se que a energia de polarização e, conseqüentemente, a energia do sítio na Equação 2.4 possuem desordem estática e também a orientação de moléculas adjacentes do cristal causa uma desordem estática na integral de transferência, Equação 2.1. Se a desordem for grande o suficiente para causar uma localização do portador de carga no sistema, o portador saltará entre os sítios vizinhos e o número de ocupação dos fônons dos dois sítios serão alterados. Em geral, existem dois tipos de *hoppings* nesses sistemas: (i) *hoppings* auxiliados por fônons, sem os efeitos do pólaron e (ii) *hoppings* via pólaron acompanhados pelas

deformações da rede (pólaron concentrado) (379). Este tipo de transporte esta fora do escopo deste trabalho, que em geral trata de sistemas ordenados (cristais moleculares), sendo interessante do ponto de vista de transporte de carga, portanto interessante de ser exposto.

No caso da ausência dos efeitos de pólaron, o processo de transporte por *hoppings* é descrito por Miller-Abrahams (384), onde tem-se a taxa de *hoppings* de Miller

$$\kappa_{if} = \kappa_0 \exp(-2\alpha R_{if}) \begin{bmatrix} \exp\left(-\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{k_B T}\right) & \varepsilon_f > \varepsilon_i \\ 1 & \varepsilon_f \leq \varepsilon_i \end{bmatrix}, \quad (2.11)$$

em que κ_0 é a frequência de tentativa de salto, que é proporcional ao quadrado do valor da integral de transferência. R é o valor da separação espacial entre os sítios final e inicial e α é chamado fator de decaimento, que leva em consideração o quanto a integral de transferência decai com a distância, sendo que o primeiro termo exponencial explica a diminuição do acoplamento eletrônico com a distância. Os valores ε_i e ε_j são as energias dos sítios e o segundo termo exponencial é o fator de Boltzman para um *hopping* ascendente de energia, que será 1 se o *hopping* for descendente. De modo que este modelo foi criado para materiais inorgânicos dopados, porém recentemente foi aplicado a materiais orgânicos (384).

Na presença de acoplamento elétron-fônon, a carga induz uma deformação na rede, dessa maneira, a taxa de *hopping* deve ser calculada a partir de um modelo semiclássico, que é a Teoria de Marcus para taxas de transferência de elétrons (385). Assim, tem-se que o transportador de carga se acople com as vibrações nucleares harmônicas da rede, ou seja, a expressão rigorosa da expressão da taxa de *hopping* neste modelo é dependente das frequências de vibração nuclear da rede, acopladas ao portador de carga. Existe uma expressão geral, formulada para diferentes regimes de temperatura, para o cálculo da taxa de *hopping* (386). No limite de altas temperaturas, onde $k_B T \gg \omega_m$, sendo ω_m a frequência de vibração intermolecular, a Teoria de Marcus define

$$\kappa_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |J_{if}^2| \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{reorg}}k_B T}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i + \lambda_{\text{reorg}}}{4\lambda_{\text{reorg}}k_B T}\right), \quad (2.12)$$

onde o termo $\frac{2\pi}{\hbar} |J_{if}^2|$ descreve o tunelamento eletrônico do portador de carga entre o sítios inicial e final, λ_{reorg} é a energia de reorganização, ou seja, o custo de energia devido as modificações da geometria que passam de um estado neutro para um estado carregado e vice-versa. Nesta equação, tem-se que κ_{if} aumenta com uma magnitude ΔG° (região normal) para uma força motriz negativa, tendo seu máximo em $\Delta G^\circ = \varepsilon_f - \varepsilon_i = -\lambda_{\text{reorg}}$, já no caso em que $\Delta G^\circ < -\lambda_{\text{reorg}}$, a taxa de *hopping* diminui juntamente com ΔG° . Este caso é dito região invertida de Marcus, que não aparece no formalismo de Miller-Abrahams.

É importante ressaltar que as Teorias de Marcus e de Miller-Abrahams são casos limitantes de uma expressão mais geral provinda da Teoria de Perturbação dependente do tempo com a suposição de um acoplamento eletrônico fraco, onde a Teoria de Miller-Abrahams é aplicada para um fraco acoplamento elétron-fônon e baixas temperaturas, enquanto que a Teoria de Marcus é válida para fortes acoplamentos elétron-fônon e altas temperaturas.

Por fim, tem-se que em materiais desordenados, devido a variação das taxas de *hopping* como resultado da variação das energias internas de um sítio para outro e também as variações das integrais de transferência, a discussão acima não pode ser aplicada. Assim o estudo teórico da mobilidade em materiais desordenados se mostra uma tarefa complicada. Uma das aproximações comumente realizadas para facilitar à abordagem é considerar que as energia internas dos sítios variam de acordo com uma distribuição Gaussiana, fazendo com que os resultados teóricos e experimentais possuam maior concordância. Em relação as distribuições, estas podem ser correlacionadas ou não correlacionais. Entre as abordagens utilizadas para estudar o transporte de carga nestes materiais desordenados com base nas taxas de *hopping* de Miller-Abrahams, se destacam o Meio Efetivo Analítico, a Equação Mestre e o método de Monte Carlo (387, 388, 389, 390, 391, 392, 393). A figura 12 representa um esquema dos modelos de transporte discutidos nessa seção.

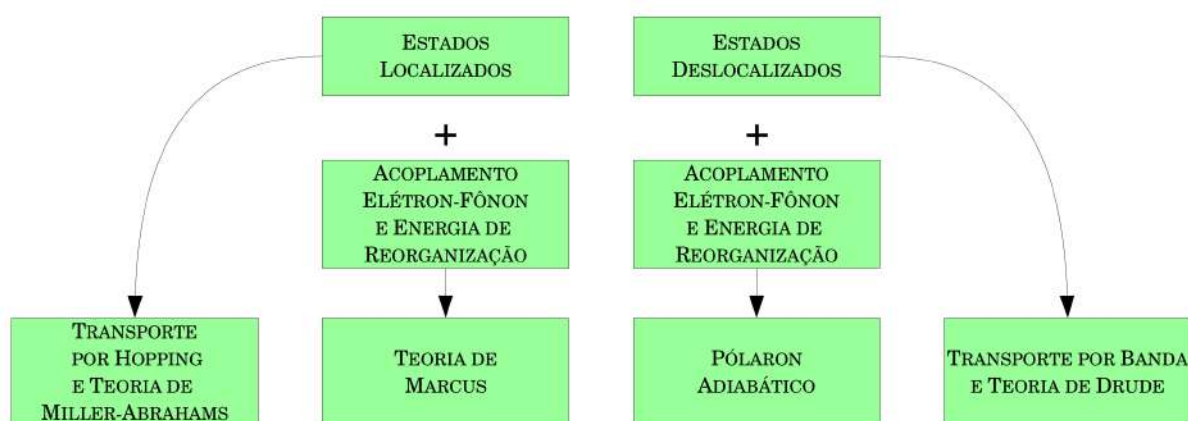


Figura 12 – Esquema de modelos de transporte.

2.1.3 Transporte na presença de acoplamento elétron-fônon intermolecular

Os modelos de transporte de carga discutidos até aqui não possuem a previsão de um componente importante quando se trata de materiais orgânicos, o acoplamento elétron-fônon não-local (acoplamento de Peierls). Este acoplamento corresponde à modulação da integral de *hopping* desencadeada por fônons.

A interação entre o modelo de banda simples e o modelo de *hopping* foi observada pela primeira vez em cristais de naftaleno e os dados experimentais com baixa

temperatura foram atribuídos ao modelo de Holstein, que faz com que as bandas fiquem mais estreitas (373, 374, 394, 395). O modelo de Holstein leva em consideração apenas o acoplamento elétron-fônon local que atua exclusivamente na excitação eletrônica do sítio. Considerando os acoplamentos elétron-fônon não-locais, chega-se a modelos, como o SSH (122), em que as vibrações inter-sítios são consideradas e foram investigadas por muitos autores (396, 397, 398, 399, 400, 401, 402).

O acoplamento elétron-fônon intermolecular não pode ser tratado com as técnicas e aproximações já mencionadas anteriormente, uma vez que o modelo de pólaron e o modelo de banda simples são úteis desde que a carga seja deslocalizada no material. Porém isso não ocorre na presença de desordens térmicas que produzem localização do portador de carga. Também, se o acoplamento intermolecular médio for maior que ambos os acoplamentos locais e não-locais, a teoria de *hopping* não é útil. No entanto, é possível estudar a dinâmica do portador de carga usando um modelo simplificado do sistema. O hamiltoniano total que considera interações intra (local) e intermolecular (não-local) para um sistema unidimensional com N moléculas (cada molécula representa um sítio único) pode ser expresso como

$$H = H_{\text{elet, intra}} + H_{\text{elet, inter}} + H_{\text{rede, intra}} + H_{\text{rede, inter}}, \quad (2.13)$$

onde $H_{\text{elet, intra}}$ são os termos diagonais de H , devido ao modelo de Holstein com as considerações de desordem adicionadas, sendo definido como

$$H_{\text{elet, intra}} = \sum_{n=1}^N (\varepsilon_n + \alpha_1 u_n) \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \quad (2.14)$$

e os termos não-diagonais (SSH) dados por

$$H_{\text{elet, inter}} = - \sum_{n=1}^N \left(J_0 + \alpha_2 (v_{n+1} - v_n) \right) \left(\hat{c}_{n+1}^\dagger \hat{c}_n + \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n+1} \right), \quad (2.15)$$

onde u_n e v_n são os deslocamentos intra e intermoleculares, respectivamente. ε_n é a energia local do sítio, sujeita a desordem (para um sistema bem ordenado, tem-se $\varepsilon_n = 0$), α_1 denota a força do acoplamento entre um único fônon e a estrutura eletrônica do sistema, J_0 é a integral de transferência (assumida como igual em todos os sítios da rede) e α_2 é o acoplamento elétron-fônon intermolecular.

Para a descrição da rede no tratamento semiclássico adotado neste trabalho, o sistema de fônons é dividido em dois osciladores harmônicos, um para as vibrações intra e outro para vibrações intermoleculares, que são definidos como

$$H_{\text{rede, intra}} = \frac{1}{2} K_1 \sum_{n=1}^N u_n^2 + \frac{1}{2} M_1 \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 \quad (2.16)$$

e

$$H_{\text{rede, inter}} = \frac{1}{2} K_2 \sum_{n=1}^N v_n^2 + \frac{1}{2} M_2 \sum_{n=1}^N \dot{v}_n^2, \quad (2.17)$$

sendo K_1 e K_2 as constantes de força e também M_1 e M_2 as massas referentes aos osciladores intra e intermoleculares, respectivamente.

A força para que o portador de carga se mova no sistema é dada por um campo elétrico externo, assumido como estático, que é introduzido no sistema por um potencial vetor definido por $A_x = -cE_0t$, onde c é a velocidade da luz, E_0 é a força do campo elétrico e t é o tempo. O efeito do campo elétrico é incluído por um fator de fase, na integral de transferência, que fica definida como

$$J_{n+1,n} = \left(J_0 - \alpha_2 (v_{n+1} - v_n) \right) \exp(i\gamma A_x(t)), \quad (2.18)$$

onde $\gamma = ea/\hbar c$, e é a carga do elétron e a é o parâmetro de rede (403).

2.1.3.1 Dinâmica do Portador de Carga no de Holstein-Peierls

A dinâmica do portador de carga no sistema que se desloca sob a influência de um campo elétrico em um regime quântico não-relativístico é dado pela Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{elet}} \Psi(t). \quad (2.19)$$

É importante ressaltar que o objetivo aqui é estudar o comportamento dinâmico de todo o sistema, que exige a solução da Equação de Schrödinger dependente do tempo, bem como as implicações dadas pelo movimento da rede onde, pelo tratamento clássico, a força que atua sobre uma partícula é a derivada negativa da energia total em relação a sua posição, que é dado na expressão

$$M\ddot{r}_n = -\nabla_{r_n} E_{\text{tot}}. \quad (2.20)$$

A energia total do sistema é dado por

$$E_{\text{tot}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.21)$$

onde $|\Psi\rangle$ é a função de onda total do sistema, consistindo de todas as funções de ondas dos orbitais moleculares ψ_k .

Para um sistema unidimensional descrito pelo Hamiltoniano dado na Equação 3.1, as Equações de Movimento de Newton para as vibrações intra e intermoleculares são dadas por

$$M_1 \ddot{u}_n = -K_1 u_n - \alpha_1 \rho_{n,n}(t) \quad (2.22)$$

e

$$M_2 \ddot{v}_n = -K_2 (2v_n - v_{n+1} - v_{n-1}) - 2\alpha \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{n,n-1}(t) - \rho_{n+1,n}(t)), \quad (2.23)$$

respectivamente. Nessas equações, ρ é a matriz de densidade e seus elementos são dados pela aproximação de campo médio, definidos por

$$\rho_{n,m}(t) = \sum_k \Psi_{nk}(t) \Psi_{mk}^*(t). \quad (2.24)$$

2.1.4 Portadores de Carga (Quase-partículas)

Uma vez que os resultados experimentais obtidos entre as décadas de 60 e 80 eram muito divergentes no âmbito do transporte de carga em sistemas orgânicos, surgiu a necessidade de propor mecanismos de transporte diferentes dos que eram utilizados para metais. Em 1979 os grupos de pesquisas dos professores Rice e Su e dos professores Schrieffer e Heeger propuseram, de forma independente, um modelo para condução de carga em materiais orgânicos, que ficou conhecido como modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) (404, 405). Nesse modelo o condutor orgânico é constituído por cadeias finitas, portanto é possível obter defeitos topológicos no material (406), que podem ser criados a partir dos processos de dopagem ou fotoexcitação. No caso do poliacetileno, estes defeitos topológicos aparecem durante o processo de polimerização, formando radicais, que altera o perfil da dimerização da cadeia e gera formas específicas dos grupos de carbono e hidrogênio, de modo que estes defeitos são os responsáveis pela alta condutividade em polímeros conjugados (407).

Uma vez o material sujeito a campos elétricos externos, caso esses defeitos possuam carga líquida, eles podem ser transportados pelo material e por este motivo são portadores de cargas, recebendo devido a isso o nome de quase-partículas, que são conjuntos de excitações coletivas que representam uma configuração específica em sistemas físicos. Dentre os portadores de carga conhecidos, o mais comum em termos de generalidade é o pólaron (7).

2.1.4.1 Sóliton

Na década de 1960 já eram conhecidos outros estados eletrônicos além do usual estado ligado elétron-buraco. Essas excitações estão presentes em materiais condutores dimerizados, e possuem um limite de alcance, uma parede de domínio da excitação, que separa as regiões com diferentes configurações de ligação, e são chamadas “misfits”.

Em 1979, novamente os grupos dos professores Rice e Su e dos professores Schrieffer e Heeger mostraram que o tamanho dessas excitações alcançavam muitos sítios do material, que no caso estudado por eles era o poliacetileno (Figura 2), e ainda que a variação de energia com o movimento da parede de domínio era muito pequeno, levando a conclusão que é livre o movimento da excitação na rede. Ainda devido ao grande comprimento da excitação, tem-se uma massa efetiva relativamente pequena, porém da ordem da maioria dos portadores de carga usuais, fazendo com que essa excitação seja considerada como um objeto quântico. Assim sendo, as paredes de domínio são estruturas que se movem ao longo do material preservando suas características ao se propagar na rede, essa estrutura recebe o nome de sóliton (405, 122). Esse nome é dado devido a obtenção de sólitons ideais acontecer em cadeias muito

longas com propriedades de não-deformação, ou seja, o sóliton se assemelha com uma onda propagada sem dispersão em um meio.

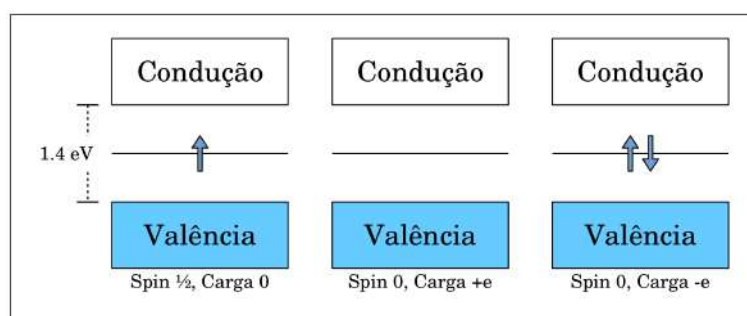


Figura 13 – Estrutura de bandas associadas a presença de sólitons, em *trans*-poliacetileno.

Uma vez com presença de defeito na rede, a estrutura eletrônica do material é alterada devido a quebra de simetria, isso causa o aparecimento de um estado eletrônico fora das bandas de energia. No caso do poliacetileno que possui alto grau de simetria, o sóliton é caracterizado por um estado eletrônico próximo ao centro do *gap*, que é definido como a diferença de energia do maior orbital molecular ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o menor orbital molecular desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), sendo que um sóliton neutro possui spin $\pm 1/2$, enquanto que sólitons carregados possuem spin nulo, uma vez que todos os elétrons se encontram emparelhados. Quando o sóliton é neutro, um elétron ocupa este estado eletrônico, no caso do sóliton negativamente carregado o estado é ocupado por dois elétrons emparelhados, como pode ser observado na Figura 13 (408).

Apesar de ser condizente com diversos dados experimentais, no ponto de vista teórico, os sólitons não conseguem descrever, de maneira geral, o transporte de carga em polímeros orgânicos. Inclusive, foi mostrado que não é possível obter sólitons neutros em polímeros *cis*, como o *cis*-poliacetileno e o politiofeno (409). Também não é reportada a presença de sólitons em cristais moleculares.

2.1.4.2 Pólaron

O Pólaron consiste em um rearranjo dos elétrons π de forma a polarizar localmente a cadeia (no caso de polímeros) que altera a localização dos átomos de carbono em um curto alcance (410).

Em um contexto geral de materiais orgânicos, os pólarons são formados a partir de um processo de dopagem, onde são adicionadas cargas excessivas (elétrons ou buracos) que polarizam localmente o sistema, alterando a posição inicial das moléculas. O excesso de carga é acoplado as deformações causadas no sistema, de modo a se

movimentarem juntas no material durante o transporte, possuindo massa efetiva, momento de spin e outras características que fazem do pólaron uma quase-partícula (120, 411).

Neste trabalho é proposto o estudo do transporte de carga em cristais moleculares orgânicos, a partir do pólaron como portador de carga. Em um cristal molecular, a adição de um elétron (buraco) em uma molécula da rede cristalina no estado fundamental neutro causa uma deformação local neste sistema. A interação mútua entre essa carga adicional com a deformação causada na rede consiste na quase-partícula de elétrons (buracos) cercados por nuvens de fônons, isto é, o pólaron.

Na injeção de um elétron a cadeia se polariza negativamente, formando assim um pólaron negativo, enquanto que ao se retirar um elétron (adicionar um buraco) o cristal é polarizado positivamente, de modo a obter um pólaron positivo (371). Em materiais orgânicos essa polarização do sistema ocorre de maneira relativamente pequena, alcançando apenas alguns sítios vizinhos.

Existem duas configurações de pólarons estáveis, o pólaron estendido (também conhecido pela expressão em inglês *large polaron*, ou ainda Pólaron de Fröhlich (412)), e também o pólaron concentrado (também conhecido pela expressão em inglês *small polaron*, ou ainda Pólaron de Holstein (373, 374)). Esse processo de injeção (remoção) de um elétron do cristal simula a dopagem feita em materiais orgânicos para que estes se tornem semicondutores. O processo de polarização é ilustrado na Figura 14.

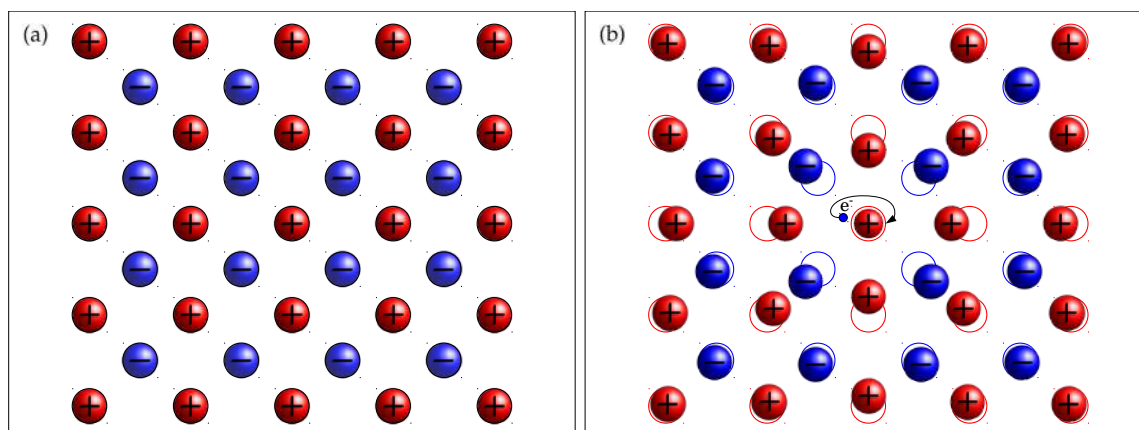


Figura 14 – Representação de uma rede cristalina (a) no estado fundamental neutro e (b) com adição de um elétron no material, causando a deformação da rede associada a carga adicional, que corresponde a formação de uma quase-partícula, chamada pólaron.

Em relação ao espectro eletrônico do pólaron, uma vez que é obtido a partir de um par ligado de sólitons, tem-se que existem dois estados eletrônicos dentro do *gap*, sendo um próximo a banda de condução e o outro próximo a banda de valência. Os pólarons são dois sólitons ligados, como já mencionado, um carregado e outro neutro,

portanto spin $\pm 1/2$ e carga $\pm e$, como pode ser observado na Figura 15. A partir disso, tem-se que pólarons respondem a campos elétricos e magnéticos.

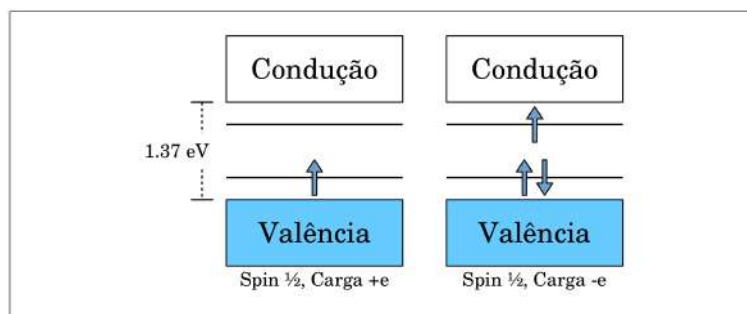


Figura 15 – Estrutura de bandas associadas a presença de pólarons, em cristais de pentaceno.

2.1.4.3 Bipólaron

Outro defeito topológico que pode ser encontrado em materiais orgânicos¹ é chamado de bipólaron, de modo que é entendido como um par ligado de dois pólarons, ou ainda como um par ligado de dois sólitons carregados (409, 413). Pode se pensar em um bipólaron como dois polárons que se encontram próximos, como já definido, um poláron é um acoplamento entre carga e deformação da rede, portanto, ao se aproximarem dois poláron, estes podem ter suas energias diminuídas ao compartilharem as mesmas distorções de rede, formando assim um bipólaron. O espectro energético do bipólaron é mostrado na Figura 16, onde tem-se que sua carga é $\pm 2e$ e spin nulo, e assim como no poláron, tem-se dois estados eletrônicos dentro do *gap*, porém estes se encontram mais próximos ao centro do *gap*, ao invés de próximo das bandas de valência e de condução, como ocorre no poláron.

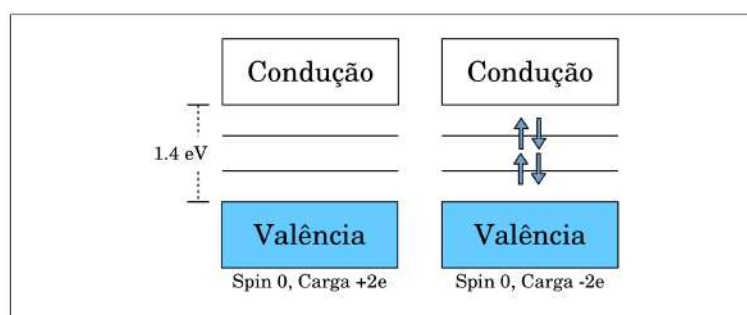


Figura 16 – Estrutura de bandas associadas a presença de bipólarons, em poliacetileno.

Em relação a eletrônica orgânica, o entendimento do transporte desses portadores de cargas é de fundamental importância para a melhoria da eficiência dos

¹ Apesar do recente aparecimento em cristais moleculares, seu conhecimento foi dado principalmente no poliacetileno.

dispositivos optoeletrônicos, de modo que a estabilidade e a dinâmica dessas quase-partículas possui bastante interesse de investigação de acordo com a literatura (414, 415, 416, 417, 418).

Semicondutores orgânicos, em especial os cristais moleculares, polímeros e nanofitas de grafeno, compõem um grande campo de pesquisa tanto na academia quanto na indústria. Em relação a pesquisa, os cristais moleculares orgânicos, apresentam características muito interessantes, como sua geometria e a estrutura π -eletrônica. E ainda devido ao *gap* de energia ser comparável ao *gap* de semicondutores inorgânicos, entre outras inúmeras qualidades e aplicações já mencionadas no início deste capítulo.

Após o descobrimento da condutividade em materiais orgânicos, surgiu grande interesse de pesquisa nesta área devido as aplicações em optoeletrônica, como os já mencionados OLEDs (419, 420), OFETs (120, 421) e OPVs (422, 423). A partir disso, o entendimento da mobilidade do portador de carga em materiais orgânicos se torna essencial para o desenvolvimento e aumento na eficiência dos dispositivos da eletrônica orgânica, uma vez que o transporte de carga e a mobilidade do portador estão diretamente ligadas ao desempenho destas aplicações (109).

2.1.5 Transporte de Carga em Cristais Moleculares Orgânicos

Cristais moleculares orgânicos apresentaram diversas características diferentes quando comparados a cristais inorgânicos. Um dos motivos para tais diferenças é sem dúvidas a presença das ligações fracas de Van der Waals, uma característica ausente em inorgânicos. A Figura 17 apresenta o arranjo das moléculas em um cristal de pentaceno, sendo a direção *a* o *herringbone* do sistema (424).

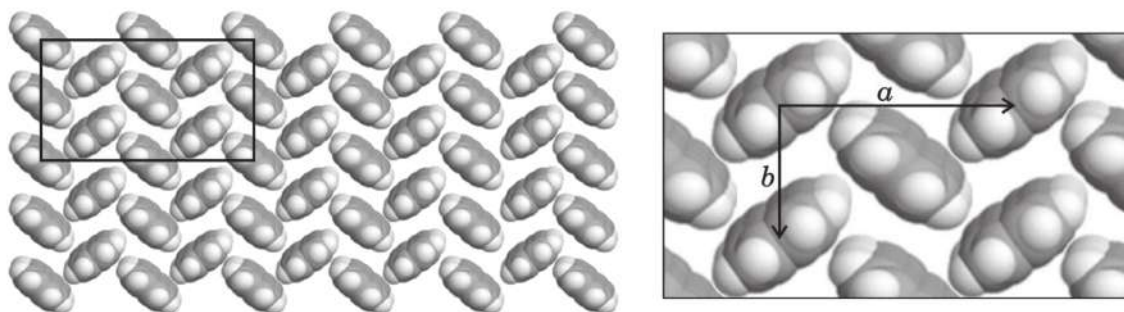


Figura 17 – Representação esquemática de um cristal molecular de pentaceno.

2.1.5.1 Mobilidade

A presença de um campo elétrico externo aplicado a um sistema, induz um movimento nos portadores de carga do material. A mobilidade desses portadores, μ , é

definida como

$$\mu = v/E, \quad (2.25)$$

onde v é a velocidade de saturação do portador de carga e E é a força do campo elétrico externo. Comumente, a mobilidade é expressa em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

A princípio, os dispositivos orgânicos possuem características operacionais bastante parecidas com os dispositivos inorgânicos, porém as diferenças na estrutura eletrônica de ambos os sistemas devido as significativas diferenças entre os graus de liberdade nucleares e eletrônicos, bem como as deformações (defeitos topológicos) dos cristais, tornam essa analogia bastante limitada. Assim, uma maneira de distinguir ambas as classes (macroscopicamente) é medir a mobilidade dos portadores de carga no material.

A mobilidade é definida de modo a medir a velocidade do portador de carga por unidade de campo elétrico (Eq. 2.25). Essa quantidade determina a rapidez com que o dispositivo responde e contribui para quantidade de corrente que se pode transportar a uma determinada tensão. Existem diversos métodos que conseguem medir experimentalmente a mobilidade de portadores de carga em cristais moleculares orgânicos, uma das mais importantes e utilizadas é o Tempo de Voo (TOF, do inglês *Time of Flight*) (52). Essa técnica é baseada na irradiação de uma espécie de película orgânica de poucos micrômetros de espessura, com pulso laser. Essa película é intercalada por dois eletrodos. A irradiação produz carga na extremidade de um dos eletrodos e, ao se aplicar campo elétrico, a carga se move no material e a corrente, em função do tempo, é registrada no segundo eletrodo, possibilitando a medição da mobilidade (425, 426, 427).

2.1.5.2 Estabilidade e Dinâmica de Quase-partículas

Uma das propostas deste trabalho é estudar o transporte de carga em cristais moleculares e nanofitas baseadas em cortes de folhas de grafeno, investigando as propriedades de estabilidade e dinâmica de pólarons como portador de carga nestes materiais. Deste modo, estudos acerca da estabilidade do portador no material são necessários para melhor compreensão do transporte, sobre efeito de campo elétrico externo, desordem, anisotropia e temperatura. Os efeitos desses agentes internos e externos sobre o transporte de carga em semicondutores orgânicos ainda são objetos de estudo no campo da eletrônica orgânica (428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435).

Para valores relativamente altos de campo elétrico, é sabido que o polaron se dissocia, uma vez que a velocidade das deformações da rede não é capaz de acompanhar a velocidade da carga no material (436). Efeitos de desordem também podem ter influência significativa na estabilidade e dinâmica de pólarons, uma vez

que ao se deparar com uma desordem em determinado local do material durante a dinâmica, ele pode ser dissociado ou aprisionado/capturado (193).

No caso dos materiais cristalinos, sem presença de desordem, tem-se que o transporte ocorre de maneira adiabática, onde a carga permanece no mesmo autoestado durante o transporte no material. Em contrapartida, na presença de um elevado grau de desordem, o transporte ocorre de maneira não-adiabática, onde os estados eletrônicos tornam-se localizados, de modo que a carga salta de um estado localizado para outro (371). Esse processo pode ser ativado termicamente (377). Vale ressaltar que o transporte em metais segue o modelo de elétrons livres (437).

Além da temperatura e da desordem, outros fatores podem influenciar a mobilidade dos portadores de carga em cristais orgânicos. A maneira como as moléculas são dispostas no cristal podem afetar a mobilidade, ou seja, os efeitos de anisotropia do cristal são relevantes nesse aspecto, o que também leva a concluir que a mobilidade é diferente em diferentes direções da rede cristalina (436).

A pressão externa também pode influenciar nas propriedades dinâmicas do portador de carga, uma vez que reduz as distâncias intermoleculares entre os sítios da rede (438). Além disso, na ausência de defeitos físico-químicos, o transporte varia de acordo com as interações entre a parte eletrônica e de rede (fônons) no sistema (371).

2.2 Ciência de Materiais Computacional

A compreensão dos inúmeros materiais coexistentes da natureza, bem como possíveis manipulações em função de entregar novas tecnologias, tem como principal objetivo melhorar todos os aspectos de uma sociedade como um todo. O auxílio dos computadores nesse processo de compreensão de como se comportam os materiais a nossa volta foi incrivelmente melhorado juntamente com todo e qualquer desenvolvimento computacional que já ocorreu, desde o ábaco chinês até os atuais e mais modernos clusters voltados para cálculo científico. Estima-se que a capacidade (velocidade) de se realizar cálculos computacionais cresceu 10^{10} vezes nos últimos 50 anos (439). Interessante mencionar também que os núcleos e elétrons que constituem os átomos (principais agentes envolvidos em toda investigação de ciência de materiais) possuem regras já conhecidas tanto de mecânica clássica quanto de mecânica quântica, de modo que ao observar uma exceção é mais provável que seja a partir de um erro. Com isso, computadores são programados com teorias e algoritmos com base em Física, Química, Matemática, Ciências de Materiais e Computação. Essa ideia fundamental, se mostra prática visto que em diversas investigações se torna muito complicada a criação dos cenários necessários, devido as preocupações com segurança e otimização dos custos, dessa forma um caminho bastante viável é sempre realizar primeiro a

simulação para só então ir até um laboratório.

De uma forma geral, se a matéria é alterada, ao menos uma das quatro interações fundamentais conhecidas: eletromagnética, nucleares forte e fraca e/ou gravitacionais, deve agir sobre essa quantidade de matéria (440). No âmbito de ciência de materiais, a principal interação que é realmente relevante são as interações eletromagnéticas entre átomos, elétrons e núcleos. A partir disso, um caminho a ser percorrido no âmbito de ciência de materiais computacionais, onde primeiro se define o que se quer investigar; monta-se um modelo representativo em relação ao sistema real, que seja adequado; seleciona as regras de cálculo, qual tipo de metodologia e algoritmos devem ser empregados; executar as simulações, analisar e discutir os resultados; e produzir e comparar dados obtidos com outros estudos presentes na literatura. Dessa forma, um laboratório com uma gama de situações idealizadas é montado e diversas descobertas são obtidas inicialmente. É importante ressaltar a finalidade do último passo, visto que essas condições idealizadas podem retornar respostas equivocadas, portanto a conferência/validação se mostra fundamental no processo científico empregado em qualquer metodologia de ciência de materiais computacional.

De acordo com o que foi apresentado acima, algumas metodologias principais fazem uma melhor descrição em relação as escalas de tamanho e tempo dos sistemas de interesse (veja Fig. 18), desde os cálculos de primeiros princípios em sistemas nanométricos – elétrons –, descritos com mecânica quântica, seguidos da dinâmica molecular – átomos e moléculas –, modelos de granulação grossa (aqui enquadra-se o Método de Monte Carlo) – processos e materiais – até os métodos contínuos (aqui encontra-se o Método dos Elementos Finitos) – dispositivos e engenharia.

2.2.1 Método dos Elementos Finitos

O Método dos Elementos Finitos (FEM, do inglês *Finite Element Method*) consiste na criação de diversos nós ao longo de um material (estrutura), onde esses pontos são ligados formando polígonos (elementos finitos). Diversas variáveis como tensão, deformação, temperatura e pressão são calculadas para todos estes elementos, a partir de um conjunto de equações algébricas, diferenciais e integrais, que são resolvidas por técnicas numéricas e oferece grande quantidade de informações para os mais diversos problemas de engenharia e fenômenos de materiais em um contexto geral, podendo ser utilizado para solos, pontes e estruturas em geral, até em odontologia e engenharia mecânica.

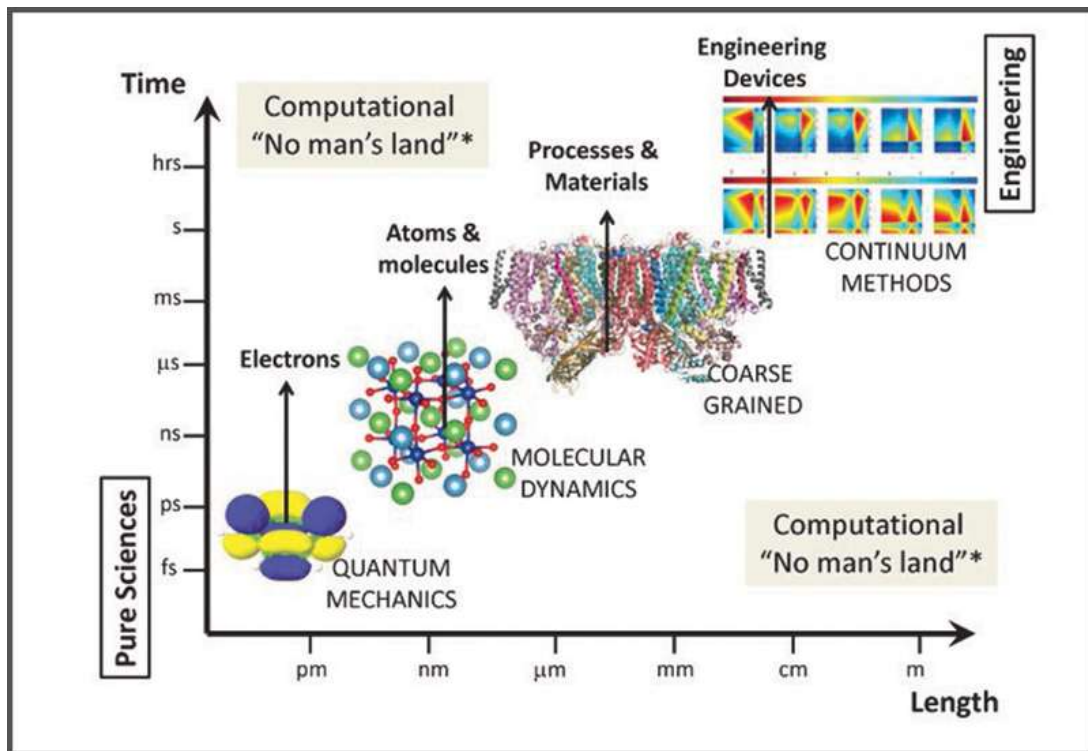


Figura 18 – Métodos típicos em Ciência de Materiais Computacional em termos de tamanho e tempo.

2.2.2 Método de Monte Carlo

O Método de Monte Carlo (MC) consiste de uma metodologia estatística que utiliza de processos aleatórios com fator de Boltzmann $\exp(-U/k_B T)$, onde U é a energia de um estado, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O método é considerado simples de implementar e permite que os elétrons (partículas) realizem *hopping* de um sítio para outro do sistema, escolhendo o estado de menos energia. Por ser baseado em Mecânica Estatística, não é necessária a realização de dinâmica. Duas vertentes bastante conhecidas do MC é o Metropolis MC, que simula um conjunto de sistemas termodinâmicos e minimiza a energia do sistema, e também o Monte Carlo Cinético (KMC, do inglês *Kinetic Monte Carlo*), que é utilizado para estudar o transporte eletrônico átomos ou moléculas. O MC pode ser utilizado em escala de materiais micrométricos.

2.2.3 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular recebeu esse nome pela primeira vez na década de 60, como brevemente apresentado na seção 1.1.3, quando foi utilizado para entender transições de fase líquido e sólido. Atualmente, com as possibilidades computacionais, já é possível realizar dinâmica de sistemas com bilhões de partículas em escalas de tempo de nanossegundos (441).

2.2.3.1 Partícula Mínima em Dinâmica Molecular

Em qualquer metodologia, uma série de aproximações é realizada, uma das mais comuns é tratar corpos, de qualquer natureza, como pontos que possuem uma certa massa. Isso pode ser visto desde as Leis de Kepler para descrição dos movimentos planetários, até na abordagem de dinâmica molecular aqui utilizada. Apesar disso, existem diversos pontos positivos (viabilização) e também negativos (falta de fidelidade ao sistema real), de forma que uma linha tênue deve ser obtida para que a forma mais viável e interessante do ponto de vista de descrição seja obtido. No que tange a dinâmica molecular, a primeira aproximação aqui realizada é a consideração de um átomo um ponto esférico com uma determinada massa (veja Fig. 19), na intenção de tratar o sistema de forma clássica, visto que a massa do núcleo atômico é consideravelmente maior que a massa dos elétrons. Além disso, a aproximação de Born-Oppenheimer afirma que a dinâmica dos elétrons é muito mais rápida que a velocidade dos respectivos núcleos atômicos, portanto reagem instantaneamente ao movimento destes, ou seja, as dinâmicas dos núcleos e dos elétrons podem ser tratadas separadamente. Essa aproximação torna o cálculo extremamente simples visto a parte eletrônica do sistema ser negligenciada, porém, uma ressalva encontra-se nos efeitos eletrônicos necessitarem serem aproximados a partir de uma superfície de energia potencial que, geralmente, representa o estado fundamental do átomo. Esta função potencial, conhecida como campo de força ou potencial interatômico, deve ser gerada para que se possa realizar a dinâmica molecular, o que restringe consideravelmente seu uso, em especial para sistemas com muitas espécies químicas envolvidas.

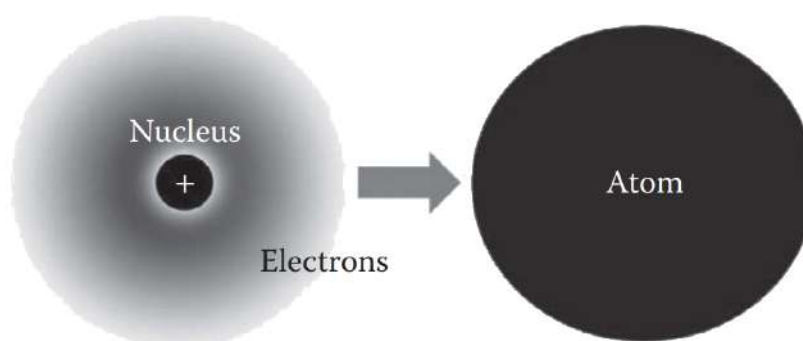


Figura 19 – Modelo Atômico em Dinâmica Molecular.

2.2.3.2 Procedimentos da Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular consiste na integração em relação ao tempo das equações de movimento de Newton, possibilitando entender a evolução do sistema de partículas ao longo do tempo e assim compreender diversos comportamentos e propriedades interessantes de acordo com as necessidades científicas investigadas. Para que isso

aconteça, é necessário seguir um conjunto bastante definido de passos. Sabendo-se as posições e velocidades dos átomos do sistema, e utilizando o campo de força adequado, é possível calcular as forças que sofrem cada partícula do sistema. A partir do cálculo da força sobre cada átomo, as posições iniciais evoluem para estados de mais baixa energia em intervalos de tempos pequenos, sendo essa diferença de tempo denominada *timestep* (Δt), o que gera novas posições, velocidades e, conseqüentemente, novas forças que agem sobre as partículas da estrutura. Repetindo sucessivamente o método apresentado acima para o novo conjunto de valores obtido a cada interação, após uma quantidade (geralmente alta) de interações, o sistema converge para uma configuração de energia mínima, que não muda consideravelmente com o tempo, ou seja, uma configuração de equilíbrio.

A partir da realização sucessiva do procedimento mencionado acima, cada interação salva uma quantidade de dados brutos que podem ajudar na descrição de diversas propriedades importantes nas mais fartas frentes de investigação de materiais em nível molecular, das quais pode-se mencionar as propriedades energéticas, estruturais, mecânicas (fraturas, crescimento de rasgos, difusão de defeitos, estrutura de limite de grão e deslizamento), térmicas (coeficiente de expansão térmica, ponto de fusão, diagrama de fase em função de pressão/volume, capacidade de calor e condutividade térmica), processos e fenômenos (pulverização catódica, deposição a vapor, nanoindentação, propagação de onda de choque, detonação, irradiação, bombardeio de íons e impacto de nanoclusters).

Em relação a cálculos de primeiros princípios, a dinâmica molecular se mostra muito rápida, o que permite o estudo de sistemas maiores. Por outro lado, além das questões de dificuldades em relação aos potenciais interatômicos disponíveis, outras duas limitações importantes da dinâmica molecular consistem da impossibilidade de uma investigação macroscópica e em relação ao tempo que, geralmente, é factível até a ordem de nanossegundos. Também é importante mencionar que nenhuma propriedade eletromagnética pode ser obtida.

2.2.3.3 Potenciais Interatômicos

Os potenciais interatômicos, ou campos de força, como já mencionados anteriormente, descrevem uma superfície de energia potencial que rege a interação entre as partículas de um sistema. Esses potenciais são obtidos de forma empírica, a partir de dados experimentais ou cálculo de primeiros princípios, sendo assim capazes de descrever com precisão a interação entre diferentes espécies químicas. Esse potenciais agem sobre um raio, ou seja, uma distância onde cada átomo é sentido por outro da estrutura. Ao interagirem, o equilíbrio entre a atração e repulsão ocorre e as partículas encontram-se nos estados de mais baixa energia e em uma distância de equilíbrio

de acordo com as equações de movimento de Newton. A partir disso, é importante ressaltar que a soma de todas as forças que agem sobre um átomo é dada por

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = m\frac{d}{dt}\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (2.26)$$

onde \vec{F} é a força resultante, \vec{a} sendo aceleração, \vec{v} a velocidade, \vec{r} a posição, \vec{p} o momento, t o tempo e m a massa. Por outro lado, quando se trata de dinâmica molecular, o sistema é isolado, ou seja, a energia é constante no tempo ($dE/dt = 0$), portanto \vec{F} é o gradiente negativo do potencial em relação a posição, como segue

$$\vec{F} = -\nabla U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.27)$$

sendo U o potencial. Portanto, conhecendo-se o campo de força, que depende das distâncias atômicas, é possível calcular a força que age sobre cada partícula, ou seja, resolver a evolução temporal do sistema em questão. Como já mencionado, campos de força são gerados empiricamente a partir de dados experimentais ou cálculos de primeiros princípios, onde são obtidas diversas informações como parâmetro de rede, energia coesiva, massa do composto, módulo elástico, energia de formação de vacâncias, coeficiente de expansão térmica, constantes dielétricas, espectro vibracional e energia de superfície. É importante ressaltar que os campos de força são gerados para sistemas específicos e podem não ser eficazes para uso em outros sistemas semelhantes (mesmo mantendo as espécies químicas), além do fato destes dados serem obtidos para ocasiões estáticas, ou seja, mesmo em um mesmo sistema os potenciais podem desempenhar dinâmicas diferentes.

2.2.3.3.1 Potencial de Lennard-Jones

Sendo um sistema com N átomos (partículas), cada átomo dessa estrutura interage com todos os outros a cada instante de tempo, portanto existem interações entre dois, três, ... átomos simultaneamente, de forma que o potencial pode ser escrito como

$$U = \sum_{i<j}^N U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k}^N U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (2.28)$$

onde o primeiro termo descreve a interação entre duas partículas, o segundo entre três e assim sucessivamente. A soma ocorre sobre todas as partículas, sem serem levadas em consideração mais de uma vez, por isso das condições sobre as partículas que aparecem na soma. Apesar de ser totalmente possível realizar esse tratamento diferenciando cada caso pelo número de partículas interagindo, os potenciais entre pares possibilitam uma solução relativamente mais simples, considerando apenas as interações entre duas partículas do sistema. A partir disso, cada átomo interage com

outras $N - 1$ partículas (excluindo apenas a interação da partícula com ela mesma). Portanto, um total de $C_{N,2}$ número de pares (N_{pares}) é possível, ou seja,

$$N_{\text{pares}} = \frac{N!}{(N-2)!2!} = \frac{N(N-1)}{2} \propto O(N^2). \quad (2.29)$$

Nesse aspecto de potenciais de pares, o mais conhecido é o potencial de Lennard-Jones (442), dado como segue:

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (2.30)$$

onde ε é a menor energia da curva do potencial (energia coesiva), isso ocorre na posição de equilíbrio (r_0) e σ é a distância interatômica na qual o potencial é nulo. Assim, a força é facilmente calculada a partir da derivada do potencial, sendo dada por

$$F_{LJ} = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left(2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right). \quad (2.31)$$

Com essas informações, algumas afirmações se tornam possíveis. Qualquer distância $r < r_0$ torna a forma negativa, e o comportamento é repulsivo, em r_0 é o equilíbrio, onde a força é nula, e a para distância $r > r_0$ tem-se uma força positiva (atrativa). Em $r \rightarrow \infty$ a tanto o potencial quanto a força são nulas. Quando as partículas se aproximam, ocorre a atração dipolo-dipolo, e r^{-6} descreve melhor a interação de Van der Waals, por outro lado, ainda mais próximos, ocorre a repulsão de Pauli, devido a sobreposição da nuvem eletrônica e o termo r^{-12} descreve esse aumento abrupto na repulsão. A distância de equilíbrio pode ser facilmente calculada em termos de σ , sendo $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ ficando a energia mínima e a força nula, como já mencionado. Entre $r = 0$ e $r = \sigma$ a energia é muito alta para valores menores de r , também devido a repulsão de Pauli. É um potencial bastante eficaz em gases nobres, moléculas esféricas e outros tipos de ligações, por outro lado este potencial não é eficaz em metais, semicondutores e outros sólidos. No caso de sistemas metálicos, um incremento se faz necessário, dando origem ao potencial EAM, descrito logo a seguir.

2.2.3.3.2 Potencial EAM

No caso de metais, os átomos/íons estão dispostos em meio a um “mar de elétrons”, de forma que as interações de Coulomb entre eles são de longo alcance, ou seja, cobrem um raio com dezenas de partículas. O método do átomo incorporado (EAM, do inglês *embedded atom method*) acrescenta um parâmetro que leva em consideração a densidade efetiva dos elétrons em um determinado local. A partir disso, mesmo com a mesma estrutura de um potencial interatômico, consegue descrever relevantes efeitos eletrônicos. Isso não é possível na descrição de interações entre pares, visto que os

elétrons de valência em metais são deslocalizados como nuvens de elétrons, causando uma atração adicional em relação ao núcleo atômico (núcleo e elétrons do núcleo). É importante mencionar que o potencial EAM leva em consideração as interações por partes, em adição com as contribuições de energia incorporada, para aproximação do problema de muitos átomos negligenciada pela interação apenas por pares. Essa energia é uma aproximação da energia necessária para incorporar um núcleo atômico (positivo) a nuvem eletrônica, portanto é uma energia negativa (atração), enquanto que a interação por pares é, na maioria dos casos, repulsiva. A partir disso, o potencial EAM possui dois termos, um de interação por pares e outro para energia de incorporação em função da densidade eletrônica ρ_i para um átomo i , como segue

$$U_{\text{EAM}} = \sum_{i < j} U_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (2.32)$$

onde $F_i(\rho_i)$ é a função de energia incorporada e r_{ij} é a distância escalar entre os átomos i e j , ou seja, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \sqrt{(\vec{x}_i - \vec{x}_j)^2 + (\vec{y}_i - \vec{y}_j)^2 + (\vec{z}_i - \vec{z}_j)^2}$, enquanto que o primeiro termo da equação trata da interação entre pares (de forma não repetida), dada por

$$\sum_{i < j}^N U_{ij}(r_{ij}) = (U_{12} + U_{13} + \dots) + (U_{23} + U_{24} + \dots) + (U_{34} + U_{35} + \dots) + \dots \quad (2.33)$$

Por fim, a densidade eletrônica de uma partícula i é a superposição linear das nuvens de elétrons de valência relacionada a todas as outras partículas do sistema, como disposto na equação a seguir

$$\rho_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \rho_j(r_{ij}) \quad (2.34)$$

A dinâmica molecular com potencial EAM calcula inicialmente as densidades eletrônicas em diversos locais da estrutura, seguido do cálculo das energias de incorporação que são adicionadas as interações de pares. A densidade de elétrons é maior no caso de partículas mais próximas, enquanto que a curva de energia de incorporação é normalmente decrescente, partindo de zero para densidade eletrônica também nula e tornando-se mais negativa com o aumento da densidade de elétrons.

O potencial EAM funciona muito bem para metais e metais de transição, em especial aqueles com estrutura cúbicas de face centrada (FCC, do inglês *face-centred cubic*), que são alumínio, cobre níquel, ferro gama, ouro e prata.

2.2.3.3.3 Potencial Tersoff

No caso de sólidos covalentes, o tratamento a partir de interação por pares se torna ainda mais ineficaz, devido a estrutura mais compacta desses sistemas, que

comumente possuem número de coordenação de até quatro átomos, com ligações direcionais de força equivalente. Estruturas diamantadas, por exemplo, pertencem a este grupo de sólidos, possuindo um ângulo de ligação de aproximadamente 110° e ligações com hibridização de orbitais sp^3 , tornando os ângulo e ordem de ligação extremamente relevantes na dinâmica destes sólidos. A partir disso, a forma geral do potencial Tersoff é

$$U_{\text{Tersoff}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_R(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} B_{ij} U_A(r_{ij}) \quad (2.35)$$

com U_A e U_R representando os potenciais atrativos e repulsivos, respectivamente. B_{ij} sendo a ordem de ligação entre dois átomos i e j , que é normalmente diminuído em relação ao número de coordenação do átomos,

$$B_{ij} \propto \frac{1}{\sqrt{N_{\text{coord}}}} \quad (2.36)$$

sendo N_{coord} o número de coordenações. Portanto, a ligação B_{ij} é consideravelmente enfraquecida com a presença de outras ligações do átomos i , ou seja, um B_{ik} , dependendo ainda de onde está essa outra ligação e do ângulo que esta faz com o átomo i .

Por fim, apesar dos termos dependerem essencialmente da distância, vários parâmetros precisam ser ajustados na confecção de um potencial empírico tersoff, que é bastante utilizado e seguro para diversos sistemas, como heteroestruturas de silício e carbono, estruturas puras de silício, alótropos de carbono como diamante, grafite, grafeno e estruturas de carbono amorfo, bem como hidrocarbonetos. É importante ressaltar que forças fracas de Van der Waals não são implementadas no potencial tersoff, portanto a descrição entre folhas de grafeno (grafite) não são corretamente descritas por este potencial.

2.2.3.3.4 Potencial para Sólidos Iônicos

Todos os potenciais aqui apresentados são para um alcance relativamente mais curto, tendendo a zero logo após a distância de segundos vizinhos. Em diversos sólidos iônicos, os íons podem ser polarizados ou carregados, de forma que o componente de Coulomb possui um alcance relativamente alto. Para tratar esse tipo de sistema, um potencial com duas componentes é necessário, uma para tratar as interações de curto alcance e outro para interações de longo alcance, dado de acordo com a expressão

$$U_{\text{iônico}} = U_{\text{curto}} + \frac{Z_1 Z_2}{r_{ij}}, \quad (2.37)$$

com Z_1 e Z_2 sendo cargas dos átomos interagentes, r_{ij} a distância euclidiana entre as partículas, definido anteriormente. Por outro lado, o primeiro termo da expressão é

constituído também de duas partes, uma para interações de atração, do tipo Van der Waals, e outro para interações repulsivas entre partículas muito próximas, da seguinte forma

$$U_{\text{curto}}(r_{ij}) = C_1 \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_2}{r_{ij}^2}, \quad (2.38)$$

onde C_1 e C_2 são constantes.

2.2.3.3.5 Campo de Força AIREBO

Partindo do potencial desenvolvido por Tersoff (443, 444, 445, 446), o potencial de ordem de ligação empírica reativo (REBO, do inglês *Reactive Empirical Bond Order Potential*) também foi base para outro potencial muito utilizado (447), o Intermolecular Adaptativo REBO (AIREBO, do inglês *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*) (448) é um campo de força proposto inicialmente para estudar a deposição química a vapor de hidrogênio em filmes de diamante, mas seu uso se estende a uma ampla gama de sistemas com interações C-C e C-H. É um potencial reativo, portanto permite a dissociação e criação de ligações entre as partículas do sistema. Uma vez que os átomos inicialmente ligados não são forçados a permanecer nesse estado, o potencial se mostra eficaz para representar o funcionamento de ligações covalentes. Diversos estudos presentes na literatura fazem uso do AIREBO (449).

Em especial, o AIREBO possui contribuições energéticas de torção relacionadas as ligações σ (diferente do seu antecessor REBO, que só leva em consideração torções referentes as ligações π) e também as interações de Van der Waals (442). Dessa forma, a energia total do sistema sob o potencial AIREBO é dada por

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kjil}^{\text{TORSION}} \right), \quad (2.39)$$

sendo E_{ij}^{REBO} responsável pela interação entre os pares de átomos ligados covalentemente, e depende exclusivamente das posições e espécies químicas entre os átomos envolvidos. O segundo termo (E_{ij}^{LJ}) e terceiro ($E_{kjil}^{\text{TORSION}}$) termos representam as energias de Van der Waals e de Torção, respectivamente.

Como já mencionado, o potencial REBO é responsável pela interação entre os pares de átomos com ligação covalente. Essa contribuição energética é dada por

$$E_{ij}^{\text{REBO}} = V_{ij}^R + b_{ij} V_{ij}^A \quad (2.40)$$

onde V_{ij}^R e V_{ij}^A são potenciais também aos pares, repulsivo e atrativo, respectivamente. Além da dependência entre o tipo atômico e a distância dos pares i e j , o termo b_{ij} é o termo de ordem de ligação entre essas duas partículas, ou seja, serve como um ativador

da interação atrativa de acordo com o comprimento da ligação entre os átomos i e j . Esses potenciais repulsivo e atrativo são dados, respectivamente, por

$$V_{ij}^R = w_{ij}(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right) A_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) \quad (2.41)$$

e

$$V_{ij}^A = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{ij}^{(n)} \exp(-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}), \quad (2.42)$$

onde A_{ij} , Q_{ij} , α_{ij} e $B_{ij}^{(n)}$ dependem das espécies químicas envolvidas (átomos i e j). Para distâncias maiores que os comprimentos típicos das ligações entre os átomos i e j , o termo w_{ij} é responsável por fazer essa contribuição ser negligenciada, sendo calculado pela expressão.

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})), \quad (2.43)$$

com $S'(t)$ sendo a função de comutação, dada por

$$S'(t) = \Theta(-t) + \frac{1}{2}\Theta(t)\Theta(1-t)(1 + \cos(\pi t)), \quad (2.44)$$

e

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{\min}}{r_{ij}^{\max} - r_{ij}^{\min}}, \quad (2.45)$$

onde $\Theta(t)$ é a função do passo de Heaviside. Todos os parâmetros para interações C-C, C-H e H-H são discutidas em (448). Esse termo w_{ij} possui um papel de peso para que uma ligação exista entre dois átomos i e j , de forma que $0 \leq w_{ij} \leq 1$. Quando seu valor é zero, a ligação não existe para aquele par de partículas, quando $w_{ij} = 1$ a ligação existe. De forma que a transição da criação ou dissociação daquela ligação ocorra de forma suave, unindo os termos w_{ij} e $S'(t)$.

Para acrescentar a parte da interação de van der Waals, utilizando um conjunto de funções de comutação, tem-se a contribuição energética do potencial AIREBO dada por

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) + (1 - S(t_r(r_{ij})))C_{ij}V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (2.46)$$

onde

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)(1 - t^2(3 - 2t)). \quad (2.47)$$

Aqui a função de comutação $S(t_r(r_{ij}))$ tem como finalidade modificar a intensidade da interação entre as partículas de acordo com o potencial de Lennard-Jones, enquanto que $S(t_b(b_{ij}^*))$ age no caráter da interação repulsiva do potencial, no caso de partículas com distância superior aquelas próprias de ligação covalente, mas que ainda existe interação em decorrência do número de átomos vizinhos, enquanto que as funções de escalonamento $t_r(r_{ij})$ e $t_b(b_{ij}^*)$ são definidos respectivamente como

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{\text{LJmin}}}{r_{ij}^{\text{LJmax}} - r_{ij}^{\text{LJmin}}}. \quad (2.48)$$

e

$$t_b(b_{ij}) = \frac{b_{ij} - b_{ij}^{\min}}{b_{ij}^{\max} - b_{ij}^{\min}}, \quad (2.49)$$

sendo b_{ij} responsável por especificar a ordem de ligação de acordo com

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \left(p_{ij}^{\sigma\pi} + p_{ji}^{\sigma\pi} \right) + \pi_{ij}^{\text{rc}} + \pi_{ij}^{\text{dh}}, \quad (2.50)$$

enquanto que b_{ij}^* (diferentemente do b_{ij} utilizado no potencial REBO), é dado por $b_{ij}^* = b_{ij}|_{r_{ij}=r_{ij}^{\min}}$. Todos os termos que contribuem no cálculo de b_{ij} dependem das ligações que envolvem os átomos i e j , sendo que as ligações covalente aparecem nos termos $p_{ij}^{\sigma\pi}$ e $p_{ij}^{\sigma\pi}$, dados por

$$p_{ij}^{\sigma\pi} = \left(1 + \sum_{k \neq i,j} w_{ik}(r_{ik}) g_i(\cos \theta_{jik}) \exp \lambda_{jik} + P_{ij} \right)^{-1/2}. \quad (2.51)$$

Aqui g_i é uma função de penalidade para ligações muito próximas. A exponencial $\exp \lambda_{jik}$ trata de uma correção para a presença de hidrogênio e P_{ij} é um termo de interpolação necessário para neutralizar energias adicionais de torção em sistemas insaturados e, por fim, π_{ij}^{dh} é um termo de penalidade por rotação em torno de muitas ligações. O termo C_{ij} é um chave controlada por pesos, no caso de átomos que não estão ligados por outros interemediários, como segue

$$C_{ij} = 1 - \max \{ w_{ij}(r_{ij}), w_{ik}(r_{ik})w_{kj}(r_{kj}), w_{ik}(r_{ik})w_{kl}(r_{kl})w_{lj}(r_{lj}) \}. \quad (2.52)$$

O termo V_{ij}^{LJ} é o valor da interação de Van der Waals para dois átomos i e j

$$V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (2.53)$$

que já foi discutido anteriormente.

A última contribuição energética do potencial AIREBO diz respeito a energia de torção, dada por

$$E_{ij}^{\text{TORSION}} = w_{ij}(r_{ij})w_{jk}(r_{jk})w_{kl}(r_{kl})V^{\text{TORSION}}(\omega_{ijkl}), \quad (2.54)$$

que leva em consideração todos os diedrais do sistema, sendo V^{TORSION} expresso por

$$V^{\text{TORSION}}(\omega_{ijkl}) = \epsilon_{ijkl} \left(\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{ijkl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right). \quad (2.55)$$

Aqui w_{ij} possui a mesma função reguladora no caso de quebra de ligações, como discutido anteriormente.

2.2.3.3.6 Campo de Força Stillinger-Weber

O potencial de Stillinger-Weber (SW) (450) foi um dos primeiros concebidos para tratamento de sistemas cujo as partículas possuem quatro vizinhos, como Si, Ge e C. Nesse sentido, a energia total do sistema no potencial SW é dada por

$$E_{SW} = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (2.56)$$

com ϕ_2 calculado como

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij} \epsilon_{ij} \left(B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right), \quad (2.57)$$

e ϕ_3 dada por

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk} \epsilon_{ijk} (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk})^2 \exp \left(\frac{\gamma_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik} \sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik} \sigma_{ik}} \right). \quad (2.58)$$

Aqui, o termo $\phi_2(r_{ij})$ é a interação entre duas partículas. Note que o primeiro termo consiste em uma interação não ligada (VdW) e o segundo funciona como um controle da distância atômica a qual o potencial tem efeito, diminuindo suavemente sua intensidade com o aumento da distância. Já a segunda contribuição de E_{SW} , descreve a interação entre três partículas, onde é considerada a ligação direcional a partir do ângulo formado pelos três átomos θ_{ijk} .

2.2.3.3.7 Campo de Força Reativo – ReaxFF

Potenciais de campo de força reativos (ReaxFF, do inglês *Reactive Force Field*), proposto por Duin *et al.* (451) é um potencial com significativo diferencial em relação a outros aqui descritos, onde a formação/quebra de ligações é possível. Confeccionado a partir de dezenas de parâmetros obtidos por cálculos de primeiros princípios e cerca de dez vezes mais caro computacionalmente, possui grande confiabilidade científica e foi amplamente expandido desde sua primeira parametrização para hidrocarbonetos (veja Fig. 20). O ReaxFF é uma técnica que leva em consideração a ordem de ligação e assim pode descrever a interação entre as partículas dentro de um sistema químico. Uma vez que, cada interação atômica depende da ordem de ligação, é possível descrever a dinâmica de todas as interações atômicas e moleculares que não dependem de sítios reativos pré-definidos, como em todos os outros campos de força aqui mencionados. Porém, para essa realização é necessária uma parametrização extremamente ampla e detalhada de diversas propriedades atômicas, de ligação, ângulo e torção das partículas envolvidas na estrutura e suas interações, utilizando de cálculos quânticos e/ou dados experimentais para isso, permitindo a obtenção de uma dinâmica molecular

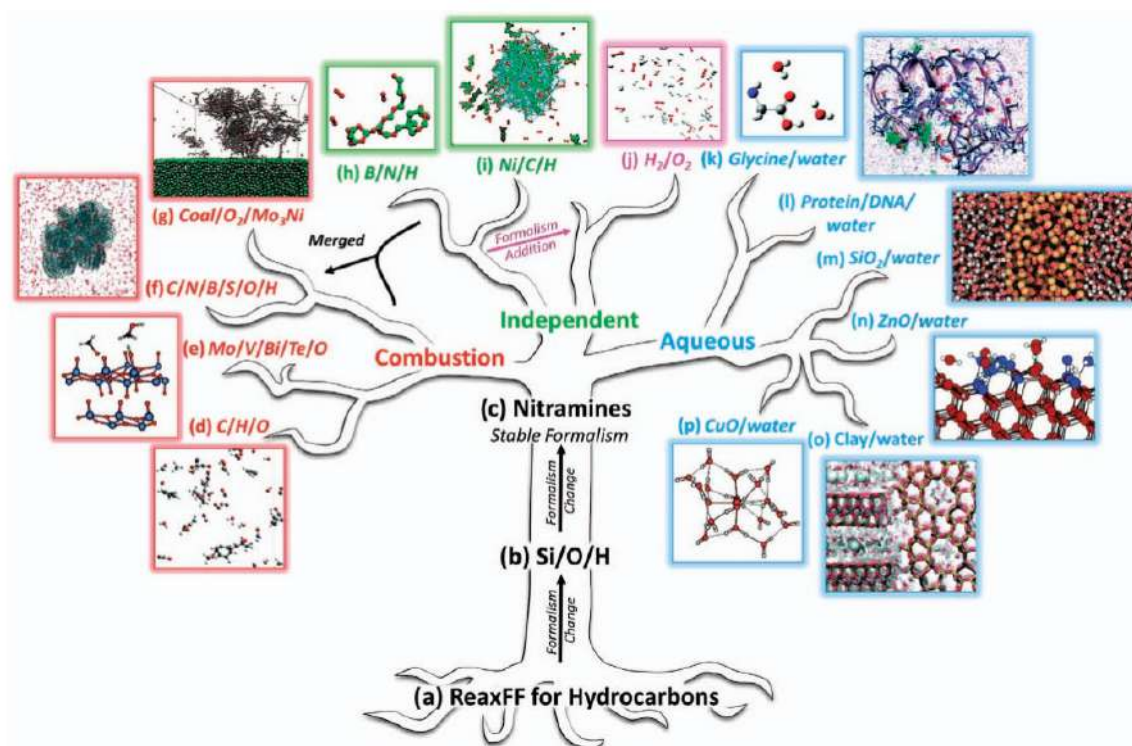


Figura 20 – Árvore de desenvolvimento do ReaxFF.

reativa, precisa e que pode ser realizada com um custo computacional muito menor quando comparado a métodos de química quântica (QC, do inglês *Quantum Chemistry*). Isso se torna ainda mais interessante quando se apresenta factível simulações de sistemas muito maiores que aqueles que são praticáveis nos cálculos que envolvem QC. Como mencionado anteriormente, todos estes aspectos positivos são incluídos de um custo computacional muito menor que cálculo de QC, porém quando comparados a potenciais não-reativos, o tempo dispendido para o cálculo de um mesmo sistema pode chegar a uma dezena de vezes maior que para outros potenciais interatômicos.

O ReaxFF é um campo de força que contempla as reações químicas durante a dinâmica molecular, ou seja, a criação e/ou dissociação de ligações ao longo da simulação. Para isso, o potencial interatômico faz uso de uma relação geral entre a distância, ordem e energia de ligação. Por outro lado, termos de valência como ângulo e torção são também definidor a partir dessas variáveis, tornando o potencial dinâmico e permitindo a ocorrência dessas reações químicas. Ainda, assim como em outros potenciais interatômicos, inclusive não-reativos, o ReaxFF é dividido a partir de diversas contribuições para a energia, portanto as forças que agem sobre cada um dos átomos (partículas) de uma rede são derivadas da expressão de energia do sistema (E_{system}), dada por

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}}, \quad (2.59)$$

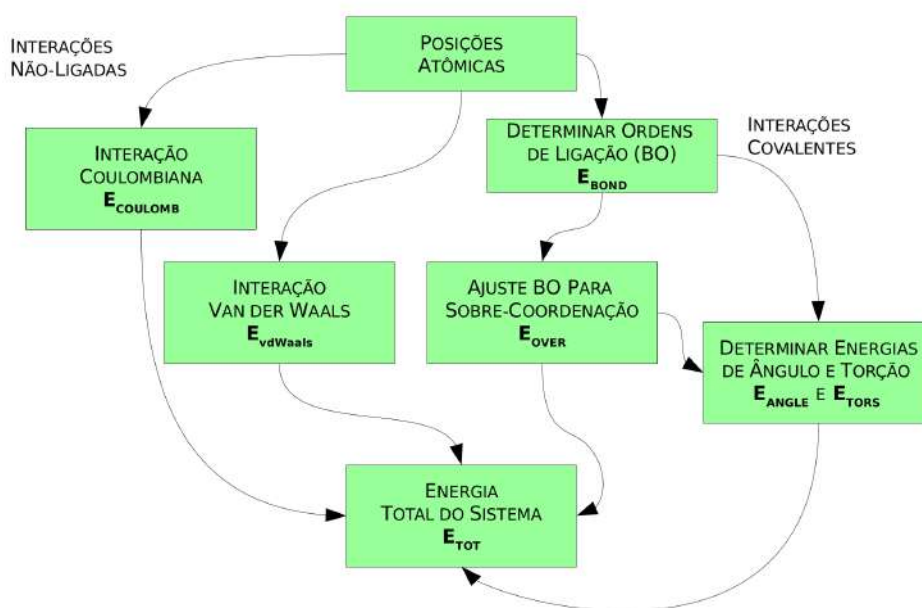


Figura 21 – Visão geral dos componentes de energia do ReaxFF.

onde as contribuições são energias de ligação (E_{bond}), sobre-coordenação (E_{over}), sub-coordenação (E_{under}), de ângulos de valência (E_{val}), de penalidade (E_{pen}), de ângulos de torção (E_{tors}), de sistemas conjuntos (E_{conj}), e energias não-ligadas de Van der Waals (E_{vdWaals}) e interações de Coulomb (E_{Coulomb}) (451, 452).

A partir disso, na figura 21 tem-se a distribuição dos processos computacionais envolvidos nas interações realizadas em dinâmicas moleculares utilizando ReaxFF. Dentre estes processos, pode-se dividir em duas classes principais, sendo as interações ligadas (covalentes) e as interações não-ligadas.

No âmbito de energias ligadas, a primeira coisa realizada é o registro das posições iniciais de cada átomo do sistema. Em seguida, o cálculo das ordens de ligação (BO, do inglês *bond order*) é executada para cada par de átomos, de acordo com a equação a seguir

$$\begin{aligned}
 BO_{ij} &= BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} \\
 &= \exp\left(p_{\text{bo},1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}}\right)^{p_{\text{bo},2}}\right) + \exp\left(p_{\text{bo},3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}}\right)^{p_{\text{bo},4}}\right) + \exp\left(p_{\text{bo},5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}}\right)^{p_{\text{bo},6}}\right),
 \end{aligned}
 \tag{2.60}$$

onde os termos BO_{ij}^{σ} , BO_{ij}^{π} e $BO_{ij}^{\pi\pi}$ referem-se as ordens de ligação simples (σ), duplo (π) e tripla ($\pi\pi$), respectivamente. Originalmente, o ReaxFF foi parametrizado para hidrocarbonetos, possuindo ligações dos três tipos para entre átomos de carbono (C-C) e ligações σ entre C-H e H-H. Dessa forma, as ordens de ligação são obtidas em termos das distâncias interatômicas, as ligações σ ($p_{\text{bo},1}$ e $p_{\text{bo},2}$) possuem um comprimento de ligação entre 1.5 e 2.5 Å, ligações π ($p_{\text{bo},3}$ e $p_{\text{bo},4}$) variam entre 1.2 e 1.7 Å e, por fim, ligações $\pi\pi$ ($p_{\text{bo},5}$ e $p_{\text{bo},6}$) estão entre 1.0 e 1.4 Å, em valores aproximados (451).

Cada termo de ligação (p) e cada distância de equilíbrio de ligação (r_0) devem então ser parametrizados com cálculos realizados com mecânica quântica.

De acordo com a esquematização apresentada na figura 21, após o cálculo das ordens de ligação, é verificada a existência de casos de sobre-coordenação, ou seja, coordenações extras, sendo essas correções para ordens de 1 a 3 de ligações residuais em termos de valência, a partir da equação

$$BO_{ij} = BO'_{ij} f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}), \quad (2.61)$$

onde as funções $f_1(\Delta'_i, \Delta'_j)$ (que depende das funções $f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)$ e $f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)$), $f_4(\Delta'_i, BO'_{ij})$ e $f_5(\Delta'_j, BO'_{ij})$, são dadas como segue

$$f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{2} \left(\frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) + \left(\frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) \quad (2.62)$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-\lambda_1 \Delta'_i) + \exp(-\lambda_1 \Delta'_j) \quad (2.63)$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{\lambda_2} \log \left(\frac{1}{2} \left(\exp(-\lambda_2 \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \Delta'_j) \right) \right) \quad (2.64)$$

$$f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp \left(-\lambda_3 \left(\lambda_4 \left(BO'_{ij} \right)^2 - \Delta'_i \right) + \lambda_5 \right)} \quad (2.65)$$

$$f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp \left(-\lambda_3 \left(\lambda_4 \left(BO'_{ij} \right)^2 - \Delta'_j \right) + \lambda_5 \right)}. \quad (2.66)$$

Ainda sobre a equação 2.61, a função $f_1(\Delta'_i, \Delta'_j)$ (e conseqüentemente, $f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)$ e $f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)$) são aplicadas a todas as ligações que contenham dois átomos de carbono, enquanto que as funções $f_4(\Delta'_i, BO'_{ij})$ e $f_5(\Delta'_j, BO'_{ij})$ são aplicadas em todas as ligações presentes no sistemas. Também, o termo Val_i (Val_j) é a valência do átomo i (j), bem conhecidos nos casos de carbono ($Val = 4$) e hidrogênio ($Val = 1$). Δ'_i é o grau de desvio da soma das ordens de ligação, sem correção no contorno de um centro atômico, a partir da valência Val_i , sendo obtido pela expressão

$$\Delta'_i = \sum_j^{N_{\text{bond}}} BO'_{ij} - Val_i, \quad (2.67)$$

sendo N_{bond} o número de ligações identificadas no sistema investigado. Por fim, a energia de ligação é obtida com a fórmula

$$E_{\text{bond}} = -D_e BO_{ij} \exp \left(p_{\text{be},1} \left(1 - BO_{ij}^{p_{\text{be},2}} \right) \right). \quad (2.68)$$

Em continuidade, mesmo após a correção da sobre-coordenação, ainda podem ocorrer de algumas moléculas ficarem com excesso de coordenação. Afim de corrigir

ainda mais essas situações, dois termos de foram inseridos ao ReaxFF, que são as energias de sobre-coordenação E_{over} e de sub-coordenação E_{under} . Para o primeiro caso, sempre que $\Delta'_i > 0$, a partícula i possui excesso de coordenação, assim a expressão

$$E_{\text{over}} = p_{\text{over}} \Delta'_i \left(\frac{1}{1 + \exp(\lambda_6 \Delta'_i)} \right) \quad (2.69)$$

acrescenta uma correção na energia do sistema com objetivo de corrigir essas sobre-coordenações de alguns átomos do sistema. Em contrapartida, no caso de $\Delta'_i < 0$, existe um caso de sub-coordenação no sítio i da estrutura, que ocorre a partir da ressonância de elétrons- π em ligação de dois sítios sub-coordenados, sendo dada pela expressão

$$E_{\text{under}} = -p_{\text{under}} \left(\frac{1 - \exp(\lambda_7 \Delta'_i)}{1 + \exp(-\lambda_8 \Delta'_i)} \right) f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta'_j), \quad (2.70)$$

onde

$$f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta'_j) = \frac{1}{1 + \lambda_9 \exp \left(\lambda_{10} \sum_j^{N_{\text{neighbors}}(i)} \Delta'_j BO_{ij,\pi} \right)}. \quad (2.71)$$

Ainda sobre as contribuições energéticas envolvidas na energia total do sistema para potencial interatômico ReaxFF, o termo de energia dos ângulos de valência possui a mesma relevância da energia de ligação e é dado por

$$E_{\text{val}} = f_7(BO_{ij}) f_7(BO_{jk}) f_8(\Delta'_j) \exp \left(k_a \left(1 - \exp \left(-k_b (\Theta_0 - \Theta_{ijk})^2 \right) \right) \right), \quad (2.72)$$

que depende da ordem de ligação para o cálculo da energia associada aos desvios que ocorrem no ângulo de valência Θ_{ijk} , onde Θ_0 corresponde ao valor de equilíbrio. Ainda, a função $f_7(BO_{ij})$ é responsável pela tendência da energia relacionada ao ângulo de valência a zero no caso da ligação ser dissociada, sendo dada pela expressão

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(\lambda_{11} BO_{ij}^{\lambda_{12}}). \quad (2.73)$$

Já a função $f_8(\Delta'_j)$ corrige os efeitos excessivos de sub-coordenação da partícula j em relação ao valor da energia do ângulo de valência, sendo calculada como

$$f_8(\Delta'_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{13} \Delta'_j)}{1 + \exp(-\lambda_{13} \Delta'_j) + \exp(p_{v,1} \Delta'_j)} \times \left(\lambda_{14} - (\lambda_{14} - 1) \frac{2 + \exp(\lambda_{15} \Delta'_j)}{1 + \exp(\lambda_{15} \Delta'_j) + \exp(-p_{v,2} \Delta'_j)} \right). \quad (2.74)$$

Para o cálculo do ângulo de equilíbrio Θ_0 , a expressão

$$\Theta_0 = \pi - \Theta_{0,0} \left(1 - \exp(-\lambda_{18} (2 - \text{SBO2})) \right) \quad (2.75)$$

é utilizada, com a soma das ordens de ligações π (SBO, do inglês *sum of π -bond orders*) em torno da partícula j sendo calculada a partir de

$$\text{SBO}_2 = \begin{cases} 0 & \text{se } \text{SBO} \leq 0 \\ \text{SBO}^{\lambda_{17}} & \text{se } 0 < \text{SBO} < 1 \\ 2 - (2 - \text{SBO})^{\lambda_{17}} & \text{se } 1 < \text{SBO} < 2 \\ 2 & \text{se } \text{SBO} > 2 \end{cases} \quad (2.76)$$

com

$$\text{SBO} = \Delta_j - 2 \left(1 - \exp \left(-5 \left(\frac{1}{2} \Delta_j \right)^{\lambda_{16}} \right) \right) + \sum_n^{N_{\text{neighbors}}(j)} \text{BO}_{jn,\pi}, \quad (2.77)$$

e

$$\Delta_{j,2} = \begin{cases} \Delta_j & \text{se } \Delta_j < 0 \\ 0 & \text{se } \Delta_j \geq 0 \end{cases}, \quad (2.78)$$

onde Δ_j representam os efeitos de sobre- e sub-coordenação do átomos j . Portanto, a SBO leva em conta os efeitos de ligações π e também de sobre- e sub-coordenação, além da influência de pares de elétrons isolados. Por fim, é importante mencionar que o cálculo de SBO evita singularidades quando $\text{SBO} = 0, 2$.

O quinto termo das contribuições energéticas para energia do sistema em simulações com campo de força ReaxFF (Eq. 2.59) consiste em uma penalização na energia, que é adicionada para corrigir e reproduzir a estabilidade de sistemas com ligações duplas que compartilham átomos com ângulos de valência. Assim, a energia de penalização, E_{pen} , é dada por

$$E_{\text{pen}} = \lambda_{19} f_9(\Delta_j) \exp \left(-\lambda_{20} (\text{BO}_{ij} - 2)^2 \right) \exp \left(-\lambda_{20} (\text{BO}_{jk} - 2)^2 \right) \quad (2.79)$$

onde

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{21}\Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{21}\Delta_j) + \exp(\lambda_{22}\Delta_j)}. \quad (2.80)$$

Levando em consideração a contribuição energética dos ângulos de torção (E_{tors}) em um ângulo ω_{ijkl} , nos casos em que $\text{BO} \rightarrow 0$ ou $\text{BO} > 1$. Assim, a energia dos ângulos de torção é dada por

$$\begin{aligned} E_{\text{tors}} = & f_{10}(\text{BO}_{ij}, \text{BO}_{jk}, \text{BO}_{kl}) \sin \Theta_{ijk} \sin \Theta_{jkl} \\ & \times \left(\frac{1}{2} V_2 \exp \left(p_l (\text{BO}_{jk} - 3 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k))^2 \right) (1 - \cos 2\omega_{ijkl}) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \right), \end{aligned} \quad (2.81)$$

onde $f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl})$ é expressa como

$$\begin{aligned} f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = & \left(1 - \exp(-\lambda_{23} BO_{ij}) \right) \\ & \times \left(1 - \exp(-\lambda_{23} BO_{jk}) \right) \\ & \times \left(1 - \exp(-\lambda_{23} BO_{kl}) \right). \end{aligned} \quad (2.82)$$

Aqui, para E_{tors} , no caso de sistemas com átomos de carbono, o termo V_2 alcança o máximo em cerca de 30 kcal/mol, no caso de ângulos de torção com ligações duplas, ou seja, $BO_{jk} = 2$. A partir do momento que BO_{jk} se distancia de 2, o termo V_2 diminui rapidamente. Por outro lado, o ângulo de valência depende do produto $\sin \Theta_{ijk} \sin \Theta_{jkl}$, portanto sempre que quaisquer dos ângulos Θ_{ijk} ou Θ_{jkl} se aproxime de π a contribuição energética de ângulos de torção são rapidamente negligenciados. Ainda para hidrocarbonetos, sistemas com pares de átomos de carbono ligados com hibridização sp^3 sobre-coordenados possuem contribuições excessivas na energia de ângulos de torção, por este motivo, foi incluído o termo $f_{11}(\Delta_j, \Delta_k)$ que reduz a influencia da ordem de ligação BO_{jk} no termo V_2 na energia de ângulos de torção, no caso de átomos j e k serem partículas sobre-coordenadas ($\Delta_j > 0$ e $\Delta_k > 0$), sendo $f_{11}(\Delta_j, \Delta_k)$ calculada a partir de

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{24} (\Delta_j + \Delta_k))}{1 + \exp(-\lambda_{24} (\Delta_j + \Delta_k)) + \exp(\lambda_{25} (\Delta_j + \Delta_k))}. \quad (2.83)$$

Por fim, é importante notar que $f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl})$ e, conseqüentemente, E_{tors} descreve uma contribuição energética suavemente tendendo a zero no caso da dissociação de uma ligação correspondente.

Ainda ao observar todas as contribuições energéticas em simulações com campo de força ReaxFF (Eq. 2.59 e Fig. 21), a última contribuição energética que compõe as energias ligadas (covalentes) é chamada energia de efeitos conjugados, E_{conj} , que é dada por

$$E_{\text{conj}} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \lambda_{26} \left(\left(\cos^2 \omega_{ijk} - 1 \right) \sin \Theta_{ijk} \sin \Theta_{jkl} \right), \quad (2.84)$$

com

$$\begin{aligned} f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = & \exp \left(-\lambda_{27} \left(BO_{ij} - \frac{1}{2} \right)^2 \right) \\ & \times \exp \left(-\lambda_{27} \left(BO_{jk} - \frac{1}{2} \right)^2 \right) \\ & \times \exp \left(-\lambda_{27} \left(BO_{kl} - \frac{1}{2} \right)^2 \right). \end{aligned} \quad (2.85)$$

Como o próprio nome sugere, leva em consideração os efeitos na energia molecular em relação a conjugação dos sistemas, como ocorre com estruturas com anéis benzênicos e outros compostos aromáticos.

Após todas as energias que necessitam das ordens de ligação terem sido discutidas, que são as energias ligadas ou covalentes, duas outras energias não-ligadas são levadas em consideração no campo de força ReaxFF, que são dadas por interações repulsivas em curtas distâncias, devido ao princípio de exclusão de Pauli e/ou interações atrativas em distâncias maiores. Dessa forma, diferente das energias covalentes que dependem da coordenação de cada partícula do sistemas, as energias não ligadas dependem principalmente da distância entre os átomos, portanto são calculadas para todos os pares de partículas que formam o composto, que evitam erros nos casos de ligações dissociadas. A partir disso, a interação de Van der Waals é dada por

$$E_{\text{vdWaaals}} = D_{ij} \left(\exp \left(\alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdW}}} \right) \right) - 2 \exp \left(\frac{1}{2} \alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdW}}} \right) \right) \right) \quad (2.86)$$

com

$$f_{13}(r_{ij}) = \left(r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left(\frac{1}{\lambda_w} \right)^{\lambda_{28}} \right)^{1/\lambda_{28}}. \quad (2.87)$$

Este último termo, $f_{13}(r_{ij})$ consiste da inclusão de uma interação blindada, ou seja, repulsões entre átomos ligados e partículas que compartilham ângulos de valência são negligenciadas.

Por fim, a última contribuição energética apresentada na Eq. 2.59, é dada pela interação de Coulomb, que é calculada a partir da expressão

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{Cq_iq_j}{\left(r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right)^{1/3}}, \quad (2.88)$$

que ajusta a sobreposição orbital entre átomos, no caso de distâncias próximas. Comumente, cargas atômicas são calculadas a partir do Método de Equilíbrio Eletrônico (EEM, do inglês *Electron Equilibration Method*). O EEM é aproximado e depende de uma definição de diversos parâmetros, além de usar um esquema iterativo para taxas de hidrogênio e também não utiliza uma aproximação do orbital de Slater tão rigorosa, porém o termo γ_{ij} é otimizado para reproduzir a correção de sobreposição orbital.

2.2.3.4 Equações de Movimento de Newton

Em um sistema com com N átomos, um conjunto completo de $3N$ coordenadas possui uma força resultante

$$\vec{F}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i^N m_i \vec{a}_i = \sum_i^N m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (2.89)$$

i	λ_i
1,2	Correção de Sobrecoordenação de ordem de ligação
3-5	Correção de ordem de ligação 1 – 3
6	Energia de Sobrecoordenação
7-10	Energia de Subcoordenação
11-18	Energia de Ângulo de Valência
19-22	Energia de Penalização
23-25	Energia de Torção
26,27	Energia de Conjugação
28	Energia de Van der Waals

Tabela 1 – Parâmetros das Equações do ReaxFF.

onde m_i e \vec{r}_i são a massa e o vetor de posição do átomo i , respectivamente. Por outro lado, sabe-se ainda que a força sobre um átomo i , em um sistema isolado, ou seja, que possui energia conservada em função do tempo ($dE/dt = 0$), que é o caso de simulações de dinâmica molecular, a força pode ser expressa como a derivada negativa do potencial em relação a posição da partícula. Uma vez que já foi discutido a necessidade fundamental de um potencial para que se possa realizar simulações de dinâmica molecular, é possível relacionar portanto o potencial com as posições atômicas, permitindo escrever a importante relação para a dinâmica molecular, onde

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{dU(\vec{r}_i)}{d\vec{r}_i}, \quad (2.90)$$

que é uma equação diferencial acoplada para os N átomos da estrutura. Notadamente, a primeira integração da equação acima resulta nas velocidades, enquanto que uma segunda integração calcula as posições das partículas do sistema. Por outro lado, obter soluções analíticas para essas equações que possuem $6N$ dimensões ($3N$ para posições e a mesma quantidade para os momentos) não é possível. Por outro lado, é factível sua resolução com o método de diferenças finitas, onde os diferenciais $d\vec{r}$ e dt são substituídos por pequenas diferenças finitas $\Delta\vec{r}$ e Δt , tornando as equações diferenciais em equações de diferenças finitas. Perfazendo isso em relação as posições, utilizando série de Taylor, é possível obter a posição em um instante posterior $t + \Delta t$ a partir da posição no instante t , utilizando a expressão:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots, \quad (2.91)$$

onde Δt é um intervalo de tempo discretizado. Dessa forma, a equação exata da posição é aproximada por um polinômio de Taylor que pode ter sua precisão melhorada com o incremento de um número maior de termos. Com isso, é possível calcular as equações de movimento de Newton, onde as forças que agem em todos os átomos são calculadas a partir do potencial, as acelerações são calculadas usando o resultado das forças com $\vec{a}_i = \vec{F}_i/m_i$, daí calcula-se \vec{r}_i , \vec{v}_i e \vec{a}_i para um instante de tempo posterior $t + \Delta t$,

numericamente, usando a Eq. 2.91. Repetindo esse processo quantas vezes forem necessário para que as posições de equilíbrio das partículas do sistemas sejam obtidas. Em termos de precisão, expansões de Taylor são comumente truncadas a partir do quarto termo, ou seja, possuem um erro $O(\Delta t^4)$ e como Δt já é uma quantidade relativamente pequena, considerar três termos da expansão tornam as expressões próximas de serem exatas. Além disso, a solução das Equações de Movimento de Newton podem ser feitas por diferentes formas e todas com boa utilização prática e precisão dos resultados e, dentre estes numerosos algoritmos, os mais conhecidos são *Verlet*, *Velocity-Verlet* e *Predictor-corrector*, que serão brevemente apresentados a seguir.

2.2.3.4.1 Algoritmo *Verlet*

O algoritmo de *Verlet*, proposto em 1967 (45) consiste em utilizar a Eq. 2.91 para pequenos incrementos de tempo posteriores e anteriores ao instante t , que truncadas até terceira ordem, ficam

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 \quad (2.92)$$

e

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3, \quad (2.93)$$

que ao serem somadas, torna-se uma expressão recursiva para a posição no instante $t + \Delta t$, dada por

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2. \quad (2.94)$$

Assim, é possível determinar a posição no tempo $t + \Delta t$ essencialmente com $\vec{r}(t)$, $\vec{r}(t - \Delta t)$ e $\vec{a}(t)$. No caso do primeiro instante de tempo calculado, não é possível acessar o termo $\vec{r}(t - \Delta t)$, para isso utiliza a Eq. 2.91 para neste instante de tempo, dada por

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2}\Delta t^2, \quad (2.95)$$

além disso, nota-se que diferente do usual para o primeiro instante de tempo, a velocidade não é utilizada no cálculo das novas posições no tempo dentro do Algoritmo *Verlet*. A partir do segundo passo de tempo ($t + 2\Delta t$), por outro lado, para o cálculo de energia cinética a velocidade é necessária, portanto é calculada indiretamente, usando as posições nos instantes diretamente posterior e interior, a partir da expressão

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.96)$$

O algoritmo é bastante utilizado, simples e necessita apenas de um cálculo de força por *time-step*, além de bastante preciso devido a truncar os termos de ordem maiores que quatro, ou seja, $O(\Delta t^4)$. Esse método é reversível no tempo, porém

essa realização ocasiona no acúmulo de erros numéricos que impossibilitam essa reversibilidade temporal. Por fim, possui uma flutuação na energia causada pelo erro no cálculo da velocidade, da ordem de $O(\Delta t^2)$, devido \vec{r} e \vec{v} serem obtidos em diferentes *time-steps*.

2.2.3.4.2 Algoritmo *Velocity Verlet*

Também extremamente utilizado em simulações de Dinâmica Molecular (ou tratamento clássico de átomos/partículas em função do tempo), o Algoritmo *Velocity Verlet* (453) difere do Algoritmo de *Verlet* devido as posições, velocidades e acelerações no instante de tempo $t + \Delta t$ serem obtidos apenas em função das grandezas correspondentes no instante de tempo anterior t . A ideia central consiste em avançar a velocidade em um "meio passo", enquanto que a posição avança um passo completo de tempo, como usual. Sendo isso feito a partir das expressões

$$\vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t \quad (2.97)$$

e

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t^2 = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t. \quad (2.98)$$

Em relação a aceleração, também com um passo completo e relacionado ao potencial, tem-se

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\frac{dU(\vec{r}(t + \Delta t))}{dr} = \frac{\vec{F}(t + \Delta t)}{m}. \quad (2.99)$$

A partir disso, para um passo completo da velocidade, usando tanto a aceleração quanto o "meio passo" da própria velocidade, é possível escrever a expressão para $\vec{v}(t + \Delta t)$ da seguinte maneira

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t = \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t. \quad (2.100)$$

A partir dessa configuração, as velocidades apenas são atualizadas depois que as novas posições e acelerações equivalentes as novas forças calculadas são também obtidas. E, diferente do algoritmo apresentado anteriormente, as posições e velocidades são calculadas dentro de cada passo de tempo, que faz do presente algoritmo estável, simples, reversível no tempo, além de boas funcionalidades tanto para curtos e longos períodos de tempo. Assim como no caso anterior, existe uma flutuação de energia, mas o desvio não é consideravelmente grande.

2.2.3.4.3 Algoritmo *Predictor-Corretor*

O algoritmo de previsão e correção (48) consiste basicamente em utilizar as derivadas de ordens superiores da expansão de Taylor para as Equações de Movimento

de Newton. Assim como os anteriores, é muito empregado em simulações de Dinâmica Molecular, por outro lado, o uso de derivadas de ordens superiores aumenta ainda mais a precisão do algoritmo em relação as grandezas calculadas e, conseqüentemente, um aumento no custo computacional ao usar o método. Assim, o algoritmo é dividido em três partes, a previsão, avaliação de erros e correção. Na previsão, as posições, velocidades e acelerações do instante de tempo $t + \Delta t$ são dadas pelas expansões em séries de Taylor dada por

$$\vec{r}_{\text{pre}}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots, \quad (2.101)$$

$$\vec{v}_{\text{pre}}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^2 + \dots, \quad (2.102)$$

e

$$\vec{a}_{\text{pre}}(t + \Delta t) = \vec{a}(t) + \frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} + \frac{1}{2!}\frac{d^4\vec{r}(t)}{dt^4}\Delta t^2 + \dots. \quad (2.103)$$

Após os cálculos de previsão, a avaliação do erro consiste no cálculo das forças no instante de tempo $t + \Delta t$, a partir do gradiente de energia do potencial para as novas posições calculadas na previsão. A aceleração resultante desse cálculo das forças $\vec{a}(t + \Delta t)$ é geralmente diferente da aceleração calculada no item anterior. Essa comumente pequena diferença entre os dois valores de energia é uma faixa de erro $\Delta\vec{a}(t + \Delta t)$, dada por

$$\Delta\vec{a}(t + \Delta t) = \vec{a}(t + \Delta t) - \vec{a}_{\text{pre}}(t + \Delta t). \quad (2.104)$$

Por fim, para a correção, como a aceleração é calculada em duas formas diferentes para obtenção de $\Delta\vec{a}(t + \Delta t)$, as posições e velocidades são consideradas proporcionais entre si, relativamente a $\Delta\vec{a}$. Dessa forma, as posições e velocidades corrigidas proporcionalmente, são dadas por

$$\vec{r}_{\text{cor}}(t + \Delta t) = \vec{r}_{\text{pre}}(t + \Delta t) + c_0\Delta\vec{a}(t + \Delta t), \quad (2.105)$$

e

$$\vec{v}_{\text{cor}}(t + \Delta t) = \vec{v}_{\text{pre}}(t + \Delta t) + c_1\Delta\vec{a}(t + \Delta t), \quad (2.106)$$

onde c_1 e c_2 dependem no número de derivadas de ordens superiores estão incluídas nas expansões em séries de Taylor, variando entre 0 e 1.

O algoritmo de previsão-correção é muito preciso e estável, possuindo poucos erros numéricos principalmente em simulações de Dinâmica Molecular com temperaturas constantes. Entretanto, a reversibilidade temporal não é possível nessa metodologia devido as correções de erros inclusas. Para simulações maiores que aproximadamente 5 fs o algoritmo tende a apresentar desvios energéticos, além de necessitar de um longo espaço de armazenamento durante sua execução, além de tempo de cálculo.

2.2.3.5 Configurações Iniciais

Em simulações de dinâmica molecular diversas ações são necessárias a cada passo de tempo, porém estas ações podem ser englobadas em conjuntos amplos que são a inicialização composta por todos os parâmetros de simulação, posições e velocidades iniciais, além dos parâmetros que compõem o(s) potencial(is) interatômicos envolvido(s). Após a inicialização, a integração/equilíbrio do sistema a partir das soluções das Equações de Movimento de Newton são realizadas repetidamente e, por fim, os dados relevantes são salvos para serem analisados. É importante sempre que se realize cálculos computacionais minimizar o custo principalmente otimizando o trabalho para que não sejam realizados cálculos desnecessários ou irrelevantes, de forma que isso é feito a partir de técnicas que acarretam em uma diminuição do tempo de cálculo de $O(N^2)$ para $O(N)$ quando corretamente empregadas.

2.2.3.5.1 Corte do Potencial

O corte do potencial r_{cut} é o raio máximo de interação de partícula em relação as outras. A maior parte do tempo computacional exigido em cálculos de Dinâmica Molecular é destinado ao cálculo das forças que agem sobre os átomos, a partir do gradiente negativo do potencial em relação as posições das partículas $\vec{F} = -d\vec{U}(r)/dr$, portanto, como já é bem conhecido que para distâncias maiores a força exercida de uma átomo em relação a outro é muito pequena, é possível desconsiderá-la e evitar realizar um cálculo de força desnecessário, assim, qualquer força entre partículas cuja distância euclidiana seja maior que r_{cut} é considerada nula e evita o cálculo do gradiente do potencial. Como apresentado na Fig. 22 (454), é importante que o raio de corte do potencial não seja maior que a metade da caixa inicial definida para o sistema, se isso não for levado em consideração, uma partícula poderia interagir com a imagem dela mesma (devido a condições de contorno periódicas), provocando uma interação não-física. Vale ressaltar que considerar a força nula para distância maiores, ou seja, trocar uma curva normalmente continua por uma constante, é factível nessas situações, porque a força já tende a zero para essas distâncias. Potenciais como Lennard-Jones costumam ter r_{cut} em torno de $2.5-3.5\sigma$ (veja Seção 2.2.3.3.1), enquanto que potenciais EAM e Tersoff possuem r_{cut} em torno de 3 a 5\AA . É importante observar que para potenciais de sólidos iônicos (veja Seção 2.2.3.3.4) que são de longo alcance e o potencial decai lentamente ($U_{\text{iônico}} \propto 1/r$). A partir disso, o cálculo das forças depende principalmente de átomos próximos e as interações computadas são drasticamente alteradas, tornando consideravelmente mais viável o cálculo da dinâmica.

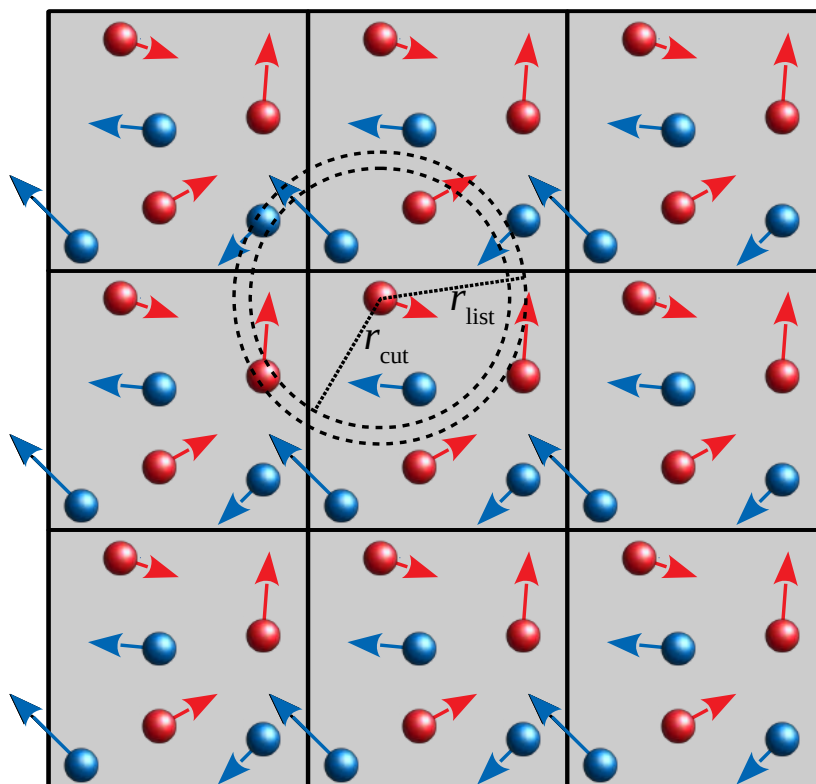


Figura 22 – Representação esquemática da periodicidade, raio de corte do potencial r_{cut} e raio da lista de vizinho r_{list} .

2.2.3.5.2 Condições de Contorno Periódicas

As condições de contorno periódicas torna ainda maior o poder computacional da Dinâmica Molecular (e outras metodologias) no que tange ao número de partículas de um sistema simulado. Tomando como exemplo uma caixa de 1000 átomos disposto em uma rede FCC irá possuir uma parcela considerável de seus átomos na superfície, e negligenciará inúmeras ligações visto que o número de coordenações igual 12 não será satisfeito. Uma forma de resolver isso é simular um sistema de com aproximadamente um mol de átomos, cerca de 10^{23} átomos, o que é totalmente intratável dentro de simulação computacional. Para resolver problema efetivamente, um número infinito de partículas pode ser considerado, porém com uma quantidade finita e razoável de entradas a serem calculadas durante a simulação. A Fig. 22 apresenta esse conceito, chamado de condições de contorno periódicas (455), onde são criadas imagens da caixa primárias e as partículas próximas as bordas dessas caixas (dentro do raio de corte do potencial) interagem com as partículas imagens daquelas que estão próximas as outras extremidades da caixa.

É importante mencionar que os cálculos de força são realizados com todos os átomos dentro do raio de corte do potencial r_{cut} , portanto se houver uma partícula dentro da caixa primária cuja a imagem desta partícula em uma caixa subjacente

esteja mais próxima, pelo critério de imagem mínima, apenas a imagem do átomo seja considerado para o cálculo de interação.

De forma a entender o que ocorre dentro das simulações, apenas as partículas da caixa primária de fato existem. A representação da Fig. 22 serve para compreensão do que ocorre enquanto entendimento físico por trás do método. Portanto, se um átomo encontra o limite da caixa pela direita, caso a atravesse, ele será movido no equivalente instante de tempo com velocidade em mesmo módulo e sentido no início da borda esquerda da caixa. Essa metodologia não é somente utilizada para aglomerados de átomos, como o caso FCC, mas para qualquer sistema que exista uma ou mais dimensões que sejam maiores que outras, como por exemplo polímeros, nanotubos e folhas, que são sistemas 1- e 2-D.

2.2.3.5.3 Lista de Vizinhos

Outro aspecto interessante utilizado em simulações de dinâmica molecular com o intuito de otimizar o número de cálculos realizados, é a criação de uma lista de vizinhos próximos de cada partícula do sistema. Essa lista é feita a partir de um raio r_{list} levemente maior que o raio de corte do potencial r_{cut} (na maioria das implementações, r_{list} é 10% a mais em relação r_{cut}), e para todos estes vizinhos são avaliados seus deslocamentos, visto que muitos átomos se movem distância desprezíveis e, portanto, não seria necessário realizar um novo cálculo de força em relação a esta partícula, uma vez que sua mudança é ínfima. Essa lista é conhecida como lista de Verlet, tendo sido proposta juntamente com o algoritmo de Verlet, em 1967 (45). Assim, nessa técnica um círculo com raio $r_{\text{list}} = 1.1r_{\text{cut}}$ é considerado e uma lista de vizinhos dentro desse raio é atualizada em um número fixo de passos N_{up} (algo entre 5 e 20 passos de simulação), onde neste período de tempo os cálculos de força são realizados apenas para átomos que se moveram uma distância maior que $\Delta r/2$. O fato de r_{list} ser levemente maior que r_{cut} é para permitir a previsão da entrada de partículas dentro do raio de corte do potencial nos intervalos de atualização da lista de vizinhos, portanto a lista é atualizada sempre que ocorrer um determinado número de passos N_{up} , ou quando uma nova partícula adentrar dentro do círculo definido pelo raio r_{cut} , de acordo com a expressão

$$r_{\text{list}} - r_{\text{cut}} > N_{\text{up}} \vec{v} \Delta t. \quad (2.107)$$

Note ainda que o maior custo computacional dentro das simulações de Dinâmica Molecular se deve aos cálculos das forças que agem sobre os átomos, e essa técnica reduz consideravelmente essa necessidade, sem perda de precisão.

2.2.3.5.4 Posições e Velocidades Iniciais

Para início de uma simulação de Dinâmica Molecular algumas entradas iniciais são necessárias, uma delas consiste nas posições atômicas que compõem a estrutura. Esse número deve ser o menor possível que represente aquilo que se deseja estudar, no caso de condições de contorno periódicas esse número pode ser relativamente menor. Já é uma realidade a utilização de milhares e até milhões de partículas em uma simulação de Dinâmica Molecular. Além das posições atômicas, outro aspecto necessário é a velocidade de cada partícula. Essas velocidades até podem ser nulas, mas são comumente dadas por distribuições aleatórias em uma distribuição de Maxwell-Boltzmann ou por uma Gaussiana, a partir de uma temperatura escolhida. Dessa forma, a probabilidade de uma partícula ter velocidade inicial v em uma temperatura T é dada por

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (2.108)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Por fim, as direções são escolhidas aleatoriamente, de forma que o momento linear total seja nulo.

2.2.3.5.5 Passo de Tempo (*Time-Step*)

Comumente conhecido pela sua expressão em inglês, o *Time-Step* (Passo de Tempo), é fundamental no âmbito de simulações de Dinâmica Molecular, uma vez que ao trocar as os diferenciais usando o método de diferenças finitas em relação as Equações de Movimento de Newton, consideram-se em casa instante discretizado que as velocidades, acelerações e forças são constantes naquela pequena faixa de tempo para realização dos cálculos algébricos. Também é conhecido que átomos em uma estrutura sólida vibram em aproximadamente 10^{-14} s, dessa forma, é comum utilizar passos de tempo na ordem de femtosegundos (10^{-15} s). Assim, as novas posições avançam em cada passo nessa ordem de tempo. De forma prática, o passo de tempo deve ser o maior possível para que o custo computacional seja menor, desde que não altere a conservação de energia do sistema e a estabilidade da simulação. É comum a prática de escolha do *time-step* de forma que cada átomo não altera sua posição em uma distância maior que 1/30 da distância da partícula em relação ao seu vizinho mais próximo. Com isso, um valor comum para o passo de tempo é 0.1 fs.

Uma relação simples pode ser observada ao que diz respeito do passo de tempo e custo computacional. Quanto menor o passo de tempo, mais preciso é o cálculo, por outro lado, maior é o número de passos necessários para chegar-se ao tempo de simulação total desejado. Em contrapartida, quanto maior o passo de tempo, menor é o número de passos necessário e, conseqüentemente, o custo computacional. É importante sempre levar em consideração a conservação da energia total do sistema,

que se estiver flutuando bastante indica que o passo de tempo está muito alto. Note que para sistemas que se movem relativamente mais rápido, devido a temperaturas mais altas, massas menores ou curva de potencial mais acentuada, é recomendado o uso de passos de tempo menores.

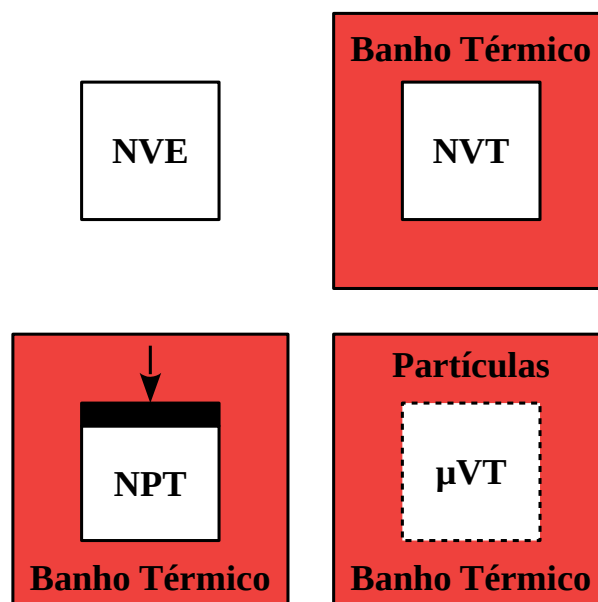
2.2.3.5.6 Tempo Total de Simulação

O tempo total de simulação varia de acordo com o fenômeno estudado, girando em torno de 10^6 passos de tempo, que acarreta em algumas centenas de nanosegundos. É importante que o tempo de simulação seja suficiente para que o sistema encontre a configuração de equilíbrio, para verificação de suas propriedades estáticas. O exagero no tempo total de simulação também pode ser um problema, visto que a cada passo pequenos erros numéricos são carregados, portanto um tempo muito longo de simulação pode gerar um acúmulo também grande nos erros numéricos. Em simulações que visa obter transições de fase, deposições a vapor, crescimento de cristais, recozimento de danos por irradiação, formação de nanoestruturas e verificação de propriedades mecânicas onde as estruturas são submetidas a forças diversas, o tempo de equilíbrio do sistema é maior. Por fim, é importante que o tempo total de simulação seja maior que o tempo de equilíbrio/relaxação da estrutura, para dados confiáveis.

2.2.3.5.7 Tipos de *Ensembles*

Na busca pelo entendimento do que ocorre em sistemas com muitas partículas, nota-se que cada átomo se move com velocidade e força diferentes de outras partículas do sistema, gerando um microestado, em cada instante de tempo. Ao se realizar uma simulação e alcançar o estado de equilíbrio, os microestados continuam em constante mudança, mas as propriedades macroscópicas do sistema permanecem as mesmas. Assim, uma simulação de dinâmica molecular confere um grande conjunto de microestados, ou seja, configurações atômicas, que é chamado de *ensemble*. Dessa forma, o microestado da partícula é sempre bem definido, enquanto o macroestado depende do estado de equilíbrio do sistema. A partir disso, existem diversos *ensembles* utilizados em simulações de dinâmica molecular (e outras metodologias) com algumas variáveis físicas fixadas, perfazendo os caminhos realizados em laboratório, ao impor restrições externas aos *ensembles* com finalidade de obter propriedades particulares na simulação realizada. Na Tabela 2 são apresentados alguns desses *ensembles*, que são principalmente para descrever as propriedades termodinâmicas dos sistemas. Nas equações presentes na Tabela 2, tem-se que S é a entropia, F é a energia livre de Helmholtz, G é a energia livre de Gibbs, μ é o potencial químico e Ω é o volume do espaço de fase acessível (função de partição) de cada um dos *ensembles*. Com

<i>Ensemble</i>	Variáveis Fixas	Equações
Microcanônico	NVE	$S = k \log \Omega_{NVE}$
Canônico	NVT	$F = -kT \log \Omega_{NVT}$
Isobárico-Isotérmico	NPT	$G = -kT \log \Omega_{NPT}$
Grande Canônico	μVT	$\mu = -kT \log \Omega_{NPT}/N$

Tabela 2 – Diferentes *Ensembles* usados em dinâmica molecular.Figura 23 – Representação esquemática dos *Ensembles*.

isso, pode-se levar em consideração que as condições dadas em cada *ensemble* são as condições experimentais comumente aplicadas em laboratório.

O conjunto (*ensemble*) microcanônico (NVE) fixa o número de partículas (N), o volume da caixa de simulação (V) e a energia total do sistema (E). Dessa forma, simulações realizadas com *ensemble* NVE tornam o sistema totalmente isolado, não trocando energia ou matéria com o meio ao qual está inserido. Esse *ensemble* é muito utilizado em dinâmica molecular devido boa representação de sistemas reais. Além disso, a equação de movimento dos átomos nessa situação é a equação Newtoniana comum.

Diferente do *ensemble* microcanônico, os *ensembles* canônico (NVT), isotérmico-isobárico (NPT) e grande canônico (μVT) possuem grandes sistemas externos (banho térmico) para fixar alguns parâmetros, dessa forma, a temperatura (T) do sistema é sempre fixada. Por outro lado, os *ensembles* NPT e NVT também fixam o número de partículas (N), enquanto o canônico fixa o volume da caixa, o isobárico-isotérmico fixa a pressão exercida sobre a caixa de simulação. Por fim, o *ensemble* grande canônico fixa o potencial químico (μ) e permitindo a alteração no número de partículas. Essas situações podem ser verificadas na figura 23.

2.2.3.6 Controle de Temperatura e Pressão

A partir das configurações iniciais acima discutidas, em uma simulação de dinâmica molecular, busca-se o equilíbrio do sistema a partir de condições desejadas. Para isso, as Equações de Movimento de Newton são resolvidas para um sistema inicial até que as suas propriedades termodinâmicas não mudem mais com o tempo. Sendo o sistema isolado, não há troca de calor com o meio, ou seja, a energia total (cinética e potencial) não deve mudar e, conseqüentemente, as forças que agem sobre os átomos se tornam praticamente nulas. No início da equilibração do sistema, existem flutuações nas energias, mas ao longo das interações a energia potencial dos átomos tende para seu valor mínimo, assim como as forças sobre eles tendem a zero.

Da mesma forma que é realizado em laboratório, uma simulação de dinâmica molecular com *ensemble* NVE necessita comumente de uma temperatura constante. No caso das simulações, isso pode ser obtido a partir de um redimensionamento das velocidades das partículas, ou seja, partindo da energia cinética média ($\langle E_{\text{kin}} \rangle$), que é dada em função da velocidade e da temperatura, pela expressão

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} NkT, \quad (2.109)$$

onde o número 3 diz respeito as liberdades dos átomos em uma caixa tridimensional, tem-se que a velocidade média em função da temperatura pode ser expressa como

$$\langle v \rangle = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \propto T^{1/2}, \quad (2.110)$$

ou seja, é possível controlar a temperatura com a equação

$$\langle v_{\text{new}} \rangle = \langle v_{\text{old}} \rangle \left(\frac{T'}{T} \right)^{1/2}. \quad (2.111)$$

Dessa forma, uma simulação de dinâmica molecular utiliza esta metodologia para aumentar a velocidade dos átomos até que o valor desejado de temperatura seja obtido. Portanto, a temperatura média do sistema é mantida constante por este reescalonamento das velocidades. Note que apesar de parecido, esse método não é equivalente a um *ensemble* canônico em um sentido termodinâmico, visto que não é possível obter propriedades equivalentes, como a energia livre helmholtz. Para isso, um *ensemble* NVT o sistema precisa interagir com um termóstato, que é responsável pelo acoplamento do um banho térmico com o sistema para trocar de calor. Isso é conhecido como Método dos Termostatos. Por outro lado, existe a possibilidade da extensão do sistema de coordenadas e velocidades artificiais, sendo essa metodologia conhecida como Métodos Estendidos. Por fim, partindo da necessidade de simular sistemas que sofrem pressão constante, o uso do *ensemble* isotérmico-isobárico utiliza de um conjunto estendido

conhecido como baróstato. Nessas situações, o volume da caixa pode ser ajustado, onde o mais comum é que o comprimento da caixa de simulação funcione como um pistão de pressão, que possui seu próprio grau de liberdade.

2.2.3.7 Minimização

Antes de iniciar a equilibração do sistema na simulação de dinâmica molecular, é necessário fazer a minimização/otimização das posições atômicas do sistema, sem levar em consideração os efeitos de temperatura. Esse passo da simulação pode ser tornar complicada visto que na busca pela configuração de energia mínima, é comum encontrar um mínimo local ao invés de um mínimo global para a energia total do sistema.

Para essa realização, são comuns duas metodologias em dinâmica molecular são conhecidos como: método da descida mais íngreme; e método dos gradientes conjugados. Ambos os métodos são ditos de primeira ordem. São iterativos, e as coordenadas das partículas são alteradas a cada passo, visando a minimização da energia do sistema. Cada conjunto de coordenadas obtidos em uma interação é utilizado como ponto de partida da próxima.

O método da descida mais íngreme consiste no cálculo de U para a configuração inicial dos átomos. As posições são então ajustadas até que a energia do sistema encontre perpendicularmente o gradiente de energia potencial perpendicularmente de acordo com a direção de descida mais íngreme desse gradiente, ocorrendo assim um processo em zigue-zague, com muitos passos ortogonais que tornam o método pouco eficaz. Por outro lado, o método dos gradientes conjugados consiste no ajuste das posições em relação a direção de menor valor do gradiente de energia, calculando novamente o gradiente para essa nova configuração e repetindo esses passos sucessivamente até encontrar um mínimo para a energia do sistema. Além desses métodos, utilizando expansões em séries de Taylor de U e levando em consideração a segunda derivada do potencial, um método denominado quase-Newton também pode ser utilizado, mas é relativamente caro em termos computacionais, devido esse cálculo da segunda derivada.

2.2.3.8 Análises de Execução

Em uma simulação de dinâmica molecular, algumas verificações se fazem necessárias para perceber se os dados gerados na equilibração do sistema são consistentes a partir de alguns termos físicos.

2.2.3.8.1 Conservação da Energia

Em uma simulação com *ensemble* micro-canônico a conservação da energia deve ser verificada, de forma que as energias cinética e potencial devem ser convertidas uma na outra, mas a soma (energia total do sistema) não deve contar com desvios maiores que 10^{-4} . Em caso da não verificação da conservação de energia em uma simulação de dinâmica molecular alguns fatores podem estar diretamente relacionados a este erro. Caso o valor de Δt seja muito grande, ou a algum problema no algoritmo de integração. Também podem ocorrer acúmulos de erros numéricos em caso de simulações muito grandes, sendo que isso pode ser resolvido ao quebrar uma simulação longa em diversas outras menores, partindo cada uma delas do ponto final obtido na anterior, como também um Δt ainda menor nessas situações (que aumenta consideravelmente o custo computacional). Um fator importante para solucionar esses problemas é considerar um sistema maior, que reduz essas flutuações na energia, visto que ao aumentar o sistema considera-se uma amostra maior daquilo que se deseja investigar.

No caso de simulações que levam em considerações condições de contorno não-periódicas, momento linear total da caixa de simulação deve ser conservado nulo, para prevenir que a célula se mova, portanto $\vec{p} = \sum_i m_i \vec{v}_i = 0$. Em situações que são consideradas condições de contorno periódicas, o momento angular não é conservado.

2.2.3.8.2 Mínimo Global

Na execução de uma simulação de dinâmica molecular, a finalidade é obter o equilíbrio do sistema estudado, a partir das condições (temperatura, pressão, coordenadas atômicas, potencial e outros parâmetros) ajustadas inicialmente, ou seja, estado em que a entropia do sistema está em seu máximo. Pensando em uma configuração de energia mínima com as forças interatômicas praticamente nulas, pode ser que isso esteja ocorrendo em um estado de mínimo local, que é um problema devido suas características serem análogas as que ocorrem em mínimos globais. É comum em algumas situações estudar o recozimento das estruturas, onde a simulação alcança temperaturas mais altas e depois esfria lentamente até 0 K. Assim, é permitido ao sistema acessar os mais diversos mínimos e, conseqüentemente, o global.

2.2.3.8.3 Hipótese Ergódica

Para discutir o cálculo de propriedades observadas ao longo de uma simulação de dinâmica molecular, é necessário levar em consideração que o sistema deve ser ergódico, isso pode ser realizada de diferentes formas e, em casos de sistemas físicos, pode ser verificada se a dispersão da média temporal da velocidade de cada partícula ao longo do tempo é tendencial a zero após um tempo de simulação (456). Nessa situação,

as trajetórias acumuladas eventualmente perpassam todos os estados possíveis dentro do espaço de fase em um tempo de simulação suficientemente longo. Sendo o sistema ergódico, uma propriedade observável $\langle A \rangle$ pode ser obtida a partir do cálculo em média temporal que percorrem as trajetórias do sistema já equilibrado, assim

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau_f} \sum_{\tau=1}^{\tau_f} A(\Gamma(\tau)) = \frac{1}{\tau_f - \tau_e} \sum_{\tau=\tau_e+1}^{\tau_f} A(\Gamma(\tau)), \quad (2.112)$$

onde τ_f é o tempo final de simulação, $A(\Gamma)$ são as trajetórias salvas, com Γ sendo o espaço de fase com $6N$ dimensões, já mencionado anteriormente. τ_e é o número de passos de tempo considerados para que o sistema esteja em apropriado equilíbrio.

2.2.3.8.4 Erros

Qualquer simulação computacional está embutida com erros numéricos devido a não solução exata das equações envolvidas, seja por uma impossibilidade computacional, ou por não ser possível obter uma solução analítica de sistemas e/ou equações. Existem duas diferentes naturezas para estes erros numéricos, que são erros de truncagem, diretamente ligado a concepção do método em si, e erros de arredondamento, que estão ligados a implementação destes métodos. No caso dos erros de truncagem, ao diminuir o tamanho do passo de tempo Δt ou escolhendo um algoritmo mais apropriado a cada situação, os erros conseqüentemente diminuem, enquanto que erros de arredondamento são praticamente anulados com aritmética de alta precisão que estão amplamente disponíveis com os computadores atuais.

2.2.3.9 Energias

Ao se tratar de mecânica clássica, as energias dos sistemas exercem papel fundamental na compreensão dos fenômenos envolvidos e estudados. Em dinâmica molecular isso também é válido, sendo a energia total calculada a partir da soma das energias cinética e potencial do sistema. A energia cinética média $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ é obtida a partir das velocidades de cada átomo, enquanto que a energia potencial média $\langle U \rangle$ é concebida partindo da energia potencial de cada partícula. Assim, a energia total do sistema é dado por

$$E_{\text{Total}} = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle U \rangle, \quad (2.113)$$

onde

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{N_{\Delta t}} \sum_{l=1}^{N_{\Delta t}} \left(\sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \right) \quad (2.114)$$

e

$$\langle U \rangle = \frac{1}{N_{\Delta t}} \sum_{l=1}^{N_{\Delta t}} U_l, \quad (2.115)$$

sendo $N_{\Delta t}$ o número total de passos de tempo simulados (número de configurações obtidos) e U_l é o potencial de cada configuração l .

Ainda sobre a energia cinética do sistema, seu cálculo é obtido a partir do teorema da equipartição, portanto a temperatura pode ser calculada também a partir da velocidade, utilizando a expressão

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m \bar{v}_i^2 \right\rangle. \quad (2.116)$$

Em termos práticos, a energia total (soma de cinética e potencial) pode ser obtida em função da temperatura, permitindo construir a curva de energia em função da temperatura, muito usual na verificação de transformações de fase de primeira ordem, como a fusão, por exemplo, uma vez que a fusão causa um salto na curva de $E_{\text{Total}} \times T$.

2.2.3.10 Propriedades Estruturais

A partir de uma simulação de dinâmica molecular, a constante de rede varia e permite produzir uma curva potencial do material, que por sua vez é utilizada na obtenção de diversas propriedades importantes sobre a estrutura, como a constante de rede de equilíbrio, energia coesiva, constante de expansão térmica e os módulos elástico e volumétrico. Tanto a constante de rede de equilíbrio quanto a energia coesiva são obtidas diretamente da curva do potencial apresentado na Eq. 2.30. Já o módulo volumétrico consiste na quantidade de volume alterada quando pressão é aplicada no sistema, a partir da expressão

$$B_V = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{NVT}}. \quad (2.117)$$

No caso de estruturas FCC, essa quantidade é dada pela segunda derivada do potencial na constante de rede em equilíbrio, ficando a expressão do módulo volumétrico da forma

$$B_V = \frac{r_0^2}{9\Omega} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{\text{NVT}}, \quad (2.118)$$

onde Ω é o volume atômico. Outra quantidade medida a partir da variação agora do volume em relação a temperatura em sistemas com pressão aplicada é o coeficiente de expansão térmica α_P dada pela expressão

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T. \quad (2.119)$$

Dessa forma, para compreender a expansão térmica de um sistema é necessário conhecer apenas o tamanho da caixa de simulação e a temperatura desse sistema. É importante ressaltar que a curva potencial gerada a partir do movimento das

partículas do sistema são regidas por um potencial interatômico fornecido para a simulação e obtido através de dados experimentais e de primeiros princípios, ou seja, as propriedades obtidas nas simulações de dinâmica molecular concordam com dados experimentais.

Uma medida importante para compreensão estrutural de um sistema é a função de distribuição radial $g(r)$, que mostra como estão os átomos em torno de uma partícula central determinada. Para esse cálculo, tem-se a expressão

$$g(r) = \frac{dN/N}{dV/V} = \frac{V}{N} \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (2.120)$$

sendo r a distância radial e $N(r, \Delta r)$ é o número de átomos dentro do volume $4\pi r^2 \Delta r$ entre r e Δr , isso em uma média de tempo. Aqui, $g(r)$ consiste portanto na soma dos átomos vizinhos de um outro átomo em todas as direções.

Ainda na investigação do comportamento estrutural dos sistemas simulados em dinâmica molecular, o desolamento quadrático médio (MSD, do inglês *Mean-square displacement*) é uma importante medida do deslocamento dos átomos. Note que o vetor de movimento de um átomo pode ser próximo de zero ao longo de um determinado tempo, visto que pode estar oscilando, por exemplo. Por outro lado, ao tomar esses deslocamentos quadráticos, um número não nulo é obtido dentro desse intervalo de tempo e pode trazer informações importante como fusão, solidificação e transições de fase em geral, que causam uma mudança repentina no MSD, que é calculado a partir da expressão

$$\text{MSD} = \langle \Delta \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 = \left\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (2.121)$$

Se o sistema estudado for um sólido, o MSD é um valor finito. No caso de um líquido, como os átomos se movem indefinidamente, o MSD é crescente com o tempo, de forma linear, assim o coeficiente de difusão em um líquido é derivado do MSD e dado por

$$D = \frac{1}{6} \frac{d \left\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle}{dt} = \frac{1}{6} \frac{\left\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle}{t}. \quad (2.122)$$

O número seis no denominador representa os graus de liberdade já discutidos nesse capítulo (coordenadas e momentos). Obter esse coeficientes de difusão para diferentes temperaturas permite calcular a energia de ativação da estrutura, com uso da Equação de Arrhenius.

É importante mencionar que a discussão de dinâmica molecular é muito vasta e possui inúmeras aplicações, diferentes potenciais, tratamentos, formalismos e algoritmos. Cálculos de primeiros princípios são mais precisos atualmente, mas exigem um custo computacional muito alto, portanto para tratamento de sistemas representativos e dinâmicos, a dinâmica molecular é a melhor opção.

2.2.4 Métodos de Primeiros Princípios

Completando os Métodos mostrados na figura 18, os cálculos de primeiros princípios possuem como partículas base os núcleos e os elétrons dos átomos, afim de descrever as propriedades em um nível sub-atômico. Utilizando de Mecânica Quântica, a descrição do sistema utiliza de equações diferenciais complexas que não dependem de parâmetros externos além dos números atômicos das partículas que serão simuladas. Com o uso da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), o tratamento de uma ampla gama de sistema foi possível, diferente do que ocorreu no início do século XX, quando apenas o átomo de hidrogênio era calculado por mecânica quântica. Dessa forma, propriedades eletrônicas e magnéticas são obtidas levando em consideração os núcleos e elétrons de um sistema, com um custo computacional relativamente elevado.

3 Metodologia

3.1 Transporte de Carga em Cristais Moleculares

Essa seção é voltada para o estudo de transporte de carga a partir da investigação da estabilidade e dinâmica de polárons em cristais moleculares orgânicos utilizando do modelo combinado de Holstein-Peierls para sistemas uni e bidimensionais. Originalmente, o modelo de Holstein foi usado para descrever sistemas unidimensionais (373, 374). Posteriormente, foram estudados as características de polárons em sistemas bidimensionais (457, 458). As características desses modelos de sistema são apresentados nesta seção.

3.1.1 Cadeia Molecular Unidimensional

A cadeia molecular unidimensional é geralmente usada para representar “pilhas” de moléculas (459). A Figura 24 representa uma cadeia molecular unidimensional, onde os u_j 's e os v_j 's representam os deslocamento intra e intermoleculares do sítio j , respectivamente. No caso de cristais moleculares, cada sítio da rede representa uma molécula do cristal. Esquemáticamente, as moléculas são representadas por círculos. As molas representam os modos vibracionais intra (compressão e expansão da molécula na presença de carga) e intermoleculares (deslocamento da molécula no sistema de acordo com a presença de carga, via ligação de Van der Walls). Por fim, as setas representam movimentos da cadeia dada a presença de carga no sistema.

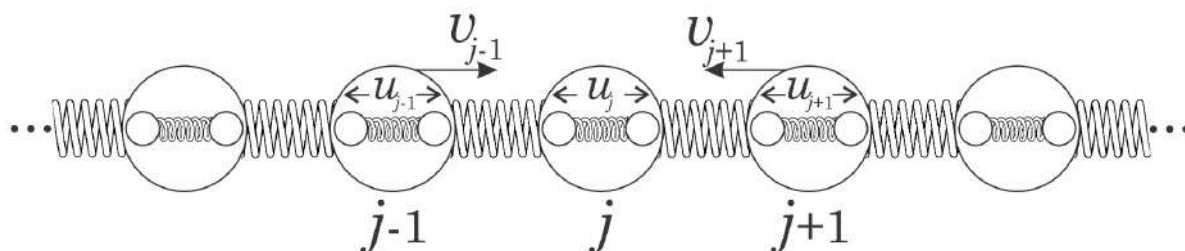


Figura 24 – Representação esquemática do modelo unidimensional de Holstein-Peierls.

A Figura 25, em sua parte superior, mostra a cadeia em seu estado fundamental neutro. Na parte inferior da figura, é ilustrado a mesma cadeia, porém com a presença de carga adicional no sítio j . No caso carregado, são ilustrados os deslocamento intra e intermoleculares, u_j e v_j , respectivamente. A presença de carga causa uma compressão da molécula onde o excesso de carga se encontra e a polarização da rede neste local acarreta no deslocamento das moléculas vizinhas. No caso da dinâmica,

após a passagem do pólaron por um determinado sítio da rede, as moléculas voltam para suas posições de equilíbrio originais. Os valores de u_j e v_j são obtidos em relação a posição de equilíbrio onde as moléculas são igualmente espaçadas.

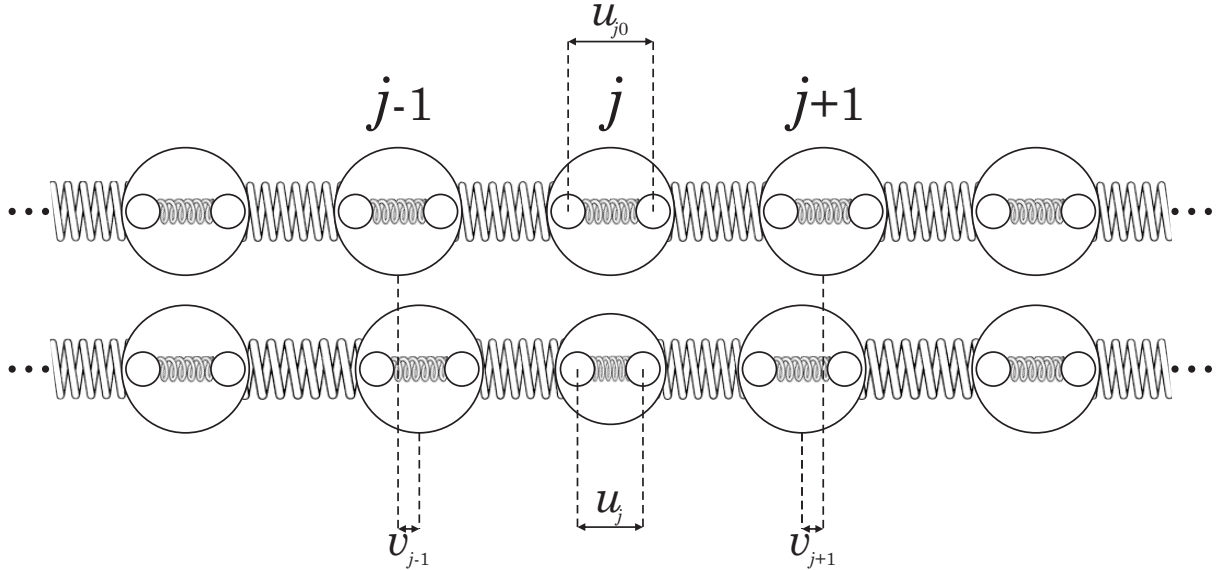


Figura 25 – Representação dos deslocamentos intra (u_j) e intermoleculares (v_j) em uma cadeia molecular com presença de carga adicional. A parte superior da figura representa a cadeia neutra, enquanto que a parte inferior mostra os deslocamentos causados quando a cadeia se encontra carregada.

3.1.1.1 Hamiltoniano de Holstein-Peierls Unidimensional

O modelo de banda simples é útil desde que a carga seja deslocalizada no material. Porém isso não ocorre na presença de desordens térmicas que produzem localização do portador de carga. Se o acoplamento intermolecular médio for maior que ambos os acoplamentos locais e não-locais, a teoria de *hopping* não é útil. No entanto, é possível estudar a dinâmica do portador de carga usando um modelo simplificado do sistema. O hamiltoniano total que considera interações intra (local) e intermolecular (não-local) para um sistema unidimensional com N moléculas (cada molécula representa um sítio único) pode ser expresso como

$$H = H_{\text{elet, intra}} + H_{\text{elet, inter}} + H_{\text{rede, intra}} + H_{\text{rede, inter}}, \quad (3.1)$$

onde $H_{\text{elet, intra}}$ são os termos diagonais de H , devido ao modelo de Holstein com as considerações de desordem adicionadas, sendo definido como

$$H_{\text{elet, intra}} = \sum_{n=1}^N (\varepsilon_n + \alpha_1 u_n) \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \quad (3.2)$$

e os termos não-diagonais (SSH) dados por

$$H_{\text{elet, inter}} = - \sum_{n=1}^N \left(J_0 + \alpha_2 (v_{n+1} - v_n) \right) \left(\hat{c}_{n+1}^\dagger \hat{c}_n + \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n+1} \right), \quad (3.3)$$

onde u_n e v_n são os deslocamentos intra e intermoleculares, respectivamente. O termo ε_n é a energia local do sítio, sujeita a desordem (para um sistema bem ordenado, tem-se $\varepsilon_n = 0$), α_1 denota a força do acoplamento entre um único fônon e a estrutura eletrônica do sistema, J_0 é a integral de transferência, α_2 é o acoplamento elétron-fônon intermolecular e \hat{c}_n^\dagger (\hat{c}_n) é o operador de criação (aniquilação).

Para a descrição da rede no tratamento semiclássico adotado nesta proposta de trabalho, o sistema de fônons é dividido em dois osciladores harmônicos, um para as vibrações intra e outro para as intermoleculares, que são definidos como

$$H_{\text{rede, intra}} = \frac{1}{2}K_1 \sum_{n=1}^N u_n^2 + \frac{1}{2}M_1 \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 \quad (3.4)$$

e

$$H_{\text{rede, inter}} = \frac{1}{2}K_2 \sum_{n=1}^N v_n^2 + \frac{1}{2}M_2 \sum_{n=1}^N \dot{v}_n^2, \quad (3.5)$$

sendo K_1 e K_2 as constantes de força e também M_1 e M_2 as massas referentes aos osciladores intra e intermoleculares, respectivamente.

3.1.1.2 Dinâmica de Pólarons sob Influência de Campo Elétrico Externo

A força para que o portador de carga se mova no sistema é dada por um campo elétrico externo, assumido como estático, que é introduzido no sistema por um potencial vetor definido por $A_x = -cE_0t$, onde c é a velocidade da luz, E_0 é a força do campo elétrico e t é o tempo. O efeito do campo elétrico é incluído por um fator de fase, na integral de transferência, que fica definida como

$$J_{n+1,n} = \left(J_0 - \alpha_2 (v_{n+1} - v_n) \right) \exp(i\gamma A_x(t)), \quad (3.6)$$

onde $\gamma = ea/\hbar c$, e é a carga do elétron e a é o parâmetro de rede (403).

A dinâmica do portador de carga no sistema que se desloca sob a influência de um campo elétrico em um regime quântico não-relativístico é dado pela Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{elet}} \psi(t). \quad (3.7)$$

É importante ressaltar que o objetivo aqui é estudar o comportamento dinâmico de todo o sistema, que exige a solução da Equação de Schrödinger dependente do tempo, bem como as implicações dadas pelo movimento da rede onde, pelo tratamento clássico, a força que atua sobre uma partícula é a derivada negativa da energia total em relação a sua posição, que é dado na expressão

$$M\ddot{r}_n = -\nabla_{r_n} E_{\text{tot}} \quad (3.8)$$

que consiste de uma Equação de Movimento Newtoniana, obtida a partir da solução das Equações de Euler-Lagrange da Mecânica Clássica. Neste caso, a energia total do sistema é dado por

$$E_{\text{tot}} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (3.9)$$

onde $|\psi\rangle$ é a função de onda total do sistema, consistindo de todas as funções de ondas dos orbitais moleculares ψ_k .

Para um sistema unidimensional descrito pelo Hamiltoniano dado na Equação 3.1, as Equações de Movimento de Newton para as vibrações intra e intermoleculares são dadas por

$$M_1 \ddot{u}_n = -K_1 u_n - \alpha_1 \rho_{n,n}(t) \quad (3.10)$$

e

$$M_2 \ddot{v}_n = -K_2 (2v_n - v_{n+1} - v_{n-1}) - 2\alpha \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{n,n-1}(t) - \rho_{n+1,n}(t)), \quad (3.11)$$

respectivamente. Nessas equações, ρ é a matriz de densidade e seus elementos são dados pela aproximação de campo médio, definidos por

$$\rho_{n,m}(t) = \sum_k \psi_{nk}(t) \psi_{mk}^*(t). \quad (3.12)$$

O modelo de Holstein para a dinâmica de pólarons em cristais moleculares é, certamente, muito útil para descrever o transporte de carga em materiais orgânicos (373, 374). Porém esse modelo considera apenas o acoplamento elétron-fônon local (intramolecular), portanto, a fim de desenvolver esta metodologia e aprimorá-la para a descrição adequada dos cristais moleculares que, como já foi discutido anteriormente, possui dois graus de liberdade para vibração, um intra e outro intermolecular, é importante acrescentar o modo vibracional não-local, ou seja, o acoplamento elétron-fônon intermolecular, também chamado de acoplamento de Peierls (396, 397).

3.1.2 Rede Molecular Bidimensional

No intuito de melhorar as aproximações realizadas até aqui, objetivando tratar sistemas mais realistas, é possível fazer extensão ao modelo de Holstein-Peierls, que foi explorado até este momento apenas em uma dimensão, para um sistema bidimensional. Sabe-se que cristais moleculares exibem um *overlap* eletrônico forte dentro do plano, sendo que o *overlap* entre os planos (camadas) é consideravelmente menor, portanto o tratamento bidimensional se mostra suficiente para descrever o transporte de carga nestes materiais.

De acordo com este modelo, cada sítio molecular do sistema é representado por dois índices (i, j) , onde i representa a direção y e j representa a direção x , se

assemelhando com a notação usual de matrizes. Assim, os deslocamentos intra e intermoleculares também possuem dois índices que os representam, sendo $u_{i,j}$ o deslocamento intramolecular e $v_{i,j}^x$ e $v_{i,j}^y$ os deslocamentos intermoleculares nas direções x e y , respectivamente. A Figura 26 representa esquematicamente o modelo bidimensional, juntamente com deformações na presença de carga adicional, de maneira semelhante ao apresentado na Figura 24. A utilização de uma rede quadrada onde cada molécula possui quatro vizinhos ao lugar de uma rede triangular com seis vizinhos para cada sítio do sistema (experimentalmente sabe-se que o arranjo das moléculas é mais próximo da rede triangular) é válida uma vez que em muitos casos (oligoacenos, oligotiofenos, ...) a interação eletrônica relevante é dada em uma ou no máximo duas direções e, inclusive, em casos claramente de redes triangulares, como cristais de C_{60} , a aproximação por rede quadrada ainda é suficiente para descrição do transporte de carga (460).

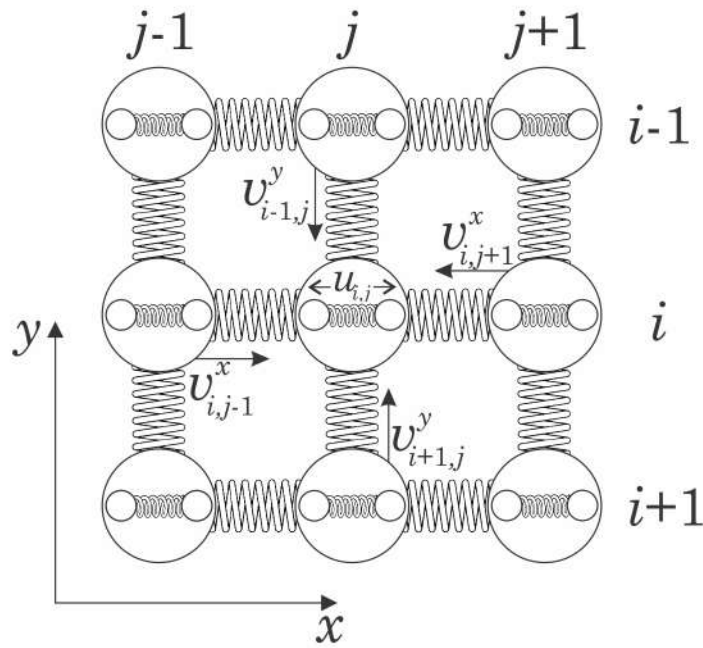


Figura 26 – Representação esquemática do modelo bidimensional de Holstein-Peierls.

3.1.2.1 Hamiltoniano de Holstein-Peierls Bidimensional

O Hamiltoniano total é escrito de maneira similar ao caso unidimensional, tendo como diferença apenas o incremento dos termos dados pelo grau de liberdade adicionado, a direção y . Assim, as diferenças se encontram nas contribuições eletrônicas e de rede, tanto intra como intermoleculares, sendo que o Hamiltoniano total é exatamente igual ao apresentado na Equação 3.1, e as suas contribuições eletrônicas dadas por

$$H_{\text{elet, intra}} = \sum_{i,j} (\epsilon_{i,j} + \alpha_1 u_{i,j}) \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i,j}, \quad (3.13)$$

e

$$H_{\text{elet, inter}} = \sum_{i,j} \left(J_{i,j+1;i,j}^x \hat{c}_{i,j+1}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) + \sum_{i,j} \left(J_{i-1,j;i,j}^y \hat{c}_{i-1,j}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) \quad (3.14)$$

onde

$$J_{i,j+1;i,j}^x = J_0^x - \alpha_2 \left(v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x \right) \exp(i\gamma A_x(t)) \quad (3.15)$$

e

$$J_{i-1,j;i,j}^y = J_0^y - \alpha_2 \left(v_{i-1,j}^y - v_{i,j}^y \right) \exp(i\gamma A_y(t)). \quad (3.16)$$

Os parâmetros aqui presentes são definidos da mesma maneira utilizada para o caso unidimensional, exceto pelo potencial vetor que é diferente nas direções x e y , sendo definidos por $A_x = -cE_0(\cos \theta)t$ e $A_y = -cE_0(\sin \theta)t$, onde θ é a inclinação do campo elétrico.

As contribuições da rede para o Hamiltoniano são dadas por

$$H_{\text{rede, intra}} = \frac{1}{2} K_1 \sum_{i,j} (u_{i,j})^2 + \frac{1}{2} M_1 (\dot{u}_{i,j})^2 \quad (3.17)$$

e

$$\begin{aligned} H_{\text{rede, inter}} &= \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} \left(v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x \right)^2 \\ &+ \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} \left(v_{i,j+1}^y - v_{i,j}^y \right)^2 \\ &+ \frac{1}{2} M_2 \sum_{i,j} \left(\left(\dot{v}_{i,j}^x \right)^2 + \left(\dot{v}_{i,j}^y \right)^2 \right), \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde foram incluídos os termos do grau de liberdade vertical adicionado.

3.1.2.2 Dinâmica de Pólarons no Modelo Bidimensional

Em relação as Equações de Movimento de Newton, tem-se no âmbito intramolecular que

$$M_1 \ddot{u}_{i,j}(t) = -K_1 u_{i,j}(t) - \alpha_1 \rho_{i,j; i,j}(t) \quad (3.19)$$

e para os graus de liberdade intermoleculares na direção x e y tem-se as equações

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^x(t) &= -K_2 \left(2v_{i,j}^x(t) - v_{i,j+1}^x(t) - v_{i,j-1}^x(t) \right) \\ &- \alpha_2^x \exp(-i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j; i,j-1}(t) - \rho_{i,j+1; i,j}(t)) \\ &- \alpha_2^x \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j-1; i,j}(t) - \rho_{i,j; i,j+1}(t)) \end{aligned} \quad (3.20)$$

e

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^y(t) &= -K_2 \left(2v_{i,j}^y(t) - v_{i-1,j}^y(t) - v_{i+1,j}^y(t) \right) \\ &- \alpha_2^y \exp(-i\gamma A_y(t)) (\rho_{i,j; i+1,j}(t) - \rho_{i-1,j; i,j}(t)) \\ &- \alpha_2^y \exp(i\gamma A_y(t)) (\rho_{i+1,j; i,j}(t) - \rho_{i,j; i-1,j}(t)), \end{aligned} \quad (3.21)$$

respectivamente.

3.1.2.3 Integração das Equações de Movimento e Efeitos de Temperatura

Para determinar a dinâmica de pólarons no sistema, são necessárias as resoluções das Equações Diferenciais 3.19, 3.20 e 3.21 e também a Equação de Schrödinger dependente do tempo (Eq. 3.7). Nesta proposta de trabalho optou-se pela utilização de um integrador BBK (461, 462), método também chamado de *half a kick*. O uso deste método se torna interessante uma vez que trás consigo a possibilidade do cálculo da dinâmica levando em consideração os efeitos de temperatura no sistema.

Os efeitos de temperatura são simulados ao se adicionar forças térmicas aleatórias $\zeta_n(t)$ (463, 464, 465), com valor médio nulo, $\langle \zeta_n(t) \rangle = 0$ e variância intramolecular $\langle \zeta_n^{\text{intra}}(t) \zeta_{n'}^{\text{intra}}(t') \rangle = 2k_B T M_1 \lambda_1 \delta_{n,n'} \delta(t - t')$ e intermolecular $\langle \zeta_n^{\text{inter}}(t) \zeta_{n'}^{\text{inter}}(t') \rangle = 2k_B T M_2 \lambda_2 \delta_{n,n'} \delta(t - t')$ para o caso unidimensional, e as variâncias intramolecular $\langle \zeta_{i,j}^{\text{intra}}(t) \zeta_{i',j'}^{\text{intra}}(t') \rangle = 2k_B T M_1 \lambda_1 \delta_{i,j; i',j'} \delta(t - t')$ e intermolecular $\langle \zeta_{i,j}^{\text{inter}}(t) \zeta_{i',j'}^{\text{inter}}(t') \rangle = 2k_B T M_2 \lambda_2 \delta_{i,j; i',j'} \delta(t - t')$, para a abordagem bidimensional. Essas forças térmicas aleatórias são inseridas nas Equações de Movimento de Newton (Equações 3.10 e 3.11 em 1D, e 3.19, 3.20 e 3.21 em 2D). Para que a temperatura seja constante no valor inicial, é necessário acrescentar os fatores de amortecimento λ_1 e λ_2 , intra e intermoleculares, respectivamente. Dessa forma, a dinâmica passa a ser descrita por

$$M_1 \ddot{u}_n = -K_1 u_n - \alpha_1 \rho_{n,n}(t) + \zeta_n^{\text{intra}}(t) \quad (3.22)$$

e

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_n = & -K_2 (2v_n - v_{n+1} - v_{n-1}) \\ & - 2\alpha \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{n,n-1}(t) - \rho_{n+1,n}(t)) \\ & + \zeta_n^{\text{inter}}(t) \end{aligned} \quad (3.23)$$

no caso unidimensional e

$$M_1 \ddot{u}_{i,j}(t) = -K_1 u_{i,j}(t) - \alpha_1 \rho_{i,j; i,j}(t) + \zeta_{i,j}^{\text{intra}}(t), \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^x(t) = & -K_2 (2v_{i,j}^x(t) - v_{i,j+1}^x(t) - v_{i,j-1}^x(t)) \\ & - \alpha_2^x \exp(-i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j; i,j-1}(t) - \rho_{i,j+1; i,j}(t)) \\ & - \alpha_2^x \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j-1; i,j}(t) - \rho_{i,j; i,j+1}(t)) \\ & + \zeta_{i,j}^{\text{inter}, x}(t) \end{aligned} \quad (3.25)$$

e

$$\begin{aligned}
M_2 \ddot{v}_{i,j}^y(t) = & -K_2 \left(2v_{i,j}^y(t) - v_{i-1,j}^y(t) - v_{i+1,j}^y(t) \right) \\
& - \alpha_2^y \exp(-i\gamma A_y(t)) (\rho_{i,j;i+1,j}(t) - \rho_{i-1,j;i,j}(t)) \\
& - \alpha_2^y \exp(i\gamma A_y(t)) (\rho_{i+1,j;i,j}(t) - \rho_{i,j;i-1,j}(t)) \\
& + \zeta_{i,j}^{\text{inter},y}(t)
\end{aligned} \tag{3.26}$$

para o caso bidimensional. Dessa forma, essas equações deixam de ser equações diferenciais comuns, se tornando equações diferenciais estocásticas, onde o método BBK (ou *half a kick*) é usado para se obter suas soluções.

Para simplificar a explicação do método BBK, a partir daqui os deslocamento intra e intermoleculares, $u_{i,j}$ e $v_{i,j;i',j'}^{x,y}$, respectivamente, serão representados apenas pela variável geral X . Assim, \dot{X} e \ddot{X} representam as velocidades e acelerações, respectivamente. Os índices (i, j) serão removidos e as variáveis gerais λ e M representarão qualquer dos termos de amortecimento e das massas inter ou intramoleculares, λ_1 e λ_2 , M_1 e M_2 , respectivamente. O Algoritmo BBK é dado por:

1. *half a kick*

$$\dot{X}_{n+\frac{1}{2}} = \left(1 - \frac{1}{2}\lambda\Delta t \right) \dot{X}_n + \frac{1}{2}M^{-1}\Delta t (F_n + \zeta_n) \tag{3.27}$$

2. *drift*

$$X_{n+1} = X_n + \Delta t \dot{X}_{n+\frac{1}{2}} \tag{3.28}$$

3. *half a kick*

$$\dot{X}_{n+1} = \frac{\dot{X}_{n+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}M^{-1}\Delta t (F_{n+1} + \zeta_{n+1})}{\left(1 + \frac{1}{2}\lambda\Delta t \right)} \tag{3.29}$$

onde

$$\zeta_n = \sqrt{\frac{2\lambda k_B T M}{\Delta t}} Z_n, \tag{3.30}$$

sendo Z_n é o vetor de números aleatórios Gaussianos independentes, de média zero, e variância igual a 1. n é o passo de tempo Δt , de modo que $t \rightarrow t + \Delta t$ acontece quando $n \rightarrow n + 1$, portanto quando $n \rightarrow n + 1/2$ tem-se que $t \rightarrow t + \Delta t/2$. F_n é qualquer das Equações de Movimento intra ou intermoleculares, dadas em 3.22 e 3.23 ou 3.24, 3.25 e 3.26.

Para solução da parte eletrônica, a evolução no tempo da função de onda pode ser obtida usando a Equação de Schrödinger dependente do tempo (Eq. 3.7), dada por

$$\psi(n, t + \Delta t) = \sum_l \left(\sum_m \phi_l^*(m) \psi(m, t) \right) \exp\left(\frac{-i\varepsilon_l \Delta t}{\hbar}\right) \phi_l(n) \tag{3.31}$$

onde $\phi_l(m)$ e ε_l são as autofunções e os autovalores instantâneos da parte eletrônica do Hamiltoniano (H_{elet}) no tempo t (466).

3.1.3 Otimização da Geometria e Estabilidade do Pólaron

Os cálculos aqui realizados se concentram principalmente em sistemas moleculares bidimensionais, a geometria inicial é otimizada usando o Algoritmo RPROP, do inglês *Resilient backPROPagation*, que foi criado em 1992 por Martin Riedmiller e Heinrich Braun (467).

A formação de pólarons possui uma energia própria característica do portador de carga, a energia de formação de pólarons (PFE, do inglês *Polaron Formation Energy*), E_p é dada pela diferença entre a energia do estado fundamental neutro do sistema com as moléculas em suas geometrias e posições de equilíbrio na rede e a energia do sistema em sua nova configuração relaxada com as moléculas em suas novas geometrias e posições de equilíbrio quando um excesso de carga é introduzido no sistema.

A energia do estado fundamental da estrutura neutra no modelo descrito acima é dada por ΔJ , onde J é o valor da integral de transferência e Δ é a dimensionalidade do sistema (468). Nos cálculos deste trabalho, a energia total do sistema carregado, E_p^\pm , é obtida atrás do Algoritmo RPROP, para um buraco (+) ou elétron (-) adicional. A partir dessas informações, para uma rede bidimensional tem-se

$$E_p = 2 (J_0^x + J_0^y) - E_p^\pm. \quad (3.32)$$

Para o pólaron ser estável, E_p deve ser negativo ($E_p < 0$) se a integral de transferência for positiva ($J_0^{x,y} > 0$). No modelo puro de Holstein, tem-se que o pólaron é definido a partir do estado fundamental da rede com uma carga adicional. Neste caso, as soluções podem cobrir uma transição contínua de um pólaron concentrado ($E_p \gg J$, onde o pólaron está localizado essencialmente em uma única molécula) para um pólaron estendido ($E_p \sim J$, onde o pólaron se estende por outros sítios vizinhos) (457, 373, 374).

No que diz respeito a inter-relação entre os acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, sua presença acarreta em um pólaron menos localizado, porém mais estável (192). Assim, pode-se concluir que as interações elétron-rede intra e intermoleculares desempenham importante papel na estabilidade do pólaron.

Outra medida muito importante no âmbito do entendimento sobre a estabilidade do pólaron na rede cristalina é chamado de razão de participação inversa (IPR, do inglês *Inverse Participation Ratio*) em relação a densidade de carga, que é dado pela expressão

$$\text{IPR} = \frac{\sum_{i,j} |\rho_{i,j}|^4}{\left(\sum_{i,j} |\rho_{i,j}|^2 \right)^2}, \quad (3.33)$$

sendo ρ definido na Eq. 3.12. Quando $0 \leq \text{IPR} < 0.2$ tem-se que o excesso de carga está deslocalizado na rede (elétron-livre, não há formação de pólaron), quando $0.2 \leq \text{IPR} < 0.4$ tem-se uma solução de pólaron metaestável, onde há concentração de carga, mas de forma igual em quatro sítios vizinhos, acarretando em grandes deformações da rede e tornando-se uma quase-partícula não-dinâmica na presença de campo elétrico externo. Uma vez que $0.4 \leq \text{IPR} < 0.8$, tem-se um pólaron estendido, onde a carga se concentra essencialmente em cinco moléculas, uma central e quatro vizinhas (no caso bidimensional) e por fim, se $0.8 \leq \text{IPR} \leq 1.0$ se tem um pólaron concentrado, ou pólaron de Holstein, onde a carga se concentra essencialmente em uma única molécula da rede.

3.1.4 Pólarons em Cristais de Pentaceno

A compreensão do mecanismo de transporte de carga em materiais orgânicos semicondutores é um ramo fundamental na compreensão e melhoria de dispositivos optoeletrônicos que possuem diversas aplicações relevantes para o cotidiano. Na seção 1.4 e nos itens anteriores dessa seção, foram discutidos os aspectos metodológicos aqui empregados no estudo desse tipo de sistema.

3.1.4.1 Estabilidade Estacionária, Acoplamento Elétron-Fônon e Desordem

Neste estudo, os acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares foram considerados na confecção do Hamiltoniano denominado de Holstein-Peierls em uma rede bidimensional de 400 sítios (20×20) com condições de contorno periódicas, como mostrado . A partir disso, objetivando compreender as propriedades estacionárias de pólarons e os regimes onde estes são formados e estáveis, simulações computacionais de não dependente do tempo foram realizadas para diferentes conjuntos de parâmetros, onde a influência dos acoplamentos elétron-fônon são estudadas em sistemas isotrópicos e anisotrópicos, além da influência da desordem estrutural da malha molecular. O protocolo computacional é aqui empregado visando estudar a formação e estabilidade de sistemas bidimensionais de oligoacenos, em especial, as camadas de pentaceno.

Aqui, os parâmetros aqui empregados foram $J_0^{x,y} = 50 \text{ meV}$, $K_1 = 14 \text{ eV}/\text{Å}^2$ e $K_2 = 0.9 \text{ eV}/\text{Å}^2$ para as simulações que visam compreender a influência dos acoplamentos elétron-fônon no sistema. Nessa situação, α_1 e α_2 foram variados no intervalo $0 - 2.5 \text{ eV}/\text{Å}$. No caso das redes desordenadas, os valores de α_1 e α_2 utilizados são $1.8 \text{ eV}/\text{Å}$ e $0.9 \text{ eV}/\text{Å}$, respectivamente, sendo duas desordens diferentes aqui consideradas. Uma intra e outra intermolecular, baseadas em um conjunto aleatório de energias internas $\varepsilon_{i,j}$ (Eq. 3.13) e integrais de transferência $(J_R)_{i,j}^{x,y}$ (Eqs. 3.15 e 3.16), respectivamente, para cada sítio da rede. Note que $(J_R)_{i,j}^x \neq (J_R)_{i,j'}^y$, portanto o estudo de desordem conseqüentemente também induz anisotropia do sistema. Os parâmetros

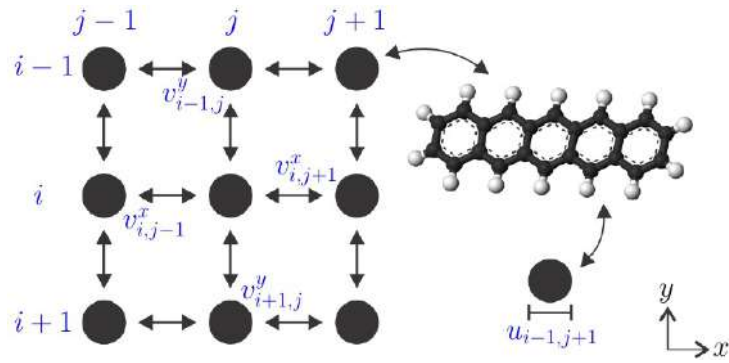


Figura 27 – Representação esquemática do arranjo molecular e interações aqui consideradas para camadas de pentaceno. Nessa representação, $u_{i,j}$ denota a deformação da molécula (i, j) , enquanto que $v_{i,j}^x$ e $v_{i,j}^y$ representam os deslocamentos relativos nas direções x e y da molécula (i, j) , respectivamente. A molécula de pentaceno é destacada na parte superior direita da figura.

aqui utilizados foram obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica (469, 470) que, por sua vez, foram baseados em propriedades de arranjo cristalográfico e espectroscopia Raman. As variáveis aleatórias utilizadas na obtenção dos graus de desordem intra e intermoleculares aqui considerados são dadas a partir de uma distribuição Gaussiana, onde um vetor W de 400 (número de sítios) números aleatórios é gerado. No caso intramolecular, $\varepsilon_{i,j} = W \cdot W_1$, onde W_1 varia no conjunto $\{25, 50, 75, 100\}$ meV e W possui centro em 0 com largura 1, enquanto que no caso intermolecular tem-se $(J_R^{x,y})_{i,j} = J_0^{x,y} \pm W \cdot W_2$, onde $W_2 = \{10, 20, \dots, 50\}$ meV, sendo W obtido com gaussiana centrada em 0 e largura também 1. Devido serem processos estatísticos, 20000 simulações para diferentes sementes foram realizadas para estudo da desordem. As quantidades físicas obtidas para compreensão do mecanismo de formação e estabilidade de pólarons em camadas de pentaceno são as já discutidas E_p e IPR, além da energia de reorganização total λ , que é responsável pelo custo energético do deslocamento dos sítios da rede, a partir do equilíbrio, na presença de carga adicional no sistema. Assim, o cálculo é dado por $\lambda = \lambda_0/\text{IPR}$, onde λ_0 é a energia de reorganização para o transporte de um portador de carga de um único sítio da malha (471), aqui $\lambda_0 = 59$ meV (109).

Vale ressaltar que o uso de uma malha molecular com disposição quadrada se mostra suficiente para descrever as propriedades físicas de sistemas cristalinos devido as interações intra-moleculares serem consideravelmente mais relevantes que as interações inter-moleculares, além disso, esses sistemas são altamente anisotrópicos, de forma que as principais propriedades (principalmente dinâmicas) ocorrem em uma direção específica, não sendo ignorados os efeitos causados por outras direções do cristal.

Tabela 3 – Conjunto de parâmetros utilizados nas simulações.

Parâmetro	Valor/Unidade
$J_0^{x,y}$	50.0 meV
α_1	1.8 eV/Å
α_2	0.4 eV/Å
K_1	14.0 eV/Å ²
K_2	0.9 eV/Å ²
M_1	2.88×10^{10} eV (as/Å) ²
M_2	5.76×10^{10} eV (as/Å) ²

3.1.4.2 Dinâmica de Pólarons e Dependência Direcional de Termos Não-locais

O modelo de Holstein-Peierls originalmente utilizados para os estudos aqui apresentados possuem geometria quadrada e interação com primeiros vizinhos, dois na direção x e dois na direção y . Aqui, foram estudados os efeitos da interação de oito vizinhos (quatro novos primeiros vizinhos), como apresentado na figura 28, onde além das usuais interações nas direções x e y , são também inseridas as interações não-locais (acoplamento elétron-fônon e integrais de transferência) nas direções diagonais à direita v^{d_r} e à esquerda v^{d_l} , em uma rede bidimensional de 20×20 sítios, com condições de contorno periódicas.

As usuais contribuições não-locais do Hamiltoniano Total do sistema (Eqs. 3.14 e 3.18) são modificadas para acrescentar os termos diagonais, ficando a parte eletrônica dada por

$$\begin{aligned}
H_{\text{elet, inter}} = & \sum_{i,j} \left(J_{i,j+1; i,j}^x \hat{c}_{i,j+1}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) \\
& + \sum_{i,j} \left(J_{i+1,j; i,j}^y \hat{c}_{i+1,j}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) \\
& + \sum_{i,j} \left(J_{i+1,j-1; i,j}^{d_r} \hat{c}_{i+1,j-1}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) \\
& + \sum_{i,j} \left(J_{i+1,j+1; i,j}^{d_l} \hat{c}_{i+1,j+1}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right), \tag{3.34}
\end{aligned}$$

com $J_{i,j; i',j'}^x$, $J_{i,j; i',j'}^y$, $J_{i,j; i',j'}^{d_r}$ e $J_{i,j; i',j'}^{d_l}$ representando as integrais de transferência entre as moléculas (i, j) and (i', j') na horizontal x , vertical y , e diagonais à direita (d_r) e a esquerda (d_l), respectivamente. As integrais de transferência nas direções x e y são das

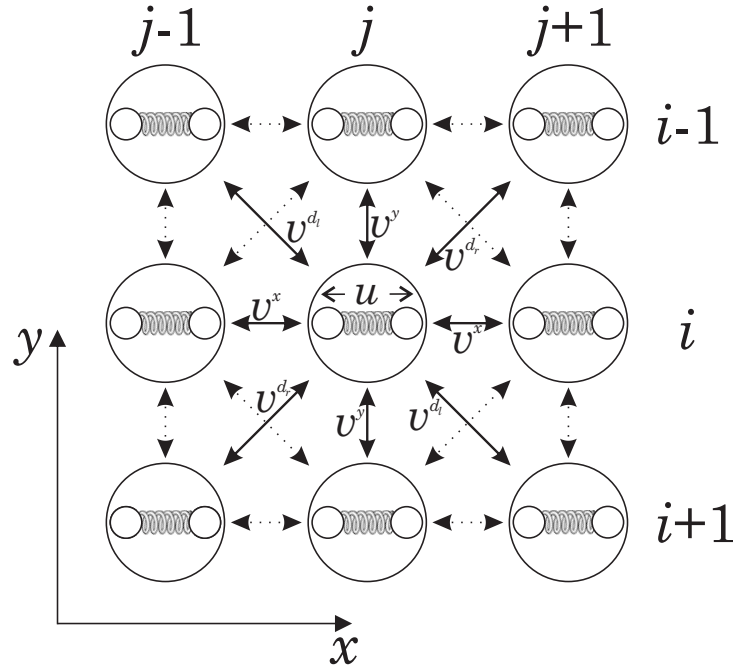


Figura 28 – Representação esquemática do arranjo molecular de pentacenos consideradas nesse estudo. Nessa representação, $u_{i,j}$ denota a deformação da molécula (i, j) , enquanto que $v_{i,j}^x$, $v_{i,j}^y$, $v_{i,j}^{d_r}$ e $v_{i,j}^{d_l}$ representam os deslocamentos em relação a posição de equilíbrio do sítio (i, j) nas direções x , y , d_r (diagonal-direita) e d_l (diagonal-esquerda), respectivamente.

nas equações 3.15 e 3.16, respectivamente, enquanto que os termos das diagonais são dados por

$$J_{i+1,j-1;i,j}^{d_r} = J_0^{d_r} - \alpha_2^{d_r} (v_{i+1,j-1}^{d_r} - v_{i,j}^{d_r}), \quad (3.35)$$

e

$$J_{i+1,j+1;i,j}^{d_l} = J_0^{d_l} - \alpha_2^{d_l} (v_{i+1,j+1}^{d_l} - v_{i,j}^{d_l}). \quad (3.36)$$

Os termos ainda não destacados anteriormente são $v_{i,j}^{d_l}$ e $v_{i,j}^{d_r}$ que descrevem os deslocamentos moleculares nas direções diagonais, a partir do equilíbrio (Fig. 28) e os acoplamentos elétron-fônon nessas mesmas direções $\alpha_2^{d_r, d_l}$. Ao que diz respeito ao tratamento da rede em termos não-locais, a contribuição do Hamiltoniano fica

$$\begin{aligned} H_{\text{rede, inter}} = & \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x)^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y)^2 \\ & + \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i+1,j-1}^{d_l} - v_{i,j}^{d_l})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i+1,j+1}^{d_r} - v_{i,j}^{d_r})^2 \\ & + \frac{1}{2} M_2 \sum_{i,j} ((\dot{v}_{i,j}^x)^2 + (\dot{v}_{i,j}^y)^2 + (\dot{v}_{i,j}^{d_r})^2 + (\dot{v}_{i,j}^{d_l})^2). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Os parâmetros diagonais $J_0^{d_r}$, $J_0^{d_l}$, $\alpha_2^{d_r}$, e $\alpha_2^{d_l}$ variam na faixa de 0 a 50 meV para as integrais de transferência e de 0 a 0.5 eV/Å para os acoplamentos elétron-fônon.

Os demais parâmetros estão de acordo com a tabela 3. As energias de reorganização e de formação foram obtidas para diferentes valores de integrais de transferência e acoplamento elétron-fônon diagonais. A discussão é seguida da formação e estabilidade de pólarons nesse contexto, além da influência de campo elétrico externo na dinâmica do portador.

É importante mencionar ainda que a imposição de condições de contorno periódicas também é imposta por

$$\sum_{i,j} v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x = \sum_{i,j} v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y = \sum_{i,j} v_{i+1,j+1}^{d_r} - v_{i,j}^{d_r} = \sum_{i,j} v_{i-1,j+1}^{d_l} - v_{i,j}^{d_l} = 0. \quad (3.38)$$

3.1.5 Pólarons em Cristais de Pentatienoaceno

Na seção 1.4, alguns dos principais resultados recentes no âmbito do transporte de carga em cristais de Pentatienoaceno (PTA) foram apresentados. Essa pequena molécula similar ao pentaceno (Fig. 29), possui um alto grau de anisotropia devido a presença dos átomos de enxofre. Utilizando uma malha de 20×20 moléculas, a estabilidade de pólarons em cristais bidimensionais de PTA foram estudadas para um conjunto específico de parâmetros reportado na tabela 4. A estabilidade e dinâmica do portador de carga em sistemas com uma excesso de carga foi estudado desde a estática (variando os acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares) seguido da dinâmica do portador após análise detalhada da localização de carga no sistema, dois aspectos importantes são abordados, a dinâmica do pólon e a dinâmica do IPR para diferentes regimes de campo, em simulações que totalizam 5 ps.

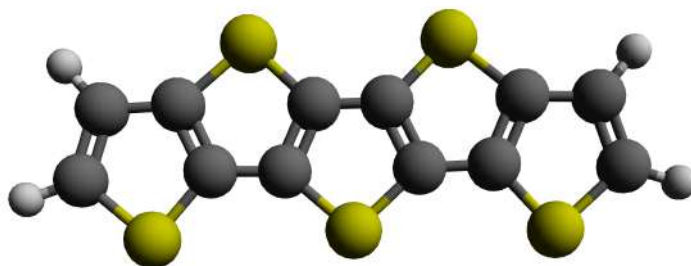


Figura 29 – Representação da molécula de pentatienoaceno (PTA).

Importante ressaltar que existem quatro tipos de soluções para concentração de carga em cristais moleculares quando se leva em consideração os acoplamentos elétron-fônon locais e não-locais do sistema. Quando o acoplamento não-local é pequeno, o acoplamento local determina dois destes tipos de solução, que são o conhecido como *small polaron* quando a intensidade do acoplamento elétron-fônon intramolecular é alta, que consiste em uma concentração de carga principalmente em apenas um sítio da rede, enquanto que para valores menores desse acoplamento local um regime de elétron-livre é obtido (não há formação de pólarons). Este último caso ainda pode ser

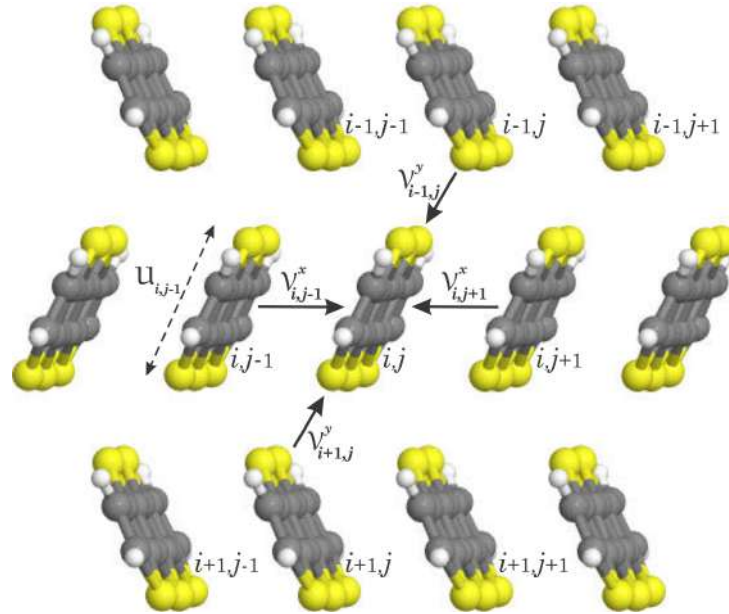


Figura 30 – Representação esquemática da rede bidimensional de pentatienoaceno. u , v^x e v^y representam as deformações intramoleculares e deslocamentos intermoleculares nas direções x e y , a partir da posição de equilíbrio, respectivamente, para cada sítio da malha.

PARÂMETRO	SÍMBOLO	VALOR
Constante de Rede	a	3.5 \AA (211, 216)
Acoplamento Elétron-fônon	α_1, α_2	0.0 até 5.0 eV/\AA (472)
Intensidade de Campo Elétrico	E_0	0.2 até 3.2 mV/\AA (211)
Integral de Transferência em x	J_0^x	173.0 meV (212, 473, 216)
Integral de Transferência em y	J_0^y	2.0 meV (212, 473, 216)
Constante de Mola	K_1	14.0 eV/\AA^2 (472)
Constante de Mola	K_2	0.9 eV/\AA^2 (472)
Massa do Oscilador	M_1	$3.2 \times 10^{10} \text{ eV(as/\AA)}^2$
Massa do Oscilador	M_2	$6.4 \times 10^{10} \text{ eV(as/\AA)}^2$

Tabela 4 – Conjunto de parâmetros utilizados nas simulações do transporte de carga em cristais de pentatienoaceno. Os índices 1 e 2 referem-se aos modos intra e intermoleculares, respectivamente.

estudado via Oscilações de Bloch e possui propriedades particulares, enquanto que o caso anterior não é dinamicamente viável, devido a baixa densidade de probabilidade de *hopping* do portador de carga entre moléculas. As outras duas soluções são obtidas a partir de conjuntos particulares de parâmetros que dependem também de propriedades próprias dos materiais estudados. Um deles é o *large polaron*, que é dinamicamente mais estável e foi reportado em todas as outras investigações realizadas. Por outro lado, uma solução tipo-pólaron metaestável é comumente obtida, onde a carga se distribui igualmente em quatro unidades moleculares, causando uma deformação relativamente

grande naquela região. Essa solução já foi reportada anteriormente na literatura (193), mas não estudada dinamicamente. Neste estudo, a dinâmica de pólarons considerados metaestáveis também é estudada na presença de campo elétrico externo.

3.1.6 Transporte de Carga em Cristais de C_{60}

Os fulerenos compõem uma importante classe de materiais com um arranjo particular dos átomos. Um dos mais conhecidos é o C_{60} que possui grande interesse da comunidade científica de uma forma geral. Neste trabalho eles irão aparecer em duas frentes e metodologias diferentes. Aqui, especificamente, o transporte de carga em cristais bidimensionais de C_{60} é estudado para verificar a influência da integral de transferência eletrônica, nesses sistemas, uma vez que um importante resultado da literatura (veja Seção 1.4) reporta que essa probabilidade de transferência eletrônica depende diretamente dos polígonos que estão em contato em relação a duas moléculas de C_{60} . Assim, o valor particular de uma direção pode chegar a 10 meV, enquanto que noutra pode ser de até 100 meV. Aqui também foram variadas as intensidades de campo elétrico externo aplicado. O sistema utilizado possui 400 moléculas de C_{60} dispostas em uma rede quadrada (Fig. 31), de acordo com a metodologia usual descrita nesse trabalho.

Os cristais de C_{60} apresentam um arranjo triangular de suas moléculas. Por outro lado, devido a natureza anisotrópica da sobreposição das funções de onda eletrônica da maioria destes sistemas, o transporte ocorre principalmente de forma unidimensional. Ainda assim, é importante ressaltar a importância do tratamento bidimensional dos sistemas, devido os efeitos importantes que a quantidade de vizinhos das moléculas apresentam. Por outro lado, a fim de discutir a aproximação de cristais de C_{60} (e similares de redes triangulares), o foco dessa investigação é verificar a influência do acoplamento elétron-fônon tanto intra quanto intermolecular na localização estacionária e na dinâmica de pólarons em cristais de C_{60} . A anisotropia do sistema em relação ao acoplamento elétron-fônon e as integrais de transferência intermoleculares são utilizadas sob diversos regimes de campo elétrico externo, sendo o IPR e a velocidade dos portadores aspectos fundamentais para essa discussão. O centro de carga (pólaron) também é utilizado para quantificar melhor o movimento ao longo do tempo de 5 ps aqui considerado, e é calculado a partir da expressão

$$x_p(t) = \frac{Na}{2\pi} \arg \left(\sum_{l=1}^N \exp \left(\frac{2\pi il}{N} \right) \bar{\rho}_l(t) \right), \quad (3.39)$$

onde N é o número de moléculas do sistema, a é a constante de rede e ρ_l é a densidade de carga. Com essa medida, é possível uma descrição representativa do polaron enquanto ele se move através da rede. Observe ainda que a velocidade do polaron é derivada da posição de seu centro de massa x_p .

Os parâmetros aqui utilizados foram $J_0^x = 100$ meV, J_0^y variando no intervalo [0-100] meV, α_1 e α_2 dentro do conjunto $\{0.1, 0.2, \dots, 5.0\}$ eV \AA^{-1} , $K_1 = 16.51$ eV \AA^{-2} , $K_2 = 0.51$ eV \AA^{-2} , $M_1 = 7.5 \times 10^{10}$ eV(as/ \AA)², $M_2 = 1.5 \times 10^{11}$ eV(as/ \AA)², $a = 3.0$ \AA e E_{0x} variando dentro do conjunto $\{0.8, 1.2, \dots, 3.2\}$ mV/ \AA .

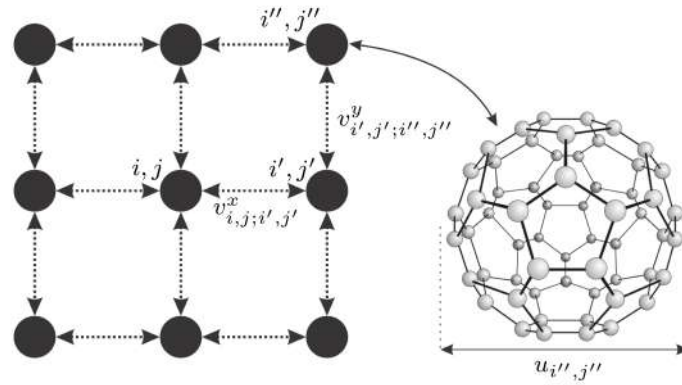


Figura 31 – Representação esquemática da rede bidimensional de C₆₀ dispostos em uma rede quadrada. $u_{i'',j''}^x$, $v_{i,j;i',j'}^x$ e $v_{i',j';i'',j''}^y$ representam as deformações das moléculas e deslocamentos entre elas nas direções x e y , a partir da posição de equilíbrio, respectivamente, de acordo com os índices apresentados perpassando por todos os sítios do sistema.

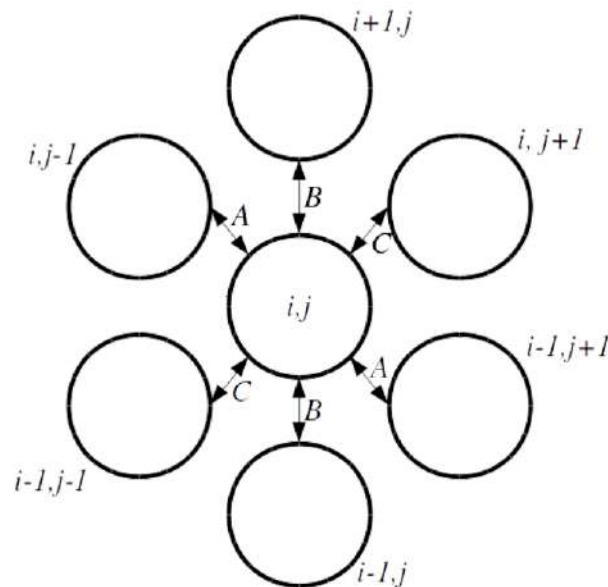


Figura 32 – Representação esquemática da rede bidimensional de C₆₀ dispostos em uma rede triangular, onde são identificados três diferentes tipos de interações (seis interações de primeiros vizinhos) não-locais para cada sítio.

Para o tratamento em forma de rede triangular, as contribuições intermoleculares do Hamiltoniano e as Equações de Movimento de Newton são bastante alteradas. Para essa realização, nota-se três diferentes tipos de interações, que aqui são nomeadas de A, B e C, de acordo com a figura 32. As contribuições intramoleculares permanecem

as mesmas da rede quadrada. Por outro lado, as contribuições intermoleculares são dadas de acordo com as equações

$$\begin{aligned}
H_{\text{elet, inter}} = & \sum_{i,j} \left(J_{i,j,i',j'}^A \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i',j'} + \text{H.C.} \right) \\
& + \sum_{i,j} \left(J_{i,j,i',j'}^B \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i',j'} + \text{H.C.} \right) \\
& + \sum_{i,j} \left(J_{i,j,i',j'}^C \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i',j'} + \text{H.C.} \right),
\end{aligned} \tag{3.40}$$

com

$$J_{i,j,i',j'}^X = J_0^X - \alpha_2^X \left(v_{i',j'}^X - v_{i,j}^X \right) \exp(i\gamma\Lambda_X(t)), \tag{3.41}$$

e

$$\Lambda_X = -cE_{0X}t, \tag{3.42}$$

sendo $X = \{A, B, C\}$ de acordo com a figura 32, além de $\gamma = ea/\hbar c$ como é usual. Em relação as contribuições de rede intermoleculares, tem-se

$$\begin{aligned}
H_{\text{rede,inter}} = & \frac{1}{2}K_2 \left(\left(v_{i',j'}^A - v_{i,j}^A \right)^2 + \left(v_{i',j'}^B - v_{i,j}^B \right)^2 + \left(v_{i',j'}^C - v_{i,j}^C \right)^2 \right) \\
& + \frac{1}{2}M_2 \left(\left(\dot{v}_{i,j}^A \right)^2 + \left(\dot{v}_{i,j}^B \right)^2 + \left(\dot{v}_{i,j}^C \right)^2 \right).
\end{aligned} \tag{3.43}$$

As três equações de movimento de Newton de acordo com respectivos três sítios vizinhos (i, j) , (i', j') e (i'', j'') , para direções $X = \{A, B, C\}$ são escritas de acordo com a expressão

$$\begin{aligned}
M_2 \ddot{v}_{i,j}^X(t) = F_{v^X} = & -K_2 \left(2v_{i,j}^X(t) - v_{i',j'}^X(t) - v_{i'',j''}^X(t) \right) \\
& - \frac{\alpha_2^X}{M_2} e^{-i\gamma\Lambda_X(t)} \left(\rho_{i,j;i'',j''}(t) - \rho_{i',j';i,j}(t) \right) \\
& - \frac{\alpha_2^X}{M_2} e^{i\gamma\Lambda_X(t)} \left(\rho_{i'',j'';i,j}(t) - \rho_{i,j;i',j'}(t) \right).
\end{aligned} \tag{3.44}$$

3.1.7 Difusão de Pólarons em Cristais na Presença de Temperatura

Após o estudo das propriedades estacionárias de pólarons em cristais bidimensionais de pentaceno, além da compreensão de como a anisotropia influencia a formação e a estabilidade desse portador de carga, a partir de um processo dinâmica, de acordo com a metodologia apresentada nos itens anteriores dessa seção e o conjunto de parâmetros apresentados na tabela 3, a difusão de pólarons em cadeias unidimensionais (sistemas 100×1) e cristais bidimensionais (sistemas 10×10) de pentaceno com 100 moléculas foram estudadas para diferentes regimes de temperatura. Os efeitos de temperatura são empregados no sistema de acordo com a seção 3.1.2.3 e seus pré-requisitos apresentados nas seções anteriores. As simulações foram realizadas

dentro de um tempo total de 5 ps, sendo repetidas 2000 vezes para diferentes sementes em cada uma das temperaturas estudadas, que variaram de acordo com o conjunto $\{25, 50, \dots, 400\}$ K. Foi necessário considerar constantes de amortecimentos λ_1 e λ_2 , para manter a temperatura constante após um período transitório de tempo, para os movimentos intra e intermoleculares, respectivamente. Os valores utilizados foram $\lambda_1 = \lambda_2 = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$. Além da discussão do IPR, a difusividade D e a mobilidade μ do portador de carga nessas condições são calculadas.

Também foram realizadas simulações com o protocolo computacional acima mencionado para cadeias unidimensionais de PTA. A escolha da unidimensionalidade foi devido a probabilidade de *hopping* do portador de carga em uma direção ser 98% mais provável que nas outras direções do cristal. Os parâmetros empregados para este estudo estão dispostos na tabela 4, e com acoplamento elétron-fônon $\alpha_2 = 2.0 \text{ eV}/\text{Å}$ e $\alpha_1 = 0.5 \text{ eV}/\text{Å}$.

3.2 Transporte de Carga em Nanofitas Baseadas em Grafeno

Para estudar o transporte de carga em nanofitas obtidas a partir de diferentes cortes realizados em folhas de grafeno, um Hamiltoniano SSH foi utilizado. Esse Hamiltoniano é similar ao apresentado para cristais moleculares, porém aqui cada sítio do sistema corresponde a um átomo da estrutura, além disso a disposição dos sítios no sistema é hexagonal (rede triangular). Novamente, a parte eletrônica do sistema é descrita por mecânica quântica, enquanto a parte da malha é tratada de forma clássica em uma aproximação não-adiabática. As duas partes do Hamiltoniano são interligadas por um termo de acoplamento elétron-fônon que é usado para incluir o relaxamento da rede ao modelo de *tight-binding* adotado. Como a posição dos átomos em nanofitas de carbono são consideravelmente não alteradas, as integrais de transferência eletrônica dos elétrons- π podem ser expandidos em primeira ordem (474). Assim, o termo de *hopping* é dado por

$$t_{i,j} = t_0 - \alpha \eta_{i,j} \quad (3.45)$$

onde t_0 é a integral de transferência eletrônica do sistema com todos os átomos igualmente espaçados, α representa o acoplamento elétron-fônon que é responsável pela interação entre os graus de liberdade eletrônico e de rede, e $\eta_{i,j}$ são as variações nos comprimentos das ligações de dois sítios vizinhos i e j .

O Hamiltoniano modelo utilizado é dado pela expressão

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} \left(t_{i,j} C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + t_{i,j}^* C_{j,s}^\dagger C_{i,s} \right) + \frac{1}{2} K \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j}^2 + \frac{1}{2M} \sum_i p_i^2 \quad (3.46)$$

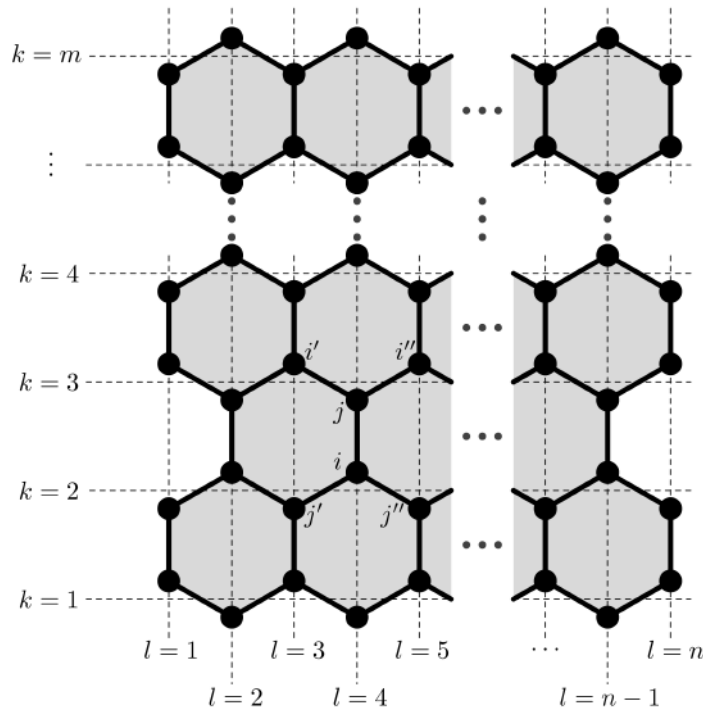


Figura 33 – Representação esquemática dos índices atômicos em nanofitas de grafeno.

onde $\langle i, j \rangle$ representa os índices dos átomos vizinhos (ver Figura 33), $C_{i,s}$ é o operador de aniquilação de elétrons- π no sítio i com spin s e $C_{i,s}^\dagger$ representa o operador de criação de elétrons- π no sítio correspondente. O segundo termo é o potencial efetivo associado às ligações- σ entre átomos de carbono, modelado de acordo com a aproximação harmônica, sendo K a constante elástica. O último termo descreve a energia cinética dos átomos em termos do seu momento p_i e massa M .

Alguns parâmetros utilizados dependem diretamente do sistema estudado, por outro lado, alguns valores são ligados a interação entre dois átomos de carbono e são bastante conhecidos na literatura a partir de vários trabalhos teóricos e experimentais (135, 475, 229, 476, 477, 478, 479). Dessa forma, $t_0 = 2.7$ eV, $K = 21$ eV/Å².

Em continuidade, a partir de um conjunto inicial de coordenadas $\{\eta_{i,j}\}$, uma solução estacionária auto-consistente (com $p_i = 0$) do sistema é determinada (480). O estado estacionário do sistema é obtido com a diagonalização do Hamiltoniano eletrônico, de acordo com a expressão

$$H = - \sum_{k,s} E_k a_{k,s}^\dagger a_{k,s} \quad (3.47)$$

onde E_k são as auto-energias do sistema eletrônico. Para este procedimento, é necessário obter os operadores $a_{k,s}$, ficando assim o Hamiltoniano em sua forma diagonalizada. Estes operadores são obtidos na forma de LCAO (do inglês, *Linear Combination of*

Atomic Orbitals),

$$a_{k,s} = \sum_i \psi_{k,i,s} C_{i,s}. \quad (3.48)$$

A partir destas considerações, o Hamiltoniano eletrônico torna-se

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s, k, k'} \left(t_{i,j} \psi_{k,i,s} \psi_{k',j,s}^* + t_{i,j}^* \psi_{k,j,s} \psi_{k',i,s}^* \right) a_{k,s}^\dagger a_{k',s} \quad (3.49)$$

que é diagonalizado e torna-se Equação 3.47 desde que a condição (Equação 3.50) seja satisfeita

$$-t_{i,j} \psi_{k,j,s} - t_{i,j'} \psi_{k,j',s} - t_{i,j''} \psi_{k,j'',s} = E_k \psi_{k,i,s}, \quad (3.50)$$

para sítios vizinhos i,j ; i,j' ; e i,j'' (veja Figura 33). O resultado do procedimento de diagonalização são as energias dos estados eletrônicos e as funções de onda para o estado fundamental.

A solução auto-consciente da rede é obtida a partir das equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\xi}_l} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \xi_l} = 0, \quad (3.51)$$

em que o caso estático é

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \xi_{i,j}} = 0. \quad (3.52)$$

Assim, para levar em consideração os efeitos das distorções da rede, é necessário obter o valor de esperado do sistema Lagrangeano, $\langle \psi | L | \psi \rangle$, onde $|\psi\rangle$ é o estado de Slater representado no formalismo de segunda quantização by $|\psi\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_n^\dagger | \rangle$. Ficando,

$$L = \frac{M}{2} \sum_l \dot{\xi}_l^2 - \frac{1}{2} K \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j}^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha \eta_{i,j}) \left(C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + C_{j,s}^\dagger C_{i,s} \right), \quad (3.53)$$

assim,

$$\langle L \rangle = \frac{M}{2} \sum_i \dot{\xi}_i^2 - \frac{1}{2} K \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j}^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha \eta_{i,j}) \left(B_{i,j} + B_{i,j}^* \right); \quad (3.54)$$

com,

$$B_{i,j} \equiv \sum_{k,s} \psi_{k,s}^*(i, t) \psi_{k,s}(j, t), \quad (3.55)$$

onde a soma é realizada apenas para os estados ocupados. Observe também que a última equação é responsável pela conexão entre as partes eletrônicas e de rede do sistema.

Portanto, um conjunto inicial de coordenadas $\{\eta_{i,j}\}$ é usado para iniciar um cálculo auto-consistente, onde um conjunto eletrônico correspondente $\{\psi_{k,i,s}\}$ é obtido, o qual quando solucionado para a rede retorna um novo conjunto de coordenadas $\{\eta_{i,j}\}$. O processo é repetido até que um determinado critério de convergência seja satisfeito. A partir da solução estacionária $\{\eta_{i,j}\}$ e $\{\psi_{k,i,s}\}$, a evolução do sistema ao longo do tempo é realizada empregando a equação de Schrödinger dependente do tempo para os elétrons, juntamente com a solução da equação de Euler-Lagrange para o movimento dos átomos. Assim, a evolução do tempo eletrônico é dada por

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t)dt}|\psi_k(t)\rangle. \quad (3.56)$$

Expandindo o ket $|\psi_k(t)\rangle$ em uma base de autoestados do Hamiltoniano eletrônico em um dado momento t , obtemos

$$|\psi_k\rangle = \sum_l D_{k,l}|\phi_l(t)\rangle, \quad (3.57)$$

e, finalmente, obtém-se a evolução temporal da parte eletrônica do sistema, de acordo com a expressão final

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \sum_l \langle\phi_l(t)|\psi_k(t)\rangle e^{-i\varepsilon_l dt/\hbar} |\phi_l(t)\rangle. \quad (3.58)$$

Por outro lado, em termos de funções de ondas

$$\psi_{k,s}(i, t + dt) = \sum_{l,m} \phi_{l,s}^*(m, t) \psi_{k,s}(m, t) e^{-i\varepsilon_l dt/\hbar} \phi_{l,s}(i, t), \quad (3.59)$$

onde $\{\phi_l\}$ e $\{\varepsilon_l\}$ são as auto-funções e os auto-valores do Hamiltoniano eletrônico, respectivamente. A integração numérica da última equação é dada através da introdução de auto-estados de elétrons únicos a cada momento (480).

Para o tratamento clássico que rege a parte da rede do sistema, são necessárias as equações completas de Euler-Lagrange. Sua solução pode ser escrita como uma equação newtoniana capaz de descrever os movimentos dos sítios no sistema e é dada por

$$M\ddot{\eta}_{i,j} = \frac{1}{2}K \left(\eta_{i,i'} + \eta_{i,i''} + \eta_{j,j'} + \eta_{j,j''} \right) - 2K\eta_{i,j} + \frac{1}{2}\alpha \left(B_{i,i'} + B_{i,i''} + B_{j,j'} + B_{j,j''} - 4B_{i,j} + \text{c.c.} \right). \quad (3.60)$$

Para realizar a dinâmica da quase-partícula no sistema, um campo elétrico externo $E(t)$, foi incluído no modelo até aqui apresentado. Nesse sentido, a inserção de um potencial vetor dependente do tempo, $\mathbf{A}(t)$, através de uma Substituição de

Peierls para as integrais de transferência eletrônica do sistema, fazendo com que o termo hopping

$$t_{i,j} = e^{-i\gamma\mathbf{A}} (t_0 - \alpha\eta_{i,j}), \quad (3.61)$$

onde $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, com a sendo o parâmetro de rede ($a = 1,42 \text{ \AA}$ em nanofitas de carbono), e sendo o valor absoluto da carga eletrônica, e c a velocidade da luz. A relação entre o campo elétrico dependente do tempo e o vetor potencial é dada por $\mathbf{E}(t) = -(1/c)\dot{\mathbf{A}}(t)$. É importante ressaltar que o campo elétrico é ativado adiabaticamente para evitar oscilações numéricas que aparecem quando o campo elétrico é ligado abruptamente, de acordo com as expressões.

$$\mathbf{A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t < 0, \\ -\frac{1}{2}cE \left(t - \frac{\tau}{\pi} \sin\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \right) & \text{if } 0 \leq t < \tau, \\ -c \left(t - \frac{\tau}{2} \right) & \text{if } \tau \leq t < t_f, \\ -\frac{1}{2}cE \left(t + t_f - \tau + \frac{\tau}{\pi} \sin\left(\frac{\tau(t-t_f+\pi)}{\pi}\right) \right) & \text{if } t_f \leq t < t_f + \tau \\ -cEt_f & \text{if } t \geq \tau. \end{cases} \quad (3.62)$$

Sendo τ o período em que o campo elétrico atua no sistema, E é a intensidade do campo elétrico, e t_f é o instante em que o campo elétrico atinge sua intensidade máxima.

3.2.1 Influência das Bordas em Nanofitas de Grafeno

De uma forma bastante interessante, é bem conhecido que nanofitas de grafeno são altamente dependentes de suas terminações, ou seja, a geometria de suas bordas. São conhecidos em especial dois tipos de nanofitas com propriedades intrínsecas, que são *armchair* e *zigue-zague*. A primeira possui um gap semicondutor, que também é dependente da largura da nanofita, enquanto que a segunda borda possui características metálicas. Assim, nesta seção serão apresentadas as metodologias empregadas no estudo sistemático de diferentes tipos de terminações que foram propostas em outros trabalhos teóricos ou obtidas experimentalmente.

3.2.1.1 Nanofitas de Grafeno-Chevron

As nanofitas de grafeno-Chevron (C-GNR) possuem sua rota de síntese reportada na literatura (232), além de diversos outros trabalhos que verificam uma alta gama de propriedades eletrônicas e estruturais interessantes e que podem tornar esse material promissor para diversas aplicações em nanotecnologia (veja Seção 1.4).

A C-GNR está ilustrada na figura 34. Com condições de contorno periódicas na direção original da presente figura, essas nanofitas são compostas basicamente por

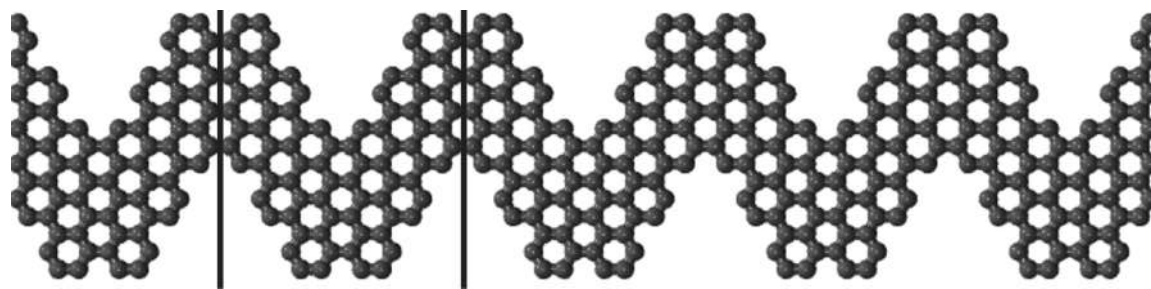


Figura 34 – Representação da nanofita de grafeno-*Chevron*. Destaca-se por duas barras verticais a célula unitária utilizada para gerar a nanofita de grafeno-*Chevron*.

uma nanofita com terminação *armchair* de 15 átomos de carbono de largura, porém com defeitos periódicos e regulares ao longo de toda sua estrutura. No presente estudo, uma nanofita de C-GNR com 144 Å de comprimento e (no máximo) 15 carbonos de largura, que totalizam 1008 átomos, é estudada com condições de contorno periódicas a partir da metodologia apresentada logo acima, na seção 3.2. Para isso, os parâmetros utilizados são advindos de outros trabalhos teóricos e experimentais presentes na literatura (135, 475, 229, 476, 477, 478, 479, 481, 482, 483, 484), sendo 2.7 eV para integral de transferência t_0 e 21 eV/Å² para K , enquanto que o acoplamento elétron-fônon variou de 0.1 a 6.0 eV/Å, onde foi medido seu IPR. A discussão segue com a indução de pólaron e bipólaron no sistema e as respectivas deformações de rede associadas a estas quase-partículas. A dinâmica também é estudada frente a presença de campo elétrico externo que varia de 0.5 a 2.0 mV/Å. A partir de um ajuste de curva linear com a expressão $v = E\mu$, onde μ é a mobilidade, E é a intensidade do campo elétrico e v é a velocidade da partícula, foi calculada a mobilidade do portador de carga no sistema. Uma variação também encontrada durante o processo de síntese desse material consiste de uma largura máxima de 21 átomos de carbono, que também foi investigada neste trabalho.

3.2.1.2 Nanofitas de Grafeno-*Necklace*

As nanofitas do tipo colar, ou mais conhecidas como nanofitas de grafeno-*Necklace* (NGNRs) foram sintetizadas e também estudadas experimentalmente (Seç. 1.4). Com uma estrutura que consiste da heterojunção de nanofitas com terminação *armchair* de 8 e 15 átomos de carbono, foram realizadas simulações com condições de contorno periódico em relação a direção correspondente ao comprimento da NGNR, cujo sistema foi composto por 1326 átomos de carbono. O conjunto de parâmetros utilizados é equivalente ao já retratado para C-GNRs, porém com $\alpha = 5.2$ eV/Å. Esses parâmetros são baseados em diversos trabalhos de renome presentes na literatura, e foi utilizados para minimização da estrutura das NGNR onde, a partir de cálculos de densidade de estados, foi obtido um gap mais próximo de dados experimentais em

relação a cálculos realizados usando DFT. Ainda neste trabalho, um aspecto altamente interessante foi verificado. Ao simular a retirada (ou acréscimo) de um elétron do sistema e otimizar a geometria, um pólaron é formado. Se forem retirados dois elétrons, dois pólarons igualmente espaçados são mostrados no sistema. Repetindo esse processo sucessivamente, a partir da falta de localização espacial para um novo pólaron, duas dessas quase-partículas são fundidas, e foram o que aqui chamamos de portador de carga bosônico. A formação, estabilidade e dinâmica desse portador é aqui estudada sob influência de campo elétrico externo.

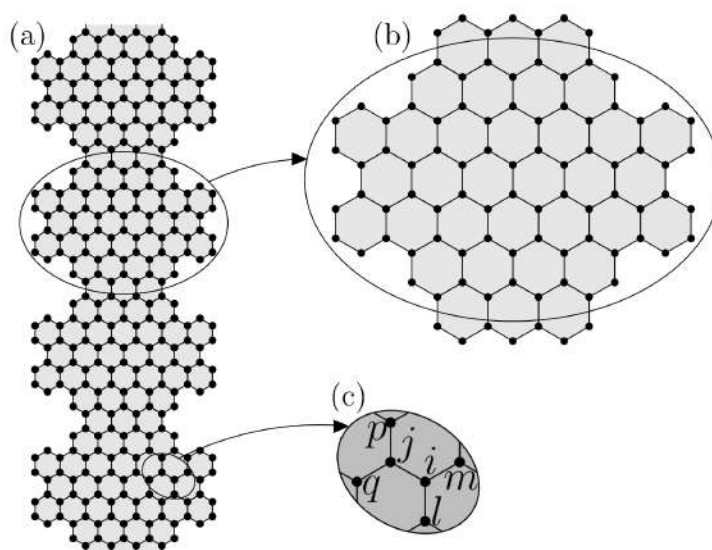


Figura 35 – Representação esquemática da nanofita de grafeno-*Necklace* (a), com um destaque da região onde se encontra a célula unitária e os índices de vizinhos utilizados nas equações que compõem o modelo (c).

3.2.1.3 Nanofitas de Coroneno

Foi reportado na literatura que ao se colocar moléculas de coroneno dentro de nanotubos, em certas condições, nanofitas são formadas a partir da união dessas moléculas (Seç. 1.4). Estas duas formas de organização das nanofitas de coroneno que foram reportadas experimentalmente são aqui utilizadas para compreensão dos fenômenos de transporte de carga. Várias outras propriedades teóricas foram calculadas frente a diversas metodologias. Assim, a figura 36 apresenta os sistemas montados para essa investigação. Nos painéis (a) e (b) da presente figura, são apresentadas as nanofitas que são nomeadas de *armchair* (ACNR) e zigue-zague (ZCNR). Note que o arranjo da nanofita zigue-zague não é similar ao caso *armchair*.

Para este estudo, a influência do acoplamento elétron-fônon na formação, estabilidade e velocidade de pólarons e bipólarons em nanofitas de coroneno foram reportados. Para isso, o acoplamento elétron-fônon foi checado entre do intervalo $0.1 \leq \alpha \leq 6.0$ eV/Å. Para fins de comparação, a nanofita de borda *armchair* com

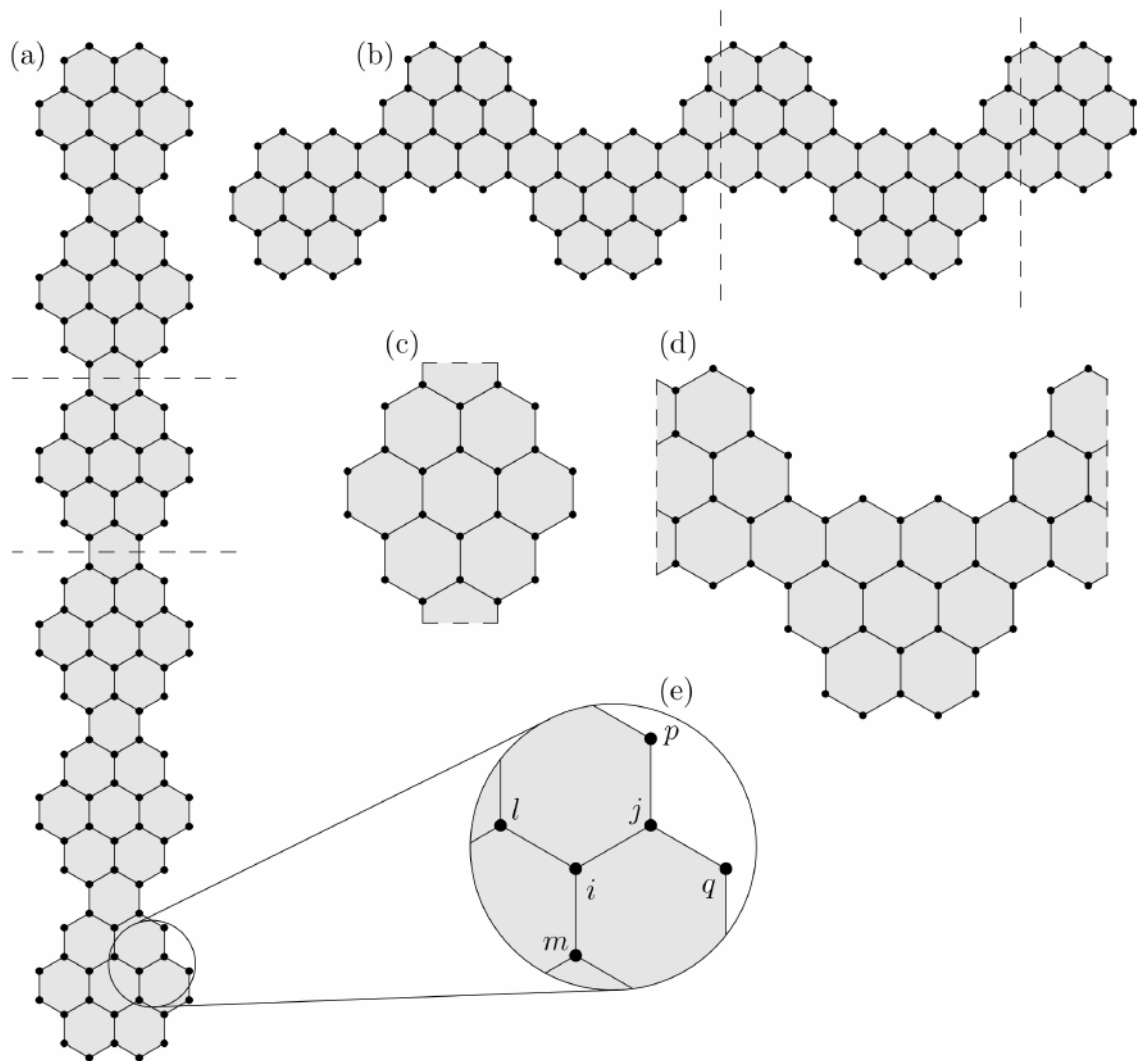


Figura 36 – Representação das nanofitas de coroneno aqui denominadas *armchair* (a) e *zigzag* (b). Suas respectivas células unitárias são mostradas nos painéis (c) e (d), enquanto que o painel (e) apresenta os índices que foram utilizados nas equações utilizadas nas simulações.

largura de 7 átomos foi também utilizadas nos cálculos, devido a nanofita de coroneno consistir de diversos cortes regulares nessa nanofita, que por sua vez faz parte da família $n = 3k + 1$, que é conhecida como uma estrutura semicondutora. Os parâmetros usuais $t_0 = 2.7 \text{ eV}$ e $K = 21 \text{ eV}/\text{Å}^2$ foram também utilizados. Após obter as curvas de gap em função de α , a densidade de estados para os três sistemas foi obtido para um valor específico de α . A densidade de carga atômica, tanto para pólarons e bipólarons, foi apresentada juntamente com as respectivas distorções de rede associadas, nas estruturas ACNR e ZCNR. Variando a intensidade de um campo elétrico externo entre os valores do conjunto $\{0.2, 0.4, \dots, 1.0\} \text{ mV}/\text{Å}$, o mecanismo dinâmico e a evolução temporal do centro de carga tanto de pólarons quanto de bipólarons foram estudados,

de acordo com a equação 3.39. Por fim, a velocidade de ambas as quase-partículas foram calculadas em função do acoplamento elétron-fônon α .

3.2.1.4 Nanofitas de Grafeno Poroso

O grafeno, como já mencionado neste trabalho, é um material que atrai há algum tempo uma enorme atenção devido as suas propriedades. E seus alótropos, que inclusive alguns foram aqui estudados, tem se mostrado uma via importante na descoberta de novos materiais com propriedades de grande utilidade em aplicações tecnológicas, como foi apresentado na seção 1.4. Na investigação aqui apresentada, o sistema apresentado na figura 37 apresenta diferentes larguras de nanofitas de grafeno poroso. Cada largura possui uma denotado entre W_0, W_1, \dots, W_5 , onde o número índice aumenta de com proporcionalmente com a largura. Uma convolução de Gaussianas obtidas a partir de histogramas em relação aos comprimentos de ligação dos sistemas carregado e neutro foram analisadas na intenção de verificar a influência da polarização nas diferentes larguras do grafeno poroso. A estabilidade e dinâmica de pólarons nesses seis sistemas são apresentadas, bem como os níveis energéticos da quase partícula dentro do gap da estrutura, para verificar como a largura influencia na estabilidade do portador de carga. Os valores de t_0 e K são os usuais já apresentados, para ligações C-C. Enquanto que o acoplamento elétron-fônon utilizado foi $\alpha = 4.1$ eV/Å. O campo elétrico externo considerado foi de 1.0 mV/Å.

3.2.1.5 Heterojunções em Nanofitas de Grafeno

Recentemente, foram sintetizadas nanofitas de grafeno topologicamente projetadas como junção de nanofitas de borda *armchair* com larguras de 7 e 9 (247). Anteriormente foi mencionado que além da terminação (borda), as nanofitas de grafeno possuem características relacionadas com suas larguras. Assim, dividindo as larguras das nanofitas em famílias do tipo $n = 3k$, $n = 3k + 1$ e $n = 3k + 2$, com k e, conseqüentemente, n sendo números inteiros, as família do tipo $3k$ e $3k + 1$ são as únicas que possuem gap semiconductor, enquanto que a família com número de átomos de carbono compondo sua largura podendo ser escrito na forma $3k + 2$ apresenta um comportamento metálico. Visto que a nanofita considerada nesse estudo a junção de nanofitas das famílias $3k$ e $3k + 1$, onde existe o transporte de pólarons, um estudo utilizando exatamente essa estrutura foi aqui considerado.

A figura 38 apresenta o sistema aqui considerado. Além dos usuais valores de t_0 e K , α foi variado entre 0.1 e 6.0 eV/Å, a fim de reproduzir o valor do gap obtido experimentalmente. A localização da carga e deformação da rede associada a essa polarização foram estudadas em função do acoplamento elétron-fônon. Os comprimentos de ligações da heterojunção foram analisadas em comparação com os

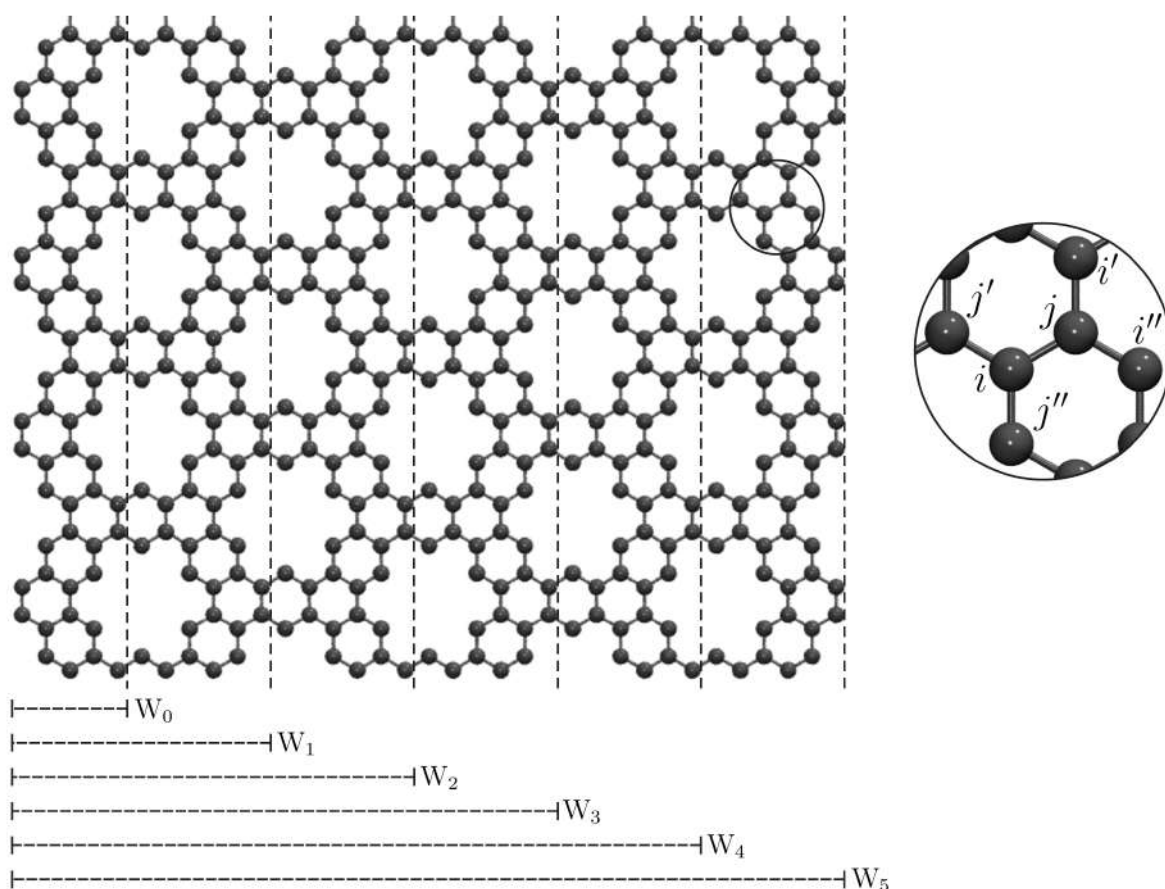


Figura 37 – Representação das nanofitas de grafeno poroso. Cada linha vertical tracejada ilustra uma nanofita com largura diferente, cuja a nomenclatura W_i com $0 \leq i \leq 5$ sendo também apresentada.

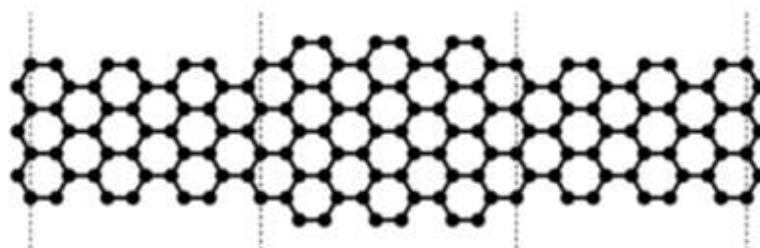


Figura 38 – Representação do sistema composto pela heterojunção de nanofitas de grafeno de larguras de 7 e 9 átomos de carbono.

valores calculados para as nanofitas de largura 7 e 9 separadamente. Após discutir as propriedades estáticas de pólarons nesse sistema, a dinâmica na presença de campo elétrico externo de baixa intensidade também foi avaliada.

3.2.2 Bipólarons em Nanofitas de Grafeno

A presença de bipólarons em nanofitas de grafeno com borda *armchair* se mostra estável mesmo para campos elétricos com intensidade mais alta. Diferentes

larguras e famílias podem apresentar essas quase-partículas de forma estável. Aqui três investigações independentes e sistemáticas foram realizadas para compreender a natureza de bipólarons em nanofitas de grafeno com larguras de 4, 7 e 9 átomos de largura. Levando em consideração a metodologia empregada no estudo da estabilidade e transporte de quase-partículas nesse tipo de sistema, com parâmetros base para t_0 e K , relevantes propriedades físicas envolvidas no mecanismo de transporte eletrônico nesses sistemas foram relatados. O valor principal do acoplamento elétron-fônon considerado nestas investigações é de $\alpha = 4.1 \text{ eV}/\text{Å}$.

3.2.2.1 Estado Estacionário de Bipólarons em Nanofitas de Grafeno

No que tange as propriedades estacionárias de bipólarons em nanofitas de grafeno com menor largura caracterizada, ou seja, quatro átomos de carbono, a densidade de carga e as distorções da rede foram investigadas variando-se o valor do acoplamento elétron-fônon do sistema, de 2.0 até 6.0 eV/Å. Além da densidade de carga atômica e as distorções de rede, o HOMO-LUMO gap e a energia de ligação foram calculadas também em função de α . Aqui, tem-se que a energia de ligação é dada por $BE = E_{BP} - 2E_P$, sendo E_{BP} a energia de formação do bipólon e E_P a energia de formação do pólon.

3.2.2.2 Dinâmica Eletrônica e Efeitos de Interação Elétron-Elétron

Uma vez discutidos os aspectos estacionários de bipólarons em nanofitas de grafeno, esse estudo visou estender essa discussão para larguras maiores, como 4, 7 e 9 átomos de carbono. Aqui a localização da carga foi verificada de forma estática para as três larguras mencionadas. Os níveis de energia de pólon (para fins de comparação) e bipólarons foram relatados, assim como a densidade de estados dessas estruturas na presença de quase-partículas. No âmbito da dinâmica, um campo elétrico externo com diferentes intensidades foi considerado em diversas simulações que permitiram obter uma curva de velocidade média em função dessas intensidades. Uma transição de regime de transporte acústico para óptico foi obtido. Por fim, os efeitos gerados pela interação elétron-elétron intra e inter-sítio foi analisada a partir da energia de ligação, como apresentado no item anterior.

3.2.2.3 Massa Efetiva de Bipólarons em Nanofitas de Grafeno

Para compreensão da dinâmica de bipólarons em nanofitas de grafeno estreitas (4 átomos de largura), um estudo sistemático envolvendo o acoplamento elétron fônon e a presença de campo elétrico externo foi realizada. Inicialmente, os comprimentos de ligação para as nanofitas neutra e carregada foram levantados para verificar a alteração das ligações na presença de polarização no sistema. A partir disso, simulações

de dinâmica para valores de acoplamento elétron-fônon dentro do conjunto $\alpha = \{2.50, 2.75, \dots, 4.50\}$ eV/Å, enquanto que as intensidades de campo elétrico variaram dentro do conjunto $\{0.25, 0.50, \dots, 4.75\}$. A velocidade de saturação do bipólaron e a massa efetiva da quase-partícula foram calculadas em função tanto do acoplamento elétron-fônon quanto da força do campo elétrico externo. Para cálculo da massa efetiva, a metodologia aplicada anteriormente para o cálculo em cis-polietileno e polipropileno (PPP) (485) foi empregada, que consiste na igualdade entre o impulso e a variação do momento linear ($\Delta\vec{p} = q\vec{E}\Delta t$).

3.3 Dinâmica Molecular Reativa de Sistemas Nanoestruturados

Como apresentado na Seção 2.2.3, a dinâmica molecular consiste nas soluções das equações de movimento de Newton com forças calculadas a partir gradiente negativo do potencial em relação as posições atômicas de um sistema que se deseja equilibrar e verificar uma gama de propriedades relevantes nas mais diversas frentes de aplicações tecnológicas. Com isso, além das posições iniciais do sistema, potenciais interatômicos são necessários para evolução temporal de um sistema de partículas.

Neste sentido, aqui são realizadas diversas simulações de dinâmica molecular reativa totalmente atomística, usando três diferentes tipos de potenciais interatômicos bastante difundidos na literatura, que são os potenciais AIREBO (448), Stillinger-Weber (450) e ReaxFF (451). Os três campos de força interatômicos utilizados nas simulações realizadas são reativos, ou seja, diferentes de seus predecessores não-reativos, a quebra e formação de ligações podem ser descritas.

Em todas as simulações as equações de movimentos de Newton foram resolvidas utilizando o algoritmo de integração *Velocity-Verlet*. Para eliminar qualquer tensão residual dentro das estruturas estudadas, todas foram equilibradas dentro de um *ensemble* Isobárico-isotérmico (NPT) usando o termostato Nosé-Hoover durante um intervalo de tempo, temperatura e pressão específicos de cada situação.

Todas as simulações de dinâmica molecular aqui realizadas foram a partir do Simulador Atômico/Molecular Massivamente Paralelo em Larga Escala (LAMMPS, do inglês *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator Code*) (486). O LAMMPS possui foco na modelagem de materiais a partir da dinâmica molecular. Projeto para eficiência em simulações paralelas com uso do padrão Interface de Passagem de Mensagens (MPI, do inglês *Message Passing Interface*), o LAMMPS é um programa de código aberto em linguagem C++. Em simulações realizadas com esse programa, listas de Verlet (lista de vizinhos) são criadas com a finalidade de interação interatômica apenas entre partículas próximas, que aumenta a velocidade da simulação. Além disso, em simulações paralelas, o sistema maior é dividido em subdomínios menores,

onde cada processador envolvido realiza a dinâmica daquele subdomínio específico, de forma que a comunicação entre os processadores é responsável pela troca de informações entre os átomos que se encontram próximos as bordas desses subdomínios. Sua utilização varia desde materiais de estado sólido (metais e semicondutores), matéria condensada (polímeros e biomoléculas), sistemas de granulação grossa ou mesoscópicos (487).

As imagens das trajetórias de dinâmica molecular foram obtidas utilizando o software de código aberto de visualização e análise VMD (do inglês *Visual Molecular Dynamics*) (488).

3.3.1 Propriedades Térmicas e Mecânicas de Sistemas Nanoestruturados

As propriedades térmicas e mecânicas dos materiais consistem numa ampla gama de estudos que podem ser realizados com finalidades importantes no âmbito de ciência e tecnologia. Por sua vez, as propriedades térmicas dizem respeito a como os materiais se comportam quando passa calor por eles, e a compreensão desse mecanismo é importante em dispositivos de aquecimento/resfriamento, enquanto que a expansão dos materiais induzida termicamente é de grande importância na indústria em geral, construções e instrumentos de precisão, além de aplicações importantes na questão do isolamento térmico que conta com setores desde residenciais até a fabricação de espaçonaves. Por outro lado, as propriedades mecânicas também desempenham um papel de grande relevância na investigação de materiais em relação a aplicações científicas e tecnológicas e dizem respeito a como se comporta um sistema a partir da aplicação de carga, podendo desde classificar e identificar materiais, perceber em que situações pode ser melhor utilizado e até questões relacionadas a sua vida útil.

Nas simulações aqui realizadas, uma rampa de temperatura ao longo de um intervalo de tempo é realizada de uma temperatura inicial T_0 até uma temperatura final T_f , com uso de um *ensemble* canônico (NVT), onde as energias cinética e potencial do sistema são calculadas a cada determinado número de passos de tempo, a fim de produzir uma curva $E_{\text{Total}} \times T$, que permite verificar transições de fase e o ponto de derretimento do sistema nanoestruturado. Aqui o cálculo da capacidade térmica C_V em um volume constante (caso do *ensemble* NVT) é realizado a partir da expressão

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (3.63)$$

onde E é a energia total do sistema, T a temperatura e V o volume. Essa curva é normalizada e seus picos (positivos ou negativos) demonstram transições de fase do material a partir do aumento da temperatura.

Em relação as propriedades mecânicas, o cálculo da tensão σ é fundamental para a compreensão dos fenômenos que ocorrem quando uma carga é aplicada no

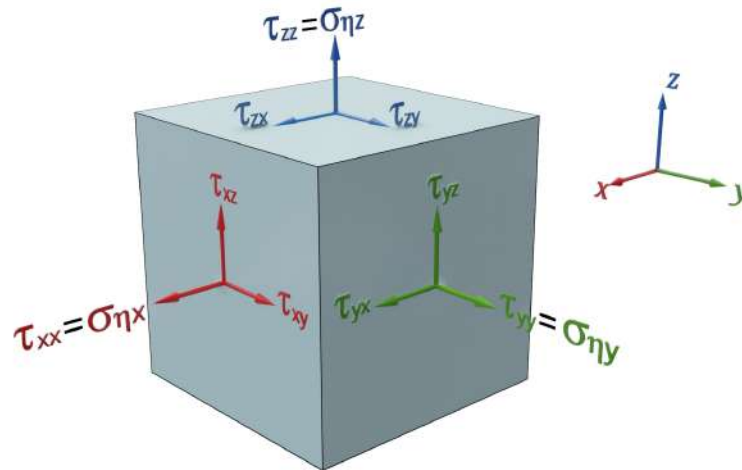


Figura 39 – Representação dos componentes e planos envolvidos no cálculo da tensão em um ponto.

material. Dessa forma, a tensão expressa a carga aplicada em uma determinada área da seção transversal de um sistema, ou seja, $\sigma = F/A$, sendo F a força e A a área de uma seção transversal. Por outro lado, definir a tensão em um sistema bi ou tridimensional deve levar em consideração outros fatores importantes, assim a força interna que atua em um pequena pequena área de um plano pode ser resolvido levando em consideração três componentes, uma normal ao plano e outras duas paralelas ao plano. A partir disso, duas diferentes tensões são aferidas, de forma que a força normal dividida pela área é a tensão normal (σ) e a força resultado das componentes paralelas a área dividida por essa área é a tensão de cisalhamento (τ). Por sua vez, sendo essa área finita, essas tensões são medidas médias, mas ao tender a área à zero essas tensões se tornam tensões em um ponto, ao invés de tensões médias, porém cada tensão é calculada a parte de um plano que passa por este ponto, que por sua vez são infinitos, tornando um conjunto infinito de tensões em um plano, por outro lado, foi provado que as tensões em um plano podem ser calculadas a partir das tensões de três planos ortogonais que atravessam o ponto. Uma vez que cada ponto possui três tensões, o tensor de tensão tem nove componentes que descrevem totalmente a tensão em um ponto da estrutura. A partir disso, tem-se

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix}, \quad (3.64)$$

e sua visualização geométrica pode ser intuitivamente representada pela figura 39.

Por outro lado, quando existe uma tensão em um sistema, uma deformação (ϵ) associada também ocorre em resposta a essa força aplicada. A partir disso, a deformação é definida na direção da força aplicada como a divisão da deformação pelo tamanho inicial do sistema naquela direção, ou seja, $\epsilon = \Delta L/L_0$, onde ΔL é

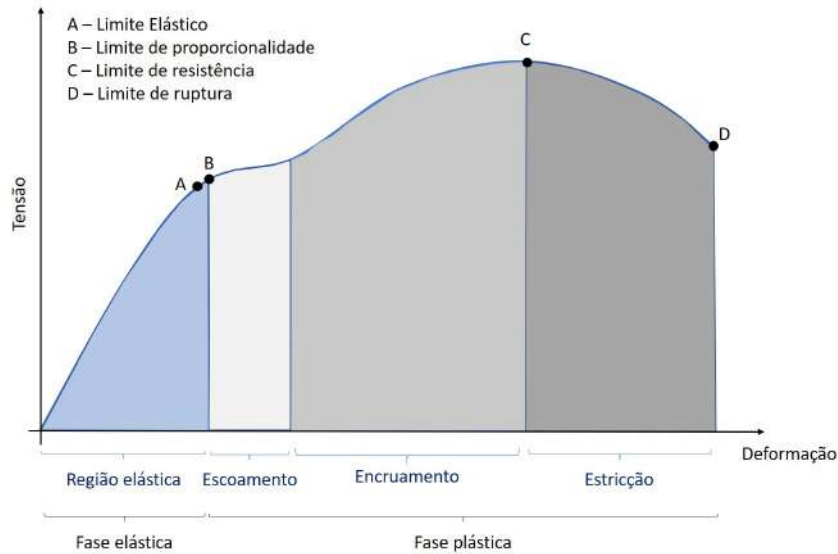


Figura 40 – Curva típica de tensão-deformação, regimes elástico (região em azul) e plástico (regiões branca, cinza-claro e cinza-escuro).

a deformação e L_0 o comprimento inicial do material em uma dada direção. Note que essa quantidade é adimensional e comumente apresentada pelo percentual de deformação. Como a cada tensão tem uma deformação associada, a curva $\varepsilon \times \sigma$ é fundamental no estudo das propriedades mecânicas de um sistema tensionado. Se a tensão é pequena, o material pode retornar ao seu comprimento original após a tensão ser liberada, essa deformação é dita elástica. O valor de ε de zero até o ΔL máximo cuja a deformação é proporcional é chamado de regime elástico do sistema, e esse valor denominado de tensão crítica. A partir desse ponto mesmo após a liberação da tensão, o material não volta ao estado original, esse regime é chamado de deformação plástica. O aumento sucessivo da tensão ocasiona, conseqüentemente, a ruptura do material. A partir da curva tensão \times deformação, o módulo de elasticidade (ou Módulo de Young – Y_M), a deformação de fratura (FS, do inglês *Fracture Strain*) e a resistência máxima (US, do inglês *Ultimate Strength*) são possíveis de se calcular, de acordo com a figura 40 (489).

Por fim, no intuito de caracterizar ainda melhor as regiões de uma nanoestrutura que sofre maior impacto e entender de forma mais acurada como ocorre o padrão de fratura de sistemas nanoestruturas, o cálculo das forças sobre cada átomo da estrutura em cada instante de tempo de simulação é registrado e partindo dos componentes do tensor de tensão (Eq. 3.64), o von Mises (490) corresponde a tensão em cada átomo k do sistema σ_{VM}^k , para cada instante de tempo, a partir da expressão

$$\sigma_{VM}^k = \sqrt{\frac{(\sigma_x^k - \sigma_y^k)^2 + (\sigma_y^k - \sigma_z^k)^2 + (\sigma_x^k - \sigma_z^k)^2 + 6\left((\tau_{xy}^k)^2 + (\tau_{yz}^k)^2 + (\tau_{zx}^k)^2\right)}{2}}. \quad (3.65)$$

Os valores de σ_{VM}^k fornecem informações estruturais locais úteis sobre o mecanismo de fratura, uma vez que eles podem determinar a região a partir da qual a estrutura teve sua fratura iniciada.

3.3.1.1 Monocamadas de MoX_2 ($X = S, Se, Te$)

As membranas dicalcogenetos de metais de transição (TMD, do inglês *Transition Metal Dichalcogenide*) foram inicialmente discutidos na Seção 1.4 e consistem em estruturas com três diferentes arranjos estruturais, chamados de fases 2H (hexagonal), 1T (triangular) e 1T' (facilmente convertida a partir de 1T). Utilizando do metal de transição molibdênio (Mo), três diferentes dicalcogenetos (S, Se e Te) foram agregadas separadamente em estruturas do tipo MoX_2 nas fases 2H e 1T, a fim de estudar as propriedades elásticas a partir das curvas de tensão-deformação. Para isso, simulações de dinâmica molecular com potencial interatômico SW foram realizadas. A figura 41 apresenta a representação esquemática dos sistemas estudados. Os painéis esquerdos, médios e a direita ilustram as folhas de MoS_2 , $MoSe_2$ e $MoTe_2$, respectivamente, nas fases 2H (painéis superiores) e 1T (painéis inferiores). As estruturas possuem 3456, 3348 e 2688 átomos em sua composição atômica, para os sistemas 2H- MoS_2 , 2H- $MoSe_2$ e 2H- $MoTe_2$, respectivamente, e 3240, 3060, 2688 átomos na composição dos sistemas 1T- MoS_2 , 1T- $MoSe_2$ e 1T- $MoTe_2$, respectivamente. Todas as monocamadas possuem aproximadamente $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ de área. Diferente do que pode ocorrer em sistemas bidimensionais estudados com Teoria do Funcional de Densidade (491, 492), as simulações aqui realizadas não são sensíveis ao tamanho do sistema, que foi verificado ao variar que sistemas de tamanhos diferentes produziram resultados semelhantes nas simulações realizadas. Ainda, para remover efeitos de borda (comuns em materiais bidimensionais) e simular as propriedades elásticas intrínsecas dos TMDs aqui considerados, condições de contorno periódicas foram consideradas nesses sistemas.

As equações de movimento foram integradas como de costume (apresentado anteriormente), com $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$. A tensão aplicada nos sistemas são uniaxiais nas direções v e h (Figura 41), separadamente. A taxa de tensão de engenharia aplicada foi de 10^{-6} fs^{-1} . Todas as seis estruturas nas diferentes direções foram tensionadas até a ruptura total. Como de costume (também apresentada anteriormente), a equilibração do sistema foi realizada a partir de uma simulação com *ensemble* Isotérmico-Isobárico (NPT) em duas diferentes temperaturas (1K e 300K), com pressão nula, durante 200 ps, fazendo uso do termostato Nosé-Hoover.

3.3.1.2 Membranas de n -Benzo-CMPs

O grafeno é um material com inúmeras propriedades interessantes, mas assim como em qualquer material, algumas dessas propriedades são negligenciadas por

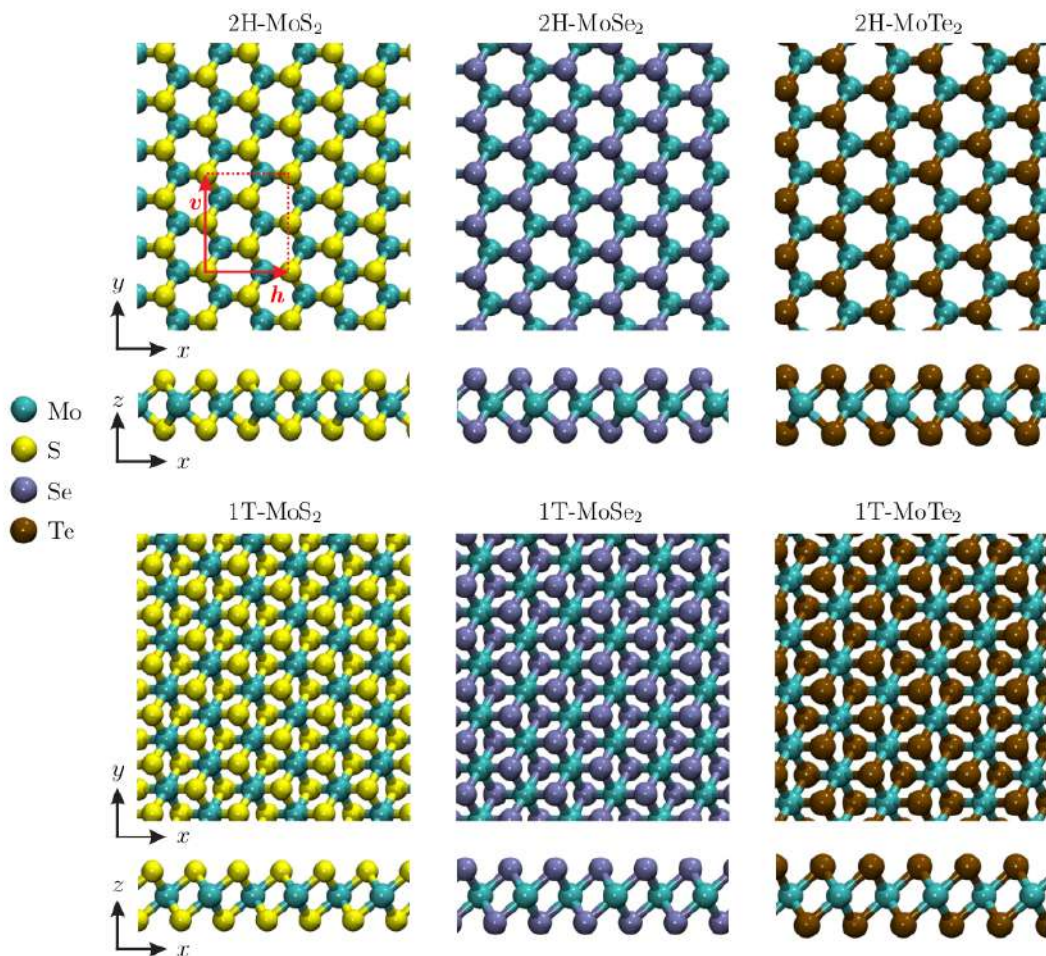


Figura 41 – Representação Esquemática de membranas dos dicalcogenetos de metal de transição nas fases 2H e 1T.

pequenos problemas pontuais. Dessa forma, o grafeno possui uma área de superfície extremamente pequena quando suas camadas entram em contato (493). Para reduzir isso, membranas de grafeno poroso são materiais relacionados com grafeno mas com a presença de nanoporos com diferentes formas e tamanhos (494, 495). Essas membranas possuem interessantes propriedades térmicas e mecânicas, além de uma área de superfície consideravelmente maior que a do grafeno, e são capazes de interagir com ligações covalentes de hibridização sp , sp^2 , e sp^3 (496, 497). Essas monocamadas de grafeno poroso apresentam comumente uma distribuição aleatória ou de alta regularidade de poros (498), de forma que esses poros são classificados de acordo com seu diâmetro (D), sendo nomeados como microporos, mesoporos ou macroporos, quando $D \leq 2$ nm, 2 nm $< D \leq 50$ nm e $D > 50$, respectivamente (499). A produção dessas folhas de grafeno poroso consiste da remoção de átomos de carbono com hibridização sp^2 de folhas de grafeno.

Aqui, as propriedades mecânicas e térmicas de membranas microporosas de camadas bidimensionais de n -Benzo-CMPs, onde n é o tamanho do poro e CMP

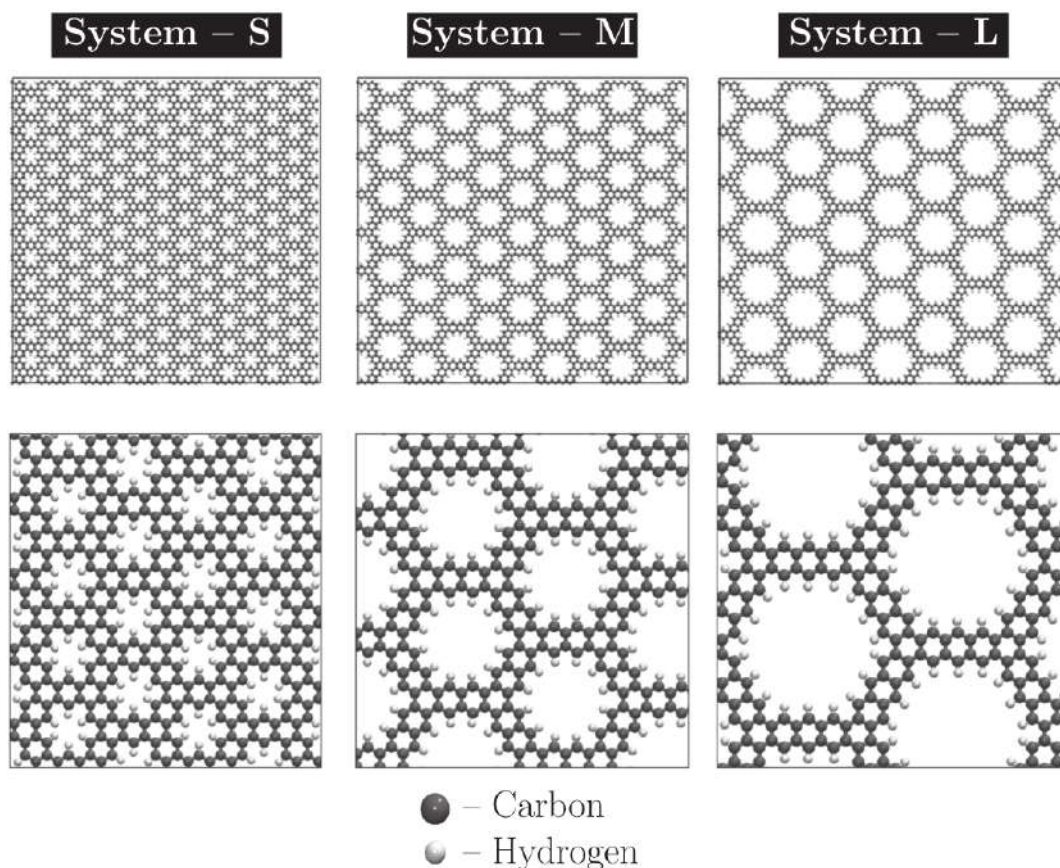


Figura 42 – Representação Esquemática dos sistemas microporosos *n*-Benzo-CMPs aqui estudados.

refere-se aos polímeros microporosos conjugados- π (do inglês *Conjugated Microporous Polymers*). Essa classe de materiais microporoso é particularmente interessante devido sua ampla gama de aplicações optoeletrônicas, de super-capacitor no armazenamento energia e fornecimento de energia elétrica (279, 500). Dessa forma, simulações de dinâmica molecular reativa com uso do potencial ReaxFF foram realizadas para três sistemas microporosos apresentados na figura 42. Os três sistemas considerados diferem apenas no diâmetro do poro considerado, que são de 3.45Å (painéis à esquerda), 8.07Å (painéis centrais) e 11.93Å (painéis à direita). Para completar as ligações, átomos de hidrogênio são adicionados aos poros, portanto os sistemas 3.45-Benzo-CMP, 8.07-Benzo-CMP e 11.93-Benzo-CMP possuem 06, 12 e 18 hidrogênios em cada poro. Estruturalmente, o sistema com menor microporo possui dimensões de $102.13 \times 100.81 \text{ \AA}^2$ com 3024 átomos de carbono e 1007 hidrogênios, a membrana com microporo intermediário possui dimensões $109.5 \times 100.9 \text{ \AA}^2$ com 2400 carbonos e 960 hidrogênios, enquanto que o sistema com maior microporo aqui considerado possui dimensões de $116.87 \times 100.79 \text{ \AA}^2$, onde estão distribuídos os 2016 átomos e carbono acompanhados de 864 átomos de hidrogênio dentro dos poros da monocamada. As estruturas foram construídas na finalidade de se obter membranas de 100^2 \AA^2 , e os desvios são devidos

as células unitárias de cada estrutura, sendo as condições de contorno periódicas aqui consideradas. Em relação a simulação, o passo de tempo $\Delta t = 0.05$ fs. Com tensão uniaxial nas direções x e y , separadamente, em uma taxa de engenharia de 10^{-6} fs $^{-1}$. No caso do grafeno, foi mostrado recentemente que utilizando campo de força ReaxFF, passos de tempos da ordem de 0.05 fs resultam em respostas mecânicas fisicamente realistas (501). Todas as estruturas foram deformadas até a ruptura completa dos sistemas. Antes do início da deformação, foram realizadas equilibrações do sistema com *ensembles* canônico e isobárico-isotérmico, para temperaturas constantes de 300, 600, 900 e 1200K, além de pressão nula com uso do termostato Nosé-Hoover, em um total de 100 ps de simulação. Para a simulação de aquecimento, a estrutura foi também equilibrada como nos casos de deformação, porém depois foi submetida a uma rampa de aquecimento de 300 a 6000 K, com *ensemble* NVT. As curvas de tensão-deformação, energia-temperatura e capacitância térmica foram obtidas e utilizadas na discussão dos resultados. Todos os resultados são discutidos e comparados com estruturas similares de grafeno sem nanoporos.

3.3.1.3 Folhas de Popgrafeno

O popgrafeno é um alótropo teórico de carbono, sendo uma estrutura bidimensional com anéis formados por 5 e 8 átomos. Em sua proposta original seus resultados o apontam como material promissor para confecção de baterias de lítio (140). A figura 43 apresenta as estruturas estudadas, que são o popgrafeno (painéis (b,d)) e grafeno para comparação (painéis (a,c)). A monocamada de popgrafeno possui dimensões de 120.96 Å na direção x e 109.41 Å na direção y , com 4752 átomos de carbono. Para fins de comparação, a folha de grafeno possui 3256 átomos dispostos em uma área de 94×91 Å 2 . Ambas as estruturas foram construídas para que, de acordo com suas células unitárias, ficassem próximas a 100^2 Å 2 . Aqui, uma equilibração de dinâmica molecular com *ensemble* isobárico-isotérmico com temperaturas variando de 300 a 1200 K, com passo de 300 K, e pressão nula, foi realizada por 100 ps. Seguida de uma deformação uniaxial nas direções x e y , separadamente, com uma taxa de engenharia de 10^{-6} fs $^{-1}$. As deformações também foram realizadas para diferentes regimes de temperatura, de 300 a 1200 K, ao passo de 300 K. As condições de contorno periódicas foram consideradas. Durante o processo de deformação, o *ensemble* utilizado foi o canônico. Por fim, $\Delta t = 0.05$ fs foi usado e a simulação contou com potencial interatômico ReaxFF.

3.3.1.4 Nanotubos de Phagrafeno

O phagrafeno consiste de um alótropo bidimensional de carbono, que possui hibridização sp^2 com anéis de 5, 6 e 7 carbonos. Foi sintetizado na forma de nanofitas

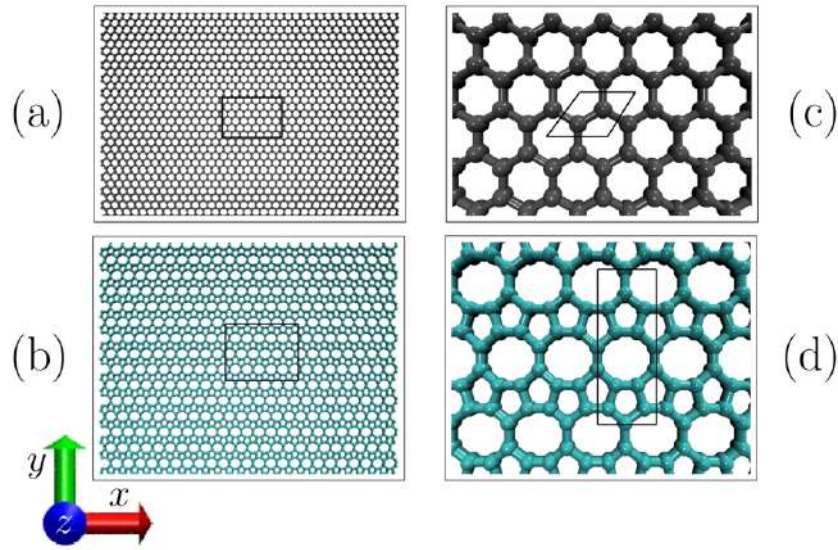


Figura 43 – Representação Esquemática das folhas de grafeno (a,c) e popgrafeno (b,d) estudadas em relação as suas propriedades mecânicas.

recentemente (287). As suas propriedades elásticas em forma de monocamadas foram obtidas e alguns de seus resultados são brevemente apresentados na Seção 1.4.

Aqui, as propriedades mecânicas, padrão de fratura e estabilidade energética de nanotubos de phagrapheno são discutidas sob o viés da dinâmica molecular reativa com campo de força ReaxFF para diferentes diâmetros e temperaturas. A célula unitária das monocamadas de phagrapheno conta com 20 átomos de carbono e possui vetores de rede $a_1 = 8.4 \text{ \AA}$ e $a_2 = 6.4 \text{ \AA}$, com ângulos retos $\alpha = \beta = \pi/2 \text{ rad}$. A figura 44 representa os modelos aqui considerados para estudo, onde a parte superior apresenta uma pequena folha de phagrapheno com a célula unitária destacada pela linha azul tracejada. As regiões intermediária e inferior da figura mostram os nanotubos de phagrapheno *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Na confecção das estruturas, o vetor quiral padrão utilizado para gerar nanotubos de carbono foi utilizada, sendo definido como

$$\vec{C}_h = (n, m) = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2, \quad (3.66)$$

sendo $\vec{a}_1 = a_x \hat{i}$ e $\vec{a}_2 = a_y \hat{j}$. Onde um vetor translacional \vec{T} definido como o menor vetor ortogonal a \vec{C}_h tal que $\vec{T} = (t_1, t_2) = t_1 \cdot \vec{a}_1 + t_2 \cdot \vec{a}_2$, com $t_1, t_2 \in \mathbb{Z}$. Sendo $\vec{C}_h \perp \vec{T}$, tem-se que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$. Supondo $t_2 > 0$, obtêm-se que $t_2/t_1 = -(na_x^2)/(ma_y^2)$, além de que $a_x/a_y \approx 1.31$, devido as dimensões da célula unitária do phagrapheno. Com isso, não é possível, a partir dessa célula unitária, construir nanotubos quirais (m, n) com $m, n \neq 0$, para valores factíveis de m e n , em termos de custo computacional e efeitos de curvatura sendo levados em consideração. Dessa forma, o estudo aqui realizado se limita aos casos $(n, 0)$ e $(0, n)$. Note que o ângulo quiral θ_c pode ser definido como o ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , onde nos casos $(n, 0)$ e $(0, n)$ estão restritos aos ângulos 0 e $\pi/2 \text{ rad}$, sendo ambos casos aquirais, cujo vetores translacionais são $(0, 1)$

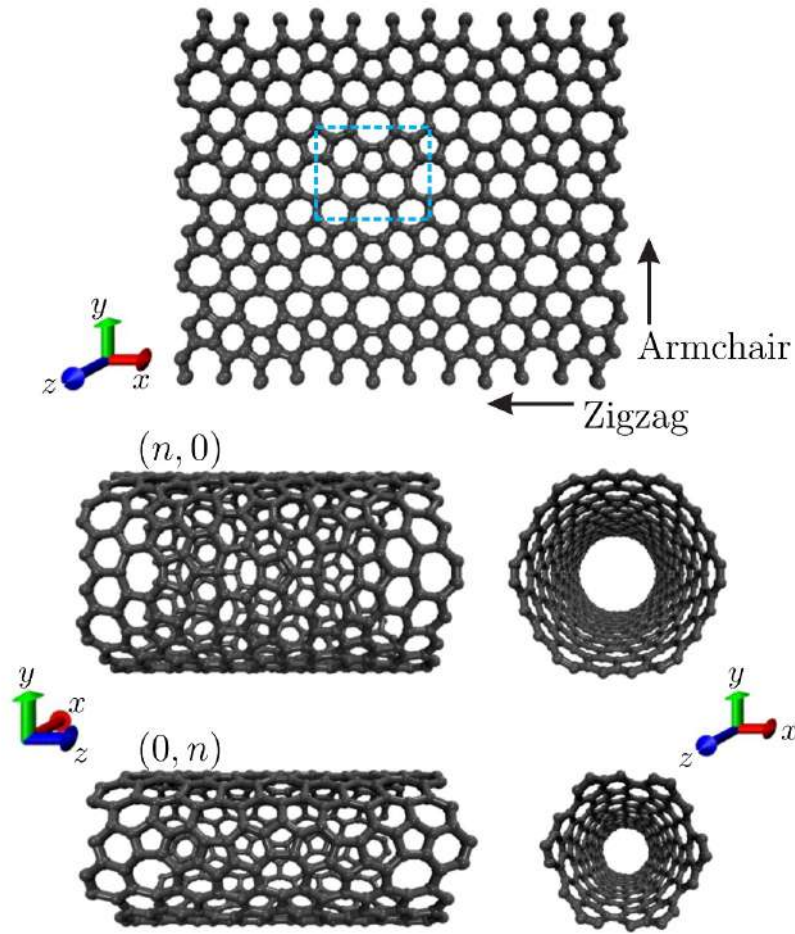


Figura 44 – Representação Esquemática dos sistemas PhaG e PhaNT *armchair* e *zigzag* estudados aqui.

e $(1,0)$ para $(n,0)$ e $(0,n)$, respectivamente. O número de átomos da célula unitária dos nanotubos é dado pela multiplicação do número de partículas da célula unitária da monocamada pelo número N de $\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$ retângulos com área definida por \vec{C}_h e \vec{T} , dessa forma

$$N^{(n_1,0)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = n_1, \quad (3.67)$$

e

$$N^{(0,n_2)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = n_2. \quad (3.68)$$

Por fim, os comprimentos $L^{(n,0)}$ e $L^{(0,n)}$, e raios $R^{(n,0)}$ e $R^{(0,n)}$, são dados para os respectivos nanotubos a partir das expressões

$$L^{(n,0)} = |\vec{T}| = a_y, \quad (3.69)$$

$$L^{(0,n)} = |\vec{T}| = a_x, \quad (3.70)$$

PhaNT	Número de Átomos	Raio (Å)	Comprimento (Å)
(2,0)	160	2.67	25.60
(4,0)	320	5.35	25.60
(6,0)	480	8.02	25.60
(8,0)	640	10.70	25.60
(10,0)	800	13.37	25.60
(12,0)	960	16.04	25.60

PhaNT	Número de Átomos	Raio (Å)	Comprimento (Å)
(0,2)	120	2.03	25.0
(0,4)	240	4.10	25.0
(0,6)	360	6.11	25.0
(0,8)	480	8.15	25.0
(0,10)	600	10.37	25.0
(0,12)	720	12.23	25.0

CNT	Número de Átomos	Raio (Å)	Comprimento (Å)
(7,0)	168	2.74	25.56
(13,0)	312	5.10	25.56
(21,0)	504	8.22	25.56
(27,0)	648	10.57	25.56
(34,0)	816	13.31	25.56
(41,0)	984	16.05	25.56

Tabela 5 – Parâmetros Estruturais e Geométricos de nanotubos de phagrafeno e similares (diâmetro) de grafeno.

$$R^{(n,0)} = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = \frac{na_x}{2\pi}, \quad (3.71)$$

e

$$R^{(0,n)} = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = \frac{na_y}{2\pi}. \quad (3.72)$$

Com todas essas informações, os nanotubos são obtidos com o enrolamento da área retangular obtida por \vec{T} e \vec{C}_h . Por fim, os dados estruturais e geométricos dos casos estudados em relação as propriedades elásticas são apresentados na tabela 5. Também foram considerados nanotubos de carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotube*) para comparação de ao menos uma das quiralidades.

No que tange ao protocolo de simulação adotado, além de variar os diâmetros e quiralidades do nanotubos, duas temperaturas foram consideradas para equilíbrio e deformação uniaxial. Aqui a taxa de engenharia foi de 10^{-6} fs^{-1} , com $\Delta t = 0.05$, sendo os sistemas equilibrados com *ensemble* canônico por 100 ps.

3.3.1.5 Monocamadas de Carbono Amorfo

Uma estrutura amorfa consiste de um material sem uma ordem cristalina de longo alcance (297). Várias propostas para entendimento de propriedades físico-químicas desses materiais é recorrentemente realizada. Na Seção 1.4 uma breve revisão de resultados já obtidos para essa classe de materiais é apresentada. Recentemente, utilizando de deposição a vapor controlada por laser, a síntese de uma monocamada de carbono amorfo (MAC, do inglês *Monolayer Amorphous Carbon*) foi realizada, sendo contínua e estável (319). Essa estrutura possui apenas átomos de carbono e é composta por anéis de cinco até oito anéis distribuídos aleatoriamente, como pode ser visualizado na figura 45(a). Nota-se que essa rede é diferente das estruturas de grafeno desordenado. Após sua síntese, as suas propriedades térmicas e mecânicas foram estudadas e mostram um alto valor de resistência a ruptura sem propagação de rasgos (502). Por outro lado, a síntese da conversão dessa estrutura para nanotubos e nanoscrolls é uma possibilidade, e suas propriedades eletrônicas já foram estudadas (503). Nesse sentido, foi realizada aqui a dinâmica molecular reativa com campo de força AIREBO de nanotubos (Fig. 45(b)) e nanoscrolls (Fig. 45(b)) obtidos a partir do enrolamento do MAC, no primeiro caso a partir de uma equação de circunferência, enquanto que no segundo caso a partir de uma curva arquimediana da forma $r = a + b\varphi$, em uma investigação com foco comparativo entre nanotubos e scrolls de carbono puro e estruturas baseada em carbono amorfo. As estruturas foram geradas a partir do software *Sculptor* implementado no VMD (488). A célula unitária do MAC possui 610 átomos de carbono, e para concepção dos nanotubos e scrolls, seis células unitárias foram consideradas (duas na direção horizontal e três na direção vertical da monocada apresentada na figura 45(a)). A partir disso, um nanotubo com diâmetro de 25 Å e 120 Å de comprimento foi obtido, totalizando 3660 átomos. O nanoscroll possui o mesmo número de átomos, sendo enrolado em um ângulo $\varphi = 4\pi$, possuindo o mesmo comprimento de 120 Å, mas com medidas de 10 Å e de 16 Å de diâmetros interno e externo, respectivamente.

Em nosso protocolo computacional, as propriedades mecânicas e térmicas foram obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular. No caso da deformação, uma tensão de engenharia de taxa 10^{-7} fs^{-1} ao longo da direção longitudinal das estruturas tubulares em um tempo total de 6 ns. Antes de realizar a tensão, uma equilibrção com *ensemble* NVT de temperatura constante à 300 K, para eliminar quaisquer tensões estruturas do sistema inicial. As pressões foram eliminadas por uma equilibrção com *ensemble* NPT também a 300 K e com pressão nula. A equilibrção total do sistema antes da simulação de tração (também realizada sob um *ensemble* NPT) foi de 500 ps. Em relação a parte térmica, uma dinâmica com *ensemble* NVT e temperatura variando de 1 a 10000 K foi realizada em um *ensemble* canônico. O aumento da temperatura

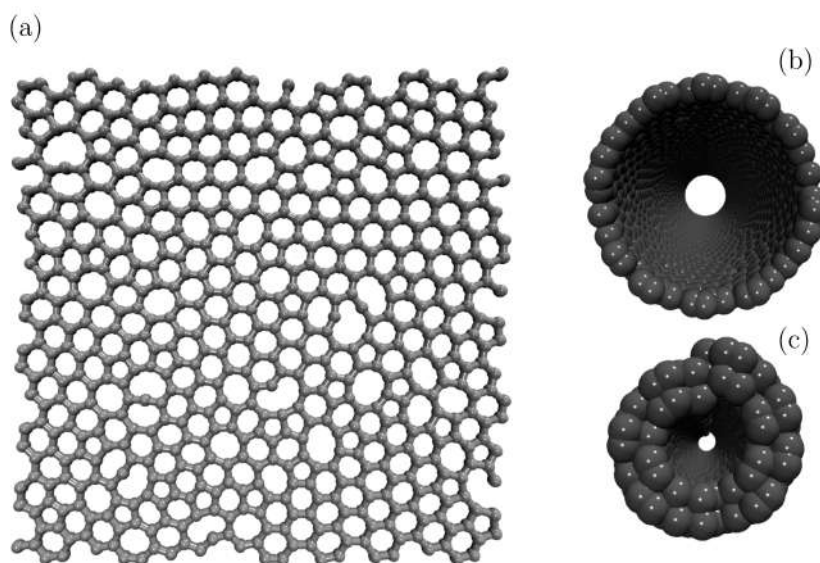


Figura 45 – Estruturas de carbono amorfo nas formas de folha (a), nanotubo (b) e nanoscroll.

nessa simulação é linear com taxa de aproximadamente 200 K/ms. Os algoritmo de integração e termostato utilizados segue o mesmo que foi apresentado para outras estruturas aqui apresentadas. O passo de tempo Δt foi de 0.1 fs.

3.3.1.6 Redes de Bifenileno

Recentemente, um novo alótropo de carbono foi sintetizado, chamado Bifenileno (BPN). Diversos trabalhos relataram propriedades eletrônicas, estruturais e aplicações antes mesmo da sua síntese (Seção 1.4). Aqui, foram estudadas as propriedades térmicas e mecânicas de redes de BPN usando o LAMMPS com implementação do campo de força ReaxFF. Em relação as estruturas, foram consideradas redes sem defeitos e também com a presença de nano-rasgos. É importante ressaltar que a presença de defeitos é uma realidade na síntese de materiais de uma forma geral (504), além disso, esses defeitos reportam características importantes em aplicações destes materiais e não devem ser vistas apenas como falhas nos processos de síntese. Assim, a figura 46(a) apresenta o BPN sem defeitos, enquanto que o zoom e a célula unitária assimétrica reportada pelo retângulo em vermelho é mostrado na figura 46(b). Por outro lado, as figuras 46(c-d) e 46(e-f) apresentam as redes defeituosas com nano-rasgos horizontal e vertical, respectivamente. Os modelos estruturais de BPN contam com dimensões de $96.6 \times 95.6 \text{ \AA}^2$, onde as bordas são fixadas (não integradas) para realizar o processo de tensão. Os nano-rasgos alinhados horizontalmente e verticalmente possuem, respectivamente, as dimensões $23.3 \times 5.7 \text{ \AA}^2$ e $27 \times 2.3 \text{ \AA}^2$. Dessa forma, o números de átomos das estruturas sem defeito, com defeito horizontal e com defeito vertical totalizam 3450, 3414 e 3416 átomos de carbono, respectivamente.

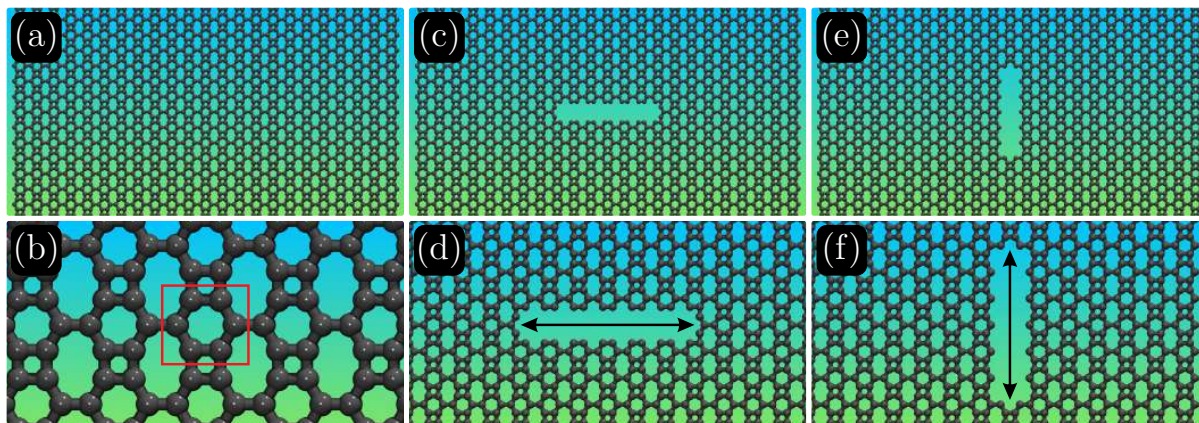


Figura 46 – Folhas de BPN (a-b) sem defeitos, com nano-rasgos (c,d) horizontal (direção x) e (e,f) vertical (direção y). A sequência de painéis inferiores apresenta regiões aproximadas dos três sistemas estudados. O retângulo destacado em vermelho no painel (b) representa a célula unitária assimétrica do BPN.

Para as simulações, as equações de movimento de Newton foram integradas de forma usual (*Velocit-Verlet*), com passo de tempo $\Delta t = 0.05$ fs. A tensão aplicada foi considerada de forma uniaxial, separadamente para as direções x e y , com bordas não-periódicas. A tensão de engenharia utilizada foi também usual de 10^{-6} fs $^{-1}$. Antes de aplicar a tensão, uma simulação de equilíbrio com *ensemble* NPT (isobárico-isotérmico) foi realizado a temperatura ambiente e pressão nula, por 200 ps. A deformação máxima considerada foi de 50%. As curvas de tensão-deformação foram obtidas e utilizadas para o cálculo do FS, US e Y_M . O VM também foi obtido para entendimento do padrão de fratura do BPN. Para a parte térmica, a energia em função da temperatura foi calculada a partir de uma simulação com rampa de temperatura de 300 a 10000 K, com *ensemble* NVT. A capacitância térmica foi obtida para compreender as mudanças de fase e, principalmente, o ponto de derretimento do BPN.

3.3.2 Formação de Nanoestruturas

Quando se trata de dinâmica molecular, a intenção principal é equilibrar um sistema de átomos em meio a algumas características, como temperatura, pressão, ou tensão, como já discutido. A partir disso, é comum uma estrutura inicial convergir para uma nova estrutura a partir do processo dinâmico, seja ela induzido ou não. Partindo deste pressuposto, algumas simulações de dinâmica molecular foram realizadas para verificar a equilibração de sistemas, buscando a configuração de energia mais favorável e, conseqüentemente, a estrutura de maior estabilidade.

3.3.2.1 Formação Espontânea de Folhas de Grafeno Dobradas e Enroladas

Como discutido na Seção 1.4, tanto a dobragem como o enrolamento de folhas de grafeno quando suas bordas são levemente deformadas já foram verificados experimentalmente (326, 327). Com essa motivação, a figura 47 mostra o modelo de folha de grafeno com borda enrolada (ESG, do inglês *Edge-Scrolled Graphene*), sendo os painéis (a) e (b) da figura em questão representando a folha de grafeno com borda *armchair* ampliada e uma visão geral, respectivamente. Enquanto que os painéis (c) e (d) apresentam os dois tipos de sistemas envolvidos na investigação, que são o grafeno com uma borda inicialmente enrolada $ESG(0, \theta)$ e com as duas bordas inicialmente enroladas $ESG(\phi, \theta)$. Por fim, a figura 47(e) apresenta a modelagem inicial dos sistemas com r_1 e r_2 são os raios interno e externo, respectivamente.

Aqui, com os ângulos θ e ϕ variando dentro do conjunto $\{-3\pi, -2\pi, \dots, 3\pi\}$, simulações de dinâmica molecular reativa com campo de força ReaxFF para as espécies químicas C/H/O (505) foram realizadas para folhas de grafeno com dimensões de $200 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, com uma ou duas das bordas inicialmente enroladas nos ângulos apresentados anteriormente. É importante ressaltar que uma folha de grafeno com tipo de borda zigue-zague (enrolamento das bordas na direção y da figura 47(b)) também foram investigadas, mas os resultados se mostraram qualitativa e quantitativamente equivalentes. No caso de terminação *armchair* com $200 \times 100 \text{ \AA}^2$ de área, o número total de partículas é de 7776 átomos de carbono. O *ensemble* adotado foi o canônico com temperatura constante em cada simulação, onde a temperatura foi variada em diferentes simulações, para verificar seu efeito dentro do conjunto $\{100, 200, \dots, 1000 \text{ K}\}$. O passo de tempo utilizado foi $\Delta t = 0.25 \text{ fs}$, onde a simulação de todos os casos ocorreu em um total de 250 ps.

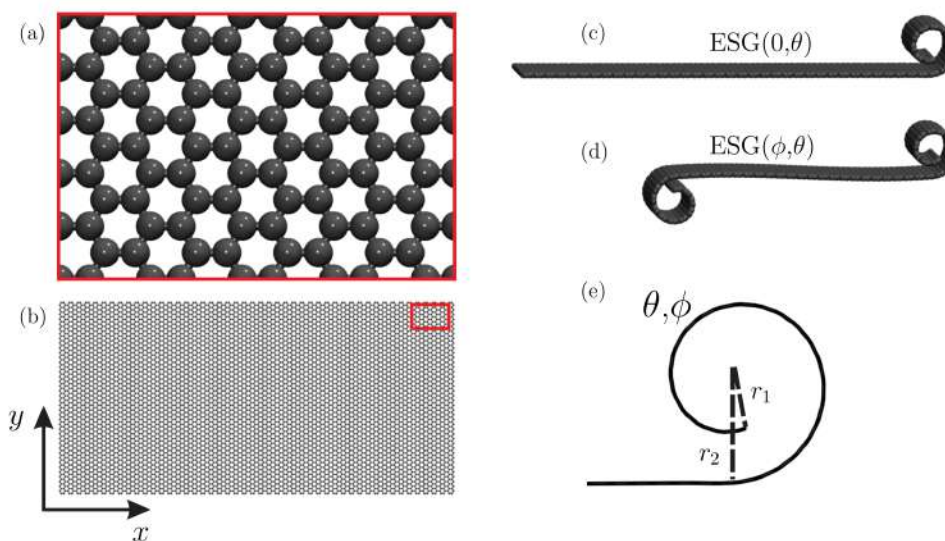


Figura 47 – Representação Esquemática do modelo inicial adotado para simulações de formação de folhas de grafeno enroladas e dobradas, estáveis.

3.3.2.2 Formação de Bi-Nanoscrolls Induzido por Nanotubos

Nanoscrolls de carbono são estruturas com particularidades muito interessantes, e são bem diferentes de nanotubos de carbono e grafeno (506, 507). Uma das principais aplicações consiste em dispositivos eletromecânicos com excelente desempenho como cátodos devido a natureza das suas propriedades vibracionais (508, 509, 331). Porém, a sua síntese ainda é um problema recorrente, devido a dificuldade de obter essas estruturas com qualidade (510, 511, 512). Alguns avanços foram realizados e estão relatados na Seção 1.4.

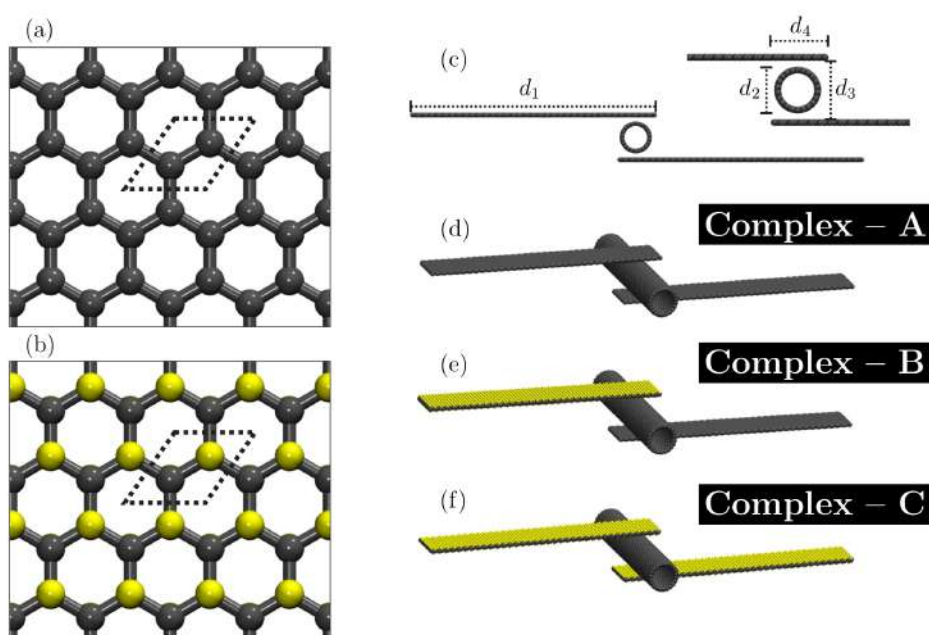


Figura 48 – Representação Esquemática do modelo inicial adotado para simulações de formação de folhas de grafeno enroladas e dobradas, estáveis. O painel (a) representa o grafeno, (b) o grafano, sendo os paralelogramos com linhas tracejadas correspondem as respectivas células unitárias. Diagrama da configuração inicial (c) dos sistemas envolvendo duas nanofitas e um nanotubo de carbono. Aqui $d_1 = 150 \text{ \AA}$ (comprimento da nanofita), $d_2 = 17,2 \text{ \AA}$ (diâmetro do nanotubo), $d_3 = 28,03 \text{ \AA}$ (distância inicial entre as nanofitas) e $d_4 = 23,00 \text{ \AA}$ (comprimento da nanofita em contato – VdW – com o nanotubo). Os painéis (d), (e) e (f) representam os sistemas grafeno/grafeno/CNT, grafeno/grafano/CNT e grafano/grafano/CNT, respectivamente.

Aqui, simulações de dinâmica molecular foram realizadas a partir do uso de *ensemble* canônico para diferentes temperaturas (300, 600 e 1000 K). Os sistemas estudados são apresentados na figura 48, onde se tem o Complexo-A (grafeno/grafeno/CNT – Fig. 48(d)), Complexo-B (grafano/grafano/CNT – Fig. 48(e)), Complexo-C (grafano/grafano/CNT – Fig. 48(f)). As nanofitas de grafeno e grafano possuem comprimento e largura iguais a 150 e 21Å, respectivamente. Já o nanotubo utilizado como gatilho para

o auto-enrolamento é um nanotubo de grafeno convencional CNT(0,22), com borda zigue-zague e diâmetro e comprimento iguais a 17.2Å e 100Å, respectivamente. As nanofitas estão dispostas em uma mesma distância em relação ao centro do nanotubo. O passo de tempo foi de $\Delta t = 0.1$ fs.

3.3.3 Impacto de Altas Velocidades

Quando se trata de materiais de qualquer natureza, é conhecido que suas propriedades podem ser altamente alteradas quando submetidos a condições extremas (513). Essas mudanças são altamente dependentes da natureza estrutural desses sistemas e das condições que são aplicadas a eles. Nesse aspecto, o impacto de altas velocidades é considerada uma das várias condições extremas possíveis de submeter materiais diversos, no qual pode acarretar em uma gama de deformações estruturais. Isso foi reportado anteriormente para diversos sistemas, como nanotubos (514, 515) e nanoscrolls(516, 517). Inclusive, essa técnica já foi considerada como rota de síntese para alguns materiais com propriedades consideravelmente diferentes daquelas apresentadas pelos sistemas antes do impacto (513, 516).

Aqui, o impacto com lançamentos em altas velocidades de CNOs contra um substrato rígido foi estudado utilizando dinâmica molecular com campo de força reativo. Esses sistemas, cuja síntese relativamente fácil proporciona um nível de controle que permite procedimentos eficientes de funcionalização (341, 518), foram brevemente apresentados na Seção 1.4. Assim, o estudo desses processos de colisão foram realizados a partir da investigação dos aspectos estruturais, energéticos e de tensão desse material no substrato considerado.

A figura 49 apresenta as estruturas consideradas nesse estudo. Assim, um nano-onion (Fig. 49(g), por exemplo) é uma estrutura composta diversas camadas de fulerenos que se inicia com uma molécula de C₆₀ (Fig. 49(a)) envolta outros fulerenos (entre 2 e 7, Fig. 49(b-f)) de forma concêntrica. Cada casca é representada por C_N, onde N é o número de átomos e varia no conjunto {60, 240, 540, 980, 1620, 2420}, de forma que o maior CNO aqui considerado consiste na união de todos esses fulerenos, representado por CNO₅₈₆₀, seguindo a mesma lógica de notação apresentada para as cascas isoladas, ou seja, CNO_N representa um nano-onion onde N é a soma dos átomos das camadas envolvidas. A partir disso, com o objetivo de investigar a dinâmica da colisão desses sistemas em diferentes velocidades \vec{v} variando dentro do intervalo {1.0, 2.0, ..., 7.0 km/s}, simulações de dinâmica molecular reativa totalmente atomísticas foram realizadas utilizando o campo de força ReaxFF. Inicialmente, com o objetivo de aliviar as tensões iniciais do sistemas, uma equilibrção com *ensemble* canônico (NVT) foi realizada por 50 ps, em temperatura constante de 300 K. Após essa equilibrção, a simulação de impacto foi realizada também com temperatura ambi-

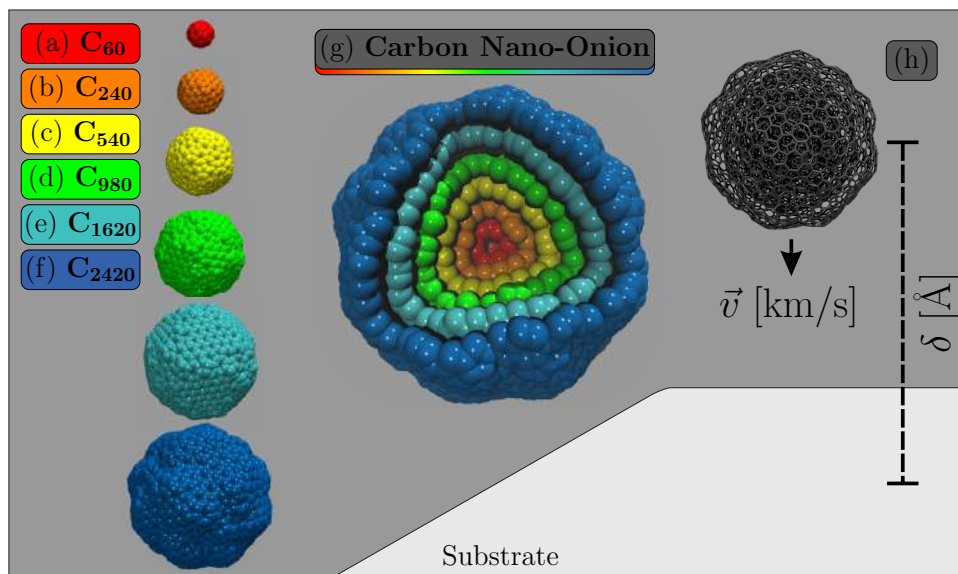


Figura 49 – Representação dos sistemas cujo impacto em um substrato rígido foram aqui estudados. Os painéis (a-f) apresentam as camadas isoladas, cujo o número de átomos varia de 60 a 2420. O painel (g) apresenta o maior CNO aqui estudado, com 5860 átomos de carbono e o painel (h) mostra a configuração inicial do complexo CNO/substrato, cuja a distância do centro de massa do CNO é $\delta = 50 \text{ \AA}$ em relação ao substrato.

ente e *ensemble* microcanônico (NVE) durante 10-50 ps, de acordo com a velocidade inicial. Todos os sistemas foram dispostos com 50 \AA de distância do substrato rígido, que foi considerado a partir de uma potencial fixo independente do tempo do tipo Lennard-Jones, que foi parametrizado com valores para distância de *cutoff*, força de interação e distância entre as partículas para interação sendo 10 \AA , 0.07 Kcal/mol e 3.55 \AA , respectivamente. O passo de tempo utilizado foi de $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$. As cascas e, conseqüentemente os CNOs, foram obtidos a partir do CNO_{5860} disponível na referência (519) e com uso do VMD (488).

3.4 Docagem/Acoplamento de Sistemas Biológicos

Como discutido na Seção 1.2.3, a virada dos ano de 2019 para 2020 foi marcada pelas notícias mundiais que um vírus altamente contagioso estava contaminando pessoas na China. Essa doença, conhecida como COVID-19, chegou ao status de pandemia em Março de 2021. Em setembro de 2021, quase 220 milhões de pessoas já haviam sido contaminadas, totalizando mais de 4.5 milhões de vítimas fatais (76). Apesar de várias vacinas terem sido apresentadas, nenhum consenso em relação ao tratamento de pessoas já infectadas foi obtido. Nesse sentido, como já discutido na Seção 1.4, o repropósito de drogas se mostra como uma forma comum de combater doenças com características semelhantes. Assim, o uso de fitoquímicos sempre aparecem como uma possibilidade a ser considerada nesses tratamentos. Encontradas em frutas, legumes,

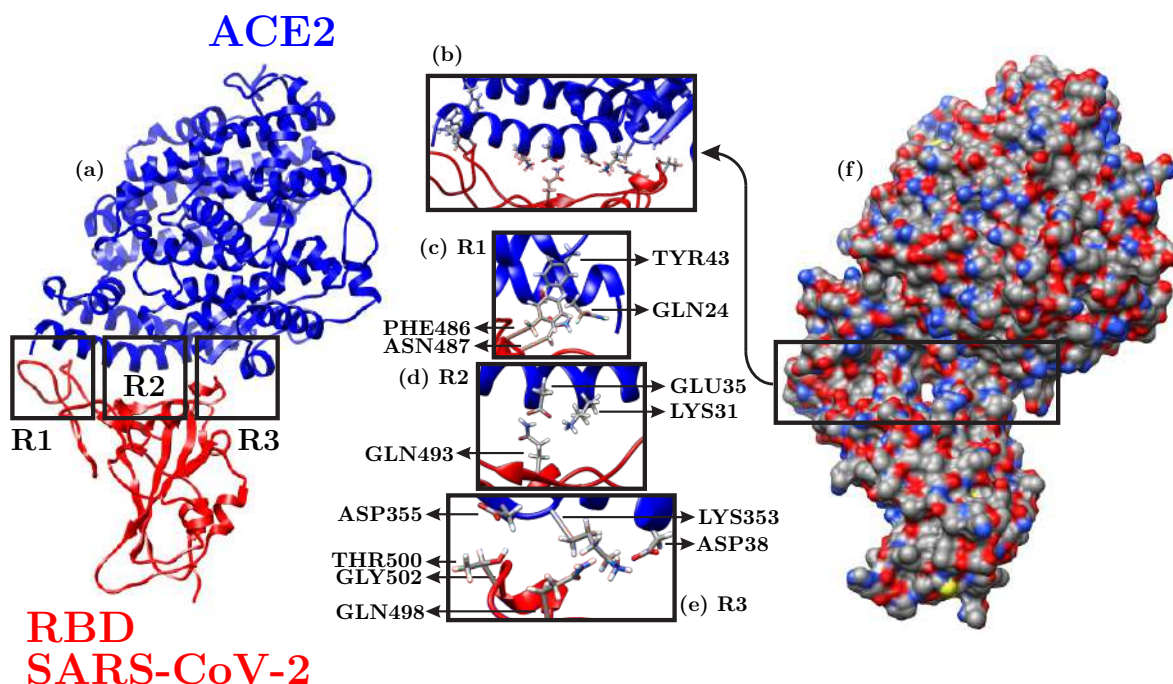


Figura 50 – Representação das principais proteínas envolvidas no processo de infecção da COVID-19 (a). Aproximação da região de maior interação entre as proteínas (b), onde as esferas estão representando os átomos envolvidos, de forma que as cores cinza, vermelho, azul e branco representam átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Essa região foi dividida entre três partes, nomeadas de R1 (c), R2 (d) e R3 (e), que definem toda região de interação entre as moléculas. O painel (f) também apresenta as espécies químicas envolvidas, de acordo com as cores mencionadas acima para cada elemento.

vegetais, flores, mel, chá e vinhos, os flavonoides são pequenas moléculas que compõem uma classe desses fitoquímicos e já foram propostos em medicamentos devido suas propriedades antimicrobianas, antioxidantes, anti-inflamatórias e antivirais.

Aqui, a análise de docagem molecular *in silico* foi realizada na intenção de propor potenciais fitoquímicos (flavonoides) na prevenção da interação entre RDB/ACE2. Para isso, foram investigados 16 flavonoides presentes na folha de hortelã-pimenta (*Mentha piperita*) (520, 521, 522, 523, 524, 525, 526), que é uma erva medicinal nativa da Europa e amplamente utilizada para tratamento de dores de estômago, dores de cabeça e inflamação dos músculos (521, 525, 526). Possuindo características aromatizantes e perfumadas, as folhas de hortelã-pimenta em sua forma natural e o óleo extraído destas são utilizados em diversos produtos, desde alimentícios até cosméticos/farmacêuticos (521, 522, 520, 523).

Visto que a proteína SARS-CoV-2 infecta as células humanas a partir do acoplamento com a a proteína ACE2, a investigação aqui realizada busca verificar quais dos flavonoides citados anteriormente podem ser utilizados para inibir essa interação. Nisso, a figura 50 apresenta as principais proteínas envolvidas no processo infeccioso da COVID-19, que são as RDB e ACE2. O painel (a) da presente figura mostra (em azul) a ACE2 e a proteína SARS-CoV-2 RDB (em vermelho), sendo destacadas as três regiões principais de interação entre elas, nos quadrados com legendas R1, R2 e R3. Os painéis 50(b-e) apresentam essas regiões mais detalhadamente, onde os resíduos presentes nessas respectivas regiões são, R1: TYR4, GLN24, PHE486 e ASN487 ; R2: GLU35, LYS31 e GLN493; e R3: ASP355, THR500, GLY502, GLN498, LYS353 e ASP38. Note ainda que a figura 50(f) apresenta a superfície de ligação das espécies químicas envolvidas, que são as cores cinza, vermelho, azul e branco representando átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. A resolução da proteína é de 2.45 Å e nenhuma previsão pKa foi realizada. Vale ressaltar que moléculas de água não foram levadas em consideração nesse estudo, enquanto que íons metálicos foram adicionados.

Composto	PubChem CID	Peso	Fórmula	Tipo
Acacetin	5280442	284.26	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Flavones/Flavonols
Apigenin	5280443	270.24	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Flavones/Flavonols
Apigenin*	5282150	578.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	Flavones/Flavonols
Chryseoriol	5280666	300.26	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Flavones/Flavonols
Hesperidin	10621	610.6	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	Flavorings
Hesperitin	72281	302.28	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	Flavanones
Ladanein	3084066	314.29	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	Flavones/Flavonols
Luteolin	5280445	286.24	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	Flavones/Flavonols
Luteolin*	5280637	448.4	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	Flavones/Flavonols
Luteolin**	5280601	462.4	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	Flavones/Flavonols
Luteolin***	5282152	594.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	Flavones/Flavonols
Naringenin	932	272.25	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	Flavorings
Pebrellin	632255	374.3	C ₁₉ H ₁₈ O ₈	Flavones/Flavonols
Sakuranetin	73571	286.28	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	Flavanones
Thymusin	628895	330.29	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	Flavones/Flavonols
Xanthomicrol	73207	344.3	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	Flavones/Flavonols

Tabela 6 – Potenciais inibidores (flavonoides da folha de hortelã-pimenta) do complexo RBD/ACE2 e suas informações. Aqui o peso molecular é dado em g/mol.

No que tange a preparação dos ligantes, a figura 51 apresenta os flavonoides da folha de hortelã-pimenta aqui investigação, que são os painéis (a) Acacetin, (b) Apigenin, (c) Apigenin 7-O-neohesperidoside (Apigenin*), (d) Chryseoriol, (e) Hesperidin, (f) Hesperitin, (g) Ladanein, (h) Luteolin, (i) Luteolin 7-O-glucoside (Luteolin*), (j) Luteolin 7-O-glucuronide (Luteolin**), (k) Luteolin 7-O-neohesperidoside (Luteolin***), (l) Naringenin, (m) Pebrellin, (n) Sakuranetin, (o) Thymusin, e (p) Xanthomicrol. Es-

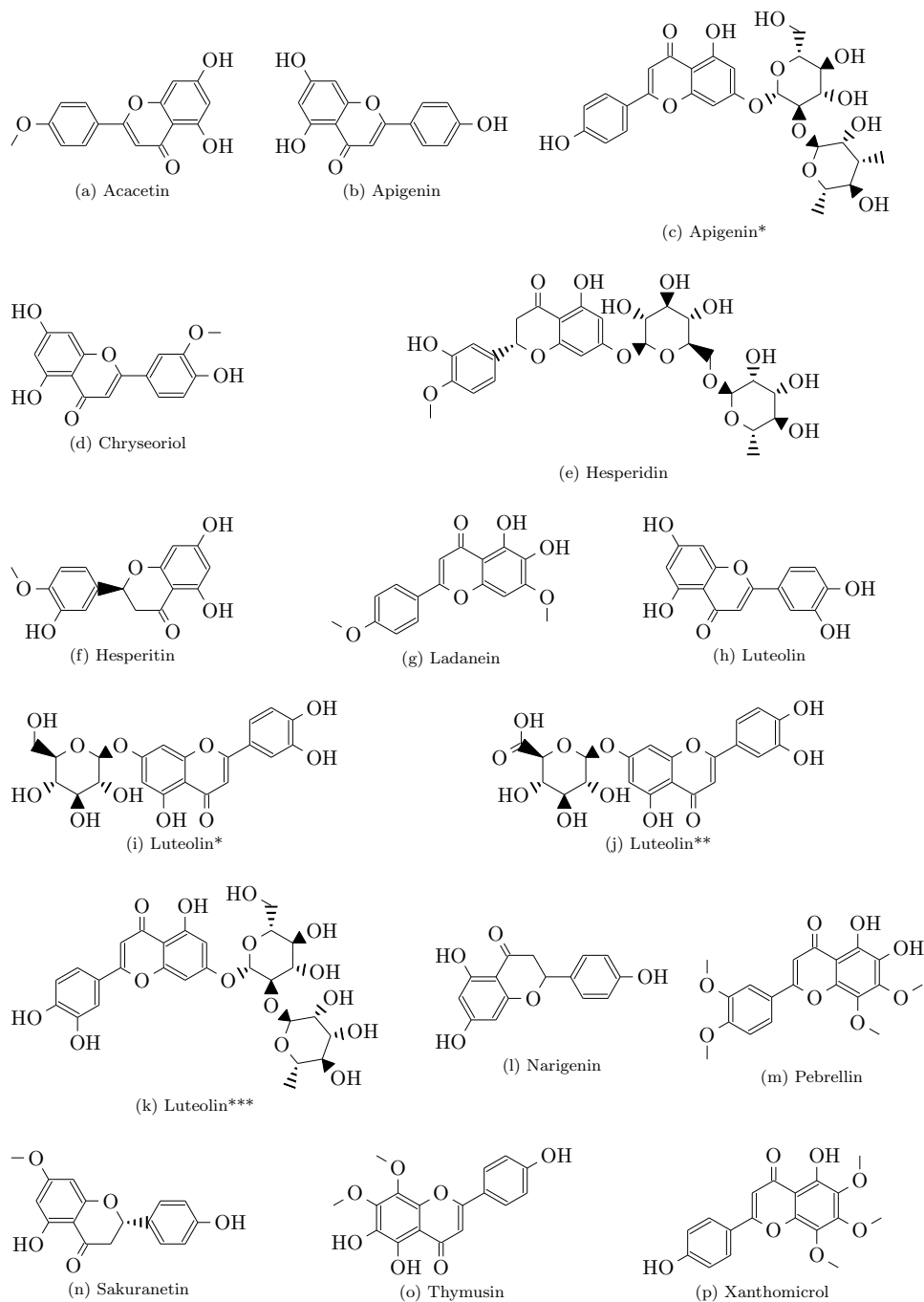


Figura 51 – Estrutura química dos flavonoides presentes em folhas de hortelã-pimenta: (a)Acacetin, (b) Apigenin, (c) Apigenin 7-O-neohesperidoside (Apigenin*), (d) Chryseoriol, (e) Hesperidin, (f) Hesperitin, (g) Ladanein, (h) Luteolin, (i) Luteolin 7-O-glucoside (Luteolin*), (j) Luteolin 7-O-glucuronide (Luteolin**), (k) Luteolin 7-O-neohesperidoside (Luteolin***), (l) Narigenin, (m) Pebrellin, (n) Sakuranetin, (o) Thymusin, e (p) Xanthomicrol.

ses flavonoides são categorizados como Flavones (Flavonols), Flaving e Flavanones (520, 523). Suas estruturas tridimensionais foram obtidas a partir do PubChem (527). Ainda sobre esses flavonoides, as informações tais como PubChem CID, peso e fórmula molecular e subcategoria flavonoide estão dispostas na tabela 6.

Uma vez preparadas as proteínas e os ligantes, a docagem molecular consiste em analisar computacionalmente a ligação não-covalente entre a molécula receptora (nesse caso o complexo RDB/ACE2) e os ligantes (nesse caso, os flavonoides). Para isso, foi utilizado o servidor SWISSDOCK (528, 529), onde as energias de acoplamento são calculadas a partir do campo de força não reativo CHARMM (do inglês *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*) (528, 529). O SWISSDOCK realiza uma estratégia de acoplamento às cegas, que abrange mais de 100 configurações diferentes para cada ligante em relação ao alvo da docagem (530). A configuração de maior afinidade entre receptor e ligante é obtida a partir do software UCFS CHIMERA (531), que consiste de uma ferramenta de visualização capaz de importar e analisar os dados dos servidores do SWISSDOCK. Por fim, utilizando o programa PLIP (do inglês *Protein-Ligand Interaction Profiler*) (532), a caracterização da interação entre receptor/ligante é analisada para a configuração de maior afinidade de cada ligante. É importante ressaltar que o alvo das simulações de docagem em relação a proteína RDB/ACE2 foi limitada as regiões R1, R2 e R3, mostrada na figura 50(b). A precisão na estimativa das posições dos ligante e afinidades de ligação relacionadas é de $\pm 2 \text{ \AA}$ e $\pm 0.01 \text{ Kcal/mol}$, respectivamente.

3.5 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade é uma metodologia amplamente utilizada para estudar as mais diversas propriedades relacionadas a ciências de materiais. Seus resultados são precisos e as simulações requerem um custo computacional grande em relação a outras metodologias, o que limita bastante o tamanho dos sistemas estudados. Por outro lado, partindo de partículas básicas sendo elétrons e núcleos, o DFT consiste de uma confiável e bastante precisa.

3.5.1 Estabilização Energética de Complexos com Interação de VdW

Nesta seção do trabalho, serão apresentados a estabilização energética de complexos formados via interação de Van der Waals. Visando compreender a formação de complexos entre AlN e TMDs e também como ocorre a adsorção de moléculas de gás em estruturas como folhas e nanotubos, na presença de defeitos e mono-vacância e dopagem a partir de outras espécies químicas.

3.5.1.1 Sensores de Gases

A literatura possui diversos estudos relacionando novos possíveis sensores para os mais variados tipos de moléculas de gás. Aqui o principal objetivo dos estudos

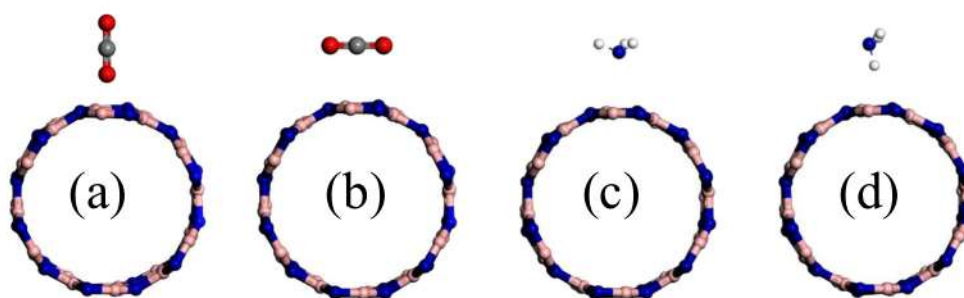


Figura 52 – Representação dos complexos e posições de ataque das moléculas de gás em relação ao nanotubo de BN. Os painéis (a) e (b) representam as posições de ataque da molécula de O_2 , enquanto que os painéis (c) e (d) mostram as posições de ataque da molécula de NH_3 . A aproximação das moléculas de O_2 e NH_3 ocorre no sentido do átomo dopante do nanotubo. As esferas nas cores cinza, azul, vermelho e branco representam os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

propostos é encontrar a posição de equilíbrio e estudar as propriedades eletrônicas dos complexos formados nessas situações específicas.

3.5.1.1.1 CO_2/NH_3 em nanotubos de nitreto de boro com dopagem

No presente estudo, cálculos para verificar a estabilidade e desempenho da estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de boro (BNNT, do inglês *Boro Nitride Nanotube*) dopado com níquel (Ni), Paládio (Pd) e Platina (Pt) são foram realizados em relação a sua adsorção de CO_2 e NH_3 . A escolha destes gases em especial deveu-se a partir da sua ampla gama de aplicação, além dos efeitos comprovados a saúde humana, quando grandes concentrações são inaladas (533, 534, 535, 536). É importante ressaltar ainda que CO_2 é um gás inodoro e incolor.

A metodologia aqui empregada utiliza de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) em todos os cálculos realizados. Com isso, a discussão dos efeitos de dopagem em materiais é realizada sistematicamente. Nessa investigação, a dopagem de Ni, Pd e Pt é realizada com a substituição de cada um destes átomos por átomos de boro e de nitrogênio, separadamente. Seguido da análise do sistema dopado em relação a adsorção dos gases de CO_2 e NH_3 , visando compreender qual a melhor configuração de dopagem para adsorção destes gases.

As propriedades eletrônicas são obtidas através do módulo DMol³ do conjunto de softwares *Materials Studio*TM (537, 538, 539), onde a correção de erros de superposição de conjuntos de base (BSSE, do inglês *Basis Set Superposition Error*) é levado em consideração, a partir do método de contra-peso. Todos as simulações foram realizadas considerando a aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), com funcional PBE e sem restrição de spin (uso de DNP, do

inglês *Dynamic Nuclear Polarisation*) (540) e um conjunto básico numérico de orbitais atômicos com funções polarizadas (541). O limiar de corte orbital é fixado em 4.0\AA , enquanto que a força de otimização é de 0.01 eV. Os pontos K na zona de Brillouin são considerados em uma $1 \times 1 \times 2$ malha de Monkhorst-Pack (MPK) (542). A fim de evitar a interação com imagens vizinhas, a célula unitária considerada é tetragonal 25, 25, 6, 4. O nanotubo BNNT utilizado é do tipo (6,6), ou seja, possui borda *armchair*, composto por 72 átomos distribuídos entre B e N. O nanotubo de BNNT é o solvente aqui considerado. A figura 52 apresenta as diferentes posições de ataque consideradas em relação aos gases de CO_2 e NH_3 , para nanotubos sem dopagem. Os cados dopados, o ataque das moléculas de gás são diretamente sobre o átomo de dopagem no nanotubo.

A energia de adsorção E_{ads} é calculada como a diferença entre a energia eletrônica da estrutura complexa E_{complex} (após o processo de adsorção ter ocorrido) e a soma das energias potenciais da espécies isoladas (E_{BNNT} e E_{gas}), como apresentado na equação

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{BNNT}} - E_{\text{gas}}. \quad (3.73)$$

Variando sistematicamente a distância entre a molécula de gás e o nanotubo, e calculando E_{ads} para cada situação, uma curva de energia potencial foi obtida. Outras propriedades físicas relevantes foram também calculadas, como orbitais, densidade de estados, população de Mulliken e transferência de carga intermolecular. O gap de energia também foi considerado, completando um conjunto de quantidades calculadas que possuem alta relevância no entendimento da adsorção dos gases propostos em relação aos BNNTs considerados, com e sem dopagem.

3.5.1.1.2 O_2 em folhas de pentagrafeno com defeitos

Com uma metodologia relativamente parecida com o item anterior, aqui são realizadas investigações acerca da adsorção de gás O_2 em folhas de pentagrafeno (PG) puro e com presença de defeitos. O PG é um alótropo de carbono bastante estudado na literatura, proposto com um arranjo pentagonal dos átomos, possui hibridização sp^2 e sp^3 (139, 543), que são importantes no âmbito do estudo de adsorção de gás (544, 545).

A partir de simulações de DFT, utilizando o módulo DMol³, no *Biovia Materials Studio*, todos os cálculos utilizaram de aproximação de densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), empregando o funcional Perdew-Wang (PWC), sem restrição de spin (DNP) e um conjunto básico numérico de orbitais atômicos com funções polarizadas. A correção BSSE também foi considerada, assim como pseudo-potenciais DFT semi-core (541). Os pontos K da zona de Brillouin foram considerados dentro de uma malha de MPK $14 \times 14 \times 1$ (542). O estado estacionário das estruturas de PG foram obtidas com critérios de 10^{-5} para o campo auto-consistente, 0.002

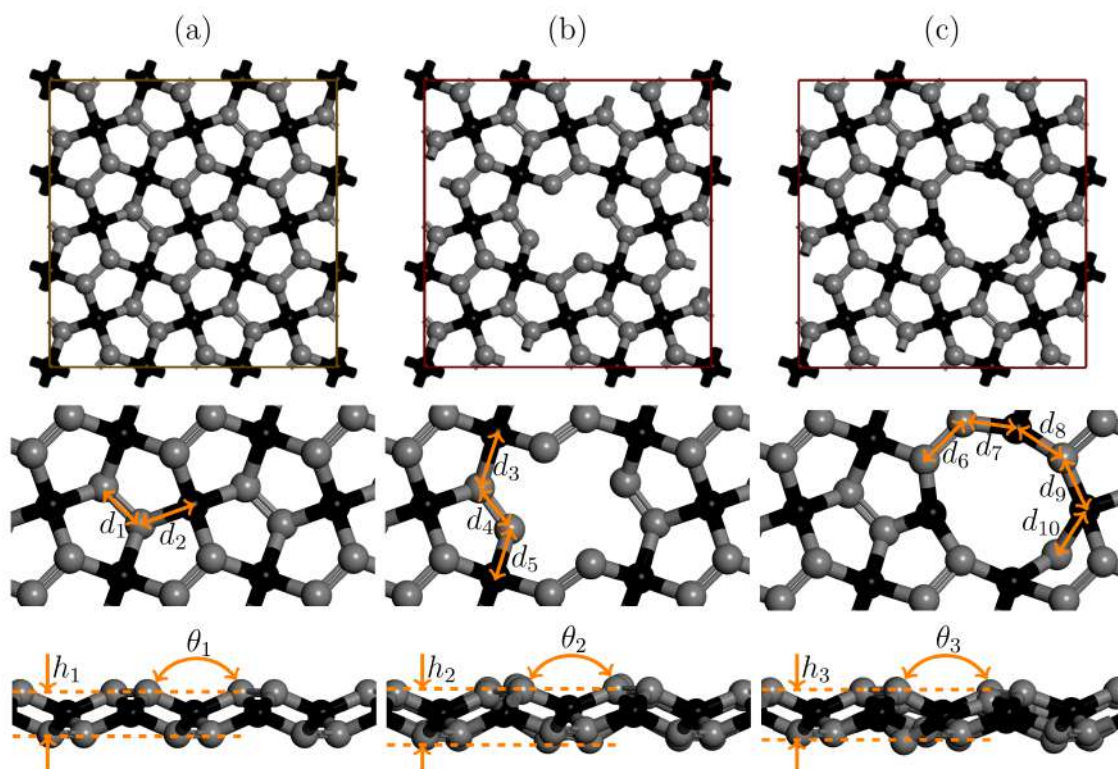


Figura 53 – Representação esquemática das estruturas de pentagrafeno aqui estudadas, sendo a rede sem defeitos (a), com defeito do tipo mono-vacância em átomo com hibridização sp^3 (b) e sp^2 (c). Os painéis intermediários apresentam a região de defeito da rede, enquanto que os painéis inferiores apresentam a visão lateral dos respectivos sistemas.

Ha/Å para força máxima e 0.005 Å para o deslocamento máximo. Uma célula 3×3 com espaço de vácuo de 30 Å foi utilizado nas simulações de interação entre PG/O₂.

A figura 53 mostra a rede de PG com átomos de hibridização sp^3 em preto e sp^2 em cinza. O painel (a) da presente figura mostra o sistema sem defeitos, enquanto que os painéis (b) e (c) apresentam os sistemas com defeitos de mono-vacância dos átomos com hibridização sp^3 e sp^2 , respectivamente.

No estudo aqui realizado, como observado na figura 54, a molécula de O₂ foi disposta de forma perpendicular (Fig. 54(a)) e horizontal (Fig. 54(b)), em relação a folha de PG. De acordo com o protocolo computacional empregado, a molécula de O₂ se aproxima das monocamadas de PG puras e com defeito. Ainda sobre a figura, δ_0 apresenta a distância entre o centro de massa do gás e o centroide da folha de PG. No intuito de obter uma curva potencial dos complexos formados, a molécula de O₂ foi deslocada sistematicamente a fim de se aproximar da folha de PG, sendo calculada a energia de adsorção a cada ponto. A energia de adsorção consiste na diferença entre a energia do complexo formado pelo PG na presença de O₂ e a soma das energias

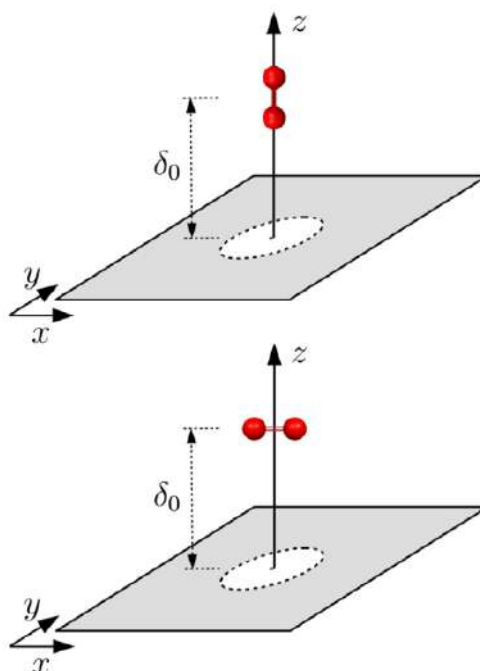


Figura 54 – Representação esquemática da abordagem computacional utilizada para obtenção das curvas de energia de adsorção para interação de O_2 em malhas de PG, com e sem defeitos. Inicialmente, as moléculas nas posições vertical (a) e horizontal (b) foram dispostas com $\delta_0 = 7 \text{ \AA}$.

potenciais dos sistemas isolados (PG e O_2), como apresentado na equação

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{PG}+O_2} - (E_{\text{PG}} + E_{O_2}). \quad (3.74)$$

Para uma descrição mais detalhada do mecanismo de adsorção do PG/ O_2 , o caso de energia de adsorção mais elevada é investigado mais detalhadamente através de suas propriedades eletrônicas, para identificar o complexo com essa propriedade, foram utilizadas as curvas de energia de adsorção ajustadas a partir da equação de Lennard-Jones Aperfeiçoada (ILJ, do inglês *Improved Lennard-Jones*) (2).

3.5.1.2 Interfaces de Janus-MoSSe/AlN

Diversas aplicações envolvendo estruturas de TMDs, que já foram objeto de estudo deste trabalho na investigação das propriedades mecânicas de folhas de MoX_2 , onde X varia entre as espécies químicas S, Se e Te. Para a presente investigação, cálculos utilizando DFT são realizados sistematicamente para estudar a estabilização energética de heteroestruturas formadas pela interação via VdW de redes de Janus-MoSSe e Nitreto de Alumínio (MoSSe/AlN). O protocolo computacional aqui adotado baseou-se na realização de cálculos de primeiros princípios em pontos específicos onde a distância entre a estrutura de Janus-MoSSe e a folha de AlN, visando obter a distância de equilíbrio da heteroestrutura formada. Após obtida essa distância de equilíbrio, para

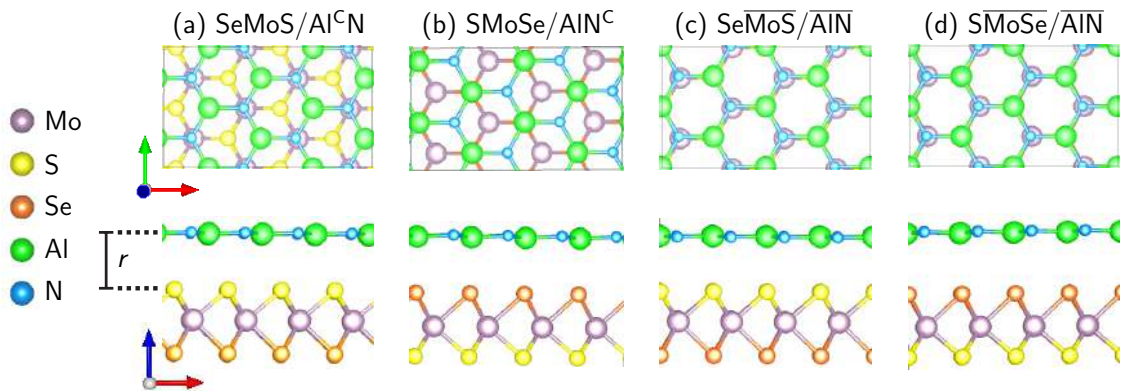


Figura 55 – Quatro sistemas aqui considerados: (a) $\text{SeMoS}/\text{AlN}^{\text{C}}$ (interface S-AlN), (b) $\text{SMoSe}/\text{AlN}^{\text{C}}$ (interface Se-AlN), (c) $\text{SeMoS}/\overline{\text{AlN}}$ (interface S-AlN), e (d) $\text{SMoSe}/\overline{\text{AlN}}$ (interface Se-AlN), onde N^{C} (Al^{C}) e $\overline{\text{AlN}}$ representam uma configuração onde os átomos de nitrogênio ou alumínio são centrados nos hexágonos dos TMDs e a configuração onde N ou Al são dispostos verticalmente alinhados com os átomos de molibdênio, respectivamente.

essas estruturas foram calculadas a estrutura de banda, finalizando com simulações de dinâmica molecular para confirmar a estabilidade das heterojunções MoSSe/AlN formadas com interação de Van der Waals. Na figura 55, foram considerados quatro conjuntos distintos como composição dessas heteroestruturas.

O protocolo computacional aqui empregado na investigação energética das interfaces de Janus- MoSSe/AlN utilizou de DFT, implementado no pacote SIESTA (546). Para isso, uma base numérica DZP definida para expandir as funções de onda do sistema de muitos átomos foi utilizada (547, 548, 549). No âmbito das energias de troca e correlação, a aproximação LDA foi utilizada de acordo com Ceperley-Alder (LDA/CA) e Perdew-Wiang (LDA/PW92) (550), além da aproximação GGA, como proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA/PBE) e Perdew-Wiang (GGA/PW) (551). Os pseudopotenciais relativistas foram parametrizados dentro do formalismo Troullier-Martins (552, 553). A partir disso, as propriedades magnéticas e eletrônicas podem ser descritas para sistemas de muitos elétrons (caso dos metais de transição). O *cutoff* da malha foi fixado em 400 Ry. As super-células de MoSSe/AlN foram otimizadas com critério de força de $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$, enquanto que para o cálculo de bandas malha MPK de $9 \times 9 \times 3$ foi utilizada (542).

A figura 56 apresenta o protocolo computacional aqui empregado, onde a estabilidade energética das heteroestruturas de MoSSe/AlN interagindo via Van der Waals foi descrita em quatro etapas, sendo inicialmente dispostas as folhas de MoSSe e AlN a uma distância $r = 5.0 \text{ \AA}$, em duas formas diferentes, que são SeMoS/AlN (Fig. 56(a)) e SMoSe/AlN (Fig. 56(b)), onde os átomos de enxofre (S) e selênio (Se) interagem com a folha de AlN , respectivamente. Posteriormente, as simulações foram

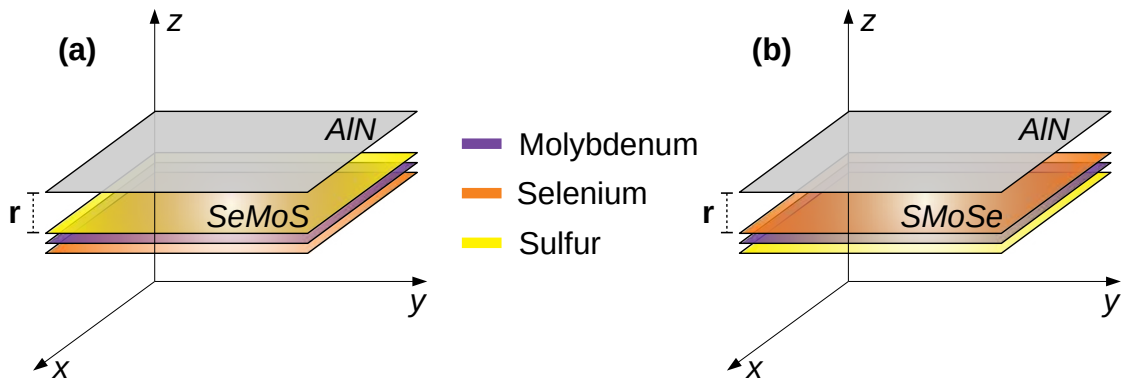


Figura 56 – Representação dos sistemas estudados, sendo SeMoS/AIN (a) e SmoSe/AIN. Na figura, r representa a distância entre as folhas AIN e o TMD.

realizadas transladando a folha de AIN em direção ao TMD com um passo de $\Delta r = 0.1 \text{ \AA}$, a fim de obter uma curva de energia de interação $E_I(r)$ em função da distância r entre as monocamadas. Essa energia de interação foi calculada pela expressão

$$E_I(r) = E_{\text{AIN}}^{\text{MoSSe}}(r) - E_{\text{AIN}} - E_{\text{MoSSe}}, \quad (3.75)$$

sendo $E_{\text{AIN}}^{\text{MoSSe}}(r)$ a energia do complexo com as monocamadas dispostas a uma distância r enquanto que E_{AIN} e E_{MoSSe} são as energias potenciais dos sistemas MoSSe e AIN isolados, respectivamente. Em seguimento, a partir das curvas de energia de interação, as distâncias de equilíbrio, que consiste na energia de interação mais baixa, para cada complexo estudado. Com essa importante informação, foram calculadas a estrutura de bandas dos complexos na posição de equilíbrio. Por fim, foram realizadas simulações de dinâmica molecular *ab initio*, para verificar a estabilidade dos complexos obtidos. Essas simulações foram realizadas utilizando um *ensemble* isobárico-isotérmico, NPT, com temperatura constante de 300K e passo de tempo de 3 fs, até totalizar 1.5 ps.

3.5.2 Mobilidade Eletrônica de Cristais de Birodaninas

Os cristais de birodaninas foram sintetizados e apresentam diversos aspectos importante no sentido de aceitação de elétrons, o que as tornam potenciais moléculas na confecção de dispositivos optoeletrônicos. Dessa forma, a compreensão do transporte de carga nesse tipo de sistema se mostra de grande relevância para essa possível aplicação. As moléculas aqui investigadas são apresentadas na figura 57. Para isso, é importante ressaltar que no regime de equilíbrio térmico, a mobilidade de elétrons em semicondutores é dada pela relação de Einstein (554), a partir da expressão

$$\frac{D}{\mu_e} = \frac{k_B T}{q}, \quad (3.76)$$

com D sendo a difusão, μ_e a mobilidade dos elétrons k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e q a carga elementar. Por outro lado, a difusão pode ser escrita

como $D = K_{et}r^2/2n$, onde K_{et} é a taxa de transferência de elétrons para doadores (D) e aceitadores (A), enquanto que r é a distância entre dois sítios e n a dimensão do sistema. A partir disso, a equação da difusão apresentada acima pode ser reescrita como

$$\mu_e = K_{et} \frac{qr^2}{2k_B T}. \quad (3.77)$$

Importante mencionar que no protocolo computacional aqui empregado, $T = 298$ K e $n = 1$, para todas as simulações.

Na intenção de calcular a mobilidade dos elétrons, as taxas de transferências se mostram fundamentais. Na literatura, a equação semi-clássica de Marcus (555) tem sido o método mais utilizado para isso, de forma que o cálculo de K_{et} é dado por

$$K_{et}^{\text{Marcus}} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right). \quad (3.78)$$

Aqui, ΔG^0 é a diferença de energia livre de dois sítios do sistema, λ é a energia de reorganização (soma das energias de reorganização externas (λ_{ex}) e internas (λ_{in})) e H_{AD} é o termo de acoplamento eletrônico entre os níveis de LUMO. É importante ressaltar que a Teoria de Marcus subestima os valores dessas taxas (556). Devido a isso, correções quânticas dos modos vibracionais ativos na reorganização molecular foram inseridas e acabam por descrever de uma forma mais realista a obtenção das taxas de transferência (557, 556). Essa equação recebe o nome de Marcus-Levich-Jortner e é dada pela expressão

$$K_{et}^{\text{MLJ}} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda_{ex} k_B T}} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^\nu}{\nu!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_{ex} + \nu \hbar \omega_{eff})^2}{4\lambda_{ex} k_B T}\right),$$

com ν o número quântico do modo normal i , $S = \lambda_{in}/\hbar\omega_{eff}$ e ω_{eff} a frequência efetiva.

A partir do que já foi exposto, o protocolo computacional aqui empregado visou otimizar as estruturas geométricas para analisar as análises vibracionais e propriedades eletrônicas dos sistemas moleculares apresentados na figura 57. Assim, as estruturas foram otimizadas com o software Gaussian 09 (558) com funcional DFT/CAM-B3LYP (559) juntamente com conjunto de base 6-31+g(d) (560).

Diferentes dímeros possíveis foram selecionados para as moléculas apresentadas na figura 57 e utilizadas nas simulações deste trabalho (1), onde as estruturas de raios-X foram fundamentais para simular os caminhos possíveis para ocorrência do *hopping*. Somente as direções cujo acoplamento eletrônico é maior que 1 meV foram consideradas. Essas direções são apresentadas na figura 58, enquanto que a tabela 7. apresentar o *hopping* em todas as direções consideradas.

A partir dessas simulações, o fator de Huang-Rhys (561, 562, 563), frequências efetivas e energias de reorganização a partir da análise vibracional, para resolver as

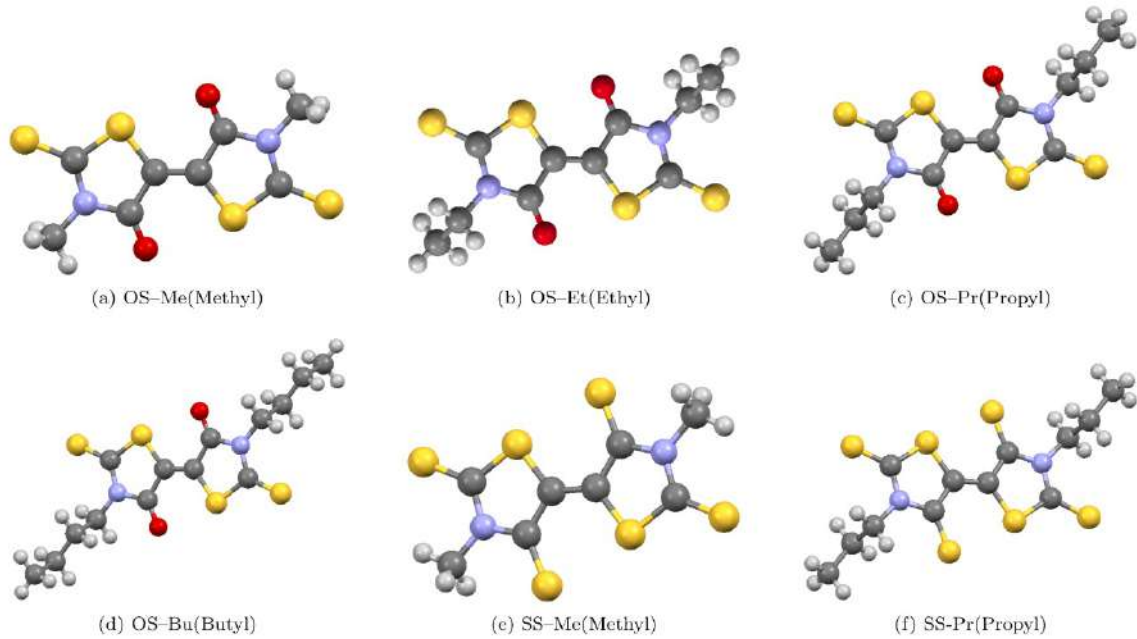


Figura 57 – Moléculas derivadas da birodanina aqui consideradas: (a) OS–Methyl, (b) OS–Ethyl, (c) OS–Propyl, (d) OS–Butyl, (e) SS–Methyl, e (f) SS–Propyl.

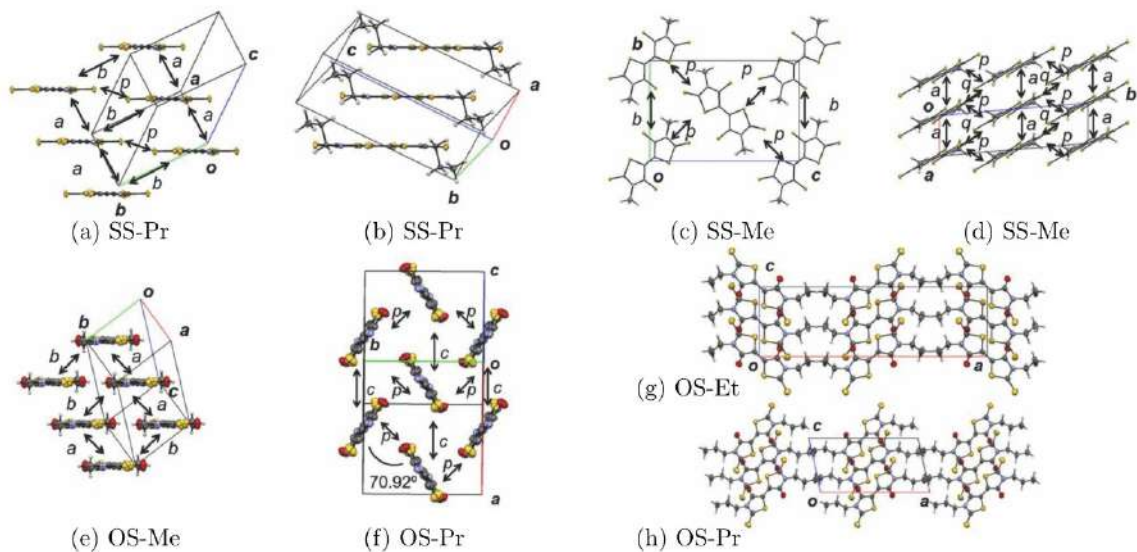


Figura 58 – Possíveis direções de *hopping* dos cristais aqui investigados. Algumas células são destacadas em orientações distintas. Aqui são (a-b) SS–Propyl, (c-d) SS–Methyl, (e) OS–Methyl, (f) OS–Propyl, (g) OS–Ethyl, e (h) OS–Propyl. Essa figura foi adaptada da referência (1).

equações das taxas de transferência e mobilidade, foram obtidos a partir de implementações com linguagem de programação Python. A frequência efetiva é obtida contabilizando a contribuição de todas as frequências de cada um dos modos normais que estão associados ao fator de Huang-Rhys, de acordo com a expressão

$$\omega_{eff} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i \omega_i}{\sum_{i=1}^N S_i}, \tag{3.79}$$

Direção	OS-Me	OS-Et	OS-Pr	OS-Bu	SS-Me	SS-Pr
a	26.03	—	—	—	103.27	4.51
b	9.01	—	—	—	1.22	40.14
c	—	77.57	0.14	67.77	—	—
p	—	34.55	19.37	17.99	79.82	20.14
q	—	—	—	—	31.11	—

Tabela 7 – Acoplamento eletrônico em meV para as diferentes direções dos sistemas aqui estudados. Essas direções são ilustradas na figura 58.

sendo S_i o fator de Huang-Rhys que pode ser encontrado pela análise vibracional de todos os modos normais i , dada pela equação

$$S_i = \frac{\Delta Q_i^2 \mu_i \omega_i}{2\hbar}. \quad (3.80)$$

Aqui, ΔQ é a projeção juntamente com cada modo normal do deslocamento geométrico associado à mudança no estado carregado, ou seja, do estado neutro para o negativamente carregado. Ainda, μ_i é a massa reduzida associada a essa frequência ω_i do modo vibracional i .

Já a energia de reorganização é, como já mencionado, a soma das energias de reorganização interna e externa. A interna reflete da mudança na geometria do sistema entre os estados neutro e carregado. Sendo λ_{in} calculada de duas formas, a primeira consiste do método de quatro pontos (564), enquanto que a segunda forma é somando-se as contribuições de cada modo de frequências associadas as mudanças na geometria. Ambos os métodos são similares. Para o método dos quatro pontos, a energia das otimizações geométricas a partir dos estados neutro (E_0^0) e carregado (E_-^-), além dos cálculos de energia do sistema carregado com geometria de estado neutro (E_-^0) e de sistema neutro com geometria de estado carregado (E_0^-), totalizando os quatro pontos, sendo expressa como

$$\lambda_{in}^{4p} = E_0^- - E_0^0 + E_-^0 - E_-^-. \quad (3.81)$$

A energia de reorganização também pode ser calculadas contabilizando as contribuições dos modos vibracionais a partir dos fatores Huang-Rhys para a conformação das moléculas a partir da equação

$$\lambda_{in}^{vib} = \sum_{i=1}^N S_i \hbar \omega_i. \quad (3.82)$$

No caso de λ_{ex} , foi utilizado o valor de 4 meV como uma média para vários materiais similares de semicondutores orgânicos presentes na literatura (565).

Para o cálculo do acoplamento eletrônico, o software Pacote Integral de Transferência de Carga (CATNIP, do inglês *ChArge TraNsfer Integral Package*) (566). Este

software aplica o método de integral de transferência (567, 568), calculando esse valores entre níveis orbitais a partir de duas moléculas. Para o caso de elétrons, a integração LUMO-LUMO é considerada. No caso em que a diferença entre LUMO e LUMO + 1 seja pequena, LUMO + 1 deve ser também considerado nos acoplamentos dos elétrons.

4 Resultados e Discussões

A partir das metodologias propostas ao longo Capítulo 3, foram realizadas diversas simulações que buscam investigar uma ampla gama de propriedades físicas de interesse para nanotecnologia e proposição de novos dispositivos nas também variadas frentes de investigação em Ciência de Materiais, Química, Física e Computação. Aqui, o transporte de carga para diferentes materiais com distintos efeitos internos e externos aos sistemas destacados, esses materiais vão desde nanofitas de grafeno até cristais moleculares. Também, as propriedades mecânicas e térmicas de sistemas nanoestruturados como alótropos de carbono bidimensionais, dicalcogenetos de metais de transição, nano-onions, nanotubos, monocamadas e outros. A estabilização de sistemas com objetivo de compreender a formação de novas estruturas em condições específicas serão discutidas nesse capítulo. Aplicação de simulações computacionais para repropósito de fármacos, novas possibilidades em sensores de gases e outras aplicações diversificadas. Os resultados dessas investigações são conclusivos e estão anexados no formato de artigo nos Apêndices deste trabalho.

4.1 Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos

A estabilidade e dinâmica de pólarons em diferentes sistemas e condições externas foram aqui estudadas a partir de um modelo semi-clássico chamado de Holstein-Peierls, uma vez que leva em consideração os graus de liberdade intra e intermoleculares. O modelo é dito semi-clássico visto que o movimento das moléculas do sistema é descrito por Mecânica Newtoniana, enquanto que o *hopping* dos elétrons na rede é dado pela mecânica quântica. Maiores detalhes são apresentados na seção 3.1.

4.1.1 Estado Estacionário

Para compreender a natureza estática de pólarons em redes quadradas de pentaceno, a influência dos acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, anisotropia e desordem, são estudadas de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.1.4.1. Os resultados deste estudo são apresentados no apêndice A.1 (artigo intitulado *Stationary Polaron Properties in Organic Crystalline Semiconductors* (472)). Para compreender o efeito dos acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, além da anisotropia eletrônica do sistema, o IPR foi calculado para $\alpha_{1,2}$ variando dentro do intervalo [0.1 – 2.5] eV/Å, sobre três condições diferentes, onde a integral de transferência eletrônica foi considerada isotrópica, com $J_0^x = J_0^y = 50$ meV, e anisotrópica

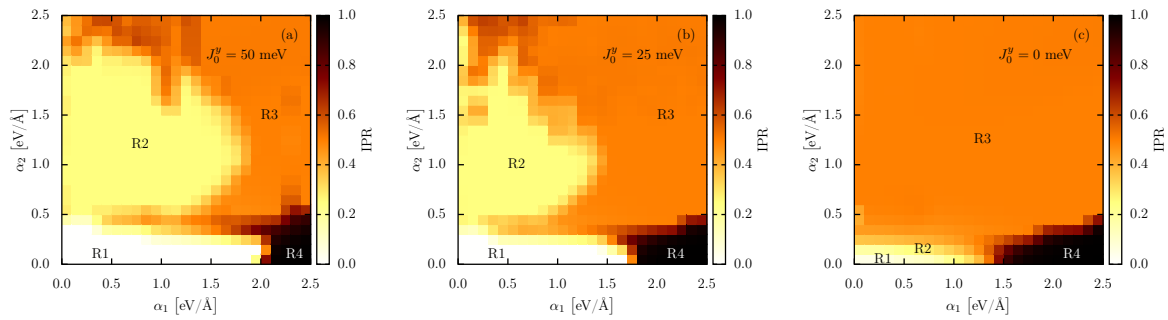


Figura 59 – Diagrama de fase para formação de pólarons em cristais de pentaceno. As regiões R1, R2, R3 e R4 correspondem, dentro do conjunto de parâmetros utilizado nas simulações para geometria do estado estacionário, soluções de elétrons-livres, pólarons metaestáveis, estendidos (Fröhlich) e pequenos (Holstein) pólarons, respectivamente. O painel (a) corresponde a situação isotrópica em relação a integral de transferência, ou seja, $J_0^x = J_0^y = 50$ meV, enquanto que os painéis (b) e (c) são as situações da malha moderadamente ($J_0^y = J_0^x/2 = 25$ meV) e altamente anisotrópicas ($J_0^y = 0$ meV), respectivamente.

em duas diferentes intensidade, mantendo $J_0^x = 50$ meV e variando J_0^y em 25 e 0 meV. Nessa situação específica, a desordem do sistema não foi considerada.

A figura 59 apresenta o IPR em função de $\alpha_{1,2}$. Aqui, quatro diferentes regiões são apresentadas, onde podem ser separadas em quatro tipos diferentes de localização da carga no sistema. A região R1 (coloração branca) acontece para valores relativamente baixos de ambos os acoplamentos, sendo principalmente influenciado pelo termo intermolecular. Nessa região, a força de interação entre o excesso de carga e as deformações da rede do sistema são muito fracas para aprisionamento da carga, tornando a probabilidade de se encontrar o elétron em uma região específica muito pequena, ou seja, espalhada por toda malha molecular ($IPR < 0.2$). No outro extremo, quando $IPR > 0.8$, a contribuição também pequena do acoplamento intermolecular enquanto que um forte acoplamento local da carga a deformação da molécula causa um aprisionamento do excesso de carga naquele sítio, em específico. Essa situação é conhecida como pólaron pequeno (ou pólaron de Holstein (373, 374)). Em ambas as situações, não há transporte de carga estável no âmbito de semicondutores. No que tange aos valores intermediários do IPR, dois tipos de soluções são verificadas. A região R2, onde existe uma concentração de carga igualmente distribuídas em quatro sítios vizinhos, essa solução é conhecida como pólaron metaestável. Por fim, a região R3, consiste na solução do tipo pólaron estendido (também conhecido como pólaron Fröhlich (569)). As regiões R1 e R4 não são dinamicamente estáveis. Pólarons metaestáveis também não são dinamicamente estáveis, sendo sua dinâmica discutida em mais detalhes posteriormente. A solução de pólaron do tipo Fröhlich é a que se mostra mais estável dinamicamente, e portanto é o alvo de investigação dentro de cristais

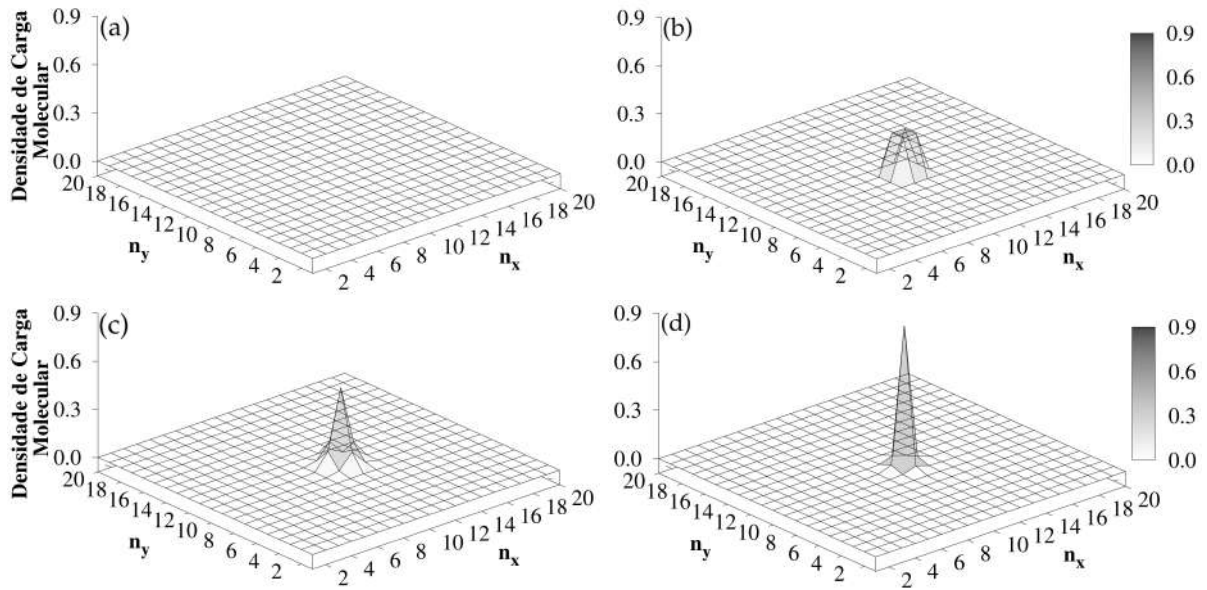


Figura 60 – Densidade de carga molecular (e) com conjunto de parâmetros dentro das regiões R1 (a), R2 (b), R3 (c) e R4 (d) de parâmetros de acoplamento elétron-fônon apresentados na figura 59. O sistema aqui considerado é isotrópico.

moleculares semicondutores.

Note também que o aumento da anisotropia do sistema ocasiona na diminuição das regiões de soluções de pólaron menos estáveis. Isso ocorre devido o aumento da contribuição de dois graus de liberdade na rede permitirem maiores reorganização da probabilidade de se encontrar a carga no cristal. Assim, no sistema altamente anisotrópico a solução de poláron estendido se mostra mais comum dentro do conjunto de parâmetros estudados, que mostra também que a estabilidade de pólarons em sistemas de menor dimensionalidade é maior.

A figura 60 apresenta como se comportam as distribuições de carga molecular para as diferentes regiões discutidas na figura 59. A região R1, onde o elétron se comporta de forma livre na estrutura não apresenta densidade de probabilidade de ser encontrando pontualmente no sistema, estando distribuída ao longo de todos os sítios da rede. A região R2, como mencionada anteriormente, consiste da distribuição igual do excesso de carga em quatro moléculas da rede, cada uma com $0.25e$, aproximadamente. A região R3 apresenta as soluções de pólaron Fröhlich, que são as únicas dinamicamente estáveis do sistema, onde o pólaron se distribui (no caso isotrópico) principalmente em uma molécula central ($\approx 0.75e$), e o restante distribuído diretamente moléculas vizinhas. Por fim, e também não estável solução, é o pólaron de Holstein. Onde a carga molecular se concentra em uma única molécula do sistema, essencialmente.

Em comparação, a influência do acoplamento elétron-fônon na estabilidade de

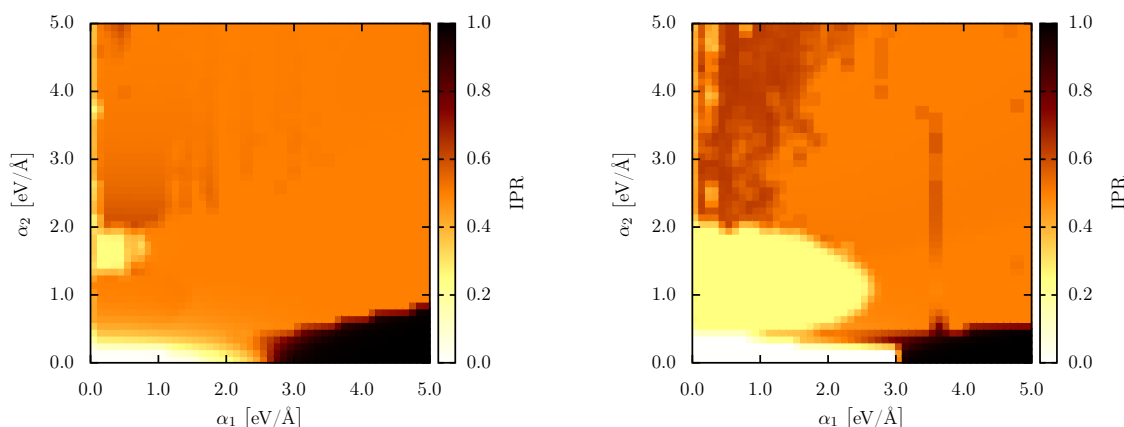


Figura 61 – Diagrama de fase do IPR em função de $\alpha_{1,2}$ para soluções estacionárias de cristais de pentatienoaceno (a) e C_{60} (b).

pólarons em cristais compostos por moléculas Pentatienoaceno e C_{60} . A metodologia empregadas e seus respectivos parâmetros são apresentados nas seções 3.1.5 e 3.1.6, respectivamente. Enquanto os resultados são descritos detalhadamente nos apêndices A.3 (artigo intitulado *Polaron Properties in Pentathienoacene Crystals*) e A.4 (artigo intitulado *Stationary and Dynamical Properties of Polarons in Anisotropic C_{60} -Crystals*), respectivamente. A figura 61 apresenta também as quatro regiões (tipos de soluções) de pólarons que vão desde a não-formação (elétrons-livres) até pólarons de Holstein. No painel (a), o cristal formado por moléculas de pentatienoaceno é representado. Esse sistema é conhecido pelo seu alto grau de anisotropia não-local da integral de transferência. Assim, seu perfil mais estável (presença de polaron estendido para maior número de combinações de α_1 e α_2) é verificado, já o painel (b) apresenta o perfil para um sistema isotrópico de moléculas de C_{60} , onde os efeitos de anisotropia dependem dos polígonos adjacentes das moléculas vizinhas e serão abordados posteriormente no texto.

Ainda sobre o aspecto estacionário de pólarons em cristais, ao que tange a sua própria definição, a polarização do sistema induzido por algum processo que arranque ou insira elétrons na malha molecular originalmente neutro, essa polarização causa também uma distorção nesse sistema, essa deformação da rede é ligada diretamente (via acoplamento elétron-fônon) ao excesso de carga, esse conjunto é dinamicamente estável, uma vez que alterações na densidade de carga (devido um campo elétrico externo ou algum outro fenômeno) acarreta também na movimentação dos fônons da rede, por outro lado, se as distorções são alteradas (um fenômeno que pode ser responsável por isso é a temperatura) também configura no movimento da carga no sistema. A partir disso, é importante compreender como ocorre a distribuição de carga e distorções de rede em sistemas. A figura 62 apresenta o resultado da otimização do

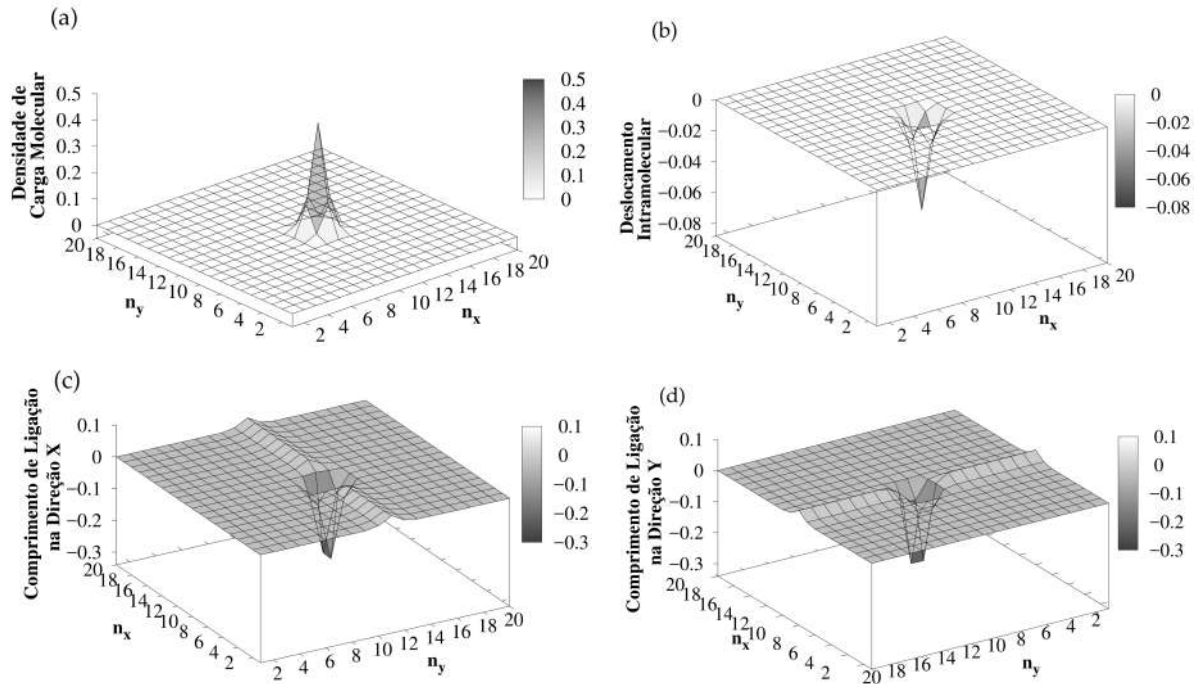


Figura 62 – Densidade de carga molecular (a) e distorções de rede intra (b) e intermoleculares nas direções x (c) e y (d), respectivamente. Aqui o sistema simulado é isotrópico com conjunto de parâmetros típicos de cristais de pentaceno (Tab. 3).

sistema na presença de um pólaron positivo (um elétron retirado) e a otimização da geometria relacionada a essa polarização. Na presente figura, o painel (a) apresenta a solução típica de pólaron Fröhlich, onde a carga se concentra principalmente em uma unidade molecular central e cercada de uma distribuição do restante de carga nas moléculas vizinhas. Por outro lado, no local da polarização de carga é possível verificar uma deformação negativa da rede proporcional a quantidade de carga presente em cada sítio, sendo que cada molécula se comprime na presença de carga. Por fim, devido a isotropia do sistema apresentado na figura em questão, os deslocamentos intermoleculares são similares. Aqui cada deslocamento $v_{i,j}^{x,y} - v_{i',j'}^{x,y}$ entre duas moléculas vizinhas (i,j) e (i',j') é negativo quando os sítios se aproximam e positivo quando se distanciam, em relação a posição de equilíbrio original, do sistema neutro. De fato, note que próximo ao centro de carga molecular, as moléculas se aproximam devido a polarização. A medida que se observa as moléculas mais distantes do centro de carga, existe um distanciamento dos sítios, visto que a aproximação das moléculas centrais é responsável por este distanciamento. Note que os sistemas possuem condições de contorno periódicas, além de satisfazer a equação 3.38.

Em comparação com a situação apresentada para cristais de pentaceno, a otimização da geometria C_{60} com a falta de um elétron do sistema, em uma malha com características anisotrópicas é apresentada na figura 63. Nessa situação, a densidade de carga se distribui de forma aproximadamente equivalente em dois sítios centrais

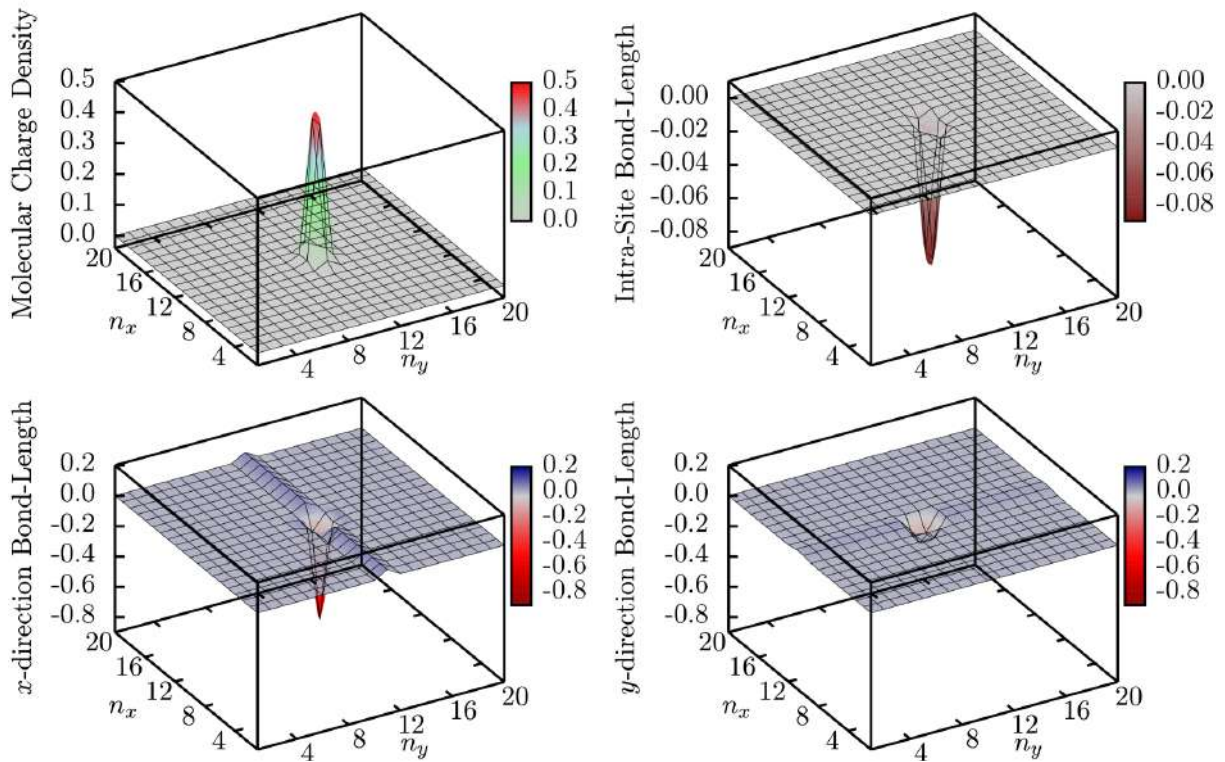


Figura 63 – Densidade de carga molecular (a) e distorções de rede intra (b) e inter-moleculares nas direções x (c) e y (d), respectivamente para um cristal de C_{60} com anisotropia, de acordo com os parâmetros apresentados para este sistema (Sec. 3.1.6).

em uma mesma linha. As moléculas vizinhas a estas duas possuem densidade de probabilidade de se encontrar o elétron, mas em uma quantidade muito menor que as duas moléculas centrais. Portanto, a deformação de rede se torna diferente do caso isotrópico, visto que dois sítios em uma mesma linha se comprimem igualmente, enquanto que o deslocamento na direção x (nesse caso) é consideravelmente maior que o mesmo deslocamento do caso isotrópico. Por outro lado, a deformação na direção y se mostra muito menor, devido a falta de presença de carga nessa direção. Esse aspecto vai se mostrar fundamental na compreensão do transporte de carga nesses sistemas.

Uma vez mostradas as geometrias otimizadas e a distribuição de densidade de probabilidade eletrônica para cristais de pentaceno (isotrópicos) e de C_{60} com anisotropia moderada, os cristais de pentatienoaceno são altamente anisotrópicos, conforme apresentado na seção 3.1.5, onde J_0^x é mais de 86 vezes maior que J_0^y . Partindo desse fato, a figura 64(a) apresenta a distribuição de carga molecular (curva em preto) e a respectiva deformação intramolecular correspondente a essa polarização (curva em vermelho). Como $J_0^y \ll J_0^x$ a distribuição de carga na direção y , bem com as deformações associadas, podem ser negligenciadas. Aqui, diferente de outros sistemas bidimensionais, a carga se acumula principalmente em um sítio central ($\approx 0.5e$) e seus vizinhos imediatos ($\approx 0.2e$, em cada sítio), com o restante consideravelmente menor

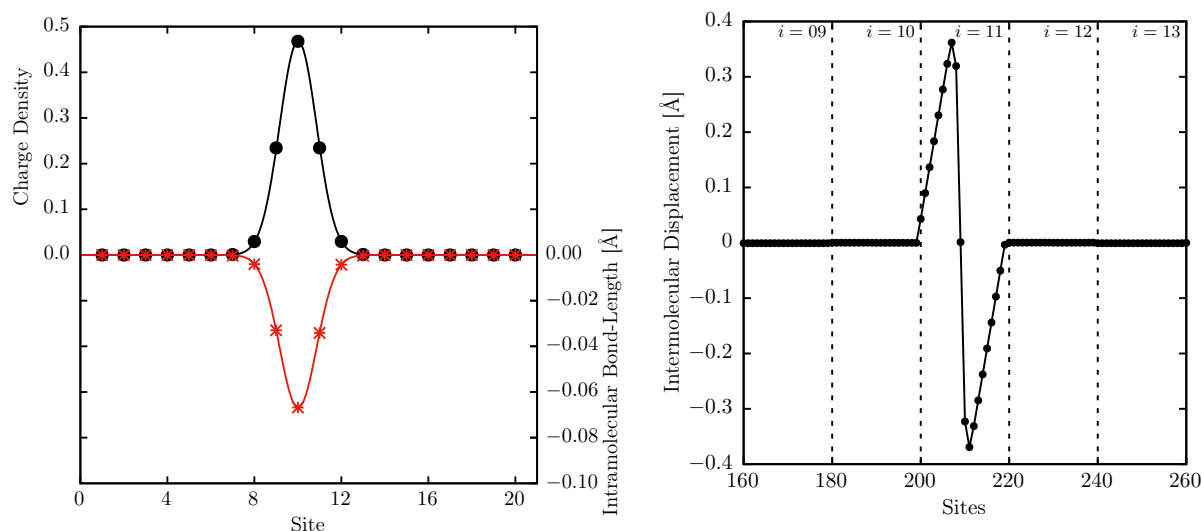


Figura 64 – Distribuição de densidade de probabilidade eletrônica e otimização da geometria para cristais de pentatienoaceno. O painel (a) apresenta a densidade de carga molecular (linha preta) e o deformação intra-sítio (linha vermelha), enquanto que o painel (b) apresenta os deslocamentos moleculares em cinco linhas centrais do cristal de PTA.

estando distribuída nos segundos vizinhos da molécula central em relação ao acúmulo de carga. Por outro lado, no que tange aos deslocamentos na direção x (Fig. 64(b)), o comportamento ocorre como esperado, um deslocamento positivo (para direita) das moléculas dispostas a esquerda do centro de carga molecular, e um deslocamento negativo (para esquerda) dos sítios dispostos a direita do centro de carga molecular. Não há nenhuma deformação considerável na direção y , devido o termo de *hopping* ser pouco mais de 1% na direção y quando comparada com a direção aqui considerada para x . O pólaron aqui relatado é típico do modelo de Holstein-Peierls, que possui contribuições tanto intra quanto intermoleculares.

Até aqui, todas as situações consideradas remetem a modelos de rede quadrada, com interação entre os primeiros vizinhos nas direções horizontal e vertical. De acordo com a metodologia apresentada na seção 3.1.4.2, o apêndice A.2 (artigo intitulado *Polaron Properties in 2D Organic Molecular Crystals: Directional Dependence of Non-local Electron-phonon Coupling*) apresenta o comportamento de pólarons em cristais com parâmetros representativos de moléculas de pentaceno, mas com a interação entre os primeiros vizinhos nas diagonais sendo também consideradas. Para melhor descrição dos valores representativos para os termos não-locais de interação elétron-fônon e integral de transferência, foram realizadas simulações variando os termos diagonais de 0 até 100% dos valores utilizados para as direções horizontal e vertical, onde são calculadas as energias de reorganização (Sec. 3.1.4.1) e de formação do pólaron (Eq. 3.32, modificada para $E_p = 2 \left(J_0^x + J_0^y + J_0^{dr} + J_0^{dl} \right) - E_p^\pm$, para contemplar os termos

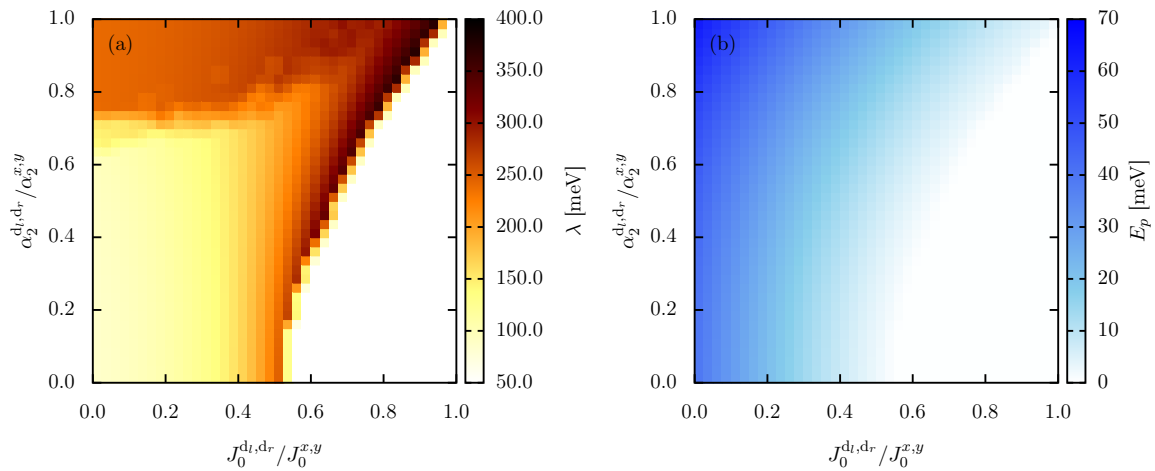


Figura 65 – Diagrama de fase da energia de reorganização λ (a) e energia de formação do pólaron E_p (b), em função dos acoplamentos elétron-fônon intermoleculares e integrais de transferência eletrônica nas direções diagonais em relação as horizontal e vertical.

diagonais).

Na figura 65(a), o valor de λ em função de $\alpha_2^{\text{dr,dr}} \times J_0^{\text{dr,dr}}$. Pela própria definição do cálculo de $\lambda = \lambda_0/\text{IPR}$, quanto maior a energia de reorganização, menos localizado é o portador de carga no sistema, note ainda que $\lambda_0 = 59$ meV (109, 570), portanto todo o espaço investigado remete a formação de pólarons $\lambda_0 \geq 60$ meV. As regiões mais escuras ($\lambda > 200$ meV), onde o acoplamento elétron-fônon é mais forte causa uma interação maior entre os deslocamentos intermoleculares e o excesso de carga do sistema, que também remete a um aumento da energia de reorganização devido esses deslocamentos também serem maiores, assim a região em que λ varia entre 60 e 150 meV se mostram particularmente mais interessantes devido (109, 570). por outro lado, a energia de formação do pólaron é também analisada em função dos termos não-locais das direções diagonais (Fig. 65(b)) utilizando o mesmo procedimento do cálculo de λ . Aqui, nota-se que a região branca é correspondente aos dois painéis, portanto esse espaço de parâmetros não se mostra interessante do âmbito da estabilidade de pólarons devido $E_p = 0$. A partir disso, na região azul-claro, a interação entre os parâmetros intermoleculares corresponde a energias de formação polaron na faixa de 30-70 meV. Estes valores são típicos quando se trata de cristais semelhantes a oligoacenos (570, 109). Desta forma, qualquer conjunto de parâmetros dentro da região descreve polarons estáveis e deve ser considerado em combinação com os resultados de λ , uma vez que alguns destes parâmetros são indesejáveis porque podem render valores inconsistentes com a energia de reorganização, como discutido logo acima.

Uma vez discutidos o conjunto de parâmetros necessários para a formação de pólarons estáveis quando consideradas as interações com os oito primeiros vizinhos de cada sítios, juntamente com efeitos de anisotropia, a figura 66 apresenta a densidade

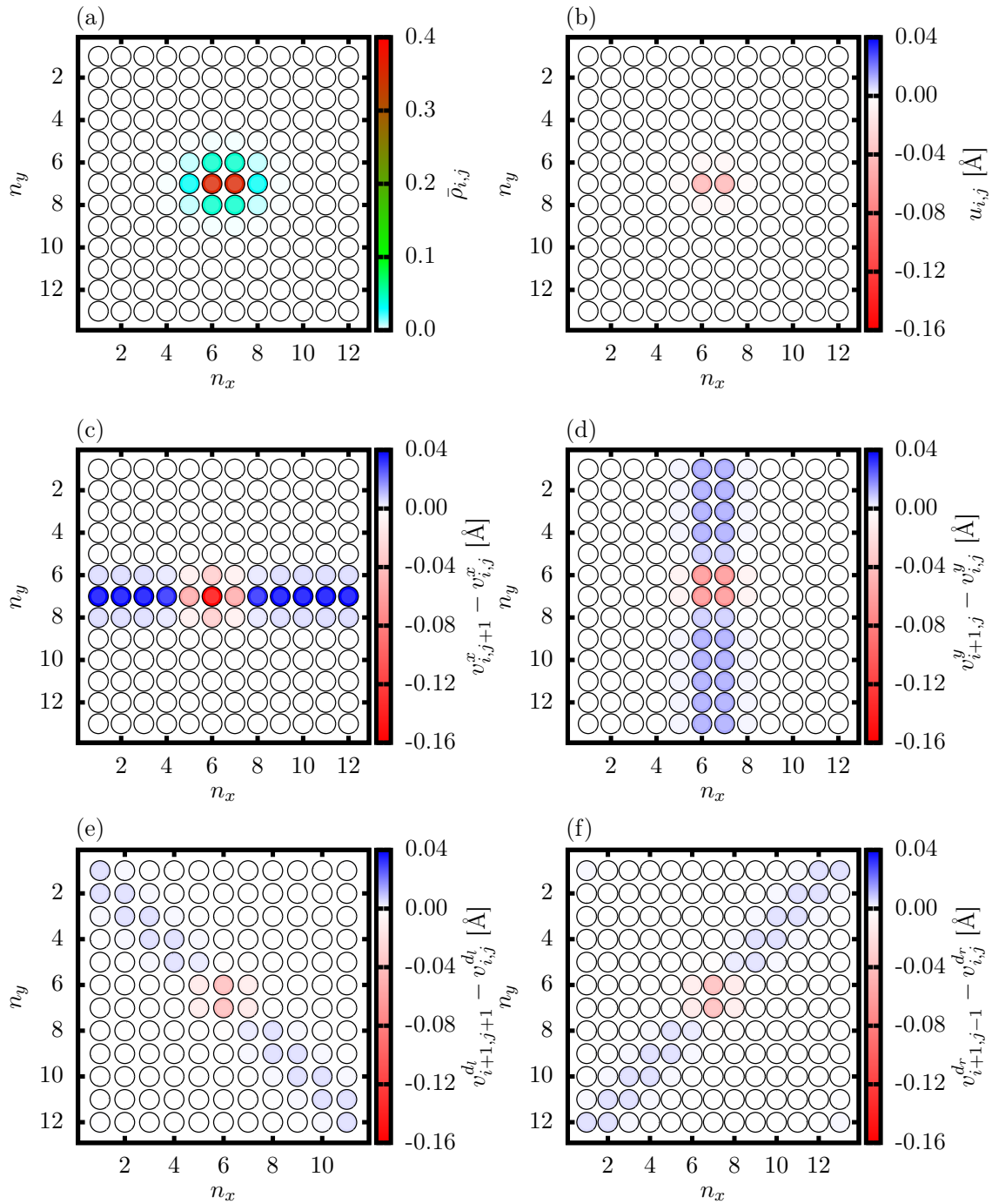


Figura 66 – Distribuição de carga molecular e configuração de rede para o caso estável de pólaron formado em cristais de pentaceno com interação entre os primeiros vizinhos diagonais. Os painéis (a) e (b) representam a densidade de carga molecular e a deformação intramolecular $u_{i,j}$, respectivamente. Os comprimentos de ligação intermoleculares são apresentados nos painéis (c-f), para as direções horizontal ($v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$), vertical ($v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$) e diagonais a esquerda ($v_{i+1,j+1}^{d_l} - v_{i,j}^{d_l}$) e a direita ($v_{i+1,j-1}^{d_r} - v_{i,j}^{d_r}$).

de carga molecular e os graus de liberdade intra e intermoleculares no que tange ao deslocamento das moléculas na malha molecular, para os parâmetros $J_0^x = 50$ meV, $J_0^y = 30$ meV, $J_0^{dl} = J_0^{dr} = 10$ meV, $\alpha_2^x = 0.5$ eV/Å, $\alpha_2^y = 0.3$ eV/Å, $\alpha_2^{dl} = \alpha_2^{dr} = 0.25$ eV/Å. Interessante mencionar que o perfil da densidade de carga molecular (Fig. 66(a)) é típico de cristais com anisotropia dos termos de Peierls, mas com uma leve presença de densidade de carga molecular nos sítios fora dos oito habituais mais centralizados. A deformação intra molecular ocorre como de costume, bem como as deformações nas direções x e y . No âmbito dos deslocamentos diagonais, tem-se uma intensidade menor, mas ocorrem de acordo com o esperado para pólarons estáveis, aproximando-se as moléculas próximas ao centro da polarização e uma leve distanciamento dos demais.

Por fim, no apêndice A.1 são apresentados em detalhes os resultados de efeitos de desordem nos termos intra e intermoleculares, onde a tendência principal das energias de reorganização e de formação do pólaron são discutidas e fundamentais para a discussão da formação e estabilidade de pólarons na presença de fatores externos.

4.1.2 Dinâmica

Após discutir a estabilidade do portador de carga no estado estacionário, é importante verificar as condições necessárias e a resposta da quase-partícula quando o sistema evolui no tempo e é exposto a um fator externo. Nos estudos de dinâmica aqui realizados, um campo elétrico externo a partir de um potencial vetor é considerado, alterando a integral de transferência eletrônica em uma direção específica, de acordo com a metodologia discutida na seção 3.1.2.2.

Na seção anterior, a estabilidade de pólarons em cristais de pentaceno (apêndices A.1 e A.2), pentatienoaceno (apêndice A.3) e C_{60} (apêndice A.4) foram discutidas. A anisotropia foi alvo de investigação em todos os cristais, e para que essa necessidade fique mais evidente, será inicialmente discutido o mecanismo de transporte dado pelo modelo de Holstein-Peierls aqui considerado, nos cristais de pentatienoaceno, devido o seu naturalmente alto grau de anisotropia. Porém, antes de discutir o mecanismo de transporte de pólarons Fröhlich nos cristais, cabe levantar aqui que entre as quatro soluções de pólaron já mencionadas, aquelas cuja a concentração de carga é muito baixa ou muito alta, que correspondem aos regimes de elétrons-livre e pólarons de Holstein, respectivamente, não são dinamicamente estáveis. O primeiro regime, não forma quase-partículas, comportando-se de maneira metálica e não sendo de interesse de aplicações optoeletrônicas que necessitam de materiais semicondutores. O caso dos pólarons de Holstein contam com integral de transferência relativamente baixas o que permite que a quase-partícula realize o *hopping* de um sítio para outro no sistema, além disso, a indução de um campo elétrico com intensidade alta o suficiente para vencer a

barreira de potencial em sistemas com pequenos pólarons acarretaria na dissociação da quase-partícula caso conseguisse vencer a barreira potencial. Portanto, restam os pólarons meta-estáveis e estendidos, sendo que este último será amplamente estudado ao longo deste trabalho, enquanto que não é trivial compreender o que acontece com pólarons metaestáveis ao serem submetidos a um campo elétrico externo.

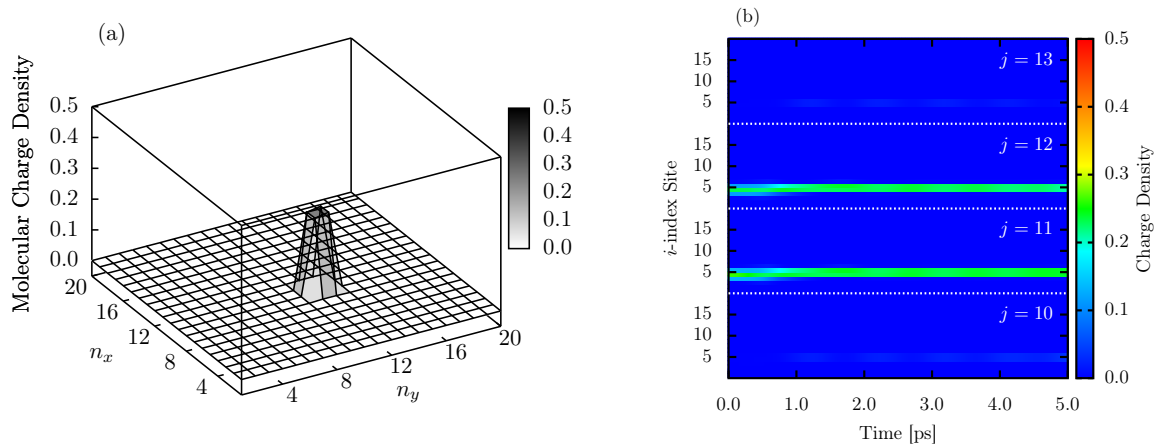


Figura 67 – Disposição do estado estacionário da densidade de carga molecular (a) e evolução temporal dessa configuração (b) de pólaron do tipo metaestável. Na apresentação do segundo painel, as duas linhas moleculares contendo a carga ($j = 11$ e $j = 12$) assim como duas linhas paralelas ($j = 13$ e $j = 10$) acima e abaixo da região onde o polaron está localizado são destacadas.

O apêndice A.3 apresenta a dinâmica de uma solução de pólaron do tipo metaestável (Fig. 62(c)) sob ação de um campo elétrico relativamente alto para estes sistemas. Na figura 67(b), a dinâmica por 5 ps de uma solução de pólaron do tipo metaestável (Fig. 67(a)) com campo elétrico externo de intensidade de $3.2 \text{ mV}/\text{\AA}$, sendo aplicado na direção x , ou seja, ao longo dos índices i . Na presente figura, mesmo para o campo elétrico alto aqui aplicado, o movimento da densidade de carga não ocorre, portanto, não existe dinâmica para solução de pólaron do tipo metaestável. É importante ressaltar que da própria definição de pólaron discutida na seção anterior, ao aplicar um campo elétrico externo ao sistema, a parte eletrônica é induzida ao movimento, enquanto que os fônons da rede são, devido a interação elétron-fônon, induzidas em consequência. Por outro lado, a solução de pólaron do tipo metaestável acarreta em uma distorção de rede que envolve as moléculas de duas linhas moleculares em cada uma das direções x e y , portanto para que haja dinâmica desse portador de carga, todas essas distorções necessitam se mover no material, contudo essa grande distorção significa uma também grande massa efetiva do portador, por este motivo a dificuldade de transporte. Mesmo em caso de um campo elétrico artificialmente alto, a energia acumulada devido a esse fator externo dissociaria instantaneamente o pólaron assim que a barreira de potencial fosse rompida. Dessa forma, as soluções de

elétrons livres (não formação de pólaron) e pólarons metaestáveis e do tipo Holstein, não constituem soluções interessantes do ponto de vista de semicondutores, pois não há transporte de carga nestas situações.

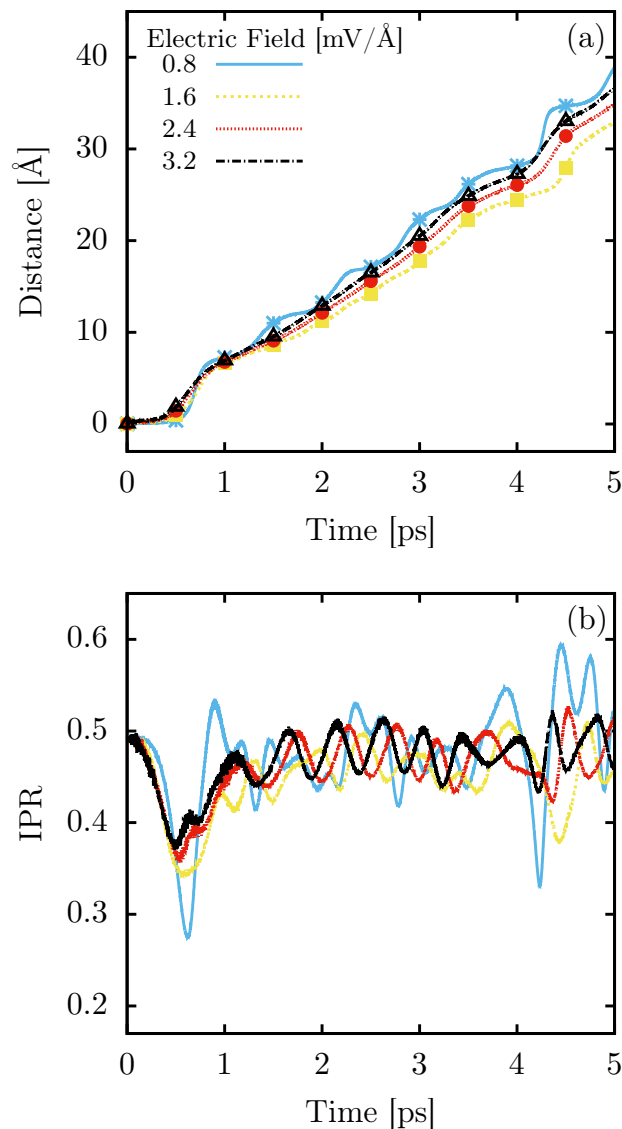


Figura 68 – Dinâmica de pólarons Fröhlich em cristais de pentatienoaceno, para diferentes regimes de campo elétrico. O painel (a) apresenta a evolução do centro de carga molecular, enquanto o painel (b) apresenta o IPR, ambos em função do tempo.

A partir da discussão apresentada logo acima, pólarons Fröhlich (estendidos) são os únicos que não possuem, até aqui, impedimentos para que seu transporte ocorra na presença de campo elétrico externo aplicado ao sistema. De fato, para o conjunto de parâmetros apresentado na seção 3.1.5, cujo estado estacionário se encontra na figura 64, a dinâmica de pólarons em cristais de pentatienoaceno é apresentada na figura 68 para diferentes intensidades de campo elétrico. No painel (a) da presente figura, as linhas azul, amarela, vermelha e preta representam a evolução temporal do

centro de carga molecular para 0.8, 1.6, 2.4 e 3.2 mV/Å. Em todos casos, o transporte começa aproximadamente 500 fs de simulação, que é o tempo necessário para retirar o pólaron de sua inércia, com exceção do regime de campo de 0.8 mV/Å, o alcance total do pólaron é proporcional a intensidade do campo, perfazendo um percurso de aproximadamente 30 Å. É interessante notar que o perfil da curva para campo de 0.8 mV/Å sofre mais oscilação que as demais. Por outro lado, é possível compreender o mecanismo de transporte envolvido nessas quase-partículas, e que podem ser descritos em três estágios, o primeiro com a densidade de carga contida principalmente em uma molécula, seguido da distribuição desse pólaron em duas moléculas vizinhas (aqui o IPR decai consideravelmente) e, por fim, estando novamente contida na nova unidade molecular. Isso explica a natureza oscilatória da trajetória do centro da densidade de carga molecular. Na figura 68(b), o IPR é apresentado dinamicamente. Na presente figura, é possível compreender aspectos importantes do mecanismo de transporte no modelo de Holstein-Peierls. Note que até o movimento se iniciar (aprox. 500 fs), o IPR segue decaindo, se expandindo de uma molécula para outra, até conseguir realizar o *hoppig*, quando o IPR retorna a posição próxima da original. Uma vez vencida inércia, a natureza oscilatória do IPR ocorre de forma mais suave. Outro aspecto interessante de notar é o que IPR decai consideravelmente para o campo elétrico de 0.8 mV/Å, mostrando a natureza deste pólaron deixou de ser estável, e por este motivo o alcance do centro da densidade de carga molecular foi maior que os outros regimes de maior intensidade. Isso ocorre devido nesse regime o pólaron permanecer por mais tempo acumulando energia devido ao campo elétrico e, assim, quando consegue romper a barreira de potencial perde sua estabilidade.

J_0^y [meV]	IPR
0	0.49744
10	0.49743
20	0.49734
30	0.49706
40	0.49634
50	0.49485
60	0.49215
65	0.49020
66	0.79653
70	0.79630
80	0.79040
90	0.77716
100	0.75799

Tabela 8 – IPR em função J_0^y .

Ao contrário dos cristais de PTA que são naturalmente anisotrópicos, cristais

com moléculas de C_{60} (apêndice A.4) dependem da geometria dos polígonos de duas moléculas adjacentes, sendo que a integral de transferências pode ser até 10% de outra, em algumas situações (210). Dessa forma, de acordo com os detalhes do protocolo computacional apresentado na seção 3.1.6, a variação da anisotropia do sistema influencia diretamente as propriedades de localização de carga e distorção de rede em cristais bidimensionais de C_{60} . A tabela 8 apresenta a transição de fase na distribuição da densidade de carga do elétron, onde o valor é praticamente inalterado para os regimes de $0 \leq J_0^y \leq 65$ meV, onde a geometria passa de isotrópica (Fig. 62) para uma solução anisotrópica (Fig. 63) com $66 \leq J_0^y \leq 100$ meV.

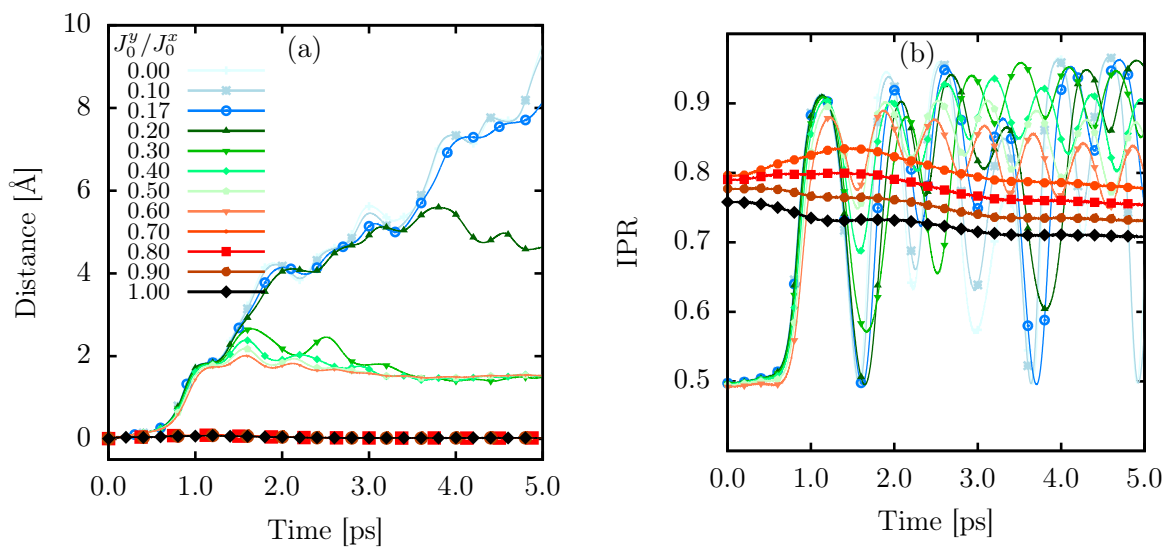


Figura 69 – Evolução temporal da densidade de carga molecular (a) e do IPR (b) para diferentes graus de anisotropia, na presença de campo elétrico externo com intensidade de 2.0 mV/Å.

A figura 69(a) mostra a dinâmica do centro da densidade de carga molecular em função de J_0^y . O campo elétrico externo aplicado a este caso possui intensidade de 2.0 mV/Å. Aqui, uma das informações mais importantes desse trabalho é verificada. Não existe transporte de pólarons em semicondutores orgânicos onde a isotropia dos termos eletrônicos é considerada. A explicação física deste caso já foi apresentada, onde a massa efetiva do portador de carga é muito grande para que ocorra o transporte da carga e das deformações de rede do sistema, sendo um resultado crucial para transporte de carga no modelo de Holstein-Peierls. Especificamente para as moléculas de C_{60} pode ser verificado ainda um regime de anisotropia ao qual o transporte de pólarons não seja comprometido. A curva em azul-escuro da presente figura mostra o limite de $J_0^y = 17$ meV para que isso ocorra. Qualquer valor acima o transporte é comprometido, estando de acordo com a literatura que diz que este valor é aproximadamente 10 meV (210). Outro resultado importante aqui verificado é que para $J_0^y \geq 70$ meV o pólaron não se move nenhum sítio, que correspondem exatamente ao regime claramente isotrópico

apresentado na tabela 8, visto que a transição ocorre de $J_0^y = 65$ para $J_0^y = 66$ meV. Com a integral de transferência entre $18 \leq J_0^y \leq 65$, o transporte de pólarons existe em cristais de C_{60} , mas não é estável e contínuo. O IPR, apresentado na figura 69(b), apresenta bem o mecanismo aqui já explorado para o transporte de portadores de carga. Nota que na presente figura, as curvas que representam os casos de maior anisotropia não decaem, visto que a forte interação da carga com os fônons do sistema em mais de uma direção não permite a mobilidade da carga para moléculas vizinhas.

Uma discussão mais detalhada sobre a influência de diferentes regimes de campo elétrico externo na evolução temporal de pólarons em cristais anisotrópicos de C_{60} e, também, o diagrama de fase da velocidade final do pólaron em função da anisotropia dos termos não-locais desses sistemas, pode ser conferida no apêndice A.3.

Por fim, a dinâmica de pólarons em cristais de pentaceno, levando em consideração os termos não-locais de oito primeiros vizinhos também pode ser verificada em detalhes no apêndice A.2.

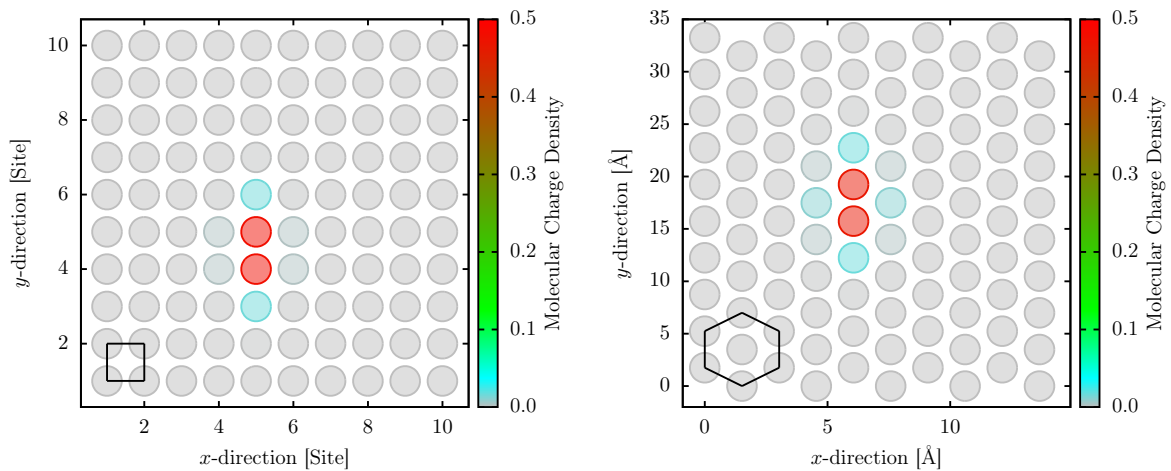


Figura 70 – Comparação da distribuição espacial da densidade de carga molecular para redes quadrada (a) e triangular (b).

Por fim, uma questão natural a ser levantada diz respeito ao tipo de rede aqui adotado. A partir de toda discussão realizada, é possível notar que o transporte de carga em semicondutores orgânicos é, principalmente, unidimensional, de forma que a consideração de um sistema em duas dimensões que aumentam a massa efetiva do pólaron, sem comprometer o transporte de carga. Por outro lado, a maioria dos sistemas bidimensionais aqui considerados possuem uma geometria triangular, onde a interação com seis primeiros vizinhos se mostra mais realista. As figura 70 e 71 apresentam as comparações do estado estacionário e dinâmico das redes de C_{60} dispostas de forma quadrada e triangular, com parâmetros equivalentes (Sec. 3.1.6). O IPR do pólaron em redes quadrada e triangular são 0.498902 e 0.498233, respectivamente. Da mesma forma, a dinâmica do portador de carga é minimamente alterada (mais detalhes no apêndice

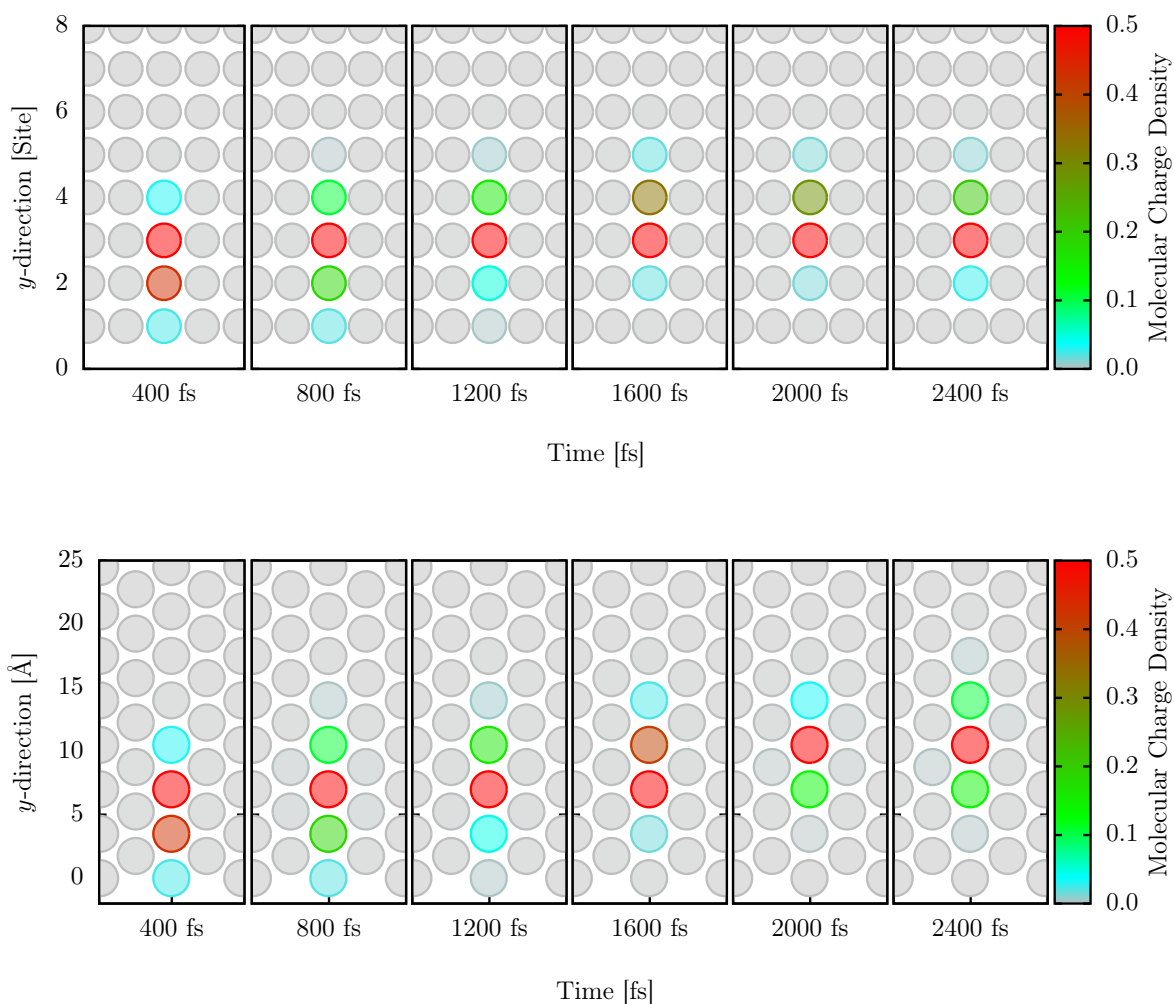


Figura 71 – Comparação da dinâmica da densidade de carga molecular para redes quadrada (a) e triangular (b) na presença de campo elétrico externo em direção equivalente.

A.3). Assim, conclui-se que o tratamento do transporte de carga em semicondutores orgânico a partir de uma rede quadrada se mostra eficaz utilizando o modelo de Holstein-Peierls.

4.1.3 Difusão

Assim como a aplicação de um campo elétrico externo provoca o transporte da parte eletrônica do sistema e, devidos aos termos local e não-locais do acoplamento elétron-fônon, as distorções da rede também são movidas no sistema, se considerar um banho térmico em cristais, as posições moleculares (fônons) serão distorcidos e, também devido aos termos de acoplamento elétron-fônon, o excesso de carga (polarização) presente no sistema também irão se mover para acompanhar essas distorções.

Aqui, de acordo com o protocolo computacional discutido na seção 3.1.7, a

difusão de pólarons em sistemas uni e bidimensionais de pentaceno e cadeias unidimensionais de pentatienoacenos foram estudados e estão apresentados em detalhes nos apêndices A.5 (artigo intitulado *Modeling Polaron Diffusion in Oligoacene-like Crystals*) e A.6 (artigo intitulado *Polaron Diffusion in Pentathienoacene Crystals*), respectivamente.

Em cada um dos três casos considerados (pentaceno 1D e 2D, e pentatienoaceno 1D), foram realizadas 2000 simulações de dinâmica (com diferentes sementes) ao longo de 5 ps para temperaturas no conjunto $\{25, 50, \dots, 400\}$ K. Nesse sentido, o protocolo aplicado verificou o deslocamento e sua distribuição em relação a posição de origem, o deslocamento quadrático médio, importante para o cálculo da difusão e, conseqüentemente, a difusividade e energia de ativação e, ainda, a mobilidade, para os dois tipos de cristais aqui considerados.

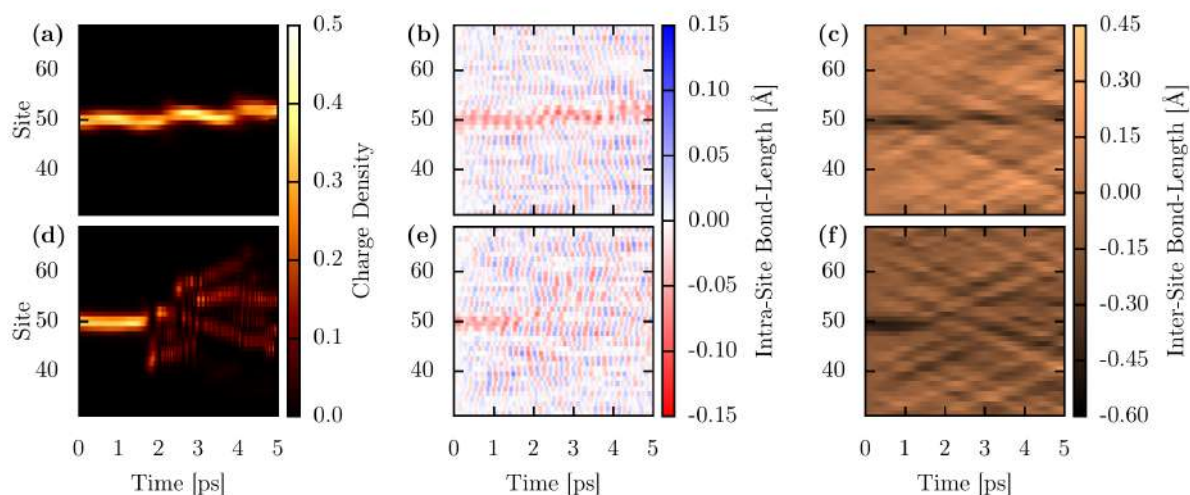


Figura 72 – Evolução temporal da densidade de carga molecular (a-d) e distorções intra (b-e) e intermoleculares (c-f) para cristais de pentatienoaceno. Os painéis superiores consiste de uma semente entre as 2000 realizações para 150 K, enquanto que os painéis inferiores consiste de uma semente com banho térmico de 250 K.

A figura 72, apresenta um dos casos simulados (um total de 2000 realizações foram feitas em cada temperatura), para as temperaturas de 150 e 250 K. Na presente figura, a densidade de carga molecular e as respectivas distorções são mostradas. Os casos foram escolhidos propositalmente para apresentar uma situação onde o polaron se manteve estável e outra no qual a carga não conseguiu acompanhar as mudanças nas distorções de rede e o polaron dissociou (desacoplamento de carga e fônon). No âmbito das distorções, observa-se que o movimento das moléculas nos sentidos locais e não-locais ocorre ao longo de todo o sistema e tempo de simulação. Enquanto o polaron permanece estável, uma distorção maior da rede no local de polarização é observada. Mais detalhes são apresentados no apêndice A.6.

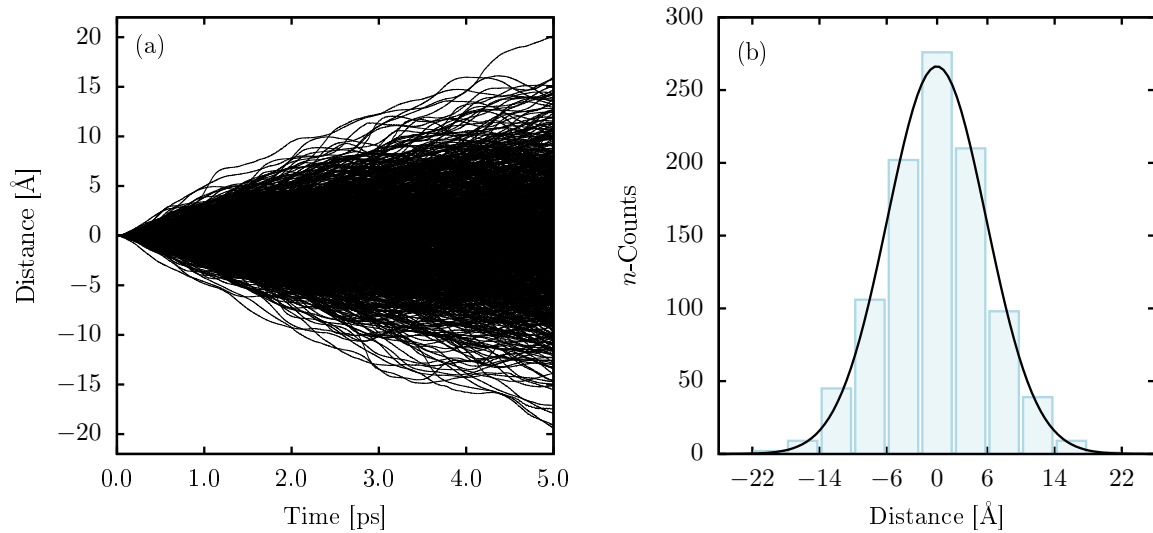


Figura 73 – Trajetória de pólarons para 2000 simulações de dinâmica (a) e distribuição do deslocamento do pólon em relação a posição inicial depois de 5 ps (b) para cristais de pentaceno unidimensional. A temperatura aqui considerada foi de 100 K.

Para verificação estatística do sistema, a realização de muitas simulações é necessária em diferentes sementes, para que as equações que dependam de números aleatórios possuam um espaço amostral maior possível. Como foram considerados três sistemas (dois de pentaceno e um de pentatienoaceno), além de 16 regimes de temperatura, com 2000 simulações em cada um dos casos, um total de 96000 simulações foram realizadas. A figura 73 mostra as trajetórias traçadas em cada uma das 2000 simulações para o caso do cristal de pentaceno unidimensional a 100 K. Note que a maior concentração é próxima a própria origem do sistema, uma vez que a gaussiana de números aleatórios possui esse ponto médio. Por outro lado, o alcance varia de 20 Å a esquerda e a direita da posição inicial para alguns poucos casos.

A partir de um sistema que faz uso de histogramas, o ponto central de cada histograma é utilizado para realização de um ajuste de curvas capaz de quantificar, por meio de gaussianas, o alcance dos portadores de carga para diferentes temperaturas. No caso dos cristais de pentatienoaceno, a figura 74 apresenta essas gaussianas obtidas a partir dos histogramas, como mencionado acima. Aqui, dois detalhes são observados, primeiramente, quanto maior a temperatura de banho térmico, maior também é o alcance realizado por algumas das simulações, de forma que para os cristais de pentatienoaceno esse alcance variou de 20 para aproximadamente 60 Å. O segundo aspecto importante é que a área das Gaussianas não possuem o mesmo valor, visto que são considerados apenas casos em que o pólon se manteve estável na contagem da posição final. Essa relação é melhor compreendida a partir dos dados apresentados na figura 75, onde os painéis a esquerda e a direita apresentam o número de simulações

cujo os pólarons permaneceram estáveis ao longo de todo o tempo de simulação para os cristais de pentatienoaceno e pentaceno, respectivamente.

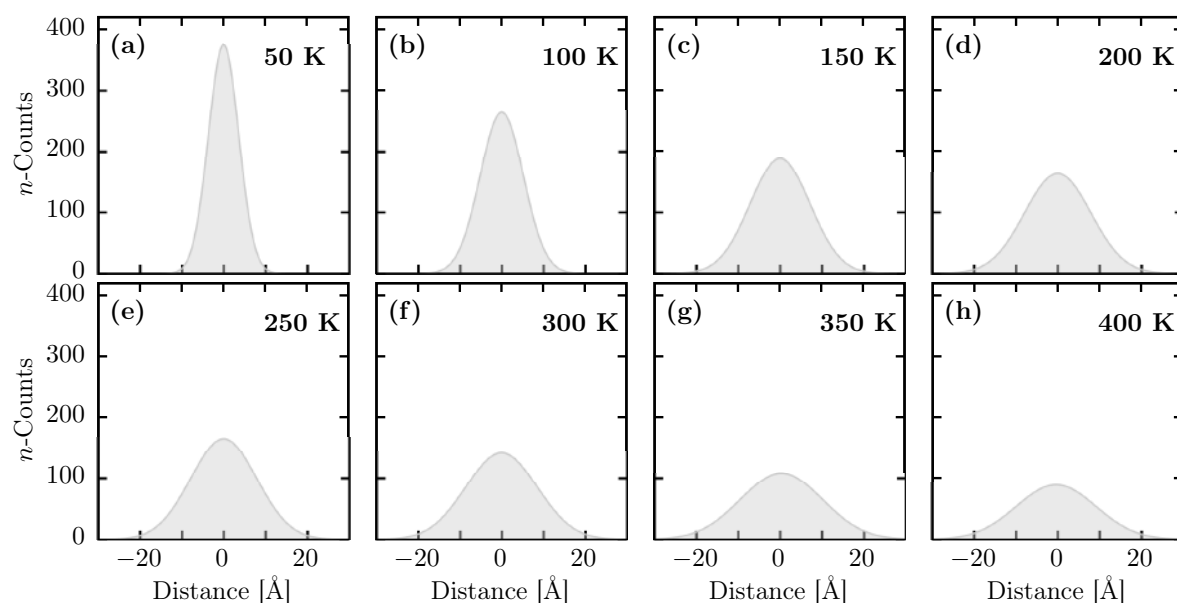


Figura 74 – Distribuição do deslocamento de pólarons para diferentes temperaturas (50, 100, ..., 400) K, em cristais de pentatienoaceno.

A validade da estabilidade foi verificada a partir do IPR médio, onde toda simulação com $\langle \text{IPR} \rangle \geq 0.4$. Na presente figura, as linhas azuis representam os sistemas unidimensionais, enquanto que a linha vermelho no painel a direita representa o cristal bidimensional de pentaceno. Note que mesmo ao comparar os dois sistemas unidimensionais, o pentatienoaceno se mostra mais estável para a difusão de pólarons ao considerar os efeitos de banho térmico, isso ocorre devido sua integral de transferência ser mais de três vezes maior que o concorrente pentaceno, contando com 60% das simulações apresentando pólarons estáveis nos cristais baseados em tiofenos contra aproximadamente 30% nas cadeias a base de anéis benzênicos. O sistema com mais graus de liberdade são ainda mais instáveis, como é possível observar a partir dos pontos vermelhos, onde acima de 250 K menos de 20% das simulações são estáveis. Para 400 K, apenas 8 simulações entre as 2000 realizadas apresentaram pólarons estáveis durante os 5 ps de simulação.

Por fim, a fim de compreender a difusão de pólarons em cristais a partir do Hamiltoniano Modelo de Holstein-Peierls, a figura 76(a) apresenta o desvio quadrático médio do deslocamento dos pólarons $x_p^2(t)$ de cada simulação realizada para cristais de PTA com temperatura de 50 K. A linha em vermelho consta a regressão linear de todas essas curvas $\langle x_p^2(t) \rangle$. A partir disso, o coeficiente angular dessa regressão linear consiste na difusão do pólarons para esse sistema em cada temperatura, de acordo

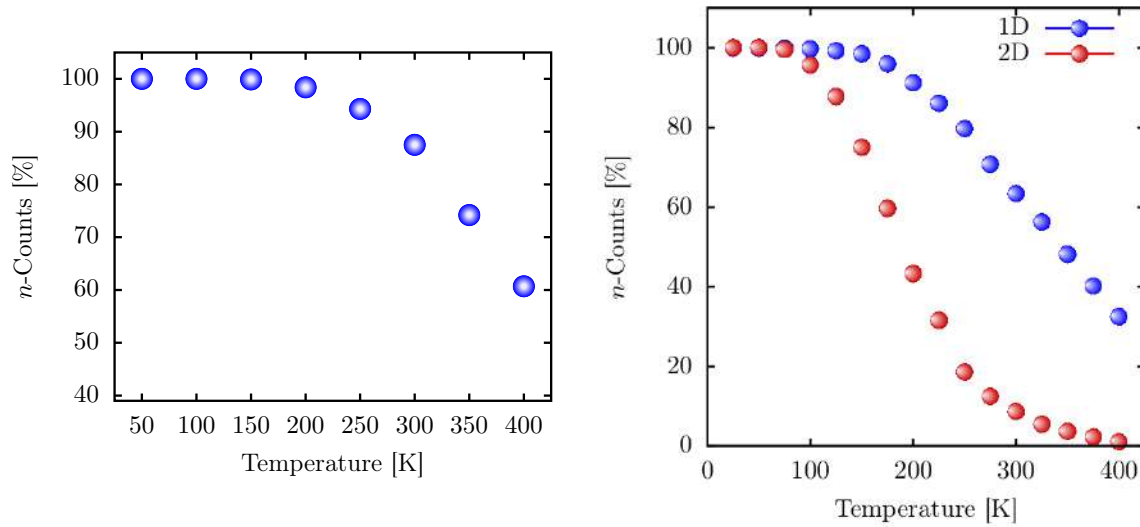


Figura 75 – Contagem relativa às 2000 simulações realizadas em cada caso, as quais as quase-partículas permaneceram estáveis em todo tempo de simulação, para cristais de pentatienoaceno (a) e pentaceno (b) uni e bidimensional.

com a expressão

$$D = \frac{1}{2\Delta} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x_p^2(t) \rangle}{t}, \quad (4.1)$$

sendo Δ a dimensão do sistema. A partir disso, a difusão em função da temperatura é apresentada na figura 76(b). Esses dados são ajustados com a curva de difusividade em função da temperatura dada por

$$D(T) = D_0 \exp(-E_A/k_B T), \quad (4.2)$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão máxima e E_A consiste na energia de ativação. Em semicondutores orgânicos, o transporte de pólarons na presença de temperatura segue a lei do tipo Arrhenius, por isso os dados são ajustadas a partir da curva acima. De acordo com o ajuste acima, $D_0 = 1.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $E_A = 13.08 \text{ meV}$ para cristais unidimensionais de pentatienoaceno. Aplicando a mesma metodologia ao estudo dos cristais de pentaceno, os valores $D_0 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E_A = 12.36 \text{ meV}$ foram reportados para sistemas unidimensionais, enquanto que $D_0 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E_A = 14.31 \text{ meV}$ foram obtidos nos casos bidimensionais. Ambos os cristais estudados apresentam valores de difusividade, coeficiente de difusão máxima e energia de ativação na mesma ordem de grandeza de valores apresentados para outros sistemas cristalinos orgânicos na literatura (571).

Por fim, a mobilidade de pólarons em ambos os cristais aqui investigados é obtida a partir da difusividade usando a relação de Einstein

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D, \quad (4.3)$$

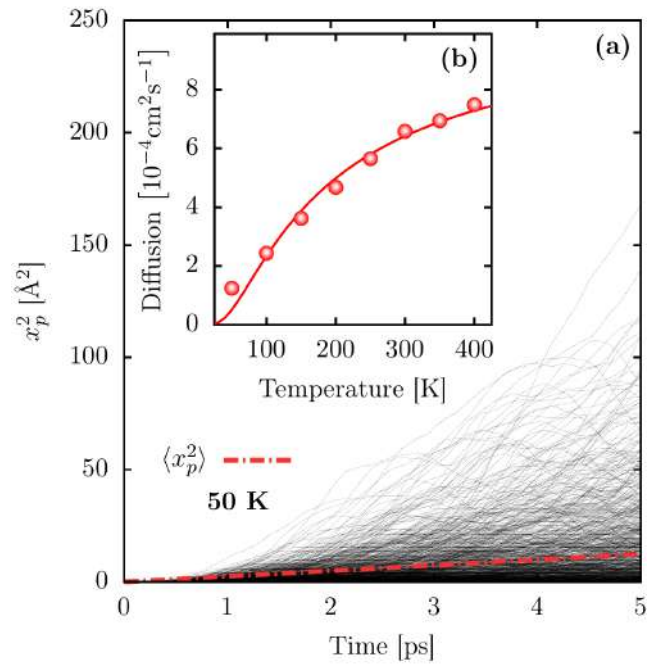


Figura 76 – Deslocamento quadrático de 2000 realizações de dinâmica de pólaron durante 5 ps (a) com banho térmico de 50 K. A linha vermelha no painel (a) representa o deslocamento quadrático médio, necessário para o cálculo da difusão, que é apresentado em função da temperatura (b). O sistema considerado é o pentatienoaceno.

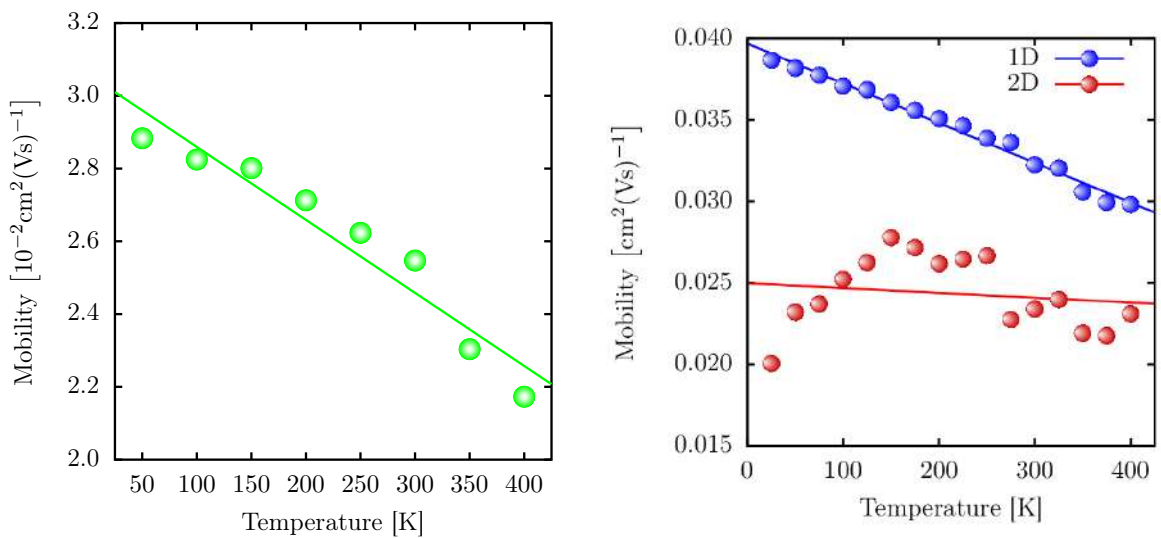


Figura 77 – Mobilidade em função da temperatura para cristais de pentatienoaceno (a) e pentaceno (b).

onde e é a carga eletrônica, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. A figura 77 apresenta a mobilidade em função da temperatura para os cristais de PTA (painel esquerdo) e pentaceno (painel direito). Os casos unidimensionais contam com um comportamento aproximadamente linear, com erro menor no caso do pentaceno,

enquanto que o sistema de duas dimensões aqui investigado mostra a uma faixa de mobilidade entre 0.02 e 0.03 cm²/s. Vale ressaltar que em sistemas bidimensionais a falta de estabilidade impacta grandemente a estatística das simulações, devido diminuir consideravelmente a amostra. Nota-se que a mobilidade decai com a temperatura em todos os casos, que é esperado para sistemas orgânicos em geral.

A motivação, metodologia e resultados da difusão de pólarons em cristais de pentaceno e PTA são apresentados em detalhes nos apêndices A.5 e A.6, respectivamente.

4.2 Portadores de Carga em Nanofitas Baseadas em Grafeno

A partir da metodologia apresentada em detalhes na seção 3.2, o transporte de pólarons e bipólarons são investigados em diferentes terminações de bordas/cortes de nanofitas de grafeno, além de um estudo sistemático da natureza do bipólaron nesses sistemas, dos quais os resultados são brevemente apresentados nesta seção, enquanto que os detalhes desses resultados, bem como sua motivação e métodos, são apresentados sistematicamente nos apêndices de A.7 a A.14.

Assim como foi realizado para o estudo de pólarons em sistemas cristalinos na seção anterior, um aspecto importante do transporte de carga em materiais semicondutores consiste na estabilidade da quase-partícula no sistema, o que torna os aspectos estacionários da localização de carga e distorções da rede fundamentais no estudo do transporte eletrônico nestas estruturas. Aqui, considerando cada sítio do sistema como um átomo presente em uma nanofita de carbono, a partir de uma rede hexagonal onde cada sítio possui três vizinhos em uma aproximação de *tight-binding*, um modelo SSH é aplicado para união da parte clássica (Eqs. de movimento de Newton para a posição dos átomos no sistema) e a parte eletrônica (Eq. de Schrödinger para movimento dos elétrons entre os sítios vizinhos) a partir de um termo de acoplamento entre elétrons e fônons do sistema.

4.2.1 A natureza do Bipólaron

Na introdução deste trabalho (Seç. 1.3.3) o histórico e algumas características sobre grafeno e suas nanofitas são apresentados com detalhes importantes. A natureza dessas nanofitas de carbono estão diretamente ligadas a como estão dispostos os átomos em suas bordas e também em quantos carbonos compõem essa largura. Apesar de peculiar, essas informações de bordas e larguras foram amplamente estudadas e verificadas nos mais diversos estudos apresentados na literatura. Nesta seção, serão discutidos brevemente alguns resultados relevantes no estudo das propriedades estáticas e dinâmicas de bipólarons em nanofitas de grafeno com diferentes larguras.

No que tange a existência de bipólaron em nanofitas de grafeno, o acoplamento elétron-fônon é um fator importante devido sua função de conectar a parte eletrônica as distorções da rede quando um excesso (ou falta de carga) ocorre no sistema. A partir disso, a figura 78 apresenta a influência do acoplamento elétron-fônon em nanofitas de grafeno com borda *armchair* e quatro átomos de largura (4-AGNR).

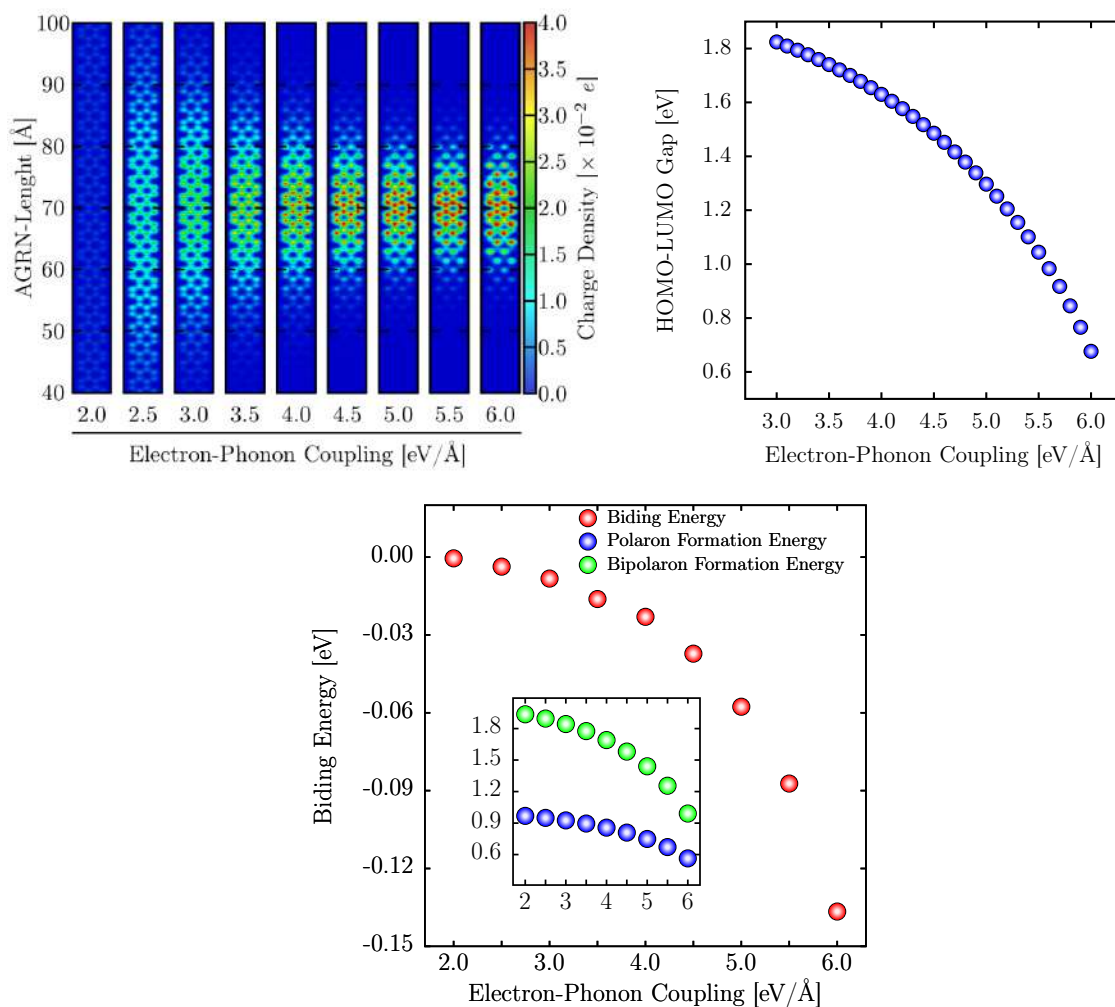


Figura 78 – Influência do acoplamento elétron fônon na localização espacial da densidade de carga (painel superior esquerdo) HOMO-LUMO bandgap (painel superior direito) e energia de ligação (painel inferior), para bipólaron em nanofitas 4-AGNR (nanofitas de grafeno com borda *armchair* e largura de quatro átomos de carbono).

No painel superior esquerdo da figura 78, é possível verificar a localização da densidade de carga ao longo da nanofita para valores de acoplamento elétron-fônon α variando de 2.0 a 6.0 eV/Å. Para o menor valor apresentado nota-se que a carga não se acopla as deformações de rede, portanto se espalha ao longo de toda nanofita. Para valores acima de 3.0 eV/Å percebe-se uma formação de concentração de carga, que se torna mais forte e visualmente começa a se estabilizar, entretanto no painel superior direito da presente figura o HOMO-LUMO bandgap, ou seja, a diferença dos níveis

de energia do maior orbital ocupado e menor orbital desocupado, é apresentado e verifica-se que decresce com o aumento do acoplamento elétron fônon. Em comparação com pólarons nesses mesmos sistemas, os níveis HOMO e LUMO estão mais próximos, sugerindo ainda uma quase-partícula mais estável quando um α maior é considerado. Neste sentido, outro resultado importante nesse aspecto é dado pela energia de ligação do sistema, discutido brevemente na seção 3.2.2.1, é dada $BE = E_{BP} - 2E_P$ e relaciona diretamente as energias de formação (diferença de energia entre sistema neutro e carregado) de pólarons e bipólarons em um mesmo conjunto de parâmetros e sistema. De acordo com essa equação, um bipólaron é mais estável em um sistema específico quando sua energia de formação é menor que a energia de formação de dois pólarons, ou seja, quando $BE < 0$, tornando o bipólaron a formação natural do sistema quando dois elétrons (buracos) são retirados do sistema. Na figura 78, em seu painel inferior, a energia de ligação é apresentada em função de α , enquanto que o painel interno apresenta as energias de formação de polaron e bipólaron separadamente. Dois resultados importantes são extraídos desses dados, o primeiro é que bipólarons são quase-partículas mais estáveis nesses sistemas, enquanto que o outro confirma que quanto maior o valor de α , mais estável (no aspecto estacionário) é a quase-partícula no sistema. Mais detalhes do impacto do acoplamento elétron-fônon na estabilidade de bipólarons em 4-AGNRs são apresentados no apêndice A.7 (artigo intitulado *Stability Conditions of Armchair Graphene Nanoribbon Bipolarons*).

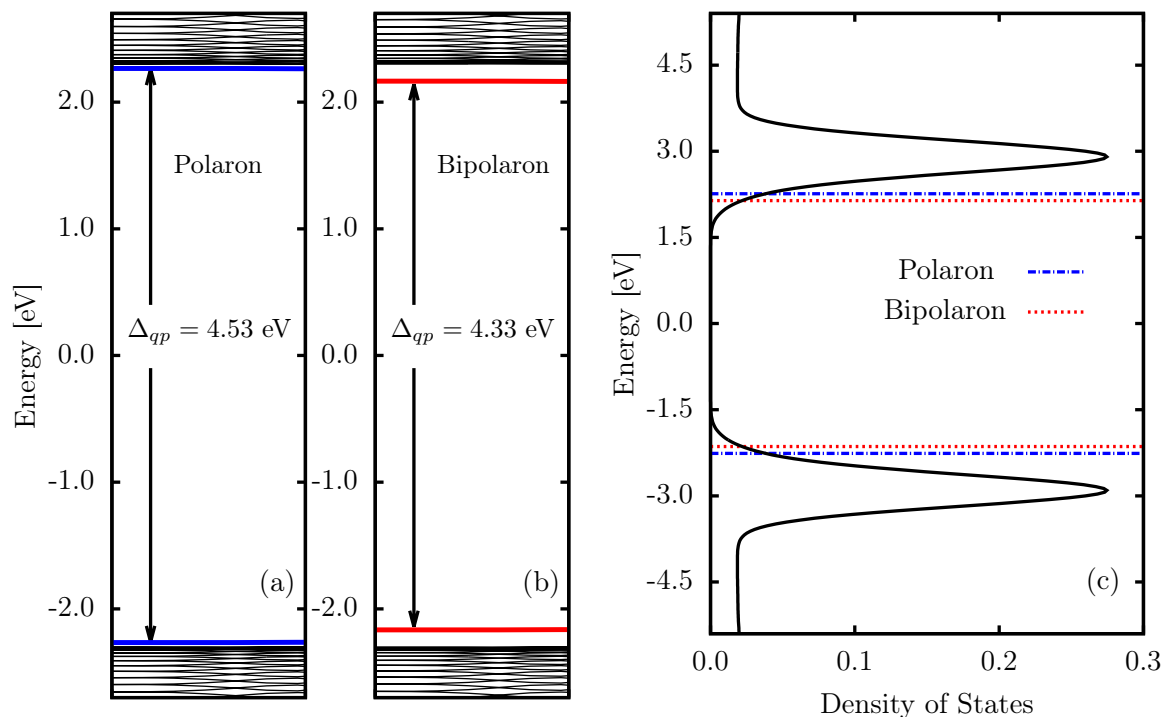


Figura 79 – Níveis de energia para polaron (a), bipólaron (b) densidade de estados do sistema neutro (c). As linhas de cor azul e vermelho representam os níveis de energia de polaron e bipólaron, respectivamente.

Complementando a discussão acima apresentada para o HOMO-LUMO em 4-AGNR, a figura 79 apresenta as características ligadas aos níveis energéticos de sistemas carregado com soluções de pólaron e bipólaron a fim de comparação. No painel (a) da presente figura os níveis de energia na presença de um pólaron no sistema é apresentado, enquanto que o painel (b) apresenta a mesma característica porém na presença de um bipólaron na 4-AGNR. É possível observar que no caso dos bipólarons os níveis de energia estão mais interiores ao gap do sistema, possuindo uma gap de energia $\Delta_{qp} = 4.33$ eV, enquanto que pólaron possuem $\Delta_{qp} = 4.53$ eV. No caso de materiais orgânicos, Δ_{qp} menor acarreta em quase-partículas mais estáveis. No painel (c) a densidade de estados do sistema neutro é apresentado pela curva de cor preta, enquanto as linhas tracejadas representam a localização dos níveis de energia do pólaron (azul) e bipólaron (vermelho). Em especial, o pólaron não causa uma mudança substancial ao valor do gap em relação ao sistema neutro.

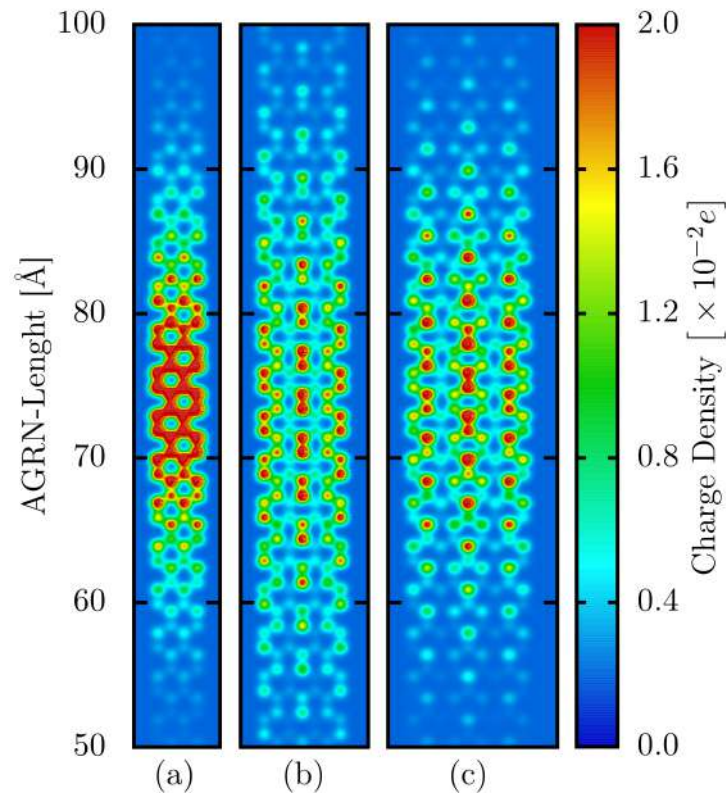


Figura 80 – Densidade de carga atômica para nanofitas de grafeno com borda *armchair* e larguras de quatro (a), sete (b) e nove (c) átomos de carbono.

Uma vez discutida o impacto de diferentes valores de acoplamento elétron-fônon, a figura 81 apresenta a influência da largura na localização do bipólaron, dessa forma, os painéis (a), (b) e (c) representam a densidade de carga atômica em GNRs com larguras de quatro, sete e nove átomos de carbono. Note que as três nanofitas apresentadas são de família $3p$ ou $3p + 1$, visto que nanofitas da família $3p + 2$ não são interessantes no que tange ao transporte de carga em semicondutores.

Diferente da 4-AGNR, as 7-AGNR e 9-AGNR são simétricas em relação ao centro da largura da nanofita, sendo que a concentração de carga se mostra maior na região central da nanofita. Importante mencionar que o valor do acoplamento elétron-fônon também é impactado pela largura da nanofita, visto que o gap do sistema é alterado com esse parâmetro, portanto 4-AGNR e 7-AGNR são melhor representadas quando $\alpha = 4.1$ eV, enquanto que nanofitas mais largas, como a 9-AGNR, são melhores descritas por $\alpha = 5.2$ eV. Claramente, o aumento da largura da nanofita causa uma deslocalização maior da carga, que se espalha por um número maior de sítios do sistema. Isso impacta diretamente no transporte do bipólaron, visto que uma carga mais deslocalizada acarreta em uma massa efetiva menor devido a distorcer menos localmente o sistema. Ainda assim, todos os três casos apresentados configuram pólarons estáveis em AGNRs.

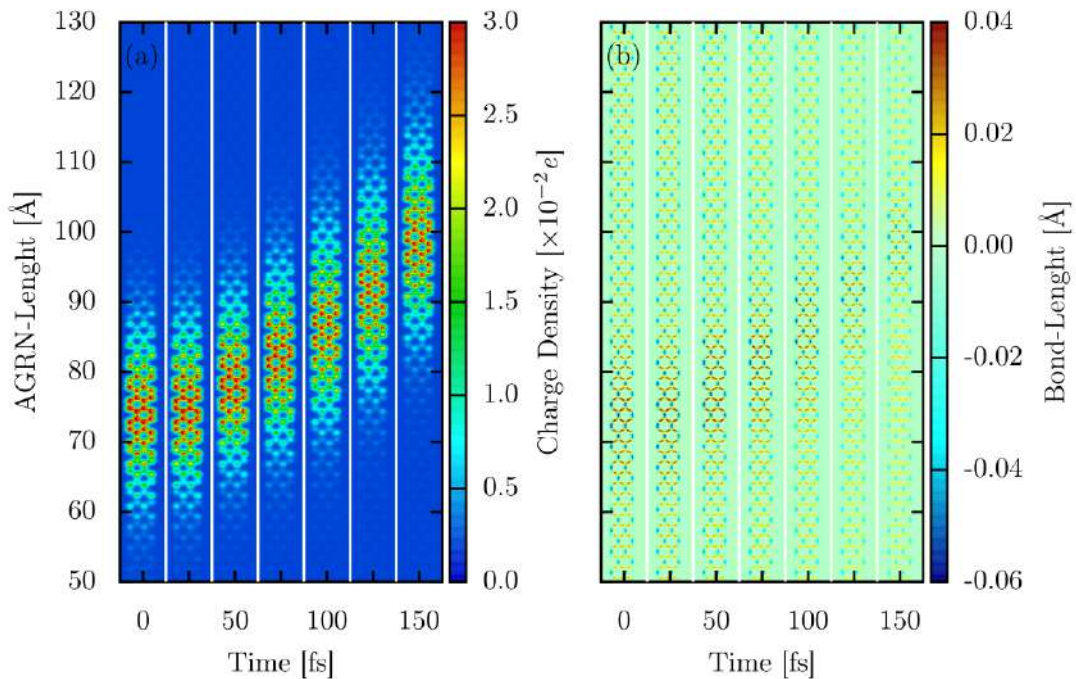


Figura 81 – Evolução temporal da densidade de carga (a) e distorções de rede (b) para nanofita de grafeno com quatro átomos de carbono compondo a largura do sistema. Um campo elétrico externo e de intensidade de 1.0 mV/Å foi aplicado.

Após discutidos os aspectos intrínsecos da localização espacial de carga e deformações de rede na presença de bipólarons em AGNRs, ao se aplicar um campo elétrico externo na direção longitudinal desses sistemas na presença de quase-partículas, a parte eletrônica do sistema é diretamente afetada pelo campo e, devido o acoplamento elétron-fônon, as distorções de movem juntamente a carga no material, configurando o transporte do bipólaron no sistema. A figura 81 apresenta a evolução temporal da densidade de carga (p. (a)) e das distorções de rede (p. (b)) na presença de um campo elétrico externo ligado adiabaticamente e com intensidade de 1.0 mV/Å. Note que

a densidade e carga responde ao campo elétrico e se move ao longo da nanofita, em uma simulação de 150 fs, enquanto que as distorções associadas ao excesso de carga se localizam na mesma região ao longo da simulação. A estabilidade do bipólaron é mantida intacta, por outro lado as deformações da rede se mostram relativamente menores devido o estado estacionário ser vencido e a quase-partícula se permite mover de forma menos aprisionada. É importante relatar ainda que fônons são gerados em posições opostas com o movimento do bipólaron, mudando o padrão de ligação da nanofita não somente na região de acúmulo de carga.

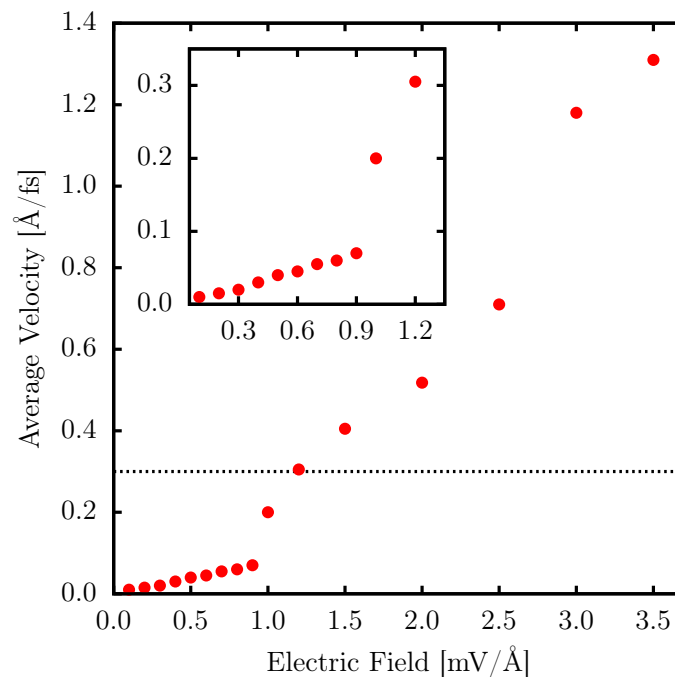


Figura 82 – Velocidade média de bipólarons em função da intensidade do campo elétrico nanofitas de grafeno com largura de quatro átomos de carbono. A linha tracejada representa a velocidade do som no material, dividindo as velocidades nos regimes acústico (abaixo da linha tracejada) e óptico (acima da linha tracejada). O painel interno apresenta uma aproximação no regime acústico.

Ainda sobre os aspectos da dinâmica de bipólarons em AGNRs, a figura 82 apresenta a velocidade média do bipólaron para diferentes intensidade de campo elétrico externo aplicado ao sistema. Na figura, uma transição de fase ocorre de 0.9 para 1.0 mV/Å. Ambos os regimes são quase lineares, o primeiro com um erro menor, onde a velocidade média varia entre aproximadamente 0.0 até 0.1 Å/fs. Para campos na faixa de 1.0 até 2.5 mV/Å a velocidade média varia de 0.2 até 0.8 Å/fs. Para campos mais altos, essa velocidade pode chegar até 1.3 Å/fs. Note que a linha tracejada representa a velocidade do som neste meio, assim todas as velocidades menores que 0.3 Å/fs denotam o regime acústico de transporte, enquanto que velocidades maiores

conferem o regime óptico de transporte nesse sistema. Esse limite é obtido em $1.2 \text{ mV}/\text{Å}$ de intensidade de campo elétrico.

Outros aspectos fundamentais na compreensão do mecanismo de transporte de bipólarons em AGNRs também foram estudados. No apêndice A.8 (artigo intitulado *Intrinsic Properties of Bipolarons in Armchair Graphene Nanoribbons*) a influência do acoplamento elétron-fônon em diferentes intensidades de campo elétrico na massa efetiva de bipólarons é sistematicamente discutida. Por outro lado, o impacto das interações elétron-elétron intra e inter-sítio na estabilidade (energia de ligação) de bipólarons é detalhadamente discutida no apêndice A.9 (artigo intitulado *Bipolaron Dynamics in Graphene Nanoribbons*).

4.2.2 Diferentes Terminações em GNRs

O próprio grafeno é um dos alótropos bidimensionais de carbono, que após ser amplamente estudado para as mais diversas aplicações, vem cada vez mais abrindo espaço para outros alótropos de carbono baseados em suas estrutura, o mesmo se pode dizer das nanofitas de grafeno, onde vários trabalhos e rotas de síntese já foram reportados para diferentes cortes em nanofitas de grafeno recorrem em outras nanofitas também com disposição dos átomos de forma hexagonal, mas com diferentes propriedades devidos suas bordas diferirem das usuais *armchair* e zigue-zague. Dessa forma, a partir de diversos anteparos de síntese, aqui são estudadas as propriedades de transporte de carga em nanofitas que recebem os seguintes nomes: Nanofitas de Grafeno-Chevron – apêndice A.10 (artigo intitulado *Charge Transport Mechanism in Chevron-Graphene Nanoribbons*); Nanofitas de Grafeno-Necklace – apêndice A.11 (artigo intitulado *Bosonic Charge Carriers in Necklace-like Graphene Nanoribbons*); Nanofitas de Coroneno – apêndice A.12 (artigo intitulado *Transport of Quasiparticles in Coronene-based Graphene Nanoribbons*); Nanofitas de Grafeno Poroso – apêndice A.13 (artigo intitulado *Polaron Transport in Porous Graphene Nanoribbons*); e Heterojunções de 7- e 9-AGNR – apêndice A.14 (artigo intitulado *Charge Localization and Hopping in a Topologically Engineered Graphene Nanoribbon*).

No apêndice A.10, as nanofitas de grafeno-chevron (C-GNR, do inglês *Chevron Graphene Nanoribbon*) são estudadas no âmbito da influência do acoplamento elétron-fônon nas propriedades estacionárias de pólarons e bipólarons, sendo a investigação seguida da dinâmica a partir da influência de campo elétrico externo ao sistema. Os detalhes do protocolo computacional aqui empregado estão apresentados na seção 3.2.1.1.

4.2.2.1 Nanofitas de Grafeno-Chevron

Em relação a solução estacionária de pólarons em C-GNRs, a figura 83 apresenta a influência do acoplamento elétron-fônon α na localização de carga no sistema a partir do IPR (Eq. 3.33). No painel (a) da presente figura, a curva do IPR em função de α variando de 0.1 a 6.0 eV/Å é apresentada, onde se pode verificar uma transição de fase para valores $\alpha \leq 4.9$ eV/Å onde não há concentração de carga, ou seja, sem formação de pólon, enquanto que para $\alpha \geq 5.0$ eV/Å essa formação é verificada e aumenta cada vez mais de acordo com a intensidade de α . Os painéis (b) e (c) apresentam exatamente as configurações da transição de fase, com $\alpha = 4.9$ e $\alpha = 5.0$ eV/Å, respectivamente. Na primeira situação, como previsto pelo IPR praticamente nulo, o excesso de carga se deslocaliza ao longo de toda nanofita, com pequena predileção a região central da estrutura, não formando uma quase-partícula. Na segunda situação, um pólon relativamente concentrado é apresentado, de forma que essa concentração de carga ocorre ao longo de aproximadamente duas células unitárias da C-GNR. Por fim, para $\alpha = 6.0$ eV/Å, a localização da carga se mostra concentrada em praticamente uma única célula unitária da C-GNR, com IPR aproximadamente quatro vezes maior que o caso limite da transição de fase. O valor de $\alpha = 5.2$ eV/Å foi utilizado nas demais simulações dessa investigação. Ainda no âmbito estacionário, a retirada de dois e quatro elétrons com spin emparelhados remeteu em soluções de dois e quatro pólarons distintos no sistema, como pode ser visualizado no apêndice A.10.

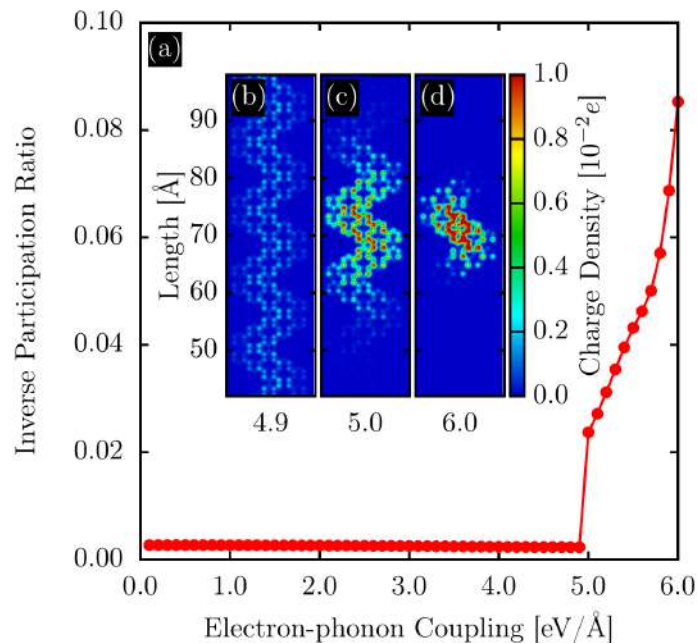


Figura 83 – Curva de IPR em função do acoplamento elétron-fônon (a), e distribuição da densidade de carga para $\alpha = 4.9$ (b), $\alpha = 5.0$ (c) e $\alpha = 6.0$ eV/Å (d) em nanofitas de grafeno-*chevron*.

Além de retirar do sistema elétrons de spin emparelhados, foram retirados dois elétrons com spin emparelhados e um desemparelhado destes, assim a junção destes elétrons com spin desemparelhados ocasionou na formação de um bipólaron no sistema, com carga líquida $2e$ e spin nulo, enquanto que o elétron restante ocasionou a formação de um pólaron no sistema. A figura 84(a) apresenta a distribuição de carga em uma nanofita de C-GNR com a presença de um pólaron (parte inferior da fita) e um bipólaron (parte superior da fita). Nota-se que a densidade de carga acumulada na pelo bipólaron ($2e$) além de maior é mais concentrada que a do pólaron (e), de forma que as deformações desse sistema são apresentadas de uma forma geral (p. (b)) e a partir de uma comparação mais detalhada ao se aproximar as regiões que possuem o bipólaron (p. (c)), sem concentração densidade de carga (p. (c)) e na região do pólaron (p. (e)). Assim, verifica-se que a região que contém a concentração de $2e$ (bipólaron) apresenta uma distorção considerável do sistema, quando comparado com a região que não existe polarização. A concentração do outro elétron e (pólaron) também causa distorções na rede da C-GNR, de uma forma menos expressiva. Por outro lado, isso pode se encaminhar para dois aspectos, apesar do bipólaron se mostrar mais estável, devido a maior deformação a ele relacionada, sua massa efetiva se mostra consideravelmente maior que a do pólaron, que apesar de menos estável, tende a possuir maior mobilidade. Essa solução com um bipólaron e um pólaron, além de três outras configurações contendo, separadamente, um único pólaron, um único bipólaron e dois pólarons, são apresentados evoluindo com o tempo sob a influência de campo elétrico externo no apêndice A.10. A evolução das distorções de rede na presença de bipólarons e a evolução temporal dos níveis de energia para essas quatro diferentes soluções são também discutidas nesse apêndice.

Por fim, uma importante propriedade quando se trata de transporte de carga em semicondutores, é a mobilidade μ . A partir da relação $v = E\mu$, sendo E é a intensidade do campo elétron e v a velocidade da quase-partícula, a figura 85 apresenta a velocidade em função do campo elétrico para pólarons (roxo) e bipólaron (verde), onde ao se realizar um ajuste de curva pela expressão citada acima para a mobilidade, são obtidos os valores de $\mu_P = 46.51 \pm 6.5 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ e $\mu_{BP} = 23.87 \pm 7.7 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ para pólarons e bipólarons, respectivamente. Entrando em acordo com a discussão realizada anteriormente sobre a massa efetivas dos portadores.

4.2.2.2 Nanofitas de Grafeno-*Necklace*

De acordo com o protocolo apresentado para este sistema (Seç. 3.2.1.2) a estabilidade e dinâmica de um pólaron em nanofitas de grafeno-*necklace* (N-GNR, do inglês *Necklace-like Graphene Nanoribbon*) com diferentes regimes de campo elétrico externo. Como a nanofita possui 15 (família $9p$) átomos de carbono de largura (em dimensões máximas), a localização da carga é muito larga, tanto na largura quanto em

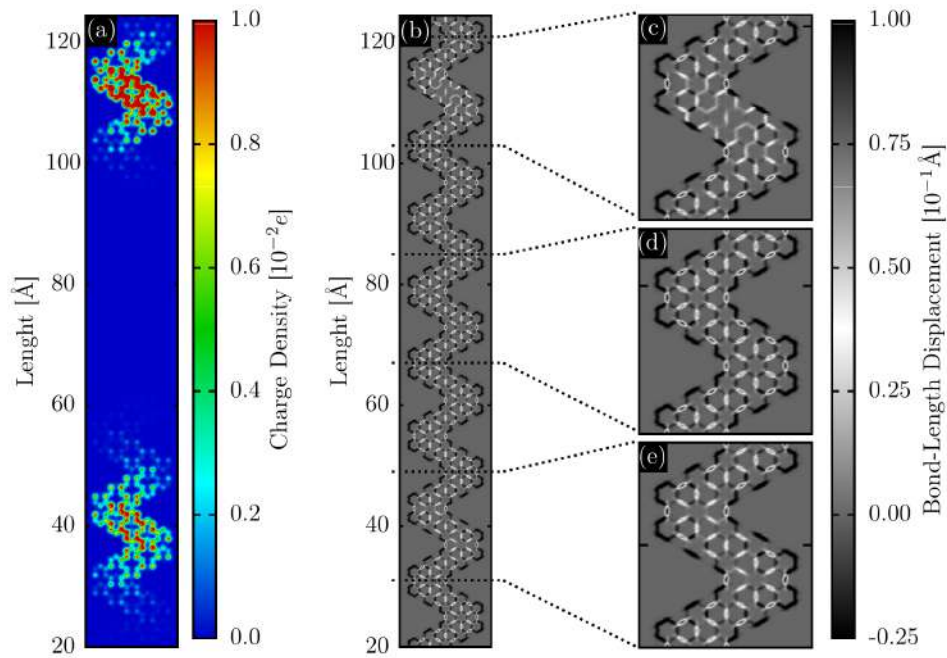


Figura 84 – Configuração estacionária de nanofita de grafeno-*chevron* na presença de um pólaron e um bipólaron: distribuição de densidade de carga atômica (a), comprimento de ligação (b) e aproximação das regiões do bipólaron (c), região sem concentração de carga atômica (d) e região do pólaron (e).

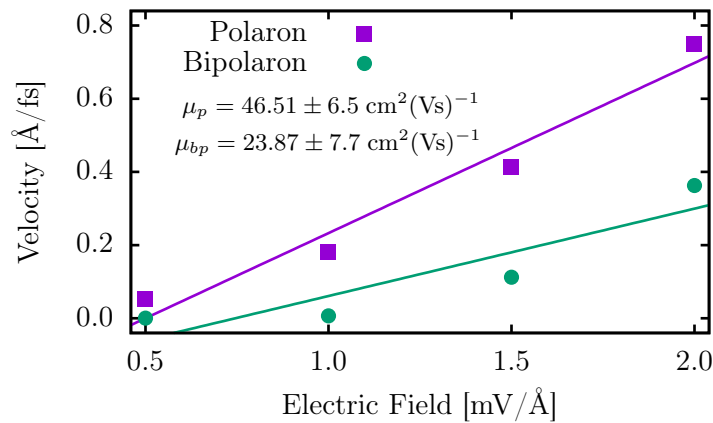


Figura 85 – Velocidade em função do campo elétrico para pólarons e bipólarons em nanofitas de grafeno-*chevron*.

comprimento. Dessa forma, as quase-partículas respondem rapidamente a intensidade de campo elétrico mais baixas. Aqui são usadas 0,2, 0,4 e 0,6 mV/Å. Os resultados referentes a dinâmica de um pólaron (um buraco acrescentado ao sistema) em N-GNRs são sistematicamente discutidos no apêndice A.11.

A figura 86 apresenta a solução estacionária de N-GNRs com diferentes dopagens (buracos inseridos) ao sistema. O painel (a) da figura mostra a solução para um único pólaron do sistema. No painel (b) pode-se observar que dois pólarons são formados, como essas quase-partículas possuem mesma carga e spin emparelhados

é normal que fiquem igualmente espaçados (condições de contorno periódicas são empregadas em todas as simulações dessa seção), se repelindo. Os painéis (c) e (d) apresentam quatro e seis pólarons no sistema, após a otimização da geometria, enquanto que o painel (e) apresenta o limite aqui verificado para pólarons nesse sistema. A partir de oito buracos inseridos na nanofita, não é possível mais a formação de pólarons convencionais, daí os painéis (f), (g) e (h) apresentam o aparecimento de novas quase-partículas, que não são bipólarons devido serem formados por dois elétrons emparelhados, mas com mesma carga líquida de bipólarons. Devido as N-GNRs apresentarem pólarons deslocalizados e com distorções de rede pouco expressivas, essa quase-partícula nomeada aqui de portador de carga bosônico, se mostra eficaz no transporte de carga, caso a dinâmica desse portador ocorra no sistema. Os painéis (i) e (j) apresentam a distribuição de carga e distorções de rede relacionadas a este novo portador de carga.

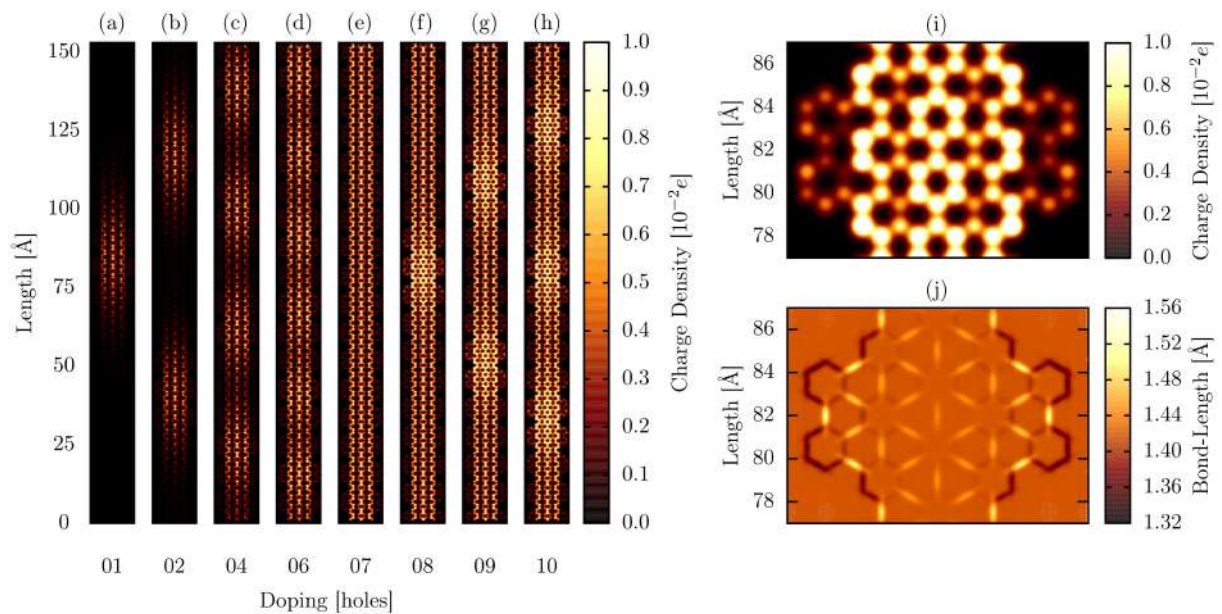


Figura 86 – Estado estacionário das nanofitas de grafeno-*necklace* com diferentes concentração de buracos: 1 (a), 2 (b), 4 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g) e 10 (h). Os painéis (i) e (j) apresentam uma aproximação da densidade de carga molecular e distorções da rede, respectivamente, na presença de um portador bosônico de carga.

A partir da discussão da solução de portadores de carga bosônicos em nanofitas N-GNRs apresentadas acima, a figura 87 apresenta a evolução temporal desses sistemas em função de três regimes de campo elétrico já mencionados. De forma interessante e inovadora, esse novo portador de carga é dinamicamente estável e responde a intensidade do campo elétrico aplicado, possuindo um alcance de 30, 45 e 60 Å para intensidades de campo elétrico de 0.2, 0.4 e 0.6 mV/Å. As velocidades reportadas variam de 0.25 a 0.50 Å/fs, passando do regime acústico (< 0.3 Å/fs) para o regime

óptico. Ainda assim, devido sua alta massa efetiva (similar a de bipólarons) sua velocidade terminal ainda é menor que a de pólarons em N-GNRs.

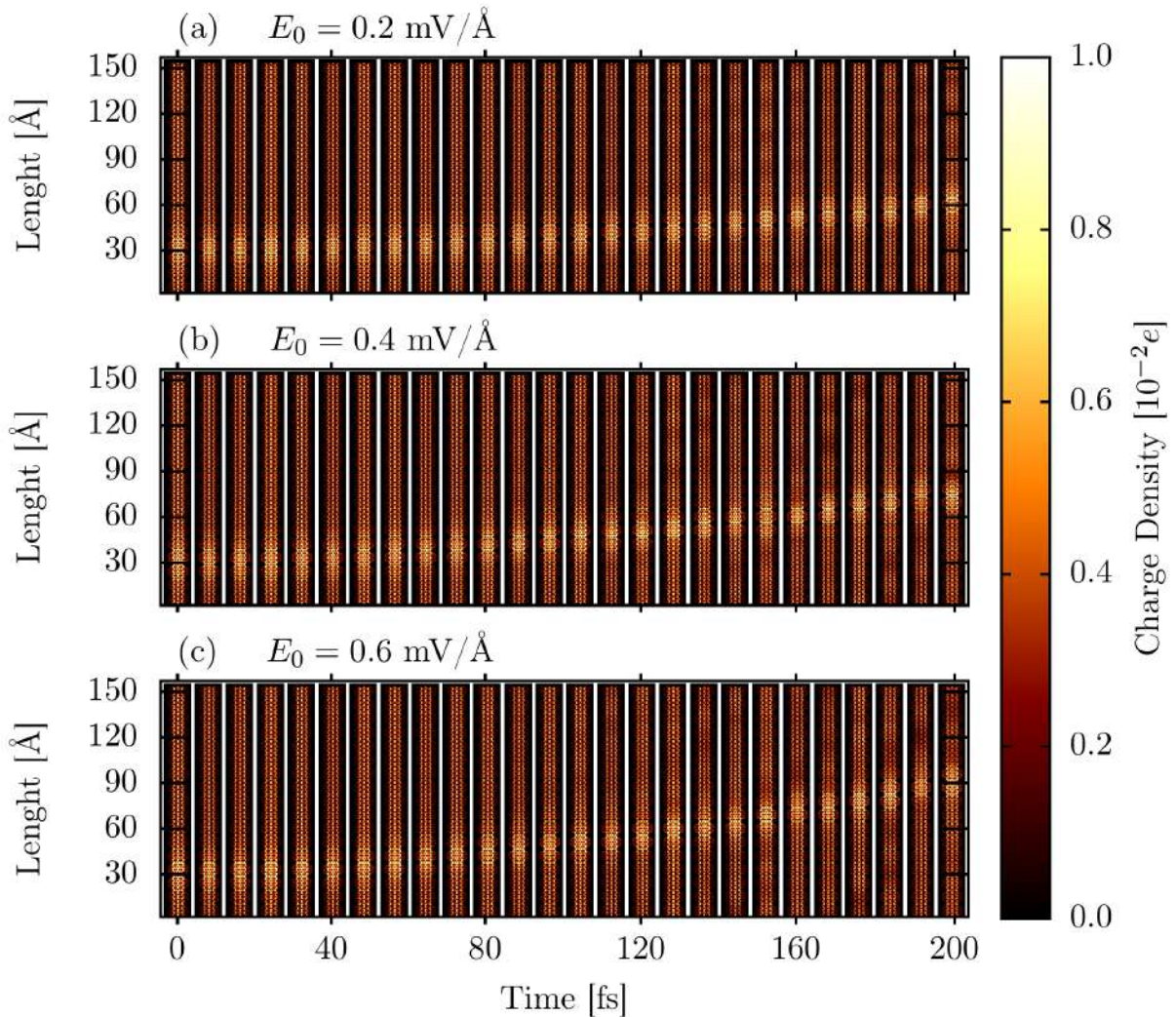


Figura 87 – Evolução da distribuição de densidade de carga em nanofitas de grafeno-necklace contendo um bóson. O campo elétrico considerado varia em três intensidades: 0.2 (a), 0.4 (b) e 0.6 mV/Å.

Mais detalhes sobre a dinâmica de portadores de carga bosônicos, além da evolução temporal dos níveis de energia envolvidos, são apresentados no apêndice A.11 de forma sistemática.

4.2.2.3 Nanofitas de Coroneno

As nanofitas de coroneno (CNR, do inglês *Coronene-based Nanoribbon*) possuem uma interessante rota de síntese, ao serem inseridas dentro de nanotubos de carbono evoluem, a partir de algumas condições, para CNRs. A protocolo computacional adotado no estudo do transporte de carga nessas nanofitas foi apresentado na seção 3.2.1.3, onde a influência do acoplamento elétron-fônon e seu impacto na formação de pólarons e na velocidade de pólarons e bipólarons de CNRs, além da dinâmica dessas

quase-partículas na presença de campo elétrico em diferentes regimes é verificada. Os resultados, métodos e motivação são apresentados em detalhes no apêndice A.12.

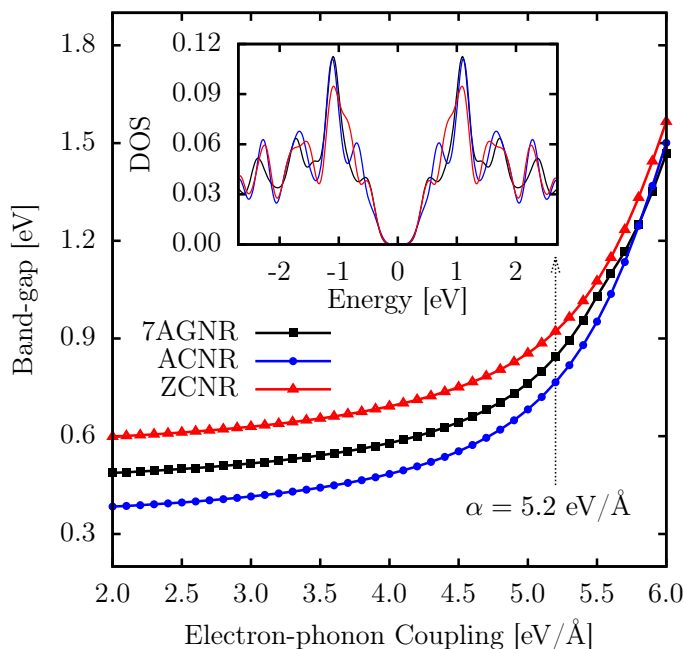


Figura 88 – Bandgap em função do acoplamento elétron-fônon para sistemas neutros de 7-AGNR (curva em preto), nanofitas de coroneno *armchair* (curva em azul) e zigue-zague (curva em vermelho). O painel interno apresenta a densidade de estados para os três tipos de nanofitas quando $\alpha = 5.2 \text{ eV/\AA}$.

Em relação a solução estática de pólarons e bipólarons em CNRs, as figuras 88 e 89 apresentam alguns aspectos importantes. Na figura 88, o *band-gap* em função do acoplamento elétron-fônon é estudado para as 7-AGNR (curva preta, e que configura a largura máxima da CNR com borda *armchair* (ACNR), por isso também foi considerada a fim de comparação), ACNR e CNR com borda zigue-zague (ZCNR). De acordo com outros trabalhos teóricos e experimentais, o valor de $\alpha = 5.2 \text{ eV/\AA}$ se mostrou mais adequado para representar as CNRs. Assim, o painel interno da figura apresenta a densidade de estados para os três sistemas até aqui em destaque, todos com neutros. Em relação ao *band-gap*, percebe-se que as nanofitas as ACNRs possuem os níveis HOMO e LUMO mais próximos quando comparados com as 7-AGNRs, enquanto que as nanofitas ZCNR possuem um comportamento ainda mais próximo de isolante em relação as outras duas já mencionadas. No que tange a densidade de estados, as três estruturas possuem características bem distintas de uma forma geral, apresentando comportamentos similares em regiões específicas. É importante ressaltar que a comparação entre 7-AGNR e ACNR se mostra mais coerente que entre 7-AGNR e ZCNR, visto que a partir de cortes na 7-AGNR é possível obter as ACNRs. A nanofita ZGNR que poderia originar a ZCNR não foi investigada devido a topologia de ambas serem

muito diferentes, e já ser conhecido que ZGNRs possuem comportamento metálico não sendo interessante ao que tange o transporte de carga em semicondutores orgânicos.

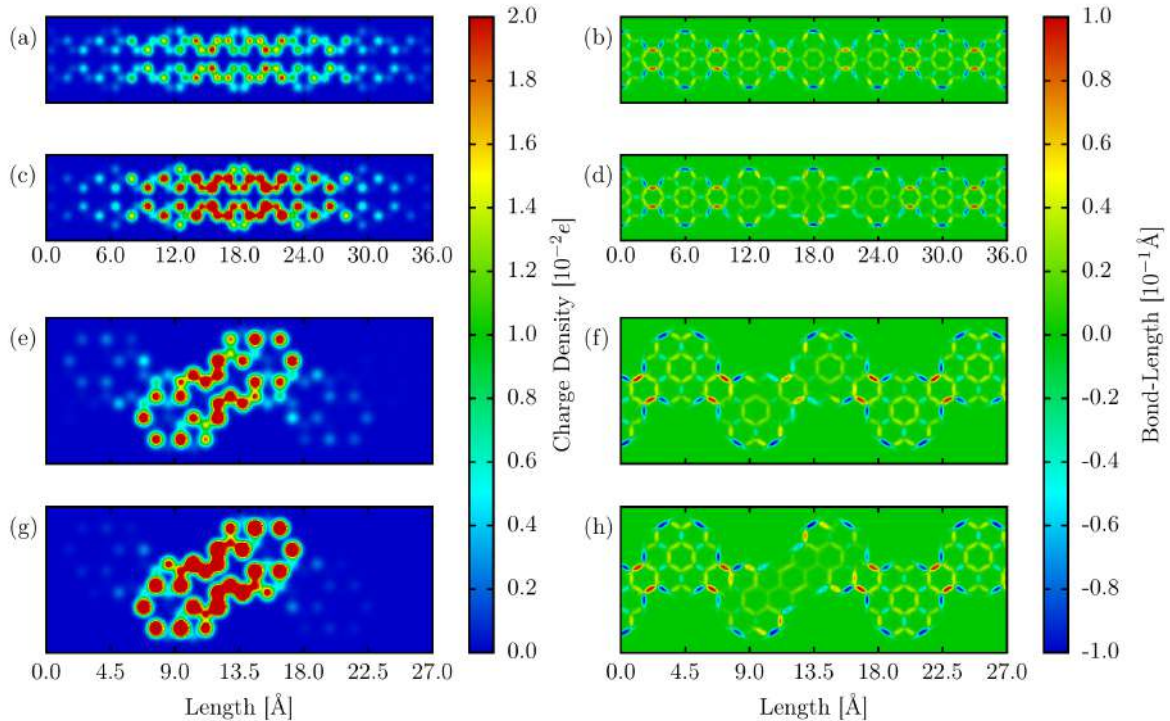


Figura 89 – Solução estacionária de quase-partículas. Distribuição de densidade de carga para: pólarons (p. (a) em borda *armchair* e p. (e) em zigue-zague) e bipólarons (p. (c) em borda *armchair* e p. (g) em zigue-zague). As respectivas distorções de rede para essas polarizações são apresentadas nos painéis (b) para pólaron e (d) para bipólaron em nanofitas *armchair* e também nos painéis (f) para pólarons e (h) para bipólarons em nanofitas com terminação zigue-zague.

A figura 89 apresenta a configuração estacionária (densidade de carga e distorções de rede) de pólaron e bipólaron em ACNR e ZCNR. Os painéis (a) e (c) mostram a distribuição da densidade de carga molecular de pólarons e bipólaron em ACNR, respectivamente. O comportamento presente nesses painéis é similar ao se considerar o mecanismo já apresentado para os outros sistemas, onde o bipólaron possui uma concentração maior de carga em relação ao pólaron. Aqui, o bipólaron ocupa uma região espacial levemente menor que o pólaron. Essa diferença se mostra maior em outros sistemas já apresentados. Os painéis (b) e (d) mostram as mudanças nos comprimentos de ligação C-C das ACNRs para pólaron e bipólaron, respectivamente. Como de costume para o modelo empregado, essas mudanças são consideravelmente mais significativas na presença de uma maior quantidade de carga, que é o caso do bipólaron. Vale lembrar que isso aumenta também a massa efetiva do portador e impacta diretamente na sua dinâmica. Para ZCNRs, a densidade de carga e distorção

de rede para pólaron (p. (e,f)) e bipólaron (p. (g,h)) são reportados. Esse tipo de nanofita pode ser observada como um grande número de duas moléculas de coroneno ligadas covalentemente de forma diagonal e intercalada, ou seja, de forma zigue-zague em relação as moléculas. Nisso, a concentração dos portadores de carga se dão essencialmente em duas dessas moléculas, estando as distorções no comprimento de ligação concentradas essencialmente no anel que une essas moléculas. Mesmo para campo elétrico alto, para que o pólaron (e principalmente o bipólaron) consiga se mover ao longo da ZCNR, a energia necessária que a quase-partícula precisa obter é maior que esta pode suportar, portanto não há transporte de pólaron e bipólaron em ZCNR quando aplicado campo elétrico externo.

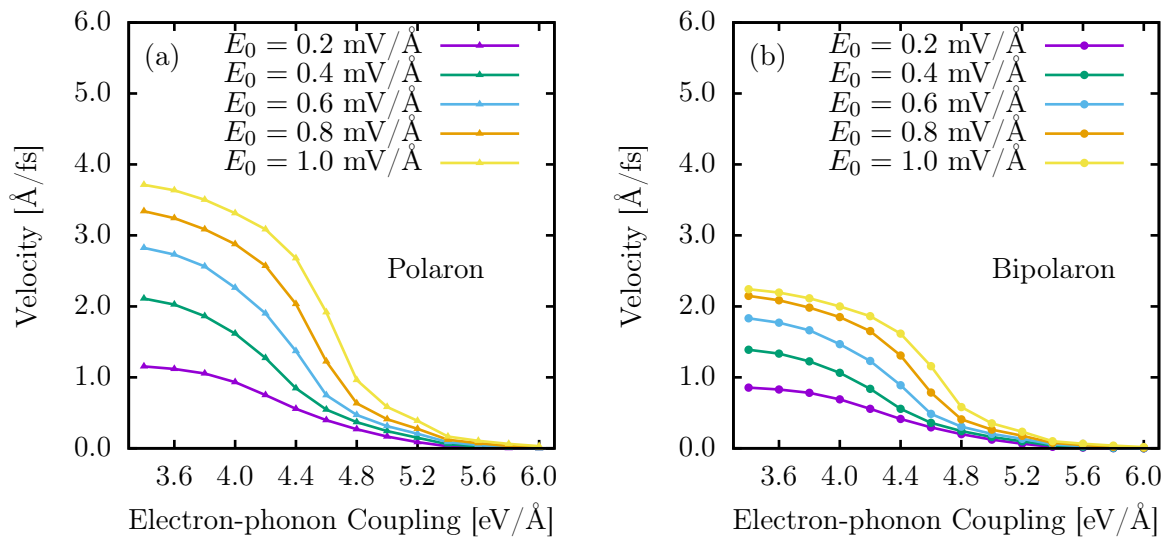


Figura 90 – Velocidade em função do acoplamento elétron-fônon para diferentes intensidades de campo elétrico aplicado, tanto para pólaron (a) quanto para bipólaron (b).

Como discutido acima, ACNRs são as nanofitas, em relação as duas estudadas nessa seção, que contam transporte de carga na presença de campo elétrico externo. No apêndice A.12 são apresentados em detalhes o evolução temporal da densidade de carga de pólaron e bipólaron na presença de um campo elétrico externo com intensidade de $0.8 \text{ mV}/\text{\AA}$ no intuito de discutir o mecanismo de transporte nesses sistemas. Ainda neste apêndice, a influência de campo elétrico externo nas duas quase-partículas em regimes de campo variando entre $E_0 = 0.2$ e $1.0 \text{ mV}/\text{\AA}$ é discutido em relação ao centro de carga molecular x_p . Similarmente a outros sistemas ao qual o modelo foi empregado, o pólaron possui uma velocidade maior que do bipólaron. Por outro lado, a influência do acoplamento elétron-fônon na velocidade de pólaron (e bipólaron) não foi discutida. A figura 90 apresenta a velocidade de saturação das quase-partículas em função de α . O comportamento é bastante similar, mostrando que

o que realmente diferente a questão do transporte em nanofitas baseadas em grafeno em relação a pólarons e bipólarons é sua massa efetiva e, conseqüentemente, suas estabilidades. O comportamento da velocidade é decrescente com o aumento de α . Um importante detalhe é que apenas pólarons possuem possibilidade de transporte óptico, nos casos em que a velocidade é maior que $0.3 \text{ \AA}/\text{fs}$ (velocidade do som no material). Por fim, a velocidade é praticamente nula para $\alpha \geq 5.4 \text{ eV}/\text{\AA}$. Vale ressaltar que a velocidade é calculada em relação ao centro de carga molecular, e que quanto menor é a intensidade do acoplamento entre elétrons e distorções de rede (fônons), mais deslocalizado e menos estável é a quase-partícula. Outros detalhes desses e de outros resultados, suas discussões, metodologia e motivação do estudo do transporte de carga em CNRs encontram-se no apêndice A.12.

4.2.2.4 Nanofitas de Grafeno Poroso

Diversos trabalhos teóricos e experimentais discutem os efeitos de defeitos e poros em folhas e nanofitas de grafeno. Aqui, a partir dos métodos apresentados na seção 3.2.1.4, diferentes larguras de nanofitas de grafeno com poros regulares são discutidas no âmbito do transporte de carga nesse modelo SSH quase unidimensional. É importante mencionar que as características da estrutura de menor largura é polimérica e não apresenta poros em si, mas uma deformação regular em suas bordas.

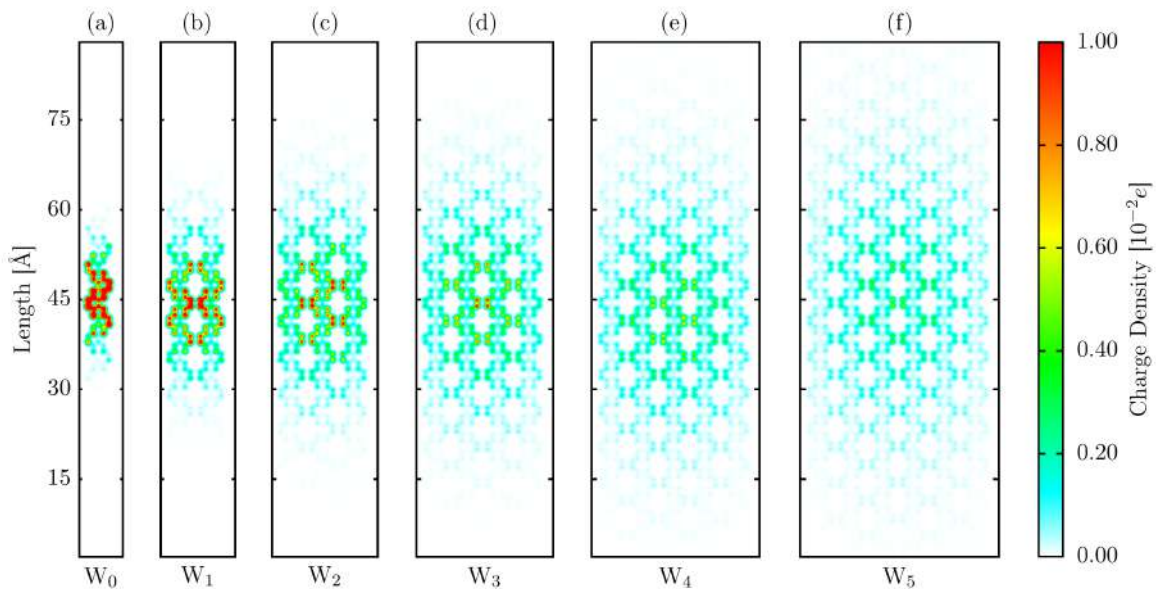


Figura 91 – Solução estacionária da distribuição de carga atômica de nanofitas de grafeno poroso em diferentes larguras.

A figura 91 mostra a densidade de carga quando um buraco (falta de um elétron) é inserido em cada sistema. De forma interessante, todos os sistemas apresentam concentração de carga. Note que o sistema W_5 possui 35 átomos de largura, e observar concentração de carga em nanofitas de grafeno dessa largura não é possível. Portanto,

a porosidade permite a formação de quase-partículas em sistemas maiores. Por outro lado, essa concentração de carga é muito deslocalizada, ainda assim. A figura 92 apresenta a distribuição dos comprimentos de ligação para os diferentes sistemas investigados. O perfil dessa distribuição varia bastante entre as nanofitas W_0 , W_1 e W_2 , de forma que de W_3 até W_5 o perfil das ligações não é muito alterado. Por outro lado, em concordância com a deslocalização dos portadores apresentada na figura 91, as distorções de rede são consideravelmente pequenas e os portadores possuem características menos estáveis com o aumento da largura, podendo ser consideradas como onda de densidade de carga, devido as pequenas alterações nas posições atômicas.

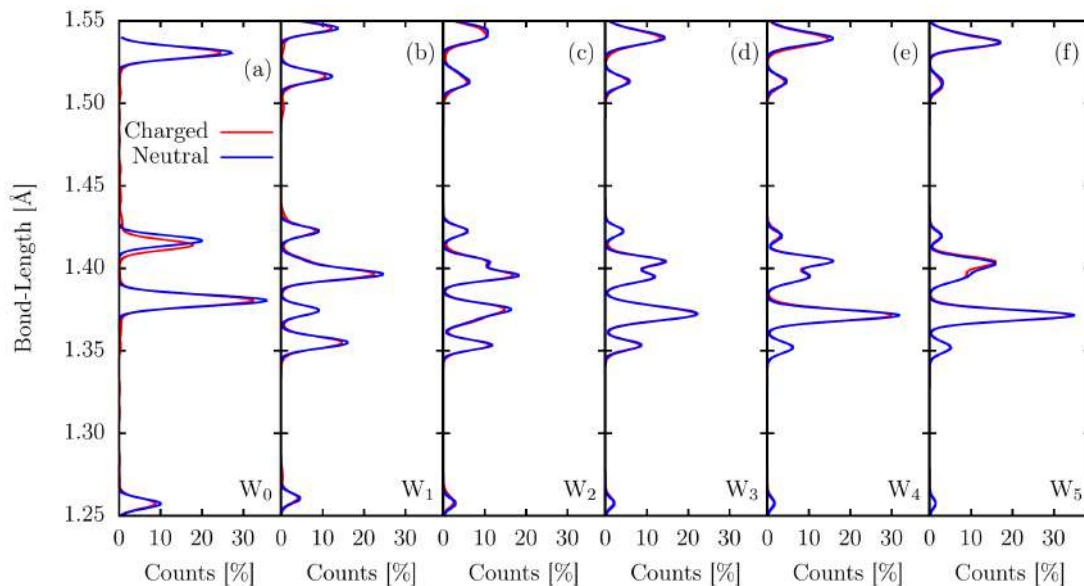


Figura 92 – Distribuição dos comprimentos de ligação relativa em sistemas de grafeno poroso neutro e carregado, para diferentes larguras.

No apêndice A.13, são apresentados em detalhes a evolução temporal da densidade de carga e distorções de rede em nanofitas W_0 , além da dinâmica da densidade de carga para todos os sistemas. Por outro lado, a figura 93 mostra a estrutura de bandas de todos os sistemas aqui investigados ao longo do tempo de simulação. A linha vermelho representa os níveis de energia relativos ao pólaron no sistema. Note que o aumento da largura acarreta também na aproximação dos níveis do pólarons as bandas do sistema, concordando com o que já foi discutido em relação a estabilidade desses portadores. De toda forma, mesmo em larguras mais altas, a concentração de carga existe e é dinamicamente possível com a aplicação de um campo elétrico externo ao sistema.

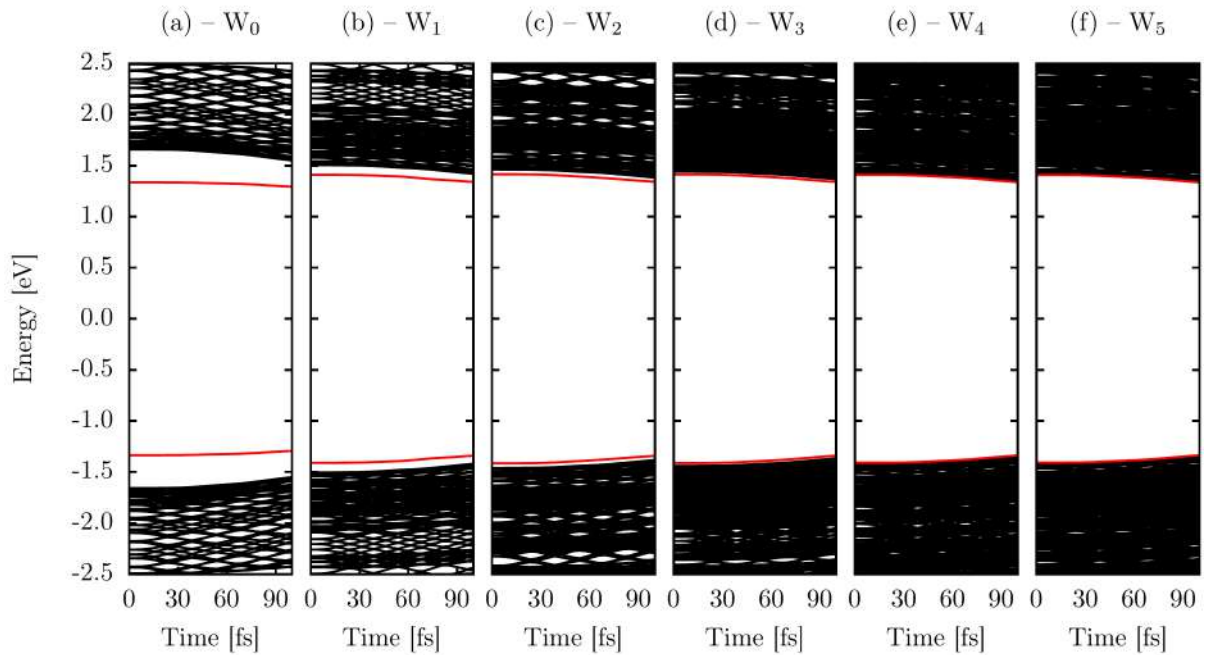


Figura 93 – Evolução da estrutura de bandas dos sistemas na presença de um pólaron para as diferentes larguras estudadas.

4.2.2.5 Heterojunções 7,9-GNR

Com protocolo computacional apresentado na seção 3.2.1.5 e motivado pelo estudo discutido brevemente na seção 1.4, as nanofitas 7,9-GNR consistem na heterojunção de borda *armchair* de larguras de sete e nove átomos, das família $3p + 1$ e $3p$, respectivamente. Assim, duas famílias de larguras dessas nanofitas cujo o transporte existe e é conhecido são utilizadas na interface intercalada na formação de uma única estrutura.

No apêndice A.14 as propriedades estacionárias e dinâmicas de pólarons em 7,9-GNRs são discutidas. No âmbito da questão estacionária, a figura 94(a) mostra a distribuição de carga na rede em função do acoplamento elétron-fônon. Até $\alpha = 4.75$ eV/Å a distribuição de carga ocorre ao longo de todo comprimento da nanofita, para $\alpha = 5.0$ eV/Å a carga se concentra principalmente na parte mais larga da heterojunção, enquanto que para $\alpha > 5.0$ eV/Å a probabilidade eletrônica é cada vez mais concentrada na parte mais larga da fita. De forma mais precisa, a concentração de carga ocorre exatamente na junção da 9-GNR com as duas vizinhas 7-GNRs, onde o excesso prevasse principalmente na parte mais larga. Os painéis (b) e (c) apresentam uma aproximação da região onde se encontra o pólaron, da deformação do sistema e distribuição de carga, respectivamente, para $\alpha = 5.466$ eV/Å. Sendo este valor ideal para reproduzir o *band-gap* da estrutura obtido experimentalmente.

Ao se considerar o valor de α apresentado na figura 94, o transporte de carga não ocorre no sistema. Por outro lado, o valor do *band-gap* calculado e o valor obtido

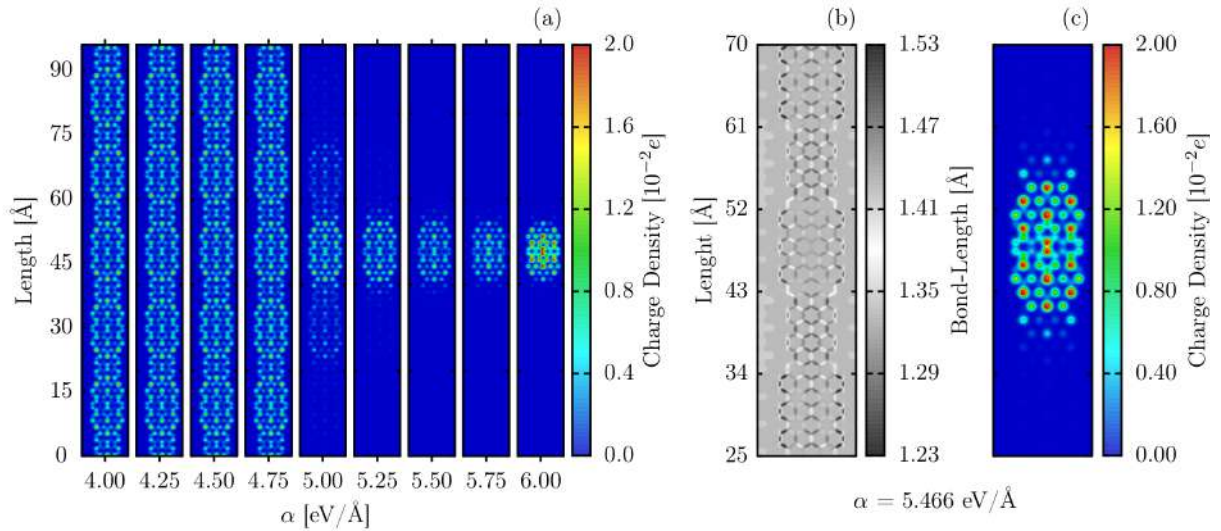


Figura 94 – Densidade de carga atômica em função do acoplamento elétron-fônon (a) e visualização aproximada das distorção de rede (b) e densidade de carga atômica (c) para $\alpha = 5.466 eV/\text{\AA}$.

por meio de experimentos podem divergir devido o primeiro considerar um sistema isolado e o outro consistir da interação dos átomos com um substrato e fatores externos. Assim, ao considerar o caso de $\alpha = 5.0 eV/\text{\AA}$ onde a densidade de carga se deslocaliza em mais de uma unidade da heterojunção, o transporte ocorre para valores de campo elétrico baixos. A figura 95(a) mostra a evolução desse sistema quando um campo elétrico de $0.3 mV/\text{\AA}$ é aplicado. Curiosamente, o transporte ocorre a partir de saltos entre as heterojunções da nanofita, tendo uma preferência clara pela 9-GNR, neste sentido, observa-se que além do *hopping* dos elétrons nos sítios, para estes sistemas o *hopping* entre a quase-partícula também é configurado como mecanismo de transporte. A figura 95(b) mostra a evolução do centro de carga x_p ao longo do tempo de simulação, em diferentes regimes de campo elétrico. Outros detalhes dos aspectos estacionários e dinâmicos de pólarons em 7,9-GNR com aplicação de campo elétrico podem ser verificados no apêndice A.14.

4.3 Dinâmica Molecular Reativa de Sistema Nanoestruturados

De acordo com a metodologia apresentada de forma detalhada na seção 3.3, investigações de dinâmica molecular reativa, ou seja, quando a criação e quebra de ligações são possíveis, são realizadas com diferentes campos de força muito utilizados nesse tipo de estudo, que são: AIREBO (Seç. 2.2.3.3.5), SW (Seç. 2.2.3.3.6) e REAXFF (Seç. 2.2.3.3.7). Aqui, as propriedades mecânicas e térmicas são investigadas em diferentes sistemas moleculares, além de equilíbrio energética e comportamento em situações extremas são também discutidas. Os métodos, resultados e motivações são sistematicamente apresentados nos apêndices A.15 até A.22, B.1 e B.2.

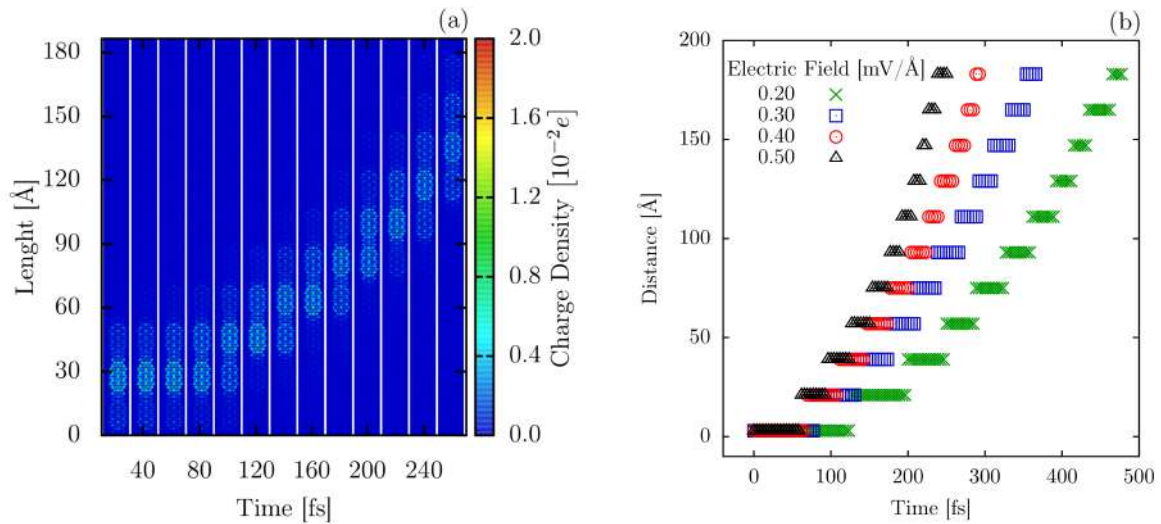


Figura 95 – Dinâmica do pólaron em 7,9-GNR com presença de campo elétrico externo de $0.3 \text{ mV}/\text{Å}$ (a) e evolução temporal do centro de carga para diferentes regimes de campo elétrico (b).

4.3.1 Propriedades Termomecânicas de Estruturas

As propriedades mecânicas e térmicas de alótropos de carbono uni e bidimensionais e 2D TMDs foram aqui investigados e obtidos essencialmente seu padrão de fratura, módulo de Young, e em alguns casos seus pontos de fusão/sublimação. Nessa linha, foram realizadas seis conjuntos de simulações e discussões independentes.

Inicialmente, considerando três TMDs (MoS_2 , MoSe_2 e MoTe_2) foram esticados em duas fases distintas (1T e 2H) em dois regimes de temperatura (10 e 300 K). A partir da metodologia apresentada para este estudo (Seç. 3.3.1.1), o apêndice A.15 (artigo intitulado *On the Elastic Properties and Fracture Patterns of MoX_2 ($X = S, Se, Te$) Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Study*) apresenta um estudo sistemático das seis estruturas ($\{1T, 2H\} \times \{\text{MoS}_2, \text{MoSe}_2, \text{MoTe}_2\}$) que foram esticadas nas direções x e y . A figura 96 mostram as curvas de tensão-deformação para todos os casos aqui considerados. Os painéis a esquerda, centrais e a direita da presente figura reportam os sistemas de MoS_2 , MoSe_2 e MoTe_2 , respectivamente. Os painéis superiores dizem respeito a fase 2H, enquanto que os inferiores discorrem sobre a fase 1T. Por fim, as curvas de cores roxa e verde representam a tensão nas simulações a 10 K nas direções x e y , respectivamente. As curvas em azul e laranja representam a tensão nas direções x e y , respectivamente, com banho térmico de 300 K. Nessas curvas, dois regimes claros são observados. Uma região elástica, não linear, que tem seu crescimento até o início da região de tensão nula, ou seja, após a fratura total. Os valores de tensão máxima (US, do inglês *Ultimate Strength*) são maiores para os casos em que a deformação foi aplicada na direção x em relação a direção y , isso ocorre pelo fato dos ângulos

entre os átomos serem os principais agentes influentes na fratura (572, 573). Note ainda (Fig. 41) que em estruturas hexagonais, ao se esticar em x , existem ligações paralelas a direção do esticamento, correspondendo a melhor posição para dois átomos suportarem a tensão, enquanto que na direção y todas as ligações estão inclinadas, ou seja, a componente da força de interação é menor na direção y do que o vetor de força formado no sentido de ligação entre os dois átomos. Por outro lado, as deformações de fratura (FS, do inglês *Fracture Strain*) variam de 5.44% (1T-MoS₂ com temperatura ambiente) até 29.86% (2H-MoTe₂ com baixas temperaturas). Outro detalhe importante é que, como esperado, o aumento da temperatura diminui de 10 para 300 K causa uma diminuição na tensão crítica FS em todos os sistemas. Ainda neste estudo, o valor mais alto do módulo de Young obtido é de $Y_M = 154$ GPa, enquanto que a maior valor de tensão máxima obtido foi de aproximadamente 26 GPa, ambos para o 2H-MoSe₂ em baixas temperaturas. Por fim, o arranjo dos calcogenetos na fase 1T contribuem para uma diminuição da estabilidade estrutural dos TMDs nessa fase, e isso pode ser evidenciado por uma resistência consideravelmente menor quando comparados a fase 2H. O padrão de fratura e uma tabela com os valores de Y_M , US e FS de todos os casos são sistematicamente discutidos no apêndice A.15.

De acordo com o protocolo computacional apresentado na seção 3.3.1.2, os n -Benzo-CMPs são estruturas de grafeno com poros em diversos tamanhos, sendo n o tamanho do poro. Os sistemas aqui estudados são 3.45-Benzo-CMP, 8.07-Benzo-CMP e 11.93-Benzo-CMP, que também são nomeados nas figuras e discussões como sistemas pequeno¹ (S, do inglês *System-Small*), médio (M, do inglês *System-Medium*) e grande (L, do inglês *System-Large*). Aqui as propriedades térmicas e mecânicas são discutidas através da visualização do padrão de fratura das estruturas, curvas de energia total em função da temperatura e de tensão-deformação, sendo que todos os resultados são detalhadamente discutidos no apêndice A.16 (artigo intitulado *Thermomechanical Insight Into the Stability of Nanoporous Graphene Membranes*).

Na figura 97, tanto a energia total quanto a capacidade térmica são apresentadas em função da temperatura. Não somente as curvas relativas aos três sistemas que são foco deste estudo, mas também para o grafeno, a fim de comparação. É interessante notar que existem dois regimes claros e lineares da energia total, separados por uma região de transição onde a energia é consideravelmente aumentada. Com perfis de curvas semelhantes, os casos com poros maiores são ligeiramente maiores para os casos com diâmetros de poro mais largo. Em relação a descontinuidade que caracteriza a transição de fase do sistema, essa região representa a temperatura pela qual a estrutura passa da sua fase sólida para gasosa. Isso devido ao aumento da energia cinética dos átomos quando estão na fase gasosa (com velocidades maiores), aumentando assim a

¹ Base do estudo para transporte de carga em nanofitas de grafeno poroso (Seqs. 3.2.1.4 e 4.2.2.4).

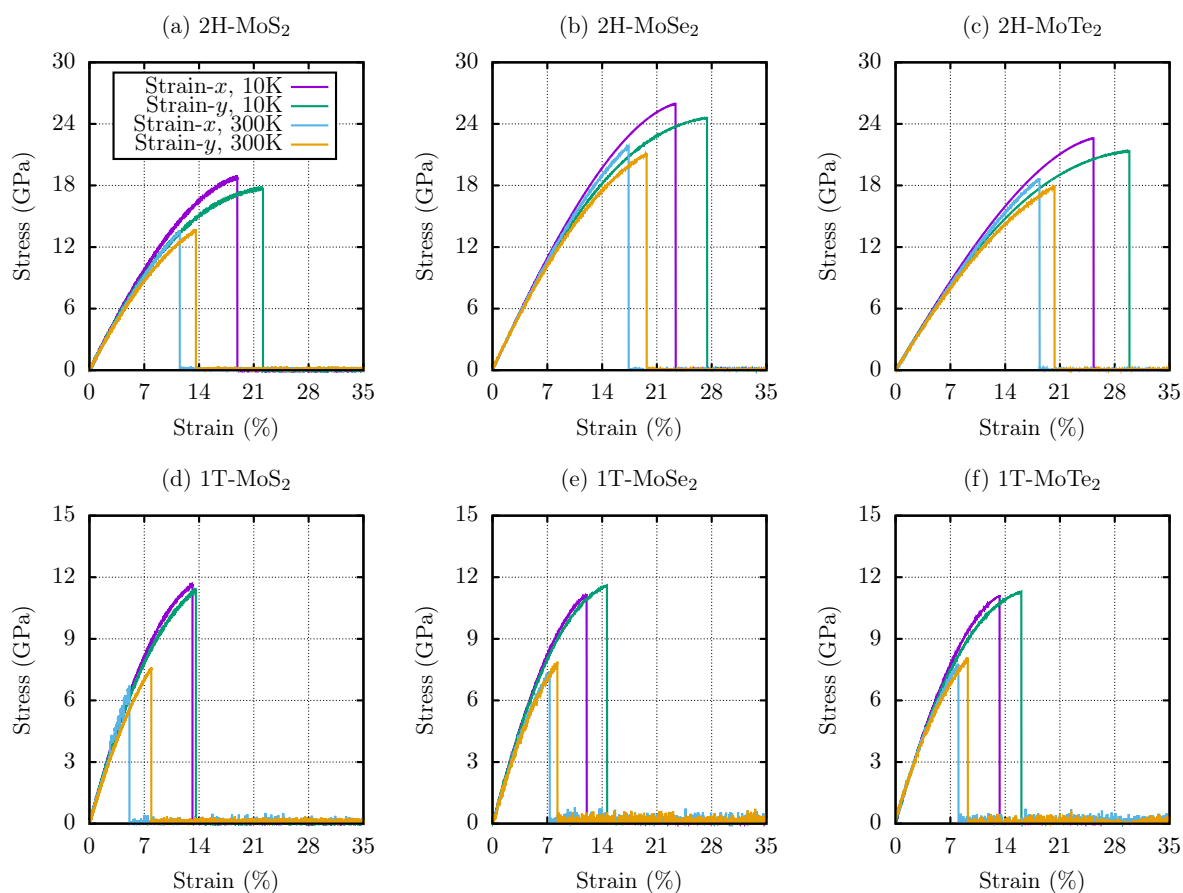


Figura 96 – Curvas de tensão-deformação para as membranas de TMDs aqui investigadas quando tensionadas nas direções x e y com temperaturas de 10 e 300 K.

energia total do sistema. Note que esse aumento da energia cinética também é uma consequência da conversão de energias harmônica e de torção que estão presentes na fase sólida. Para os sistemas microporosos 2D n -Benzo-CMPs aqui considerados, as temperaturas de derretimento (transição de fase) ocorrem em 4660 K, 4574 K e 4403 K, para os sistemas S, M, e L, respectivamente. Para o caso do grafeno, o ponto de derretimento ocorre em 5596 K. Esses valores são obrigados a partir do ponto de máximo de C_V (Fig. 97(b)). A partir disso, percebe-se que quanto menor o poro (ou a quantidade deles) mais assemelha-se com o grafeno, o que é esperado. Por outro lado, o sistema-L que contém a estrutura com maior diâmetro de poro possui ponto de derretimento diferindo por menos de 1000 K quando comparado ao grafeno, o que ainda se remete a uma boa estabilidade térmica dada sua natureza.

Após discutidos os aspectos térmicos dos sistemas microporosos aqui estudados, uma ampla discussão sobre a resposta a tensão dessas estruturas é apresentada no apêndice A.16. Entre esses resultados, as importantes curvas de tensão deformação são apresentadas na figura 98, onde as membranas de n -Benzo-CMPs foram sujeitas a deformação nas direções x (painéis superiores – (a,b,c)) e y (painéis inferiores –

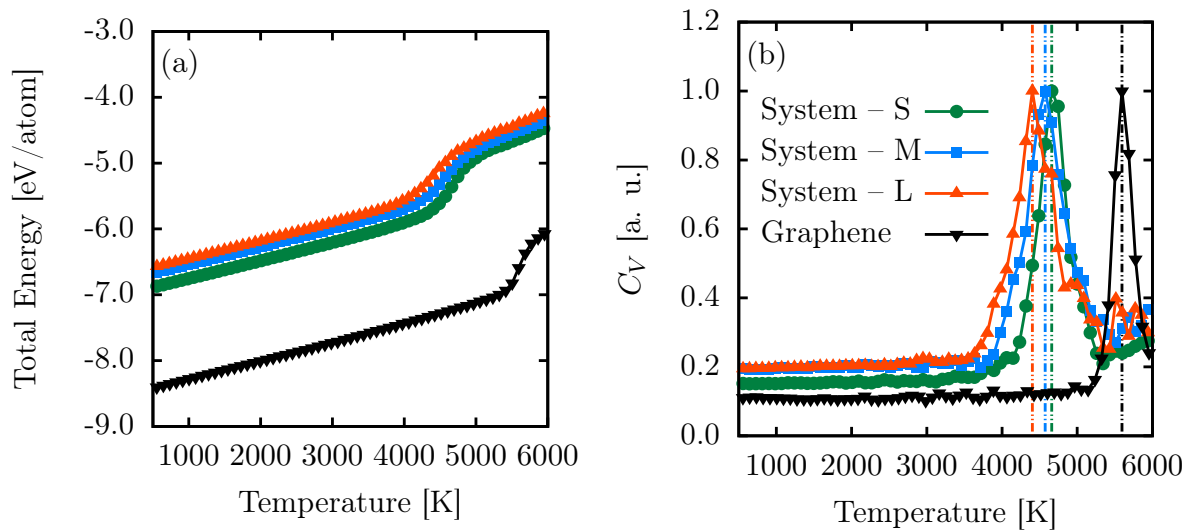


Figura 97 – Energia total (a) e capacidade térmica C_V (b) para os sistemas aqui estudados. As linhas de cor preta, verde, azul e vermelho representam o grafeno (para comparação), e 3.45-Benzo-CMP (S), 8.07-Benzo-CMP (M) e 11.93-Benzo-CMP (L), respectivamente. As linhas tracejadas representam o valor máximo de C_V (ponto de derretimento).

(d,e,f) nas temperaturas de 300 (curva em verde), 600 (curva em azul), 900 (curva em amarelo) e 1200 K (curva em vermelho). Em relação ao tamanho dos poros, as curvas de tensão-deformação para os sistemas S, M e L são apresentados nos painéis à esquerda (a,d), médios (b,e) e à direita (e,f), respectivamente. Note que todos os casos foram submetidos a uma deformação de mais 40%, onde todos os sistemas foram totalmente fraturados. As regiões comuns de tensão e deformação são observadas, com um crescimento muito quase-linear da tensão, até um ponto crítico de deformação (FS) onde ocorre a tensão máxima (US) de ruptura do sistema, onde as tensões praticamente se anulam. Se tratando da direção x , os valores de US são maiores em comparação com a deformação em y . Note que apesar dos poros, o organização principal dos átomos é de forma hexagonal (grafeno), e como já discutido acima para os TMDs, os ângulos formados por estes átomos regem a sua resistência em relação a deformação uniaxial. Ainda na figura 98 observa-se que os valores de fratura de deformação variam de 15 a 34%, sendo o valor de FS mais baixo observado para o sistema com maior poro em uma temperatura de 1200 K. Em geral, o aumento da temperatura causa uma diminuição do FS em todos os casos, como esperado, devido a alta instabilidade que o sistema carrega em temperaturas mais elevadas. O módulo de elasticidade mais alto obtido foi de $\gamma_M = 471$ GPa, para o sistema com menor poro, na temperatura mais baixa aqui considerada (300 K). Nota-se, portanto, que quanto menor o poro, mais rígido e resistente é o sistema. Todos os casos de padrão de fratura desses sistemas

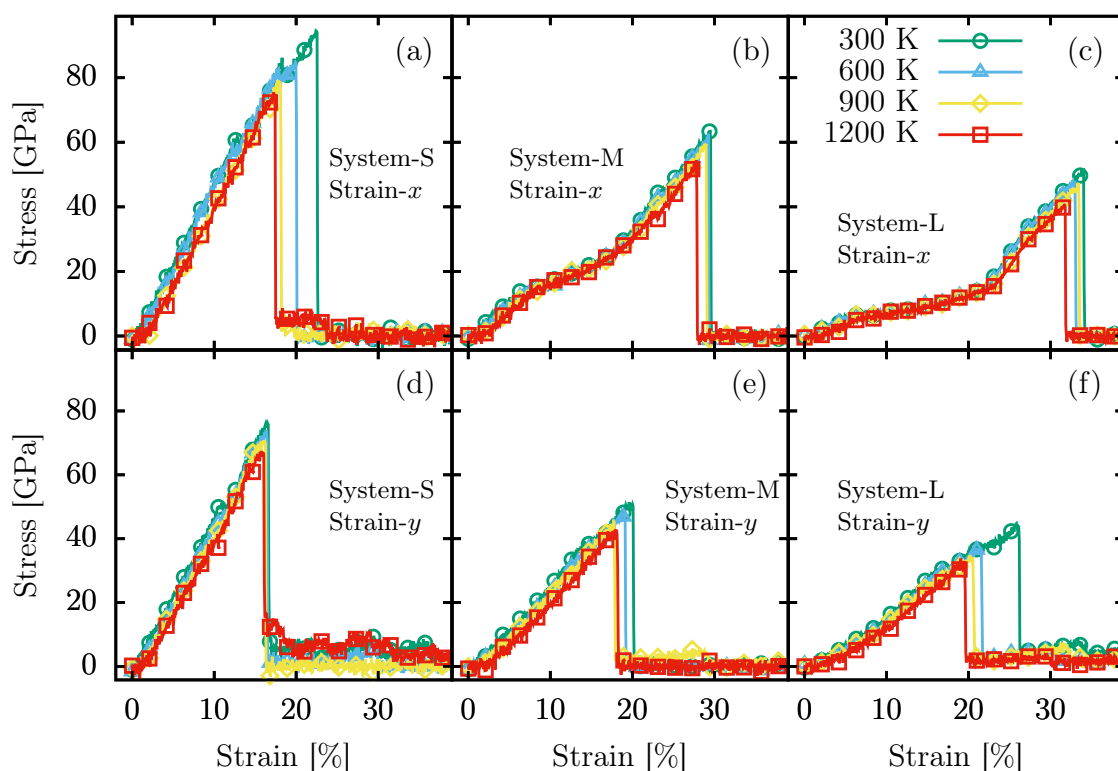


Figura 98 – Curvas de tensão-deformação para membranas de grafeno poroso aqui consideradas, em diferentes regimes de temperatura, de 300 a 1200 K, quando sujeitas a deformação nas direções x e y separadamente.

estão apresentados em detalhes no apêndice A.16, que conta ainda com uma tabela detalhada dos importantes valores de Y_M , US e FS , para todos os casos.

Assim como foi realizado para as propriedades térmicas de n -Benzo-CMPs, simulações com grafeno para fins de comparação também foram realizadas para o estudo das propriedades mecânicas de monocamadas de popgrafeno. De acordo com o protocolo computacional discutido na metodologia deste trabalho (Seç. 3.3.1.3), a deformação de folhas de grafeno e popgrafeno foi realizada a partir de uma taxa de esticamento uniaxial em diferentes temperaturas, de 300 a 1200 K, em ambas as direções x e y . Neste estudo, o padrão de fratura, curvas de tensão-deformação e uma tabela que resume os valores do módulo de Young, deformação de fratura e tensão máxima foram obtidos e estão apresentados no apêndice A.17 (artigo intitulado *Temperature Effects on the Fracture Dynamics and Elastic Properties of Popgraphene Membranes*).

Entre os resultados apresentados para membranas de popgrafeno, a figura 99 apresenta a curva de tensão-deformação para todas as situações investigadas, que são grafeno nas direções x (curva vermelha) e y (curva azul) e também popgrafeno nas mesmas direções x (curva amarela) e y (curva marrom). Os painéis de (a) até (d) representam as temperaturas de 300 a 1200 K, com passo de 300 K, respectivamente. O padrão geral de todas as curvas apresentadas na figura segue o que já foi discutido

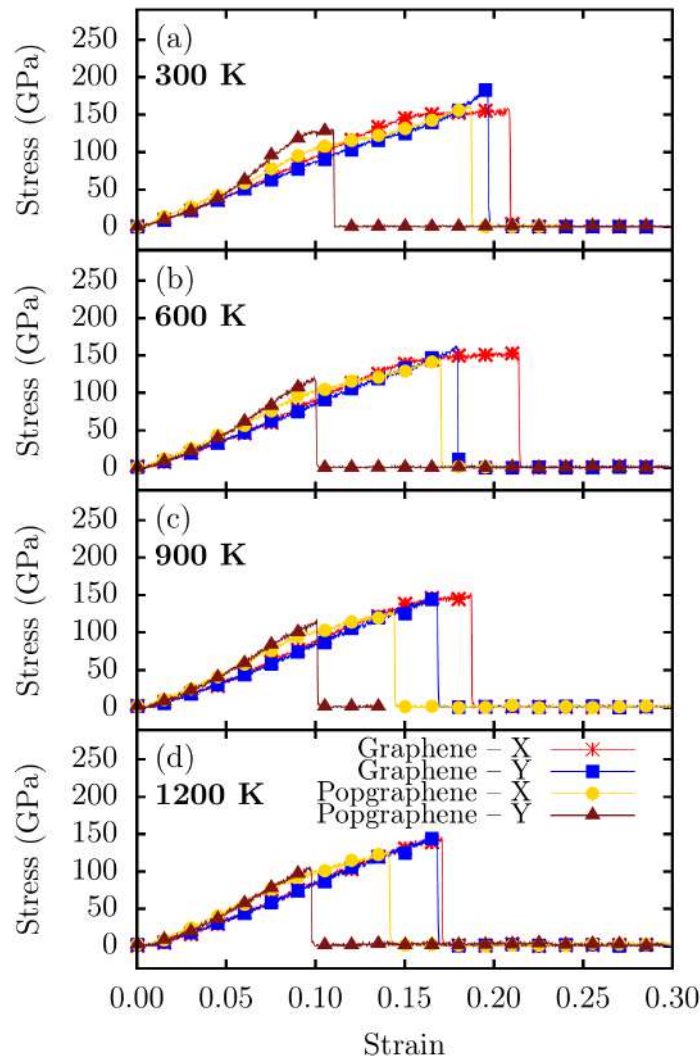


Figura 99 – Tensão deformação para folhas de popgrafeno e grafeno deformadas nas direções x e y com temperaturas de 300 (a), 600 (b), 900 (c) e 1200 K (d).

no caso dos TMDs e n -Benzo-CMPs, com dois regimes de tensão, um antes e um depois da FS. Observando a temperatura ambiente, tanto o popgrafeno deformado em x quanto o grafeno deformado em x e y apresentam FS próximos a 20%, contra aproximadamente 8% de deformação na direção y do popgrafeno. Isso mostra que o este sistema possui uma fragilidade maior em relação a esta direção. De fato, isso ocorre devido ao alongamento dos anéis de oito carbonos, que são dispostos inicialmente de forma horizontal. Também é importante mencionar que a densidade de ligações paralelas a direção y é consideravelmente menor que em x , onde ao menos três ligações em quatro átomos de carbono compõem esse anel de oito partículas na direção x , contra apenas uma ligação entre dois átomos na direção y (Fig. 43). Outro aspecto relevante é a independência da temperatura nesse processo, principalmente em relação ao popgrafeno na deformado na direção y , que mostra que a fragilidade das ligações do sistema respondem mais rapidamente a deformação que aos efeitos de temperatura.

Os outros casos (popgrafeno em x e grafeno em x e y) respondem ao aumento da temperatura como de costume, diminuindo o FS. As imagens e discussões sobre os aspectos do padrão de fraturas dessas situações são explicadas no apêndice A.17, assim como nos casos anteriores, a tabela com os valores fundamentais para as propriedades elásticas são também apresentados.

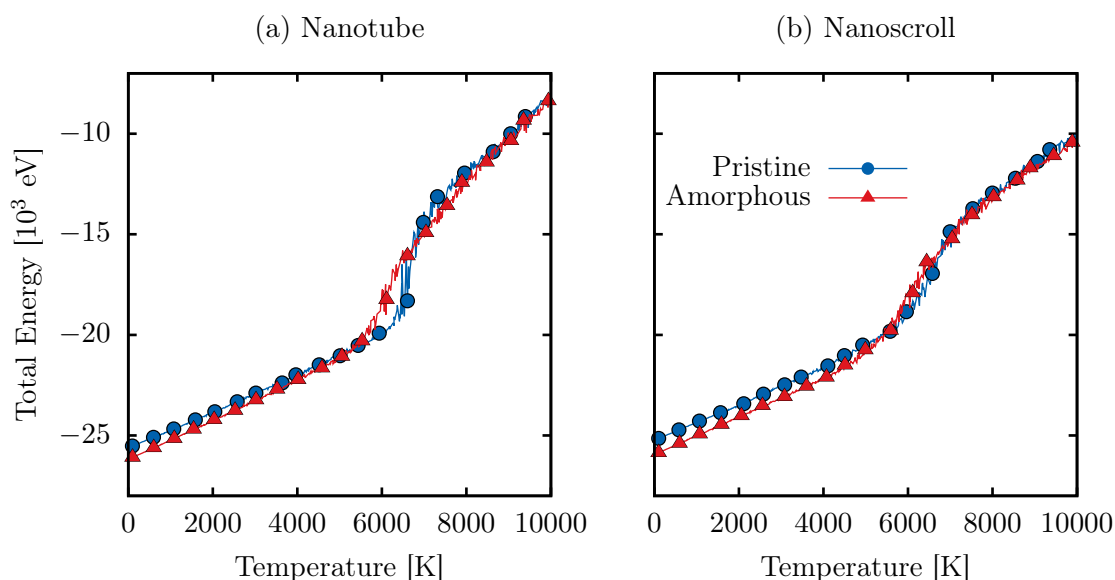


Figura 100 – Energia total em função da temperatura para nanotubos (a) e nanoscrolls (b) de grafeno (círculos azuis) e grafeno amorfo (triângulo vermelhos).

Outro alótropo de carbono amorfo que foi recentemente sintetizado recebeu o nome de MAC (do inglês *Monolayer Amorphous Carbon*) (319), e suas propriedades eletrônicas e estruturas enquanto camada foram estudadas teoricamente (502, 503). Aqui, de acordo com o protocolo computacional apresentado na seção 3.3.1.1, as propriedades térmicas e mecânicas dessas camadas convertidas em nanotubos (a-CNT, do inglês *Amorphous Carbon Nanotube*) e nanoscrolls (a-CNS, do inglês *Amorphous Carbon Nanoscroll*) foram estudadas. Os resultados dessa investigação, juntamente com os métodos e motivações, estão apresentados em detalhes no apêndice A.18 (artigo intitulado *A Reactive Molecular Dynamics Study on the Mechanical Properties of a Recently Synthesized Amorphous Carbon Monolayer Converted into a Nanotube/Nanoscroll*), entre os quais aqui serão discutidos as curvas de energia total em função da temperatura (Fig. 100) e de tensão-deformação (Fig. 101) para a-CNT e a-CNS, em comparação com sistemas equivalente baseados em grafeno (CNT e CNS).

A figura 100 apresenta a energia total em função da temperatura para os sistemas a-CNT e CNT (p. (a)) e a-CNS e CNS (p. (b)). Aqui observa-se que os processos de aquecimento das estruturas é semelhante, onde baixas temperaturas apresentam curvas praticamente paralelas quando comparados os sistemas puros e amorfos. A partir de uma determinada temperatura, e após a transição de fase (derretimento) que

as estruturas passam, o comportamento das curvas fica ainda mais similar. A explicação deste fenômeno é devida ao fato de o aumento da temperatura tornar as estruturas baseadas em grafeno puro cada vez mais semelhantes as estruturas amorfas, visto que a temperatura possui esse papel de amorfizar os sistemas, naturalmente. Em relação aos a-CNT e a-CNS, observa-se que os nanotubos absorvem a energia térmica de forma mais eficiente que os concorrentes nanoscrolls, isso porque esses sistemas são abertos, e permitem a conversão de energia térmica em energia cinética. Por outro lado, como já discutido, a energia total sofre um aumento de abrupto quando a estrutura passa por uma mudança de fase. Nesse caso, passando do sólido para o gasoso (sublimação), as partículas recebem um ganho considerável na energia cinética após a conversão de energias harmônicas e de torção, após o derretimento. Dessa forma, as estruturas tubulares amorfas possuem estabilidade térmica semelhante quando comparadas com os casos baseado em grafeno puro, com pontos de sublimação de 5500K, 6300K, 5100K e 5900K para a-CNT, CNT, a-CNS, e CNS, respectivamente. A formação de cadeias atômicas lineares (LACs, do inglês *Linear Atomic Chains*) também é observação após a sublimação, como podem ser visualizadas no apêndice 100.

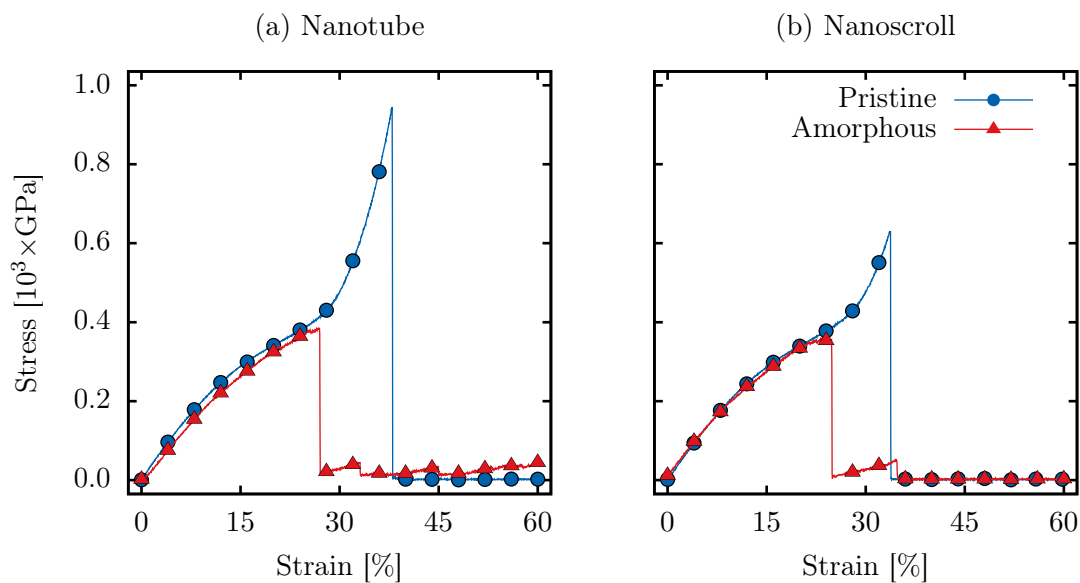


Figura 101 – Tensão-deformação para nanotubos (a) e nanoscrolls (b) de grafeno (círculos azuis) e grafeno amorfo (triângulo vermelhos).

Quanto aos aspectos da resposta a deformação desses sistemas tubulares baseados em grafeno e grafeno amorfo, a figura 101 apresenta as curvas da tensão em função da deformação relativa desses materiais. As curvas possuem as características comuns já apresentadas para outros sistemas apresentados nessa seção, com uma região (aqui não linear, como nos outros sistemas discutidos) de tensão crescente, seguida de uma região de tensão praticamente nula, que representa os sistemas após sua ruptura. Aqui, note que após o FS, um pequeno aumento da tensão para sistemas amorfos

ocorre, isso é devido a formação de LACs no sistema após a fratura do material. Essas LACs também se rompem posteriormente, tornando a tensão de fato nula após essa ocorrência. Com tudo isso, o FS representa a transição de fase (fratura) dos sistemas aqui estudados, e seus valores são 27%, 38%, 24%, e 34% para a-CNT, CNT, a-CNS, e CNS, respectivamente. A partir disso, é possível confirmar que sistemas amorfos suportam valores menores de tensão quando comparados as estruturas baseadas em grafeno puro. No painel (a), que versa sobre nanotubos puros e amorfos de grafeno, mostra que esses primeiros suportam acima de 10% a mais em relação a deformação quando comparados aos sistemas amorfos. Tratando se dos CNS e a-CNS (p. (b)), o caso puro apresentam também acima de 10% a mais de resistência a tração. Estruturas uniformes serem mais resistentes que sistemas amorfos é esperado devido as diferentes distribuições da tensão, tornando a força exercida maior em diferentes locais das estruturas amorfas, ou seja, nos sistemas ordenados existe uma forte sobreposição dos orbitais sp^2 , de forma que a tensão é igualmente distribuída nesses materiais (574). Por outro lado, é importante mencionar que o comportamento dos nanotubos em relação aos nanoscrolls são consideravelmente diferentes, o que mostra que a topologia exerce função importante nas propriedades mecânicas desses sistemas (note que o tamanho – número de átomos – das estruturas são equivalentes).

Ainda em respeito as propriedades elásticas dos sistemas baseados em carbono amorfo, diferente das outras estruturas aqui estudadas, a região de baixa deformação não pode ser descrita de forma linear, mas a partir de uma função quadrática, e isso já foi reportado para outros sistemas (575, 576, 577). Assim, a relação entre tensão e baixas deformações é dada por $\sigma(\epsilon) = Y_M\epsilon + D\epsilon^2$, onde σ , ϵ , Y_M e D são a tensão de segunda ordem de Piola-Kirchhoff, deformação uniaxial, módulo de Young e módulo elástico de terceira ordem, respectivamente (578). No LAMMPS, a tensão de Piola-Kirchhoff é calculada usando a descrição Lagrangiana do sistema (486). No apêndice A.18, os padrões de fratura são discutidos em detalhes para todos os sistemas, além da apresentação de uma tabela com os valores de FS, US, Y_M e D .

Um outro alótropo de carbono recentemente sintetizado foi nomeado apenas de rede de bifenileno (BPN, do inglês *Biphenylene*), devido consistir de uma união particular de moléculas de bifenileno (320). Previsto teoricamente antes, existem algumas variações do seu rearranjo (579, 580). No apêndice B.1 (manuscrito intitulado *On the Thermomechanical Properties and Fracture Patterns of the Novel Nonbenzenoid Carbon Allotrope (Biphenylene Network): A Reactive Molecular Dynamics Study*) os resultados das simulações de deformação e aquecimento das folhas de BPN com (nanorasgos) e sem defeitos a partir da metodologia específica apresentada na seção 3.3.1.6.

A figuras 102 e 103 apresentam as curvas de tensão-deformação para folhas de BPN livres de defeitos (p. (a)) e na presença de nanorasgos horizontais (p. (b)) e

verticais (p. (c)), com deformações uniaxiais nas direções x e y , respectivamente. Nesses painéis, diferentes regiões são destacadas em cores distintas, para melhor explicar o que ocorre em cada uma dessas respostas do BPN a tensão.

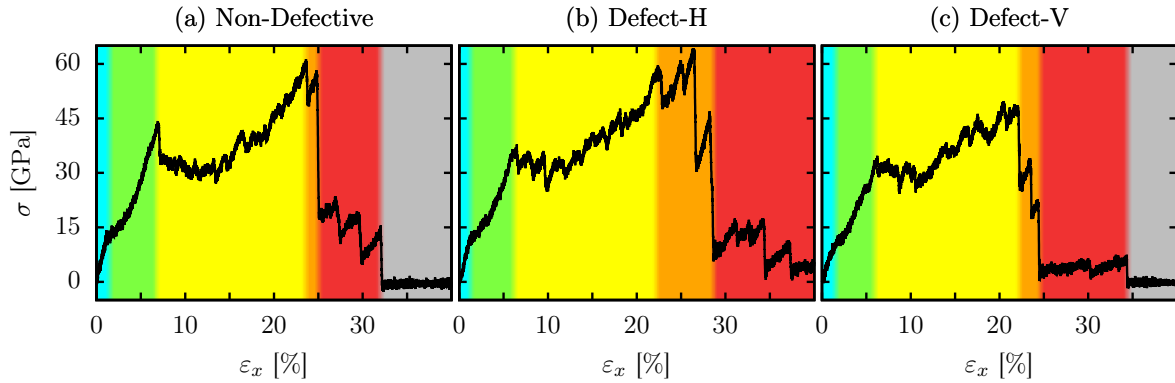


Figura 102 – Curva de tensão-deformação para sistemas de bifenileno quando a deformação é aplicada na direção x . Os sistemas consideração são sem-defeitos (a), horizontalmente (b) e verticalmente (c) defeituosos.

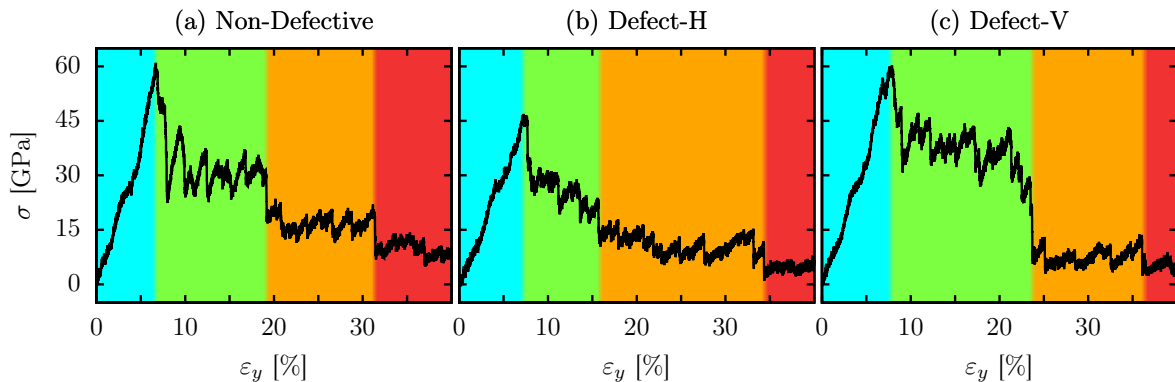


Figura 103 – Curva de tensão-deformação para sistemas de bifenileno quando a deformação é aplicada na direção y . Os sistemas consideração são sem-defeitos (a), horizontalmente (b) e verticalmente (c) defeituosos.

Em relação a deformação uniaxial da estrutura na direção x (Fig. 102), a parte inicial do processo de deformação, destacada na cor ciano, consiste do regime elástico do BPN, que é seguido das regiões verde e amarela, que correspondem a dois regimes inelásticos distintos. Um dos resultados de grande importância nessa investigação é justamente esses dois regimes inelásticos, onde dois novos rearranjos atômicos são obtidos, ou seja, a deformação do BPN gera duas novas estruturas distintas de acordo com a intensidade dessa deformação. Os átomos que estão envolvidos nesses processos de conversões e a ligações que são quebradas para essa ocorrências são apresentadas no apêndice B.1. Após essas duas transições de fase do regime inelástico, o processo de fratura se inicia com a formação de poros ao longo de várias regiões da estrutura, sendo aqui destacada na cor laranja. Esses poros se tornam cada vez maiores, e com a

resistência do material cada vez menor, o rompimento da estrutura ocorre, mas não de forma total, onde a região em vermelho representa a formação de LACs na estrutura. Os casos que são totalmente fraturados são mostrados com o aparecimento da região cinza, quando a tensão vai totalmente a zero. Em comparação os processos de fratura estrutura começam aproximadamente com a mesma deformação, porém o restante do processo é distinto. Os nano-rasgos causam um aparecimento mais precoce de LACs, que são inclusive mais resilientes no caso do rasgo alinhado a mesma direção de deformação. Aqui tem-se um aspecto importante, a estrutura com um rasgo na direção paralela a direção de deformação possui uma resposta mais resistente, isso ocorre devido essas falhas estruturais não comprometerem as ligações que são utilizadas para resistir a deformação, além do fato de permitirem uma melhor reorganização atômica ao longo do esticamento. Por outro lado, como esperado, um nano-rasgo com direção perpendicular a direção da deformação torna a estrutura mais frágil naquela região, pois a inexistência de uma gama enorme de ligações que ajudariam na resistência a tração acabam sobrecarregando as demais regiões alinhadas a este nano-rasgo.

Quando a tração é aplicada na direção y do BPN, quatro regiões distintas também podem ser verificadas. A região em ciano apresenta a deformação inelástica do sistema, onde para todos os três casos, com e sem presença de defeitos, ocorre abaixo dos 10% de deformação. A transição da fase ciano para a fase representada pela cor verde ocorre devido a quebra de ligações específicas e ao longo de toda estrutura, causando nano-poros na monocamada de BPN e iniciando o processo de fratura. A quebra dessas ligações permite a obtenção de novos arranjos em todo sistema, sendo que em algumas regiões são verificados fragmentos de tamanho considerável de grafeno. Esses novos arranjos também sofrem falhas estruturais específicas, que são responsáveis pela continuação do processo de fratura e são representados na cor laranja, onde seguem para a formação de LACs (região em vermelho), até seguir para os casos de fratura total (não apresentado na figura). É importante destacar o papel dos nano-rasgos no sistema. Assim como na deformação na direção x , aqui quando o nano-rasgo é perpendicular a tração (Fig. 103(b)), a tensão decai de forma suave, visto que não existe uma grande resistência a deformação, o sistema vai expandindo o rasgo inicial até a formação das LACs. Por outro lado, quando o nano-rasgo encontra-se paralelo a direção de tração, verifica-se novamente uma resistência maior da estrutura quanto a sua fratura (região verde), onde os poros possuem um espaço maior para se reorganizar e suportar a deformação, enquanto não são comprometidas as ligações associadas a essa resistência, devido a geometria do rasgo. De uma forma geral, nota-se que o BPN é mais frágil quando traçado na direção y .

Os detalhes das estruturas das ligações que são dissociadas ou formadas nas transições de fase, ou seja, o padrão de fratura e o mecanismo a ele envolvido, bem como valores de US , FS e Y_M , são apresentados no apêndice B.1.

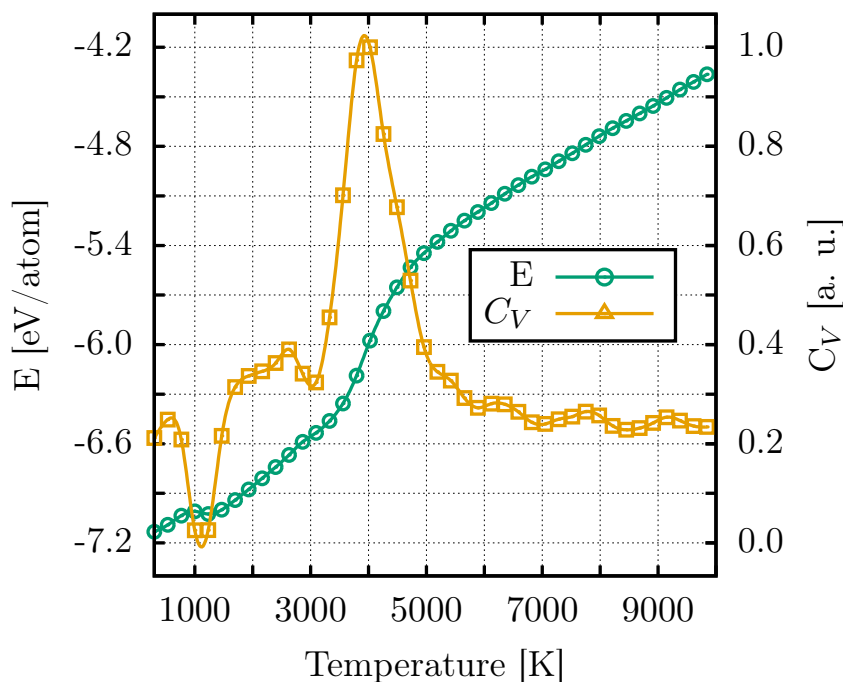


Figura 104 – Energia total do sistema (curva em verde com círculos – eixo à esquerda) e capacidade térmica (curva em amarelo com triângulos – eixo à direita) em função da temperatura, para sistemas não-defeituosos de bifenileno.

Por fim, em relação ao BPN, o sistema sem defeitos é aquecido da temperatura ambiente ao qual foi equilibrado, até 10000 K. A partir disso, a figura 104 mostra a energia total (verde) e a capacidade térmica (amarelo) do BPN em função da temperatura. De acordo com a energia total, observa-se três regimes distintos na curva, com pontos críticos em 1000 e 4000 K. No primeiro regime, entre 300 e 1000 K, o BPN mantém sua integridade estrutural inicial, onde a partir de 1000 K, a monocamada sofre um rearranjo estrutural similar ao obtido quando a estrutura foi tracionada, resultando em uma nova fase desse sistema. Note que a capacidade térmica representa essas transições de fase, com a variação da energia total sendo destacada. Esse novo rearranjo do sistema permanece intacto até 4000 K, quando um segundo pico do C_V é reportado, e um comportamento parecido com o apresentado para outros sistemas nesta seção é evidenciado, que é o ponto de sublimação (derretimento) do BPN. A partir deste valor crítico, o sistema possui um comportamento similar ao de um gás. O ponto de derretimento do BPN é comparável ao do grafeno, ao qual o valor do sistema puro é de aproximadamente 4100 K e no caso amorfo é de pouco mais de 3600 K (502). Outros trabalhos presentes na literatura já reportaram o ponto de derretimento do grafeno entre 4000 e 6000 K (581, 582, 583). Vale ressaltar que o pico do C_V diz respeito

ao ponto de mudança máxima na energia total do sistema. Esse processo ocorre entre 3000 e 5000 K, ponto ao qual a energia se torna novamente linear, aumento apenas devido ao ganho de energia térmica, e não mais a questões de mudança estrutural.

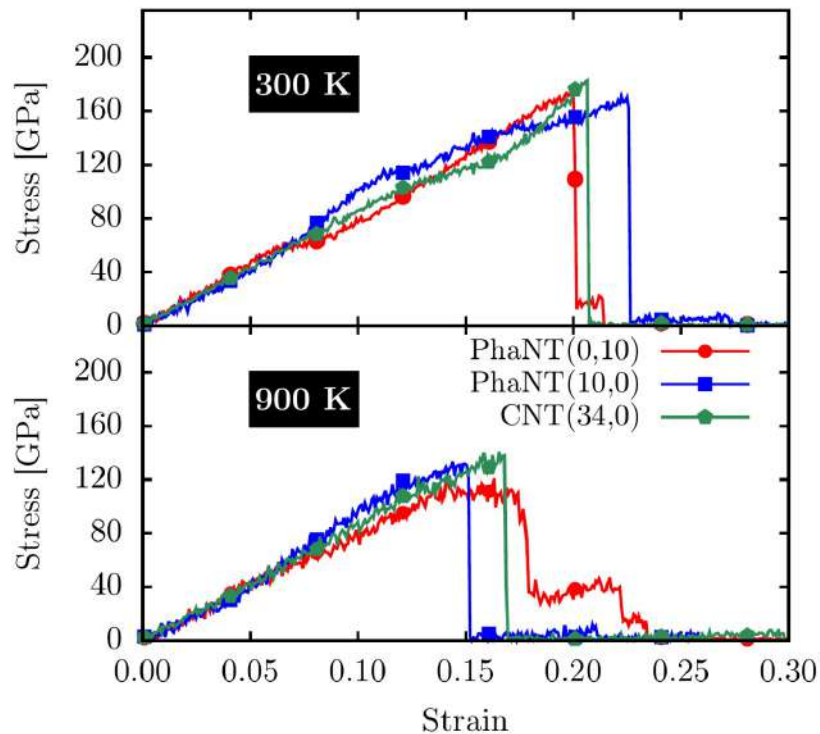


Figura 105 – Curvas de tensão-deformação para nanotubos de phagrafeno (10,0) e (0,10), além de um equivalente nanotubo de carbono (34,0) para fins de comparação, quando deformados na direção longitudinal com banhos térmicos de 300 (painel superior) e 900 K (painel inferior).

Para finalizar a discussão de propriedades térmicas e mecânicas de sistemas estruturados, um alótropo de carbono unidimensional, o nanotubo de phagrafeno (PhaNt) foi tracionado longitudinalmente quando enrolado em diferentes direções (Fig. 44) e temperaturas. O protocolo computacional aplicado foi apresentado na seção 3.3.1.4, enquanto todos os resultados são discutidos em detalhes no apêndice A.19 (artigo intitulado *On the Elastic Properties of Single-walled Phagraphene Nanotubes*). Foram estudados duas quiralidades, as quais foram nomeadas *armchair* e *zigue-zague* e todas as propriedades elásticas foram obtidas a partir das curvas de tensão e para todos os sistemas nas duas temperaturas estudadas. Entre os casos, os nanotubos PhaNt(0,10) e PhaNt(10,0), além do CNT(34,0) que possui mesmo diâmetro, são apresentados suas curvas de tensão-deformação na figura 105, onde o painel superior conta com banho térmico a temperatura ambiente e o painel inferior trata de banho térmico para temperaturas mais altas (900 K). Na presente figura, percebe que em ambos os regimes de temperatura, o regime elástico em ambas as quiralidades do phaNT

e também o CNT aqui considerado, são semelhantes. Uma diminuição a zero, de forma abrupta, representa a ruptura total dos sistemas, a transição de fase é conhecida como FS, que são em temperatura ambiente, aproximadamente 20%, 21% e 23% para PhaNT(0,10), CNT(34,0) e PhaNT(10,0), respectivamente. O aumento da temperatura diminui consideravelmente todos estes valores. Os valores de Y_M , FS, e US estão apresentados e discutidos no apêndice A.19. É interessante mencionar aqui que o valor de Y_M não se mostrou sensível em relação as temperaturas estudadas nesta investigação.

4.3.2 Equilíbrio/Conversão de Sistemas

Nanoscrolls e nanofolds são estruturas com diversas propriedades interessantes. Existem formas de se obter esses materiais a partir de rotas de síntese de acordo diversos trabalhos apresentados na literatura. Estudos teóricos também são bastante comuns em relação a estes sistemas. A motivação e apresentação breve de alguns estudos nessa linha são apresentados na seção 1.4.

A dinâmica molecular possui um intuito original de equilibrar sistemas, até minimizar as tensões que estiverem atuando sobre os átomos. Aqui, os sistemas são inseridos em um *ensemble* NVT com condições iniciais de enrolamento das bordas de folhas finitas de grafeno, como apresentado no protocolo computacional 3.3.2.1. Assim, aplicando esta metodologia, o apêndice A.20 (artigo intitulado *Self-Folding and Self-Scrolling Mechanisms of Edge-Deformed Graphene Sheets: A Molecular Dynamics Study*) trás todos os resultados para os diferentes casos estudados.

As figuras 106, 107 e 108 apresentam os processos de enrolamento e rolagem envolvidos ao equilibrar os sistemas que são focos esse investigação, nomeados de grafenos de borda *armchair* dobradas (AESG, do inglês *Armchair Edge-Scrolled Graphene*), seguido dos ângulos (θ, ϕ) , que representam o ângulo ao qual cada borda foi enrolada.

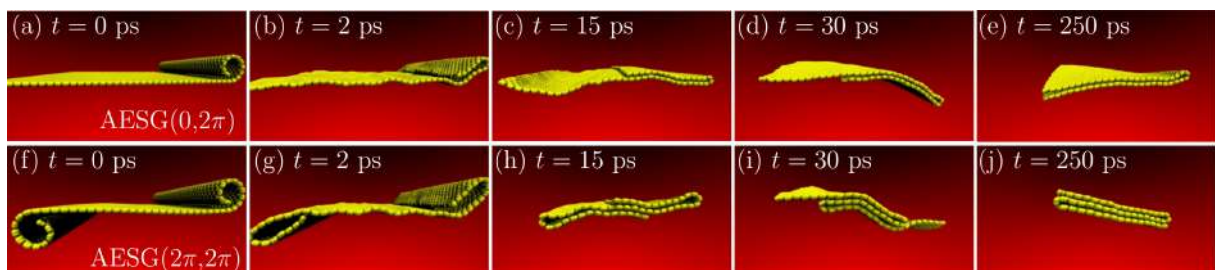


Figura 106 – Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento do AESG(0, 2π) (a-e) e AESG(2π , 2π) (f-j) a 300 K.

A figura 106 apresenta os sistemas AESG(0, 2π) e AESG(2π , 2π). Note que após um tempo muito curto de simulação (2 ps) a borda inicialmente dobrada com ângulo 2π rad converteu-se suavemente para uma dobra (p. (a,b)). Em temperaturas mais

altas (Material Suplementar do artigo apresentado no apêndice A.20), essa transição ocorre ainda mais rápido, por volta da metade do tempo para 300 K. Isso ocorre principalmente porque a área interna ao do círculo formado pelo enrolamento da borda em 2π rad, em relação ao contato com a área externo, como será apresentado para o caso de 3π rad de enrolamento. Assim, ao longo de 240 ps de simulação, as duas monocamadas formadas pela dobra deslizam-se uma pela outra, perfazendo um movimento oscilatório cada vez menor, de acordo com os painéis (c) e (d) da presente figura. Até chegar a posição de equilíbrio, como mostrado no painel (e). Um comportamento análogo ocorre quando as duas bordas são enroladas, em sentido contrário, pelo menos ângulo de 2π rad, onde ambos os lados se convertem em dobras (p. (f,g)), iniciam um processo oscilatório (p. (h,i)) e finalmente se estabiliza em uma nano-dobra de três camadas. Também é reportado no apêndice A.20 o caso em que as dobras concorrem, ou seja, são enroladas inicialmente para o mesmo lado da folha. Nesse caso, as bordas se ligam e foram uma nano-dobra de duas camadas, totalmente fechado. Como o processo independe de bordas (foi testada uma terminação zig-zague) e não foi alterada pelo aumento da temperatura até 1000 K, conclui-se que ao se dobrar em 2π a folha de grafeno, a formação de nano-dobras é consiste do processo natural.

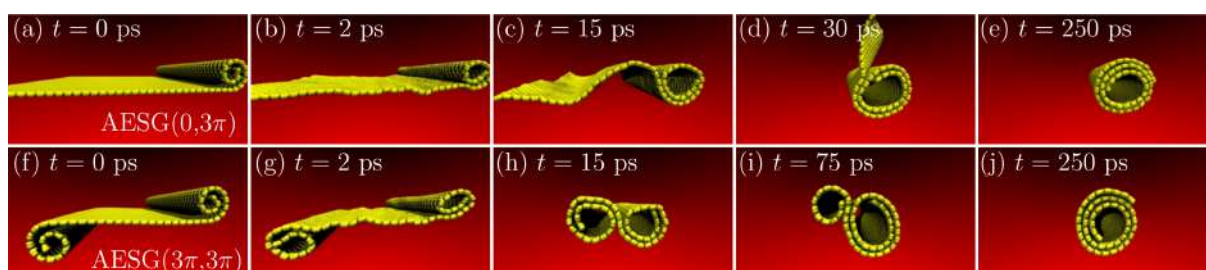


Figura 107 – Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento do AESG($0,3\pi$) (a-e) e AESG($3\pi,3\pi$) (f-j) a 300 K.

Quando o enrolamento das bordas é de 3π rad (Fig. 107), observa-se que a força da interação de VdW entre as camadas é mais forte que a rigidez da dobra inicial, portanto desencadeia-se o processo de formação de nanascrolls (p. (a,b)). Esse mecanismo ocorre relativamente rápido, cerca de 30 ps (p. (c,d)). De forma que em 50 ps de simulação o nanoscroll já é formado e estável, permanecendo assim durante todo o tempo de simulação (p. (e)). Nesse aspecto, ao se enrolar com uma dobra inicial de 3π rad em ambas as bordas do AESG, o sistema AESG($3\pi,3\pi$) inicia o processo em ambas as bordas de forma semelhante ao caso que somente uma borda é enrolada (p. (f,g)), porém, esses processos de enrolamento se chocam e encontram-se em uma situação geométrica bastante parecida, competindo por um tempo relativamente mais longo, até que um dos lados começa a se sobressair (p. (i)), convergindo assim para um nanoscrolls convencional, que ocorre após aproximadamente 100 ps, e assim

permanece ao longo do tempo de simulação restante (p. (j)). É importante ressaltar que o lado que vai sobressair em relação ao outro é totalmente aleatório, dependendo da semente inicial utilizada para a velocidades das partículas do sistema, de forma que qualquer dos lados pode predominar em relação ao outro, sendo o produto final em qualquer dos casos, um nanoscroll estável.

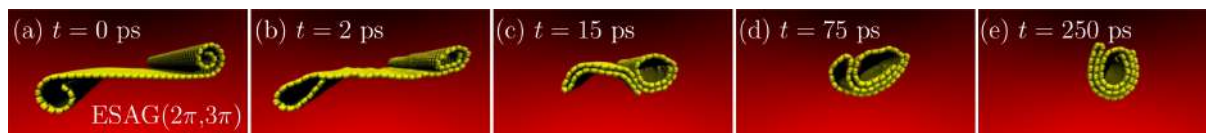


Figura 108 – Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento do AESG($2\pi, 3\pi$) (a-e) a 300 K.

Por fim, a figura 108 apresenta a união dos casos anteriormente apresentados. A conclusão para os casos anteriores é que se o ângulo de enrolamento inicial é de 2π rad, a formação de nano-dobras é o resultado, enquanto que se esse ângulo é de 3π rad, o resultado é um nanoscroll. Assim, o sistema AESG($2\pi, 3\pi$) foi equilibrado e os painéis (a,b) apresentam o comportamento esperado para cada caso, onde o enrolamento inicial de 3π rad inicia o processo de auto-enrolamento, enquanto que o ângulo de 2π converte a projeção do círculo em uma dobra do material. Após 15 ps, a nano-dobra e o nanoscroll (ambos ainda não estáveis) iniciam um processo de competição (p. (c)). Aqui as interações de VdW agem em prol da conexão entre a parte mais externa do nanoscroll em relação a nano-dobra, que por sua vez também possui uma forte interação de VdW e não se desfaz e a coexistência de ambas as formas começa a se formar (p. (d)). Por fim, após o sistema totalmente equilibrado, um nanoscroll envolto de uma nano-dobra é formada. Esse mecanismo foi checado a 1000 K para verificar se a temperatura influencia neste processo, mas o mesmo resultado foi obtido.

A evolução da energia potencial de todos os sistemas foi verificada para atestar a estabilidade dos produtos gerados, e é apresentada em detalhes no apêndice A.20.

Outra forma de induzir o auto-enrolamento de sistemas é fazê-lo interagir com alguma outra estrutura conhecida. A partir disso, com a motivação apresentada na seção 1.4, com protocolo computacional discutido na seção 3.3.2.2, e resultados apresentados em detalhes no apêndice A.21 (artigo intitulado *Dynamical Formation of Graphene and Graphene Nanoscrolls*) a equilibração de três complexos, que são formados pela interação de nanofitas de grafeno e grafano com um nanotubo de carbono são discutidas em diferentes regimes de temperatura.

A figura 109 apresenta a evolução temporal dos três complexos aqui estudados quando o banho térmico de 300 K é aplicado. Para 2.5 ps, pode ser observado em todos os complexos aqui estudados que o contato com as nanofitas de grafeno e grafano e o nanotubo iniciam o processo de enrolamento. É importante ressaltar que o caso

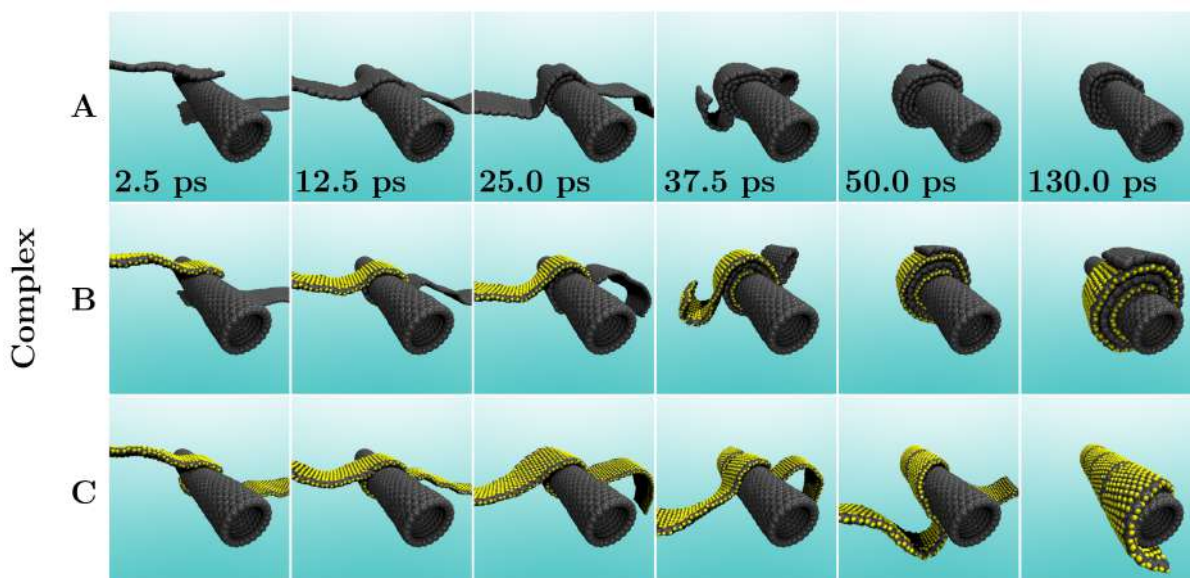


Figura 109 – Capturas representativas de dinâmica molecular para o processo de auto-enrolamento dos complexos-A, -B e -C aqui estudados a 300 K.

para uma única nanofita de grafeno em contato com um nanotubo de carbono já foi reportado anteriormente na literatura (584). A continuação do processo não ocorre de forma ultra-rápida, onde em 12.5 ps o processo de enrolamento das nanofitas já pode ser observado. Em 25 ps a sobreposição dos complexos começa se inicia, enquanto em 37.5 ps a diferença entre o que ocorre com os sistemas fica clara. A interação entre os átomos de carbono e o centro de um anel benzênico da camada em contato forma uma interação estável, e o mesmo ocorre para os átomos de hidrogênio do grafano em contato com o benzeno da nanofita de grafeno. Por outro lado, os átomos de hidrogênio das duas nanofitas de grafano do complexo se repelem quando em contato, de forma que os átomos mais externos na borda da nanofita de grafano vai interagindo de forma mais estável com os anéis de carbono do nanotubo, fazendo com que as nanofitas não se enrolem em nanoscrolls, mas envolvam o nanotubo por completo, não interagindo grafano-grafano em camadas. Esse comportamento pode ser verificado ainda em processo aos 50 ps de simulação, enquanto os complexos A- e B- já apresentam nanoscrolls formados e estáveis. O processo se completa após 130 ps de simulação e assim permanece. De forma que neste mecanismo não há formação de nanoscrolls de grafano-grafano (Complexo-C). O aumento da temperatura não influencia esses comportamentos, sendo que os complexos A- e B- possuem formação de nanoscrolls mesmo a 1000 K, enquanto que o envolvimento das nanofitas de grafano no nanotubo de carbono ocorre também em altas temperaturas.

Por fim, a energia total do sistema em baixas temperaturas (10 K) é apresentada na figura 110. A escolha de uma temperatura baixa deve-se a interessante minimização das flutuações na curva de energia. Vale ressaltar que para todas as temperaturas

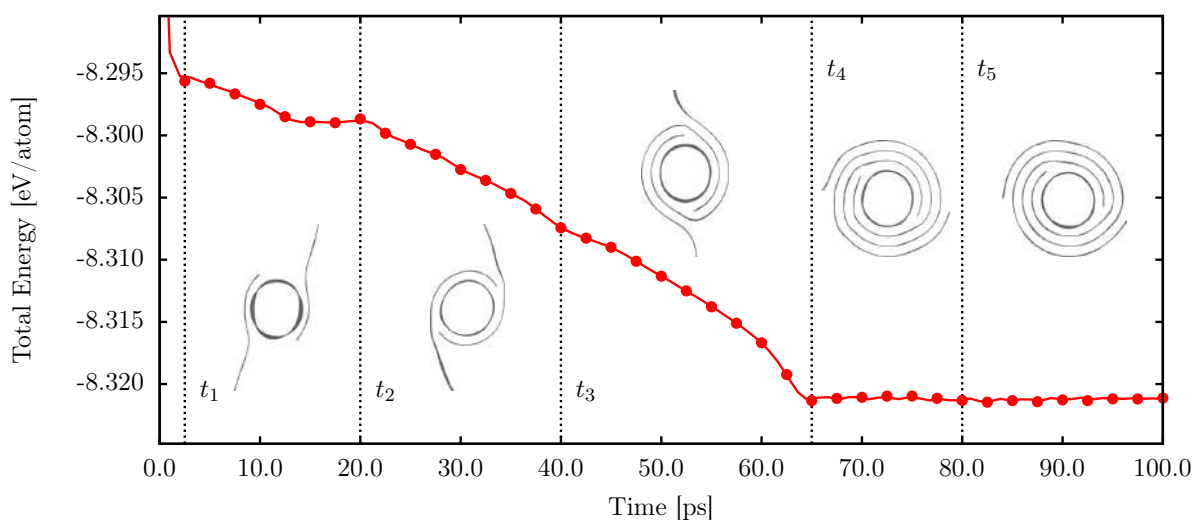


Figura 110 – Energia total do sistema em função do tempo de simulação para o complexo-A em baixas temperaturas. As representações das posições das nanofitas e nanotubo são extraídas nos instantes de tempo $t_1 = 2.5$ ps, $t_2 = 20.0$ ps, $t_3 = 40.0$ ps, $t_4 = 65.0$ ps e $t_5 = 80.0$ ps, respectivamente.

estudadas os processos não mudam o produto final, mas a velocidade em que estes ocorrem. Na figura em questão, a energia decai consideravelmente com o contato das nanofitas ao nanotubo (2.5 ps), mostrando que ao estarem em uma distância de interação, a configuração mais favorável é de fato quando estão mais próximos, em uma distância de equilíbrio. A partir desse contato, a energia decai até um novo ponto crítico, que ocorre do contato entre as duas nanofitas de grafeno (20 ps). Após esse contato, o processo ocorre mais suavemente, e de forma quase-linear, até sua estabilização, que ocorre aos 65 ps, nesse caso. O nanoscroll formado permanece estável o restante do tempo de simulação, estando o sistema equilibrado. As curvas de energia para os três complexos são estabilizadas nas temperaturas de 300, 600 e 1000 K. Esses resultados são apresentados e discutidos no apêndice A.21.

4.3.3 Impacto de Altas Velocidades

Dois aspectos são motivadores para o estudo aqui apresentado para o impacto de altas velocidades (Seç. 1.4). O primeiro é o fato de sistemas serem consideravelmente alterados quando submetidos a condições extremas, sendo inclusive um possível caminho para síntese de alguns materiais. Em segundo, é que os nano-onions de carbono são materiais importantes e bastante estudados tanto experimental quanto teoricamente. Assim, a partir da metodologia aqui empregada, que foi discutida na seção 3.3.3, os resultados dessa investigação são sistematicamente discutidos no apêndice B.2 (manuscrito intitulado *Dynamics and Structural Transformations of Carbon Onion-Like under High-Velocity Impacts*). Neste estudo, seis camadas independentes de fulerenos são lançadas com diferentes velocidades em um substrato modelo com

interação de VdW. Essas mesmas seis camadas são colocadas, da menor para maior, uma dentro da outra, de forma concêntrica, gerando cinco novas estruturas que possuem uma geometria do tipo cebola (*onion*, em inglês), que também são lançadas com essas mesmas velocidades que variam de 1.0 até 7.0 km/s, ao passo de 1.0 km/s. O resultado do lançamento de todas essas onze estruturas, incluindo a tensão de VM, o número de ligações relativas e a criação de diamantoides após a colisão são todos detalhadamente discutidos no apêndice em questão. Aqui, serão apresentados alguns resultados significativos para o maior dos sistemas considerado, o CNO₅₈₆₀.

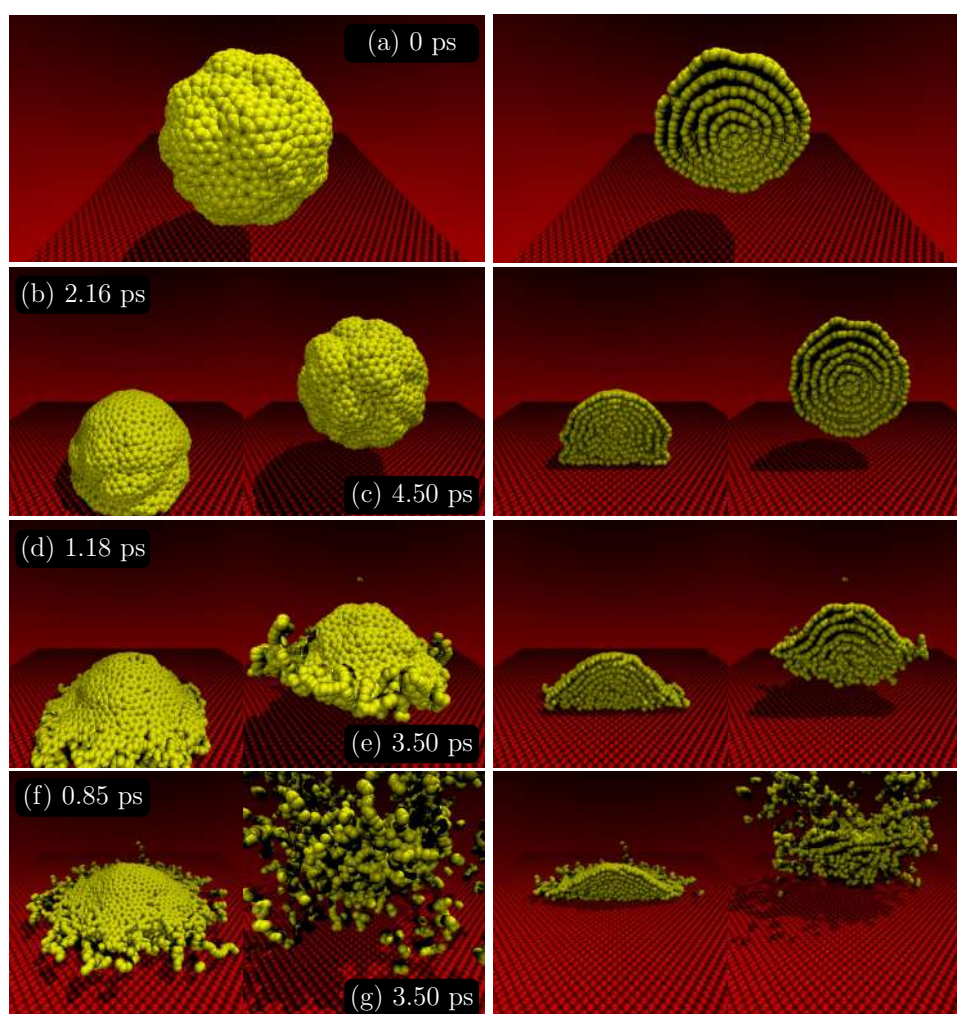


Figura 111 – Capturas representativas da dinâmica molecular do impacto de múltiplas camadas nano-onions de carbono (CNO₅₈₆₀) em diferentes velocidades de lançamento, a saber, 2 km/s (b,c), 5 km/s (d,e) e 7 km/s (f,g). O painel (a) mostra o estado inicial de todas as velocidades. Do lado direito são apresentados os exatos momentos equivalente do lado esquerdo, porém com as seções transversais.

A figura 111, que consiste no impacto do maior sistema aqui considerado, o nano-onion de carbono com 5860 átomos (CNO₅₈₆₀, do inglês *Carbon Nano-onion*) (p. (a)) em diferentes velocidades de lançamento, que são 2, 5 e 7 km/s, nos painéis (b,c), (d,e) e (f,g), respectivamente. As visões geral e transversal são dispostas nos painéis à

esquerda e à direita, respectivamente. No caso de velocidades menores, como 2 km/s, por exemplo, o comportamento da estrutura é quase-elástico, onde de um modo geral o CNO não é muito alterado após a colisão (p. (b,c)). Para velocidade intermediárias, que vão de 3.0 a 5.0 km/s, ocorre uma colisão do tipo inelástico, sendo o CNO altamente alterado após a colisão (p. (d,e)). Por fim, para altas velocidades, acima de 6.0 km/s, as estruturas lançadas nessas velocidades são totalmente colapsadas, chegando a se comportar como gás, no caso de 7.0 km/s (p. (f,g)).

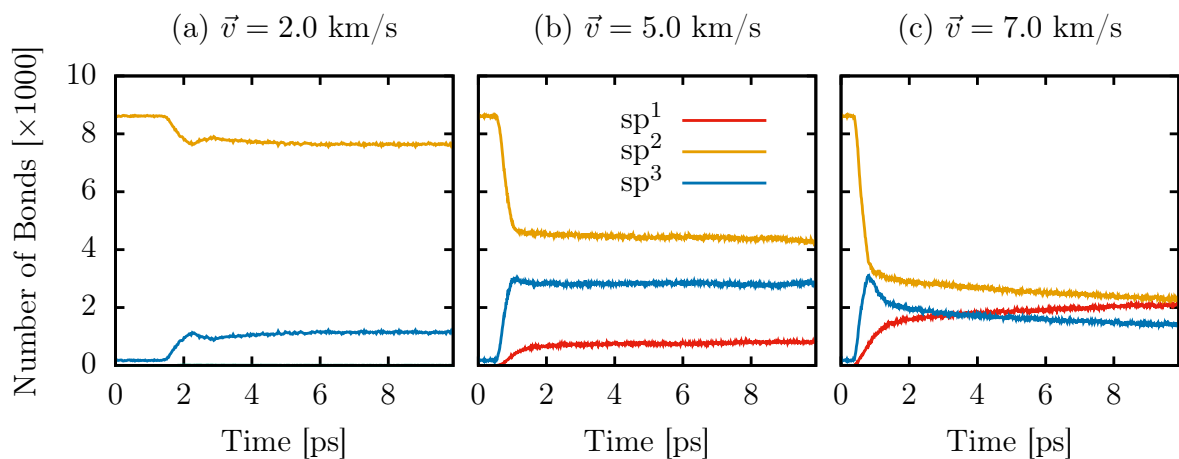


Figura 112 – Evolução temporal do número de ligações com hibridização sp^1 (vermelho), sp^2 (amarelo) e sp^3 (azul) do nano-onion de carbono durante o processo de colisão para as velocidades de 2.0 (a), 5.0 (b) e 7.0 km/s (c).

A evolução do número de ligações dos tipos de sp^1 , sp^2 e sp^3 para diferentes regimes de velocidade de lançamento estão apresentadas na figura 112. O primeiro aspecto interessante de se comentar a respeito destes resultados é o fato de, em sua composição original, existirem apenas ligações do tipo sp^2 e sp^3 , além disso, no caso quase-elástico que já foi reportado anteriormente, mesmo que visivelmente o sistema não tenha sido altamente deformado, a figura 112(a) mostra que mais de 1000 ligações foram convertidas de sp^2 para sp^3 após a colisão. Após a colisão e esse rearranjo nos tipos de ligações da estrutura, a estabilidade desse número foi mantido ao longo de todo tempo de simulação, ainda predominando as ligações do tipo sp^2 , com pouca alteração na estrutura do sistema. Para velocidades intermediárias, como 5.0 km/s (Fig. 112(b)), a conversão de ligações também ocorre, decaindo consideravelmente o número de ligações do tipo sp^2 , além de um aumento de aproximadamente 3000 ligações do tipo sp^3 no sistema, tem-se ainda o aparecimento de aproximadamente 500 ligações sp^1 , dada pela presença de LACs no sistema, após a colisão, além da fragmentação do estrutura. No caso de altas velocidades de lançamento (Fig. 112(c)), durante a colisão o número de ligações sp^2 decaiu ao ponto de quase se igualar as ligações sp^3 , que sofreram um aumento substancial. O comportamento tipo gasoso da estrutura após a colisão prevaleceu no aumento considerável e ao longo de todo

tempo de simulação das ligações sp^1 , enquanto que as do tipo sp^2 e sp^3 também sofreram decaimentos ao longo desse tempo simulado. É importante ressaltar que muitas ligações foram dissociadas com o impacto, portanto o número total ao final da simulação é consideravelmente menor que o mesmo número de ligações que haviam no sistema antes da colisão.

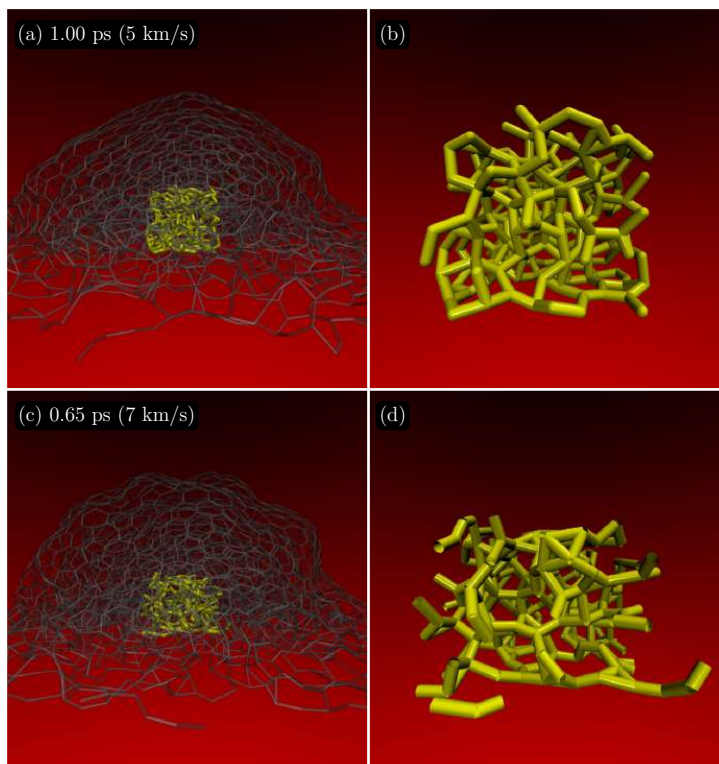


Figura 113 – Capturas representativas de dinâmica molecular que ilustra o nano-onion de carbono após a colisão de velocidades a 5.0 (a,b) e 7.0 km/s (c,d). A região em amarelo ilustra os diamantoides gerados na colisão.

Na intenção de finalizar a discussão de todos os resultados de dinâmica molecular reativa aqui realizados, um resultado notável é a formação de um núcleo semelhante a um diamante na colisão de nano-onions de carbono com velocidades intermediárias e altas. A partir disso, a figura 113 apresenta as capturas representativas da dinâmica molecular no momento da colisão, para ilustrar esses núcleos formados nas velocidades de 5 (p. (a,b)) e 7 km/s (p. (c,d)). Para facilitar a visualização, foram destacados em amarelo as ligações que compõem esse núcleo de diamantóide, e sua visão ampliada é apresentada nos painéis a direita. Um outro aspecto importante é o fato de que todas as camadas do CNO_{5860} contribuíram com a formação do diamantóide. Esse é um resultado expressivo, pois mostra que sob pressões termodinâmicas e internas, núcleos de diamantoides podem ser formados nos centros de nano-onions de carbono. É importante comentar que núcleos semelhantes aos obtidos neste trabalho já foram observados experimentalmente (346). Outros detalhes importantes dos resultados aqui obtidos para essa investigação podem ser conferidos no apêndice B.2.

4.4 Simulação de Sistemas Biológicos – COVID-19

Após o estado de pandemia instaurado em março do ano de 2020, devido uma doença infecciosa COVID-19 que durante os três primeiros semestre causou 200 milhões de casos e quase 5 milhões de óbitos, diversas vacinas foram apresentadas e já estavam sendo aplicadas ao longo de todo mundo. Mas, o tratamento de pessoas infectadas ainda não havia um consenso medicinal (Sec. 1.4).

Aqui, após uma pesquisa de possíveis inibidores do processo infeccioso em seres humanos, foram realizadas simulações de docagem/acoplamento de flavonoides (encontrados em hortelã-pimenta) enquanto inibidores da ligação entre as proteínas do vírus (RDB SARS-CoV-2) e de células humanas (ACE2). A metodologia está apresentada com muitos detalhes na seção 3.4. Enquanto que todos os resultados obtidos nessa investigação são apresentados no apêndice B.3 (manuscrito intitulado *Evaluation of Peppermint Leaf Flavonoids as SARS-CoV-2 Spike Receptor-Binding Domain Attachment Inhibitors to the Human ACE2 Receptor: A Molecular Docking Study*).

Compound	ΔG [Kcal/mol]
Acacetin	-6.70
Apigenin	-6.87
Apigenin 7-O-neohesperidoside	-8.08
Chryseoriol	-6.78
Hesperidin	-8.67
Hesperitin	-6.80
Ladanein	-6.56
Luteolin	-7.24
Luteolin 7-O-glucoside	-8.01
Luteolin 7-O-glucuronide	-7.74
Luteolin 7-O-neohesperidoside	-9.18
Naringenin	-6.44
Pebrellin	-7.07
Sakuranetin	-6.38
Thymusin	-6.94
Xanthomicrol	-6.83

Tabela 9 – Flavonoides presentes em folhas de hortelã-pimenta submetidos a experiência de docagem molecular e sua conformação mais favorável (menos afinidade de ligação ΔG [Kcal/mol]).

Após a docagem molecular realizada para os 16 flavonoides presentes em folhas de hortelã-pimenta, a interação de vários diferentes modos para ligantes e proteínas foram gerados, e isso foi utilizado para determinar a afinidade da ligação entre o ligante e as proteínas. Quanto menor é o valor dessa afinidade de ligação, melhor é considerado o ligante nesse aspecto, devido a sua interação com as proteínas ser estável. Uma vez que a minimização da energia se faz necessária, é importante

obter ligantes que possuam considerável afinidade de ligação para inibir o processo infeccioso do vírus em células humanas. Os resultados dessa afinidade de ligação (ΔG) estão apresentados resumidamente na tabela 9. Nesse aspecto, as simulações realizadas no servidor SWISSDOCK para todos os 16 flavonoides da hortelã-pimenta revelam afinidades de ligação significativas contra as proteínas RBD/ACE2, devido $\Delta G < 0$ em todas as situações. Por outro lado, o Luteolin 7-O-neohesperidoside é o flavonoide com melhor afinidade de ligação entre ligante/proteínas, com $\Delta G = -9.2$ Kcal/mol. A alcance dessa afinidade de ligação para os 16 flavonoides aqui estudados varia, portanto, entre $-9.2 \leq \Delta G \leq -6.4$ Kcal/mol, que é o caso do Sakuranetin, que possui a menor afinidade de ligação (maior valor de ΔG). Em comparação com a tabela 6, os melhores flavonoides no âmbito de afinidade de ligação com as proteínas RBD/ACE2 são aqueles que apresentam o maior peso molecular. Todas as afinidade de ligação aqui reportadas estão na mesma faixa de outros flavonoides estudados para inibir a interação entre as proteínas RBD/ACE2 (585, 586, 587, 368, 588, 589, 590, 367, 591, 592). Além disso, em comparação com outros compostos estudados para inibir essa ligação entre as proteínas, os flavonoides demonstram uma melhor afinidade de ligação (588, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599). Compostos como cloroquina e hidroxicloroquina possuem ΔG maior que -8.0 Kcal/mol (588), ou seja, menor afinidade que diversos fitoquímicos aqui investigados. Esses valores com boa afinidade destes flavonoides pode ser atribuído, inclusive, ao abundante grupo fenólico hidroxil destes fitoquímicos. O grupo hidroxila no grupo açúcar dos flavonoides acarreta na facilidade de ligação dos fitoquímicos com os heteroátomos dos aminoácidos das proteínas RBD/ACE2. Neste sentido, os flavonoides de hortelã-pimenta podem se mostram potenciais inibidores fitoquímicos para a interação RBD/ACE2.

Outros resultados relevantes no estudo de flavonoides de hortelã-pimenta enquanto ligantes inibidores das proteínas RBD/ACE2 envolvidas diretamente no processo de infecção por COVID-19 são apresentados no apêndice B.3, como por exemplo a análise da superfície do local de ligação e as regiões do nicho no complexo RBD/ACE2 que produzem várias interações (principalmente ligações de hidrogênio) entre os ligantes e resíduos de aminoácidos das proteínas.

4.5 Teoria do Funcional de Densidade em Heteroestruturas

Os métodos de primeiros princípios foram mencionados brevemente na seção 2.2.4 do Modelo Teórico apresentado neste trabalho. Por outro lado, na seção 3.5 são apresentadas em detalhes dos protocolos computacionais aplicados em quatro conjuntos de sistemas que foram estudados com diferentes objetivos, sob a luz da Teoria do Funcional de Densidade.

4.5.1 Adsorção de Moléculas

A adsorção de gás enquanto investigação científica na confecção de novos sensores se mostra um caminho importante do desenvolvimento tecnológico aplicado no cotidiano devido as mais diversas atmosferas gasosas que são prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos de uma forma geral (Seç. 1.4). A partir disso, as metodologias apresentadas nas seções 3.5.1.1.1 e 3.5.1.1.2 são apresentados os detalhes computacionais utilizados para obtenção dos resultados referentes a adsorção de moléculas CO_2 e NH_3 em nanotubos de nitreto de poro dopados (apêndice A.22, artigo intitulado *Adsorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Transition Metal-doped Boron Nitride Nanotubes*) e moléculas de O_2 em folhas de pentagrafeno com a presença de mono-vacâncias (apêndice A.23, artigo intitulado *O_2 Adsorption on Defective Penta-Graphene Lattices: A DFT Study*).

Em relação a adsorção de moléculas de CO_2 e NH_3 em nanotubos de nitreto de boro (BNNT, do inglês Boron Nitride Nanotubes) que foram dopados com níquel (BNNT@Ni), paládio (BNNT@Pd) e Platina (BNNT@Pt). A figura 114 apresenta a energia de ligação (Eq. 3.73) em função da distância entre o centro de massa da molécula e do átomo de ataque para a adsorção. Os painéis (a) e (b) da presente figura dizem respeito a adsorção das moléculas de óxido de carbono e amônia, respectivamente. Ambas encontram-se na posição mais próxima de horizontal, nesses painéis. As curvas representam os nanotubos puros (preto), dopados com Pt (azul), Pd (vermelho) e Ni (verde). Claramente, a dopagem influencia em poços com profundidades que chegam até 0.2 eV, de forma que a dopagem se mostra fundamental para a existências destes casos em que o poço é consideravelmente mais profundo. Na figura 114(a), ao substituir um átomo de N por Ni, o caso com menor energia de adsorção é observado, de forma que um poço de potencial com essa profundidade pode permitir que vários modos vibracionais sejam acessados, potencializando a estabilidade do complexo e, conseqüentemente, sua vida útil. No caso da figura 114(b), a dopagem com átomo de Ni também se mostra a mais eficaz em relação a energia de adsorção, que pode chegar a quase 1.2 eV, se tornando assim o mais poço de potencial obtido nas simulações realizadas para este estudo.

A partir dos resultados obtidos na figura 114, nota-se que a dopagem de níquel em substituição a átomos de nitrogênio apresenta as melhores energias de adsorção entre os outros complexos aqui investigados. Dessa forma, a figura 115 apresenta os orbitais HOMO e LUMO, onde a presença da dopagem pode ser visualizada comparando os sistemas puros (apresentados a esquerda) e dopados (apresentados a direita) com Ni ao lugar de átomos de N. A diferença entre os sistemas com dopagem é claramente notável na figura, onde a localização dos orbitais se mostra muito maior em relação ao local de adsorção da molécula. Esse tipo de comportamento influenciam

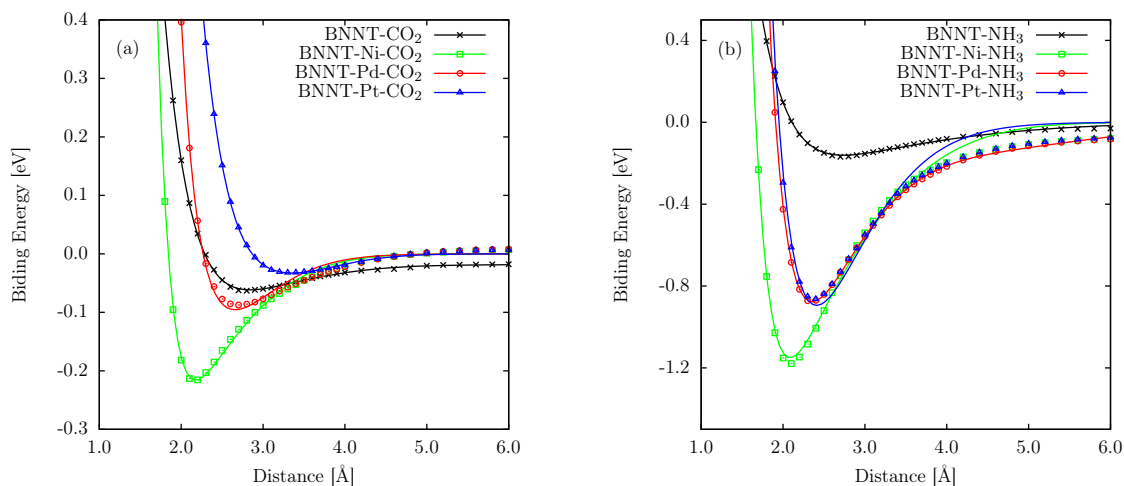


Figura 114 – Energia de ligação dos nanotubos de nitreto de boro puros e dopados com Ni, Pd e Pt, em função da distância entre nanotubo e uma molécula de CO_2 (a) ou NH_3 (b). Nesta situação, a dopagem foi em relação a um átomo de nitrogênio.

diretamente as propriedades elétricas do material, como um sensor de gás. Assim, a diminuição do *gap* de energia contribui para um sistema com maior condutividade, e ocasionando o transporte de portadores de carga livres, que se movem com maior eficiência ao longo da estrutura, e pode ser utilizado como uma rota para o mecanismo de detecção daquele tipo de molécula. Em contrapartida, no caso da adsorção de amônia em BNNT@Ni , a dopagem também é responsável pela substancial diminuição do *gap* de energia, que decai de 0.15 para 0.07 eV, em valores aproximados. Tornando o sistema mais similar a um metal. A localização dos orbitais também estão em torno da região de adsorção do NH_3 . Todos os sistemas investigados são sistematicamente discutidos no apêndice A.22.

Em contraste com a adsorção de moléculas em sistemas unidimensionais, como os nanotubos de nitreto de boro, a figura 116 apresenta a energia de adsorção das moléculas de O_2 em monocamadas de pentagrafeno (Eq. 3.74), de acordo com a metodologia já discutida. Aqui, as moléculas de O_2 são aproximadas de estruturas puras (PG) e defeituosas, com mono-vacâncias nos átomos sp^2 (PG@B) e sp^3 (PG@A), que são os dois tipos que formam a estrutura. As moléculas de gás são dispostas de forma horizontal e vertical em cada situação. As curvas produzidas pela interação gradativa do O_2 em relação as monocamadas de pentagrafeno geram curvas potenciais típicas, como já apresentadas para a interação de moléculas aos nanotubos de nitreto de boro. Na presente figura pode-se notar um mecanismo de adsorção física (quando a estrutura eletrônica do sistema é pouco alterada com a adsorção) é notável para PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H e PG@B/ O_2 -V. Esses valores são similares aos reportados para folhas de grafeno e de nitreto de boro (600, 601). Por outro lado, quando a vacância de átomos com hibridização sp^3 , os casos mais reativos (ou seja, menor energia de

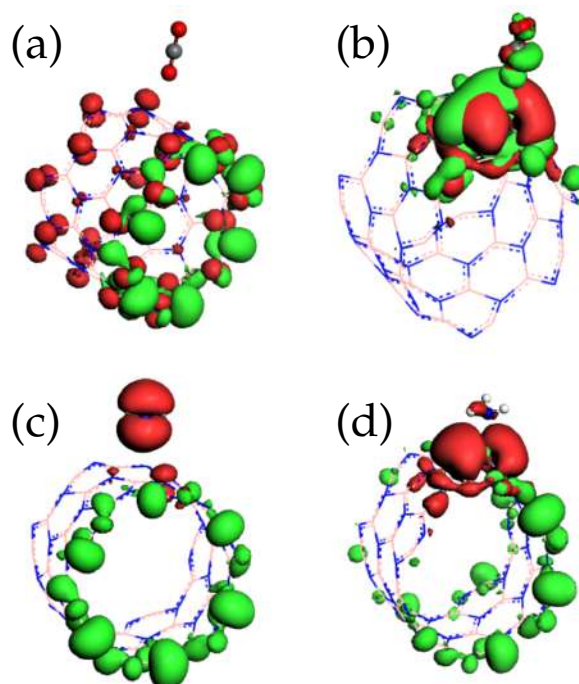


Figura 115 – HOMO-LUMO de nanotubos de nitreto de boro puros (a,c) e dopados com Ni (b,d) adsorvendo moléculas de CO_2 (a,b) e NH_3 (c,d).

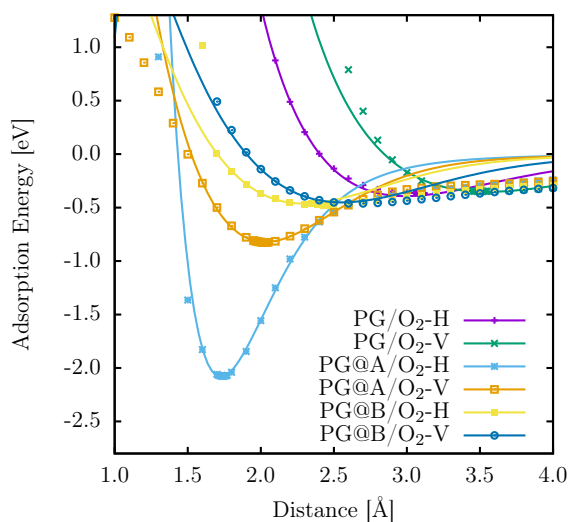


Figura 116 – Energia de adsorção para os complexos formados por folhas de pentágono interagindo com moléculas de O_2 . Todas as curvas foram ajustadas de acordo com a equação de Lennard-Jones melhorada (2).

adsorção) são observados. Na figura 116, as curvas relativas aos complexos $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$ (azul-claro) e $\text{PG@A/O}_2\text{-V}$ (laranjado) representam essas situações. Note que o caso $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$ apresenta energia de adsorção, pelo menos, duas vezes maior que todos os outros casos, determinando assim um regime de adsorção química (quando a estrutura eletrônica do sistema é alterada com a adsorção). Por outro lado, a figura 117 apresenta uma descrição ampliada dessas energias de adsorção, onde as posições

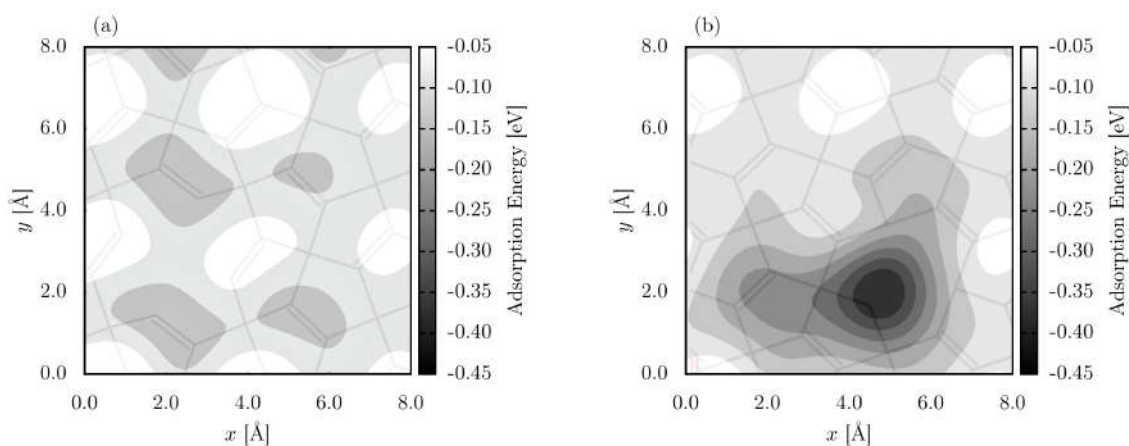


Figura 117 – Mapa de adsorção de energia para moléculas de O_2 em relação a sua distância de equilíbrio das monocamadas de pentagrafeno, nos casos das duas mono-vacâncias.

de uma molécula geral de O_2 foi transladada nas direções x e y ao longo de folhas de pentagrafeno com os dois tipos de defeitos aqui investigados. A cada cálculo de energia, o traslado em uma direção específica, em relação a adsorvente, foi de 0.5Å . Claramente, a energia de adsorção em vacâncias de átomos com hibridização sp^3 é consideravelmente maior, e ocorre na região da vacância essencialmente.

Todos os casos referentes a adsorção de moléculas em adsorvatos como BNNT e PG são sistematicamente apresentados no apêndices A.22 e A.23, onde curvas de energias de adsorção de casos aqui não mostrados, densidades de estados, estruturas de bandas, tempo de recuperação e localização de orbitais HOMO-LUMO são discutidos em detalhes.

4.5.2 Interação de VdW de Estruturas 2D

O equilíbrio e estabilidade de complexos formados pela interação de Van der Waals entre monocamadas de nitreto de alumínio e Janus-MoSSe foram estudadas de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.5.1.2. Os resultados são discutidos juntamente com sua motivação no apêndice A.24 (artigo intitulado *Predicting the Energetic Stabilization of Janus-MoSSe/AlN Heterostructures: A DFT Study*). Entre os resultados apresentados, a aproximação entre as camadas foi realizadas sistematicamente, onde a energia de estabilização (Eq. 3.75) foi levantada para diferentes funcionais/potenciais. Essas curvas são apresentadas na figura 118, comportando-se em todas as situações como curvas de energia potencial típicas. O valor mais baixo da energia de estabilização (configuração energética mais favorável) obtida para cada um dos complexos estudados $SeMoS/AlN^C$, $SMoSe/AlN^C$, $Se\overline{MoS}/\overline{AlN}$ e $S\overline{MoSe}/\overline{AlN}$ são -4.66 meV (LDA/CA), -4.20 meV (LDA/CA), -5.41 meV (LDA/CA) e -5.50 meV (LDA/PW92), respectiva-

mente. Um resultado esperado é que as energias de estabilização são maiores para as situações onde os hexágonos das estruturas interagentes estão alinhadas ($\overline{\text{SeMoS}}/\overline{\text{AlN}}$ e $\overline{\text{SMoSe}}/\overline{\text{AlN}}$). Por outro lado, quando os átomos de enxofre (S) interagem com a superfície do nitreto de alumínio ($\text{SeMoS}/\text{Al}^{\text{CN}}$ e $\overline{\text{SeMoS}}/\overline{\text{AlN}}$), as menores energias de estabilização são obtidas, ao serem comparadas com as situações onde o selênio (Se) interage com o AlN. Por fim, entre todos os casos com configuração perpendicular entre os átomos de enxofre e de alumínio ($\overline{\text{SeMoS}}/\overline{\text{AlN}}$) apresenta a maior energia de interação que o caso em que os hexágonos não estão pareados ($\text{SeMoS}/\text{Al}^{\text{CN}}$), devido as menores distâncias entre os átomos de S-Al.

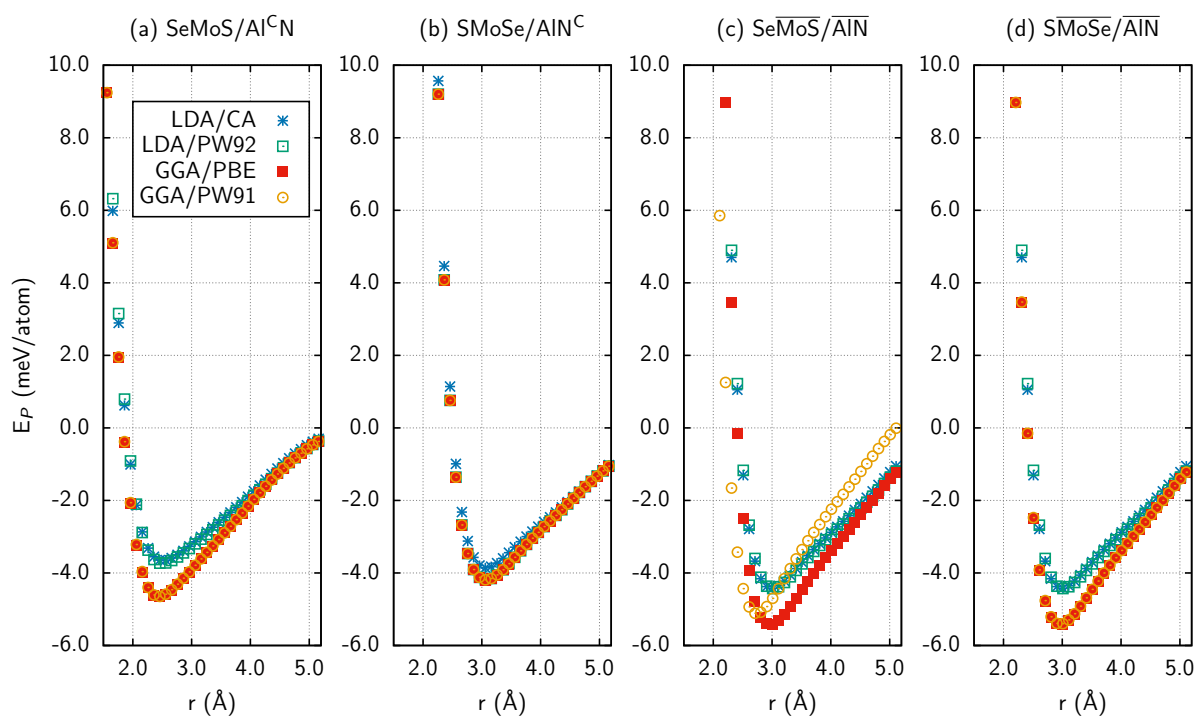


Figura 118 – Energia de Estabilização em função da distância obtida para diferentes funcionais da Teoria do Funcional de Densidade, para os complexos aqui investigados.

Tomando os complexos cuja as distâncias entre as folhas de Janus-MoSSe e AlN correspondem as energias de estabilização mínimas (fundo do poço de potencial) apresentados na figura 118, em todos os sistemas e metodologias até aqui utilizadas, são apresentados na figura 119 o perfil da estrutura de bandas para estes casos. Nota-se na presente figura que o perfil das estruturas de banda são bastante similares. Os *gaps* obtidos a partir dessas estruturas de bandas estão dentro da faixa do espectro visível e apresentam um caráter direto entre os pontos Γ e Γ , tornando possível a adsorção do fóton e a conversão do momento dos elétrons. Por fim, os *gaps* calculados variam de 1.61 até 1.87 eV, que classificam os complexos como possíveis aplicações em sistemas fotovoltaicos. Todos estes resultados, além da estabilidade desses complexos a partir de dinâmica molecular *ab initio* são apresentados em detalhes no apêndice A.24.

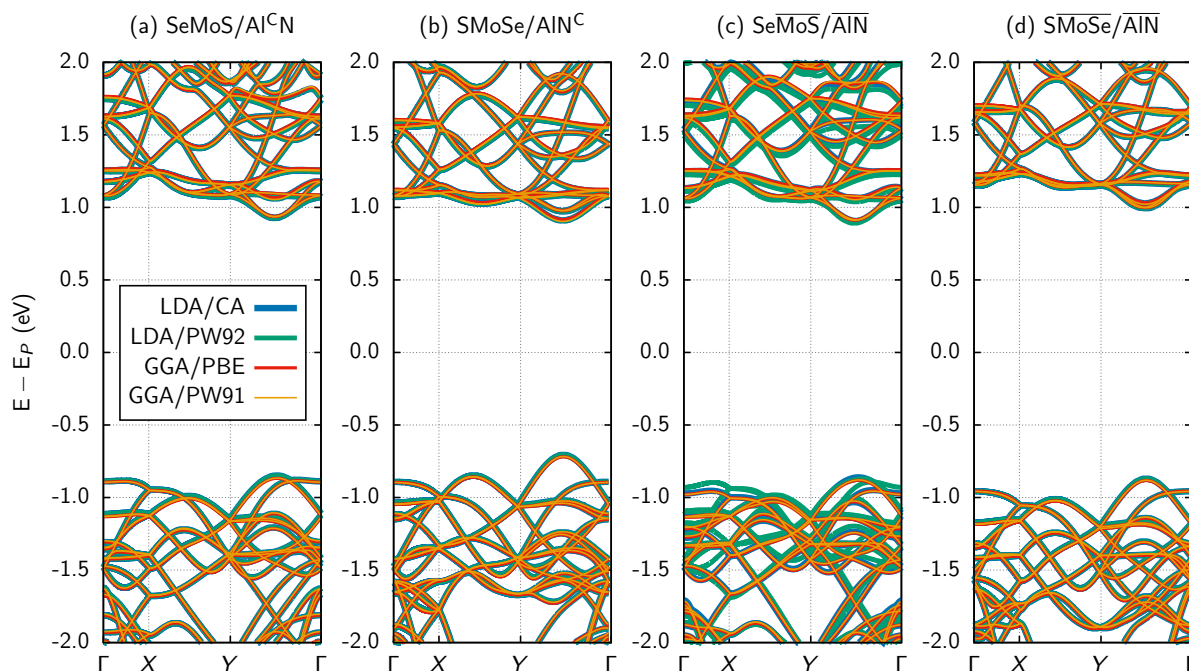


Figura 119 – Estrutura de bandas obtidas para diferentes metodologias aplicadas a partir da Teoria do Funcional de Densidade, para os complexos aqui investigados.

4.5.3 Mobilidade em Birodaninas

Para finalizar a discussão dos resultados que serão apresentados neste capítulo, o protocolo computacional aplicado para estudo da mobilidade eletrônica de Birodaninas (Seç. 3.5.2) que foi motivado a partir de resultados experimentais obtidos para estes mesmos sistemas (Seç. 1.4) são discutidos em detalhes no apêndice A.25 (artigo intitulado *Theoretical Prediction of Electron Mobility in Birhodanine Crystals and Their Sulfur Analogs*).

Entre os resultados destacados no presente apêndice, a figura 120 apresenta em seu painel esquerdo as mobilidades eletrônicas aqui calculadas usando os modelos de *hoppig* semi-clássico de Marcus (SCM, do inglês *Semi-Classical Marcus*) e de Marcus-Levich-Jortner (MLJ), em comparação com os valores obtidos experimentalmente para os mesmos sistemas (1). Neste painel, os compostos OS- e SS-Methyl possuem uma boa concordância com ambas as metodologias aqui utilizadas para o cálculo da mobilidade, além disso, ambos SCM e MLJ possuem concordância em situações de mobilidade de elétrons com valores pequenos em cristais moleculares. Por outro lado, a metodologia SCM tende a subestimar o valor da mobilidade, enquanto que a MLJ apresenta um comportamento melhor na descrição dessa medida. Para mobilidades de elétrons mais altas, a molécula SS-Propyl apresentou dados mais coerentes entre teoria e experimento, com 0.25 para o MLJ e 0.24 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ no experimento.

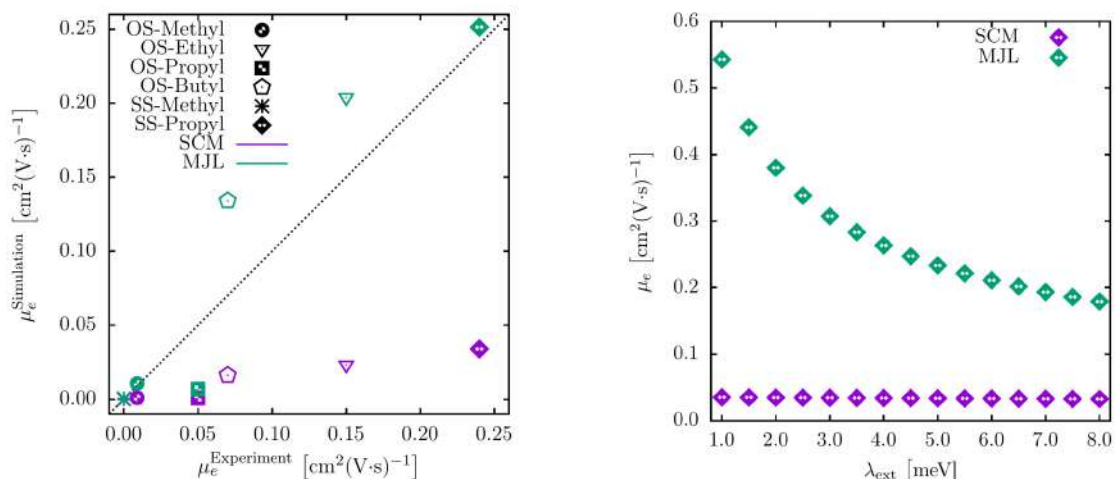


Figura 120 – Mobilidades calculadas em comparação com as obtidas experimentalmente (a) e em função da energia de reorganização para o caso representativo SS-Pr (b).

Por outro lado, o painel a direita da figura 120 apresenta a influência da energia de reorganização na mobilidade do sistema SS-Pr como um caso representativo, dentro de um intervalo definido com base em energias de reorganização externa conhecidas para materiais orgânicos. Esse caso representativo foi escolhido por ser o sistema com maior mobilidade de elétrons entre os aqui investigados. Na figura, foi identificado que a metodologia MLJ apresenta uma forte dependência da energia de reorganização externa, que é uma propriedade de estimação complexa e não confiável a partir dos métodos existentes até então. No caso do SCM puro, uma mudança no valor da energia de reorganização externa tem um pequeno impacto na mobilidade, já no caso MLJ esse parâmetro afeta diretamente a medida da mobilidade, que decai exponencialmente com o aumento da energia de reorganização externa. Apesar dessa dependência, a metodologia MLJ apresenta resultados mais coerentes com os dados experimentais que a concorrente SCM. Mais detalhes sobre os resultados para esses sistemas são apresentados sistematicamente no apêndice A.25.

5 Considerações Finais

A compreensão dos fenômenos físico-químicos de materiais específicos e suas possíveis aplicações se mostra um passo fundamental na melhoria ou desenvolvimento de aplicações que podem ajudar a sociedade nas mais diversas frentes, desde melhores dispositivos optoeletrônicos a sensores de gases que podem vir a ser prejudiciais a saúde e ao meio ambiente.

Utilizando um modelo semiclássico de Holstein-Peierls que leva em consideração ambos acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, foram realizadas simulações para descrever os mecanismos de transporte de carga, via pólaron, em cristais moleculares orgânicos semicondutores. Diferentes sistemas uni e bidimensionais foram utilizados, incluindo pentaceno, pentatienoaceno e C_{60} . Diversas perspectivas foram investigadas em relação a fatores internos e externos aos sistemas abordados. A presença de banho térmico e campo elétrico são os fatores externos, enquanto que anisotropia e desordem somam como fatores internos aos sistemas.

Os resultados apresentados fazem parte de um conjunto de seis artigos que se complementam no entendimento do modelo de transporte de carga em cristais uni e bidimensionais de pentaceno, em redes que quadradas com interações verticais, horizontais e diagonais, além de comparação com redes hexagonais para validação da aproximação utilizada nesse aspecto.

Para as propriedades estacionárias, os resultados apontam que pólarons em cristais de pentaceno se mostram mais estáveis quando tratados de forma unidimensional, uma vez a adição de uma outra direção pode contribuir para aumentar a deslocalização do portador. No que tange a parametrização dos sistemas, o acoplamento elétron-fônon determina quatro fases de solução de pólaron bem definidas. Os efeitos de desordem também alteram a localização do pólaron no sistema, porém diminuem o custo energético para formação do portador de carga, uma vez que os defeitos gerados por essas desordens estáticas são propícios para o acúmulo da carga adicional. Outros sistemas como pentatienoaceno e C_{60} apresentam particularidades de anisotropia, influenciando diretamente nas propriedades do transporte. Cristais de pentatienoaceno são naturalmente anisotrópicos e apresentam alto acoplamento eletrônico. Os cristais de C_{60} são altamente simétricos no âmbito de rede, mas a geometria que se encontra em duas faces paralelas de moléculas vizinhas alteram a integral de transferência eletrônica nesses sistemas, o que explica sua anisotropia.

A dinâmica do portador de carga nos sistemas já mencionados pode ocorrer, de acordo com os estudos já realizados, sob a influência de campo elétrico externo.

No caso dos cristais de pentaceno, a dinâmica se mostrou levemente alterada ao se inserir graus de liberdade diagonais no sistema. A energia de ligação desse sistema é substancialmente alterada na presença de acoplamentos elétron-fônon intermoleculares na direção diagonal. O número de graus de liberdade do sistema altera a localização do pólaron, uma vez que existe maior probabilidade de se encontrar o elétron em um número maior de sítios vizinhos. Ao analisar a difusão do portador na presença de temperatura os sistemas unidimensionais se mostram mais estáveis, assim como relatado na presença de campo elétrico para o caso da dinâmica. É importante mencionar que no modelo aqui aplicado o pólaron não se move em sistemas isotrópicos bidimensionais, note que no caso isotrópico as deformações de rede possuem a mesma intensidade em ambas as direções e, ao se aplicar o campo elétrico em uma direção específica, as deformações na direção perpendicular à do campo devem se mover por completo, isso faz com que a massa líquida do pólaron seja muito grande para ser transportada, portanto se mostram importantes os estudos de anisotropia nesses sistemas. O cristal de pentatienoaceno e C_{60} se mostram altamente anisotrópicos.

A partir dos resultados e discussões que foram apresentados no capítulo anterior e mais detalhadamente nos Apêndices A.1 até A.6 deste trabalho, é possível concluir que o modelo de Holstein-Peierls semiclássico se mostra eficaz para descrever propriedades de transporte de carga em cristais moleculares orgânicos.

Ainda dentro do relevante tema de transporte de carga em materiais semicondutores orgânicos, o modelo de Holstein-Peierls leva em consideração os graus de liberdade intra (Holstein) e intermoleculares (Peierls). Por outro lado, esse ramo começou de fato com os resultados obtidos para o transporte de carga em polímeros de poliacetileno, enquanto que o grafeno (que pode ser visto como uma extensão natural do poliacetileno para uma estrutura bidimensional) teve, após sua síntese, grande parte da atenção científica a ele voltada. Apesar de bem conhecida sua estrutura de banda de comportamento metálico, a consideração de nanofitas de grafeno permite uma abertura relevante no *gap* de energia entre as bandas de valência e condução, de forma que essa classe de materiais consiste-se de semicondutores. A partir disso, um modelo semiclássico SSH que leva em consideração a evolução quântica da parte eletrônica e o movimento clássico dos sítios que representam átomos em uma rede hexagonal, é utilizado para estudar a formação de quase-partículas (pólarons e bipólarons) em nanofitas de grafeno com diferentes terminações nas bordas. As partes eletrônica e de rede desses sistemas também são conectados via um parâmetro de acoplamento elétron-fônon.

É conhecido para essas nanofitas ao que tange sobre as bordas *armchair* e zig-zague, onde essas últimas consistem de uma classe com comportamento metálico e, portanto, não interessante ao que tange transporte de carga por meio de portadores de

carga que acoplam polarização e fônons da rede. Outro aspecto curioso referente as nanofitas de grafeno com borda *armchair* está diretamente relacionada a sua largura, que é medida de acordo com o número de átomos vizinhos de forma horizontal. Sendo N (número de átomos) a largura de uma nanofita de grafeno *armchair*, N pode ser separado em três famílias que estão ligadas ao resto da divisão por três deste número, ou seja, $N = 3p$, $N = 3p + 1$ e $N = 3p + 2$, sendo $p \in \mathbb{Z}$. Foi relatado na literatura que as famílias $N = 3p$ e $N = 3p + 1$ são as únicas que possuem comportamento semicondutor, portanto são as que atraem interesse no âmbito do transporte de carga dentro dessa classe de materiais.

Quando se trata de nanofitas de grafeno, as larguras de quatro átomos (família $N = 3p + 1$) são as menores possíveis, visto que a largura de 3 átomos corresponde ao polímero Poly(p-phenylene), conhecido como PPP, e dois átomos se trata do *cis*-poliacetileno. Sabendo que o pólaron é um excesso de carga (positiva ou negativa) acoplada a deformações de rede. Se dois pólarons possuem spins desemparelhados, a configuração o excesso de carga de ambos podem compartilhar um mesmo conjunto de deformações da rede, portanto se mostram uma configuração energética mais favorável que dois pólarons separados. Essas quase-partículas possuem spin nulo (união de dois pólarons com spin $\pm 1/2$) e carga $\pm 2e$ (também da união de dois pólarons de carga $\pm e$). Note que se as cargas possuírem sinais oposto, um fenômeno conhecido como recombinação acontece.

Os resultados fornecidos no capítulo anterior para esta metodologia fazem parte de uma coletânea de oito artigos publicados e com resultados conclusivos, sendo que três versam sobre a natureza estacionária e dinâmica de bipólarons em nanofitas de grafeno, enquanto que os outros cinco artigos discutem os mecanismos de transporte de portadores de carga em diferentes alótropos das nanofitas de grafeno que foram sintetizadas e apresentadas na literatura.

Em relação a natureza estacionária de bipólarons em nanofitas de grafeno com borda *armchair* mostram que a escolha do acoplamento elétron-fônon é diretamente ligado a largura da nanofita, devendo ser um parâmetro estudado com cuidado em cada caso, de forma que para valores mais altos dessa interação entre os elétrons e as distorções de rede, mais localizados são as quase-partículas no sistema. Além de um estreitamento significativo do *gap* de energia com seu aumento. Uma medida interessante é conhecida como a energia de ligação, que corresponde a diferença de energia necessária para a formação de dois pólarons com a energia de formação de um bipólaron. Para valores negativos dessa medida, a formação de bipólarons é energeticamente favorável. No caso de nanofitas de grafeno, foi reportado que a energia de ligação é sempre negativa, mostrando que bipólarons são quase-partículas estáveis nessas estruturas. Além disso, os níveis de energia associados a bipólarons

são mais internos que os níveis de pólarons nessas nanofitas. Por fim, a polarização de uma quantidade maior de carga também ocasiona distorções mais intensas do sistema na presença do excesso de carga, assim bipólarons apesar de mais estáveis, possuem velocidades de saturação menores que as do pólaron quando expostos a força de campo elétrico externo, ainda assim, os regimes acústico e ópticos podem ser observados em dependência da intensidade do campo elétrico.

Quando se trata dos diferentes tipos de terminações de borda apresentados no capítulo anterior, cinco diferentes classes foram aqui apresentadas. As nanofitas de grafeno-*chevron* apresentam dinâmicas estáveis tanto para pólarons quanto para bipólarons, com mobilidades calculadas em aproximadamente 46 e $24 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, as nanofitas de grafeno-*necklace* se mostram particularmente interessantes devido a possibilidade de um novo tipo de portador de carga, que foi nomeado de bosônico. Uma vez que a deslocalização da carga nesses sistemas é muito grande e deforma minimamente o sistema, ao se inserir novos pólarons com mesmo spin, a configuração energética mais favorável é que eles se afastem espacialmente de forma uniforme, porém ao inserir mais pólarons que o sistema consegue distribuir, uma nova quase-partícula formada por dois pólarons emparelhados, é composta, contando com spin 1 e carga $\pm 2e$, esse portador de carga é estável e deforma a rede de forma similar a um bipólaron (mas com spin não nulo).

As nanofitas formadas a partir de moléculas de coroneno dispostas dentro de nanotubos possuem duas estruturas semelhantes as *armchair* e zigue-zague das nanofitas de grafeno. Apesar de assim como no caso original, as zigue-zague até polarizam a rede, mas não existe dinâmica, enquanto aquelas com bordas similares as *armchair* contam com dinâmica para pólarons e bipólarons. Os resultados apontam ainda a influência do acoplamento elétron-fônon na dinâmica desses portadores, onde valores acima de $5.6 \text{ eV}/\text{Å}$ não permitem o transporte de carga para campos até $1.0 \text{ mV}/\text{Å}$. O aumento do campo elétrico não necessariamente ocasiona o transporte do portador de carga, mas a dissociação deste, quanto a carga desacopla das distorções de rede e se comporta como um elétron-livre no material.

Outro sistema com propriedades interessantes consiste em nanofitas de grafeno com poros uniformes. Diferentes dos casos puros, nanofitas de grafeno poroso comportam polarização de larguras até 35 átomos. Por outro lado, a natureza deslocalizada dessa polarização em sistemas mais largos deforma minimamente a rede, o que ocasiona em uma estabilidade mais fragilizada do portador de carga, que inclusive se assemelha mais com uma onda de densidade de carga, visto as pequenas distorções do sistemas. Ainda assim, essas quase-partículas são estáveis e respondem a aplicação de campo elétrico externo, sendo que os níveis de energia criados no interior do *gap* da estrutura de bandas se mostra cada vez mais próximo as bandas em sistemas mais

largos.

Por fim, também motivado por uma rota de síntese apresentada para este sistema, as nanofitas formadas pela heterojunção de outras com diferentes larguras foram reportadas na literatura e o transporte de carga foi aqui estudado, a influência do acoplamento elétron-fônon foi verificada e apesar da localização da carga se distribuir em duas junções adjacentes da estrutura, uma preferência pela nanofita de largura de nove átomos é verificada em comparação com a outra de sete carbonos, que se mostram ainda mais interessantes quando aplicado um campo elétrico externo, de forma que além do *hopping* dos elétrons entre os sítios que é inerente ao modelo, também ocorre um *hopping* da polarização da carga e as deformações associadas, ou seja, os pólarons saem de um fragmento mais largo para outro mais largo, ignorando as regiões mais estreitas da nanofita.

A partir dos resultados e discussões que foram apresentados no capítulo anterior e mais detalhadamente nos Apêndices A.7 até A.14 deste trabalho, é possível concluir que o modelo semiclássico SSH se mostra eficiente para prever as propriedades de transporte de pólarons e bipólarons nanofitas baseadas em grafeno.

Ainda dentro da grande necessidade de se obter novos avanços em relação a materiais que podem ser utilizados em diversas aplicações importantes e/ou essenciais para a sociedade de uma forma geral, alguns aspectos estruturas são muito relevantes nessa busca. Independente da aplicação a qual um material é sujeito, conhecer como é a resposta a tensão desse material e, para algumas situações, como se comporta este sistema em diferentes temperaturas se mostra um aspecto importante em praticamente todas as situações. Por outro lado, a topologia geométrica de um sistema também pode influenciar diretamente nas suas propriedades e usos aos quais são propostos. Por fim, situações extremas também podem ser cruciais na formação de novas estruturas e até aplicações, possuindo também uma importante atenção neste aspecto. A partir de tudo isso, o uso de dinâmica molecular clássica consiste em equilibrar um sistema a partir de um conjunto termodinâmico, conhecendo as posições atômicas e integrando as equações de movimento de Newton a partir de um potencial interatômico para as espécies químicas envolvidas. Dessa forma, utilizando de campos de força conhecidos, como ReaxFF, Airebo e Stillinger-Weber implementados no software LAMMPS, o estudo de propriedades mecânicas e térmicas, a formação de novas estruturas em condições dadas e o impacto de nanoestruturas lançadas em altas velocidades foram discutidas no capítulo anterior.

Os resultados fornecidos no capítulos anterior, ao que se refere a metodologia de dinâmica molecular clássica reativa, correspondem a um sub-conjunto dos resultados discutidos em nove trabalhos, sendo sete já publicados (apêndices de A.15 até A.21) e dois submetidos (apêndices B.1 e B.2). Destes, seis discutem propriedades

termomecânicas de diversos sistemas, enquanto que dois constam da equilibração de estruturas em condições iniciais específicas, objetivando a formação de novas topologias, enquanto que um discute o impacto de estruturas lançadas em altas velocidades contra um substrato idealizado.

Entre os sistemas estudados, a maioria trata de estruturas bidimensionais que são alótropos de carbono. Exceto um estudo sobre dicalcogenetos de metais de transição, onde camadas de MoX_2 foram estudadas em duas fases diferentes (1T e 2H) variando os dicalcogenetos entre S, Se e Te. As temperaturas consideradas foram de 10 e 300 K. Os resultados apontam que as fases 1T são menos estáveis, e apresentam propriedades elásticas menos resistentes a tensão que as estruturas na fase 2H. O maior valor de módulo de Young reportado foi de 154 GPa, para o sistemas 2H-MoSe₂ em baixas temperaturas, com tensão máximo de 26 GPa, no momento da fratura completa. Os resultados apontam ainda que maiores temperaturas decorrem em uma menor resistência a tração.

Folhas de grafeno foram simuladas no âmbito de suas propriedades termomecânicas para fins de comparação com sistemas com poros regulares e de tamanhos variados (de 3.4 a 11.9Å, distribuídos em três diferentes monocamadas). As ligações dos poros foram completadas com hidrogênio. As quatro estruturas foram aquecidas de 300 a 6000 K, e mostram uma relação direta com o tamanho do poro, onde quanto maior é o diâmetros dos defeitos, menor é o ponto de derretimento da estrutura, ou seja, menos estável ela é quando comparada ao sistema puro, no caso, o grafeno que teve seu ponto de derretimento em 5600 K, aproximadamente, enquanto que sistemas porosos variaram de 4400 a 4660 K, sendo menores para poros maiores. Essas mesmas estruturas foram tracionadas nas direções de borda *armchair* e zigue-zague, para temperaturas de 300, 600, 900 e 1200 K. Como esperado, o aumento da temperatura acarreta em uma resistência menor a tração destes sistemas, onde todos tiveram suas fraturas completas em deformações variando de 14 a 34% do tamanho original das monocamadas. O sistemas menor poroso em temperatura ambiente, apresentou módulo de Young de 471 GPa. Os resultados apontam ainda que quanto maior o poro, assim como na temperatura, menor é a resistência a tração do sistema. Esse sistema de menor poro também foi considerado no estudo de transporte de caga em nanofitas de grafeno poroso.

Outro alótropo de carbono investigado é conhecido como popgrafeno e consiste, de acordo com a literatura, de uma folha eficaz para utilização em baterias a base de lítio. Deformadas nas direções x e y separadamente, em temperaturas de 300 a 1200 K, tensões máximas de 150 GPa foram obtidas. Devido a sua topologia, os resultados apontam que a deformação na direção y se mostrou consideravelmente mais frágil quando comparadas a deformação na direção x , de forma que o arranjo

dos átomos influencia mais na sua fratura que os efeitos de temperatura, ou seja, as folhas de popgrafeno tracionadas na direção y não dependem da temperatura. Por outro lado, quando a tração é aplicada na direção x , a deformação de fratura é inversamente proporcional a temperatura, decaindo de aproximadamente 20% com banho térmica em 300 K, para menos de 15% em temperaturas de 1200 K. O grafeno, também foi tensionado nas direções x e y , e os resultados apresentam que o aumento da temperatura também aumenta a fragilidade do sistema. Isso é esperado, uma vez que o aumento da temperatura ocasiona em movimentos aleatórios mais intensos dos átomos, causando graus de desordem na estrutura da folha.

Com base em uma estrutura obtida de forma experimental, que consiste de uma monocamada de grafeno amorfo com defeitos estruturais, suas propriedades eletrônicas e termomecânicas tendo sido estudadas, aqui foi realizada a investigação das propriedades elásticas desse sistema quando convertidos em nanotubos e *nanoscrolls*. As estruturas tubulares foram aquecidas em um *ensemble* canônico de 1 até 10000 K, e comparadas a sistemas similares de grafeno. Os resultados mostraram comportamentos semelhantes para as curvas de energia total em função da temperatura, o que era esperado devido o aumento do regime de temperatura criar defeitos estruturas no sistema, que já eram presentes no caso do grafeno amorfo. Ainda assim, os sistemas puros apresentaram pontos de derretimento aproximadamente 800 K maiores que os concorrente amorfos. Em relação a deformação longitudinal desses compostos, os casos amorfos apresentam uma fragilidade consideravelmente maior que ao serem comparados aos sistemas puros. Os nanotubos puro e amorfo apresentaram deformação de fratura de 38 e 27%, enquanto que os nanoscrolls mostraram 34 e 24% de deformação de fratura nos casos puro e amorfo. Nessas situações, o módulo de Young desses sistema mostrou comportamento quadrático, diferente dos comportamentos lineares apresentados em todos os outros sistemas aqui estudados.

Também partindo da apresentação da rota de síntese, as monocamadas de bifenileno foram estudadas no âmbito de suas propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados no âmbito da tensão-deformação são ainda mais expressivos, onde o padrão de fratura é detalhadamente discutido, apresentando duas conversões quando as monocamadas são esticadas em x e contanto com regiões, de tamanho considerável, de grafenização, quando tracionadas na direção y . Outro aspecto importante descoberto nessas simulações consiste no fato de defeitos serem favoráveis ao aumento da resistência a tensão em algumas situações, no caso de nano-rasgos com características lineares, quando paralelos a direção de deformação, permite um melhor rearranjo das ligações entre os átomos próximos ao nano-rasgo, que decorre em uma tensão menor da região. Em contrapartidas, quando o rasgo é perpendicular a direção de deformação, a estrutura se mostra mais frágil do que sistemas sem nenhum defeito. Quanto ao aquecimento da estrutura, os resultados apontam duas transições de fase da

estrutura quando aquecida de 300 a 1000 K. Sendo o arranjo dos átomos totalmente alterados em 1000 K, quando um novo sistema é formado, e contando com ponto de derretimento em 4000 K, em um processo que varia de 3000 a 5000 K para ser completado.

O último sistema investigado no âmbito da dinâmica molecular reativa ao que tange as propriedades mecânicas foram os nanotubos de phagrafeno, um alótropo de carbono com base experimental em relação a nanofitas e que foi tracionado ao longo do seu eixo longitudinal para diversos diâmetros e dois regimes de temperatura (ambiente e o triplo desta). Um nanotubo de carbono de diâmetro similar também foi tracionado para fins de comparação. Como esperado, os resultados mostram que o aumento da temperatura fragiliza o sistema. Por outro lado, os nanotubos de phagrafeno quando enrolados em uma direção específica, se mostram mais resistentes a tração que nanotubos de carbono, sendo a deformação de fratura de 21% para nanotubo baseado em grafeno, contra 20 e 23% nos casos de nanotubos de phagrafeno quando auto-enrolados em direções diferentes. Os resultados mostram uma faixa de módulo de Young para diferentes diâmetros e direções de enrolamento entre 600 e 900 GPa.

Conclui-se de todos os conjuntos de dados que discutem os padrões de fratura e propriedades elásticas de sistemas uni e bidimensionais, baseados em carbonos ou em TMDs, que a temperatura possui uma influência direta na deformação de fratura desses sistemas. Por outro lado, o módulo de Young diz respeito a quanta tensão é gerada quando a deformação faz parte do regime elástico, que consiste da região onde ao liberar a tração, o sistema evolui para o estado original. Em algumas situações é possível verificar a conversão da estrutura, que mostram regiões de deformação plástica desses sistemas. Por fim, é importante mencionar que estruturas com defeitos são mais propensas ao aparecimento das cadeias lineares de átomos (LACs), cujo a tensão é pequena, mas mantém as duas partes tracionadas da estrutura ainda conectadas, mesmo para valores altos de deformação. Para realização destes estudos, os três potenciais anteriormente mencionados foram utilizados, e se mostraram capazes de descrever, em detalhes, os padrões de fratura, propriedades elásticas e pontos de derretimentos de diversos compostos.

Ainda sobre dinâmica molecular reativa, dois mecanismos com suporte experimentais foram utilizados para estudar a formação de *nanoscrolls* e nano-dobras. No primeiro mecanismo, folhas de grafeno foram dobradas nas bordas em ângulos específicos de π , 2π e 3π rad. Três situações foram consideradas, quando dobrada apenas uma borda, as duas bordas em sentidos contrários e as duas bordas no mesmo sentido. Os resultados mostram que a energia potencial do sistema dobrado apenas em π rad não induz o processo de auto-enrolamento do sistema, portanto em todos os

casos, para este ângulo, a camada simplesmente se abre e evolui no tempo enquanto uma folha. Para dobras de ângulo 2π rad, os resultados demonstram que a interação de VdW gerada pelo pequeno contato das camadas não é suficiente para induzir o auto-enrolamento, mas ao contrário do caso de bordas enroladas em π rad, as camadas de grafeno evoluem para uma nano-dobra, de forma que as camadas interagem de forma oscilatória até o equilíbrio, onde uma nano-dobra estável de duas camadas é formada. No caso em que as duas bordas estão enroladas neste ângulo de 2π rad, em uma mesma direção, o mesmo processo ocorre em ambas as pontas, que se conectam ao longo do processo de equilibração, formando uma nano-dobra de duas camadas fechada. Por fim, ao serem enroladas em sentidos contrários, o sistema evolui para uma nano-dobra estável de três camadas. Ao serem as bordas enroladas inicialmente em um ângulo de 3π rad, a interação de VdW das camadas é suficientemente forte para a conversão da camada em um *nanoscroll* estável, em um processo relativamente rápido. Quando ambas as bordas são enroladas nesse ângulo, uma competição entre dois *nanoscrolls* semi-estáveis ocorre, em um processo consideravelmente mais longo, até se converter totalmente em um único *nanoscroll* estável. O último caso considerado, consiste em enrolar inicialmente as bordas em ângulos diferentes, uma com 2π e outra com 3π rad, os processos inicialmente são similares aos casos isolados, enquanto uma parte forma um *nanoscroll* a outra forma uma nano-dobra. Curiosamente, os resultados apontam que a estrutura formada é uma co-existência das duas, formando uma parte de *nanoscroll* e outra de nano-dobra, em um efeito independente da temperatura.

O segundo mecanismo utilizado considerou duas nanofitas de grafeno e grafano interagindo com um nanotubo de carbono, em diferentes regimes de temperatura. Os resultados mostraram que nos casos de duas folhas de grafeno ou de uma folha de grafeno com uma folha de grafano, em todas as temperaturas consideradas, a formação de *bi-nanoscrolls* ocorreu, enquanto que os casos de duas folhas de grafano envolvem o nanotubo de carbono sem interagir em mais de duas camadas. Isso ocorre devido os átomos de hidrogênio desses sistemas interagirem e se repelirem ao longo da equilibração.

Por fim, uma condição extrema foi aplicada a nano-onions de carbono. Essas estruturas foram lançadas em altas velocidades, de 1.0 a 7.0 km/s, contra um substrato específico com interações de VdW. Os resultados apontam três regimes específicos desse processo, onde as velocidades de lançamento menores, até 2.0 km/s, apresentam um regime de deformação elástica da estrutura. Entre 3.0 e 5.0 km/s o tipo de deformação associada ao impacto é inelástico, onde a estrutura é severamente alterada com a colisão. Por fim, velocidades maiores que 6.0 km/s apresentam um colapso total do sistema após a colisão, de forma que os átomos se comportam de forma similar a um gás. É reportado ainda que as estruturas iniciais não possuem hibridização sp^1 em sua forma original, de forma que várias ligações são convertidas nesse tipo

para velocidades intermediárias e maiores. Um outro resultado bastante expressivo nesse estudo apresentou o aparecimento de diamantoides no centro da estrutura no momento da colisão.

Esses três últimos conjuntos de resultados obtidos a partir de dinâmica molecular clássica apresentam uma pequena parcela da gama de possibilidades de estudos que podem ser realizados com essa metodologia utilizadas amplamente há algumas décadas. Conclui-se de acordo com a concordância dos resultados com outras metodologias teóricas e experimentais que os as previsões aqui apresentadas se mostram conclusivas e a dinâmica molecular reativa usando LAMMPS e potenciais reativos como Airebo, Reaxff e SW apresentam excelente descrição de sistemas atômicos evoluindo no tempo.

A simulação computacionais em materiais e sistemas biológicos como proteínas e moléculas para proposição de fármacos é uma realidade que auxilia diretamente na qualidade de vida da sociedade, com o suo de previsões de possíveis (re)proposições de drogas a serem utilizadas contra as mais variadas doenças que assolam a humanidade. Nesse sentido, aqui foi realizada um estudo de docagem molecular em 16 flavonoides presentes em folhas de hortelã-pimenta como possível inibidor de da ligação entre as proteínas responsáveis pelo processo de infecção da doença COVID-19. Essa metodologia foi aplicada a partir do servidor SWISSDOCK. Os resultados estão fazem parte de um conjunto de dados obtidos e apresentados no apêndice B.3 mostraram que um dos inibidores testados, o flavonoide Luteolin 7-O-neohesperidoside possui uma alta afinidade (energia de ligação entre as proteínas em questão), no valor de -9.2 Kcal/mol, inclusive maior que alguns fármacos utilizados como tratamento da doença (mesmo sem um consenso médico/científico). Além disso, os resultados apontam que todos os flavonoides investigados apresentam conformações entre as duas proteínas com afinidades possíveis para inibir a ligação e, conseqüentemente, se mostrando possíveis inibidores em relação ao tratamento da doença. Assim, a docagem molecular condiz com uma importante linha de pesquisa em métodos computacionais diretamente ligados a avanços na área da saúde.

A última grande metodologia utilizada em algumas investigações presentes consiste na Teoria do Funcional de Densidade, atrás dos softwares Materials Studio, Siesta e Gaussian, que estudam desde a estrutura eletrônica de complexos formados em adsorção de moléculas de diferentes gases, interfaces, e mobilidade eletrônica em cristais. Os resultados fazem parte de uma coletânea de quatro artigos dispostos nos apêndices A.22 até A.25.

No âmbito de sensores de gás, a estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de boro dopados nos átomos N e B por outras três espécies químicas (Ni, Pd e Pt) foram sistematicamente estudadas e levantadas a energia de ligação da molécula em relação ao nanotubo e as moléculas de gás investigadas, que foram óxido de

carbono e amônia. Os resultados mostram que a curva de energia de ligação em função da distância corresponde em curvas potenciais típicas, podendo assim aferir suas posições de equilíbrio, onde a estrutura eletrônica dos complexos nessas posições foram detalhadamente discutidas. Ainda nos resultados apresentados, o nanotubo de nitreto de boro dopado apresenta melhor afinidade e seu uso pode ser bem aproveitado na competição de sensores desses gases prejudiciais a saúde e o meio ambiente.

Outra investigação acerca da possibilidade de sensores de gás, foi realizado a partir da aproximação sistemática de moléculas de O₂ em duas posições diferentes, de folhas puras e com defeitos de vacâncias de pentagrafeno. Os resultados mostram que a melhor afinidade entre folha e moléculas são altamente alteradas de acordo com a hibridização dos átomos de carbono da monocamada e da posição da molécula também em relação folha de carbono (pentagrafeno). Quando as vacâncias correspondem a átomos com hibridização sp³, e a molécula se encontra na posição vertical em relação ao adsorvente.

Os cálculos referentes a sensores de gás usando DFT mostraram concordância com experimentos realizados na área e apresentados na literatura, além de fornecerem conhecimento da interação destas espécies químicas.

A interação de VdW entre folhas de Janus-MoSSe e camadas de AlN foram investigadas a partir do software Siesta para diferentes potenciais e funcionais. Ao aproximar as folhas sistematicamente e aferir as curvas de energia de estabilização dos sistemas, uma curva de potencial típica foi obtida e, conseqüentemente, as posições de equilíbrio dos sistemas envolvidos no complexo. Os resultados apresentaram, além das posições de equilíbrio, a estrutura eletrônica do complexo formado neste ponto, para quatro diferentes conjuntos de potenciais/funcionais. Uma interessante característica obtida neste estudo foi o perfil estável desses complexos que foram estudados a partir de dinâmica molecular *ab initio*, e confirmaram que os sistemas são estáveis ao longo do tempo e simulação performado.

Por fim, utilizando duas metodologias (SCM e MLJ) para o *hopping* eletrônico cristais moleculares de birodaninas usando o software *Gaussian* com método baseado em DFT, os resultados apresentam uma comparação entre dados obtidos de forma experimental para os mesmos cristais, além da dependência das metodologias em relação as energias de reorganização externas. Os resultados mostram que a metodologia MLJ apresenta uma melhor descrição de mobilidades obtidas de forma experimental, e mostram que esta metodologia possui uma dependência crucial das energias de reorganização e, ainda assim, descrevem de forma mais correta as medidas de mobilidade nestes cristais.

Após todos os resultados apresentados, bem como seus devidos modelos teóricos, metodologias e, principalmente, suas motivações, percebe-se que a simulação

computacional de materiais está presente em diversas frentes de desenvolvimento tecnológico que são aplicadas em todas as áreas necessárias para a ciência e o cotidiano na atualidade. Os resultados obtidos para os modelos de Holstein-Peierls, SSH, para dinâmica molecular reativa, docagem molecular, e teoria do funcional de densidade possuem aporte experimental e teórico, além de terem sido, em sua maioria, revisados por pares independentes para serem publicados. Os resultados são conclusivos e mostram que a simulação computacional é fundamental para a melhoria da vida de uma forma geral.

Referências

- 1 IIJIMA, K. et al. Bihodanines and their sulfur analogues for air-stable n-channel organic transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 35, p. 9121–9127, 2017.
- 2 PIRANI, F. et al. yond the lennard-jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 5489–5503, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B808524B>>.
- 3 SHIRAKAWA, H.; MCDIARMID, A.; HEEGER, A. Twenty-five years of conducting polymers. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 2003, n. 1, p. 1–4, 2003.
- 4 EPSTEIN, A. J.; MILLER, J. S. Linear-chain conductors. *Scientific American*, v. 241, p. 52–61, 1979.
- 5 KLINGSBERG, E. The 1, 3-dithiolium cation and some related dithioles. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 86, n. 23, p. 5290–5292, 1964.
- 6 GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 45, n. 23, p. 3760–3765, 2006.
- 7 MELO, C. P. de. Polímeros condutores. v. 6, n. 36, p. 38 – 47.
- 8 SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 1, n. 2, p. 175–184, 1980.
- 9 SHIRAKAWA, H. Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 3, p. 713, 2001.
- 10 SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared spectra of poly (acetylene). *Polymer Journal*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 2, p. 231–244, 1971.
- 11 SHIRAKAWA, H.; ITO, T.; IKEDA, S. Electrical properties of polyacetylene with various cis-trans compositions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Wiley Online Library, v. 179, n. 6, p. 1565–1573, 1978.
- 12 CHIANG, C. et al. Conducting polymers: halogen doped polyacetylene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 69, n. 11, p. 5098–5104, 1978.
- 13 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, APS, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- 14 MACDIARMID, A. G. “synthetic metals”: A novel role for organic polymers (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.

- 15 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 125, n. 1, p. 11–22, 2001.
- 16 HEEGER, A. J. Semiconducting polymers: the third generation. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2354–2371, 2010.
- 17 HEEGER, A. J. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 3, p. 681, 2001.
- 18 BURROUGHES, J. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, Springer, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.
- 19 FRIEND, R. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 397, n. 6715, p. 121, 1999.
- 20 GREENHAM, N. et al. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, Springer, v. 365, n. 6447, p. 628–630, 1993.
- 21 LI, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 11, p. 864, 2005.
- 22 MA, W. et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 15, n. 10, p. 1617–1622, 2005.
- 23 SIRRINGHAUS, H. et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 401, n. 6754, p. 685, 1999.
- 24 SIRRINGHAUS, H.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 280, n. 5370, p. 1741–1744, 1998.
- 25 FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 428, n. 6986, p. 911–918, 2004.
- 26 HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. The nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. *Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences*, p. 1–16, 2000.
- 27 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- 28 GEIM, A. Graphene prehistory. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 2012, n. T146, p. 014003, 2012.
- 29 DEBYE, P.; SCHERRER, P. Interferenzen an regellos orientierten teilchen im röntgenlicht. i. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, v. 1916, p. 1–15, 1916.

- 30 KOHLSCHÜTTER, V.; HAENNI, P. Zur kenntnis des graphitischen kohlenstoffs und der graphitsäure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley Online Library, v. 105, n. 1, p. 121–144, 1919.
- 31 HULL, A. W. A new method of x-ray crystal analysis. *Physical Review*, APS, v. 10, n. 6, p. 661, 1917.
- 32 BERNAL, J. D. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 106, n. 740, p. 749–773, 1924.
- 33 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- 34 RUESS, G.; VOGT, F. Höchstlamellarer kohlenstoff aus graphitoxhydroxyd. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Springer, v. 78, n. 3, p. 222–242, 1948.
- 35
- 36 OSHIMA, C.; NAGASHIMA, A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 9, n. 1, p. 1, 1997.
- 37 SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, APS, v. 53, n. 26, p. 2449, 1984.
- 38 DIVINCENZO, D.; MELE, E. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, APS, v. 29, n. 4, p. 1685, 1984.
- 39 MOURAS, S. et al. Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. *Revue de chimie minérale*, v. 24, n. 5, p. 572–582, 1987.
- 40 GEIM, A. K.; KIM, P. Carbon wonderland. *Scientific American*, JSTOR, v. 298, n. 4, p. 90–97, 2008.
- 41 RUTHERFORD, R. B.; DUDMAN, R. L. *Ultra-thin flexible expanded graphite heating element*. [S.l.]: Google Patents, 2003. US Patent 6,667,100.
- 42 JANG, B. Z.; HUANG, W. C. *Nano-scaled graphene plates*. [S.l.]: Google Patents, 2006. US Patent 7,071,258.
- 43 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 44 GERSTNER, E. Nobel prize 2010: Andre geim & konstantin novoselov. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 836–836, 2010.
- 45 VERLET, L. Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- 46 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.

- 47 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959.
- 48 RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical review*, APS, v. 136, n. 2A, p. A405, 1964.
- 49 STILLINGER, F. H.; RAHMAN, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 60, n. 4, p. 1545–1557, 1974.
- 50 MCCAMMON, J. A.; GELIN, B. R.; KARPLUS, M. Dynamics of folded proteins. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 267, n. 5612, p. 585–590, 1977.
- 51 SHAW, J. M.; SEIDLER, P. F. Organic electronics: introduction. *IBM Journal of Research and Development*, IBM, v. 45, n. 1, p. 3–9, 2001.
- 52 OLIVIER, Y. *Charge Transport in Organic Conjugated Materials: From the Molecular to the Macroscopic Picture*. Tese (Doutorado) — Université de Mons-Hainaut, 2008.
- 53 LEE, H. K. H. et al. Organic photovoltaic cells—promising indoor light harvesters for self-sustainable electronics. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, 2018.
- 54 SUN, Y.; LIU, Y.; ZHU, D. Advances in organic field-effect transistors. *Journal of materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 1, p. 53–65, 2005.
- 55 HOLLIDAY, S.; LI, Y.; LUSCOMBE, C. Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, 2017.
- 56 HUITEMA, H. E. A. et al. Active-matrix displays driven by solution-processed polymeric transistors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 14, n. 17, p. 1201–1204, 2002.
- 57 MITSCHKE, U.; BÄUERLE, P. The electroluminescence of organic materials. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 1471–1507, 2000.
- 58 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, AIP, v. 51, n. 12, p. 913–915, 1987.
- 59 BALDO, M. A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 395, n. 6698, p. 151–154, 1998.
- 60 HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. Recombination radiation in anthracene crystals. *Physical Review Letters*, APS, v. 14, n. 7, p. 229, 1965.
- 61 ZHAO, F.; MA, D. Approaches to high performance white organic light-emitting diodes for general lighting. *Materials Chemistry Frontiers*, Royal Society of Chemistry, 2017.
- 62 Boy Genius Report (BGR). <<http://bgr.com/2016/05/25/samsung-galaxy-x-foldable-smartphone/>>. Acessado em 16 de Novembro de 2017.

- 63 GASPAR, D. J.; POLIKARPOV, E. *OLED fundamentals: materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes*. [S.l.]: CRC Press, 2015.
- 64 CHANG, Y.-L. *Efficient Organic Light Emitting-Diodes (OLEDs)*. [S.l.]: CRC Press, 2015.
- 65 Match Observatory. <<http://matchobservatory.eu/?p=946>>. Acessado em 16 de Novembro de 2017.
- 66 LIN, Y.; LI, Y.; ZHAN, X. Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 11, p. 4245–4272, 2012.
- 67 BAGHER, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells. *Int J Renew Sustain Energy*, v. 3, p. 53–58, 2014.
- 68 ZHOU, J. et al. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 135, n. 23, p. 8484–8487, 2013.
- 69 DOU, L. et al. 25th anniversary article: a decade of organic/polymeric photovoltaic research. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 46, p. 6642–6671, 2013.
- 70 EMERICH, D. F.; THANOS, C. G. Nanotechnology and medicine. *Expert opinion on biological therapy*, Taylor & Francis, v. 3, n. 4, p. 655–663, 2003.
- 71 CHEN, H. et al. Clinical characteristics and intrauterine vertical transmission potential of covid-19 infection in nine pregnant women: a retrospective review of medical records. *The lancet*, Elsevier, v. 395, n. 10226, p. 809–815, 2020.
- 72 ROTHAN, H. A.; BYRAREDDY, S. N. The epidemiology and pathogenesis of coronavirus disease (covid-19) outbreak. *Journal of autoimmunity*, Elsevier, v. 109, p. 102433, 2020.
- 73 GUO, Y.-R. et al. The origin, transmission and clinical therapies on coronavirus disease 2019 (covid-19) outbreak—an update on the status. *Military Medical Research*, Springer, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2020.
- 74 TU, Y.-F. et al. A review of sars-cov-2 and the ongoing clinical trials. *International journal of molecular sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 21, n. 7, p. 2657, 2020.
- 75 WANG, L. et al. Review of the 2019 novel coronavirus (sars-cov-2) based on current evidence. *International journal of antimicrobial agents*, Elsevier, v. 55, n. 6, p. 105948, 2020.
- 76 WORLD Health Organization – Coronavirus Disease (COVID-19) Pandemic. <<https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019>>. Accessed: 2021-02-24.
- 77 SHARMA, O. et al. A review of the progress and challenges of developing a vaccine for covid-19. *Frontiers in immunology*, Frontiers, v. 11, p. 2413, 2020.

- 78 VOYSEY, M. et al. Safety and efficacy of the chadox1 ncov-19 vaccine (azd1222) against sars-cov-2: an interim analysis of four randomised controlled trials in brazil, south africa, and the uk. *The Lancet*, Elsevier, v. 397, n. 10269, p. 99–111, 2021.
- 79 CORBETT, K. S. et al. Evaluation of the mrna-1273 vaccine against sars-cov-2 in nonhuman primates. *New England Journal of Medicine*, Mass Medical Soc, v. 383, n. 16, p. 1544–1555, 2020.
- 80 BADEN, L. R. et al. Efficacy and safety of the mrna-1273 sars-cov-2 vaccine. *New England Journal of Medicine*, Mass Medical Soc, v. 384, n. 5, p. 403–416, 2021.
- 81 ANDERSON, E. J. et al. Safety and immunogenicity of sars-cov-2 mrna-1273 vaccine in older adults. *New England Journal of Medicine*, Mass Medical Soc, v. 383, n. 25, p. 2427–2438, 2020.
- 82 ZHANG, Y.-J. et al. Immunogenicity and safety of a sars-cov-2 inactivated vaccine in healthy adults aged 18–59 years: report of the randomized, double-blind, and placebo-controlled phase 2 clinical trial. *medrxiv*, Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2020.
- 83 JONES, I.; ROY, P. Sputnik v covid-19 vaccine candidate appears safe and effective. *The Lancet*, Elsevier, 2021.
- 84 BURKI, T. K. The russian vaccine for covid-19. *The Lancet Respiratory Medicine*, Elsevier, v. 8, n. 11, p. e85–e86, 2020.
- 85 JONES, I.; ROY, P. Sputnik v covid-19 vaccine candidate appears safe and effective. *The Lancet*, Elsevier, 2021.
- 86 WU, Y. et al. Nervous system involvement after infection with covid-19 and other coronaviruses. *Brain, behavior, and immunity*, Elsevier, v. 87, p. 18–22, 2020.
- 87 CHHIKARA, B. S. et al. Corona virus sars-cov-2 disease covid-19: Infection, prevention and clinical advances of the prospective chemical drug therapeutics. *Chemical Biology Letters*, v. 7, n. 1, p. 63–72, 2020.
- 88 LIANG, Y. et al. Highlight of immune pathogenic response and hematopathologic effect in sars-cov, mers-cov, and sars-cov-2 infection. *Frontiers in immunology*, Frontiers, v. 11, p. 1022, 2020.
- 89 ZHANG, H. et al. Angiotensin-converting enzyme 2 (ace2) as a sars-cov-2 receptor: molecular mechanisms and potential therapeutic target. *Intensive care medicine*, Springer, v. 46, n. 4, p. 586–590, 2020.
- 90 LI, W. et al. Angiotensin-converting enzyme 2 is a functional receptor for the sars coronavirus. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 426, n. 6965, p. 450–454, 2003.
- 91 KUBA, K. et al. A crucial role of angiotensin converting enzyme 2 (ace2) in sars coronavirus-induced lung injury. *Nature medicine*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 8, p. 875–879, 2005.
- 92 XIU, S. et al. Inhibitors of sars-cov-2 entry: current and future opportunities. *Journal of medicinal chemistry*, ACS Publications, v. 63, n. 21, p. 12256–12274, 2020.

- 93 TAI, W. et al. Characterization of the receptor-binding domain (rbd) of 2019 novel coronavirus: implication for development of rbd protein as a viral attachment inhibitor and vaccine. *Cellular & molecular immunology*, Nature Publishing Group, v. 17, n. 6, p. 613–620, 2020.
- 94 SPINELLO, A.; SALTALAMACCHIA, A.; MAGISTRATO, A. Is the rigidity of sars-cov-2 spike receptor-binding motif the hallmark for its enhanced infectivity? insights from all-atom simulations. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 11, n. 12, p. 4785–4790, 2020.
- 95 HAN, Y.; KRÁL, P. Computational design of ace2-based peptide inhibitors of sars-cov-2. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 4, p. 5143–5147, 2020.
- 96 SINGH, A. et al. Serine 477 plays a crucial role in the interaction of the sars-cov-2 spike protein with the human receptor ace2. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2021.
- 97 LAN, J. et al. Structure of the sars-cov-2 spike receptor-binding domain bound to the ace2 receptor. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 581, n. 7807, p. 215–220, 2020.
- 98 LEI, Y. et al. Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 328, n. 5975, p. 224–228, 2010.
- 99 LEE, J.; CLAYTON, C.; GOUMA, R. *Nanogrid, activated by sunlight, breaks down pollutants in water, leaving biodegradable compounds*. National Science Foundation. 2013.
- 100 ZHANG, W.-x.; ELLIOTT, D. W. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, Wiley Online Library, v. 16, n. 2, p. 7–21, 2006.
- 101 DAI, G.; JR, L. M. Carbon nanotube reinforced hybrid composites: computational modeling of environmental fatigue and usability for wind blades. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 78, p. 349–360, 2015.
- 102 BAILEY, S.; AMANATIDIS, I.; LAMBERT, C. Carbon nanotube electron windmills: a novel design for nanomotors. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 25, p. 256802, 2008.
- 103 ZHOU, H. et al. Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites: Effect of cnt distribution on shearing strength. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 88, p. 201–211, 2016.
- 104 SINHA, A. K. et al. Mesostructured manganese oxide/gold nanoparticle composites for extensive air purification. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 46, n. 16, p. 2891–2894, 2007.
- 105 GONZALEZ-MARTIN, J. et al. A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control. *Chemosphere*, Elsevier, p. 128376, 2020.
- 106 RAFIEE, J. et al. Wetting transparency of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 3, p. 217–222, 2012.

- 107 HEGAB, H. M.; ZOU, L. Graphene oxide-assisted membranes: fabrication and potential applications in desalination and water purification. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 484, p. 95–106, 2015.
- 108 NICOLAÏ, A.; SUMPTER, B. G.; MEUNIER, V. Tunable water desalination across graphene oxide framework membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 18, p. 8646–8654, 2014.
- 109 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- 110 WANG, Q. et al. Low-voltage, high-performance organic field-effect transistors based on 2d crystalline molecular semiconductors. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 7830, 2017.
- 111 REIMERS, J. R. et al. Competition of van der waals and chemical forces on gold–sulfur surfaces and nanoparticles. *Nature Reviews Chemistry*, Nature Publishing Group, v. 1, p. 0017, 2017.
- 112 KORYTÁR, R. et al. Signature of the dirac cone in the properties of linear oligoacenes. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 5000, 2014.
- 113 YAMAGATA, H. et al. The nature of singlet excitons in oligoacene molecular crystals. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 134, n. 20, p. 204703, 2011.
- 114 CHO, S.; LIM, E. Electrical and optical analyses of trapping phenomenon with temperature dependence of organic device. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 50, p. 397–402, 2017.
- 115 BASIRICÒ, L. et al. Space environment effects on flexible, low-voltage organic thin film transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, 2017.
- 116 JI, R.-R. et al. Impact of room temperature on pentacene thin film growth and electronic structure. *Canadian Journal of Chemistry*, NRC Research Press, n. 999, p. 1–5, 2017.
- 117 ANTHONY, J. E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 106, n. 12, p. 5028–5048, 2006.
- 118 DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MALENFANT, P. R. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 14, n. 2, p. 99–117, 2002.
- 119 KELLEY, T. W. et al. Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 16, n. 23, p. 4413–4422, 2004.
- 120 HOROWITZ, G. et al. Organic field-effect transistors. *Advanced materials*, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998.
- 121 ANTHONY, J. E. The larger acenes: versatile organic semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 47, n. 3, p. 452–483, 2008.
- 122 SU, W.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, APS, v. 42, n. 25, p. 1698, 1979.

- 123 CHEN, M. et al. 1 micron wavelength photo-and electroluminescence from a conjugated polymer. *Applied physics letters*, AIP, v. 84, n. 18, p. 3570–3572, 2004.
- 124 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977.
- 125 SCHMATZ, B. et al. Aqueous processing for printed organic electronics: Conjugated polymers with multistage cleavable side chains. *ACS central science*, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 961–967, 2017.
- 126 MCCULLOCH, I. et al. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 328–333, 2006.
- 127 WANG, C. et al. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 4, p. 2208–2267, 2011.
- 128 FACCHETTI, A. π -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 23, n. 3, p. 733–758, 2010.
- 129 WANG, Y. et al. High-performance nonfullerene polymer solar cells based on a fluorinated wide bandgap copolymer with a high open-circuit voltage of 1.04 v. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 42, p. 22180–22185, 2017.
- 130 SELEGÅRD, R. et al. Distinct electrostatic interactions govern the chiro-optical properties and architectural arrangement of peptide–oligothiophene hybrid materials. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 50, n. 18, p. 7102–7110, 2017.
- 131 OSAKA, I. et al. High-lamellar ordering and amorphous-like π -network in short-chain thiazolothiazole- thiophene copolymers lead to high mobilities. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 7, p. 2521–2529, 2009.
- 132 FACCHETTI, A. et al. Building blocks for n-type organic electronics: Regiochemically modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 42, n. 33, p. 3900–3903, 2003.
- 133 GARCIA, J. C. et al. Group iv graphene-and graphane-like nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 27, p. 13242–13246, 2011.
- 134 SINGH, V. et al. Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011.
- 135 BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006.
- 136 CHEN, Z. et al. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 40, n. 2, p. 228–232, 2007.

- 137 LI, X. et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 319, n. 5867, p. 1229–1232, 2008.
- 138 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 21, p. 216803, 2006.
- 139 ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- 140 WANG, S. et al. Popgraphene: a new 2d planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming. *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 16, p. 6815–6821, 2018.
- 141 WANG, Z. et al. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015.
- 142 LI, S. et al. Electronic and transport properties of porous graphene sheets and nanoribbons: benzo-cmps and bn codoped derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 37, p. 9637–9649, 2015.
- 143 TOH, C.-T. et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 577, n. 7789, p. 199–203, 2020.
- 144 SOFO, J. O.; CHAUDHARI, A. S.; BARBER, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007.
- 145 RAJKAMAL, A.; THAPA, R. Carbon allotropes as anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Materials Technologies*, Wiley Online Library, v. 4, n. 10, p. 1900307, 2019.
- 146 SUI, C. et al. Morphology-controlled tensile mechanical characteristics in graphene allotropes. *ACS omega*, ACS Publications, v. 2, n. 7, p. 3977–3988, 2017.
- 147 XIE, Q. et al. General principles to high-throughput constructing two-dimensional carbon allotropes. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 29, n. 3, p. 037306, 2020.
- 148 SUN, H. et al. New insights into the structure-nonlinear mechanical property relations for graphene allotropes. *Carbon*, Elsevier, v. 110, p. 443–457, 2016.
- 149 DRESSELHAUS, M. S. et al. Carbon nanotubes. In: *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*. [S.l.]: Springer, 2000. p. 331–379.
- 150 DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 883–891, 1995.
- 151 POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 43, n. 3, p. 61–102, 2004.
- 152 BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. D. Carbon nanotubes—the route toward applications. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002.

- 153 CHEN, M. et al. Mechanical properties of penta-graphene nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 17, p. 9642–9647, 2017.
- 154 JÚNIOR, M. P. et al. On the elastic properties of single-walled phagraphene nanotubes. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 756, p. 137830, 2020.
- 155 VICULIS, L. M.; MACK, J. J.; KANER, R. B. A chemical route to carbon nanoscrolls.(brevia). *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 299, n. 5611, p. 1361–1362, 2003.
- 156 BRAGA, S. F. et al. Structure and dynamics of carbon nanoscrolls. *Nano letters*, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 881–884, 2004.
- 157 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. [S.l.]: Elsevier, 1996.
- 158 ROY, D. et al. Characterisation of carbon nano-onions using raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 373, n. 1-2, p. 52–56, 2003.
- 159 PAN, L.; ZHANG, M.; NAKAYAMA, Y. Growth mechanism of carbon nanocoils. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 91, n. 12, p. 10058–10061, 2002.
- 160 ASHTON, M. et al. Topology-scaling identification of layered solids and stable exfoliated 2d materials. *Physical review letters*, APS, v. 118, n. 10, p. 106101, 2017.
- 161 KIRALY, B. et al. Borophene synthesis on au (111). *ACS nano*, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 3816–3822, 2019.
- 162 MANNIX, A. J. et al. Borophene as a prototype for synthetic 2d materials development. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 6, p. 444–450, 2018.
- 163 DERIVAZ, M. et al. Continuous germanene layer on al (111). *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 4, p. 2510–2516, 2015.
- 164 ACUN, A. et al. Germanene: the germanium analogue of graphene. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 44, p. 443002, 2015.
- 165 LALMI, B. et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 97, n. 22, p. 223109, 2010.
- 166 MOLLE, A. et al. Silicene, silicene derivatives, and their device applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 16, p. 6370–6387, 2018.
- 167 ZHU, F.-f. et al. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 14, n. 10, p. 1020–1025, 2015.
- 168 MODARRESI, M. et al. Effect of external strain on electronic structure of stanene. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 101, p. 164–167, 2015.
- 169 LIN, Y.; WILLIAMS, T. V.; CONNELL, J. W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 1, p. 277–283, 2010.

- 170 BOLDRIN, L. et al. Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 50, p. 505702, 2011.
- 171 KHAZAEI, M. et al. Recent advances in mxenes: from fundamentals to applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 164–178, 2019.
- 172 GOGOTSI, Y.; ANASORI, B. *The rise of MXenes*. [S.l.]: ACS Publications, 2019.
- 173 WU, Z. et al. The assembly of mxenes from 2d to 3d. *Advanced Science*, Wiley Online Library, v. 7, n. 7, p. 1903077, 2020.
- 174 TAN, C.; ZHANG, H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2713–2731, 2015.
- 175 CHHOWALLA, M.; LIU, Z.; ZHANG, H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (tmd) nanosheets. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2584–2586, 2015.
- 176 MANZELI, S. et al. 2d transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 8, p. 17033, 2017.
- 177 CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- 178 XU, M. et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 5, p. 3766–3798, 2013.
- 179 BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- 180 QIAN, X. et al. Two-dimensional tis 2 nanosheets for in vivo photoacoustic imaging and photothermal cancer therapy. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 14, p. 6380–6387, 2015.
- 181 CHEN, Y. et al. Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2681–2701, 2015.
- 182 WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- 183 WILSON, J. A.; YOFFE, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969.
- 184 EDA, G. et al. Photoluminescence from chemically exfoliated mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 12, p. 5111–5116, 2011.
- 185 YUN, Q. et al. Three-dimensional architectures constructed from transition-metal dichalcogenide nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 57, n. 3, p. 626–646, 2018.

- 186 MAK, K. F. et al. Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- 187 RUPPERT, C.; ASLAN, O. B.; HEINZ, T. F. Optical properties and band gap of single- and few-layer mos₂ crystals. *Nano letters*, ACS Publications, v. 14, n. 11, p. 6231–6236, 2014.
- 188 JARIWALA, D. et al. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014.
- 189 ZHANG, Y. et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mos₂. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 2, p. 111, 2014.
- 190 EFTEKHARI, A. Molybdenum diselenide (mos₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Applied Materials Today*, Elsevier, v. 8, p. 1–17, 2017.
- 191 EDA, G.; MAIER, S. A. Two-dimensional crystals: managing light for optoelectronics. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 7, p. 5660–5665, 2013.
- 192 MOZAFARI, E.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in a two-dimensional holstein-peierls system. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 138, n. 18, p. 184104, 2013.
- 193 MOZAFARI, E.; STAFSTRÖM, S. Polaron stability in molecular crystals. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 376, n. 22, p. 1807–1811, 2012.
- 194 TROISI, A. Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 5, p. 2347–2358, 2011.
- 195 PODZOROV, V. et al. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical review letters*, APS, v. 93, n. 8, p. 086602, 2004.
- 196 ISHII, H. et al. Wave-packet approach to transport properties of carrier coupled with intermolecular and intramolecular vibrations of organic semiconductors. *Physical review B*, APS, v. 85, n. 24, p. 245206, 2012.
- 197 SOKOLOV, A. N. et al. From computational discovery to experimental characterization of a high hole mobility organic crystal. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 437, 2011.
- 198 KIM, E.-G. et al. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 43, p. 13072–13081, 2007.
- 199 WANG, L.; BELJONNE, D. Flexible surface hopping approach to model the crossover from hopping to band-like transport in organic crystals. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 4, n. 11, p. 1888–1894, 2013.
- 200 WANG, L. et al. Maximizing singlet fission by intermolecular packing. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 5, n. 19, p. 3345–3353, 2014.

- 201 WANG, L.; TRIVEDI, D.; PREZHDO, O. V. Global flux surface hopping approach for mixed quantum-classical dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 9, p. 3598–3605, jun. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct5003835>>.
- 202 WANG, L.; PREZHDO, O. V. A simple solution to the trivial crossing problem in surface hopping. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 713–719, 2014.
- 203 WANG, L.; SIFAIN, A. E.; PREZHDO, O. V. Fewest switches surface hopping in liouville space. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 6, n. 19, p. 3827–3833, 2015.
- 204 QIU, J.; BAI, X.; WANG, L. Crossing classified and corrected fewest switches surface hopping. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 15, p. 4319–4325, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01902>>.
- 205 BAI, X.; QIU, J.; WANG, L. An efficient solution to the decoherence enhanced trivial crossing problem in surface hopping. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 148, n. 10, p. 104106, mar. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5020693>>.
- 206 WANG, L. et al. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. *Chem. Soc. Rev.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 39, n. 2, p. 423–434, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b816406c>>.
- 207 NAN, G. et al. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 79, n. 11, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.79.115203>>.
- 208 SHUAI, Z.; WANG, L.; LI, Q. Evaluation of charge mobility in organic materials: From localized to delocalized descriptions at a first-principles level. *Advanced Materials*, Wiley, v. 23, n. 9, p. 1145–1153, dez. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201003503>>.
- 209 WANG, L. et al. Multiscale study of charge mobility of organic semiconductor with dynamic disorders. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 12, n. 13, p. 3309, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b913183c>>.
- 210 TAMURA, H.; TSUKADA, M. Role of intermolecular charge delocalization on electron transport in fullerene aggregates. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 85, n. 5, fev. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.85.054301>>.
- 211 ZHANG, X. et al. Theoretical comparative studies on transport properties of pentacene, pentathienoacene, and 6, 13-dichloropentacene. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 36, n. 12, p. 891–900, 2015.
- 212 TAKIMIYA, K. et al. Design and elaboration of organic molecules for high field-effect-mobility semiconductors. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 217, p. 68–78, 2016.

- 213 YANG, X. et al. Influences of crystal structures and molecular sizes on the charge mobility of organic semiconductors: oligothiophenes. *Chemistry of materials*, v. 20, n. 9, p. 3205–3211, 2008.
- 214 NAN, G.; LI, Z. Phase dependence of hole mobilities in dibenzo-tetrathiafulvalene crystal: A first-principles study. *Organic Electronics*, v. 13, n. 7, p. 1229–1236, 2012.
- 215 STEHR, V. et al. First-principles calculations of anisotropic charge-carrier mobilities in organic semiconductor crystals. *Physical Review B*, v. 83, n. 15, p. 155208, 2011.
- 216 KIM, E.-G. et al. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 43, p. 13072–13081, 2007.
- 217 ZHANG, S.-F. et al. Charge transport properties in a series of five-ring-fused thienoacenes: A quantum chemistry and molecular mechanic study. *Organic Electronics*, v. 14, n. 2, p. 607–620, 2013.
- 218 CHAI, S. et al. Density functional theory study on electron and hole transport properties of organic pentacene derivatives with electron-withdrawing substituent. *Journal of computational chemistry*, v. 32, n. 15, p. 3218–3225, 2011.
- 219 WANG, C. et al. Theoretical comparative studies of charge mobilities for molecular materials: Pet versus bnpery. *Organic Electronics*, v. 9, n. 5, p. 635–640, 2008.
- 220 NAN, G. et al. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 11, p. 115203, 2009.
- 221 CHEN, L.; BORRELLI, R.; ZHAO, Y. Dynamics of coupled electron–boson systems with the multiple davydov d1 ansatz and the generalized coherent state. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 121, n. 46, p. 8757–8770, 2017.
- 222 HUANG, Z. et al. Polaron dynamics with off-diagonal coupling: beyond the ehrenfest approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, p. 1655–1668, 2017.
- 223 ZHOU, N. et al. Fast, accurate simulation of polaron dynamics and multidimensional spectroscopy by multiple davydov trial states. v. 120, n. 9, p. 1562–1576, 2016.
- 224 GROSSMANN, F. et al. Generalization of the davydov ansatz by squeezing. *Chemical Physics*, v. 481, p. 99 – 107, 2016. ISSN 0301-0104. Quantum Dynamics and Femtosecond Spectroscopy dedicated to Prof. Vladimir Y. Chernyak on the occasion of his 60th birthday. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010416300908>>.
- 225 CHEN, L.; ZHAO, Y. Finite temperature dynamics of a holstein polaron: The thermo-field dynamics approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 147, n. 21, p. 214102, 2017.
- 226 CHEN, L.; ZHAO, Y.; TANIMURA, Y. Dynamics of a one-dimensional holstein polaron with the hierarchical equations of motion approach. v. 6, n. 15, p. 3110–3115, 2015.

- 227 BISCHOFF, D. et al. Localized charge carriers in graphene nanodevices. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing, v. 2, n. 3, p. 031301, set. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4926448>>.
- 228 MODARRESI, M. et al. Possible polaron formation of zigzag graphene nano-ribbon in the presence of rashba spin-orbit coupling. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier BV, v. 66, p. 303–308, fev. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.006>>.
- 229 RIBEIRO, L. A. et al. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 3, p. 510–514, jan 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fjz502460g>>.
- 230 RIBEIRO, L. A. et al. Spin-orbit effects on the dynamical properties of polarons in graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 1, jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038%2Fs41598-018-19893-y>>.
- 231 CHEN, C. et al. Emergence of interfacial polarons from electron-phonon coupling in graphene/h-BN van der waals heterostructures. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 2, p. 1082–1087, jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Facs.nanolett.7b04604>>.
- 232 VO, T. H. et al. Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 50, p. 4172–4174, 2014.
- 233 CAI, J. et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, v. 466, p. 470–3, 07 2010.
- 234 VO, H. et al. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons. *Nature communications*, v. 5, p. 3189, 02 2014.
- 235 DENIZ, O. et al. Electronic characterization of silicon intercalated chevron graphene nanoribbons on au (111). *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, v. 54, n. 13, p. 1619–1622, 2018.
- 236 SMITH, S. et al. Negative differential resistance and steep switching in chevron graphene nanoribbon field-effect transistors. *IEEE Electron Device Letters*, IEEE, v. 39, n. 1, p. 143–146, 2017.
- 237 LV, Y. et al. Strain engineering of chevron graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 125, n. 8, p. 082501, 2019.
- 238 LV, Y. et al. Activating impurity effect in edge nitrogen-doped chevron graphene nanoribbons. *Journal of Physics Communications*, IOP Publishing, v. 2, n. 4, p. 045028, 2018.
- 239 WANG, S.; WANG, J. Quasiparticle energies and optical excitations in chevron-type graphene nanoribbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 18, p. 10193–10197, 2012.
- 240 DOLLFUS, P.; NGUYEN, V. H.; SAINT-MARTIN, J. Thermoelectric effects in graphene nanostructures. *Journal of Physics*, v. 27, n. 13, p. 133204, April 2015. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/13/133204>>.

- 241 VO, T. H. et al. Bulk properties of solution-synthesized chevron-like graphene nanoribbons. *Faraday Discuss.*, The Royal Society of Chemistry, v. 173, p. 105–113, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4FD00131A>>.
- 242 CAI, J. et al. Graphene nanoribbon heterojunctions. *Nature nanotechnology*, 09 2014.
- 243 SCHWAB, M. G. et al. Bottom-up synthesis of necklace-like graphene nanoribbons. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 10, n. 10, p. 2134–2138, 2015.
- 244 TALYZIN, A. V. et al. Synthesis of graphene nanoribbons encapsulated in single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 10, p. 4352–4356, 2011.
- 245 FUJIHARA, M. et al. Dimerization-initiated preferential formation of coronene-based graphene nanoribbons in carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 28, p. 15141–15145, 2012.
- 246 AGUIAR, A. L. de et al. Electronic and magnetic structures of coronene-based graphitic nanoribbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 8, p. 3603–3609, 2014.
- 247 RIZZO, D. J. et al. Topological band engineering of graphene nanoribbons. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 560, n. 7717, p. 204, 2018.
- 248 JOOST, J.-P.; JAUHO, A.-P.; BONITZ, M. Correlated topological states in graphene nanoribbon heterostructures. *Nano Letters*, v. 19, n. 12, p. 9045–9050, 2019.
- 249 ZHANG, X. et al. Novel structured transition metal dichalcogenide nanosheets. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 9, p. 3301–3338, 2018.
- 250 YU, Y. et al. High phase-purity 1 τ -mos 2-and 1 τ -mose 2-layered crystals. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 638–643, 2018.
- 251 OSTADHOSSEIN, A. et al. Reaxff reactive force-field study of molybdenum disulfide (mos2). *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 631–640, 2017.
- 252 CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Elastic properties of freely suspended mos2 nanosheets. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 6, p. 772–775, 2012.
- 253 CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Single-layer mos2 mechanical resonators. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 46, p. 6719–6723, 2013.
- 254 CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Local strain engineering in atomically thin mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 11, p. 5361–5366, 2013.
- 255 COOPER, R. C. et al. Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 3, p. 035423, 2013.
- 256 JIANG, J.-W.; PARK, H. S. Mechanical properties of mos2/graphene heterostructures. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 105, n. 3, p. 033108, 2014.

- 257 JIANG, J.-W.; PARK, H. S.; RABCZUK, T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (mos2): Stillinger-weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 6, p. 064307, 2013.
- 258 KANG, J.; SAHIN, H.; PEETERS, F. M. Mechanical properties of monolayer sulphides: a comparative study between mos 2, hfs 2 and tis 3. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 41, p. 27742–27749, 2015.
- 259 KHAN, M. B. et al. Evaluating mechanical properties of few layers mos2 nanosheets-polymer composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, v. 2017, 2017.
- 260 LIANG, T.; PHILLPOT, S. R.; SINNOTT, S. B. Parametrization of a reactive many-body potential for mo–s systems. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 24, p. 245110, 2009.
- 261 LIU, K. et al. Elastic properties of chemical-vapor-deposited monolayer mos2, ws2, and their bilayer heterostructures. *Nano letters*, ACS Publications, v. 14, n. 9, p. 5097–5103, 2014.
- 262 MANZELI, S. et al. Piezoresistivity and strain-induced band gap tuning in atomically thin mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 8, p. 5330–5335, 2015.
- 263 YAZYEV, O. V.; KIS, A. Mos2 and semiconductors in the flatland. *Materials Today*, Elsevier, v. 18, n. 1, p. 20–30, 2015.
- 264 MORTAZAVI, B. et al. Mechanical response of all-mos 2 single-layer heterostructures: a reaxff investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 34, p. 23695–23701, 2016.
- 265 MIRÓ, P.; GHORBANI-ASL, M.; HEINE, T. Two dimensional materials beyond mos2: noble-transition-metal dichalcogenides. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 53, n. 11, p. 3015–3018, 2014.
- 266 FRISENDA, R. et al. Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2017.
- 267 JAQUES, Y. M. et al. Differences in the mechanical properties of monolayer and multilayer wse2/mose2. *MRS Advances*, Materials Research Society, v. 3, n. 6-7, p. 373–378, 2018.
- 268 JIANG, M. et al. Synthesis of 1t-mose 2 ultrathin nanosheets with an expanded interlayer spacing of 1.17 nm for efficient hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 39, p. 14949–14953, 2016.
- 269 IGUÍÑIZ, N. et al. Revisiting the buckling metrology method to determine the young's modulus of 2d materials. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 10, p. 1807150, 2019.
- 270 JOHARI, P.; SHENOY, V. B. Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 6, p. 5449–5456, 2012.

- 271 KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. Mechanical strain dependent electronic and dielectric properties of two-dimensional honeycomb structures of MoX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$). *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 419, p. 66–75, 2013.
- 272 MORTAZAVI, B. et al. Mechanical responses of two-dimensional MoTe_2 ; pristine 2h , 1t and $1\text{t}'$ and $1\text{t}'/2\text{h}$ heterostructure. *Extreme Mechanics Letters*, Elsevier, v. 20, p. 65–72, 2018.
- 273 RUPPERT, C.; ASLAN, O. B.; HEINZ, T. F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe_2 crystals. *Nano letters*, ACS Publications, v. 14, n. 11, p. 6231–6236, 2014.
- 274 MAY, P.; KHAN, U.; COLEMAN, J. N. Reinforcement of metal with liquid-exfoliated inorganic nano-platelets. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 103, n. 16, p. 163106, 2013.
- 275 RANO, B. R.; SYED, I. M.; NAQIB, S. Ab initio approach to the elastic, electronic, and optical properties of MoTe_2 topological Weyl semimetal. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, p. 154522, 2020.
- 276 SUN, Y. et al. Elastic properties and fracture behaviors of biaxially deformed, polymorphic MoTe_2 . *Nano letters*, ACS Publications, v. 19, n. 2, p. 761–769, 2019.
- 277 DENG, S.; LI, L.; LI, M. Stability of direct band gap under mechanical strains for monolayer MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 and WSe_2 . *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 101, p. 44 – 49, 2018. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947718302406>>.
- 278 IGUÍÑIZ, N. et al. Revisiting the buckling metrology method to determine the young's modulus of 2d materials. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 10, p. 1807150, 2019.
- 279 LI, S. et al. Electronic and transport properties of porous graphene sheets and nanoribbons: Benzo-cmps and bn codoped derivatives. *J. Mater. Chem. C*, v. 3, p. 9637–9649, 2015.
- 280 ESFANDIARPOOR, S.; FAZLI, M.; GANJI, M. D. Reactive molecular dynamic simulations on the gas separation performance of porous graphene membrane. *Scientific Reports*, v. 7, p. 16561, 2017.
- 281 LIU, H.; DAI, S.; JIANG, D. en. Permeance of H_2 through porous graphene from molecular dynamics. *Solid State Communications*, v. 175-176, p. 101 – 105, 2013.
- 282 WANG, Y. et al. Exploration of nanoporous graphene membranes for the separation of N_2 from CO_2 : a multi-scale computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 8352–8358, 2016.
- 283 TAO, Y. et al. Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: First-principle and molecular dynamic simulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, p. 8048–8058, 2014.
- 284 HANKEL, M. et al. Asymmetrically decorated, doped porous graphene as an effective membrane for hydrogen isotope separation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 6672–6676, 2012.

- 285 BRUNETTO, G. et al. Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 12810–12813, 2012.
- 286 LI, D. et al. Separation of hydrogen gas from coal gas by graphene nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, p. 25559–25565, 2015.
- 287 FAN, Q. et al. Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 141, n. 44, p. 17713–17720, oct 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fjacs.9b08060>>.
- 288 PEREIRA, L. F. C. et al. Anisotropic thermal conductivity and mechanical properties of phagraphene: a molecular dynamics study. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 63, p. 57773–57779, 2016.
- 289 SUN, H.; MUKHERJEE, S.; SINGH, C. V. Mechanical properties of monolayer penta-graphene and phagraphene: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 38, p. 26736–26742, 2016.
- 290 LOPEZ-BEZANILLA, A. Strain-mediated modification of phagraphene dirac cones. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 30, p. 17101–17105, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05593>>.
- 291 SUI, C. et al. Morphology-controlled tensile mechanical characteristics in graphene allotropes. *ACS Omega*, v. 2, n. 7, p. 3977–3988, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00732>>.
- 292 SOUSA, J. M. de et al. Mechanical properties of phagraphene membranes: A fully atomistic molecular dynamics investigation. *MRS Advances*, Materials Research Society, p. 1–6, 2018.
- 293 RAJKAMAL, A. et al. Ring type and π electron occupancy decides the li-ion storage properties of phagraphene: An example of sp^2 hybridized carbon structure. *Carbon*, v. 129, p. 775 – 784, 2018. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317313076>>.
- 294 FERGUSON, D.; SEARLES, D. J.; HANKEL, M. Biphenylene and phagraphene as lithium ion battery anode materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 24, p. 20577–20584, 2017. PMID: 28562009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acсами.7b04170>>.
- 295 BAGHERI, R. et al. Si-doped phagraphene as a drug carrier for adrucil anti-cancer drug: Dft studies. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 90, p. 8 – 14, 2018. ISSN 1387-7003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700318300443>>.
- 296 MENG, F. et al. Nanoscale fracture of defective popgraphene monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 1242–1253, 2019.
- 297 ROBERTSON, J. Amorphous carbon. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 35, n. 4, p. 317–374, 1986.

- 298 CI, L. et al. Crystallization behavior of the amorphous carbon nanotubes prepared by the cvd method. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 233, n. 4, p. 823–828, 2001.
- 299 MORENO, J. M. C.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal processing of high-quality multiwall nanotubes from amorphous carbon. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 123, n. 4, p. 741–742, 2001.
- 300 CI, L. et al. Annealing amorphous carbon nanotubes for their application in hydrogen storage. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 205, n. 1-4, p. 39–43, 2003.
- 301 CHEN, Y. et al. Triple-coaxial electrospun amorphous carbon nanotubes with hollow graphitic carbon nanospheres for high-performance li ion batteries. *Energy & environmental science*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 7, p. 7898–7902, 2012.
- 302 LEI, Y. et al. Large-scale ordered carbon nanotube arrays initiated from highly ordered catalyst arrays on silicon substrates. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 16, n. 14, p. 2757–2761, 2004.
- 303 HAYASHI, T. et al. A reversible strain-induced electrical conductivity in cup-stacked carbon nanotubes. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 21, p. 10212–10218, 2013.
- 304 BHOWMICK, P. et al. Amorphous carbon nanotubes as potent sorbents for removal of a phenolic derivative compound and arsenic: theoretical support of experimental findings. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 11, p. 8913–8922, 2016.
- 305 RAKITIN, A.; PAPADOPOULOS, C.; XU, J. Electronic properties of amorphous carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 8, p. 5793–5796, 2000.
- 306 SHIOYAMA, H.; AKITA, T. A new route to carbon nanotubes. *Carbon (New York, NY)*, v. 41, n. 1, p. 179–181, 2003.
- 307 VICULIS, L. M.; MACK, J. J.; KANER, R. B. A chemical route to carbon nanoscrolls.(brevia). *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 299, n. 5611, p. 1361–1362, 2003.
- 308 BRAGA, S. F. et al. Structure and dynamics of carbon nanoscrolls. *Nano letters*, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 881–884, 2004.
- 309 PERIM, E.; MACHADO, L. D.; GALVAO, D. S. A brief review on syntheses, structures, and applications of nanoscrolls. *Frontiers in Materials*, Frontiers, v. 1, p. 31, 2014.
- 310 XIE, X. et al. Controlled fabrication of high-quality carbon nanoscrolls from monolayer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 7, p. 2565–2570, 2009.
- 311 PERIM, E.; PAUPITZ, R.; GALVAO, D. S. Controlled route to the fabrication of carbon and boron nitride nanoscrolls: A molecular dynamics investigation. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 113, n. 5, p. 054306, 2013.

- 312 DRAVID, V. et al. Buckytubes and derivatives: their growth and implications for buckyball formation. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 259, n. 5101, p. 1601–1604, 1993.
- 313 SHIOYAMA, H.; AKITA, T. A new route to carbon nanotubes. *Carbon (New York, NY)*, v. 41, n. 1, p. 179–181, 2003.
- 314 LI, Y. et al. The over-step coalescence of carbon atoms on copper surface in the cvd growth of graphene: density functional calculations. *Aip Advances*, American Institute of Physics, v. 3, n. 5, p. 052130, 2013.
- 315 LI, Y. et al. An important atomic process in the cvd growth of graphene: Sinking and up-floating of carbon atom on copper surface. *Applied surface science*, Elsevier, v. 284, p. 207–213, 2013.
- 316 LI, Y. et al. Dft study on the atomic-scale nucleation path of graphene growth on the cu (111) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 11, p. 5213–5220, 2014.
- 317 GONG, Z. et al. Graphene nano scrolls responding to superlow friction of amorphous carbon. *Carbon*, Elsevier, v. 116, p. 310–317, 2017.
- 318 YADAV, P. et al. Carbon nanoscrolls by pyrolysis of a polymer. *Solid state communications*, Elsevier, v. 152, n. 23, p. 2092–2095, 2012.
- 319 TOH, C.-T. et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 577, n. 7789, p. 199–203, 2020.
- 320 FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021.
- 321 HOSSEINI, M. R. et al. Theoretical study on the al-doped biphenylene nanosheets as no sensors. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 754, p. 137712, 2020.
- 322 ESFANDIARPOUR, R. et al. Density functional theory evaluation of pristine and bn-doped biphenylene nanosheets to detect hcn. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 25, n. 6, p. 1–6, 2019.
- 323 RAHAMAN, O. et al. A structural insight into mechanical strength of graphene-like carbon and carbon nitride networks. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 055707, 2016.
- 324 BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987.
- 325 FERGUSON, D.; SEARLES, D. J.; HANKEL, M. Biphenylene and phagraphene as lithium ion battery anode materials. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 24, p. 20577–20584, 2017.
- 326 SHIN, Y.-E. et al. An ice-templated, ph-tunable self-assembly route to hierarchically porous graphene nanoscroll networks. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 16, p. 9734–9741, 2014.

- 327 MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007.
- 328 ZHANG, Z.; LI, T. Carbon nanotube initiated formation of carbon nanoscrolls. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 97, n. 8, p. 081909, 2010.
- 329 PERIM, E.; PAUPITZ, R.; GALVÃO, D. S. Controlled route to the fabrication of carbon and boron nitride nanoscrolls: A molecular dynamics investigation. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 113, n. 5, p. 054306, 2013.
- 330 ZHANG, D.; YANG, H. Formation of carbon nanoscrolls from graphene sheet: A molecular dynamics study. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1125, p. 282–287, 2016.
- 331 ZUO, P. et al. A novel one-dimensional reduced graphene oxide/sulfur nanoscroll material and its application in lithium sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 222, p. 1861–1869, 2016.
- 332 AMADEI, C. A. et al. Fabrication and morphology tuning of graphene oxide nanoscrolls. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 12, p. 6783–6791, 2016.
- 333 UGARTE, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 359, n. 6397, p. 707–709, 1992.
- 334 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- 335 ZEIGER, M. et al. carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 9, p. 3172–3196, 2016.
- 336 GHOSH, M. et al. Carbon nano-onions for imaging the life cycle of drosophila melanogaster. *Small*, Wiley Online Library, v. 7, n. 22, p. 3170–3177, 2011.
- 337 SONKAR, S. K. et al. Carbon nano-onions as nontoxic and high-fluorescence bioimaging agent in food chain—an in vivo study from unicellular e. coli to multicellular c. elegans. *Materials Express*, American Scientific Publishers, v. 2, n. 2, p. 105–114, 2012.
- 338 SEK, S. et al. Stm-based molecular junction of carbon nano-onion. *ChemPhysChem*, WILEY-VCH Verlag Weinheim, v. 14, n. 1, p. 96–100, 2013.
- 339 LUSZCZYN, J. et al. Small noncytotoxic carbon nano-onions: first covalent functionalization with biomolecules. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 16, n. 16, p. 4870–4880, 2010.
- 340 SEYMOUR, M. B. et al. Characterization of carbon nano-onions for heavy metal ion remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 14, n. 9, p. 1–13, 2012.
- 341 BARTELMESS, J.; GIORDANI, S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 5, n. 1, p. 1980–1998, 2014.
- 342 HAN, F.-D.; YAO, B.; BAI, Y.-J. Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 18, p. 8923–8927, 2011.

- 343 SU, D. et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon. *Carbon*, Elsevier, v. 45, n. 11, p. 2145–2151, 2007.
- 344 CABIOC'H, T. et al. Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 91, n. 3, p. 1560–1567, 2002.
- 345 KOUDOUMAS, E. et al. Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 357, n. 5-6, p. 336–340, 2002.
- 346 BANHART, F.; AJAYAN, P. M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 382, n. 6590, p. 433–435, 1996.
- 347 SWAIN, S. S.; PANDA, S. K.; LUYTEN, W. Phytochemicals against sars-cov as potential drug leads. *Biomedical Journal*, Elsevier, 2020.
- 348 ZHOU, Y. et al. Network-based drug repurposing for novel coronavirus 2019-ncov /sars-cov-2. *Cell discovery*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–18, 2020.
- 349 GORDON, D. E. et al. A sars-cov-2 protein interaction map reveals targets for drug repurposing. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 583, n. 7816, p. 459–468, 2020.
- 350 PANDEY, A. et al. Potential therapeutic targets for combating sars-cov-2: Drug repurposing, clinical trials and recent advancements. *Life sciences*, Elsevier, p. 117883, 2020.
- 351 PANCHE, A.; DIWAN, A.; CHANDRA, S. Flavonoids: an overview. *Journal of nutritional science*, Cambridge University Press, v. 5, 2016.
- 352 HARBORNE, J. B.; MARBY, H.; MARBY, T. *The flavonoids*. [S.l.]: Springer, 2013.
- 353 HERTOOG, M. G.; HOLLMAN, P. C.; KATAN, M. B. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the netherlands. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 40, n. 12, p. 2379–2383, 1992.
- 354 KUMAR, S.; PANDEY, A. K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *The scientific world journal*, Hindawi, v. 2013, 2013.
- 355 SHARMA, D. Pharmacological properties of flavonoids including flavonolignans–integration of petrocrops with drug development from plants. CSIR, 2006.
- 356 KIM, H. P. et al. Anti-inflammatory plant flavonoids and cellular action mechanisms. *Journal of pharmacological sciences*, The Japanese Pharmacological Society, p. 0411110005–0411110005, 2004.
- 357 CUSHNIE, T. T.; LAMB, A. J. Antimicrobial activity of flavonoids. *International journal of antimicrobial agents*, Elsevier, v. 26, n. 5, p. 343–356, 2005.
- 358 LEHANE, A. M.; SALIBA, K. J. Common dietary flavonoids inhibit the growth of the intraerythrocytic malaria parasite. *BMC research notes*, BioMed Central, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2008.

- 359 MUZITANO, M. F. et al. Oral metabolism and efficacy of kalanchoe pinnata flavonoids in a murine model of cutaneous leishmaniasis. *Planta Medica*, © Georg Thieme Verlag KG Stuttgart· New York, v. 75, n. 04, p. 307–311, 2009.
- 360 MARÍN, C. et al. In vitro and in vivo trypanocidal activity of flavonoids from delphinium staphisagria against chagas disease. *Journal of natural products*, ACS Publications, v. 74, n. 4, p. 744–750, 2011.
- 361 SANCHEZ, I. et al. Antiviral effect of flavonoids on the dengue virus. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, Wiley Online Library, v. 14, n. 2, p. 89–92, 2000.
- 362 KIAT, T. S. et al. Inhibitory activity of cyclohexenyl chalcone derivatives and flavonoids of fingerroot, boesenbergia rotunda (L.), towards dengue-2 virus ns3 protease. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, Elsevier, v. 16, n. 12, p. 3337–3340, 2006.
- 363 SOUSA, L. R. F. de et al. Flavonoids as noncompetitive inhibitors of dengue virus ns2b-ns3 protease: inhibition kinetics and docking studies. *Bioorganic & medicinal chemistry*, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 466–470, 2015.
- 364 ABOTALEB, M. et al. Flavonoids in cancer and apoptosis. *Cancers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 1, p. 28, 2019.
- 365 WANG, H.-K. The therapeutic potential of flavonoids. *Expert opinion on investigational drugs*, Taylor & Francis, v. 9, n. 9, p. 2103–2119, 2000.
- 366 PARK, E.-J.; PEZZUTO, J. M. Flavonoids in cancer prevention. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 836–851, 2012. ISSN 1871-5206/1875-5992. Disponível em: <<http://www.eurekaselect.com/node/102209/article>>.
- 367 YU, R. et al. Computational screening of antagonists against the sars-cov-2 (covid-19) coronavirus by molecular docking. *International Journal of Antimicrobial Agents*, Elsevier, v. 56, n. 2, p. 106012, 2020.
- 368 MUCHTARIDI, M. et al. Natural flavonoids as potential angiotensin-converting enzyme 2 inhibitors for anti-sars-cov-2. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 25, n. 17, p. 3980, 2020.
- 369 NGWA, W. et al. Potential of flavonoid-inspired phytomedicines against covid-19. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 25, n. 11, p. 2707, 2020.
- 370 PANDEY, P. et al. Targeting sars-cov-2 spike protein of covid-19 with naturally occurring phytochemicals: an in silico study for drug development. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, Taylor & Francis, v. 2020, n. 1, p. 1–11, 2020.
- 371 MOZAFARI, E. *A Theoretical Study of Charge Transport in Molecular Crystals*. Tese (Doutorado) — Linköping University Electronic Press, 2013.
- 372 SILINSH, E. A.; CÁPEK, V. Organic molecular crystals: interaction, localization and transport phenomena. *Acta Cryst*, v. 53, p. 855, 1997.
- 373 HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part i. the molecular-crystal model. *Annals of physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 325–342, 1959.

- 374 HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part ii. the “small” polaron. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 343–389, 1959.
- 375 EAGLES, D. Adiabatic theory of nearly small polarons. *Physical Review*, APS, v. 145, n. 2, p. 645, 1966.
- 376 EAGLES, D. Theory of transitions from large to nearly-small polarons, with application to zr-doped superconducting srti o 3. *Physical Review*, APS, v. 181, n. 3, p. 1278, 1969.
- 377 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. [S.l.: s.n.]. (HRW international editions). ISBN 9780030839931.
- 378 SILINSKI, E. A. *Organic molecular crystals: their electronic states*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 16.
- 379 GROZEMA, F. C.; SIEBBELES, L. D. Mechanism of charge transport in self-organizing organic materials. *International Reviews in Physical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 27, n. 1, p. 87–138, 2008.
- 380 ZOLI, M. Lattice-dynamics effects on small-polaron properties. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 21, p. 14523, 2000.
- 381 LOWDIN, P.-O. *Advances in quantum chemistry*. [S.l.]: Academic Press, 1979. v. 11.
- 382 MAHAN, G. D. *Many-particle physics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 383 HULEA, I. et al. Tunable frohlich polarons in organic single-crystal transistors. *arXiv preprint cond-mat/0612084*, 2006.
- 384 MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, APS, v. 120, n. 3, p. 745, 1960.
- 385 MARCUS, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 65, n. 3, p. 599, 1993.
- 386 JORTNER, J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 64, n. 12, p. 4860–4867, 1976.
- 387 GARTSTEIN, Y. N.; CONWELL, E. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 245, n. 4-5, p. 351–358, 1995.
- 388 DUNLAP, D. H.; PARRIS, P. E.; KENKRE, V. M. Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 3, p. 542, 1996.
- 389 PASVEER, W. et al. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 20, p. 206601, 2005.
- 390 COELHOORN, R. et al. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with gaussian disorder. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 15, p. 155206, 2005.

- 391 MARTIN, S.; KAMBILI, A.; WALKER, A. Temperature and field dependence of the mobility of highly ordered conjugated polymer films. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 16, p. 165214, 2003.
- 392 KREOUZIS, T. et al. Temperature and field dependence of hole mobility in poly(9,9-dioctylfluorene). *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 23, p. 235201, 2006.
- 393 OLIVIER, Y. et al. Charge hopping in organic semiconductors: Influence of molecular parameters on macroscopic mobilities in model one-dimensional stacks. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 110, n. 19, p. 6356–6364, 2006.
- 394 SCHEIN, L.; DUKE, C.; MCGHIE, A. Observation of the band-hopping transition for electrons in naphthalene. *Physical Review Letters*, APS, v. 40, n. 3, p. 197, 1978.
- 395 WARTA, W.; KARL, N. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Physical Review B*, APS, v. 32, n. 2, p. 1172, 1985.
- 396 MUNN, R.; SILBEY, R. Theory of electronic transport in molecular crystals. ii. zeroth order states incorporating nonlocal linear electron–phonon coupling. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 83, n. 4, p. 1843–1853, 1985.
- 397 ZHAO, Y.; BROWN, D. W.; LINDENBERG, K. On the munn–silbey approach to nonlocal exciton–phonon coupling. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 100, n. 3, p. 2335–2345, 1994.
- 398 HANNEWALD, K. et al. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 7, p. 075211, 2004.
- 399 VALLE, R. G. D. et al. Intramolecular and low-frequency intermolecular vibrations of pentacene polymorphs as a function of temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 6, p. 1822–1826, 2004.
- 400 YI, Y.; COROPCEANU, V.; BRÉDAS, J.-L. Nonlocal electron-phonon coupling in the pentacene crystal: Beyond the γ -point approximation. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 137, n. 16, p. 164303, 2012.
- 401 LI, Y. et al. Symmetry effects on nonlocal electron-phonon coupling in organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 24, p. 245201, 2012.
- 402 PERRONI, C.; RAMAGLIA, V. M.; CATAUDELLA, V. Effects of electron coupling to intramolecular and intermolecular vibrational modes on the transport properties of single-crystal organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 1, p. 014303, 2011.
- 403 KUWABARA, M.; ONO, Y.; TERAJ, A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. ii. behavior of width. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 60, n. 4, p. 1286–1293, 1991.
- 404 RICE, M. J. Charged π -phase kinks in lightly doped polyacetylene. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 152–154, 1979.
- 405 SU, W.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, v. 22, p. 2099–2111, 1980.

- 406 DANIELSEN, P. L. Interchain effects and the anisotropic photogeneration of defects in trans-polyacetylene. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 20, n. 2, p. 125–139, 1987.
- 407 JÚNIOR, L. A. R. Efeitos de temperatura sobre a estabilidade de quasi-partículas em polímeros condutores. 2012.
- 408 LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 4, p. 150, 2017.
- 409 BRAZOVSKII, S.; KIROVA, N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers. *Jetp Lett*, v. 33, n. 4, 1981.
- 410 BOUDREAUX, D. et al. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. *Physical Review B*, APS, v. 28, n. 12, p. 6927, 1983.
- 411 NELSON, S. et al. Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors. *Applied physics letters*, AIP, v. 72, n. 15, p. 1854–1856, 1998.
- 412 FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954.
- 413 UTZ, W.; FÖRNER, W. Polarons and bipolarons in cis-polyacetylene. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 17, p. 10512, 1998.
- 414 MCCAMEY, D. et al. Spin rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 9, p. 723–728, 2008.
- 415 FISHCHUK, I. et al. Temperature dependence of the charge carrier mobility in disordered organic semiconductors at large carrier concentrations. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 4, p. 045202, 2010.
- 416 ZHAO, H.; MENG, W.-F. Investigation of charge injection and transport behavior in multilayer structure consisted of ferromagnetic metal and organic polymer under external fields. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 110, p. 31–48, 2017.
- 417 MAHANI, M. R.; MIRSAKIYEVA, A.; DELIN, A. Breakdown of polarons in conducting polymers at device field strengths. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 19, p. 10317–10324, 2017.
- 418 ALBORGHETTI, S.; COEY, J.; STAMENOV, P. Electron and spin transport studies of gated lateral organic devices. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 112, n. 12, p. 124510, 2012.
- 419 REINEKE, S. et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 459, n. 7244, p. 234–238, 2009.
- 420 GUO, F. et al. The fabrication of color-tunable organic light-emitting diode displays via solution processing. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 1sa201794, 2017.

- 421 JONES, B. A. et al. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. materials design for ambient stability of n-type charge transport. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 129, n. 49, p. 15259–15278, 2007.
- 422 BRABEC, C. J. et al. Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 34, p. 3839–3856, 2010.
- 423 GRÄTZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 2009.
- 424 MANNSFELD, S. C. et al. Precise structure of pentacene monolayers on amorphous silicon oxide and relation to charge transport. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 22, p. 2294–2298, 2009.
- 425 HABER, K.; ALBRECHT, A. Time-of-flight technique for mobility measurements in the condensed phase. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 88, n. 24, p. 6025–6030, 1984.
- 426 KEPLER, R. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. *Physical Review*, APS, v. 119, n. 4, p. 1226, 1960.
- 427 JR, O. H. L. Hole and electron drift mobilities in anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 33, n. 2, p. 626–626, 1960.
- 428 DWYER, R. P. et al. Vector electric field measurement via position-modulated kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 111, n. 17, p. 173106, 2017.
- 429 WANG, L. et al. Characterization of the hole transport and electrical properties in the small-molecule organic semiconductors. *Journal of Electronic Materials*, Springer, p. 1–7, 2017.
- 430 XU, Y. et al. Exploring the charge transport in conjugated polymers. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, 2017.
- 431 TROISI, A.; ORLANDI, G. Dynamics of the intermolecular transfer integral in crystalline organic semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 4065–4070, 2006.
- 432 AUSTIN, I.; MOTT, N. F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 18, n. 71, p. 41–102, 1969.
- 433 ARKHIPOV, V. et al. Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 4, p. 045214, 2005.
- 434 MENG, R. et al. Phase-breaking effect on polaron transport in organic conjugated polymers. *Organic Electronics*, Elsevier, 2017.
- 435 KUMAR, S.; TRIPATHI, D. C.; MOHAPATRA, Y. Organic doped/undoped interface based diode structure: Distinct mechanisms underlying forward and reverse bias. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 50, p. 331–338, 2017.

- 436 JUNIOR, L. A. R.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in anisotropic holstein–peierls systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 5, p. 4078–4084, 2017.
- 437 NØRSKOV, J. Electron structure of single and interacting hydrogen impurities in free-electron-like metals. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 2, p. 446, 1979.
- 438 CHANDRASEKHAR, M.; GUHA, S.; GRAUPNER, W. Squeezing organic conjugated molecules—what does one learn? *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 13, n. 8, p. 613–618, 2001.
- 439 LEE, J. G. *Computational materials science: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2016.
- 440 LACAN, J.; MILLER, J.-A.; SHERIDAN, A. *The four fundamental concepts of psycho-analysis*. [S.l.]: Routledge, 2018.
- 441 JIA, W. et al. Pushing the limit of molecular dynamics with ab initio accuracy to 100 million atoms with machine learning. In: IEEE. *SC20: International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis*. [S.l.], 2020. p. 1–14.
- 442 LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of gas. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 106, p. 463–477, 1924.
- 443 TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, APS, v. 61, n. 25, p. 2879, 1988.
- 444 TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Physical Review B*, APS, v. 38, n. 14, p. 9902, 1988.
- 445 TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 12, p. 6991, 1988.
- 446 TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical review B*, APS, v. 39, n. 8, p. 5566, 1989.
- 447 BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783, 2002.
- 448 STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000.
- 449 BRENNER, D. et al. Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed buckminsterfullerene. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 206, n. 1-2, p. 220–223, 1991.
- 450 STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical review B*, APS, v. 31, n. 8, p. 5262, 1985.
- 451 DUIN, A. C. V. et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.

- 452 JR, M. F. R.; DUIN, A. C. van. Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 269, n. 14, p. 1549–1554, 2011.
- 453 VERLET, L. Computer" experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, APS, v. 165, n. 1, p. 201, 1968.
- 454 CHAPMAN, J. B. J. *Improving the Functional Control of Ferroelectrics Using Insights from Atomistic Modelling*. Tese (Doutorado) — UCL (University College London), 2018.
- 455 BORN, M.; KÁRMÁN, T. V. Über schwingungen in raumgittern. *Physikalische Zeitschrift*, v. 13, p. 297–309, 1912.
- 456 FEIL, F. et al. Single-particle and ensemble diffusivities—test of ergodicity. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 124, n. 5, p. 1178–1181, 2012.
- 457 EMIN, D. Phonon-assisted transition rates i. optical-phonon-assisted hopping in solids. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 24, n. 3, p. 305–348, 1975.
- 458 KALOSAKAS, G.; AUBRY, S.; TSIRONIS, G. Polaron solutions and normal-mode analysis in the semiclassical holstein model. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 6, p. 3094, 1998.
- 459 JUNIOR, M. L. P.; JUNIOR, L. A. R. Polaron dynamics in oligoacene stacks. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 23, n. 9, p. 257, 2017.
- 460 JUNIOR, M. L. P. et al. Stationary and dynamical properties of polarons in anisotropic c60-crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, 2019.
- 461 BRÜNGER, A.; BROOKS, C. L.; KARPLUS, M. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of st2 water. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 105, n. 5, p. 495–500, 1984.
- 462 IZAGUIRRE, J. A. et al. Langevin stabilization of molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 114, n. 5, p. 2090–2098, 2001.
- 463 BERENDSEN, H. J. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- 464 WEN, L. et al. Effect of temperature on polaron stability in a one-dimensional organic lattice. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, v. 26, n. 3, p. 037101, 2009.
- 465 RIBEIRO, L. A. et al. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 135, n. 22, p. 12B602, 2011.
- 466 ONO, Y.; TERAJ, A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 59, n. 8, p. 2893–2904, 1990.
- 467 RIEDMILLER, M.; BRAUN, H. A direct adaptive method for faster backpropagation learning: The rprop algorithm. In: IEEE. *Neural Networks, 1993., IEEE International Conference on*. [S.l.], 1993. p. 586–591.

- 468 STAFSTRÖM, S. Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2484–2499, 2010.
- 469 SÁNCHEZ-CARRERA, R. S. et al. Interaction of charge carriers with lattice vibrations in oligoacene crystals from naphthalene to pentacene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 41, p. 14437–14446, 2010.
- 470 SÁNCHEZ-CARRERA, R. S. et al. Vibronic coupling in the ground and excited states of oligoacene cations. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 18904–18911, 2006.
- 471 FORNARI, R. P.; BLOM, P. W.; TROISI, A. How many parameters actually affect the mobility of conjugated polymers? *Phys. Rev. Lett.*, v. 118, p. 086601, 2017.
- 472 JUNIOR, M. L. P. et al. Stationary polaron properties in organic crystalline semiconductors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 21, p. 2727–2733, 2019.
- 473 HUANG, J.-D.; WEN, S.-H.; HAN, K.-L. First-principles investigation of the electronic and conducting properties of oligothiophenocenes and their derivatives. *Chemistry — An Asian Journal*, Wiley Online Library, v. 7, n. 5, p. 1032–1040, 2012.
- 474 CUNHA, W. F. da et al. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 120, n. 27, p. 4893–4900, 2016.
- 475 NETO, P. de O. et al. Electron–lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 3, n. 20, p. 3039–3042, 2012.
- 476 KOTOV, V. N. et al. Electron–electron interactions in graphene: Current status and perspectives. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 84, n. 3, p. 1067, 2012.
- 477 YAN, J. et al. Electric field effect tuning of electron–phonon coupling in graphene. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 16, p. 166802, 2007.
- 478 NETO, A. C, guinea f. Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK *The electronic properties of graphene Rev. Mod. Phys*, v. 81, n. 109, p. 1–55, 2009.
- 479 YAN, J. et al. Raman scattering and tunable electron–phonon coupling in single layer graphene. *Solid state communications*, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 39–43, 2007.
- 480 LIMA, M. P.; SILVA, G. M. e. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 22, p. 224304, 2006.
- 481 CUNHA, W. F. da et al. Dynamics of charge carriers on hexagonal nanoribbons with vacancy defects. *Phys. Rev. B*, v. 94, p. 014301, 2016.
- 482 CUNHA, W. F. da et al. Impurity effects on polaron dynamics in graphene nanoribbons. *Carbon*, Elsevier, v. 91, p. 171–177, 2015.
- 483 FISCHER, M. M. et al. Ultrafast direct generation of quasiparticles in graphene nanoribbons. *Carbon*, v. 158, p. 553 – 558, 2020. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622319311509>>.
- 484 SILVA, G. G. et al. Bipolaron dynamics in graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, v. 9, p. 2909, 2019.

- 485 FALLEIROS, M. B.; SILVA, G. M. e. Same charge polaron and bipolaron scattering on conducting polymers. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 123, n. 7, p. 1319–1327, 2019.
- 486 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.
- 487 LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. <<https://www.lammps.org/>>. Accessed: 2021-09-02.
- 488 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, n. 1, p. 33 – 38, 1996. ISSN 0263-7855. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263785596000185>>.
- 489 Biopdi. <<https://biopdi.com.br/artigos/ensaio-de-tracao/>>. Acessado em 23 de Outubro de 2021.
- 490 MISES, R. v. Mechanik der festen körper in plastisch-deformablen zustand. *Math.-phys. Klasse*, v. 4, p. 582–592, 1913. Disponível em: <<https://eudml.org/doc/58894>>.
- 491 FREITAS, R. R. et al. Tuning band inversion symmetry of buckled iii-bi sheets by halogenation. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 27, n. 5, p. 055704, 2016.
- 492 SANTOS, R. D. et al. Dopant species with al–si and n–si bonding in the mocvd of aln implementing trimethylaluminum, ammonia and silane. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 48, n. 29, p. 295104, 2015.
- 493 LOKHANDE, A. C. et al. Holey graphene: an emerging versatile material. *J. Mater. Chem. A*, v. 8, p. 918–977, 2020.
- 494 ZHANG, Y.; WAN, Q.; YANG, N. Recent advances of porous graphene: Synthesis, functionalization, and electrochemical applications. *Small*, v. 15, n. 48, p. 1903780, 2019.
- 495 ANTINK, W. H. et al. Recent progress in porous graphene and reduced graphene oxide-based nanomaterials for electrochemical energy storage devices. *Advanced Materials Interfaces*, v. 5, n. 5, p. 1701212, 2018.
- 496 GUIRGUIS, A. et al. Perforation routes towards practical nano-porous graphene and analogous materials engineering. *Carbon*, v. 155, p. 660 – 673, 2019. ISSN 0008-6223.
- 497 GUIRGUIS, A. et al. Applications of nano-porous graphene materials – critical review on performance and challenges. *Mater. Horiz.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 1218–1245, 2020.
- 498 MORENO, C. et al. Bottom-up synthesis of multifunctional nanoporous graphene. *Science*, v. 360, p. 199–203, 2018.
- 499 RUSSO, P.; HU, A.; COMPAGNINI, G. Synthesis, properties and potential applications of porous graphene: A review. *Nano-Micro Letters*, v. 5, p. 260–273, 2013.
- 500 XU, Y. et al. Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 42, p. 8012–8031, 2013.

- 501 JENSEN, B. D.; WISE, K. E.; ODEGARD, G. M. The effect of time step, thermostat, and strain rate on reaxff simulations of mechanical failure in diamond, graphene, and carbon nanotube. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 36, n. 21, p. 1587–1596, 2015.
- 502 FELIX, L. C. et al. On the mechanical properties and thermal stability of a recently synthesized monolayer amorphous carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 27, p. 14855–14860, 2020.
- 503 TROMER, R. M. et al. Optoelectronic properties of amorphous carbon-based nanotube and nanoscroll. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 130, p. 114683, 2021.
- 504 GLEITER, H. Nanostructured materials. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 4, n. 7-8, p. 474–481, 1992.
- 505 CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. V.; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008.
- 506 CHEN, Y.; LU, J.; GAO, Z. Structural and electronic study of nanoscrolls rolled up by a single graphene sheet. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 111, n. 4, p. 1625–1630, 2007.
- 507 SONG, H. et al. Atomic simulation of the formation and mechanical behavior of carbon nanoscrolls. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 113, n. 16, p. 164305, 2013.
- 508 SHI, X. et al. Gigahertz breathing oscillators based on carbon nanoscrolls. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 95, n. 16, p. 163113, 2009.
- 509 SHI, X. et al. A translational nanoactuator based on carbon nanoscrolls on substrates. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 96, n. 5, p. 053115, 2010.
- 510 LIU, P. et al. Layered and scrolled nanocomposites with aligned semi-infinite graphene inclusions at the platelet limit. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 353, n. 6297, p. 364–367, 2016.
- 511 SAVIN, A. et al. Symmetric scrolled packings of multilayered carbon nanoribbons. *Physics of the Solid State*, Springer, v. 58, n. 6, p. 1278–1284, 2016.
- 512 SAVIN, A. et al. Graphene nanoribbon winding around carbon nanotube. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 135, p. 99–108, 2017.
- 513 OLIVEIRA, E. F.; AUTRETO, P. A. da S.; GALVÃO, D. S. On hardening silver nanocubes by high-velocity impacts: a fully atomistic molecular dynamics investigation. *Journal of materials science*, Springer, v. 53, n. 10, p. 7486–7492, 2018.
- 514 OZDEN, S. et al. Unzipping carbon nanotubes at high impact. *Nano letters*, ACS Publications, v. 14, n. 7, p. 4131–4137, 2014.
- 515 ARMANI, E.; AUTRETO, P. A. High-velocity impact of a hybrid cbn nanotubes. *Oxford Open Materials Science*, Oxford University Press, v. 1, n. 1, p. itaa006, 2021.

- 516 WOELLNER, C. F. et al. Structural transformations of carbon and boron nitride nanoscrolls at high impact collisions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 7, p. 4911–4916, 2018.
- 517 SOUSA, J. M. de et al. Carbon nanoscrolls at high impacts: A molecular dynamics investigation. *MRS Advances*, Materials Research Society, v. 1, n. 20, p. 1423–1428, 2016.
- 518 QIN, L.-C.; IJIMA, S. Onion-like graphitic particles produced from diamond. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 262, n. 3-4, p. 252–258, 1996.
- 519 QI, H. et al. Adsorption of organic molecules on onion-like carbons: insights on the formation of interstellar hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 867, n. 2, p. 133, 2018.
- 520 DOLZHENKO, Y. et al. Uv-b modulates the interplay between terpenoids and flavonoids in peppermint (*mentha* × *piperita* l.). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Elsevier, v. 100, n. 2, p. 67–75, 2010.
- 521 MCKAY, D. L.; BLUMBERG, J. B. A review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*matricaria recutita* l.). *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, Wiley Online Library, v. 20, n. 7, p. 519–530, 2006.
- 522 BODALSKA, A. et al. Analysis of polyphenolic composition of a herbal medicinal product—peppermint tincture. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 25, n. 1, p. 69, 2020.
- 523 AREIAS, F. et al. Phenolic fingerprint of peppermint leaves. *Food chemistry*, Elsevier, v. 73, n. 3, p. 307–311, 2001.
- 524 RIACHI, L. G.; MARIA, C. A. D. Peppermint antioxidants revisited. *Food chemistry*, Elsevier, v. 176, p. 72–81, 2015.
- 525 MAHENDRAN, G.; RAHMAN, L.-U. Ethnomedicinal, phytochemical and pharmacological updates on peppermint (*mentha* × *piperita* l.)—a review. *Phytotherapy Research*, Wiley Online Library, v. 34, n. 9, p. 2088–2139, 2020.
- 526 PETERSON, J.; DWYER, J. Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research*, Elsevier, v. 18, n. 12, p. 1995–2018, 1998.
- 527 NATIONAL Library of Medicine – PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>.
- 528 GROSDIDIER, A.; ZOETE, V.; MICHIELIN, O. Fast docking using the charmm force field with eadock dss. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 32, n. 10, p. 2149–2159, 2011.
- 529 GROSDIDIER, A.; ZOETE, V.; MICHIELIN, O. Swissdock, a protein-small molecule docking web service based on eadock dss. *Nucleic acids research*, Oxford University Press, v. 39, n. suppl_2, p. W270–W277, 2011.
- 530 CHENG, B.; LI, T. Discovery of alliin as a putative inhibitor of the main protease of sars-cov-2 by molecular docking. *BioTechniques*, Future Science, v. 69, n. 2, p. 108–112, 2020.

- 531 PETERSEN, E. F. et al. Ucsf chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 25, n. 13, p. 1605–1612, 2004.
- 532 SALENTIN, S. et al. Plip: fully automated protein–ligand interaction profiler. *Nucleic acids research*, Oxford University Press, v. 43, n. W1, p. W443–W447, 2015.
- 533 FINE, G. F. et al. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *sensors*, Molecular Diversity Preservation International, v. 10, n. 6, p. 5469–5502, 2010.
- 534 GOMES, F.; DMITRIEV, V.; NASCIMENTO, C. Analysis of electronic structure of boron nitride nanotubes with different positions of intrinsic impurities. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, SciELO Brasil, v. 13, p. 214–222, 2014.
- 535 TAVANGAR, Z.; HAMADANIAN, M.; BASHARNAVAZ, H. Studying the effects of the configuration of doped Al atoms on the conductive properties of boron nitride nanotube using density functional theory. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 669, p. 29–37, 2017.
- 536 PRAJESH, R. et al. Pristine ZnO and SnO₂ films for sensing of volatile organic compounds. *Microsystem Technologies*, Springer, v. 23, n. 8, p. 3027–3031, 2017.
- 537 DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 92, n. 1, p. 508–517, 1990.
- 538 DELLEY, B. From molecules to solids with the dmol 3 approach. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 113, n. 18, p. 7756–7764, 2000.
- 539 ANDZELM, J.; KÖLMEL, C.; KLAMT, A. Incorporation of solvent effects into density functional calculations of molecular energies and geometries. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 103, n. 21, p. 9312–9320, 1995.
- 540 DELLEY, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 15, p. 155125, 2002.
- 541 DELLEY, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 155125, Oct 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.155125>>.
- 542 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- 543 EWELS, C. P. et al. Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 112, n. 51, p. 15609–15612, 2015. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/112/51/15609>>.
- 544 STUVE, E.; MADIX, R. Use of the σ parameter for characterization of rehybridization upon adsorption on metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 89, n. 15, p. 3183–3185, 1985.

- 545 COFFMAN, F. et al. Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp_2/sp_3 bonded materials. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 69, n. 4, p. 568–570, 1996.
- 546 SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.
- 547 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 548 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 549 LEWIS, J. P. et al. Further developments in the local-orbital density-functional-theory tight-binding method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 195103, 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.195103>>.
- 550 LANGRETH, D. C.; MEHL, M. J. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 28, p. 1809–1834, 1983.
- 551 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- 552 PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, v. 9, n. 3, p. 115 – 197, 1989.
- 553 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 8861–8869, 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.8861>>.
- 554 WETZELAER, G.; KOSTER, L.; BLOM, P. Validity of the einstein relation in disordered organic semiconductors. *Physical review letters*, APS, v. 107, n. 6, p. 066605, 2011.
- 555 MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 24, n. 5, p. 966–978, 1956.
- 556 JORTNER, J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 64, n. 12, p. 4860–4867, 1976.
- 557 BARBARA, P. F.; MEYER, T. J.; RATNER, M. A. Contemporary issues in electron transfer research. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 13148–13168, 1996.
- 558 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09 Revision C.01*. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- 559 MCGRATH, M. P.; RADOM, L. Extension of gaussian-1 (g1) theory to bromine-containing molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, n. 1, p. 511–516, 1991.

- 560 HARIHARAN, P. C.; POPLER, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, v. 28, n. 3, p. 213–222, Sep 1973.
- 561 BRÉDAS, J.-L. et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 11, p. 4971–5004, 2004.
- 562 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- 563 OBERHOFER, H.; REUTER, K.; BLUMBERGER, J. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 15, p. 10319–10357, 2017.
- 564 NELSEN, S. F.; BLACKSTOCK, S. C.; KIM, Y. Estimation of inner shell marcus terms for amino nitrogen compounds by molecular orbital calculations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, n. 3, p. 677–682, 1987.
- 565 MCMAHON, D. P.; TROISI, A. Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, n. 6, p. 941–946, 2010.
- 566 BROWN, J. S. CATNIP (Version 1.7). 2018. Available from https://github.com/JoshuaSBrown/QC_Tools.
- 567 VALEEV, E. F. et al. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 30, p. 9882–9886, 2006.
- 568 BAUMEIER, B.; KIRKPATRICK, J.; ANDRIENKO, D. Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 11103–11113, 2010.
- 569 FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954.
- 570 GRUHN, N. E. et al. The vibrational reorganization energy in pentacene: molecular influences on charge transport. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 124, n. 27, p. 7918–7919, 2002.
- 571 KADASHCHUK, A. et al. Role of transport band edge variation on delocalized charge transport in high-mobility crystalline organic semiconductors. *Phys. Rev. B.*, v. 96, p. 125202, 2017.
- 572 JING, Y. et al. Atomistic simulations on the mechanical properties of silicene nanoribbons under uniaxial tension. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 250, n. 8, p. 1505–1509, 2013.
- 573 ZHAO, H.; MIN, K.; ALURU, N. Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 8, p. 3012–3015, 2009.

- 574 SHEKHAWAT, A.; RITCHIE, R. O. Toughness and strength of nanocrystalline graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2016.
- 575 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- 576 ZANDIATASHBAR, A. et al. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 577 ZHONG, T.; LI, J.; ZHANG, K. A molecular dynamics study of young's modulus of multilayer graphene. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 125, n. 17, p. 175110, 2019.
- 578 THURSTON, R.; BRUGGER, K. Third-order elastic constants and the velocity of small amplitude elastic waves in homogeneously stressed media. *Physical Review*, APS, v. 133, n. 6A, p. A1604, 1964.
- 579 RAHAMAN, O. et al. Metamorphosis in carbon network: From penta-graphene to biphenylene under uniaxial tension. *FlatChem*, Elsevier, v. 1, p. 65–73, 2017.
- 580 BAFEKRY, A. et al. Biphenylene monolayer as a two-dimensional nonbenzenoid carbon allotrope: A first-principles study. *arXiv preprint arXiv:2105.14958*, 2021.
- 581 LOS, J. et al. Melting temperature of graphene. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 4, p. 045415, 2015.
- 582 GANZ, E. et al. The initial stages of melting of graphene between 4000 k and 6000 k. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 5, p. 3756–3762, 2017.
- 583 FOMIN, Y. D.; BRAZHKIN, V. Comparative study of melting of graphite and graphene. *Carbon*, Elsevier, v. 157, p. 767–778, 2020.
- 584 XIA, D. et al. Fabrication of carbon nanoscrolls from monolayer graphene. *Small*, Wiley Online Library, v. 6, n. 18, p. 2010–2019, 2010.
- 585 OLIVEIRA, O. V. de et al. Repurposing approved drugs as inhibitors of sars-cov-2 s-protein from molecular modeling and virtual screening. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, Taylor & Francis, v. 2020, n. 1, p. 1–10, 2020.
- 586 MUHSEEN, Z. T. et al. Promising terpenes as sars-cov-2 spike receptor-binding domain (rbd) attachment inhibitors to the human ace2 receptor: Integrated computational approach. *Journal of molecular liquids*, Elsevier, v. 320, p. 114493, 2020.
- 587 HU, X. et al. Possible sars-coronavirus 2 inhibitor revealed by simulated molecular docking to viral main protease and host toll-like receptor. *Future Virology*, Future Medicine, v. 15, n. 6, p. 359–368, 2020.
- 588 BASU, A.; SARKAR, A.; MAULIK, U. Molecular docking study of potential phytochemicals and their effects on the complex of sars-cov2 spike protein and human ace2. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–15, 2020.

- 589 ISTIFLI, E. S. et al. In silico analysis of the interactions of certain flavonoids with the receptor-binding domain of 2019 novel coronavirus and cellular proteases and their pharmacokinetic properties. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, Taylor & Francis, p. 1–15, 2020.
- 590 PETERSON, L. Covid-19 and flavonoids: In silico molecular dynamics docking to the active catalytic site of sars-cov and sars-cov-2 main protease. *Available at SSRN 3599426*, 2020.
- 591 DAS, S. et al. An investigation into the identification of potential inhibitors of sars-cov-2 main protease using molecular docking study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, Taylor & Francis, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2020. PMID: 32362245.
- 592 RUSSO, M. et al. Roles of flavonoids against coronavirus infection. *Chemico-Biological Interactions*, v. 328, p. 109211, 2020. ISSN 0009-2797. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009279720307948>>.
- 593 LUAN, B. et al. Targeting proteases for treating covid-19. *Journal of proteome research*, ACS Publications, v. 19, n. 11, p. 4316–4326, 2020.
- 594 ALEXPANDI, R. et al. Quinolines-based sars-cov-2 3clpro and rdrp inhibitors and spike-rbd-ace2 inhibitor for drug-repurposing against covid-19: an in silico analysis. *Frontiers in microbiology*, Frontiers, v. 11, p. 1796, 2020.
- 595 CHOUDHARY, S.; MALIK, Y. S.; TOMAR, S. Identification of sars-cov-2 cell entry inhibitors by drug repurposing using in silico structure-based virtual screening approach. *Frontiers in immunology*, Frontiers, v. 11, p. 1664, 2020.
- 596 TREZZA, A. et al. An integrated drug repurposing strategy for the rapid identification of potential sars-cov-2 viral inhibitors. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2020.
- 597 WEI, T.-Z. et al. In silico screening of potential spike glycoprotein inhibitors of sars-cov-2 with drug repurposing strategy. *Chinese Journal of Integrative Medicine*, Springer, v. 26, n. 9, p. 663–669, 2020.
- 598 PANDA, P. K. et al. Structure-based drug designing and immunoinformatics approach for sars-cov-2. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 6, n. 28, p. eabb8097, 2020.
- 599 UTOMO, R. Y.; MEIYANTO, E. et al. Revealing the potency of citrus and galangal constituents to halt sars-cov-2 infection. *Preprints*, v. 2020, n. 2020030214, 2020.
- 600 YAN, H. J. et al. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for li-air batteries. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 10, p. 104316, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4766919>>.
- 601 SUN, Q. et al. In-plane graphene/boron-nitride heterostructures as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 14084–14091, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6NR03288E>>.

APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS

Por motivos de direitos autorais, apenas a primeira página de cada artigo publicado será apresentada. Salvo em casos de revistas de acesso aberto.

A.1 ARTIGO I

Stationary Polaron Properties in
Organic Crystalline Semiconductors

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Phys. Chem. Chem. Phys., **21**(5), 2727 – 2733 (2019)



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 2727

Stationary polaron properties in organic crystalline semiconductors

Marcelo Lopes Pereira Junior,^a Rafael Timóteo de Sousa Júnior,^{id b}
Geraldo Magela e Silva^a and Luiz Antônio Ribeiro Júnior^{id *a c}

Polarons play a crucial role in the charge transport mechanism when it comes to organic molecular crystals. The features of their underlying properties – mostly the ones that directly impact the yield of the net charge mobility – are still not completely understood. Here, a two-dimensional Holstein–Peierls model is employed to numerically describe the stationary polaron properties in organic semiconductors at a molecular scale. Our computational protocol yields model parameters that accurately characterize the formation and stability of polarons in ordered and disordered oligoacene-like crystals. The results show that the interplay between the intramolecular (Holstein) and intermolecular (Peierls) electron–lattice interactions critically impacts the polaron stability. Such an interplay can produce four distinct quasi-particle solutions: free-like electrons, metastable polarons, and small and large polarons. The latter governs the charge transport in organic crystalline semiconductors. Regarding disordered lattices, the model takes into account two modes of static disorder. Interestingly, the results show that intramolecular disorder is always unfavorable to the formation of polarons whereas intermolecular disorder may favor the polaron generation in regimes below a threshold for the electronic transfer integral strength.

Received 7th November 2018,
Accepted 14th January 2019

DOI: 10.1039/c8cp06915h

rsc.li/pccp

1 Introduction

Organic semiconductors are one of the most promising materials for developing a new class of green energy solutions with good cost-efficiency compromise.¹ Their applications can range from active layers in commercial devices, such as the mature OLED technology,² to biocompatible electronics.³ Behind the working principle of these applications, the formation and stability of charge carriers are fundamental steps to be considered towards the improvement of the devices' operation.^{4,5}

It is well known that organic crystalline semiconductors exhibit two distinct types of electron–lattice interactions: local intramolecular (Holstein-type) and non-local intermolecular (Peierls-type).⁶ The former denotes the carbon–carbon covalent bonds and the latter considers the weak van der Waals interactions.⁷ For accurately describe such a class of material, the Holstein and Peierls approaches should merge at just one methodology named, henceforth, the Holstein–Peierls model.⁸ This combined approach leads to the polaron concept in molecular crystals.⁹ Polarons are formed by injecting (removing) an electron to (from) an unsaturated organic system inducing,

consequently, deformations in the lattice. The interaction between the electron and lattice distortions leads to a configuration in which the carrier is spatially localized and coupled to a cloud of phonons. It is necessary to preserve such a mutual interplay to fulfill the presence of stable polarons, which govern the charge transport mechanism in organic molecular crystals.

Recently, the Holstein–Peierls model has been successfully used to study, mostly, the dynamical properties of polarons in organic molecular crystals.^{10–15} Nevertheless, the role played by crystal's properties such as anisotropy, disorder degrees, and electron–phonon interactions on the polaron formation and, consequently, its stability remains poorly investigated. Furthermore, several relevant studies have focused only on understanding the impact of the molecular parameters on the charge mobility properties.^{16–21}

In this work, by using a semi-classical Holstein–Peierls model, the formation and stability of polarons at organic semiconductors are investigated at a molecular scale. In the context of a two-dimensional tight-binding approach, a systematic numerical study is performed to understand the interdependence between the intra and intermolecular parameters of a model Hamiltonian, and its impact on the underlying properties of polarons in isotropic and anisotropic oligoacene-like crystals, such as pentacene²² and rubrene.²³ Our computational protocol also considers the influence of disordered lattices on the polaron formation mechanism.

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brasília, Brazil

^b Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, 70919-970, Brazil

^c Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden. E-mail: luiju@ifm.liu.se

A.2 ARTIGO II

Polaron Properties in 2D Organic Molecular
Crystals: Directional Dependence of Non-local
Electron-phonon Coupling

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Bernhard Georg Enders Neto
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Journal of Molecular Modeling, **25**(6), 1 – 7 (2019)



Polaron properties in 2D organic molecular crystals: directional dependence of non-local electron–phonon coupling

Marcelo Lopes Pereira Junior¹ · Rafael Timóteo de Sousa Júnior² · Bernhard Georg Enders Neto³ · Geraldo Magela e Silva¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior⁴ 

Received: 31 January 2019 / Accepted: 29 March 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

In organic molecular crystals, the polaronic hopping model for the charge transport assumes that the carrier lies at one or a small number of molecules. Such a kind of localization suffers the influence of the non-local electron–phonon (e–ph) interactions associated with intermolecular lattice vibrations. Here, we developed a model Hamiltonian for numerically describing the role played by the intermolecular e–ph interactions on the stationary and dynamical properties of polarons in a two-dimensional array of molecules. We allow three types of electron hopping mechanisms and, consequently, for the nonlocal e–ph interactions: horizontal, vertical, and diagonal. Remarkably, our findings show that the stable polarons are not formed for isotropic arrangements of the intermolecular transfer integrals, regardless of the strengths of the e–ph interactions. Interestingly, the diagonal channel for the e–ph interactions changes the transport mechanism by sharing the polaronic charge between parallel molecular lines in a breather-like mode.

Keywords Holstein–Peierls model · Polaron · Electron–phonon coupling · Charge transport · Organic semiconductors

Introduction

Organic molecular crystals are attractive due to their intrinsic physical-chemical properties, which are substantially different from the ones exhibited by conventional solids

such as ionic and covalent crystals [1]. The generally weak intermolecular van der Waals interactions as well as the interplay between intra and intermolecular degrees of freedom, aggregate to these materials unique properties that are desired to the manufacturing of optoelectronic devices.

Recently, relevant theoretical studies have drawn attention to the importance of the symmetry effects on electron–phonon (e–ph) coupling mechanism in organic semiconductors [1–3]. By using a tight-binding approach, these works provide a good understanding of how the local and nonlocal e–ph coupling channels affect the electronic and charge transport properties. Although these studies elucidate the role played by these channels in some features of organic crystalline semiconductors, to further understand the polaron properties, additional investigations are required. Importantly, the relative orientation of molecules, associated with nonlocal e–ph interactions, that, in turn, modulate the intermolecular lattice vibrations, is a fundamental issue that remains not well understood.

Herein, by employing a two-dimensional version of the Holstein–Peierls Hamiltonian [4, 5], we present a tight-binding description that underlines the impact of the relative molecular orientation—as a function of the symmetry of the nonlocal electron–phonon coupling mechanism—on the static and dynamical properties of polarons in crystalline

This paper belongs to Topical Collection VII Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VII SeedMol

✉ Marcelo Lopes Pereira Junior
marcelolpjuni@gmail.com

Geraldo Magela e Silva
magela@unb.br

Luiz Antonio Ribeiro Junior
ribeirojr@unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brasília, Brazil

² Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, 70919-970, Brazil

³ University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

⁴ International Center for Condensed Matter Physics, University of Brasília, PO Box 04531, 70.919-970, Brasília, DF, Brazil

A.3 ARTIGO III

Polaron Properties in Pentathienoacene Crystals

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Rayane Tayná da Costa Torres
Bernhard Georg Enders Neto
Wiliam Ferreira da Cunha
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Synthetic Metals, **253**, 34 – 39 (2019)



Polaron properties in pentathienoacene crystals

Marcelo Lopes Pereira Junior^a, Rayane Tayná da Costa Torres^b, Bernhard Georg Enders^b,
Wiliam Ferreira da Cunha^a, Rafael Timoteo de Sousa Júnior^c, Luiz Antonio Ribeiro Júnior^{a,b,*}

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil

^b University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

^c Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Pentathienoacene
Charge transport
Polaron properties
Organic molecular crystals

ABSTRACT

A two-dimensional tight-binding model is used to study static and dynamical properties of polarons in pentathienoacene crystals. Our computational approach determines the spacial parameter to obtain stable polarons in these materials by using a version of the Holstein–Peierls Hamiltonian. The model takes intra and intermolecular electron-lattice interactions into account. Remarkably, the results show that the charge transport mechanism is essentially one-dimensional in pentathienoacene crystals. This property is due to the nature of the polaron localization. Moreover, we show that the polaron dynamics can occur for an electric field threshold that overcomes the standard value of organic crystalline semiconductors.

1. Introduction

Organic semiconductors are promising materials in manufacturing optoelectronic devices since they present several advantages when compared to their inorganic counterparts. This makes the former particularly interesting materials for the electronics industry [1]. Essential features such as low environmental impact, recyclability, and low energy consumption for operation together with the high level of versatility presented by these materials makes them desirable sources for optoelectronic devices. Furthermore, their small thickness, flexibility, and transparency stand out when it comes to the fabrication of new green energy devices [2–6]. In their working principle, the charge transport mechanism plays a fundamental role and should be detailed understood to increase the system's efficiency.

Organic crystals present particularities for the charge transport mechanism that differ from other classes of semiconducting materials substantially, since they exhibit two types of electron-lattice (e-l) couplings: a local intramolecular, Holstein-type [7,8] and a non-local intermolecular Peierls-type [9]. The most studied molecular crystals in the literature regarding the charge transport traits are the oligoacenes such as anthracene, pentacene, and rubrene [10–18]. Oligothienoacenes — molecules formed by the fusion of thiophene rings —, in turn, have received less attention [19–21], although they do present interesting optoelectronic properties such as good efficiency for the transport of electrons and holes. Importantly, in-depth knowledge concerning the static and dynamical properties of charge carriers in these

materials, although crucial to increase the performance of oligothienoacene-based systems, is still missing in the literature.

Herein, we investigate the stability and dynamics of polarons as charge carriers in pentathienoacene crystals. By using a two-dimensional tight-binding model, we examine the influence of both intra and intermolecular e-l couplings on their ground state geometries in the presence of an additional charge. Subsequently, we address the impact of an applied external electric field on the charge carrier dynamics in these materials. Our numerical approach gives essential information about the polaron's localization and the charge transport dimensionality in pentathienoacenes.

2. Methodology

The theoretical approach used here consists of a semi-classical Holstein–Peierls model that takes into account both intra and intermolecular electron-lattice interactions to describe two-dimensional organic molecular crystals. In this context, each lattice site represents a i, j pentathienoacene molecule where i and j index the lattice line and column, respectively (see Fig. 1). Here, three degrees of freedom are taken into account for each site of the lattice: u_{ij} represents the intramolecular distortions and $v_{ij}^{x,y}$ represents the relative displacement of a molecule from its equilibrium position in x and y directions. It is worthwhile to mention that a two-dimensional model to treat organic molecular crystals is a fair approximation to the actual system, since these materials present strong in-plane electronic overlap and weaker

* Corresponding author.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.04.016>

Received 15 January 2019; Received in revised form 15 April 2019; Accepted 15 April 2019
0379-6779/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

A.4 ARTIGO IV

Stationary and Dynamical Properties
of Polarons in Anisotropic C₆₀-crystals

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Wiliam Ferreira da Cunha
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

The Journal of Phys. Chem. C, **123**(22), 13410 – 13418 (2019)

Stationary and Dynamical Properties of Polarons in Anisotropic C₆₀⁻ Crystals

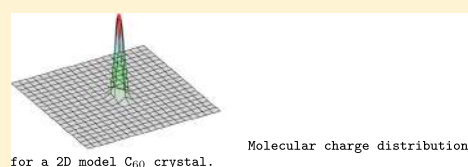
Marcelo Lopes Pereira, Jr.,[†] Wiliam Ferreira da Cunha,[†] Rafael Timóteo de Sousa, Jr.,[‡]
Geraldo Magela e Silva,[†] and Luiz Antonio Ribeiro, Jr.*[†]

[†]Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70910-900, Brasília, Brazil

[‡]Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília 70919-970, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: Two-dimensional C₆₀ crystals are treated with a Holstein–Peierls model that takes into account both intra- and intermolecular vibrational modes to describe charge transport. By virtue of this procedure, we obtained the set of values for intra- and intermolecular electron–phonon coupling that makes it possible to study stationary properties of polarons as well as to investigate the transport regime of the charge carriers. This is carried out by considering the presence of anisotropy of electronic terms and effects because of the application of external electric fields. We have mapped the regimes in which polarons of different nature—each endowing the system with different properties—are observed.



INTRODUCTION

Organic semiconductors have received great attention from industry and the scientific community since the discovery of conducting polymers in the second half of the 20th century.^{1,2} These materials are exciting potential replacements for inorganic materials as far as the manufacture of devices that capture, control, and emit light³ is concerned. Indeed, organic optoelectronics has a significant number of advantages over inorganic devices: favorable mechanical properties, with the possibility of making thinner and more malleable devices; superior optical properties, enabling the production of transparent devices; and a more sustainable energy generation and fabrication process, which is dependent on abundant resources and includes the possibility of recycling,^{4–9} are just a few of the many points that deserve mentioning.

Organic semiconductors can be broadly divided into three major categories: organic polymers, amorphous films, and molecular crystals. Among these classes, charge carriers in the latter are the ones that tend to present the highest mobility and have, for this reason, been the go to material to conceive the next generation of high-performance organic field-effect transistors.¹⁰ Molecular crystals are quasi-crystalline materials whose unit cells are composed of whole molecules, instead of one or two isolated atomic species. These molecules interact via several different interactions, the most common not only being of van der Waals (vdW) nature but also being possible to be mediated through multipole interactions, π -stacking, hydrogen bonds, London dispersion forces, and others. Some of the interesting properties of organic molecular crystals comes from the fact that although inside the unit cell, strong covalent interactions make the system stable, the weak interaction—such as vdW—between cells provides flexibility to the material. From this consideration follows the fact that organic molecular crystals make up a class of organic

semiconductors that present two main types of vibrational modes: intramolecular modes (Holstein type) originated from the strong C–C bonds and usually considered in an harmonic approximation (provided the displacements are not too large) and intermolecular modes (Peierls type) governed by vdW interactions and typically modeled by Lennard-Jones potentials.^{11,12} This class of system has been extensively studied in the scope of charge transport^{13–20} because of the interest of the scientific community on these systems and the importance of their properties. The idea is that a deep understanding of the transport mechanism is a necessary condition to achieve higher efficiency of organic optoelectronic devices.

Among the constituents that can form crystals of interesting properties, a specific molecule is specially promising: C₆₀, also known as buckminsterfullerene. Isolated C₆₀ molecules are stable species that present a high electron affinity and a number of favorable mechanical properties. This makes them good candidates to electron acceptors in bulk heterojunction photovoltaics,²¹ among other uses.^{22,23} Because of the high range of potential applications, this system has been, by itself, the focus of many discussions from the scientific community. Although the very possibility of the stability of molecular crystal based in C₆₀ dates from over a decade,²⁴ it was not until recently that the stability of such compound has been definitively established,²⁵ thus opening the path for a whole new avenue of possibilities in the field of organic electronics. Necessary to the development of this technology is a comprehensive understanding regarding the charge transport in the material.

Received: January 23, 2019

Revised: May 14, 2019

Published: May 17, 2019

— Supplementary Material —

Stationary and Dynamical Properties of Quasi-Particles in Anisotropic C₆₀-crystals

Marcelo Lopes Pereira Junior, Wiliam Ferreira da Cunha,
Rafael Timóteo de Sousa Junior, Geraldo Magela e Silva, and Luiz Antonio Ribeiro Junior

1 Triangular Lattice Methodology

In our calculations, the C₆₀ crystal is approximated by a two-dimensional molecular matrix in which each site of the system represents a C₆₀ molecule in its i (line) and j (column) address, as described by Figure 1. The monolayer intermolecular interacting nature of the model considers each site interacting with six neighbors. Our representation considers two types of electron-lattice interactions. The local intramolecular mode with displacement $u_{i,j}$ is coupled to the electronic system by the intramolecular e-ph coupling α_1 , whereas the intermolecular interactions are inserted by means of transfer integrals $J_{i,j;i',j'}^{A,B,C}$ between neighboring sites (i, j) and (i', j') , with displacements $v_{i,j}^A$, $v_{i,j}^B$ and $v_{i,j}^C$. Such variables are obtained from the displacement of a molecule, from equilibrium, relative to the adjacent, which is coupled by the intermolecular e-ph coupling $\alpha_2^{A,B,C}$, in the A , B and C directions, respectively, as shown in Figure 1.

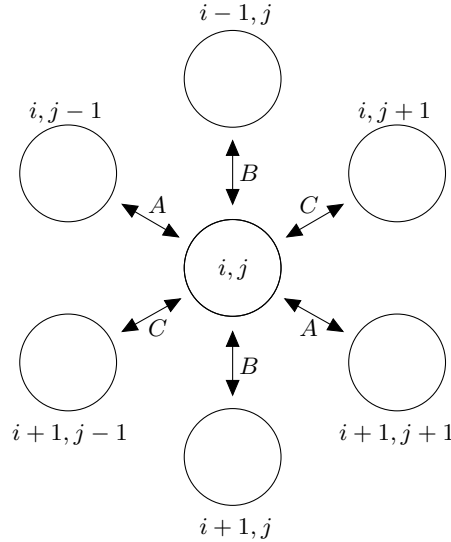


Figure 1: Schematic representation of the Holstein-Peierls model of the system in a two-dimensional arrangement. Here $v_{i,j;i',j'}^A$, $v_{i,j;i',j'}^B$, and $v_{i,j;i',j'}^C$ represent the displacements of the (i, j) site regarding the next-neighboring (i', j') sites in the directions A , B , and C , respectively, while $u_{i,j}$ denotes the distortion of the (i, j) site.

From the representation discussed above, the total Hamiltonian of the system is given by

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{elec}} + H_{\text{latt}} \\ &= H_{\text{elec,intra}} + H_{\text{elec,inter}} + H_{\text{latt,intra}} + H_{\text{latt,inter}}, \end{aligned} \quad (1)$$

with,

$$H_{\text{elec, intra}} = \sum_{i,j} \alpha_1 u_{i,j} \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i,j}, \quad (2)$$

and,

$$\begin{aligned} H_{\text{elec, inter}} &= \sum_{i,j} \left(J_{i',j'; i,j}^A \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i',j'} + \text{H.C.} \right) \\ &\quad + \sum_{i,j} \left(J_{i',j'; i,j}^B \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i',j'} + \text{H.C.} \right) \\ &\quad + \sum_{i,j} \left(J_{i',j'; i,j}^C \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i',j'} + \text{H.C.} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

The operators $\hat{c}_{i,j}^\dagger$ ($\hat{c}_{i,j}$) creates (annihilates) an electron on the (i, j) site of the molecular matrix. The lattice treatment based on two separate harmonic oscillators is given by

$$H_{\text{latt, intra}} = \frac{1}{2} K_1 \sum_{i,j} (u_{i,j})^2 + \frac{1}{2} M_1 \sum_{i,j} (\dot{u}_{i,j})^2, \quad (4)$$

and,

$$\begin{aligned} H_{\text{latt, inter}} &= \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i',j'}^A - v_{i,j}^A)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i',j'}^B - v_{i,j}^B)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j} (v_{i',j'}^C - v_{i,j}^C)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} M_2 \sum_{i,j} \left[(\dot{v}_{i,j}^A)^2 + (\dot{v}_{i,j}^B)^2 + (\dot{v}_{i,j}^C)^2 \right], \end{aligned} \quad (5)$$

where force constants K_1 and K_2 and masses M_1 and M_2 refer to the intra and intermolecular oscillators, respectively.

The electric field is assumed to be static and is implemented in the B -direction, being included in the model by a time-dependent vector potential $A_B(t) = -cE_0 B t$ so that electronic transfer integrals are defined by

$$J_{i',j'; i,j}^A = J_0^A - \alpha_2^A (v_{i',j'}^A - v_{i,j}^A), \quad (6)$$

$$J_{i',j'; i,j}^B = (J_0^B - \alpha_2^B (v_{i',j'}^B - v_{i,j}^B)) \exp(i\gamma A_B(t)), \quad (7)$$

and,

$$J_{i',j'; i,j}^C = J_0^C - \alpha_2^C (v_{i',j'}^C - v_{i,j}^C). \quad (8)$$

E_{0B} is the electric field strength and $\gamma = ea/\hbar c$, where e is the absolute electronic charge, a is the lattice constant, and c is the speed of light.

The electronic dynamics is described by the time-dependent Schrödinger equation, as shown in the main text. Newtonian equations of motion for the molecules in the molecular array govern the intramolecular displacements with

$$F_u \equiv M_1 \ddot{u}_{i,j}(t) = -K_1 u_{i,j}(t) - \frac{\alpha_1}{M_1} \rho_{i,j; i,j}(t), \quad (9)$$

and the intermolecular displacements

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^A(t) &= F_{v^A} \\ &= -K_2 (2v_{i,j}^A(t) - v_{i',j'}^A(t) - v_{i'',j''}^A(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^A}{M_2} (\rho_{i,j; i'',j''}(t) - \rho_{i',j'; i,j}(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^A}{M_2} (\rho_{i'',j''; i,j}(t) - \rho_{i,j; i',j'}(t)), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^B(t) &= F_{v^B} \\ &= -K_2 (2v_{i,j}^B(t) - v_{i',j'}^B(t) - v_{i'',j''}^B(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^B}{M_2} e^{-i\gamma_{AB}(t)} (\rho_{i,j; i'',j''}(t) - \rho_{i',j'; i,j}(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^B}{M_2} e^{i\gamma_{AB}(t)} (\rho_{i'',j''; i,j}(t) - \rho_{i,j; i',j'}(t)), \end{aligned} \quad (11)$$

and,

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^C(t) &= F_{v^C} \\ &= -K_2 (2v_{i,j}^C(t) - v_{i',j'}^C(t) - v_{i'',j''}^C(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^C}{M_2} (\rho_{i,j; i'',j''}(t) - \rho_{i',j'; i,j}(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^C}{M_2} (\rho_{i'',j''; i,j}(t) - \rho_{i,j; i',j'}(t)), \end{aligned} \quad (12)$$

where $\rho_{i,j; i',j'}(t)$ is the electron density matrix given by

$$\rho_{i,j; i',j'}(t) = \psi_{i,j}(t) \psi_{i',j'}^*(t). \quad (13)$$

Importantly, the set of parameters adopted for the Hamiltonian of the triangular system is presented in Table 1.

2 Polaron Properties in Square and Triangular Lattices: A Comparison

In the main text, we discuss the static and dynamic properties that are relevant for the understanding of the charge transport mechanism in C₆₀ crystals. Here, we present a comparison between the square and triangular lattices for an equivalent set of parameters to evaluate if the square lattice is a reasonable approximation for this kind of system.

The triangular lattice has an additional intermolecular degree of freedom concerning the square

Parameter	Value	Parameter	Value
J_0^A	17 meV	α_2^A	0.4 eV/Å
J_0^B	100 meV	α_2^B	0.4 eV/Å
J_0^C	17 meV	α_2^C	0.4 eV/Å
K_1	16.51 eV/Å ²	M_1	7.5×10^{10} eV(as/Å) ²
K_2	0.51 eV/Å ²	M_2	1.5×11^{10} eV(as/Å) ²
α_1	3.0 eV/Å	a	3.0 Å

Table 1: Set of parameters used in the model Hamiltonian for the triangular lattice.

lattice. Due to this reason, we can note that the molecular charge further delocalized in the former. However, when it comes to anisotropic systems, the charge localization trend is quite similar among these different lattices and the, as shown in Figure 2. Note that most of the charge is localized in two molecules through the direction of the highest electronic coupling for both systems. Quantitatively, the IPR values for the square and triangular lattices are 0.498902 and 0.498233, respectively. Therefore, one can conclude that the molecular charge distribution is very similar for these different lattice arrangements.

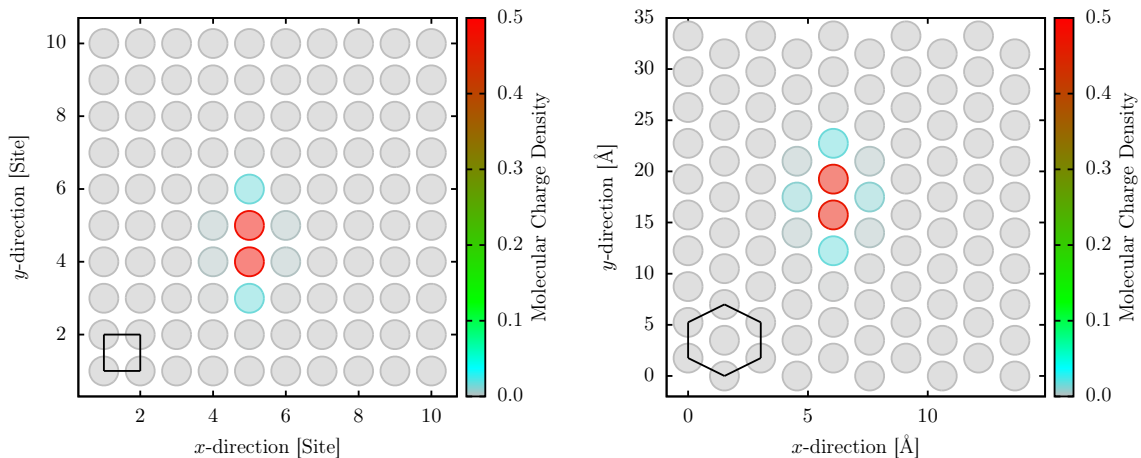


Figure 2: Comparison of the stationary polarons properties in square (left panel) and triangular (right panel) lattices for a C₆₀-crystal.

Regarding the charge carrier dynamics, Figure 3 shows the temporal evolution for the polaron in systems with the presence of an external electric field. In this context, the electric field is acting on the y and B directions for the square and triangular lattices, respectively. From Figure 3, we can note that after 400 fs the polaron starts to move in such a way that its charge tends to concentrate on a single molecular line. Consequently, the polaron transport mechanism becomes one-dimensional and the so-called compression-relaxation process takes place, as discussed in the main text. Therefore, within the scope approach, the square lattice seems a reasonable approximation to describe the polaron transport mechanism in C₆₀ crystals.

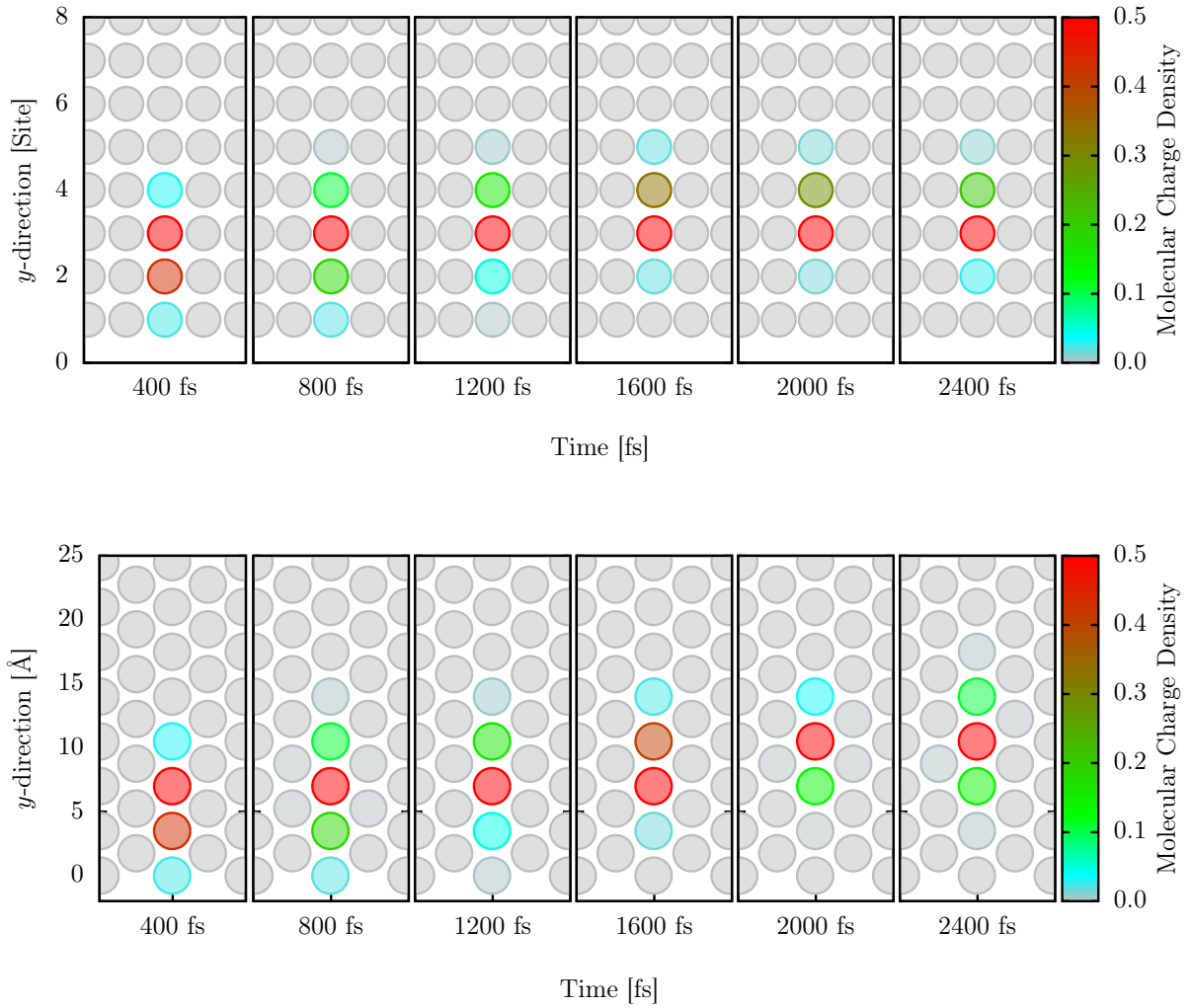


Figure 3: Comparison of polaron dynamics in square (upper panel) and triangular (bottom panel) lattices for a crystal of C_{60} in the presence of external electric field with intensity of $2.0 \text{ mV}/\text{\AA}$.

Modeling Polaron Diffusion in Oligoacene-like Crystals

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

The Journal of Phys. Chem. C, **123**(8), 4715 – 4720 (2019)

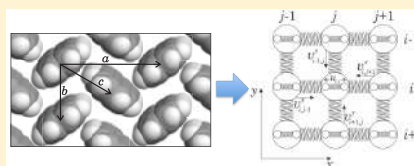
Modeling Polaron Diffusion in Oligoacene-like Crystals

Marcelo Lopes Pereira, Jr.,[†] Rafael Timóteo de Sousa, Jr.,[‡] Geraldo Magela e Silva,[†] and Luiz Antonio Ribeiro, Jr.*[†]

[†]Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70910-900, Brazil

[‡]Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília 70919-970, Brazil

ABSTRACT: Due to the polaronic self-localization of carriers at one or few molecules in organic crystalline semiconductors, the net mobility of a polaron is suppressed and it becomes thermally activated. As a consequence, incoherent hopping of small or large polarons governs the charge transport mechanism, which incorporates crucial contributions of the carriers' diffusion. Here, we develop a model Hamiltonian to theoretically investigate the polaron diffusion as well as its underlying properties in highly ordered two-dimensional arrays of molecules. Our findings show that the polaron diffuses in a typical random-walk motion. Within this transport picture, a critical limit is established for the room temperature diffusivity and activation energy, being the later considerably small. This critical limit for the polaron diffusivity is based on a systematic study of the role of temperature and dimensionality on charge transport with a specific choice of parameters. Moreover, such a low barrier for the activation energy is a straightforward consequence of adopting pristine lattices. We also discuss the polaron stability and mobility as a function of different regimes of the thermal bath. Importantly, these results may provide options to derive the Seebeck coefficient in organic crystalline semiconductors.



The left panel shows a schematic representation of the two-dimensional herringbone packing in a pentacene crystal and the right panel illustrates our representation for this system.

INTRODUCTION

Organic crystalline semiconductors have emerged as promising candidates to obtain more efficient optoelectronic devices since recent achievements in the photovoltaic technology.¹ Their weak intermolecular van der Waals interactions, combined with the intramolecular and intermolecular degrees of freedom for the electron–lattice interactions, lead them to present particular traits that are desirable to develop a new class of organic-based devices, with a more suitable balance between cost and efficiency than that of their inorganic counterparts. Another interesting application of the organic semiconducting materials due to the growth of the green energy industry is thermoelectric devices.^{2,3} In this device, the temperature-induced transport of charge carriers is a crucial issue and should be understood in detail to enhance the thermoelectric figures.

Recently, theoretical efforts have produced relevant outcomes that include characterization methods, devices, and approaches to understand the charge transport mechanism in organic materials.^{4–15} Wang, Prezhd, Beljonne, and their colleagues have studied the major problem of nonadiabatic transport. In this case, more sophisticated dynamical methodologies, such as surface hopping methods, should also be considered.^{4–9,11,12} Other research groups have developed a hopping model that describes the charge mobility and can also explain the observed bandlike behavior.^{10,13–15} This model uses the Marcus theory coupled with a random-walk simulation of charge diffusion. The studies mentioned above have shed light on the understanding of the overall properties for the charge transport in organic materials. However, a

detailed knowledge about the diffusion limit of charge carriers in organic materials, at a molecular level, is lacking in the literature and it can provide options to place the charge transport efficiency in a higher level.

Herein, the diffusion of a polaron in a two-dimensional array of molecules in the framework of Holstein–Peierls Hamiltonian is investigated, that considers both intramolecular and intermolecular electron–lattice interactions. An Ehrenfest molecular dynamics approach is employed using a two-dimensional tight-binding model. This approach allows us to include the temperature effects through the canonical Langevin equation. Importantly, the semiempirical model Hamiltonian is parameterized to resemble single layers in molecular semiconductors such as pentacene¹⁶ and rubrene.¹⁷ Our numerical procedure determines critical limits for the activation energy and diffusivity of a polaron when single layers of these materials are subjected to different thermal baths. Importantly, these critical limits for the polaron diffusivity are based on a systematic study of the role of temperature and dimensionality in charge transport with a specific choice of parameters.

METHODOLOGY

The organic crystalline semiconductors are modeled here by considering a lattice formed of a molecular array where each of its site represents an i, j molecule, where i and j index the rows

Received: November 27, 2018

Revised: February 7, 2019

Published: February 11, 2019

A.6 ARTIGO VI

Polaron Diffusion in Pentathienoacene Crystals

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
William Ferreira Giozza
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Scientific Reports, **10**, 7665 – 7675 (2020)



OPEN

Polaron Diffusion in Pentathienoacene Crystals

Marcelo Lopes Pereira¹, Rafael Timóteo Sousa², William Ferreira Giozza² & Luiz Antonio Ribeiro¹✉

Molecular crystals have been used as prototypes for studying the energetic and dynamic properties of charge carriers in organic electronics. The growing interest in oligoacenes and fused-ring oligothiophenes in the last two decades is due, in particular, to the success achieved in conceiving pentacene-based organic photovoltaic devices. In the present work, a one-dimensional Holstein-Peierls model is designed to study the temperature-dependent polaron transport in pentathienoacene (PTA) lattices. The tight-binding Hamiltonian employed here takes into account intra and intermolecular electron-lattice interactions. Results reveal that polarons in PTAs can be stable structures even at high temperatures, about 400 K. During the dynamical process, these charge carriers present a typical 1D random walk diffusive motion with a low activation energy of 13 meV and a room temperature diffusivity constant of $1.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Importantly, these critical values for the polaron diffusion and activation energy are related to the choice of model parameters, which are adopted to describe pristine lattices.

Organic crystalline semiconductors have emerged in the last two decades as promising solutions in substituting Silicon and Gallium for the manufacture of electronic devices, especially those aimed to capture, emit, and control light^{1–5}. Among the reasons for that stand out their lower environmental impact, good transparency, and flexibility^{6,7}. Particularly, molecular crystals present two types of electron-phonon (e-ph) interactions, namely local intramolecular (Holstein-type) and non-local intermolecular (Peierls-type) interactions^{8–10}. The Holstein-type^{11,12} is related to covalent bonds and modulates the site energy vibrations, and the Peierls-type, in turn, describes the modulation of the intermolecular vibrations governed by weak van der Waals interactions¹³. In these materials, polarons are the primary structures that play the role of the charge transporter^{9,14}.

Recently, Zhang and colleagues have theoretically investigated the charge transport parameters and carrier mobilities in pentacene and pentathienoacene (PTA) crystals within the framework of Marcus' semi-classical theory and quantum nuclear tunneling model, coupled with random walk simulation¹⁵. In their work, a systematic comparative study was also carried out for pentacene and PTA to gain insights into the theoretical design of these materials. The key finding in their results have revealed that pentacene and PTA present similar lattice structures, but they exhibit substantially different intrinsic transport properties. By using a similar approach, Takimiya *et al.* studied several high-mobility organic semiconductors (among them the PTA) to obtain their molecular factors and electronic structure, which would benefit the design strategies for the synthesis of molecules for new field-effect applications¹⁶. In an overall fashion, their results suggest that molecular design strategies should be based on the understanding of intermolecular orbital overlaps and their dimensionality in the crystal. Importantly, other relevant works have also used similar methods to study the diffusion of charge carriers and excitons in organic materials^{17–24}. Albeit several works have used a quantum-mechanical description to describe the polaron dynamics^{25–30}, a coherent quantum-mechanical description of polaron diffusion in PTA is still missing.

In the present work, we extend our very recent analysis of polaron properties in PTA³¹ by investigating its temperature-dependent dynamics in this class of material. The numerical approach employed here is based on a Holstein-Peierls Hamiltonian that takes into account both intra and intermolecular electron-lattice interactions to consider the presence of a polaron in a one-dimensional PTA lattice. We systematically investigate the impact of different thermal bath regimes on polaron stability and dynamics. In this sense, our results give information about diffusion parameters such as diffusion length, diffusivity, activation energy, as well as charge mobilities.

¹Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70919-970, Brazil. ²Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília, 70919-970, Brazil. ✉e-mail: ribeirojr@unb.br

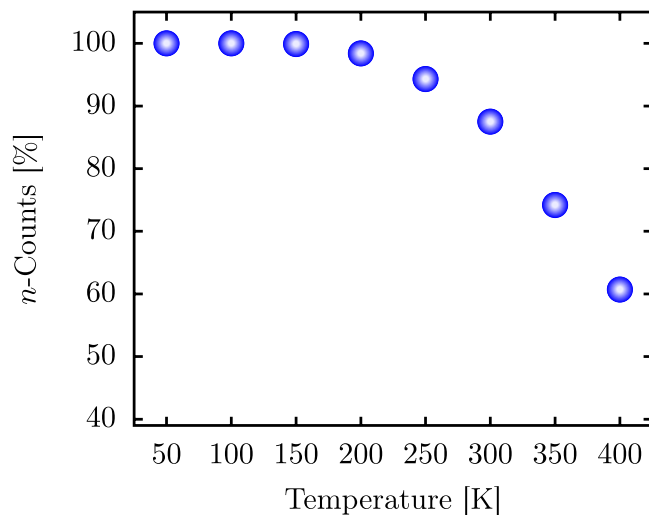


Figure 1. Temperature-dependent stability of large polarons in model 1D PTA lattices. The n -counts stands for the counting of stable polarons based on $\overline{\text{IPR}}$ measurements.

Results

To characterize the polaron diffusion in PTA crystals, we adopt a one-dimensional lattice with 100 sites. The system dynamics take place during 5 ps for temperature regimes ranging from 50 to 400 K, with an increment of 50 K and 1000 realizations for each one of them. All the realizations start from the same initial state, a stable polaron on its ground state configuration³¹. Here, we use two measures to characterize the polaron stability: the polaron formation energy (E_p) and the inverse participation ratio (IPR) related to the system's charge density. E_p is the energy difference between the neutral ground state and relaxed configuration (E^\pm) energies in the presence of additional charge. In this sense, once the ground state and relaxed energies for a PTA lattice are obtained, the polaron formation energy is calculated as $E_p = J_0 - E^\pm$, where J_0 is the transfer integral between next-neighboring molecules in a pristine lattice¹³. For a lattice with $J_0 > 0$, stable polarons take place when $E_p < 0$. We obtain $E_p = -39$ meV for a 1D PTA lattice, that agrees with values reported for other molecular crystals, that are about 100 meV or less^{32,33}. It is worthwhile to stress that $E_p \sim J_0$ denotes a Fröhlich-like polaron solution³⁴ (or large polaron)³⁴, whereas $E_p \gg J_0$ stands for the Holstein-like polaron solution (or small polaron)¹¹. As discussed in our previous researches, large polarons are dynamically stable and should be considered the primary quasiparticles when it comes to the charge transport mechanism in organic crystalline semiconductors^{31,35–37}.

The IPR, in turn, is the quantity that measures how many sites share the additional charge, so that $0 < \text{IPR} < 1$, and is given by

$$\text{IPR} = \frac{\sum_j |\rho_j|^2}{(\sum_j |\rho_j|^2)^2}, \quad (1)$$

where ρ_j is the charge density of j site. The IPR related to a large polaron solution in a 2D PTA lattice may vary from 0.35 to 0.70 and the configuration of its ground state geometry was presented in our previous research³¹. For the 1D PTA lattice as modeled here, we obtain $\text{IPR} = 0.40$ that characterizes a stable large polaron.

Having presented the initial condition of the simulations, we now present the main features of the polaron diffusion in 1D PTA lattices. To do so, we begin by discussing the impact of the temperature on the polaron stability in these materials. Figure 1 depicts the counting of stable polarons (n -counts) for a given thermal bath having as reference the average of IPR ($\overline{\text{IPR}}$). The $\overline{\text{IPR}}$ is calculated using the IPR values obtained at each time step during the last 2 ps, neglecting, therefore, the initial polaron configuration that is the same for all realizations. As mentioned above, we count just stable large polarons, and they present IPR values ranging from 0.35 to 0.70. In this sense, Fig. 1 illustrates the percentage count of stable polarons over 1000 realizations in which $\overline{\text{IPR}}$ lies in the range mentioned above for different thermal baths ranging in the interval 50–400 K with an increment of 50 K. From this figure, we can rapidly note that polarons tend to be less stable structures for temperatures higher than 150 K.

For thermal baths above this critical value, a considerable part of the energy related to the molecular vibrations, that are imposed by thermal random forces, is transferred to electrons. This mechanism of energy transfer between lattice and electrons takes place because of intra and intermolecular e-ph interactions. If this transfer continues unhindered, the charge decouples from the lattice and the composite state between charge and lattice deformations, which characterized the polaron, vanishes resulting in the dissociation of this quasiparticle.

For temperatures between 200 and 300 K, the polaron dissociates in few realizations so that more than 80% of them result in stable large polarons. For thermal baths between 300 and 400 K, more than 60% of realizations result in stable charge carriers, which suggests that polarons can be stable structures at room temperature regimes when it comes to 1D PTA lattices.

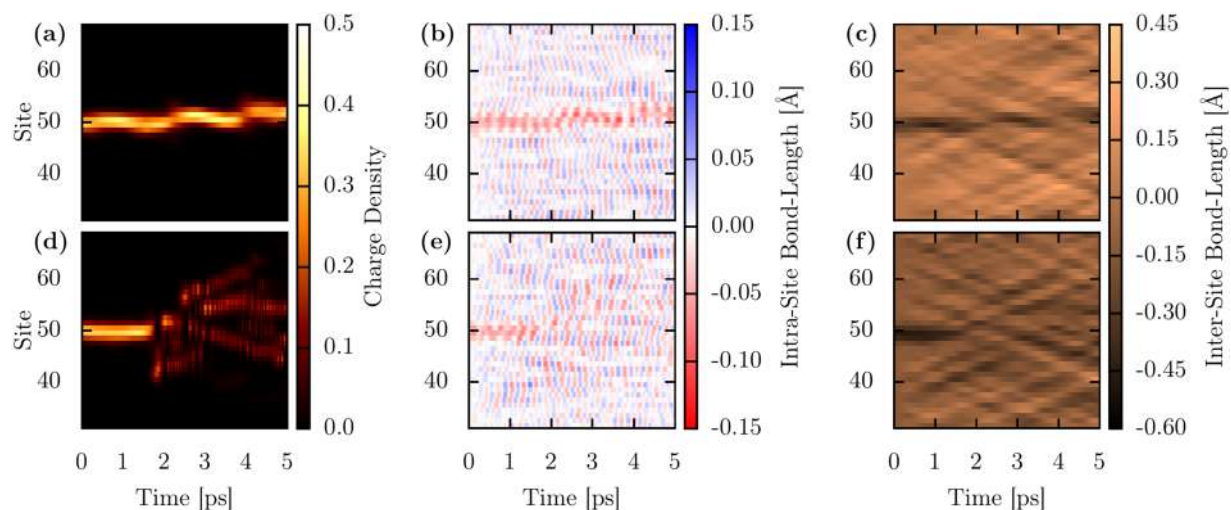


Figure 2. Polaron dynamics in a model 1D PTA lattice. Panels (a,d) depict the temporal evolution of the mean charge density, (b,e) and (c,f) show the temporal evolution for the intra (u_i) and intermolecular (v_j) displacements, respectively.

The trend for the temperature-dependent polaron motion in model 1D PTA lattices can be summarized in Fig. 2. Figure 2(a–f) illustrate the polaron dynamics for 150 K and 250 K, respectively. Particularly, Fig. 2(a,d) show the temporal evolution of the mean charge density, Fig. 2(b,e) and Fig. 2(c,f) depict the temporal evolution for the intra (u_i) and intermolecular (v_j) displacements, respectively. In Fig. 2(a) one can see that the molecular charge, initially centered at site 50, performs a random motion going back and forth among the lattice sites 50–53. The intra and intermolecular molecular vibrations impose such a random walk motion presented by the molecular charge. In Fig. 2(b), one can realize that there are localized red regions that follow the movement of the molecular charge. These regions denote local intramolecular compressions that are associated with the presence of the additional charge that forms the polaron. The apparent roughness in Fig. 2(b) illustrates how the intramolecular vibrations for the rest of the lattice behave during the time. Analogously, in Fig. 2(c), there are local black regions following the motion of the molecular charge. These distinct regions are local intermolecular compressions associated with the presence of a polaron in the lattice. It is clearly shown by Fig. 2(b,c) that the intra and intermolecular local deformations follow the motion of the molecular charge until the end of the simulations. This collective behavior between charge and lattice deformation presented during the system dynamics represents how the polaron can keep its integrity for small temperature regimes. A different case for the physical picture discussed above can be seen in Fig. 2(d–f), that shows the system dynamics for 250 K. In Fig. 2(d) it is possible to note that the initial sign for the charge localization that denotes the formation of a stable polaron breaks at 2 ps spreading charge through the lattice. From that moment, the charge decouples from the lattice and the local intra, and intermolecular compressions vanish, and a stable polaron is not present in this particular realization.

The overall description of the polaron diffusion in PTA lattices can be achieved by studying an ensemble of its trajectories for a given thermal bath. In this sense, Fig. 3 illustrates the counting for the final position of the polaron (Fig. 3(a)) and its propagation (Fig. 3(b)) for 1000 realizations at 50 K. Figure 3(a) shows the polaron distribution regarding the distance from the origin (site 50) during 5 ps of simulation. Each bar Fig. 3(a) denotes the final position counting for the polaron, used to understand the critical limit for its diffusion in a PTA lattice. The bars are centered in molecules nearby the central unit in which the polaronic charge is placed, as represented in the bottom of Fig. 3. The Gaussian regression denotes that the average position for the polaron displacement is zero. This analysis can be used to derive the probability of finding a polaron at a region in the lattice for a certain thermal bath. The lines in Fig. 3(b) represent the polaron position as a function of time for a given realization. The polaron trajectory ($x_p(t)$) is obtained by using the expression

$$x_p(t) = \frac{n}{2\pi} \arg \left(\sum_{l=1}^n \exp \left(\frac{2\pi i l}{n} \right) \times \bar{p}(t) \right) \times a, \quad (2)$$

where n is the total number of molecules, and a is the lattice constant³⁸. Here, we set $a = 3.5 \text{ \AA}$. One can note that the polaron performs a typical Brownian motion. As mentioned above, the fluctuations in the polaron trajectory are imposed by the temperature effects. Moreover, one can see that there is a dispersion trend of the polaron path, suggesting a diffusive behavior.

Figure 4 shows how the temperature regimes used here impact the polaron diffusion in model 1D PTA lattices. In this figure, we can note that for higher temperatures, the polaron displacement from its origin increases. Accordingly, the counting for the zero displacement decreases proportionally. These results suggest that the temperature-dependent polaron transport in PTA lattices is limited to around twelve molecules. Importantly, the model system used here is a pristine lattice. Therefore, this critical limit for the polaron diffusion in real systems

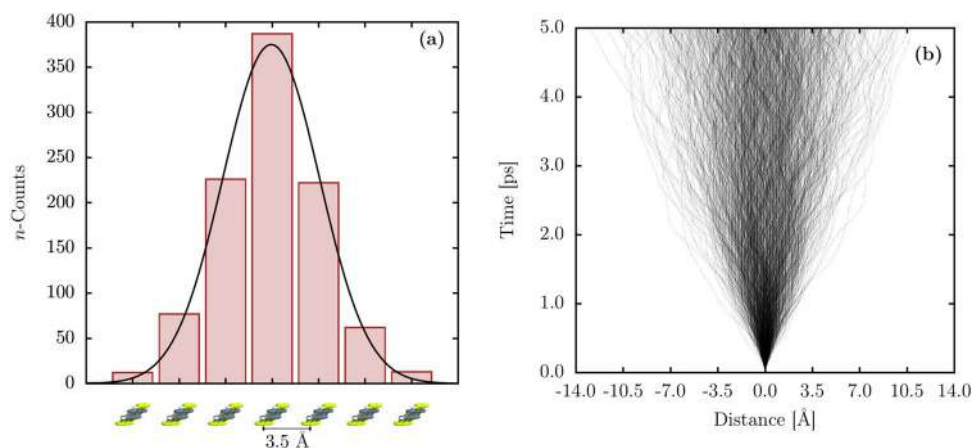


Figure 3. (a) Distribution of the of the polaron displacement regarding its initial position at 5 ps for 50 K. (b) Polaron trajectory for 1000 realizations.

should be, in fact, substantially smaller due to, for instance, lattice defects and charge recombination that can reduce the mean free path of charge carriers in organic semiconductors^{39,40}.

Now we can turn to the discussions about the polaron mobility in PTA lattices subjected to a thermal bath. To do so, Fig. 5(a) depicts the time evolution of the mean-square displacement for the polaron trajectories ($x_p^2(t)$) presented in Fig. 3(b). The inset panel, Fig. 5(b), shows the regression for the temperature-dependent polaron diffusivity. The red dashed line in Fig. 5(a) establishes the linear regression over 1000 realizations. The angular coefficient of this regression stands the polaron diffusion according to the following expression

$$D = \frac{1}{2N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x_p^2(t) \rangle}{t}, \quad (3)$$

where N is the system's dimensionality. In addition, the obtained diffusion values are used to estimate the polaron mobility, μ , by using the Einstein relationship

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D, \quad (4)$$

where e is the electronic charge, k_B is the Boltzmann's constant, and T the temperature. The temperature-dependent polaron transport in organic crystalline semiconductors follows an Arrhenius type law

$$D(T) = D_0 \exp(-E_A/k_B T), \quad (5)$$

where D_0 is the maximum diffusion coefficient, and E_A is the activation energy for the diffusion. As represented in Fig. 5(b), we have performed a regression to derive the polaron diffusivity. The values obtained are $D_0 = 1.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $E_A = 13.08 \text{ meV}$. Furthermore, one can note in Fig. 5(b) that the diffusion (D) increases for higher temperature values. Importantly, the calculated D_0 is in the same order of magnitude of values reported in the literature for other organic crystalline systems⁴¹. We obtain a small value for the activation energy as a consequence of adopting pristine lattices. In this way, these results suggest that the value for D_0 mentioned above is the limit of diffusivity in PTA lattices.

Finally, Fig. 6 shows the temperature-dependent polaron mobility in 1D PTA lattices, which is derived as an average of 1000 realizations for different thermal baths. Setting $N = 1$, we can use Eqs. 3 and 4 to calculate the polaron mobilities. In this sense, the calculated mobilities have the order of magnitude of $10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$. This order of magnitude agrees with other results presented in the literature^{15,16,20,42,43}. Moreover, it is worthwhile to stress that intrinsic charge mobility is difficult to obtain experimentally. Nevertheless, these theoretical results can provide reference values.

Methods

The approach employed here is based on a semiclassical Holstein-Peierls Hamiltonian³⁵ that is used to describe the polaron dynamics in a one-dimensional PTA lattice with 100 sites and periodic boundary conditions. The model Hamiltonian considered here is a 1D version of the 2D Hamiltonian developed in ref. ³¹, where each site denotes a PTA molecule that has two degrees of freedom: an intramolecular distortion u_j that represents the internal deformation of a molecule in the crystal and non-local intermolecular v_j displacement that describes the deviation from its equilibrium position (see Fig. 7). In this sense, the model Hamiltonian used here is denoted as

$$H = H_{\text{elec,intra}} + H_{\text{elec,inter}} + H_{\text{latt,intra}} + H_{\text{latt,inter}} \quad (6)$$

where

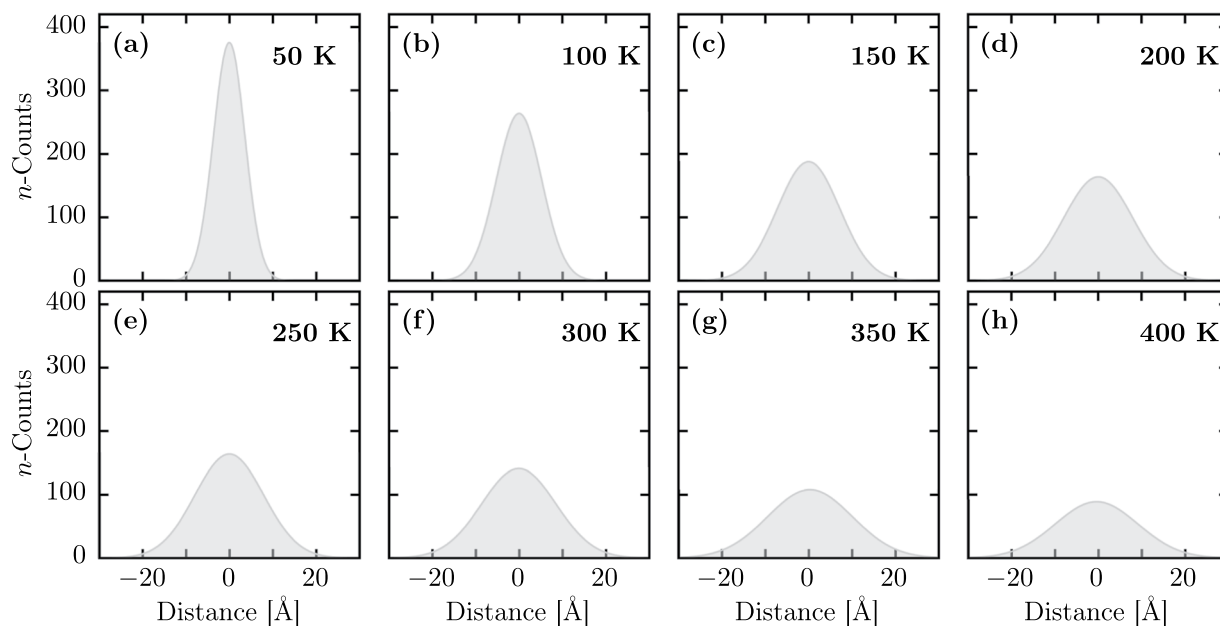


Figure 4. Distribution of the polaron displacement from its origin for the following thermal baths: (a) 50 K, (b) 100 K, (c) 150 K, (d) 200 K, (e) 250 K, (f) 300 K, (g) 350 K, and (h) 400 K.

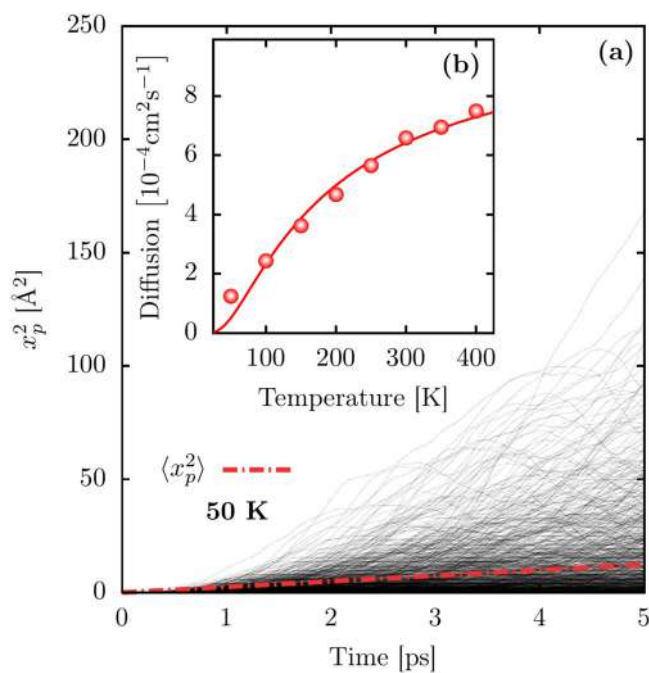


Figure 5. (a) Time-dependent squared displacement for the polaron transport in a 1D PTA lattice. (b) Temperature-dependent polaron diffusivity.

$$H_{\text{elec,intra}} = \sum_j \alpha_j u_j \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j \tag{7}$$

and

$$H_{\text{elec,inter}} = \sum_j (J_{j,j+1} \hat{c}_{j+1}^\dagger \hat{c}_j + \text{H.C.}), \tag{8}$$

with

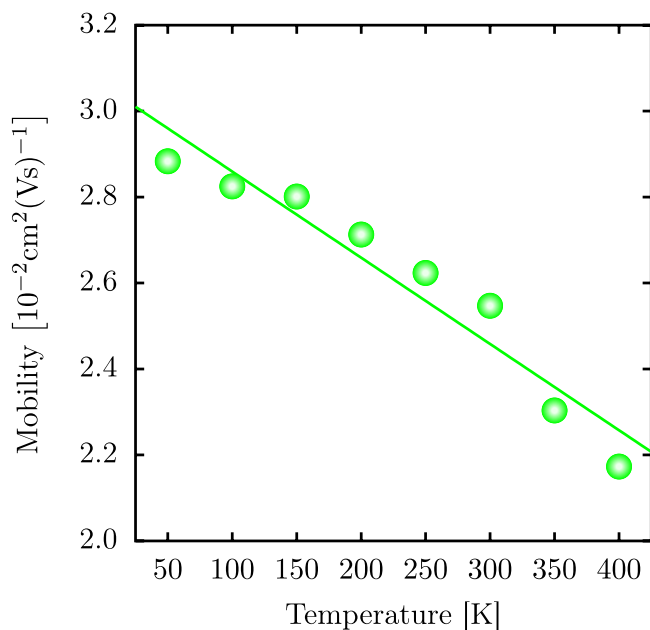


Figure 6. Temperature-dependent polaron mobility. The mobility is derived as an average over 1000 realizations.

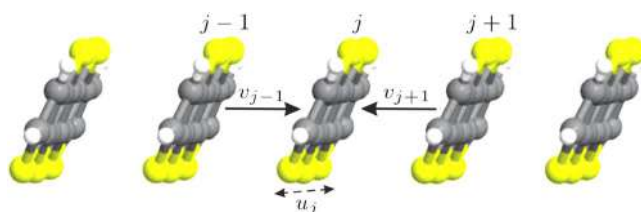


Figure 7. Schematic representation of a one-dimensional PTA chain, where u_j and v_j denote the intra and intermolecular degrees of freedom for a j site, respectively.

$$J_{j,j+1} = J_0 - \alpha_2(v_{j+1} - v_j). \tag{9}$$

J_0 represents the transfer integral for the pristine lattice, α_1 and α_2 denote the intra and intermolecular electron-phonon coupling strengths, and \hat{c}_j^\dagger (\hat{c}_j) creates (annihilates) a charge carrier at the j -site.

We use two harmonic oscillators, one for the intra and another one for the intermolecular vibrational modes, to address the lattice degrees of freedom as follows:

$$H_{\text{latt,intra}} = \frac{K_1}{2} \sum_j (u_j)^2 + \frac{M_1}{2} \sum_j (\dot{u}_j)^2 \tag{10}$$

and

$$H_{\text{latt,inter}} = \frac{K_2}{2} \sum_j (v_{j+1} - v_j)^2 + \frac{M_2}{2} \sum_j (\dot{v}_j)^2, \tag{11}$$

where K_1 (K_2) is the force constant and M_1 (M_2) is the harmonic oscillator mass for the intramolecular (intermolecular) degree of freedom.

The electronic dynamics is described by using the time-dependent Schrödinger equation

$$i\hbar \psi_j(t) = \sum_{j'} H_{j,j'}(t) \psi_{j'}(t). \tag{12}$$

$H_{j,j'}$ are the Hamiltonian matrix elements and $\psi_j(t)$ represents the electron wave function of the j -site at an instant t . The lattice motion, in turn, is governed by the Euler-Lagrange Equations

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\xi}_i} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \xi_i} = 0. \tag{13}$$

To take into account the lattice effects, it is necessary to obtain the expectation value of the Lagrangean, $\langle \psi | L | \psi \rangle$, where $|\psi\rangle$ is the Slater wave function represented in the second quantization formalism by $|\psi\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \dots a_n^\dagger |0\rangle$. The Lagrangean is,

$$L = \frac{M_1}{2} \sum_j \dot{u}_j^2 + \frac{M_2}{2} \sum_j \dot{v}_j^2 - \left(\frac{1}{2} K_1 \sum_j u_j^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_j (v_{j+1} - v_j)^2 \right) + \sum_j \alpha_1 u_j \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j + \sum_j J_{j,j+1} \hat{c}_{j+1}^\dagger \hat{c}_j + \text{H.C.} \tag{14}$$

thus,

$$\langle L \rangle = \frac{M_1}{2} \sum_j \dot{u}_j^2 + \frac{M_2}{2} \sum_j \dot{v}_j^2 - \left(\frac{1}{2} K_1 \sum_j u_j^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_j (v_{j+1} - v_j)^2 \right) + \sum_j (\alpha_1 u_j + J_0 - \alpha_2 (v_{j+1} - v_j)) \sum_{j,j'} \psi_j(t) \psi_{j'}^*(t), \tag{15}$$

where ξ are the u, v coordinates for a given site. The sum is realized only for the occupied states. Note also that the last equation is responsible for the connection between the electronic and lattice parts of the system. The Ehrenfest method couples these two separate approximations: the electrons are quantumly described by its time-dependent electron density (a mean-field approximation), whereas classical (Newtonian) mechanics governs the nuclei motion. This mean-field approximation breaks the microscopic correlations between the force experienced by the nucleus due to the electrons and the momentum of the nucleus. The usage of such an approach is well justified in the case of charge transport. Regarding the treatment of the nuclei as classical particles, classical treatment assumes that the number of phonons (intra and inter molecular lattice vibrations) and their related energy (E_p) involved is large, i.e., $E_p \ll K_B T$. Moreover, in the case of thermally activated transport, the classical approach is justified if the activation energy of nuclear coordinates E_A follows the relationship $E_A \ll K_B T$. In this sense, the Newtonian equations are

$$F_u \equiv M_1 \ddot{u}_j(t) = -K_1 u_j(t) - \alpha_1 \rho_{j,j}(t), \tag{16}$$

and

$$F_v \equiv M_2 \ddot{v}_j(t) = -K_2 (2v_j(t) - v_{j+1}(t) - v_{j-1}(t)) - \frac{\alpha_2}{M_2} (\rho_{j,j-1}(t) - \rho_{j+1,j}(t) - \rho_{j-1,j}(t) + \rho_{j,j+1}(t)), \tag{17}$$

In the equations above, $\rho_{j,j'}$ is the electronic density matrix, that is defined as follows

$$\rho_{j,j'} = \psi_j(t) \psi_{j'}^*(t). \tag{18}$$

The polaron diffusion in PTA lattices is studied by modifying the approach described in ref. ³¹, particularly Eqs. 10 and 11 of that work, to include temperature effects. In this sense, a thermal bath is considered in our approach by adding thermal random forces with zero mean value $\langle R(t) \rangle \equiv 0$ and variances

$$\langle R_j^{\text{intra}}(t) R_{j'}^{\text{intra}}(t') \rangle \equiv 2k_B T M_1 \lambda_1 \delta_{j,j'} \delta(t - t') \tag{19}$$

and

$$\langle R_j^{\text{inter}}(t) R_{j'}^{\text{inter}}(t') \rangle \equiv 2k_B T M_2 \lambda_2 \delta_{j,j'} \delta(t - t'), \tag{20}$$

to the equations of motion for the lattice backbone, F_u and F_v , within the scope of Langevin formalism. Here, we suppress the indexes x and y , as presented in the equations of ref. ³¹, since we are considering just the horizontal direction for our model 1D PTA lattice. λ_1 and λ_2 are included in the equations above to keep the temperature constant after a transient period, namely thermalization. Therefore, the new equations of motion for the lattice have the following form

$$F_u' \equiv F_u - M_1 \lambda_1 \dot{u}_j + R_j^{\text{intra}}(t), \tag{21}$$

and

$$F_v' \equiv F_v - M_2 \lambda_2 \dot{v}_j + R_j^{\text{inter}}(t). \tag{22}$$

Parameter	Value
J_0	173.0 meV ^{16,20,53}
α_1	2.0 eV/Å ³¹
α_2	0.5 eV/Å ³¹
K_1	14.0 eV/Å ^{2,31,47}
K_2	0.9 eV/Å ^{2,31,47}
M_1	3.2×10^{10} eV (as/Å) ²
M_2	6.4×10^{10} eV (as/Å) ²
a	3.5 Å ^{15,20}
λ_1	5.0×10^4 as ^{-1,48}
λ_2	5.0×10^4 as ^{-1,48}

Table 1. Set of parameters used in the simulations to study the temperature-dependent polaron dynamics. In the units below, “as” means attosecond.

Equations 21 and 22 are stochastic differential equations (SDEs) and we use the Brünger-Brooks-Karplus (BBK) integrator to solve these SDEs^{44,45}. The ground state lattice geometry is obtained using the Resilient back-PROPagation (RPROP) algorithm⁴⁶. The lattice and electronic dynamics are solved within the scope of the Ehrenfest Molecular Dynamics approach, as explained in ref. 31. Importantly, the Holstein–Peierls approach used here has been successfully used to study oligoacene crystals in previous researches, showing a good track record^{35–37,47–52}.

Table 1 presents the set of parameters used in the simulations performed here to study the polaron diffusion in 1D PTA lattices. These parameters were obtained from theoretical and experimental studies in the literature^{15,16,20,22,53–55}. The temperature regimes range from 50 to 400 K and the oscillator masses M_1 and M_2 (see ref. 31) are the masses of one and two pentathienoacene molecules, respectively. The units adopted to express the values of these masses in Table 1 are commonly used in Su-Schrieffer-Heeger (SSH) based approaches. It is worthwhile to mention that an 1D approach, when it comes to PTA lattices, is a reasonable approximation since this material is highly anisotropic and may present an electronic coupling about 173 meV in one direction and less than 2 meV for the other ones¹⁶.

Received: 2 December 2019; Accepted: 1 April 2020;

Published online: 06 May 2020

References

- Mazzio, K. A. & Luscombe, C. K. The future of organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 78–90 (2015).
- Kippelen, B. & Brédas, J.-L. Organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2**, 251–261 (2009).
- Klimash, A. *et al.* Intermolecular interactions in molecular crystals and their effect on thermally activated delayed fluorescence of helicene-based emitters. *J. Mater. Chem. C* **6**, 10557–10568 (2018).
- Yuan, W. Z. *et al.* Efficient solid emitters with aggregation-induced emission and intramolecular charge transfer characteristics: Molecular design, synthesis, photophysical behaviors, and OLED application. *Chem. Mater.* **24**, 1518–1528 (2012).
- Reese, C. & Bao, Z. Organic single-crystal field-effect transistors. *Mater. Today* **10**, 20–27 (2007).
- Zhou, J. *et al.* Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8484–8487 (2013).
- Bagher, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells. *Int. J. Renew. Sustain. Energy* **3**, 53–58 (2014).
- Girlando, A. *et al.* Peierls and holstein carrier-phonon coupling in crystalline rubrene. *Phys. Rev. B* **82**, 035208 (2010).
- Ostroverkhova, O. Organic optoelectronic materials: Mechanisms and applications. *Chem. Rev.* **116**, 13279–13412 (2016).
- Oberhofer, H., Reuter, K. & Blumberger, J. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. *Chem. Rev.* **117**, 10319–10357 (2017).
- Holstein, T. Studies of polaron motion: Part i. the molecular-crystal model. *Annals physics* **8**, 325–342 (1959).
- Holstein, T. Studies of polaron motion: Part ii. the “small” polaron. *Annals Phys.* **8**, 343–389 (1959).
- Stafström, S. Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2484–2499 (2010).
- Coropceanu, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chem. reviews* **107**, 926–952 (2007).
- Zhang, X. *et al.* Theoretical comparative studies on transport properties of pentacene, pentathienoacene, and 6, 13-dichloropentacene. *J. computational chemistry* **36**, 891–900 (2015).
- Takimiya, K., Nakano, M., Sugino, H. & Osaka, I. Design and elaboration of organic molecules for high field-effect-mobility semiconductors. *Synth. Met.* **217**, 68–78 (2016).
- Yang, X., Wang, L., Wang, C., Long, W. & Shuai, Z. Influences of crystal structures and molecular sizes on the charge mobility of organic semiconductors: oligothiophenes. *Chem. materials* **20**, 3205–3211 (2008).
- Nan, G. & Li, Z. Phase dependence of hole mobilities in dibenzo-tetrathiafulvalene crystal: A first-principles study. *Org. Electron.* **13**, 1229–1236 (2012).
- Stehr, V., Pfister, J., Fink, R., Engels, B. & Deibel, C. First-principles calculations of anisotropic charge-carrier mobilities in organic semiconductor crystals. *Phys. Rev. B* **83**, 155208 (2011).
- Kim, E.-G. *et al.* Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13072–13081 (2007).
- Zhang, S.-F., Chen, X.-K., Fan, J.-X. & Ren, A.-M. Charge transport properties in a series of five-ring-fused thienoacenes: A quantum chemistry and molecular mechanic study. *Org. Electron.* **14**, 607–620 (2013).
- Chai, S., Wen, S.-H., Huang, J.-D. & Han, K.-L. Density functional theory study on electron and hole transport properties of organic pentacene derivatives with electron-withdrawing substituent. *J. computational chemistry* **32**, 3218–3225 (2011).
- Wang, C., Wang, F., Yang, X., Li, Q. & Shuai, Z. Theoretical comparative studies of charge mobilities for molecular materials: Pet versus bnpery. *Org. Electron.* **9**, 635–640 (2008).

24. Nan, G., Yang, X., Wang, L., Shuai, Z. & Zhao, Y. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Phys. Rev. B* **79**, 115203 (2009).
25. Chen, L., Borrelli, R. & Zhao, Y. Dynamics of coupled electron–boson systems with the multiple davydov d1 ansatz and the generalized coherent state. *The J. Phys. Chem. A* **121**, 8757–8770. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b07069> (2017).
26. Huang, Z. *et al.* Polaron dynamics with off-diagonal coupling: beyond the ehrenfest approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 1655–1668. <https://doi.org/10.1039/C6CP07107D> (2017).
27. Zhou, N. *et al.* Fast, accurate simulation of polaron dynamics and multidimensional spectroscopy by multiple davydov trial states. *Phys. Rev. B* **93**, 1562–1576. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b12483> (2016).
28. Grossmann, F., Werther, M., Chen, L. & Zhao, Y. Generalization of the davydov ansatz by squeezing. *Chem. Phys.* **481**, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.04.019> Quantum Dynamics and Femtosecond Spectroscopy dedicated to Prof. Vladimir Y. Chernyak on the occasion of his 60th birthday (2016).
29. Chen, L. & Zhao, Y. Finite temperature dynamics of a holstein polaron: The thermo-field dynamics approach. *The J. Chem. Phys.* **147**, 214102. <https://doi.org/10.1063/1.5000823> (2017).
30. Chen, L., Zhao, Y. & Tanimura, Y. Dynamics of a one-dimensional holstein polaron with the hierarchical equations of motion approach. *Phys. Rev. B* **91**, 3110–3115. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.5b01368> (2015).
31. Junior, M. L. P. *et al.* Polaron properties in pentathienoacene crystals. *Synth. Met.* **253**, 34–39 (2019).
32. Duhm, S. *et al.* Charge reorganization energy and small polaron binding energy of rubrene thin films by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Adv. Mater.* **24**, 901–905 (2012).
33. Gruhn, N. E. *et al.* The vibrational reorganization energy in pentacene: molecular influences on charge transport. *J. Amer. Chem. Soc.* **124**, 7918–7919 (2002).
34. Fröhlich, H. Electrons in lattice fields. *Adv. Phys.* **3**, 325–361 (1954).
35. Junior, L. A. R. & Stafström, S. Polaron stability in molecular semiconductors: theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8973–8982 (2015).
36. Ribeiro, L. A. & Stafström, S. Impact of the electron–phonon coupling symmetry on the polaron stability and mobility in organic molecular semiconductors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 1386–1391 (2016).
37. Junior, L. A. R. & Stafström, S. Polaron dynamics in anisotropic holstein–peierls systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 4078–4084 (2017).
38. Ribeiro, L. A., da Cunha, W. F., Neto, P. H. O., Gargano, R. & e Silva, G. M. Effects of temperature and electric field induced phase transitions on the dynamics of polarons and bipolarons. *New J. Chem.* **37**, 2829–2836 (2013).
39. de Oliveira Neto, P. H., da Cunha, W. F. & e Silva, G. M. Charge carrier untrapping by temperature effects in conjugated polymers. *Europhys. Lett.* **88**, 67006 (2009).
40. da Cunha, W. F., Ribeiro Junior, L. A., Gargano, R. & e Silva, G. M. Critical temperature and products of intrachain polaron recombination in conjugated polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17072–17080 (2014).
41. Kadashchuk, A. *et al.* Role of transport band edge variation on delocalized charge transport in high-mobility crystalline organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **96**, 125202 (2017).
42. Xiao, K. *et al.* A highly p-stacked organic semiconductor for field-effect transistors based on linearly condensed pentathienoacene. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13281–13286 (2005).
43. Kuo, M.-Y. & Liu, C.-C. Molecular design toward high hole mobility organic semiconductors: tetraceno [2, 3-c] thiophene derivatives of ultrasmall reorganization energies. *The J. Phys. Chem. C* **113**, 16303–16306 (2009).
44. Brünger, A., Brooks, C. L. & Karplus, M. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of st2. *water. Chem. physics letters* **105**, 495–500 (1984).
45. Izaguirre, J. A., Catarello, D. P., Wozniak, J. M. & Skeel, R. D. Langevin stabilization of molecular dynamics. *The J. chemical physics* **114**, 2090–2098 (2001).
46. Riedmiller, M. & Braun, H. A direct adaptive method for faster backpropagation learning: The rprop algorithm. In *Neural Networks, 1993., IEEE International Conference on*, 586–591 (IEEE, 1993).
47. Pereira Júnior, M. L., de Sousa Junior, R. T., e Silva, G. M. & Ribeiro Junior, L. A. Stationary polaron properties in organic crystalline semiconductors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 2727–2733 (2019).
48. Junior, M. L. P. & Junior, L. A. R. Polaron dynamics in oligoacene stacks. *J. molecular modeling* **23**, 257 (2017).
49. Junior, M. L. P. & Junior, L. A. R. Polaron stability in oligoacene crystals. *J. molecular modeling* **23**, 89 (2017).
50. Mozafari, E. & Stafström, S. Polaron stability in molecular crystals. *Phys. Lett. A* **376**, 1807–1811 (2012).
51. Mozafari, E. & Stafström, S. Polaron dynamics in a two-dimensional holstein–peierls system. *The J. chemical physics* **138**, 184104 (2013).
52. Pereira, M. L., de Sousa, R. T., e Silva, G. M. & Ribeiro, L. A. Modeling polaron diffusion in oligoacene-like crystals. *The J. Phys. Chem. C* **123**, 4715–4720 (2019).
53. Huang, J.-D., Wen, S.-H. & Han, K.-L. First-principles investigation of the electronic and conducting properties of oligothienoacenes and their derivatives. *Chem. – An Asian J.* **7**, 1032–1040 (2012).
54. Yamada, K. *et al.* Single-crystal field-effect transistors of benzoannulated fused oligothiophenes and oligoselenophenes. *Appl. physics letters* **90**, 072102 (2007).
55. Malavé Osuna, R. *et al.* Oxidation of end-capped pentathienoacenes and characterization of their radical cations. *Chem. – A Eur. J.* **15**, 12346–12361 (2009).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. and W.F.G. gratefully acknowledge, respectively, the financial support from FAP-DF grants 0193.001.511/2017 and 00193.0000248/2019-32. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from CNPq grant 302236/2018-0. R.T.S.J. gratefully acknowledge, respectively, the financial support from CNPq grant 465741/2014-2, CAPES grants 23038.007604/2014-69 and 88887.144009/2017-00, and FAP-DF grants 0193.001366/2016 and 0193.001365/2016. The authors also would like to thank the support of CAPES (grants 23038.007604/2014-69 FORTE and 88887.144009/2017-00 PROBRAL), CNPq (grants 312180/2019-5 PQ-2, BRICS2017-591 LargEWiN, and 465741/2014-2 INCT in Cybersecurity) and FAP-DF (grants 0193.001366/2016 UIoT and 0193.001365/2016 SSDDC), as well as the cooperation project with the Institutional Security Office of the Presidency of the Republic (grant ABIN 002/2017).

Author contributions

L.A.R.J. and M.L.P.J. were responsible for developing the code. M.L.P.J., W.F.G. ran the calculations. M.L.P.J. and R.T.S.J. built the graphics. L.A.R.J., M.L.P.J., and R.T.S.J. interpreted the results and wrote the paper. All the authors were responsible for discussing the results.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to L.A.R.J.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2020

Stability Conditions of Armchair Graphene Nanoribbon Bipolarons

Ana Virgínia Passos Abreu
Luiz Antonio Ribeiro Júnior
Gesiel Gomes Silva
Marcelo Lopes Pereira Júnior
Bernhard Georg Enders
Antonio Luciano de Almeida Fonseca
Geraldo Magela e Silva

Journal of Molecular Modeling, **25**(8), 1 – 6 (2019)



Stability conditions of armchair graphene nanoribbon bipolarons

Ana Virgínia Passos Abreu¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior¹ · Gesiel Gomes Silva¹ · Marcelo Lopes Pereira Junior¹ · Bernhard Georg Enders² · Antonio Luciano Almeida Fonseca¹ · Geraldo Magela e Silva¹

Received: 1 February 2019 / Accepted: 26 June 2019 / Published online: 24 July 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Graphene nanoribbons are 2D hexagonal lattices with semiconducting band gaps. Below a critical electric field strength, the charge transport in these materials is governed by the quasiparticle mechanism. The quasiparticles involved in the process, known as polarons and bipolarons, are self-interacting states between the system charges and local lattice distortions. To deeply understand the charge transport mechanism in graphene nanoribbons, the study of the stability conditions for quasiparticles in these materials is crucial and may guide new investigations to improve the efficiency for a next generation of graphene-based optoelectronic devices. Here, we use a two-dimensional version of the Su–Schrieffer–Heeger model to investigate the stability of bipolarons in armchair graphene nanoribbons (AGNRs). Our findings show how bipolaron stability is dependent on the strength of the electron–phonon interactions. Moreover, the results show that bipolarons are dynamically stable in AGNRs for electric field strengths lower than 3.0 mV/Å. Remarkably, the system’s binding energy for a lattice containing a bipolaron is smaller than the formation energy of two isolated polarons, which suggests that bipolarons can be natural quasiparticle solutions in AGNRs.

Keywords Bipolarons · Tight-binding · Electron–phonon coupling · Graphene · Nanoribbons

Introduction

Graphene has attracted considerable interest in materials science and condensed matter physics since free-standing graphene was unexpectedly found [1, 2]. The discovery of its rich variety of electronic properties has to lead to a revolution in the development of new organic optoelectronic devices [3]. Armchair graphene nanoribbons [2, 4–7], in turn, are 2D lattices formed by laterally confined strips of graphene sheets that have a fundamental characteristic for these purposes, namely a finite bandgap [8–10]. In this sense, much effort has been made to reach a good cost-efficiency compromise in obtaining GNR-based devices.

In organic semiconductors, the charge carriers are composite structures formed by an excess of charge interacting with local lattice deformations [11]. Polarons are the most common charge carriers in these systems [12–19]. Recently, the stability and transport of polarons in AGNRs were theoretically investigated in the framework of Su–Schrieffer–Heeger model [20]. However, studies involving the presence of other carrier species in AGNRs need to be addressed.

Some experimental and theoretical studies have investigated the underlying properties associated with the coexistence of polarons and bipolarons in organic semiconducting materials. Silva and coworkers have numerically studied the stability of polarons and bipolarons in conjugated polymers and concluded that bipolarons are more stable than polarons [21]. In such systems, the total energy is smaller with a bipolaron than with two isolated polarons. Moreover, it was found that critical electrical field to dissociate a bipolaron is an order of magnitude higher than for a polaron. Wang showed that the creation of a bipolaron could be energetically favorable in these systems, in the process of doping or photoexcitation [22].

In another work, Onodera and Okuno obtained analytical solutions to a *cis*-polyacetylene chain [16]. They showed that the energy levels inside the band gap are closer in

This paper belongs to the Topical Collection VII Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VII SeedMol

✉ Geraldo Magela e Silva
magela@fis.unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil

² University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

Intrinsic Properties of Bipolarons in Armchair Graphene Nanoribbons

Gesiel Gomes Silva

Wiliam Ferreira da Cunha

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Luiz Fernando Roncaratti

Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Chemical Physics Letters, **769**, 138387 (2021)



Research paper



Intrinsic properties of bipolarons in armchair graphene nanoribbons

Gesiel G. Silva^a, Wiliam F. da Cunha^b, Marcelo L. Pereira Júnior^b, Luiz F. Roncaratti^b, Luiz A. Ribeiro Júnior^{b,c,*}

^a Federal Institute of Education, Science and Technology of Goiás, Luziânia, Goiás, Brazil

^b Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil

^c PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010 Brasília, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene nanoribbons
Charge transport
Bipolarons
Tight-binding hamiltonian

ABSTRACT

We performed an investigation concerning bipolaron dynamics in armchair graphene nanoribbons (AGNRs) under the influence of different electric fields and electron–phonon coupling regimes. By studying the response to the electric field, we determined the effective mass and terminal velocity of this quasiparticle in AGNRs. Remarkably, bipolarons in narrower AGNRs move as fast as the ones in conjugated polymers. Our findings pave the way to enhance the understanding of the behavior of charge carriers in graphene nanoribbons.

1. Introduction

Nanoelectronics is currently an exciting field full of possibilities [1,2]. The recent development of materials science and engineering allowed for the description of several interesting materials [3–5]. Such a description made it possible to conceive materials with different properties which, in turn, give rise to electronic devices with superior performances [6–8]. Graphene stands out as the most studied and applied between these materials [9–13]. Because graphene sheets lack the bandgap characteristic of semiconductors, the electronic industry is particularly interested in studying Armchair Graphene Nanoribbons (AGNRs), i.e., narrow strips of graphene whose lateral edges present a specific kind of symmetry [14].

As in other organic systems, it is known that a quasi-particle mediated transport takes place in AGNR [15–18]. This is due to the balance of energy presented between the electronic and the lattice degrees of freedom of the system. Thus, depending on the degree of coupling between electrons and lattice, the system presents different transport properties [19]. A conclusion that directly follows from these considerations is that, to obtain a correct description of the electronic devices based on these materials, it is also crucial to understand the properties of its charge carriers, particularly when under the action of an external electric field.

One of the most common types of charge carriers that take place in an extended organic system is the bipolaron [20,21]. Such structures usually arise when the density of polarons are high [22]. In this case, it is

usual that the two equally charged polarons might lower their energies by sharing the same distortion. Therefore, bipolarons consist of the coupling state between two equally charged polarons, thus presenting a spinless structure with $\pm 2e$ charge [22].

In this work, we investigate the properties of bipolarons in a narrow AGNR (4-AGNR, in which four carbon atoms define its width). We investigated the behavior of these charge carriers under different electric fields and electron–phonon coupling regimes. As an important result, we described how the effective mass and the terminal velocities of these quasiparticles are impacted by the inclusion of external excitation.

2. Methodology

We make use of a 2D version of the SSH-type Hamiltonian [16,23,24], which is analogous to a tight-binding with lattice relaxation in a first-order expansion. The electronic degrees of freedom of the system are described in a second quantization formalism and the lattice is treated classically [24]. Because the two realms are coupled, however, the problem ought to be solved self-consistently [23].

The electronic transfer integral expresses the hopping of electrons between sites and is dependent on the lattice structure as follows:

$$t_{ij} = t_0 - \alpha \eta_{ij}. \quad (1)$$

Fig. 1 presents the labeling of the sites. Here, η_{ij} is the variation in bond-lengths between two neighboring sites i and j . t_0 is the hopping

* Corresponding author at: Federal Institute of Education, Science and Technology of Goiás, Luziânia, Goiás, Brazil.
E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro).

Bipolaron Dynamics in Graphene Nanoribbons

Gesiel Gomes Silva

Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Antonio Luciano de Almeida Fonseca

Rafael Timóteo de Sousa Júnior

Geraldo Magela e Silva

Scientific Reports, **9**, 2909 – 2916 (2019)

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Bipolaron Dynamics in Graphene Nanoribbons

Gesiel Gomes Silva¹, Luiz Antonio Ribeiro Junior^{2,3,4}, Marcelo Lopes Pereira Junior⁵, Antonio Luciano de Almeida Fonseca^{3,4}, Rafael Timóteo de Sousa Júnior⁶ & Geraldo Magela e Silva⁵

Received: 6 October 2018

Accepted: 28 January 2019

Published online: 27 February 2019

Graphene nanoribbons (GNRs) are two-dimensional structures with a rich variety of electronic properties that derive from their semiconducting band gaps. In these materials, charge transport can occur via a hopping process mediated by carriers formed by self-interacting states between the excess charge and local lattice deformations. Here, we use a two-dimensional tight-binding approach to reveal the formation of bipolarons in GNRs. Our results show that the formed bipolarons are dynamically stable even for high electric field strengths when it comes to GNRs. Remarkably, the bipolaron dynamics can occur in acoustic and optical regimes concerning its saturation velocity. The phase transition between these two regimes takes place for a critical field strength in which the bipolaron moves roughly with the speed of sound in the material.

Graphene nanoribbons are two-dimensional honeycomb-like lattices formed by laterally confined semiconducting strips of graphene sheets¹. Since GNRs can present semiconducting energy gaps of atomically precise control², they represent a promising scaffold in exploring the charge transport properties in the next-generation organic optoelectronic materials. One of the critical aspects that can impact the performance of GNR-based devices is the formation and subsequent transport of charge carriers. Nevertheless, such mechanisms concerning GNRs remain not entirely understood. Also, the nature of the quasiparticles that are possible to rise in these materials was not wholly revealed.

Recently, some experimental^{3–7} and theoretical^{8–13} studies — including our previous researches^{14–18} — have addressed the charge transport mechanism, along with its underlying properties, in GNRs. Bischoff and coworkers have pointed out that, for the electrical transport experiments in GNRs, there are in the literature different interpretations of similar findings³. However, there is a consensus about the strong dependence of the coupling strength to neighboring states in forming localized charge carriers. Theoretical investigations, based on tight-binding models, show that zig-zag GNRs are always metallic with the presence of sharply localized edge states for charge carriers¹⁹. Contrarily, Modarresi *et al.* have proposed a semiconducting-like behavior for the charge transport mechanism in zig-zag GNRs through the possible polaron formation in the presence of Rashba spin-orbit coupling⁸. It is worthwhile to mention here that, in organic low-dimensional systems, polarons are self-localized electronic states yielded due to their strong electron-lattice interactions. Moreover, in some previous works of our research group, it was demonstrated that polarons are the immediate quasiparticle solutions in the armchair GNRs when electrons are removed from or added to the lattice^{14,20}. The works as mentioned earlier point to the importance of charge localization for the transport phenomena in GNRs. The interpretation of the polaron concept is strictly dependent on the system in which this kind of quasiparticle arises. Very recently, experimental results have revealed the generation of polarons in the interface of graphene/hexagonal boron nitride (h-BN) van der Waals heterostructures (vertical stacks composed of these layered materials)²¹. In that study the authors have observed zone-corner replicas of h-BN valence band maxima, with energy spacing coincident with the highest phonon energy of the heterostructure, an indication of Fröhlich polaron formation due to forward-scattering electron-phonon coupling²¹. In other words, in graphene/hexagonal heterostructures the charge of the polaron and related deformations are vertically distributed between the lattice structures that form

¹Goiás Federal Institute of Education, Science and Technology, Luziania, Goiás, 72.811-580, Brazil. ²Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, SE-581 83, Linköping, Sweden. ³International Center for Condensed Matter Physics, University of Brasília, P.O. Box 04513, 70910-900, Brasília, Brazil. ⁴University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010, Brasília, DF, Brazil. ⁵Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brasília, Brazil. ⁶Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, 70919-970, Brazil. Gesiel Gomes Silva and Luiz Antonio Ribeiro Junior contributed equally. Correspondence and requests for materials should be addressed to L.A.R. (email: ribeirojr@unb.br)

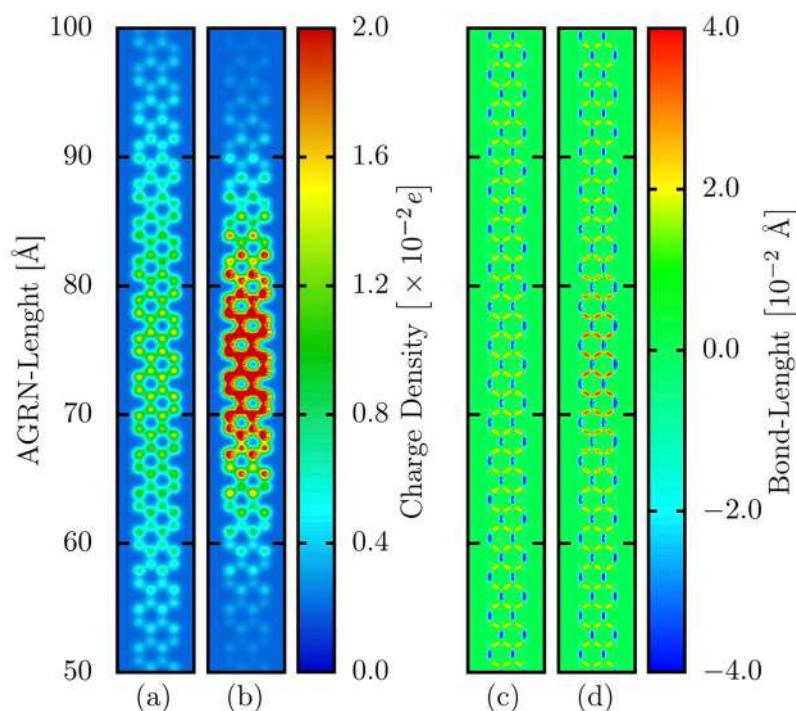


Figure 1. (a,b) Charge density and (c,d) bond-length profiles for a lattice containing (a,c) a polaron and (b,d) a bipolaron. These panels zoom-in the region where the charge is localized for an ANGR-4 with 300 Å of length.

the interface in such a way that its lattice deformations that are associated with the presence of charge consider both intra and interchain distortions. Importantly, different structural arrangements for this kind of quasiparticle may lead to distinct charge transport mechanisms^{22,23}.

In conducting polymers, for instance, the conventional self-localized charge carriers are polarons that have spin 1/2 and charge $\pm e$ ²⁴. However, it is well accepted that bipolarons can be formed in these materials from a large concentration of polarons²⁴. In this picture, two acoustic polarons with the same charge and antiparallel spins can recombine to form an acoustic bipolaron. Consequently, bipolarons are spinless structures with charge $\pm 2e$. Since some optoelectronic processes can conduct to the formation of bipolarons in other classes of organic materials, it is plausible to expect their creation in GNRs and this work is aimed to investigate such a process.

Herein, the possible bipolaron formation in armchair GNRs is theoretically investigated using a two-dimensional tight-binding approach that includes lattice relaxation effects and Hubbard electron-electron interaction terms. In the present work we numerically study the ground state and dynamical properties for this species of charge carrier concerning different GNR families and electric field strengths. The yielded results for the bipolaron properties in GNRs are qualitatively similar to those obtained in the cases for conducting polymers. This fact suggests that bipolarons may assist the charge transport mechanism in GNRs.

Results

We begin the discussions by presenting the initial state properties of a bipolaron in an armchair GNR with four atoms width (AGNR-4). For the sake of comparison, Fig. 1(a,c) depict the charge localization and the bond-length patterns for a system including a polaron whereas Fig. 1(b,d) refer to these patterns for a bipolaron endowed lattice. These panels zoom-in the region where the charge is localized for an AGNR-4 with 300 Å of length. In Fig. 1(a,b), one can note that the AGNR containing a bipolaron presents a higher degree of charge localization (signatures in red). This quasiparticle has a similar extension to the polaron, approximately 30 Å. Remarkably, the bipolaron is spontaneously generated once the extra charges have a suitable spin configuration. It suggests that bipolarons are natural quasiparticle solutions in GNRs. To obtain the charge density profile as shown in Fig. 1(b), one electron with spin up and one with spin down were removed. This behavior for the charge localization directly impacts the lattice bond-length pattern. Figure 1(d) shows that the deformations for the bond elongations and compressions, in the region where the excess of charge is localized, are more pronounced in the bipolaron case (red and dark blue regions). These lattice deformations also appear in the polaron case, but in a weaker fashion, as illustrated in Fig. 1(c). Excepting the region containing the charge, the lattice deformations for both cases are similar. Such an interdependent behavior between excess of charge and lattice deformations is clear evidence of forming an ordinary quasiparticle in organic materials²⁴. It is worthwhile to mention that the refs^{14,20} discuss in detail the polaron properties in AGNRs.

It was already established that different GNR families present distinct optoelectronic properties^{19,25}. An AGNR- N is metallic if $N = 3p + 2$ (where p is a positive integer) otherwise it is a semiconducting material¹⁹. Since the AGNR width can play the role of altering the quasiparticle properties, it is important to highlight its

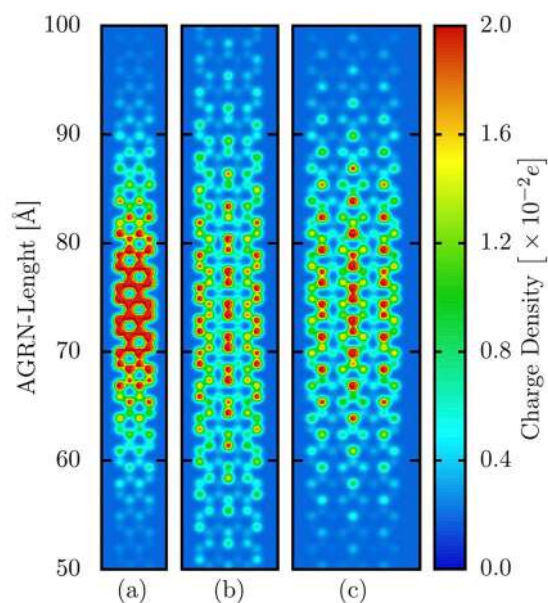


Figure 2. Bipolaron localization in the (a) AGNR-4, (b) AGNR-7, and (c) AGNR-9 lattices.

effect on the charge localization. Figure 2(a–c) illustrates the bipolaron localization in the AGNR-4, AGNR-7, and AGNR-9 lattices, respectively. These lattices belong to the same family, namely, $3p + 1$ and $3p$. For the sake of clarity, we show one more time the charge localization for the AGNR-4 lattice. In Fig. 2 one can realize, by observing the color scheme, that the narrower the AGNR width the greater is the charge localization. Moreover, the charge tends to concentrate in the middle of the nanoribbon for narrower AGNRs. For the wider AGNRs, the charge lies, mostly, in three separated regions: a central vertical line and in two vertical armchair lines in the edges. This specific pattern for the quasiparticle localization states that the charge concentrates, alternately, over the carbon-carbon bonds with low and high charge densities. In this way, even in wider AGNRs, the bipolaron formation takes place. Importantly, wider AGNRs tend to lower the impact of the lattice relaxation effects in forming the charge carriers. Therefore, this kind of nanoribbon tends to present small local concentrations and more uniform charge distribution for the excess charge. In an upper critical limit for the AGNR width, the electron-lattice interactions do not lead to charge localization, i.e., no quasiparticle is formed. In this physical picture, the system presents a metallic behavior concerning the charge transport mechanism. Conversely, in the lower critical regime, the lattice relaxation effects become dominant in such a way that the charge transport mechanism approaches to the one for the conducting polymers, such as polyparaphenylene²⁶. It is worth to mention here that the bipolaron localization in AGNRs belonging to the family $3p$ are similar to the polaron localization in these lattices, as described in ref.²⁰.

We now discuss the bipolaron dynamics in the presence of an external electric field. To do so, Fig. 3(a,b) display the time evolution for the bipolaron's mean charge density and bond-length, respectively, in an AGNR-4 with 300 Å of length with periodic boundary conditions, considering an electric field strength of 1.0 mV/Å applied in the direction of the armchair length. Figure 3 stands out the transport mechanism that defines the quasiparticle dynamics in organic semiconducting materials. It is evident in this figure that local charge density and lattice deformations associated with the presence of a bipolaron evolve together in time. Each strip in this figure represents a different time step. The first strip presents the initial state configuration for the charge localization (Fig. 3(a)) and the bond-lengths (Fig. 3(b)). As the time runs, we note that both charge density and bond-length present a collective motion toward the direction of the applied field. Initially, there is a delay in the bipolaron response to the applied electric field. Such a waiting time for its motion derives from the way of turning on the electric field. Its strength is smoothly turned on, up to full value, to avoid the bipolaron destabilization, according to the procedure presented in ref.²⁷. After a transient time, the bipolaron reaches a steady-state moving linearly through the lattice. Such a motion is evidenced by the changes in the vertical position of the charge density localization from the left to the right in the figure. The electric field plays the role of assisting the charge localization of a stable quasiparticle that presents a collective behavior during the charge transport. In the case depicted in Fig. 3, the bipolaron reaches its saturation velocity at about 100 fs. Indeed, the bipolaron dynamics in AGNRs occurs similarly to the polaron and bipolaron dynamics in conducting polymers, for instance²⁸. This fact is another evidence that the formation of bipolarons can take place in GNRs.

Polarons and bipolarons can also be distinguished in GNRs by analyzing the system's electronic structure, as displayed in Fig. 4. In this perspective, Fig. 4(a,b) show the polaron and bipolaron energy levels, respectively, for a GNR-4 lattices. We can note that there are two levels — blue levels for the polaron and red levels for the bipolaron — within the bandgap. In these profiles for the energy levels, a bipolaron is denoted by a pair of states deeper inside the bandgap when compared to those of a polaron. The highlighted HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) levels in Fig. 4 define a quasiparticle

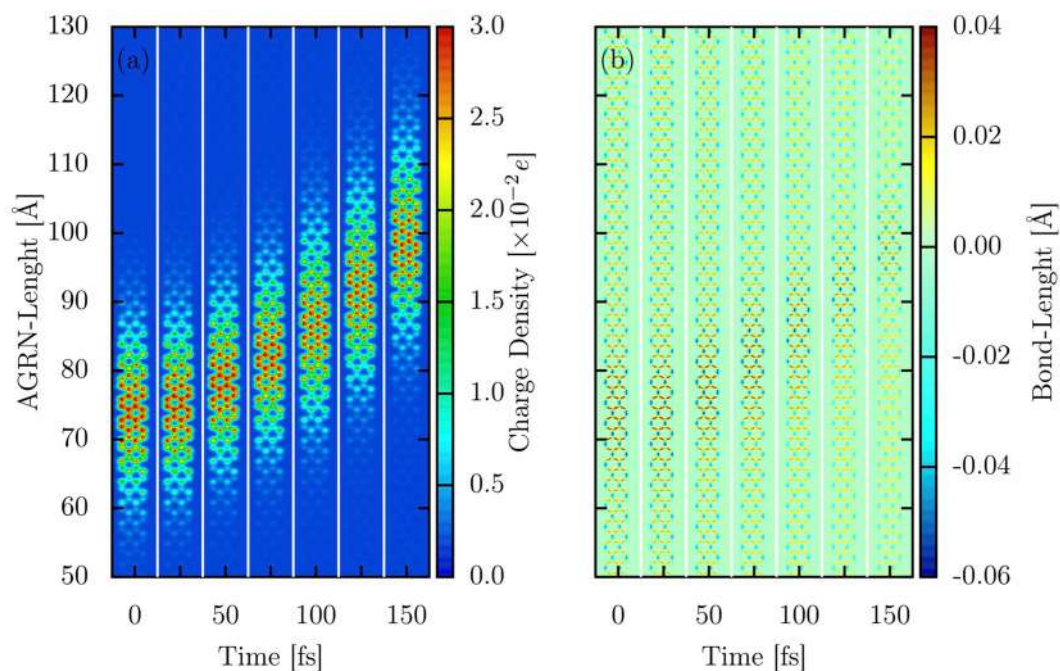


Figure 3. Time evolution for the bipolaron's mean charge density and bond-length in an AGNR-4 for an electric field strength of 1.0 mV/\AA .

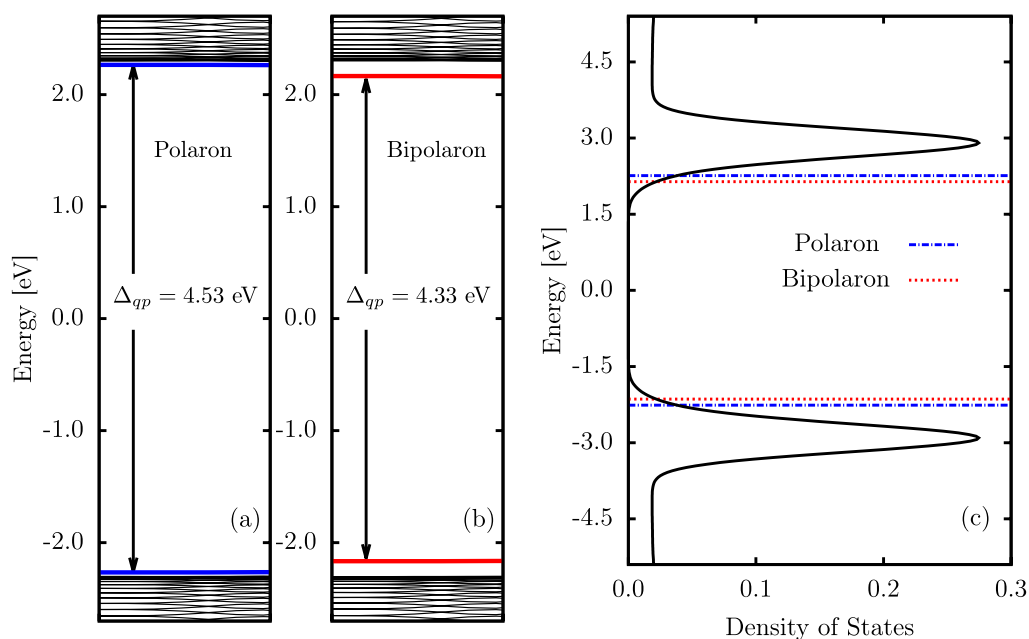


Figure 4. (a) Polaron energy levels, (b) bipolaron energy levels, and (c) the system's density of states.

energy gap (Δ_{qp}) that is 4.43 eV for the polaron and 4.33 eV for the bipolaron. In organic materials, smaller Δ_{qp} usually refers to more stable quasiparticles. Figure 4(c) presents the density of states (DOS) for the neutral lattice, that is both quantitatively and qualitatively similar to the DOS for systems containing one of these charge carriers. The dashed lines are referring to the Δ_{qp} for the polaron (blue lines) and bipolaron (red lines). In this particular framework for a charged GNR lattice, the presence of just one quasiparticle does not cause a substantial change in the bandgap value when compared to neutral systems.

To quantitatively characterize the bipolaron stability, we calculate the system's binding energy (BE), i. e., the excess of energy required to couple the charge and lattice. Here, we define BE as $BE = \varepsilon_{BP} - 2 \times \varepsilon_p$, where ε_{BP} and ε_p are the bipolaron and polaron formation energies, respectively. The formation energy of a quasiparticle represents the difference between the energies for systems in the neutral ground state and a relaxed configuration due

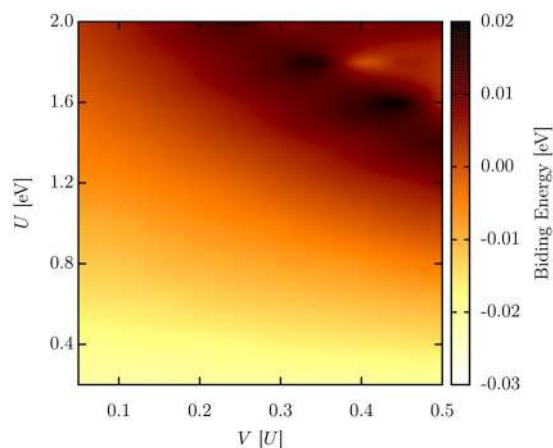


Figure 5. System's binding energy (BE) as a function of the interplay between U and V (V has units of U).

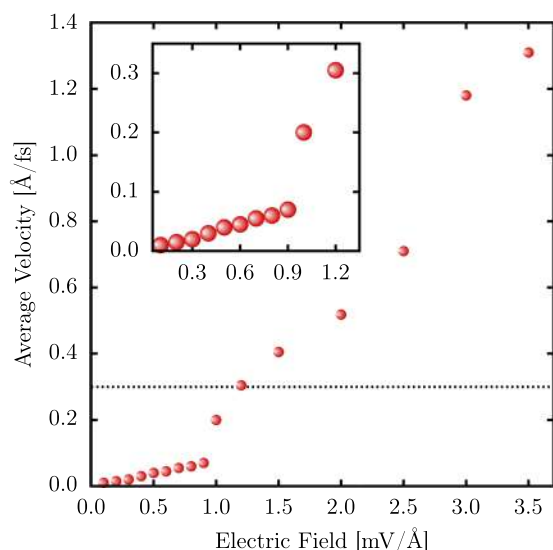


Figure 6. Interplay between the average bipolaron velocity and the strength of the applied electric field for an AGNR-4.

to the presence of an extra electron or hole. We analyze BE by considering the interplay between the intra (U) and inter-site (V) electron–electron interactions. According to the equation above, $BE < 0$ denotes a particular parameter space in which the energy required to obtain a stable quasiparticle is smaller in the formation of a bipolaron than two polarons. Therefore, for this case, bipolarons are the natural solution. Conversely, for $BE > 0$ the most convenient energetic solution for the system is in form of two isolated polarons. Based on this scenario for the BE interpretation, Fig. 5 illustrates the calculated BE as a function of the interplay between U and V . In this figure, U ranges from 0.2 to 2.0 eV, with step size of 0.2 eV, whereas V spans from 0.05 to $0.5 \times U$ with increment of $0.05 \times U$ (V has units of U). Figure 5 clearly shows that for $U < 1.0$ eV, for any strength of V , the BE is smaller than 0. It means that the self-consistent calculations for the energy minimization procedure always yields stable bipolarons as the solution. In these cases, the electronic repulsion is not strong enough to overcome the energy barrier imposed by the local lattice deformation to the extra holes that remain locally trapped and coupled to each other by forming a bipolaron. On the other hand, for $U > 1.6$ eV, considering all strengths of V , the BE always present positive values. For this parameter space, the electronic energy associated to the charge repulsion overcomes the lattice energy related to the local deformations in a such a way that the extra holes are actively repealed until a suitable distance in which their interaction can be neglected. In this physical picture, the separation between the additional charges yields two local lattice deformations coupled to the electronic state forming isolated (noninteracting) polarons. For U values between 1.0–1.6 eV, bipolarons can be created for small strengths of V , as can be inferred from Fig. 5.

Finally, we turn to the role played by the electric field strength on the bipolaron transport mechanism. Figure 6 shows the behavior of the bipolaron average velocity as a function of the field strength. We systematically change the field strength within the intervals 0–1.0 and 1.0–3.5 mV/Å with an increment of 0.1 and 0.5 mV/Å,

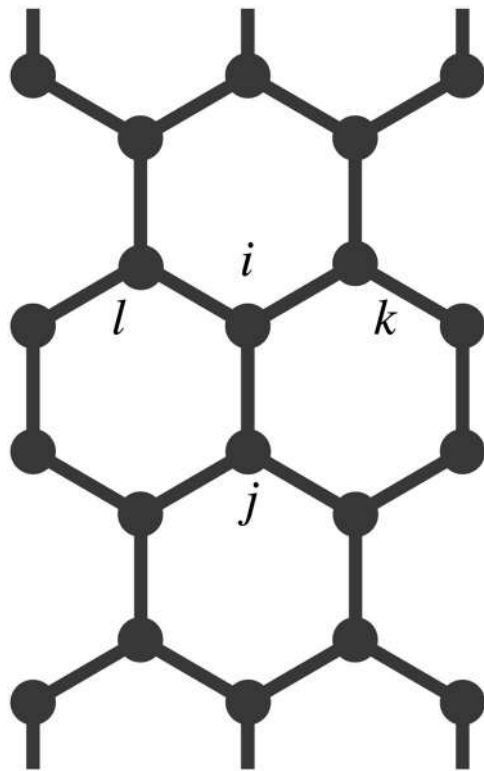


Figure 7. Schematic representation of an armchair GNR. The site labeled as i has three neighbors: j , k , and l .

respectively. In this figure, the horizontal dotted line denotes the speed of sound in the material, approximately $0.3 \text{ \AA}/\text{fs}^{14}$. One can conclude that there are two distinct regimes for the bipolaron motion: the subsonic (acoustic) and the supersonic (optical) regimes. The phase transition between them occurs at 1.0 mV/\AA . Strikingly, the bipolaron velocity, in this case, is equivalent to the speed of sound in AGNRs. At both transport regimes, the bipolaron velocity increases linearly by increasing the field strength. The abrupt changing in the slope of the two distinct lines refers to the bipolaron's effective mass. Since the electric field plays the role of localizing the charge, there is a critical field strength, in this case, 1.0 mV/\AA , for which the charge density for the bipolaron reaches its localization maximum. Such a kind of localization reduces the bipolaron effective mass by reducing the number of lattice distortions coupled to the charge that should be transported during its motion.

Methods

Our two-dimensional tight-binding model is a modified version of the of the Su-Schrieffer-Heeger Hamiltonian^{29,30} that has the overall form $H = H_{tb} + H_{ee}$, where

$$H_{tb} = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_{i,j} C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + h.c.) + \frac{1}{2} \left(\sum_{\langle i,j \rangle} K y_{i,j}^2 + \sum_i \frac{P_i^2}{M} \right) \quad (1)$$

and

$$H_{ee} = U \sum_i \left(C_{i,\uparrow}^\dagger C_{i,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(C_{i,\downarrow}^\dagger C_{i,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) + V \sum_{\langle i,j \rangle} (n_i - 1)(n_j - 1). \quad (2)$$

In Equation 1, the indexes i and j denote two arbitrary neighboring sites in the lattice (Fig. 7). The bond length for two such sites is $y_{i,j}$, $t_{i,j}$ stands for the hopping integral of a π -electron between nearest-neighboring sites, which assumes the following form

$$t_{i,j} = e^{-i\gamma \mathbf{A}(t)} (t_0 - \alpha y_{i,j}). \quad (3)$$

In the equation above, the first part describe the electronic contribution. The exponential term denotes a Peierls substitution on the phase factor to include a time-dependent vector potential²⁷. Through the potential vector, we can consider a time-dependent electric field by using $\mathbf{E}(t) = (-1/c)\dot{\mathbf{A}}(t)$. $\gamma \equiv ea/\hbar c$, where a is the lattice parameter, e is the absolute value of the electronic charge, and c is the speed of light. t_0 is the hopping integral for a neutral lattice in which the carbon atoms are equally spaced and α is the electron-lattice coupling constant that couples the two distinct degrees of freedom, i.e., the electronic and lattice contributions. $C_{i,s}^\dagger$ ($C_{j,s}$) creates (annihilates) a π -electron with spin s in the i -th (j -th) site. The second part in Equation 1 and the expectation

value of the first part govern the lattice description. Such degree of freedom is addressed in the context of a harmonic approximation to account for, effectively, the potential related to the σ bonds. In this way, K is the force constant. P_i is the conjugated momentum of a carbon atom, and M is its mass. We include electron–electron interactions within an extended Hubbard formalism, as written in Equation 2. In that expression $n_i = C_{i,\uparrow}^\dagger C_{i,\uparrow} + C_{i,\downarrow}^\dagger C_{i,\downarrow}$. U corresponds to the on-site electron–electron coulombic interaction, and V is the neighboring sites electron–electron interactions.

It is worthwhile to stress here that the initial system configuration contains a bipolaron in its stationary state arrangement. To achieve such a initial picture, we use the self-consistent procedure described in ref.²⁷ that was employed to obtain stable polarons in armchair GNRs. However, here, our numerical protocol consists in removing from the lattice two electrons with antiparallel spins to create a positive bipolaron. The time evolution of the system — that considers the coupled electronic and lattice degrees of freedom — is governed by an Ehrenfest Molecular Dynamics approach, according to ref.²⁷. Importantly, the employed parameters for the model Hamiltonian are: $t_0 = 2.7$ eV, M is the carbon core's mass, $K = 21$ eV/Å², $\alpha = 4.1$ eV/Å, and $a = 1.44$ Å. This set of parameters was successfully used in other theoretical works based on SSH-like models^{14,15,17,20,27,31}.

Conclusions

In summary, the formation and dynamics of bipolarons in armchair graphene nanoribbons were numerically studied in the framework of a two-dimensional tight-binding approach that includes electron–lattice interactions. Our findings have shown that bipolarons are possible quasiparticle solutions when it comes to AGNRs. The charge carrier dynamics under an external electric field revealed that these quasiparticles are stable structures and can move within two distinct regimes concerning their saturation velocity. In the first regime, a bipolaron moves through the material with an average velocity that is lower than the speed of sound, i. e., an acoustic (subsonic) transport mechanism. In the second one, the bipolaron average velocities are higher than this critical value, which shows an optical (supersonic) regime for the carrier dynamics. Interestingly, for 1.2 mV/Å, the bipolarons moves roughly with the speed of sound in the material. The phase transition between these two transport regimes occurs at 1.0 mV/Å and two linear trends, with different slopes, represent the interplay between the field strength and the bipolaron saturation velocity.

References

- Rizzo, D. J. *et al.* Topological band engineering of graphene nanoribbons. *Nature* **560**, 204–208, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0376-8> (2018).
- Cai, J. *et al.* Graphene nanoribbon heterojunctions. *Nature Nano.* **9**, 896–900, <https://doi.org/10.1038/NNANO.2014.184> (2014).
- Bischoff, D. *et al.* Localized charge carriers in graphene nanodevices. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 031301, <https://doi.org/10.1063/1.4926448> (2015).
- Jacobberger, R. M. & Arnold, M. S. High-performance charge transport in semiconducting armchair graphene nanoribbons grown directly on germanium. *ACS Nano* **11**, 8924–8929, <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03220> (2017).
- Baringhaus, J. *et al.* Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature* **506**, 349–354, <https://doi.org/10.1038/nature12952> (2014).
- Areshkin, D. A., Gunlycke, D. & White, C. T. Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects. *Nano Lett.* **7**, 204–210, <https://doi.org/10.1021/nl062132h> (2007).
- Han, M. Y., Brant, J. C. & Kim, P. Electron transport in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056801, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.056801> (2010).
- Modarresi, M., Mogulkoc, A., Roknabadi, M. & Shahtahmasebi, N. Possible polaron formation of zigzag graphene nano-ribbon in the presence of rashba spin–orbit coupling. *Physica E* **66**, 303–308, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.006> (2015).
- Sancho-Garcia, J. C. & Perez-Jimenez, A. J. Charge-transport properties of prototype molecular materials for organic electronics based on graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2741–2746, <https://doi.org/10.1039/B821748C> (2009).
- Biel, B., Blase, X., Triozon, F. M. C. & Roche, S. Anomalous doping effects on charge transport in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096803, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.096803> (2009).
- Fischetti, M. V. *et al.* Pseudopotential-based studies of electron transport in graphene and graphene nanoribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 473202 (2013).
- Rigo, V. A., Martins, T. B., da Silva, A. J. R., Fazzio, A. & Miwa, R. H. Electronic, structural, and transport properties of ni-doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **79**, 075435, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.075435> (2009).
- Ihnatsenka, S., Zozoulenko, I. V. & Kirczenow, G. Band-gap engineering and ballistic transport in edge-corrugated graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **80**, 155415, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155415> (2009).
- Ribeiro, L. A., da Cunha, W. F., Fonseca, A. L. A., e Silva, G. M. & Stafström, S. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 510–514, <https://doi.org/10.1021/jz502460g> (2015).
- da Cunha, W. F., Ribeiro, L. A., de Almeida Fonseca, A. L., Gargano, R. & e Silva, G. M. Impurity effects on polaron dynamics in graphene nanoribbons. *Carbon* **91**, 171–177, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.065> (2015).
- Abreu, A. V. P. *et al.* Impact of the electron–phonon interactions on the polaron dynamics in graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 4901–4906, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b12482> (2016).
- Ribeiro, L. A. *et al.* Spin-orbit effects on the dynamical properties of polarons in graphene nanoribbons. *Scientific Reports* **8**, 1914, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19893-y> (2018).
- Silva, G. G. *et al.* Influence of quasi-particle density over polaron mobility in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16712–16718, <https://doi.org/10.1039/C8CP02373E> (2018).
- Son, Y.-W., Cohen, M. L. & Louie, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216803> (2006).
- de Oliveira Neto, P. H., Teixeira, J. F., da Cunha, W. F., Gargano, R. & e Silva, G. M. Electron–lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 3039–3042, <https://doi.org/10.1021/jz301247u> (2012).
- Chen, C. *et al.* Emergence of interfacial polarons from electron–phonon coupling in graphene/h-bn van der waals heterostructures. *Nano Letters* **18**, 1082–1087, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04604> (2018).
- Stafström, S. Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2484–2499, <https://doi.org/10.1039/B909058B> (2010).
- Oberhofer, H., Reuter, K. & Blumberger, J. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. *Chemical Reviews* **117**, 10319–10357, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00086> (2017).
- Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **40**, 2591–2611, [10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO;2-0) (2001).

25. Yang, L., Park, C.-H., Son, Y.-W., Cohen, M. L. & Louie, S. G. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 186801, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.186801> (2007).
26. Opik, A., Golovtsov, I., Lobanov, A. & Kerm, K. The conductivity mechanism of polyparaphenylene, doped with halogens and alkali metals. *Synthetic Metals* **57**, 4924–4929, [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90840-S](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90840-S) (1993).
27. Ferreira da Cunha, W., de Oliveira Neto, P. H., Terai, A. & Magela e Silva, G. Dynamics of charge carriers on hexagonal nanoribbons with vacancy defects. *Phys. Rev. B* **94**, 014301, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.014301> (2016).
28. Ribeiro, L. A., da Cunha, W. F., de Oliveria Neto, P. H., Gargano, R. & e Silva, G. M. Effects of temperature and electric field induced phase transitions on the dynamics of polarons and bipolarons. *New J. Chem.* **37**, 2829–2836, <https://doi.org/10.1039/C3NJ00602F> (2013).
29. Su, W. P., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. J. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698–1701, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.1698> (1979).
30. Su, W. P., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. J. Solitons excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B* **22**, 2099–2111, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2099> (1980).
31. da Cunha, W. F., Acioli, P. H., de Oliveira Neto, P. H., Gargano, R. & e Silva, G. M. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 4893–4900, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b12491> (2016).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAP-DF and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. This research work has the support of the Brazilian Ministry of Planning, Development and Management (Grants 005/2016 DIPLA – Planning and Management Directorate, and 11/2016 SEST – State-owned Federal Companies Secretariat) and the DPGU – Brazilian Union Public Defender (Grant 066/2016). L.A.R.J., A.L.A.F., and G.M.S. gratefully acknowledge the financial support from FAP-DF grants 0193.001.511/2017, 0193.001343/2016, and 0193.001766/2017, respectively.

Author Contributions

G.M.S. and A.L.A.F. were responsible for implementing the bipolaron formation strategies in the code. G.G.S. and R.T.S. ran the calculations. M.L.P. built the graphics. L.A.R. interpreted the results and wrote the paper. All the authors were responsible for developing the code as well as discussing the results.

Additional Information

Competing Interests: The authors declare no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

Charge Transport Mechanism in Chevron-Graphene Nanoribbons

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Wiliam Ferreira da Cunha
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

The Journal of Physical Chemistry C, **124**(41), 22392 –
22398 (2020)

OCTOBER 15, 2020

VOLUME 124

NUMBER 41

pubs.acs.org/JPCC

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY

C



Charge Transport Mechanism in Chevron-Graphene Nanoribbons

Marcelo Lopes Pereira Júnior, Wiliam Ferreira da Cunha, Rafael Timóteo de Sousa Junior, William Ferreira Giozza, Geraldo Magela e Silva, and Luiz Antônio Ribeiro Junior*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 22392–22398

Read Online

ACCESS |



Metrics & More

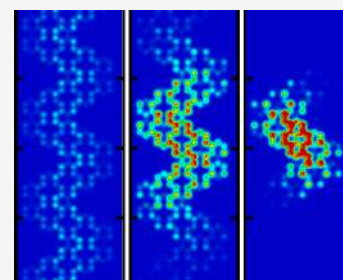


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: From the moment atomic precision control of the growth process of graphene was achieved, more elaborated carbon allotropes were proposed opening new channels for flat optoelectronics at the nanoscale. A special type of this material presenting a V-shape (or “kinked” pattern) was recently synthesized and named chevron-graphene nanoribbons (C-GNRs). To realize the reach of C-GNRs in developing new applications, the formation and transport of charge carriers in their lattices should be primarily understood. Here, we investigate the static and dynamical properties of quasiparticles in C-GNRs. We study the effects of electron–phonon coupling and doping on the system. We also determine the kind of charge carriers present in C-GNR. Two distinct physical pictures for the charge transport were obtained: a delocalized regime of conduction and a regime mediated by charge carriers. These transport regimes are highly dependent on the doping concentration. Importantly, similarities in charge carrier terminal velocities were observed among C-GNRs and standard armchair graphene nanoribbons, which originate from their comparable charge localization profiles that yield quasiparticles with equivalent effective masses.



Atomic charge density for different coupling values between electrons and lattice phonons.

INTRODUCTION

Molecular electronics is currently a field attracting the attention of the scientific community for the potential it presents of giving rise to low-cost energy-efficient devices. Organic systems, in particular, are the most promising source of materials to spawn a molecular electronic revolution. This feature is due to the cost-efficient nature of the material as well as the similarities between carbon and silicon on which the current electronic industry is based.

Among the several possible organic systems in the electronic industry, the synthesis of graphene quickly defined it as the most promising one.^{1,2} Being a true two-dimensional (2D) system, it provides a large surface-to-volume ratio for several applications. Also, the possibility of roll-to-roll processing³ resulted in the proposal of a large range of ideas.⁴ As a major drawback, though, the pristine two-dimensional graphene sheet lacks the band gap typical of the conventional semiconductors.^{5,6} Several different procedures have been employed to circumvent this difficulty. The main one is to resort to graphene-based systems with different topological structures. Different allotropes have been extensively studied, among which are carbon nanotubes⁷ and nanoribbons.⁸ The change in physical structure results in changes in the band structure of the materials, which manifests as rising of interesting, frequently tunable, electronic and transport properties.

The control of the precision of width, edge structure, stacking, and growth process leads to more elaborated classes of graphene-based systems, opening a whole new range of possibilities. Carbon nanoscrolls,⁹ popgraphene,¹⁰ phagra-

phene,¹¹ pentagraphene,¹² and chevron-graphene^{13–18} nanoribbons (C-GNRs) are among the new candidates. In recent years, this latter species has been the subject of major interest. It consists of a special type of graphene nanoribbon that presents a V-shape, or “kinked” pattern. It can be reasoned to be formed from the periodic juxtaposition of two angularly shifted armchair graphene nanoribbons, displaced as shown in Figure 1.

Recent experimental evidence suggests C-GNRs as promising materials for applications in organic electronics and photovoltaics.¹⁹ Several other works have dealt with the synthesis of C-GNR.^{19–26} Some studies have shown that C-GNRs share interesting properties that arise in different carbon allotropes while presenting other unique features.^{27,28} Finally, possible applications of C-GNRs in heterojunctions have also already been reported.²⁹ However, so far, the literature lacks the theoretical description of its electronic and transport properties. This fact results in controversies in elementary, yet fundamental, characteristics of the system. Therefore, an extensive study describing how electronic transport takes place in C-GNRs is paramount to the further development of molecular electronics. Of particular importance is to highlight

Received: July 20, 2020

Revised: September 22, 2020

Published: September 24, 2020



Supplementary Information

Charge Transport Mechanism in Chevron–Graphene Nanoribbons

Marcelo Lopes Pereira Júnior,[†] Wiliam Ferreira da Cunha,[†]
Rafael Timóteo de Sousa Junior,[‡] William Ferreira Giozza,[‡]
Geraldo Magela e Silva[†], and Luiz Antônio Ribeiro Junior^{*,†}

[†] *Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil.*
[‡] *Department of Electrical Engineering, University of Brasília 70919-970, Brazil.*

E-mail: ribeirojr@unb.br

S1 Bandgap Calculations

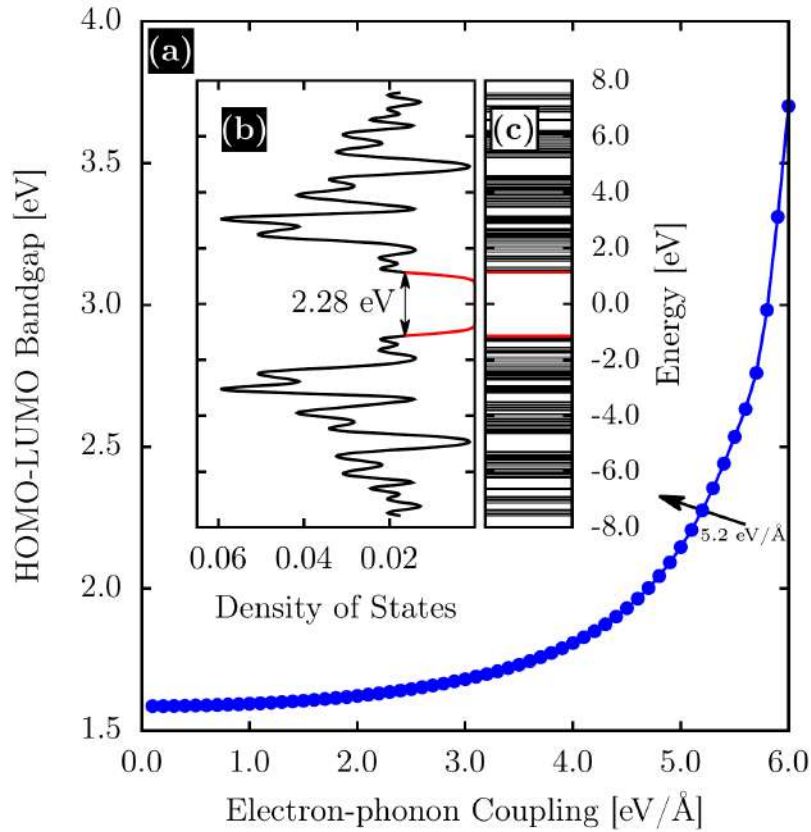


Figure S1: Bandgap structure for Chevron–Graphene Nanoribbon (C–GNR): (a) HOMO-LUMO dependency on α , (b) density of states, and (c) band structure of the system for $\alpha = 5.2 \text{ eV/\AA}$. The blue curve in panel (a) represents the tuning procedure that we employed here having the experimental energy gap for C–GNR as a parameter.

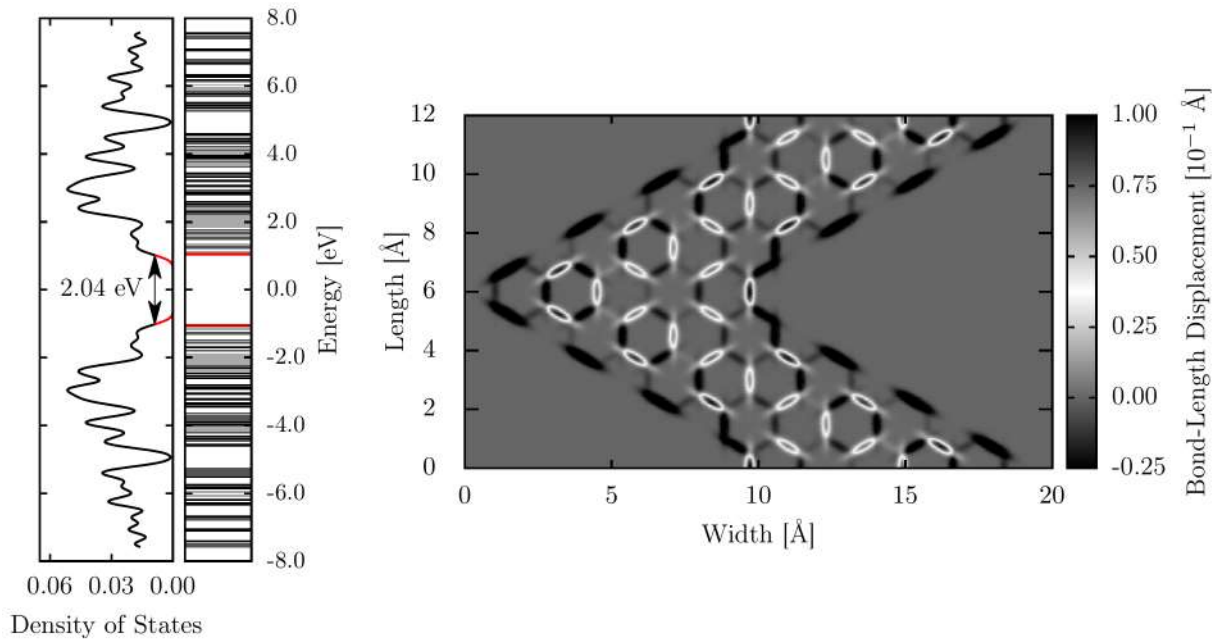


Figure S2: Laterally Extended Chevron-Graphene Nanoribbon (E-GNR): (left panel) density of states and band structure, and (right panel) inter-atomic distance displacement of the system for $\alpha = 5.2 \text{ eV/\AA}$. This α value reproduces the experimental bandgap that we choose as a reference value for E-GNR.

S2 Polarons and Bipolarons in Laterally Extended Chevron–Graphene Nanoribbon

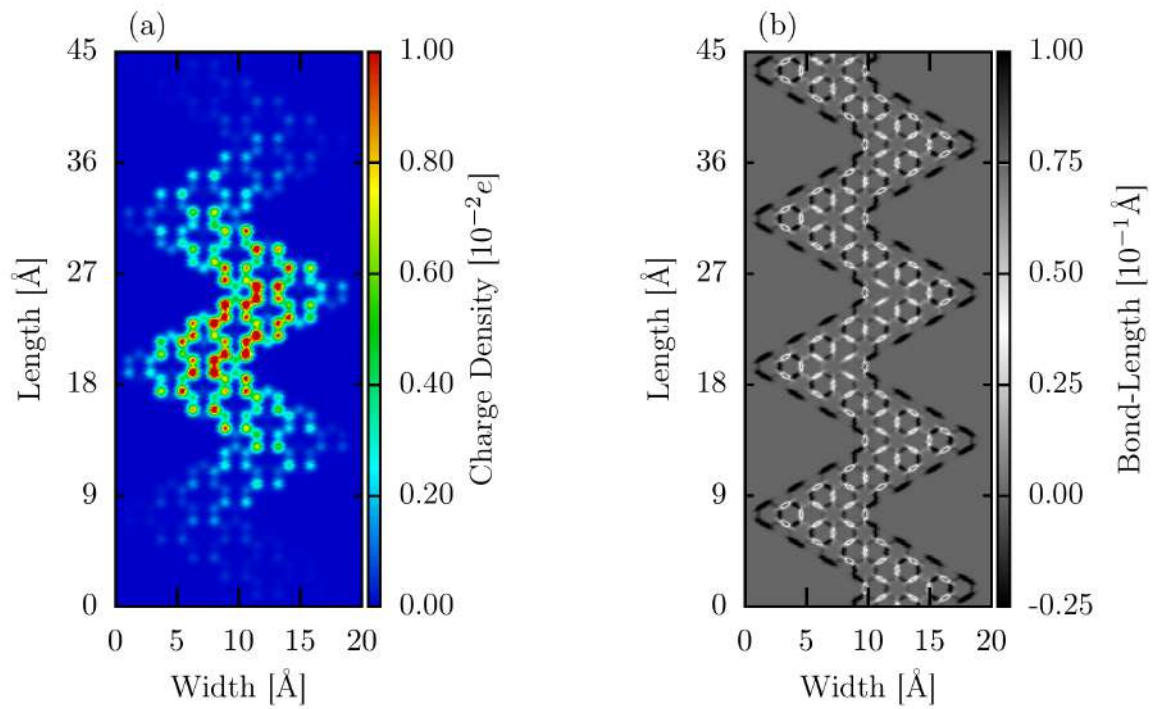


Figure S3: Ground state solution for a polaron in E-GNR: (a) atomic charge density, and (b) bond displacements.

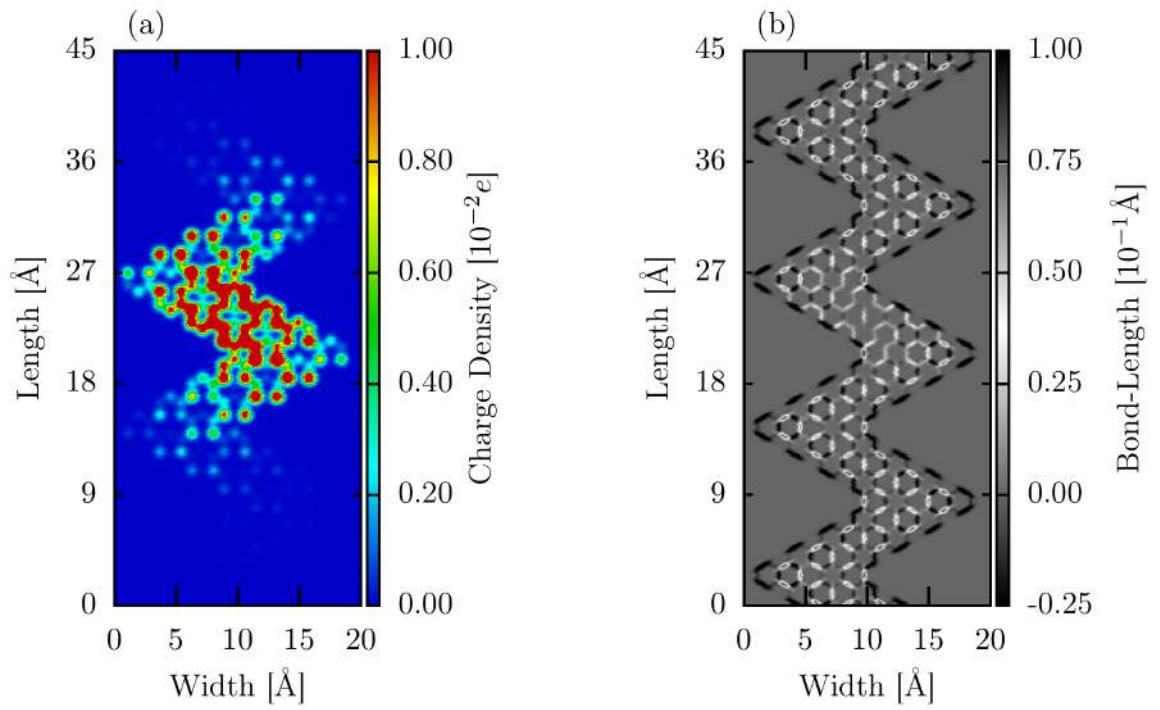


Figure S4: Ground state solution for a bipolaron in E-GNR: (a) atomic charge density, and (b) bond displacements.

S3 Charge transport in Laterally Extended Chevron–Graphene Nanoribbon

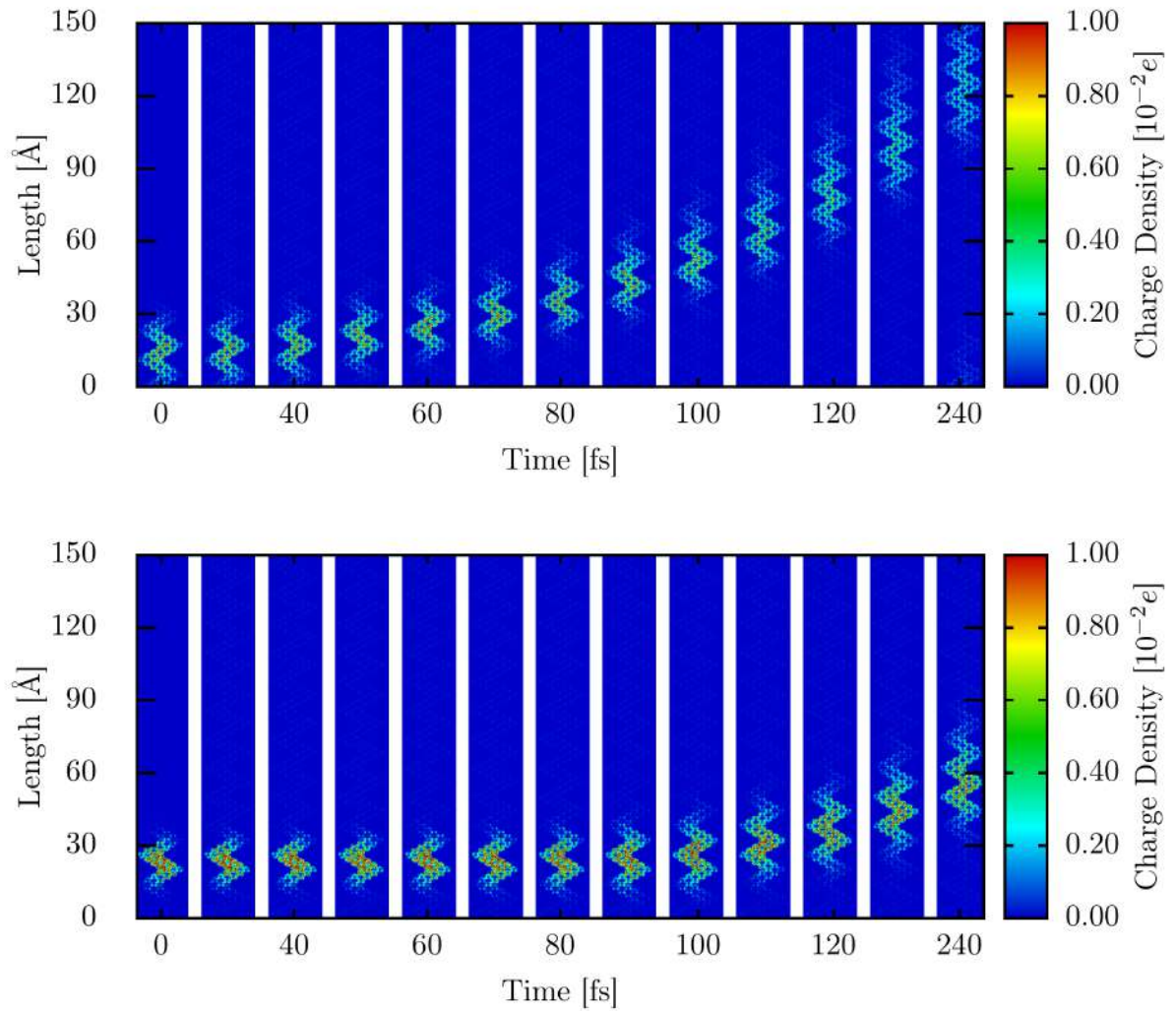


Figure S5: Time evolution of atomic charge density for a polaron (top panel) and a bipolaron (bottom panel) in Laterally Extended Chevron-Graphene Nanoribbon for an electric field strength of 1.0 mV/Å.

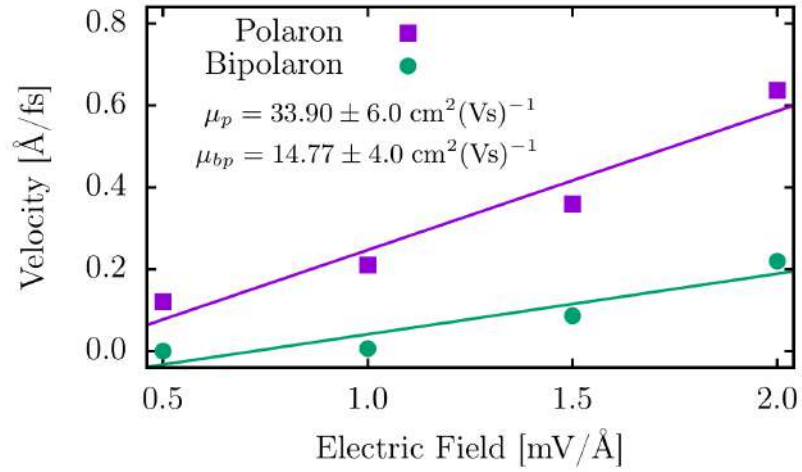


Figure S6: Charge carrier velocities as a function of the applied electric field for the Laterally Extended Chevron-Graphene Nanoribbon. The polaron (μ_p) and bipolaron (μ_{bp}) mobilities are presented in the figure labels.

A.11 ARTIGO XI

Bosonic Charge Carriers in Necklace-like Graphene Nanoribbons

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

The Journal of Physical Chemistry Letters, **11**(14), 5538 –
5543 (2020)

Bosonic Charge Carriers in Necklace-like Graphene Nanoribbons

Marcelo L. Pereira Júnior, Geraldo M. e Silva, and Luiz A. Ribeiro Junior*



Cite This: *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 5538–5543



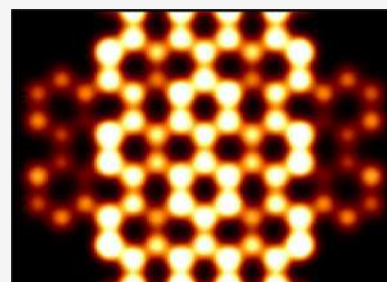
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Motivated by the success of graphene in flat optoelectronics, several carbon allotropes have recently been proposed. One of these allotropes, graphene nanoribbons (GNRs) with a singular “necklace-like” atomic structure, was recently synthesized through a bottom-up chemical approach. The absorption spectrum exhibited a band gap of 1.4 eV for this novel GNR geometry. Guided by its exciting electronic and structural properties, investigations should be performed to outline the major features of this material focused on expanding organic-based energy conversion and storage applications. In particular, the formation and dynamics of charge carriers are crucial in defining the material’s performance. Here we describe the formation and transport of charge carriers in necklace-like graphene nanoribbons (NGNRs). A 2D tight-binding Hamiltonian endowed with lattice relaxation effects constitutes the basis of the theoretical approach employed to examine the carrier formation and dynamics in these lattices. Results demonstrate that polarons and effective boson species are spontaneously generated in NGNRs by the addition of holes or electrons to the system. Both types of generated quasiparticles are dynamically stable and can move at surprisingly low electric-field regimes. Remarkably, the formation of effective bosons is a process triggered by a higher density of added charges. The understanding of the carriers’ formation and transport in NGNRs can pave the way for their broad usage in producing novel optoelectronic applications, added to the possibility of Bose–Einstein condensate phenomena.



Optoelectronic devices are those that capture, emit, and control light.¹ Nowadays, their organic-based alternatives have been employed to develop a wide range of technological applications, such as field-effect transistors,² displays,³ and photovoltaic cells.⁴ Because of their ease of recycling, low production cost, and attractive optical and electronic properties, organic materials are the most promising candidates in replacing conventional inorganic (silicon-based) technology, which can promote advancements in green energy solutions.⁵ In early 2000, graphene emerged as an exciting material in developing a novel class of flat optoelectronics.^{6,7} However, its null band gap represents a drawback for applications in which semiconducting materials are desirable.

To overcome this obstacle, graphene nanoribbons (GNRs), quasi-1D structures formed from long cuts in graphene sheets, have emerged as interesting solutions because they present a finite band gap, which can vary from 0.2 to 2.5 eV, and preserve most of the interesting structural and electronic properties concerning a graphene sheet.^{8–10} Conventional GNRs have two distinct edge endings, namely, armchair (AGNR) and zigzag (ZGNR) graphene nanoribbons, which are directly related to the electronic properties presented by a GNR lattice. ZGNRs have metallic band gaps, and AGNRs, in turn, possess null (or not null) band gaps depending on their width.⁸ In this sense, AGNRs are divided into $n = 3p$, $n = 3p + 1$, and $n = 3p + 2$ families, where n is the number of atoms present in the width of the GNR, and p is a positive integer.⁸ AGNRs belonging to the $3p + 2$ family have null band gaps.⁸

On the contrary, the $n = 3p$ and $n = 3p + 1$ AGNR families have a finite band gap within the previously mentioned range.

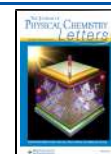
In organic materials, the addition of charge may cause the rearrangement of atoms locally (lattice polarization), which yields a cloud of phonons coupled to the extra charge. The mutual electron–lattice interaction leads to the formation of a new quasiparticle, named the polaron, that has a spin $\pm 1/2$ and a charge $\pm e$.¹¹ Polarons have smaller net mobility and larger effective mass regarding free electrons as a consequence of the electron–phonon coupling mechanism. Two polarons of the same charge and antiparallel spins can merge to form a bipolaron, which is a spinless structure with a charge of $\pm 2e$.¹² Even though it is well accepted that these species are the main species responsible for playing a role in the charge transport in organic materials, the description of the formation and transport of charge carriers in GNR-based materials is still challenging.

Recently, Schwab and coworkers performed the synthesis of a polycyclic aromatic hydrocarbon composed of 84 sp^2 -type carbons (C84).¹³ This compound was used in the synthesis of

Received: May 14, 2020

Accepted: June 17, 2020

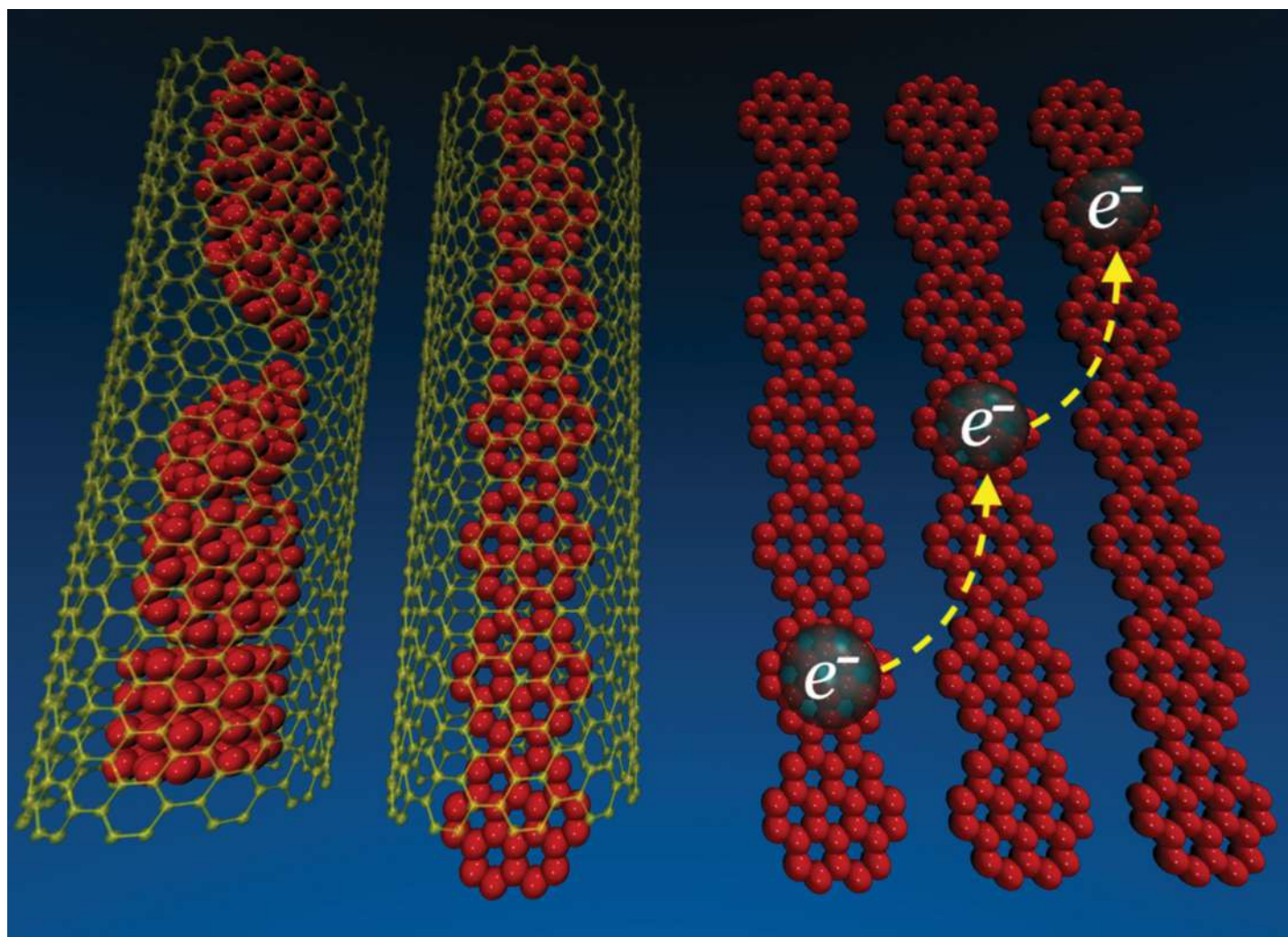
Published: June 17, 2020



Transport of Quasiparticles in Coronene-based Graphene Nanoribbons

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Bernhard Georg Enders Neto
Wiliam Ferreira Giozza
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Journal of Materials Chemistry C, 8(35), 12100 – 12107
(2020)

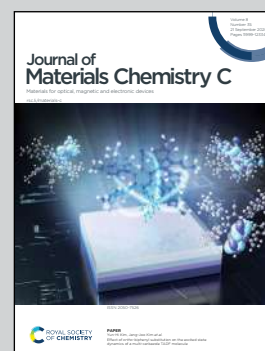


Showcasing research from University of Brasília, Brazil.

Transport of quasiparticles in coronene-based graphene nanoribbons

The synthesis of coronene-based graphene nanoribbons occurs within a carbon nanotube as an ideal environment. The charge transport mechanism in this novel graphene-like lattice is mediated by polarons and bipolarons.

As featured in:



See Luiz Antônio Ribeiro Júnior *et al.*,
J. Mater. Chem. C, 2020, **8**, 12100.

Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2020,
8, 12100

Transport of quasiparticles in coronene-based graphene nanoribbons

Marcelo Lopes Pereira Júnior,^a Bernhard Georg Enders Neto,^{id b}
William Ferreira Giozza,^{id c} Rafael Timóteo Sousa Júnior,^{id c}
Geraldo Magela e Silva^a and Luiz Antônio Ribeiro Júnior^{id *ab}

Inspired by accomplishments of graphene in nanoelectronics, several carbon allotropes were proposed recently. Computational and experimental studies have been performed to describe their fundamental features toward improvement in applications regarding energy conversion and storage. However, investigations about crucial aspects behind the material's performance, such as the formation and dynamics of charge carriers, are missing for several of those allotropes so far. Here, we numerically investigate the stability and transport properties of polarons and bipolarons in coronene-based graphene nanoribbons (CNRs), which were recently synthesized. A 2D tight-binding Hamiltonian endowed with lattice relaxation effects is developed to describe the formation of these quasiparticle species. A semi-classical transport approach is used to study the stationary and dynamical properties of charge carriers in the presence of an external electric field. Remarkably, the results reveal that polaron and bipolaron formation takes place in both armchair and zigzag CNRs but, only in the former, these quasiparticles are mobile. The mobility of polarons is considerably higher than that of bipolarons, once the latter have larger effective mass. In contrast, bipolarons are more stable and support electrical field strengths of higher intensity than polarons.

Received 13th March 2020,
Accepted 28th May 2020

DOI: 10.1039/d0tc01319f

rsc.li/materials-c

1 Introduction

Since the discovery of conducting molecular crystals in the 60s,^{1–3} organic compounds have been studied to propose new routes for developing optoelectronic devices with good cost-efficiency compromise aiming at revolutionizing green energy solutions.^{4,5} Different organic materials can be used in the manufacturing process of these devices, ranging from one-dimensional systems with covalent bonds (polymers)⁶ to three-dimensional lattices of small molecules with van der Waals type interactions (molecular crystals),⁷ which have very distinct structural and electronic properties. Among these carbon-based materials, graphene and its allotropes attract priority attention due to their attractive mechanical, electronic, and optical properties.^{8–10} Coronene, a large polycyclic aromatic hydrocarbon molecule in which electrons are delocalized among six perfluorinated benzene rings,¹¹ can be encapsulated in carbon nanotubes to obtain a graphene allotrope, namely coronene-based graphene nanoribbons (CNRs).^{12,13} In this

process, two types of endings can be obtained: armchair and zigzag. Importantly, both types of cutting edges have already been synthesized.^{12,13} Regardless of the purpose, charge transport is a crucial aspect that should be deeply studied prior to usage of these materials.

When it comes to organic semiconductors, the most common charge carrier is the polaron, which is a quasiparticle formed from the interaction between excess charge (electron or hole) and local lattice deformations.^{14,15} Bipolarons, in turn, can be generated by recombination of two polarons with the same charge and antiparallel spins.^{14,15} In this sense, polarons have spin $\pm 1/2$ and charge $\pm e$, while bipolarons are spinless structures with charge $\pm 2e$.² The formation of both species of quasiparticles was experimentally¹⁶ or theoretically^{17–22} reported for the case of armchair graphene nanoribbons. Much effort has been employed in studying the charge transport in standard graphene nanoribbons from the theoretical point of view.^{19,20,22–28} A quantum transport algorithm, based on the nonequilibrium Green function formalism combined with density-functional theory (NEGF-DFT), was developed to simulate conductance in devices based on graphene nanoribbons involving a large number of atoms.²⁴ Importantly, these full DFT calculations cannot tackle lattice relaxation effects. In this sense, to realize the dynamics of polarons and bipolarons in graphene-based nanoribbons, an approach that includes lattice relaxation dynamics should be considered.

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil.
E-mail: ribeiro.jr@unb.br

^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73.345-010, Brasília, Brazil

^c Department of Electrical Engineering, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil

Polaron Transport in Porous Graphene Nanoribbons

Wiliam Ferreira da Cunha
Marcelo Lopes Pereira Júnior
William Ferreira Giozza
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Luiz Antonio Ribeiro Júnior
Geraldo Magela e Silva

Computational Materials Science, **194**, 110423 (2021)



Polaron transport in porous graphene nanoribbons

William F. da Cunha^a, Marcelo L. Pereira Júnior^{a,*}, William F. Giazza^b, Rafael T. de Sousa Junior^b, Luiz A. Ribeiro Júnior^{a,c}, Geraldo M. e Silva^a

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, Brazil

^b Department of Electrical Engineering, University of Brasília, 70919-970, Brazil

^c PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010 Brasília, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Polarons

Porous graphene nanoribbons

Charge transport mechanism

ABSTRACT

Porous graphene (PG) forms a class of graphene-related materials with nanoporous architectures. Their unique atomic arrangements present interconnected networks with high surface area and high pore volume. Some remarkable PG properties, such as high mechanical strength and good thermal stability, have been widely studied. However, their electrical conductivity, and most importantly, their charge transport mechanism are still not fully understood. Herein, we employed a numerical approach based on a 2D tight-binding model Hamiltonian to first reveal the nature of the charge transport mechanism in PG nanoribbons. Results showed that the charge transport in these materials is mediated by polarons. These carrier species are dynamically stable and present very shallow lattice distortions. The porosity allows for polaron-like charge carriers, and it can preserve the PG semiconducting character even in broader nanoribbons. The polarons move in PG within the optical regime with terminal velocities varying from 0.50 up to 1.15 Å/fs. These velocities are lower than those for polarons in conventional graphene nanoribbons (2.2–5.1 Å/fs).

1. Introduction

One of the most important goals of material engineering field is to conceive systems that combine the advantages of different materials for a given application [1–4]. For instance, the optical and mechanical properties of graphene sheets are very well established and celebrated [5,6]. However, this system lacks at least one crucial feature for its usage in optoelectronic devices, namely a finite bandgap [7–9]. The atomic-level control for structural modifications in the graphene sheet is arguably an option to give rise to related materials that present such desirable properties [10–13]. The search for systems based on graphene is the rationale behind the great effort in investigating materials of different symmetries [14–16]. As graphene, all those systems are solely composed of carbon atoms. Their distinct configurations are reflected in very different behavior as far as electronic properties are concerned [17–19]. Among them, Porous Graphene (PG) has been successfully synthesized [20,21] and presented a direct band gap in the range of 2.3–3.2 eV [22,21], which is of the order of what is desired for an organic semiconductor device [4,23–26]. Very often, polarons and bipolarons are responsible for the charge transport in graphene-based materials [27–29]. They are a product of the energetic interplay between the

electronic and the lattice degrees of freedom.

A usual procedure to obtain non-vanishing bandgap materials from graphene is to cut the sheet in narrow stripes of different widths and edges, thus yielding Nanoribbons [30–33]. The confinement effects of the wave function of the charge carrier in one dimension contribute to the arising of desirable properties from the mobility point of view [34–38]. The literature has dedicated some effort in the theoretical and experimental description of PG conducting properties in recent years [39–50]. Nonetheless, an investigation of the dynamics of the charge carriers in PG nanoribbon is still absent, even being crucial to the understanding of the transport properties of this system.

In this work, we studied the transport of charge carriers in PG nanoribbons by employing a two-dimensional lattice relaxation endowed Hamiltonian. To understand the time-dependent properties of the system, we conducted a time evolution of the degrees of freedom of both electrons and lattice parts of the system. The crucial issue addressed here concerns the very nature of the transport mechanism in PG nanoribbons. Based on our numerical approach, the findings revealed that polarons mediated the charge transport mechanism in PG nanoribbons.

* Corresponding author.

E-mail address: marcelolpjunior@gmail.com (M.L. Pereira Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.commsci.2021.110423>

Received 23 December 2020; Received in revised form 1 March 2021; Accepted 2 March 2021

Available online 9 April 2021

0927-0256/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Charge Localization and Hopping in a Topologically Engineered Graphene Nanoribbon

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Pedro Henrique de Oliveira Neto
Demétrio Antônio da Silva Filho
Leonardo Evaristo de Sousa
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Scientific Reports, **11**(1), 1 – 9 (2021)



OPEN

Charge localization and hopping in a topologically engineered graphene nanoribbon

Marcelo Lopes Pereira Júnior¹✉, Pedro Henrique de Oliveira Neto¹, Demétrio Antônio da Silva Filho¹, Leonardo Evaristo de Sousa², Geraldo Magela e Silva¹ & Luiz Antônio Ribeiro Júnior^{1,3}

Graphene nanoribbons (GNRs) are promising quasi-one-dimensional materials with various technological applications. Recently, methods that allowed for the control of GNR's topology have been developed, resulting in connected nanoribbons composed of two distinct armchair GNR families. Here, we employed an extended version of the Su-Schrieffer-Heeger model to study the morphological and electronic properties of these novel GNRs. Results demonstrated that charge injection leads to the formation of polarons that localize strictly in the 9-AGNR segments of the system. Its mobility is highly impaired by the system's topology. The polaron displaces through hopping between 9-AGNR portions of the system, suggesting this mechanism for charge transport in this material.

Optoelectronic devices are responsible for the capture, control, and emission of light^{1–3}. The most common materials used in the production of these devices are inorganic^{4,5}. However, the search for the production and improvement of devices manufactured from organic materials has been drawing much attention nowadays. These devices offer lower manufacturing costs as well as little environmental impact^{6,7,7–10}. Among the several applications that can be manufactured with organic electronics, the most common are organic light-emitting diodes (OLED)^{6,11}, organic photovoltaic (OPV) devices^{12–14}, and also organic field-effect transistors (OFET)^{15,16}.

Among the various classes of organic materials currently under study, graphene deserves a place of prominence^{17,18}. Synthesized for the first time in 2004¹⁹, it consists of a two-dimensional carbon honeycomb lattice and displays several physical properties of great potential for use in new technologies^{20–22}. Graphene sheets, however, have a zero bandgap^{23,24}, which prevents them from being used in a semiconductor capacity. This problem has been overcome with the production of graphene nanoribbons (GNR), which are long strips with widths up to 50 nm that may present non-zero bandgaps^{25,26}. These nanoribbons differ by their edge types²⁷, with the most common being: armchair GNR (AGNR) and zigzag GNR (ZGNR)^{25,28}. AGNRs, in turn, are divided into three families, $n = 3p$, $n = 3p + 1$, and $n = 3p + 2$, where p is an integer and n is the number of carbon atoms along the width of the nanoribbon. The AGNRs of the $3p$ and $3p + 1$ families have known to display semiconductor behavior^{29,30}.

Recently, a procedure for topological band engineering of GNRs was reported using the creation of a heterojunction between GNRs of two different families³¹. By creating this structure that alternates between a $n = 7$ AGNR and a $n = 9$ AGNR with a non-trivial topology (7,9-AGNR), they demonstrated the appearance of two topological bands between the valence and conduction bands. These achievements illustrate how the capacity of precisely controlling electronic topology allows the tuning of the system's bandgap. Since only the electronic properties of this new nanoribbon have been described, this result raises the question of how such topological changes affect charge transport in this material. The influence of electronic correlations on the topological states of 7,9-AGNR heterostructures on Au(111) was theoretically investigated by using a GW approach combined with an effective Hubbard Hamiltonian³². Through this combined approach, the results have shown that strong local electronic correlations are present in both the edges of the nanoribbon. Polarons and bipolarons take place in organic systems due to lattice relaxation effects³³. The electron-phonon coupling term should be considered to account for such effects. This feature is absent in the study conducted in reference³². In this sense, other approaches are required to describe the presence of polarons and bipolarons in organic-based lattices.

In semiconductor AGNRs, the electronic properties of the system are substantially altered by the deformations of the lattice sites. As a result, charge injection to these systems produces quasi-particles such as the polaron. This

¹Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil. ²Theoretical and Structural Chemistry Group, State University of Goiás, Anápolis, Goiás 75.132-903, Brazil. ³PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73.345-010 Brasília, Brazil. ✉email: marcelolpjunior@gmail.com

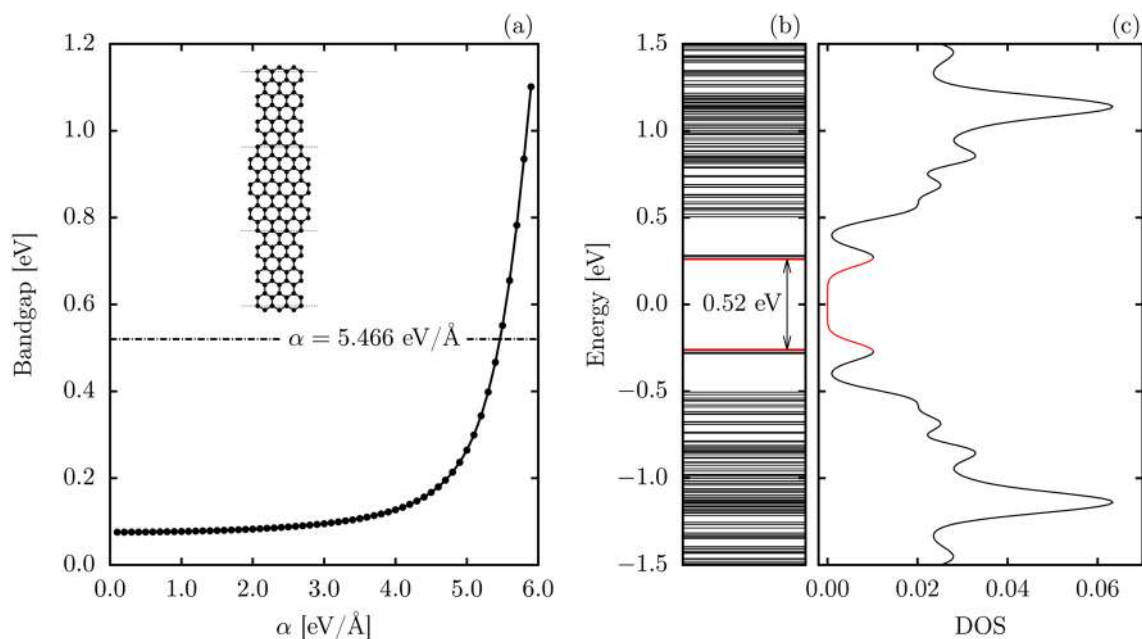


Figure 1. (a) Bandgap as a function of the electron-phonon coupling for the 7,9-GNR. The internal panel presents a schematic representation of the studied structure, (b) energy levels, and (c) density of states for the 7,9-AGNR with $\alpha = 5.466$ eV/Å.

carrier corresponds to an electron or hole coupled to the lattice deformations that appear due to polarization of the system. In this work, the electronic and morphological properties of this recently synthesized 7,9-AGNR are studied in both neutral and charged states using an extended version of the Su–Schrieffer–Heeger (SSH) model. Lattice dynamics is investigated within an Ehrenfest molecular dynamics approach. Results demonstrate that charge injection in this system results in polaron formation. This quasi-particle is seen to localize strictly in the 9-AGNR segments of the system, and for a range of electron-phonon coupling, it moves under the influence of an external electric field. In this sense, the polaron employing a hopping mechanism between the 9-AGNRs portions of the system.

Results and discussion

The structure of the graphene nanoribbon employed in the simulations is shown in the inset of Fig. 1. This nanoribbon is composed of alternating segments of 7-AGNRs and 9-AGNRs linked in heterojunctions. For the simulations, nanoribbons with a total length of 192 atoms and containing just one additional hole were used. To be able to study the electronic properties of this nanoribbon, it is necessary to gauge the electron-phonon coupling (α) that best characterizes it. The intensity of this coupling affects the resulting bandgap, as shown in Fig. 1a. For couplings below 4.0 eV/Å, only slight changes in bandgap are observed with energy variations barely surpassing the 0.1 eV mark. For larger couplings, however, the bandgap is seen to become much more sensitive, rapidly increasing as α reaches 6.0 eV/Å. Agreement with predicted bandgap or previous density functional theory and tight-binding calculations³¹ is achieved for $\alpha = 5.466$ eV/Å, which produces the 0.52 eV bandgap seen in Fig. 1b. This energy gap corresponds to the energetic difference between the two topological bands that are marked in red in Fig. 1b, which are also in agreement with experimental results.

Morphologically, the 7,9-AGNR can be analyzed by looking into how its bond lengths are modified concerning the bond length of a graphene sheet (1.42 Å). These variations in bond lengths can be seen in Fig. 2a, in which hot and cold colors correspond, respectively, to the stretching and compression of bond lengths. One can note that edge bonds alternate between expansions and compressions where the amplitude of such variation is higher in the 9-AGNR portion of the system. The middle carbon rings are seen to present slightly stretched bonds but are kept closer together by contracted bonds in the vertical direction in Fig. 2a. Another feature that differentiates the 7- and 9-AGNR fragments are the presence of four aromatic rings in the 9-AGNR portion, as evidenced by their homogeneity³⁴. The overall distribution of bond lengths in the 7,9-AGNRs, a common feature of low bandgap GRNs, can be seen in Fig. 2b. This histogram shows that stretched bond lengths around 1.42 Å are the most common in 7,9-AGNRs, a common feature of low bandgap GRNs. Around 10% of bonds are stretched to 1.48 Å, corresponding mostly to edge bonds. For compensating these enlarged bonds, contracted bonds are also found divided into well-separated peaks around 1.4 Å, 1.38 Å, and 1.35 Å. For the sake of comparison, Fig. 2c shows the bond lengths values for the separate 7-AGNR and 9-AGNR. In these lattices, one can note the appearance of other relevant peaks with similar occurrences. Such a kind of configuration denotes that GNR lattices with constant width are much more distortable than the ones with heterojunctions.

The more interesting aspects of the 7,9-AGNR heterojunction are realized by injecting a hole into the system. The behavior of the excess charge is dependent on the intensity of the electron-phonon coupling. This trend

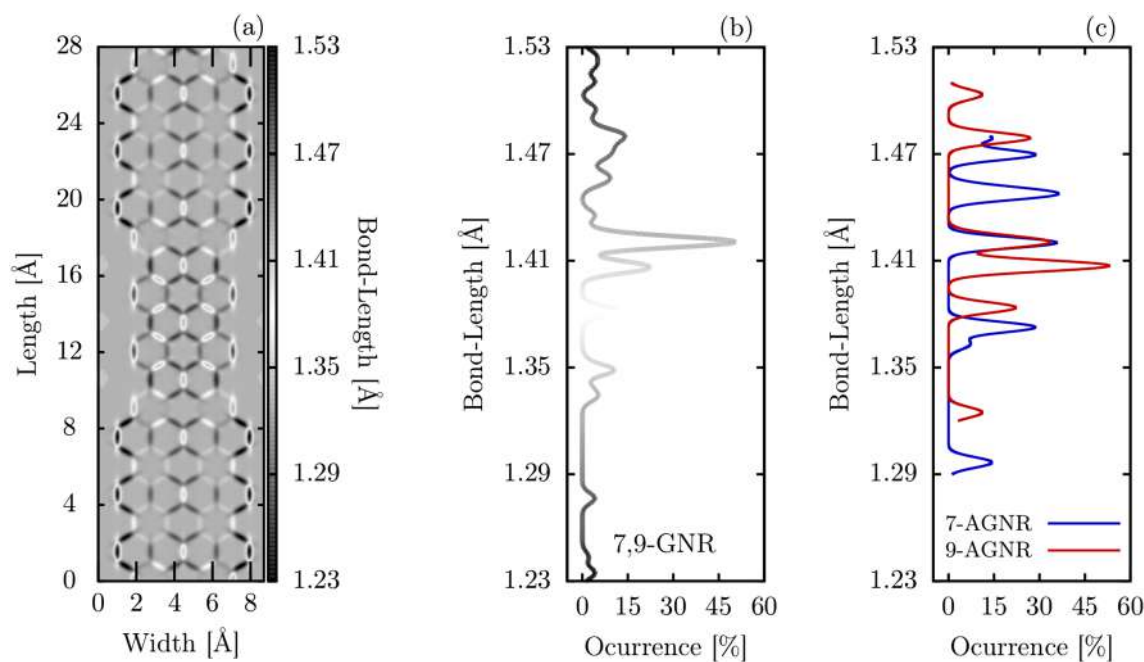


Figure 2. (a) Bond-lengths in a 7,9-GNR fragment; (b) bond-length distribution along the entire length of 7,9-GNR and, (c) bond-length distribution for the separate 7-AGNR and 9-AGNR lattices.

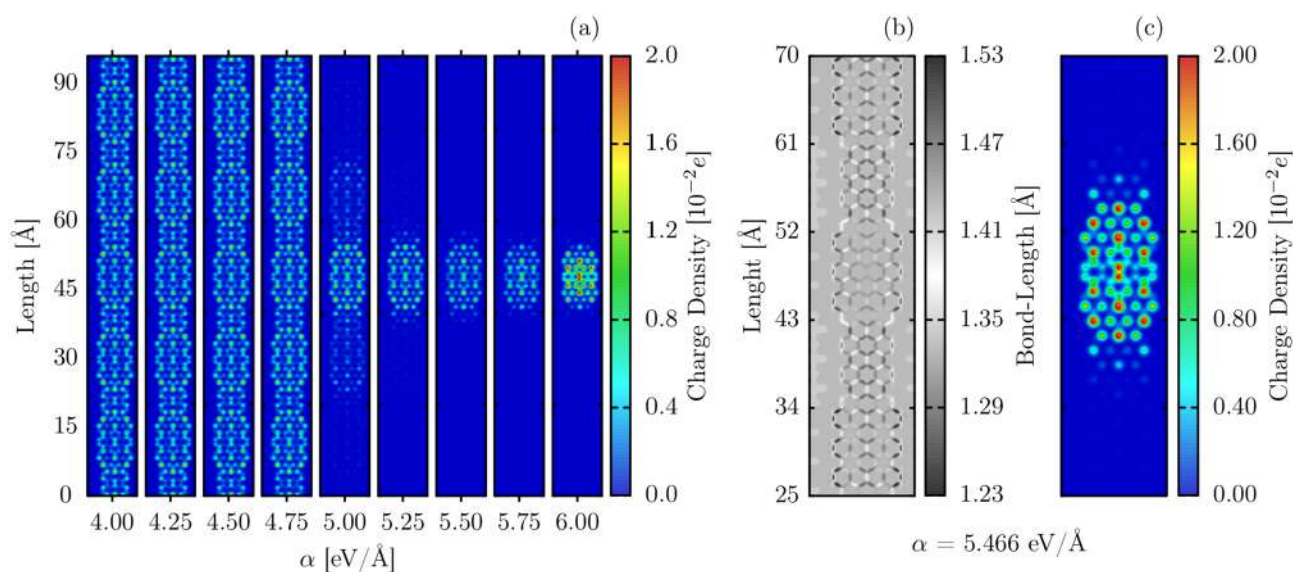


Figure 3. Atomic charge distribution for different electron-phonon coupling intensities (a), extended view of the bond-length (b) and charge density (c) in the presence of a polaron and with $\alpha = 5.466 \text{ eV/\AA}$. The fragment presented corresponds to the zoom in the region of charge concentration of the nanoribbon with 288 Å of length.

is shown in Fig. 3a, which presents a charge density plot for different α . For $\alpha < 4.75 \text{ eV/\AA}$, the excess charge is delocalized over the entire nanoribbon. As α grows larger, the excess charge becomes progressively more localized. The excess charge polarizes the structure and distorts the lattice, as it can be seen in Fig. 3b(lattice distortion),c(excess charge) for the particular case of $\alpha = 5.466 \text{ eV/\AA}$. The largest differences in morphology are observed in a 9-AGNR fragment, between 25 and 35 Å. Comparison with the neutral case (Fig. 2a) or with other 9-AGNR portions reveals that bond length changing in this region now extends to the once aromatic rings. The charge distribution is observed to be symmetric concerning both nanoribbon axes and localized within the 9-AGNR segment. This combination of charge accumulation and localized bond length distortion is a feature of the electron-phonon coupling and characterizes, in this case, a polaron. The charge density profiles presented in Fig. 3a are self-consistent (ground state) solutions. Since our model Hamiltonian has the electron and hole symmetry, and we considered a pristine lattice, the extra charge tends to be localized in the center of

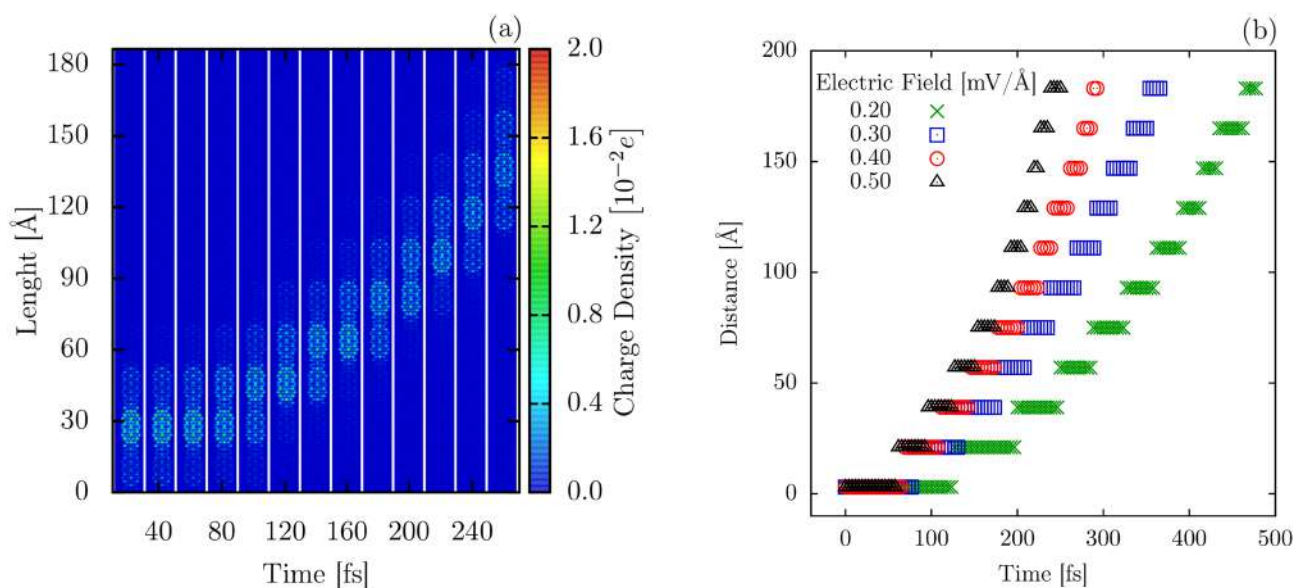


Figure 4. Time-dependent polaron dynamics for 7,9-GNR nanostructure with external electric field presence $E = 0.3 \text{ mV/\AA}$ (a) and time-evolution of the charge center (x_p) for different electric field regimes (b).

the nanoribbon for high values of electron-phonon coupling. From an electronic standpoint, the presence of a polaron is confirmed by the appearance of two intragap energy levels. In the case of the 7,9-AGNR, these intragap levels lie between the two topological bands produced by the heterojunction.

A remarkable feature of polaron formation in 7,9-AGNRs is the fact that regardless of the set of initial coordinates employed in the simulation, charge accumulation always takes place in a 9-AGNR portion of the system. Both 7- and 9-AGNR, as members of the $3p + 1$ and $3p$ AGNR families, are known to be prone to polaron formation³⁵. We conjecture that this behavior is since the distortion of aromatic bonds found only in the 9-AGNR segments constitutes a significant contribution to entropy increase in the nanoribbon. This behavior makes the localization of polarons in these regions a process that minimizes the free energy of the system.

This curious preference for polaron formation in the 9-AGNR segments of the system raises the question of whether polarons can move in the 7-AGNR regions. Generally, for systems in which charge transport is accomplished through polarons, the electric field application results in charge drift with the center of the quasi-particle moving continuously through the system. In the simulations performed here, the position of the polaron center is calculated as a function of time by considering the center of the charge distribution as the polaron position^{36,37}.

With this assumption at hand, we investigated the polaron dynamics in the 7,9-AGNR under the influence of an electric field. Figure 4a shows the behavior of such motion in the case of a 0.3 mV/\AA electric field for $\alpha = 5.0 \text{ eV/\AA}$. The same qualitative behavior is observed for polarons as long as $\alpha \geq 4.75 \text{ eV/\AA}$. However, as a larger electron-phonon coupling increases the polaron inertia, longer simulations are necessary to observe polaron movement. In Fig. 4a, one can see that in the first 80 fs of the simulation, the polaron is mainly localized in a 9-AGNR segment, with an increase in charge density being observed in the adjacent 9-AGNR portion. This gradual charge transfer is mostly concluded within 100 fs when the polaron becomes localized in the following 9-AGNR segment. This process is repeated as time increases, but the residence time of the quasi-particle within each 9-AGNR portion is reduced as the polaron gains more momentum. Polarons are characterized by the mutual interaction between charge and lattice deformations. In other words, a polaron consists of a concentration of additional charge surrounded by a cloud of phonons that locally polarizes the lattice. Therefore, the lattice deformations associated with the polaron are formed only in the presence of a considerable amount of charge. At 40 fs (see Fig. 4a), the neighboring segments to the one that contains most of the additional charge present a very low charge concentration signature that is not able to deform the lattice strongly.

The main aspect of this charge transport process is the discrete nature of the polaron movement between 9-AGNRs as opposed to the expected continuous motion through each alternating AGNR type in the system. This trend is further corroborated by the behavior of the polaron center, which is shown in Fig. 4b for electric fields ranging from 0.2 mV/\AA to 0.5 mV/\AA . In all cases, the polaron center remains for a given time in the same position inside a 9-AGNR segment before hopping to the next one. Polaron residence times at each site decreased with time, indicating that the corresponding hopping rate increases. Hopping distances, on the other hand, are kept constant around 15 \AA . This is the distance between neighboring 9-AGNR portions. The charge concentration profile presented in Fig. 4a is a consequence of the dynamical process of charge carriers. At 80 fs, 120 fs, and 160 fs, for instance, the polaron charge is being transferred among adjacent segments. Therefore, one can realize that the extra charge is distributed over just two neighboring segments in these moments.

Finally, compiling results for different intensities of the electric field allows us to estimate charge mobility in the 7,9-AGNR to be $0.144 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, which is three orders of magnitude lower than the $350 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ charge carrier mobility measured for 9-AGNRs³⁸. On the other hand, this constitutes a typical mobility value for organic semiconductors. As such, it is clear that even though the 7,9-AGNR heterojunction allows for the engineering of

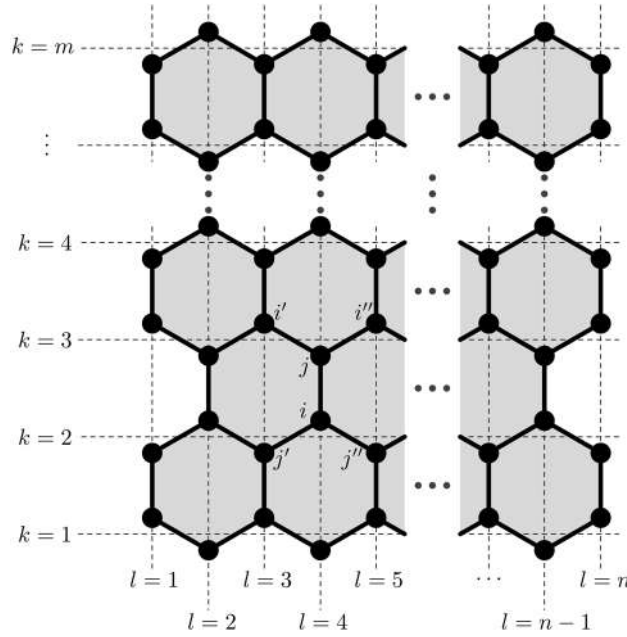


Figure 5. Schematic representation of indices in armchair graphene nanoribbons.

bandgaps in GNRs. It also severely hinders charge mobility in comparison to regular GRNs, restricting polaron motion to a hopping process.

Methods

To study the transport of quasi-particles in hybrid structures formed by the heterojunction of AGNRs with widths of 7 ($3p + 1$ family) and 9 ($3p$ family), we used an SSH Hamiltonian model, in which the electronic part of the system is described quantum mechanically while the lattice part is treated classically. The two parts of the Hamiltonian are connected by an electron-phonon coupling term that is used to include lattice relaxation to the tight-binding model adopted here. Since the position of atoms in graphene nanoribbons is not substantially altered, the electronic transfer integrals for π electrons can be expanded in first-order²⁹. As such, the hopping term is given by

$$t_{i,j} = t_0 - \alpha \eta_{i,j} \tag{1}$$

where t_0 is the hopping integral of the system with all atoms equally spaced, α represents the electron-phonon coupling that is responsible for the interaction between the electronic and lattice degrees of freedom, and $\eta_{i,j}$ are the variations in the bond-lengths of two neighboring sites i and j .

The Hamiltonian model used here is given by the expression

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_{i,j} C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + t_{i,j}^* C_{j,s}^\dagger C_{i,s}) + \frac{1}{2} K \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j}^2 + \frac{1}{2M} \sum_i p_i^2 \tag{2}$$

where $\langle i,j \rangle$ represents the indexes of neighboring sites (see Fig. 5), $C_{i,s}$ is the π -electron annihilation operator on site i with spin s and $C_{i,s}^\dagger$ represents the corresponding creation operator. The second term is the effective potential associated with sigma bonds between carbon atoms, modeled according to the harmonic approximation with K being the elastic constant. The last term describes the kinetic energy of the sites in terms of their momenta p_i and mass M .

The values for the different model parameters used are 2.7 eV for t_0 and 21 eV/Å² for K . Values for α ranged from 0.1 eV/Å to 6.0 eV/Å. These choices of model parameters follow other theoretical and experimental works^{25,30,39-43}.

Starting the iteration from an initial set of coordinates $\{\eta_{i,j}\}$, a self-consistent stationary solution (with $p_i = 0$) of the system is determined⁴⁴. The ground state is obtained with the diagonalization of the electronic Hamiltonian, according to the expression

$$H = - \sum_{k,s} E_k a_{k,s}^\dagger a_{k,s}, \tag{3}$$

where E_k are the eigenenergies of the electronic system. To do this procedure, it is necessary to obtain the operators $a_{k,s}$, which enables a diagonal Hamiltonian. These operators are obtained in LCAO form,

$$a_{k,s} = \sum_i \psi_{k,i,s} C_{i,s}. \tag{4}$$

From these considerations, the electronic Hamiltonian becomes

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s, k, k'} \left(t_{i,j} \psi_{k,i,s} \psi_{k',j,s}^* + t_{i,j}^* \psi_{k,j,s} \psi_{k',i,s}^* \right) a_{k,s}^\dagger a_{k',s} \tag{5}$$

which is diagonalized and becomes Eq. (3) as long as the condition (Eq. 6) is satisfied

$$-t_{i,j} \psi_{k,j,s} - t_{i,j'} \psi_{k,j',s} - t_{i,j''} \psi_{k,j'',s} = E_k \psi_{k,i,s}, \tag{6}$$

is satisfied for neighboring sites i, j, j' ; and i, j'' (see Fig. 5). The result of the procedure of diagonalization is the energies of the electronic states and the wave functions for the ground state.

The concomitant self-consistent lattice solution is obtained from the Euler–Lagrange equations:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\xi}_l} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \xi_l} = 0, \tag{7}$$

wherein the static case is

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \xi_{i,j}} = 0. \tag{8}$$

Thus, to take into account lattice effects, it is necessary to obtain the expectation value of the Lagrangean system, $\langle \psi | L | \psi \rangle$, where $|\psi\rangle$ is the Slater state represented in the second quantization formalism by $|\psi\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \dots a_n^\dagger | \rangle$. As such,

$$L = \frac{M}{2} \sum_l \dot{\xi}_l^2 - \frac{1}{2} K \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j}^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha \eta_{i,j}) \left(C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + C_{j,s}^\dagger C_{i,s} \right), \tag{9}$$

thus,

$$\langle L \rangle = \frac{M}{2} \sum_i \dot{\xi}_i^2 - \frac{1}{2} K \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j}^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha \eta_{i,j}) \left(B_{i,j} + B_{i,j}^* \right); \tag{10}$$

with,

$$B_{i,j} \equiv \sum_{k,s} ' \psi_{k,s}^* (i, t) \psi_{k,s} (j, t), \tag{11}$$

where the sum is realized only for the occupied states. Note also that the last equation is responsible for the connection between the electronic and lattice parts of the system.

Thus, an initial set of coordinates $\{\eta_{i,j}\}$ is used to start an auto-consistent calculation, where a corresponding electronic set $\{\psi_{k,i,s}\}$ is obtained, which when solved for the lattice returns a new set of coordinates $\{\eta_{i,j}\}$. The process is repeated until a given convergence criterion is satisfied. From the stationary solution $\{\eta_{i,j}\}$ and $\{\psi_{k,i,s}\}$, the evolution of the system over time is performed employing the time-dependent Schrödinger equation for electrons along with the solution of the Euler–Lagrange equation for the movement of atoms. Thus, the electronic time evolution is given by

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t) dt} |\psi_k(t)\rangle. \tag{12}$$

Expanding the ket $|\psi_k(t)\rangle$ in a basis of eigenstates of the electronic Hamiltonian at a given time t , we obtain

$$|\psi_k\rangle = \sum_l D_{k,l} |\phi_l(t)\rangle, \tag{13}$$

and finally, we obtain the temporal evolution of the electronic part of the system, according to the final expression

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \sum_l \langle \phi_l(t) | \psi_k(t) \rangle e^{-ie_l dt / \hbar} |\phi_l(t)\rangle. \tag{14}$$

Or, in terms of wave functions

$$\psi_{k,s}(i, t + dt) = \sum_{l,m} \phi_{l,s}^*(m, t) \psi_{k,s}(m, t) e^{-i\varepsilon_l dt/\hbar} \phi_{l,s}(i, t), \quad (15)$$

where $\{\phi_l\}$ and $\{\varepsilon_l\}$ are the eigenfunction and eigenvalues of the electronic Hamiltonian, respectively. The numerical integration of the last equation is performed as usual and has already been reported in our previous work⁴⁴.

For the classical treatment governing the lattice part of the system, the complete Euler–Lagrange equations are required. Its solution can be written as a Newtonian equation able to describe the movements of the sites in the system and is given by

$$M\ddot{\eta}_{i,j} = \frac{1}{2}K(\eta_{i,i'} + \eta_{i,i''} + \eta_{j,j'} + \eta_{j,j''}) - 2K\eta_{i,j} + \frac{1}{2}\alpha(B_{i,i'} + B_{i,i''} + B_{j,j'} + B_{j,j''} - 4B_{i,j} + c.c.). \quad (16)$$

To perform the quasiparticle dynamics in the system, an external electric field, $\mathbf{E}(t)$, was included in our model. Here, this is done by inserting a time-dependent vector potential, $\mathbf{A}(t)$, through a Peierls Substitution for the electronic transfer integrals of the system, making the hopping term

$$t_{i,j} = e^{-i\gamma\mathbf{A}}(t_0 - \alpha\eta_{i,j}), \quad (17)$$

where $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, with a being the lattice parameter ($a = 1.42 \text{ \AA}$ in graphene nanoribbons), e being the absolute value of the electronic charge, and c the speed of light. The relationship between the time-dependent electric field and the potential vector is given by $\mathbf{E}(t) = -(1/c)\dot{\mathbf{A}}(t)$. In our model, the electric field is activated adiabatically to avoid numerical oscillations that appear when the electric field is turned on abruptly²⁹. Importantly, in order to allow the periodic boundary conditions for the charge carriers, an external electric field was considered by including the time-dependent vector potential $\mathbf{A}(t)$ through a Peierls substitution of the phase factor to the hopping integral. The electric field is assumed to be the same for all the lattice.

Conclusions

A semiclassical model with tight-binding approximation was used to describe the charge transport mechanism of an AGNR heterojunction. A sweep of electron-phonon coupling values was conducted, from which its relationship to the energy bandgaps was established. Bond length distortions were presented, indicating a structural difference between 7 and 9-AGNR segments was the presence in the latter of aromatic rings. These rings were then shown to suffer strong distortion when a charge was injected into the system, which could be the reason why polarons become localized in the 9-AGNR portions. Furthermore, it was demonstrated that even under the influence of an electric field, the charge carriers never localize in the 7-AGNR regions. In this sense, they move through a hopping process between 9-AGNRs segments. Hopping rates are seen to increase with time in the initial moments of the simulation, but charge mobility reaches only $0.1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. This value is significantly lower than the experimentally obtained charge mobilities in pure 9-AGNRs but similar to what is found in typical organic semiconductors. We conclude that the engineering of such a sequence of heterojunctions in GNRs may allow for gap tuning but simultaneously hinder charge transport in this class of material.

Received: 30 July 2020; Accepted: 21 January 2021

Published online: 04 March 2021

References

- Sirringhaus, H., Tessler, N. & Friend, R. H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science* **280**, 1741–1744 (1998).
- Li, Y., Qian, F., Xiang, J. & Lieber, C. M. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Mater. Today* **9**, 18–27 (2006).
- Bhattacharya, P. & Pang, L. Y. *Semiconductor Optoelectronic Devices* Vol. 613 (Prentice Hall, Upper Saddle River, 1997).
- Shaw, J. M. & Seidler, P. F. Organic electronics: introduction. *IBM J. Res. Dev.* **45**, 3–9 (2001).
- Mitzi, D. B., Chondroudis, K. & Kagan, C. R. Organic–inorganic electronics. *IBM J. Res. Dev.* **45**, 29–45 (2001).
- Burroughes, J. H. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539 (1990).
- Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **428**, 911 (2004).
- Pichler, K. & Lacey, D. Encapsulation for organic electronic devices (2005). US Patent 6,911,667.
- Logothetidis, S. Flexible organic electronic devices: materials, process and applications. *Mater. Sci. Eng. B* **152**, 96–104 (2008).
- Mohanty, N. *et al.* Nanotomy-based production of transferable and dispersible graphene nanostructures of controlled shape and size. *Nat. Commun.* **3**, 844 (2012).
- Noh, H. S. & Jung, J. Synthesis of organic–inorganic hybrid nanocomposites via a simple two-phase ligands exchange. *Sci. Adv. Mater.* **12**, 326–332 (2020).
- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).
- Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316 (2013).
- Erden, I., Hatipoglu, A., Cebeci, C. & Aydogdu, S. Synthesis of d- π -a type 4, 5-diazafluorene ligands and ru (ii) complexes and theoretical approaches for dye-sensitive solar cell applications. *J. Mol. Struct.* **1201**, 127202 (2020).
- Friend, R. *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121 (1999).
- Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater.* **14**, 99–117 (2002).
- Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282 (2006).
- Novoselov, K. S. & Geim, A. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
- Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).

22. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
23. Garcia, J. C., de Lima, D. B., Assali, L. V. & Justo, J. F. Group iv graphene-and graphane-like nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13242–13246 (2011).
24. Singh, V. *et al.* Graphene based materials: past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178–1271 (2011).
25. Barone, V., Hod, O. & Scuseria, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.* **6**, 2748–2754 (2006).
26. Chen, Z., Lin, Y.-M., Rooks, M. J. & Avouris, P. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* **40**, 228–232 (2007).
27. Zhang, X. *et al.* Experimentally engineering the edge termination of graphene nanoribbons. *ACS Nano* **7**, 198–202 (2012).
28. Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. & Dai, H. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **319**, 1229–1232 (2008).
29. da Cunha, W. F., Acioli, P. H., de Oliveira Neto, P. H., Gargano, R. & e Silva, G. M. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. A* **120**, 4893–4900 (2016).
30. Ribeiro, L. A. Jr., da Cunha, W. F., Fonseca, A. L. D. A., e Silva, G. M. & Stafström, S. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 510–514 (2015).
31. Rizzo, D. J. *et al.* Topological band engineering of graphene nanoribbons. *Nature* **560**, 204 (2018).
32. Joost, J.-P., Jauho, A.-P. & Bonitz, M. Correlated topological states in graphene nanoribbon heterostructures. *Nano Lett.* **19**, 9045–9050. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04075> (2019).
33. Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie Int. Ed.* **40**, 2591–2611 (2001).
34. Martín-Martínez, F. J., Fias, S., Van Lier, G., De Proft, F. & Geerlings, P. Electronic structure and aromaticity of graphene nanoribbons. *Chem. A Eur. J.* **18**, 6183–6194 (2012).
35. Kimouche, A. *et al.* Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons. *Nat. Commun.* **6**, 10177 (2015).
36. Junior, M. L. P. *et al.* Polaron properties in pentathienoacene crystals. *Synth. Met.* **253**, 34–39 (2019).
37. Pereira, M. L. Jr., de Sousa Jr, R. T., e Silva, G. M. & Ribeiro, L. A. Jr. Modeling polaron diffusion in oligoacene-like crystals. *J. Phys. Chem. C* **123**, 4715–4720 (2019).
38. Chen, Z. *et al.* Chemical vapor deposition synthesis and terahertz photoconductivity of low-band-gap $n=9$ armchair graphene nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3635–3638 (2017).
39. de Oliveira Neto, P., Teixeira, J., da Cunha, W., Gargano, R. & e Silva, G. Electron–lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3039–3042 (2012).
40. Kotov, V. N., Uchoa, B., Pereira, V. M., Guinea, F. & Neto, A. C. Electron–electron interactions in graphene: current status and perspectives. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1067 (2012).
41. Yan, J., Zhang, Y., Kim, P. & Pinczuk, A. Electric field effect tuning of electron–phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
42. Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1–55 (2009).
43. Yan, J., Zhang, Y., Goler, S., Kim, P. & Pinczuk, A. Raman scattering and tunable electron–phonon coupling in single layer graphene. *Solid State Commun.* **143**, 39–43 (2007).
44. Lima, M. P. & e Silva, G. M. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **74**, 224304 (2006).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. M. L. P. J. gratefully acknowledges the financial support from CAPES Grant 88882.383674/2019-01. D.A.S.F acknowledges the support of the Institute of Advanced Studies of the Université de Cergy-Pontoise under the Paris Seine Initiative for Excellence (“Investissements Avenir” ANR-16-IDEX-0008) and the financial support from the Edital DPI – UnB N° 04/2019, from CNPq (Grants 305975/2019-6 and 420836/2018-7) and FAP-DF Grants 193.001.596/2017 and 193.001.284/2016. G.M.S. gratefully acknowledges the financial support from CNPq Grant 304637/2018-1. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from CNPq Grant 302236/2018-0 and the financial support from FAP-DF Grant 0193.0000248/2019 – 32. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from DPI/DIRPE/UnB (Edital DPI/DPG 03/2020) Grant 23106.057541/2020 – 89 and from IFD/UnB (Edital 01/2020) Grant 23106.090790/2020 – 86.

Author contributions

M.L.P.J, P.H.O.N and L.E.S. ran the calculations and built the graphics. M.L.P.J, L.A.R.J., G.M.S., D.A.S.F interpreted the results and wrote the paper. All the authors were responsible for discussing the results.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to M.L.P.J.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher’s note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2021







On the Elastic Properties and Fracture Patterns
of MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Membranes: A Reactive
Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Cícera Maria Viana de Araújo
José Moreira de Sousa
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Luiz Fernando Roncaratti Júnior
William Ferreira Giozza
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Condensed Matter, 5(4), 73 (2020)

Article

On the Elastic Properties and Fracture Patterns of MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior ¹, Cícera Maria Viana de Araújo ¹, José Moreira De Sousa ²,
Rafael Timóteo de Sousa Júnior ³, Luiz Fernando Roncaratti Júnior ¹,
William Ferreira Giozza ³ and Luiz Antonio Ribeiro Júnior ^{1,*}

¹ Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70910-900, Brazil; marcelolpjuniorgmail.com (M.L.P.J.); ciceravianafis@gmail.com (C.M.V.d.A.); roncaratti@fis.unb.br (L.F.R.J.)

² Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí, São Raimundo Nonato, Piauí 64770-000, Brazil; josemoreiradesousa@ifpi.edu.br

³ Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil; desousa@unb.br (R.T.d.S.J.); giozza@unb.br (W.F.G.)

* Correspondence: ribeirojr@unb.br

Received: 19 October 2020; Accepted: 10 November 2020; Published: 13 November 2020



Abstract: We carried out fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations to study the elastic properties and fracture patterns of transition metal dichalcogenide (TMD) MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) membranes, in their 2H and 1T phases, within the framework of the Stillinger–Weber potential. Results showed that the fracture mechanism of these membranes occurs through a fast crack propagation followed by their abrupt rupture into moieties. As a general trend, the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase contributes to diminishing their structural stability when contrasted with the 2H one. Among the TMDs studied here, 2H- MoSe_2 has a higher tensile strength (25.98 GPa).

Keywords: transition metal dichalcogenides; molybdenum-based TMDs; elastic properties; fracture patterns; reactive molecular dynamics

1. Introduction

Transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers are atomically thin semiconductors that belong to the family of 2D nanosheets [1,2]. They present an MX_2 arrangement, where M is a transition metal, and X is a chalcogen. The combination of chalcogen (e.g., S, Se, or Te) and transition metal atoms (typically Mo, W, Nb, Re, Ni, or V) yields more than 40 different materials [3,4]. Each monolayer has a thickness of 6–7 Å and is hexagonally-packed by transition metal atoms sandwiched between two layers of chalcogen atoms [3]. TMDs are graphene cognate and possible to be synthesized by applying the same chemical methods usually employed in producing the latter [5,6]. These materials have received much attention in the fields of biomedicine [7,8], optoelectronics [9,10], and energy conversion and storage [11,12]. Particularly, MoS_2 and MoTe_2 monolayers—direct bandgap semiconductors with bandgaps about 1.9 eV [13] and 1.0 eV [14], respectively—have emerged as promising candidates in replacing gapless graphene to develop novel applications in which semiconducting materials are desired [15]. MoSe_2 , in turn, is an indirect bandgap semiconductor (with a bandgap about 1.58 eV [16]) that has also been widely employed in developing new applications in flat electronics [17,18]. To further explore the potential of these TMDs species in boosting new advances in the research fields mentioned above, their mechanical properties should be deeply understood.

TMD nanostructures have three different structural arrangements, named 2H, 1T, and 1T' [19]. 2H and 1T refer to the hexagonal and trigonal structures, respectively. The 1T' phase is a distorted form of 1T. The octahedral phase 1T can be spontaneously converted into its distorted octahedral phase 1T'. The 1T and 1T' phases have metallic and semiconducting characteristics, respectively [19,20]. Significant theoretical and experimental efforts have been employed in understanding the mechanical properties of layered MoS₂ [21–35], MoSe₂ [36–39], and MoTe₂ [14,40–45] on both 2H and 1T forms. In these investigations, they experimentally studied a few layers (5–25) of these TMDs species, and Young's modulus obtained was approximately 330 GPa [22], 117 GPa [39], and 110 GPa [43] for MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂, respectively. By using density functional theory and reactive molecular dynamic simulations, theoretical studies have predicted Young's modulus values for single-layer MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂ ranging in the intervals 170–250 GPa [21,25,34], 165–185 GPa [39,46], and 60–115 GPa [42,44,45], respectively. These works promoted substantial advances in understanding the mechanical properties of TMDs. However, an overall description of their elastic properties and fracture dynamics is still missing.

Herein, we carried out extensive fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations to study the elastic properties and fracture dynamics of MoX₂ (X = S, Se, Te) membranes in their 2H and 1T phases. The elastic properties were obtained from the stress–strain relationship. Only recently, 1T phases of these materials were experimentally realized [19]. In this sense, a detailed description of the mechanical properties of these nanostructures considering both 2H and 1T phases is highly attractive.

2. Details of Modeling

We performed fully-atomistic molecular dynamics (MD) simulations using the Stillinger–Weber (SW) [26,27] potential as implemented by LAMMPS [47]. Differently from regular MD simulations, in the reactive MD ones, the breaking and formation of bonds are described. Figure 1 illustrates the model TMD's monolayers studied here in their 2H and 1T phases. The left, middle, and bottom panels illustrate the MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂ monolayers, respectively, in the H (top panels) and T phases (bottom panels). Their atomistic structure contains 3456, 3348, and 2688 atoms, respectively, and they were built intended in yielding 2D membranes with dimensions of about 100 × 100 Å², with periodic boundary conditions. It is worthwhile to stress that the simulation results are not sensitive to the selected computational cell size (as can occur when studying 2D materials using density functional theory calculations [48,49]), which has been checked using a system with larger dimensions. In this sense, the periodic boundary condition was applied to remove the lateral boundary effect and simulate the intrinsic properties of the MoX₂ membranes.

The equations of motion were solved using the velocity-Verlet integrator with a time-step of 0.1 fs. The tensile stress was considered in the system by applying a uniaxial strain along the periodic *h* and *v* directions, using an engineering strain rate of 10^{−6} fs^{−1}. The TMD membranes were stressed up to their complete rupture. To eliminate any residual stress within the membranes, they were equilibrated within an NPT ensemble at constant temperatures (1K and 300K) and null pressures using the Nosé–Hoover thermostat during 200 ps. By adopting this simulation protocol, Young's modulus (Y_M), fracture strain (FS), and ultimate strength (US) are the elastic properties derived from the stress–strain curves. The fracture dynamics, in turn, are studied through MD snapshots and the von Mises stress (VM) per-atom values, calculated at every 100 fs [50]. The VM values provide useful local structural information on the fracture mechanism, once they can determine the region from which the structure has started to yield the fractured lattice. The MD snapshots and trajectories were obtained by using free visualization and analysis software VMD [51].

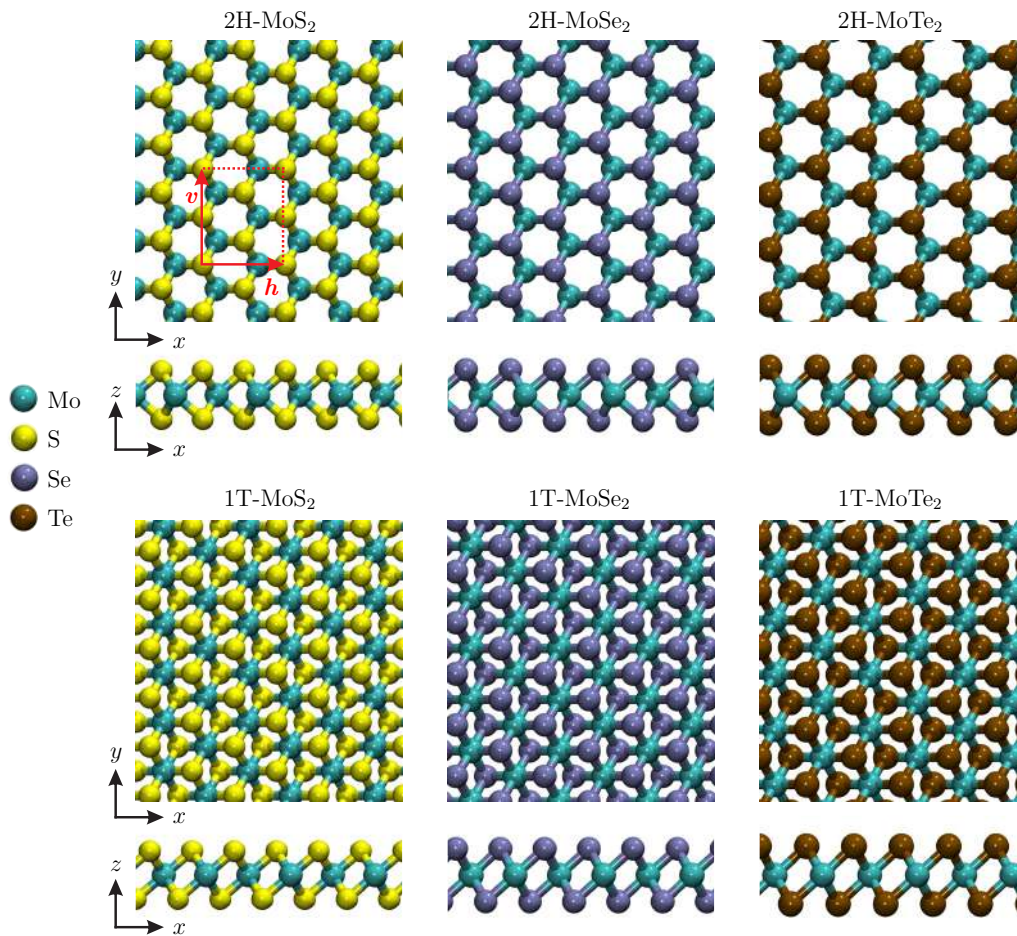


Figure 1. Schematic representation of the model transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers in their 2H and 1T phases. The v and h red arrows highlighted in the 2H-MoS₂ panel denote the structure directions.

To better analyze the outcomes from the stretching dynamics, we calculated the von Mises stress (VM) per-atom values [52]. The VM values provide useful local structural information on the fracture mechanism, once they can determine the region from which the structure has started to yield the fractured lattice. In this way, the VM equation can be written as

$$\sigma_v^k = \sqrt{\frac{(\sigma_{xx}^k - \sigma_{yy}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + (\sigma_{xx}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + 6((\sigma_{xy}^k)^2 + (\sigma_{yz}^k)^2 + (\sigma_{zx}^k)^2)}{2}}, \quad (1)$$

where σ_{xx}^k , σ_{yy}^k , and σ_{zz}^k are the components of the normal stress and σ_{xy}^k , σ_{yz}^k , and σ_{zx}^k are the components of the shear stress. The MD snapshots and trajectories were obtained by using free visualization and analysis software VMD [51].

In Equation (1), the elements of the per-atom stress tensor (computed by LAMMPS) are used. The tensor for each atom is symmetric with 6 components: xx , yy , zz , xy , xz , and yz . The computed quantity is in units of pressure*volume. It would need to be divided by a per-atom volume to have units of stress (pressure), but an individual atom’s volume is not well defined or easy to compute in a deformed solid or a liquid. Therefore, if the diagonal components of the per-atom stress tensor are summed for all atoms in the system and the sum is divided by $D \times V$, where D is the dimension and V the volume of the system, respectively, the result should be $-P$, where P is the total pressure of the system [53–56].

3. Results

We begin our discussions by showing representative MD snapshots of the fracture dynamics for the 2H-MoS₂ (top sequence of panels) and 1T-MoS₂ (bottom sequence of panels) monolayers at 300K and considering a uniaxial strain applied along the *h*-direction, as shown in Figure 2. In the 2H-MoS₂ case, one can note an abrupt rupture followed by a fast propagation of the fracture along the *v*-direction is accomplished at 11.60% of strain. The membrane is considered fractured at 11.68% of strain, once the atoms in the edges of the two fractures moieties are not interacting. A different fracture trend is realized for a 1T-MoS₂ membrane. The very first striking outcome obtained here, when contrasting the fracture dynamics of 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂, is the considerably higher degree of fragility of the latter case. In Figure 2, one can observe that the critical strain for the beginning of the fracture in the 1T-MoS₂ (5.44%) is almost two times smaller than the one for 2H-MoS₂. Another clear trend showed in this figure is that the fracture dynamics of 1T-MoS₂ leads to a brittle lattice structure. This rupture trend is different from the one obtained for the 2H-MoS₂ case, in which two well concise MoS₂ fragments were produced as a final stage of the fracture process. This brittle signature for the 1T-MoS₂ case is obtained for 5.60% of strain. These results suggest that the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase is crucial in diminishing the structural stability of TMDs.

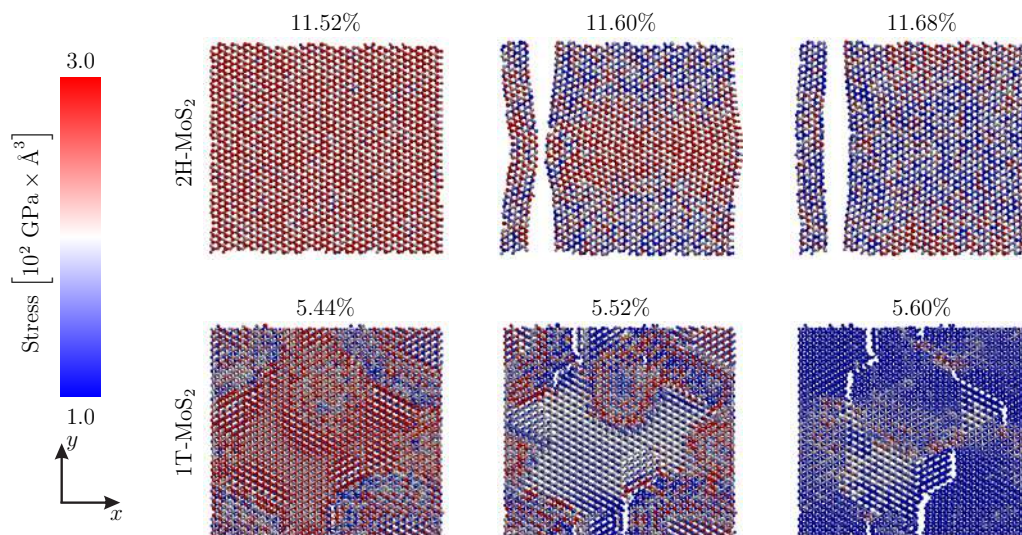


Figure 2. Representative molecular dynamics (MD) snapshots of the fracture dynamics for the 2H-MoS₂ (**top sequence of panels**) and 1T-MoS₂ (**bottom sequence of panels**) monolayers at 300K and considering a uniaxial strain applied along the *h*-direction.

An interesting result arises when a uniaxial strain is applied along the *v*-direction, as depicted in Figure 3. This figure shows the cases related to Figure 2. When the tensile stretching is applied in the *v*-direction, the critical strain to realize the beginning of the fracture of 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ membranes is considerably higher than the ones presented in Figure 2. The difference between the fracture strains for these species is smaller when the stretching is applied along the *v*-direction. As illustrated in Figure 3, the fracture (critical) strains for the beginning of the rupture are 14.08% and 9.84% for the 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ membranes, respectively. After that critical value, the crack propagation takes place for 14.16% and 9.92% for the 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ cases, respectively. Interestingly, the brittle trend for the 1T-MoS₂ fracture, obtained for the *v*-direction stretching, does not occur when it comes to the *v*-direction stretching. After 14.24% and 10.0%, a fast crack propagation occurs for the 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ monolayers, respectively.

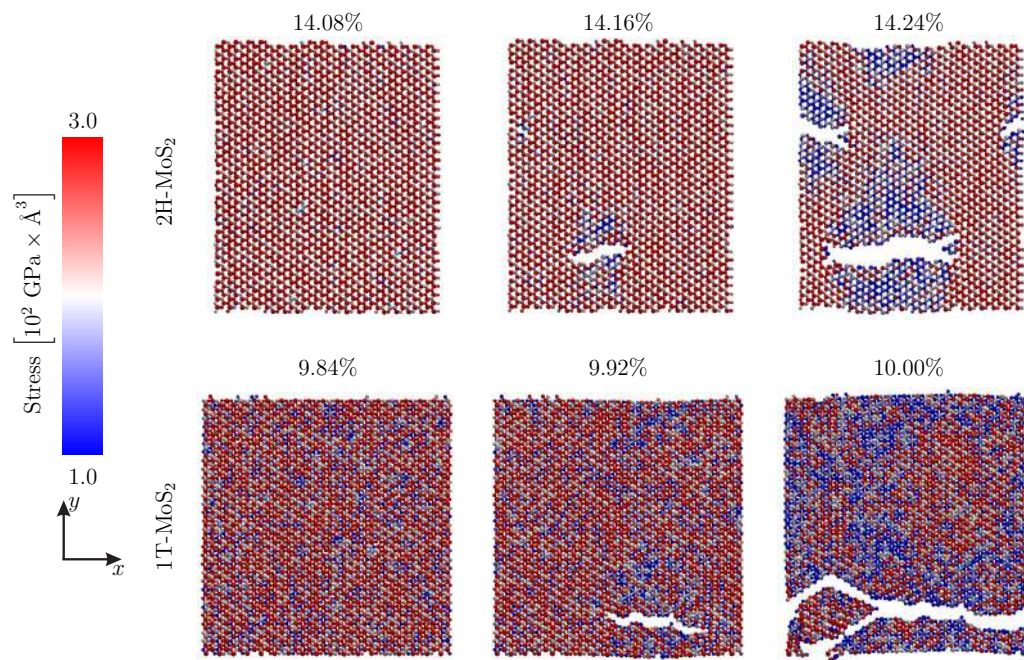


Figure 3. Representative MD snapshots of the fracture dynamics for the 1T-MoS₂ (top sequence of panels) and 1T-MoS₂ (bottom sequence of panels) monolayers at 300K and considering a uniaxial strain applied along the v -direction.

Figure 4 illustrates the representative MD snapshots for the 2H/1T-MoSe₂ and 2H/1T-MoTe₂ membranes. For the sake of convenience, we presented just the snapshots that show the crack propagation and the fractured form of these TMD species. The top and bottom panels depict the results when the uniaxial strain is applied along the h and v directions, respectively. In the top panels, one can note that the critical strain for the membrane rupture is 17.60%, 7.52%, 18.56%, and, 8.24% for the 2H-MoSe₂, 1T-MoSe₂, 2H-MoTe₂, and 1T-MoTe₂, respectively. In the bottom panels, we can observe that the critical strain for the membrane rupture is 19.84%, 8.56%, 20.48%, and, 9.44% for the 2H-MoSe₂, 1T-MoSe₂, 2H-MoTe₂, and 1T-MoTe₂, respectively. A comparison of the tensile strength among the TMDs studied here is presented below with Table 1. As for the MoS₂ cases, in the MoSe₂ and MoTe₂ cases, the fracture propagation undergoes in the direction opposite to the stretching. It is worthwhile to stress that both MoSe₂ and MoTe₂ present a fracture mechanism defined by a fast crack propagation followed by an abrupt rupture of the membranes into parts with a good degree of integrity (i.e., no brittle structures were observed). These results suggest that MoSe₂ and MoTe₂ monolayers may present greater structural stability than the MoS₂ ones.

Finally, we present the elastic properties obtained from the simulations discussed above. These properties are Young's modulus (Y_M , in units of GPa), fracture strain (FS (%)), and the maximum stress US (which is called ultimate tensile strength US (GPa)). They were estimated considering stretching regimes before mechanical failure (fracture) of the TMD membranes. These stretching regimes can be inferred from Figure 5, which illustrates the calculated stress–strain curves for all TMD membranes when subjected to 10K and 300K, considering a uniaxial strain applied in both h and v directions. Recently, the impact of temperature on the elastic properties of 2H-MoS₂ was studied by using the SW potential as implemented in LAMMPS [57]. The highest temperature simulated was 600K. It was concluded that Young's modulus decreased with increasing temperature. In addition, the 2H-MoS₂ has smaller fracture strain at a higher temperature. These behaviors were related to stronger thermal vibrations at higher temperatures, which resulted in longer extensions of atomic bonds. Figure 5a–f are describing the stress–strain relationship for the 2H/1T-MoS₂, 2H/1T-MoSe₂, and 2H/1T-MoTe₂ membranes, respectively. Table 1 presents a summary of the mechanical properties of the TMD monolayers studied in this work. In our simulation protocol, these monolayers were

stretched at a constant rate until their total rupture. The stress–strain curves show the two following common regions: a non-linear elastic region that is observed up to the ultimate strength value and a region of null stress (after a critical fracture strain) in which the TMD membranes ultimately break. In Figure 5, one can see that the US values are slightly higher for the cases in which the tensile stretching was applied in the v -direction. This trend occurs since the bond angle variations in h - and v -direction are different, and they govern the fracture strain. The fracture strains range from 5.44% (1T-MoS₂ at 300K) up to 29.86% (2H-MoTe₂ at 10K). As expected, increasing the temperature to 300K, there is a decrease in the critical tensile strain (fracture strain) values for all TMD membranes (see Table 1). The highest Young’s modulus was obtained for 2H-MoSe₂ monolayer at 10K (154.65 GPa). The TMD of the higher tensile strength (highest ultimate stress value) is the 2H-MoSe₂ membrane at 10K (25.98 GPa). As discussed above, generally, the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase can contribute to diminishing their structural stability when compared with TMD membranes in the 2H phase. Importantly, Table 1 summarizes the elastic properties (Y_M , FS, and US) that were obtained by fitting the stress–strain curves for the TMD monolayers investigated here. It is worthwhile to stress that the fracture is a random process. The scatter for the elastic property values obtained using different MD trajectories is useful to estimate the precision of our calculations. In this way, we performed ten additional simulations for the 2H-MoS₂ case by changing the initial seed for the random number generation. In these simulations, the strain was applied in the h -direction at 300 K. We obtained the following values for the elastic properties: $Y_M = 135 \pm 13$ GPa, FS = $12 \pm 2\%$, and the US = 14 ± 3 GPa.

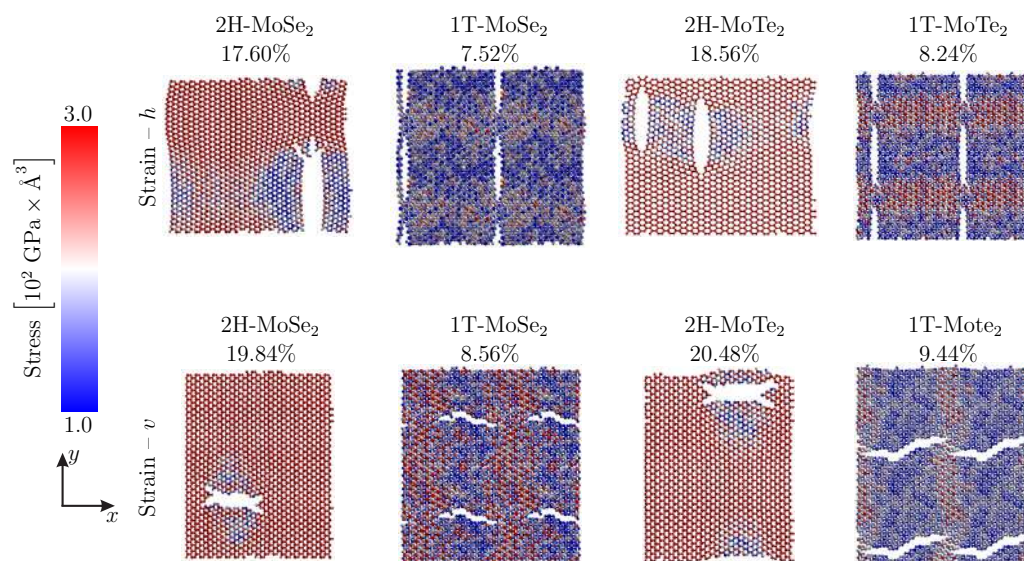


Figure 4. Representative MD snapshots of the fracture dynamics for the 2H/1T-MoSe₂ and 2H/1T-MoTe₂ monolayers at 300K. The **top** and **bottom** sequence of panels refer to the simulations considering a uniaxial strain applied along the h and v directions, respectively.

Table 1. Elastic properties (Y_M , in units of GPa), fracture strain (FS (%)), and the maximum stress US (which is called ultimate tensile strength US (GPa)) that were obtained by fitting the stress–strain curves for the TMD monolayers investigated here.

2H-MoS ₂						
Temperature [K]	Strain- <i>h</i>			Strain- <i>v</i>		
	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
10 K	145	19	19	139	22	17
300 K	135	12	14	130	14	14
2H-MoSe ₂						
Temperature [K]	Strain- <i>h</i>			Strain- <i>v</i>		
	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
10 K	160	23	26	155	27	25
300 K	154	17	22	149	20	21
2H-MoTe ₂						
Temperature [K]	Strain- <i>h</i>			Strain- <i>v</i>		
	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
10 K	125	25	23	122	30	21
300 K	121	18	19	118	20	18
1T-MoS ₂						
Temperature [K]	Strain- <i>h</i>			Strain- <i>v</i>		
	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
10 K	124	13	12	120	14	11
300 K	133	5	7	110	8	8
1T-MoSe ₂						
Temperature [K]	Strain- <i>h</i>			Strain- <i>v</i>		
	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
10 K	127	12	11	124	15	12
300 K	114	7	8	112	8	8
1T-MoTe ₂						
Temperature [K]	Strain- <i>h</i>			Strain- <i>v</i>		
	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
10 K	118	13	11	114	16	11
300 K	107	8	8	103	9	8

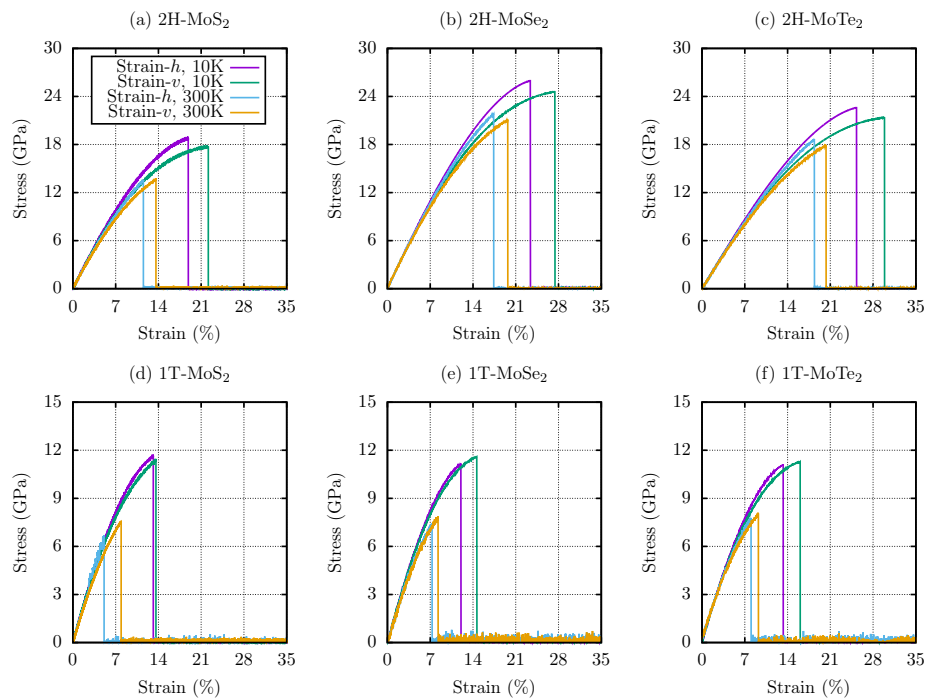


Figure 5. Calculated stress–strain curves for all TMD membranes studied here when subjected to 10K and 300K, considering a uniaxial strain applied in both *h* and *v* directions. (a,d), (b,e), and (c,f) are describing the stress–strain relationship for the 2H/1T-MoS₂, 2H/1T-MoSe₂, and 2H/1T-MoTe₂ membranes, respectively.

4. Discussion

In summary, we carried out fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations to perform a comparative study on the elastic properties and fracture patterns of MoX₂ (X = S, Se, Te) membranes, in the 2H and 1T phases, within the framework of the Stillinger–Weber potential. The results showed that the fracture mechanism of a 2H-MoS₂ monolayer occurs through an abrupt rupture followed by fast crack propagation. A different fracture trend is realized for a 1T-MoS₂ membrane. The fracture dynamics of this material leads to a brittle structure. Both MoSe₂ and MoTe₂ presented a fracture mechanism defined by a fast crack propagation followed by an abrupt rupture of the membranes into parts with a good degree of integrity (i.e., no brittle structures were observed). These results suggest that these monolayers may present greater structural stability than the MoS₂ ones. The highest Young’s modulus was obtained for 2H-MoSe₂ monolayer at 10K (154.65 GPa). The TMD of higher tensile strength is the 2H-MoSe₂ membrane at 300 K (21.88 GPa). Generally, the critical strain to realize the TMD membranes fracture is considerably higher when the strain was applied along the *v*-direction. It was also obtained here as a general trend that the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase can contribute to diminishing their structural stability when compared with TMD membranes in the 2H phase. As a consequence, among the 2H and 1T phases, the 1T presented lower tensile strength. For instance, Young’s modulus value for single-layer graphene is about 2.4 ± 0.4 TPa [58], which is almost ten times higher than the ones obtained here for the MoX₂ membranes. As it is well known, the lack of a bandgap in pristine graphene hampers its application in semiconducting devices. Since MoS₂ has a semiconducting bandgap (about 1.8 eV [22]) and possesses comparable tensile strength, it can be an alternative to substitute/complement graphene in semiconducting applications, mostly when it comes to the field of flat nano-electronics.

Author Contributions: M.L.P.J., J.M.D.S., C.M.V.d.A.: methodology, formal analysis, data Curation, and writing—original draft preparation. L.F.R.J., L.A.R.J., and R.T.d.S.J., and W.F.G.: conceptualization, supervision, funding acquisition, and writing—reviewing and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by CAPES grant numbers 88882.383674/2019-01 and 88887.144009/2017-00, CNPq grant numbers 465741/2014-2, 312180/2019-5, and, 302236/2018-0, FAP-DF grant numbers 0193.001366/2016, 00193.0000248/2019-32, and 0193.001365/2016, DPI/DIRPE/UnB (Edital DPI/DPG 03/2020) grant number 23106.057541/2020-89, and IFD/UnB (Edital 01/2020) grant number 23106.090790/2020-86.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian research agencies CNPq, FAPESP, and FAP-DF. M.L.P.J. gratefully acknowledges the financial support from CAPES grant 88882.383674/2019-01. R.T.S.J. gratefully acknowledges, respectively, the financial support from CNPq grants 465741/2014-2 and 312180/2019-5, CAPES grant 88887.144009/2017-00, and FAP-DF grants 0193.001366/2016 and 0193.001365/2016. L.A.R.J. acknowledges the financial support from a Brazilian Research Council FAP-DF and CNPq grants 00193.0000248/2019-32 and 302236/2018-0, respectively. L.A.R.J. and M.L.P.J. acknowledge CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from DPI/DIRPE/UnB (Edital DPI/DPG 03/2020) grant 23106.057541/2020-89 and from IFD/UnB (Edital 01/2020) grant 23106.090790/2020-86.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O.V.; Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17033. [[CrossRef](#)]
2. Chhowalla, M.; Shin, H.S.; Eda, G.; Li, L.J.; Loh, K.P.; Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263–275. [[CrossRef](#)]
3. Tan, C.; Zhang, H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2713–2731. [[CrossRef](#)]
4. Chhowalla, M.; Liu, Z.; Zhang, H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2584–2586. [[CrossRef](#)]
5. Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Butler, S.Z.; Hollen, S.M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J.A.; Gutiérrez, H.R.; Heinz, T.F.; Hong, S.S.; Huang, J.; Ismach, A.F.; et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898–2926. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Qian, X.; Shen, S.; Liu, T.; Cheng, L.; Liu, Z. Two-dimensional TiS₂ nanosheets for in vivo photoacoustic imaging and photothermal cancer therapy. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6380–6387. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Chen, Y.; Tan, C.; Zhang, H.; Wang, L. Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2681–2701. [[CrossRef](#)]
9. Wang, Q.H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J.N.; Strano, M.S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712. [[CrossRef](#)]
10. Wilson, J.A.; Yoffe, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 193–335. [[CrossRef](#)]
11. Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M.; Chhowalla, M. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5111–5116. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Yun, Q.; Lu, Q.; Zhang, X.; Tan, C.; Zhang, H. Three-dimensional architectures constructed from transition-metal dichalcogenide nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 626–646. [[CrossRef](#)]
13. Mak, K.F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T.F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Ruppert, C.; Aslan, O.B.; Heinz, T.F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe₂ crystals. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6231–6236. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Jariwala, D.; Sangwan, V.K.; Lauhon, L.J.; Marks, T.J.; Hersam, M.C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102–1120. [[CrossRef](#)]
16. Zhang, Y.; Chang, T.R.; Zhou, B.; Cui, Y.T.; Yan, H.; Liu, Z.; Schmitt, F.; Lee, J.; Moore, R.; Chen, Y.; et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 111. [[CrossRef](#)]
17. Eftekhari, A. Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Appl. Mater. Today* **2017**, *8*, 1–17. [[CrossRef](#)]

18. Eda, G.; Maier, S.A. Two-dimensional crystals: Managing light for optoelectronics. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5660–5665. [[CrossRef](#)]
19. Zhang, X.; Lai, Z.; Ma, Q.; Zhang, H. Novel structured transition metal dichalcogenide nanosheets. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 3301–3338. [[CrossRef](#)]
20. Yu, Y.; Nam, G.H.; He, Q.; Wu, X.J.; Zhang, K.; Yang, Z.; Chen, J.; Ma, Q.; Zhao, M.; Liu, Z.; et al. High phase-purity 1T'-MoS₂-and 1T'-MoSe₂-layered crystals. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 638–643. [[CrossRef](#)]
21. Ostadhossein, A.; Rahnamoun, A.; Wang, Y.; Zhao, P.; Zhang, S.; Crespi, V.H.; Van Duin, A.C. ReaxFF reactive force-field study of molybdenum disulfide (MoS₂). *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 631–640. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Castellanos-Gomez, A.; Poot, M.; Steele, G.A.; Van Der Zant, H.S.; Agraït, N.; Rubio-Bollinger, G. Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 772–775. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Castellanos-Gomez, A.; van Leeuwen, R.; Buscema, M.; van der Zant, H.S.; Steele, G.A.; Venstra, W.J. Single-layer MoS₂ mechanical resonators. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6719–6723. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Castellanos-Gomez, A.; Roldán, R.; Cappelluti, E.; Buscema, M.; Guinea, F.; van der Zant, H.S.; Steele, G.A. Local strain engineering in atomically thin MoS₂. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5361–5366. [[CrossRef](#)]
25. Cooper, R.C.; Lee, C.; Marianetti, C.A.; Wei, X.; Hone, J.; Kysar, J.W. Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 035423. [[CrossRef](#)]
26. Jiang, J.W.; Park, H.S. Mechanical properties of MoS₂/graphene heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 033108. [[CrossRef](#)]
27. Jiang, J.W.; Park, H.S.; Rabczuk, T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulfide (MoS₂): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 064307. [[CrossRef](#)]
28. Kang, J.; Sahin, H.; Peeters, F.M. Mechanical properties of monolayer sulphides: A comparative study between MoS₂, HfS₂ and TiS₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27742–27749. [[CrossRef](#)]
29. Khan, M.B.; Jan, R.; Habib, A.; Khan, A.N. Evaluating mechanical properties of few layers MoS₂ nanosheets-polymer composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *2017*, 3176808. [[CrossRef](#)]
30. Liang, T.; Phillpot, S.R.; Sinnott, S.B. Parametrization of a reactive many-body potential for Mo–S systems. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 245110. [[CrossRef](#)]
31. Liu, K.; Yan, Q.; Chen, M.; Fan, W.; Sun, Y.; Suh, J.; Fu, D.; Lee, S.; Zhou, J.; Tongay, S.; et al. Elastic properties of chemical-vapor-deposited monolayer MoS₂, WS₂, and their bilayer heterostructures. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5097–5103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Manzeli, S.; Allain, A.; Ghadimi, A.; Kis, A. Piezoresistivity and strain-induced band gap tuning in atomically thin MoS₂. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5330–5335. [[CrossRef](#)]
33. Yazyev, O.V.; Kis, A. MoS₂ and semiconductors in the flatland. *Mater. Today* **2015**, *18*, 20–30. [[CrossRef](#)]
34. Mortazavi, B.; Ostadhossein, A.; Rabczuk, T.; Van Duin, A.C. Mechanical response of all-MoS₂ single-layer heterostructures: A ReaxFF investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 23695–23701. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Miró, P.; Ghorbani-Asl, M.; Heine, T. Two dimensional materials beyond MoS₂: Noble-transition-metal dichalcogenides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3015–3018. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Frisenda, R.; Drüppel, M.; Schmidt, R.; de Vasconcellos, S.M.; de Lara, D.P.; Bratschitsch, R.; Rohlfing, M.; Castellanos-Gomez, A. Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides. *NPJ 2D Mater. Appl.* **2017**, *1*, 1–7. [[CrossRef](#)]
37. Jaques, Y.M.; Manimunda, P.; Nakanishi, Y.; Susarla, S.; Woellner, C.F.; Bhowmick, S.; Asif, S.A.S.; Galvão, D.S.; Tiwary, C.S.; Ajayan, P.M.; et al. Differences in the Mechanical Properties of Monolayer and Multilayer WSe₂/MoSe₂. *MRS Adv.* **2018**, *3*, 373–378. [[CrossRef](#)]
38. Jiang, M.; Zhang, J.; Wu, M.; Jian, W.; Xue, H.; Ng, T.W.; Lee, C.S.; Xu, J. Synthesis of 1T-MoSe₂ ultrathin nanosheets with an expanded interlayer spacing of 1.17 nm for efficient hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14949–14953. [[CrossRef](#)]
39. Iguñiz, N.; Frisenda, R.; Bratschitsch, R.; Castellanos-Gomez, A. Revisiting the buckling metrology method to determine the Young's modulus of 2D materials. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807150. [[CrossRef](#)]
40. Johari, P.; Shenoy, V.B. Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5449–5456. [[CrossRef](#)]

41. Kumar, A.; Ahluwalia, P. Mechanical strain dependent electronic and dielectric properties of two-dimensional honeycomb structures of MoX₂ (X = S, Se, Te). *Phys. B Condens. Matter* **2013**, *419*, 66–75. [[CrossRef](#)]
42. Mortazavi, B.; Berdiyurov, G.R.; Makaremi, M.; Rabczuk, T. Mechanical responses of two-dimensional MoTe₂; pristine 2H, 1T and 1T' and 1T'/2H heterostructure. *Extrem. Mech. Lett.* **2018**, *20*, 65–72. [[CrossRef](#)]
43. May, P.; Khan, U.; Coleman, J.N. Reinforcement of metal with liquid-exfoliated inorganic nano-platelets. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 163106. [[CrossRef](#)]
44. Rano, B.R.; Syed, I.M.; Naqib, S. Ab initio approach to the elastic, electronic, and optical properties of MoTe₂ topological Weyl semimetal. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154522. [[CrossRef](#)]
45. Sun, Y.; Pan, J.; Zhang, Z.; Zhang, K.; Liang, J.; Wang, W.; Yuan, Z.; Hao, Y.; Wang, B.; Wang, J.; et al. Elastic properties and fracture behaviors of biaxially deformed, polymorphic MoTe₂. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 761–769. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Deng, S.; Li, L.; Li, M. Stability of direct band gap under mechanical strains for monolayer MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2018**, *101*, 44–49. [[CrossRef](#)]
47. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19. [[CrossRef](#)]
48. Freitas, R.R.; de Brito Mota, F.; Rivelino, R.; De Castilho, C.; Kakanakova-Georgieva, A.; Gueorguiev, G.K. Tuning band inversion symmetry of buckled III-Bi sheets by halogenation. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 055704. [[CrossRef](#)]
49. Dos Santos, R.; Rivelino, R.; de Brito Mota, F.; Gueorguiev, G.; Kakanakova-Georgieva, A. Dopant species with Al–Si and N–Si bonding in the MOCVD of AlN implementing trimethylaluminum, ammonia and silane. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2015**, *48*, 295104. [[CrossRef](#)]
50. Pereira, M.L.; Ribeiro, L.A. Thermomechanical insight into the stability of nanoporous graphene membranes. *FlatChem* **2020**, *24*, 100196. [[CrossRef](#)]
51. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38. [[CrossRef](#)]
52. Mises, R.V. Mechanik der festen Körper in plastisch-deformablen Zustand. *Math. Phys. Klasse* **1913**, *4*, 582–592.
53. Heyes, D.M. Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 755. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Sirk, T.W.; Moore, S.; Brown, E.F. Characteristics of thermal conductivity in classical water models. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 064505. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Thompson, A.P.; Plimpton, S.J.; Mattson, W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 154107. [[CrossRef](#)]
56. Surblys, D.; Matsubara, H.; Kikugawa, G.; Ohara, T. Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions. *Phys. Rev. E* **2019**, *99*, 051301. [[CrossRef](#)]
57. Ghobadi, N. A comparative study of the mechanical properties of multilayer MoS₂ and graphene/MoS₂ heterostructure: Effects of temperature, number of layers and stacking order. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, *17*, 1483–1493. [[CrossRef](#)]
58. Lee, J.U.; Yoon, D.; Cheong, H. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4444–4448. [[CrossRef](#)]

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Thermomechanical Insight Into the Stability of Nanoporous Graphene Membranes

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

FlatChem, 24, 100196 (2020)



Thermomechanical insight into the stability of nanoporous graphene membranes



Marcelo Lopes Pereira Júnior^a, Luiz Antônio Ribeiro Júnior^{a,b,*}

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil

^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010 Brasília, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Reactive molecular dynamics
 Porous graphene membranes
 Elastic properties
 Fracture pattern
 Melting point

ABSTRACT

Porous graphene (PG) is a graphene derivative endowed of nanoporous architectures. This material possesses a particular structure with interconnected networks of high pore volume, producing membranes with a large surface area. Experiments revealed that PG combines remarkable properties such as high mechanical strength and good thermal stability. In this work, we have carried out fully-atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics simulations to perform a comprehensive study on the elastic properties, fracture mechanism, and thermal stability of 2D porous *n*-Benzo-CMPs (CMP and *n* refer, respectively, to π -conjugated microporous polymers and the pore diameter) membranes with distinct nanoporous architectures. For comparison purposes, the results were also contrasted with the ones for graphene sheets of similar dimensions. We adopted three different nanoporous diameters: small (3.45 Å), medium (8.07 Å), and large (11.93 Å). Results showed that PG is thermally stable up to 4660 K, about 1000 K smaller than the graphene melting point (5643 K). During the PG heating, linear atomic chains are formed combining carbon and hydrogen atoms. The fracture strains range between 15% and 34% by applying a uniaxial loading in both plane directions for temperatures up to 1200 K. The fracture strain increases proportionally with the nanoporous size. All the PG membranes go abruptly from elastic to completely fractured regimes after a critical strain threshold.

1. Introduction

Porous Graphene (PG) membranes are graphene-related materials composed of a large surface area containing nanopores with different shapes and sizes [1,2]. PG membranes are interesting materials due to their low density and high strength, being capable of bonding with other atoms through their sp , sp^2 , and sp^3 hybrid orbitals [3,4]. They have emerged to overcome the problem of the severely reduced surface area presented by graphene layers when in contact, which heavily weakens several of their outstanding properties [5]. In this sense, the surface area of graphene — or assembly of graphene layers — is enlarged by tailoring the lattice morphology via pore production [6]. PG membranes have been employed to develop several applications, ranging from biomedical [7,8] to energy storage and conversion devices [9–13]. To further explore the functionalities of PG, many studies have been devoted to designing novel advanced PG-based materials with both 2D and 3D architectures and endowed of more accessible electroactive areas [14–16].

PG membranes present a random or high regularity distribution of nanoporous [17]. These pores are classified according their diameters

(D) as: micropores ($D < 2$ nm), mesopores ($2 \text{ nm} < D < 50$ nm), and macropores ($D > 50$ nm) [18]. To produce them, some sp^2 carbon atoms are removed from the pristine graphene lattice. Particularly, PG layers with micropores are employed in developing new technologies for water and air purification, due to its spongy structure [19]. The ones displaying mesopores and macropores, in turn, have been used as active layers in electrochemical capacitors [20]. Among all the species of 2D porous graphitic materials, *n*-Benzo-CMPs (where CMP and *n* refer, respectively, to π -conjugated microporous polymers and the pore size), stand out due to their direct semiconducting bandgaps (0.6–1.75 eV), making them interesting for a wide range of optoelectronic applications [21]. Importantly, their synthesis has revealed novel functions for potential applications as super-capacitor in the energy storage or electric power supply [22].

Recently, several theoretical studies were performed inspired by the successful synthesis of 2D porous CMPs [21,23–29]. The electronic and transport properties of *n*-Benzo-CMPs and BN codoped derivatives were investigated using density-functional theory (DFT) and the non-equilibrium Green's function methods [21]. The results showed that these materials possess interesting structural, electronic, and transport

* Corresponding author at: Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro).

<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100196>

Received 20 July 2020; Received in revised form 26 August 2020; Accepted 2 September 2020

Available online 11 September 2020

2452-2627/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Temperature Effects on the Fracture Dynamics
and Elastic Properties of Popgraphene
Membranes

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Wjefferson Henrique da Silva Brandão

Acrísio Lins de Aguiar

Douglas Soares Galvão

José Moreira de Sousa

Temperature Effects on the Fracture Dynamics and Elastic Properties of Popgraphene Membranes

Marcelo L. Pereira Júnior,^{*[a]} Luiz A. Ribeiro Júnior,^[a] W Jefferson H. S. Brandão,^[b]
Acrisio L. Aguiar,^[b] Douglas S. Galvão,^[c] and José M. de Sousa^[d, e]

Popgraphene (PopG) is a new 2D planar carbon allotrope which is composed of 5–8–5 carbon rings. PopG is intrinsically metallic and possesses excellent thermal and mechanical stability. In this work, we report a detailed study of the thermal effects on the mechanical properties of PopG membranes using fully-atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics simulations. Our results showed that PopG presents very distinct fracture mechanisms depending on the temperature and direction of the applied stretching. The main fracture dynamics trends are temperature

independent and exhibit an abrupt rupture followed by fast crack propagation. The reason for this anisotropy is due to the fact that y-direction stretching leads to a deformation in the shape of the rings that cause the breaking of bonds in the pentagon-octagon and pentagon-pentagon ring connections, which is not observed for the x-direction. PopG is less stiff than graphene membranes, but the Young's modulus value is only 15% smaller.

1. Introduction

Since graphene was obtained in 2004,^[1] an enormous amount of studies has been carried out aimed at using this material to develop more efficient optoelectronic devices. Among these devices, graphene-based thin-film transistors^[2] and photo-detectors^[3] have been considered the most promising solutions to replace the current silicon-based technology, due to their good cost-efficiency ratio and possible lower environmental impact. Motivated by graphene success, several other allotropes such as penta-graphene,^[4] phagraphene,^[5] ψ -graphene,^[6] twin graphene,^[7] and popgraphene (PopG)^[8] have been proposed. These new structures exhibit several interesting physical and chemical properties that could be exploited in future applications.

PopG is a 2D planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings, which was theoretically predicted by Wang and colleagues^[8] in 2018. PopG is particularly attractive due to its metallic behavior and excellent thermal and mechanical stabilities.^[8,9] Also, based on density functional theory (DFT) calculations,^[8] it was demonstrated that PopG possesses a high capability for Lithium adsorption, as well as good conductivity

and a low-energy barrier to Lithium diffusion, which makes PopG a promising material for developing Li-ion batteries.

PopG mechanical behavior was investigated using reactive molecular dynamics simulations.^[9] They investigated the fracture of defective PopG membranes. It was concluded that the fracture patterns depend on the geometry of the defect and the involved bonds where the fracture initiates. However, a more comprehensive study of the PopG mechanical properties, in particular, its mechanical behavior dependence on thermal effects is still missing and it is one of the objectives of the present work.

In this work, the fracture patterns/mechanisms of PopG membranes subjected to different thermal regimes were investigated using fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations. The mechanical properties of these systems were studied using the stress-strain relationship and fracture toughness. The direction-dependence of their tensile strength is also discussed in detail. For comparison purposes, we have also carried out the same set of simulations for graphene sheets of similar dimensions. We believe that our results provide a better framework for understanding PopG mechanical behavior.

Computational Methods

The unit cell of a PopG monolayer has a rectangular shape of dimensions 3.68 Å by 9.11 Å, as illustrated in Figure 1. In order to study the PopG mechanical properties, we considered a supercell membrane with dimensions 109.41 Å × 120.96 Å containing 4752 Carbon atoms. The corresponding graphene membrane (for comparative purposes), with dimensions of 94.00 Å × 91.00 Å, and contains 3256 atoms. To investigate the temperature effects on these membranes, we carried out fully-atomistic molecular dynamics (MD) simulations using the interatomic reactive potential ReaxFF^[10,11] as implemented by the large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS).^[12]


[a] M. L. Pereira Júnior, Prof. L. A. Ribeiro Júnior
Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brazil
E-mail: ribeirojr@unb.br

[b] W. H. S. Brandão, A. L. Aguiar
Department of Physics, Federal University of Piauí, Teresina, Piauí, Brazil

[c] D. S. Galvão
Applied Physics Department, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

[d] J. M. de Sousa
Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

[e] J. M. de Sousa
Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí, São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil

 Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cphc.202000403>

A Reactive Molecular Dynamics Study on the
Mechanical Properties of a Recently Synthesized
Amorphous Carbon Monolayer Converted into a
Nanotube/Nanoscroll

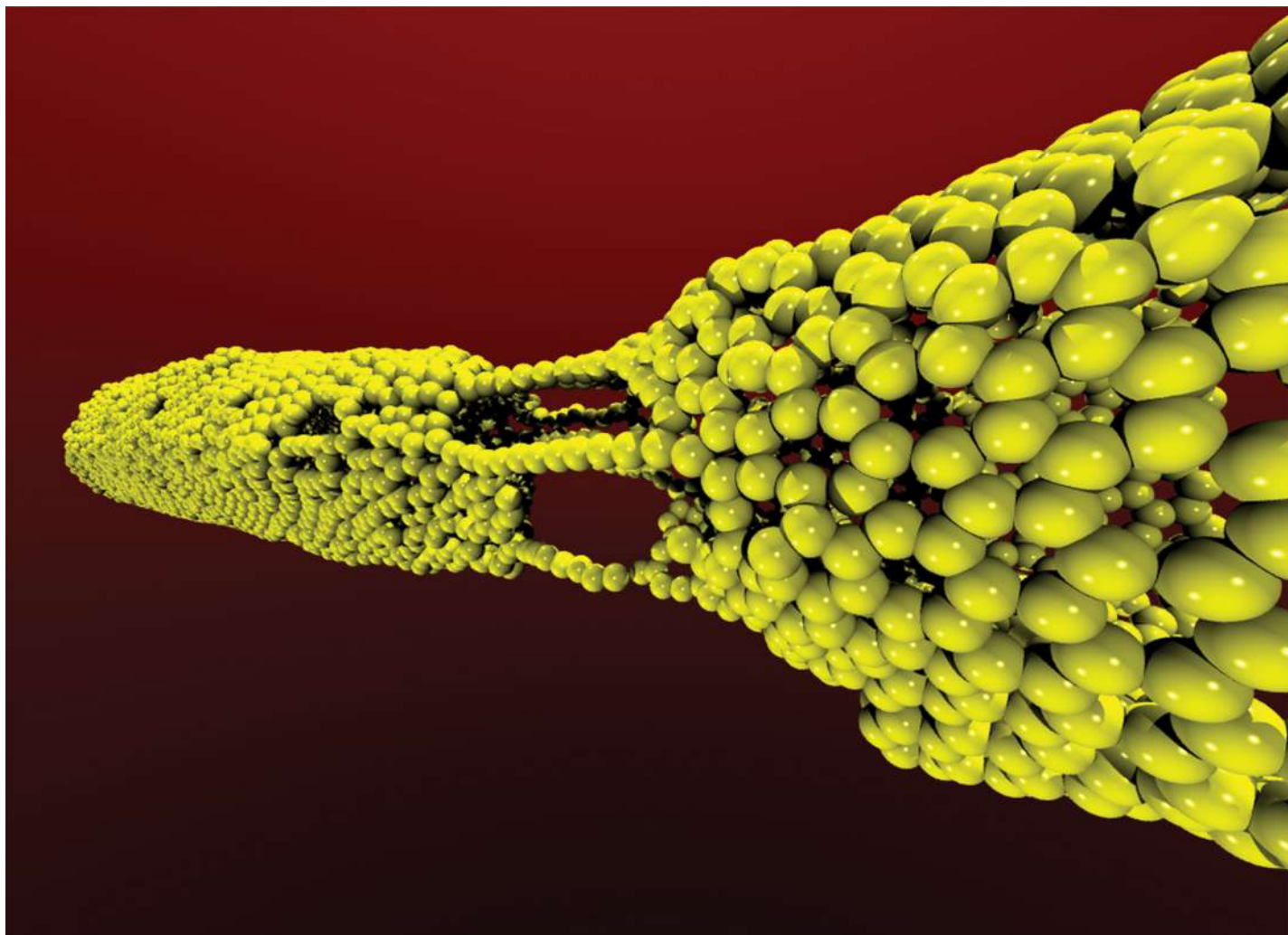
Marcelo Lopes Pereira Júnior

Wiliam Ferreira da Cunha

Douglas Soares Galvão

Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Physical Chemistry Chemical Physics, **23**(15), 9089 – 9095
(2021)



Showcasing research from the Institute of Physics at the University of Brasília, Brazil.

A reactive molecular dynamics study on the mechanical properties of a recently synthesized amorphous carbon monolayer converted into a nanotube/nanoscroll

Upon uniaxial stress, amorphous carbon nanotubes and nanoscrolls present a non-elastic regime before their total rupture. Their mechanical behavior is substantially different, thus indicating that topology plays an important role in defining their elastic properties.

As featured in:



See Marcelo Lopes Pereira Junior *et al.*,
Phys. Chem. Chem. Phys.,
2021, **23**, 9089.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, **23**, 9089

A reactive molecular dynamics study on the mechanical properties of a recently synthesized amorphous carbon monolayer converted into a nanotube/nanoscroll

Marcelo Lopes Pereira Junior,^{id}*^a William Ferreira da Cunha,^a
Douglas Soares Galvão^{bc} and Luiz Antonio Ribeiro Junior^{id}^a

Recently, laser-assisted chemical vapor deposition has been used to synthesize a free-standing, continuous, and stable monolayer amorphous carbon (MAC). MAC is a pure carbon structure composed of randomly distributed five, six, seven, and eight atom rings, which is different from that of disordered graphene. More recently, amorphous MAC-based nanotubes (a-CNT) and nanoscrolls (a-CNS) were proposed. In this work, we have investigated (through fully atomistic reactive molecular dynamics simulations) the mechanical properties and sublimation points of pristine and a-CNT and a-CNS. The results showed that a-CNT and a-CNS have distinct elastic properties and fracture patterns compared to those of their pristine analogs. Both a-CNT and a-CNS presented a non-elastic regime before their total rupture, whereas the CNT and CNS underwent a direct conversion to fractured forms after a critical strain threshold. The critical strain values for the fracture of the a-CNT and a-CNS are about 30% and 25%, respectively, and they are lower than those of the corresponding CNT and CNS cases. Although less resilient to tension, the amorphous tubular structures have similar thermal stability in relation to the pristine cases with sublimation points of 5500 K, 6300 K, 5100 K, and 5900 K for a-CNT, CNT, a-CNS, and CNS, respectively. An interesting result is that the nanostructure behavior is substantially different depending on whether it is a nanotube or a nanoscroll, thus indicating that the topology plays an important role in defining its elastic properties.

Received 23rd December 2020,
Accepted 1st February 2021

DOI: 10.1039/d0cp06613c

rsc.li/pccp

1 Introduction

Carbon-based nanomaterials have been used in numerous energy storage and conversion applications as good cost-benefit alternatives to conventional (silicon-based) technology.^{1,2} Many of their promises in revolutionizing these fields still need further refining for commercial-grade applications. Among such applications are worth mentioning organic photovoltaics,³ light-emitting diodes,⁴ and thin-film transistors.⁵ The broad range of carbon-based nanomaterials employed in developing these applications includes graphene and its allotropes,⁶ carbon nanotubes,⁷ nanoscrolls,⁸ nanofibers,⁹ and amorphous carbon materials.¹⁰ Particularly, carbon nanotubes (CNTs) are still a subject of interest due to their remarkable electronic and structural properties, which have impacted several areas of nanotechnology.¹¹ CNTs present

distinct electronic properties, such as metallic and semiconducting behavior, depending on their symmetry.¹² Carbon nanoscrolls (CNSs), in turn, are formed by the jelly or papyrus roll-like wrapping of a graphite sheet to form a tubular structure.^{13–15} Recent synthesis efforts provided simple low-temperature routes to obtain CNSs.^{8,16}

Amorphous carbons are families of carbon-based materials without a long-range crystalline order.¹⁰ Several experimental efforts have been devoted to understanding the electronic and structural properties of amorphous CNTs (a-CNTs) for their applications in nanoelectronics.^{17–23} The synthesis and characterization of these materials were studied through simple fabrication procedures used for preparing highly ordered nanotube arrays.²¹ Electrical transport measurements on individual a-CNTs showed that their resistivity is of the same order as multiwalled CNTs despite their disordered microstructure.²² a-CNTs were also employed as potential candidates for water purification.²³ It was reported that they can be used for adsorption and/or removal of hydroxyl group substituted aromatic compounds like Resorcinol as well as heavy metal ions like arsenic from water.

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil.

E-mail: marcelolpjunior@gmail.com

^b Applied Physics Department, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

^c Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

On the Elastic Properties of Single-walled Phagraphene Nanotubes

Marcelo Lopes Pereira Júnior

José Moreira de Sousa

Wjefferson Henrique da Silva Brandão

Acrísio Lins de Aguiar

Rafael Amatte Bizão

Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Douglas Soares Galvão

Chemical Physics Letters, **756**, 137830 (2020)



Research paper

On the elastic properties of single-walled phagraphene nanotubes

M.L. Pereira Júnior^a, J.M. De Sousa^b, W.H.S. Brandão^c, A.L. Aguiar^c, R.A. Bizao^d,
L.A. Ribeiro Júnior^{a,e,*}, D.S. Galvão^{f,g}

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil

^b Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí, São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil

^c Physics Department, Piauí Federal University, Teresina, Piauí 64049-550, Brazil

^d Institute of Mathematics and Computer Sciences, University of São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brazil

^e PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010 Brasília, Brazil

^f Applied Physics Department, 'Gleb Wataghin' Institute of Physics, State University of Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil

^g Center for Computing in Engineering & Sciences, State University of Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil



HIGHLIGHTS

- First comprehensive study of the mechanical properties of phagraphene nanotubes.
- Similar brittle fracture between phagraphene (PhaNTs) and carbon nanotubes (CNTs).
- PhaNTs and CNTs present equivalent fracture strains ranging between 15% and 20%.
- CNTs present ultimate strength values about 30% higher than corresponding PhaNTs.

ARTICLE INFO

Keywords:

Reactive (ReaxFF) Molecular Dynamics

Elastic properties

Phagraphene nanotubes

ABSTRACT

Phagraphene (PhaG) is a quasi-planar 2D structure composed of 5 – 6 – 7 ring sequence. We have investigated the structural and mechanical properties of phagraphene nanotubes (PhaNTs) through fully atomistic reactive molecular dynamics (MD) simulations. For comparison purposes, the results were also contrasted to similar carbon nanotubes (CNTs). Results showed that PhaNTs and CNTs present similar brittle fracture mechanisms. The Young's modulus values obtained for PhaNTs were smaller than the corresponding ones for CNTs. Both, PhaNTs and CNTs, present equivalent fracture strains ranging between 15% and 20%. For the ultimate strength values, CNTs present values about 30% higher than the corresponding ones for PhaNTs.

1. Introduction

The carbon ability to form different types of chemical bonds, with itself or other elements, has contributed to the advancement of organic-based nanomaterials in the last three decades [1–4]. The discovery of fullerenes [5] and carbon nanotubes (CNTs) [6], and more recently graphene [7], illustrates the carbon importance [8,9]. In particular, the advent of graphene created a new era in materials science [10–13]. The graphene unique physical and chemical properties have been exploited in a variety of applications, such as biosensors [10], ultra-capacitors [13], and photonics [11]. However, graphene is a zero-bandgap material which precludes its use in some electronics applications [14]. The search for structures that share some of remarkable graphene properties but with non-zero bandgap has renewed and/or created the interest in other 2D carbon allotropes. Among the plethora of these structures, we

can mention graphynes [15], pentagraphene [16], R-graphyne [17], porous graphene [18], graphenylene [19], twin-graphene [20], Ψ -graphene [21], and phagraphene (PhaG) [22,23]. PhaG is a quasi-planar 2D structure formed of sp^2 -like hybridized carbon atoms with a 5 – 6 – 7 ring sequence and its binding energy (-9.03 eV/atom) is close to that of graphene (-9.23 eV/atom) [22].

Recently, molecular dynamics (MD) and density functional theory (DFT) investigations showed that PhaG membranes present Young's modulus value ~ 800 GPa (close to the one reported to graphene, ~ 1000 GPa) [24,25]. Its electronic bandgap can be modified by applying small shear stresses [26]. Reactive MD simulations revealed that PhaG and graphene membranes have similar fracture behaviors [23,27]. Proposed PhaG membranes and nanoribbons applications include Lithium-ion energy storage [28,29] and anti-cancer drug delivery [30]. Despite the increasing interest in the physical/chemical properties of PhaG

* Corresponding author at: Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A.R. Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137830>

Received 3 July 2020; Received in revised form 23 July 2020; Accepted 28 July 2020

Available online 01 August 2020

0009-2614/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

A.20 ARTIGO XX

Self-Folding and Self-Scrolling Mechanisms of Edge-Deformed Graphene Sheets: A Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior


Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Physical Chemistry Chemical Physics **23**, 15313 (2021)



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, 23, 15313

Self-folding and self-scrolling mechanisms of edge-deformed graphene sheets: a molecular dynamics study†

Marcelo Lopes Pereira Junior  and Luiz Antonio Ribeiro Junior *

Graphene-based nanofolds (GNFs) are edge-connected 2D stacked monolayers that originate from single-layer graphene. Graphene-based nanoscrolls (GNSs) are nanomaterials with geometry resembling graphene layers rolled up into a spiral (papyrus-like) form. Both GNS and GNF structures induce significant changes in the mechanical and optoelectronic properties of single-layer graphene, aggregating new functionalities in carbon-based applications. Here, we carried out fully atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics simulations to study the self-folding and self-scrolling mechanisms of edge-deformed graphene sheets. We adopted initial armchair edge-scrolled graphene (AESG(ϕ , θ)) structures with similar (or different) twist angles (ϕ , θ) in each edge, mimicking the initial configuration that was experimentally developed to form biscrolled sheets. The results showed that AESG(0, 2π) and AESG(2π , 2π) evolved to single-folded and two-folded fully stacked morphologies, respectively. As a general trend, for twist angles higher than 2π , the self-deformation process of AESG morphologies yields GNSs. Edge twist angles lower than π are not enough for triggering the self-deformation processes. In the AESG(0, 3π) and AESG(3π , 3π) cases, after a relaxation period, their morphology transition towards GNSs occurred rapidly. In the AESG(3π , 3π) dynamics, a metastable biscroll was formed by the interplay between the left- and right-sided partial scrolling while forming a unique GNS. At high-temperature perturbations, the edge folding and scrolling transitions to GNFs and GNSs occurred within an ultrafast time-period. Remarkably, the AESG(2π , 3π) evolved to a dual state that combines folded and scrolled structures in a temperature-independent process.

Received 13th May 2021,
Accepted 23rd June 2021

DOI: 10.1039/d1cp02117f

rsc.li/pccp

1 Introduction

Graphene has been evolved into a field of unprecedented activity in physics, chemistry, and materials research.¹ Several of its unique properties originate from its two-dimensional layer of one-atom thickness.² Due to its excellent in-plane mechanical flexibility and strong inter-layer van der Waals interactions, single-layer graphene (SLG) is susceptible to deforming into scrolled³ and folded⁴ configurations. Graphene nanoscrolls (GNSs) are composed of tubularly scrolled SLG, yielding a 1D topological structure.^{5–8} Some capabilities of GNSs, such as superlubricity and large current sustainability, surpass the capabilities of SLG itself.⁹ Graphene nanofolds (GNFs), in turn, are edge-connected 2D stacked monolayers that also originate from SLG. Their continuous and curved edges – with a twist angle (θ) between the two membranes – can

exhibit different band structures and θ -dependent interfacial conductivity.¹⁰ Both GNS and GNF structures induce significant changes in the mechanical and optoelectronic properties of SLG, aggregating new functionalities in graphene-based applications.^{11–16}

Several experimental and theoretical studies have been performed to elucidate the self-scrolling^{5,13,17–20} and self-folding^{10,21–25} processes of SLG. Experimentally, high-resolution atomic force microscopy (AFM),^{21,26} scanning electron microscopy (SEM),^{27,28} and transmission electron microscopy (TEM)^{4,13} have been employed in the study of SLG folding or scrolling deformations on flat substrates or under suspended conditions. From a theoretical perspective, continuum mechanics (CM) and molecular dynamics (MD) simulation techniques were employed to also investigate the SLG folding and scrolling behaviors.^{5,12,29–32} Importantly, these theoretical studies provide useful insights into the GNS and GNF formations, some of which may not be readily obtainable in experimental measurements (e.g., graphene local folding curvatures or the potential energy landscape for the non-bonded interaction terms). As a general trend, these studies concluded that the self-formation of both GNSs and GNFs results

Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia 70919-970, Brazil.

E-mail: ribeirojr@unb.com

† Electronic supplementary information (ESI) available: The videos for MD simulations of all the systems studied here. See DOI: 10.1039/d1cp02117f

Supplementary Information for Self-Folding and Self-Scrolling Mechanisms of Edge-Deformed Graphene Sheets: A Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Junior¹ and Luiz Antonio Ribeiro Junior¹

¹*Institute of Physics, University of Brasilia , 70.919-970, Brasilia, Brazil.*

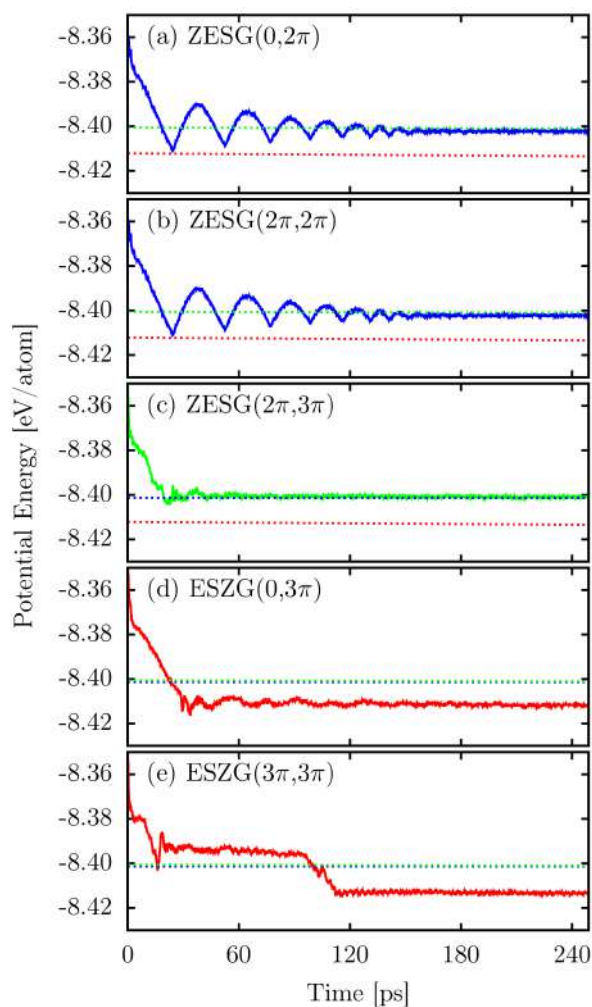


FIG. S1. Time evolution of the potential energy for the MD simulations of the following zigzag ESG sheets at 300 K: (a) ZESG(0,2 π), (b) ZESG(2 π ,2 π), (c) ZESG(2 π ,3 π), (d) ZESG(0,3 π), and (e) ZESG(3 π ,3 π). For the sake of comparison, the blue, red, and green dashed lines denote the value for the average potential energies (in the last 100 ps) for the ZESG(0,2 π), ZESG(0,3 π), and ZESG(2 π ,3 π), respectively. Note that this average value is similar among the related ZESG(0, θ) θ cases. As expected, the curve profiles suggest that scrolled and folded configurations are energetically favorable also for the zigzag cases. Moreover, from this figure, it is also possible to conclude that the edge topology does not affect the folding and scrolling mechanisms of the graphene sheets since the trends presented by the time evolution of the potential energy are similar between the zigzag and armchair ESG cases.

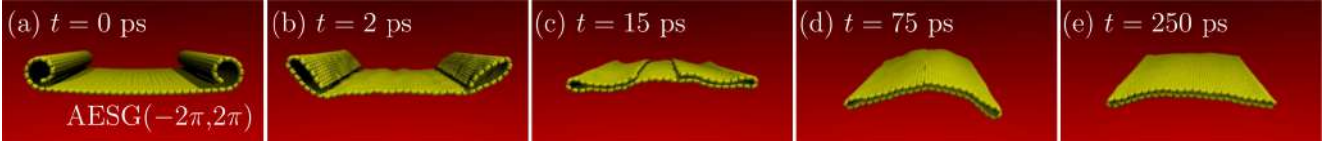


FIG. S2. Representative MD snapshots for the self-deformation process of AESG($-2\pi, 2\pi$) at 300 K. The system evolves to a collapsed structure with two-folded edges due to the formation of carbon-carbon covalent bonds since the edges are very close to each other.

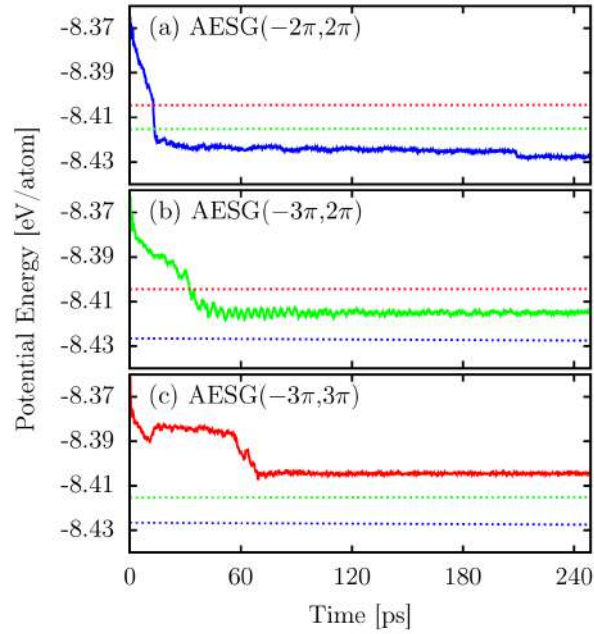


FIG. S3. Time evolution of the potential energy for the MD simulations of the following zigzag ESG sheets at 300 K: (a) AESG($-2\pi, 2\pi$), (b) AESG($-3\pi, 2\pi$), and (c) AESG($-3\pi, 3\pi$). For the sake of comparison, the blue, red, and green dashed lines denote the value for the average potential energies (in the last 100 ps) for the AESG($-2\pi, 2\pi$), AESG($-3\pi, 2\pi$), and AESG($-3\pi, 3\pi$), respectively. Note that this average value is similar among the related AESG($-\phi, \theta$) cases. During the dynamical process of these structures, there is a downhill trend for the potential energy values that ends about 10 ps, 40 ps, and 60 ps for the AESG($-2\pi, 2\pi$), AESG($-3\pi, 2\pi$), and AESG($-3\pi, 3\pi$) cases, respectively. After these periods, the total potential energy stabilizes, and a flat region persists until the end of the simulation. The plateaus denote the formation of the final structures.

Dynamical Formation of Graphene and Graphane Nanoscrolls

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Douglas Soares Galvão

José Moreira de Sousa

Chemical Physics Letters **780**, 138919 (2021)



Research paper

Dynamical formation of graphene and graphane nanoscrolls

M.L. Pereira Júnior^a, L.A. Ribeiro Júnior^{a,*}, D.S. Galvão^{b,c}, J.M. De Sousa^d^a Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil^b Applied Physics Department, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil^c Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil^d Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí, São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Reactive Molecular Dynamics
Graphene Nanoribbons
Graphane Nanoribbons
Carbon Nanoscrolls
Self-Scrolling

ABSTRACT

Carbon nanoscrolls (CNSs) are nanomaterials with geometry resembling graphene layers rolled up into a spiral (papyrus-like) form. Effects of hydrogenation and temperature on the self-scrolling process of two nanoribbons interacting with a carbon nanotube (CNT) have been studied by molecular dynamics simulations for three configurations: (1) graphene/graphene/CNT; (2) graphane/graphane/CNT, and (3) graphane/graphane/CNT. Graphane refers to a fully hydrogenated graphene nanoribbon. Nanoscroll formation is observed for configurations (1) and (2) for temperatures 300–1000 K, while nanoribbons wrap CNT without nanoscroll formation for configuration (3).

1. Introduction

After isolation of a single layer of graphite (Graphene) [1], obtained by mechanical exfoliation, there is a renewed interest in obtaining new 2D materials [2,3]. From a topological point of view, graphene layers can be considered as the basis to generate other structures, such as carbon nanotubes [4] and nanoscrolls [5]. Carbon nanotubes are understood as graphene layers rolled up into cylinders, while nanoscrolls are graphene layers rolled up into a papyrus-like form. There are many theoretical and experimental works investigating nanoscrolls of different materials [6–16].

In contrast to carbon nanotubes (CNTs), carbon nanoscrolls (CNSs) have open ends, which allows an easily radial expansion (tunable interlayer distances) explored in different applications [17,18]. The most significant barrier in their usage has been the limited synthesis of high-quality structures. It leads to a controlling inability of some crucial aspects, among them, the number of scrolled layers [19–21]. To overcome this barrier, new alternative routes in obtaining CNSs that allow higher control over the final structure to broaden their applications are desirable [22–24]. CNSs exhibit distinct electronic and mechanical behaviors when compared with graphene and CNTs [25,26]. The CNSs nucleus presents vibrational properties that can be useful in developing nano-actuators and electromechanical devices with excellent performance as cathodes in lithium-sulfur batteries [27–29]. It is worth mentioning that Density Functional Theory (DFT) calculations were

used to address the synthetic growth concept of carbon-based materials [30].

Recently, molecular dynamics simulations have been used to investigate other possible synthetic routes [17,13,31]. Results showed that CNT triggers the self-scrolling process of graphene nanoribbons. As a result, the layer spontaneously rolls itself around the CNT to lower the surface energy, a process governed by van der Waals interactions. The advantage of this method is that it imposes dry, non-chemical, and room-temperature conditions [17,13,31]. An experimental study was conducted by Xie *et al.* to obtain stable CNSs focused on offering higher control over the final product [32]. In their method, graphite is mechanically exfoliated, deposited over SiO₂ substrate, and then immersed in a solution of water and isopropyl alcohol. After resting for a few minutes, the system spontaneously formed CNSs [32]. Another possibility is to use functionalized structures such as graphene oxides and hydrogenated ones [29,33].

Herein, we used fully-atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics (MD) simulations to investigate the effects of hydrogenation on the self-scrolling mechanism of graphene and graphane nanoribbons when triggered by CNTs. Our results show that it is possible to obtain stable CNT-wrapped CNSs from pure and hydrogenated graphane nanoribbons.

* Corresponding author.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro Júnior).<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138919>

Received 4 May 2021; Received in revised form 22 July 2021; Accepted 23 July 2021

Available online 29 July 2021

0009-2614/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Adsorption of Carbon Dioxide and Ammonia in
Transition Metal-doped Boron Nitride
Nanotubes

Kleuton Antunes Lopes Lima
Wiliam Ferreira da Cunha
Fábio Ferreira Monteiro
Bernhard Georg Enders
Marcelo Lopes Pereira Júnior
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Journal of Molecular Modeling, **25**(12), 1 – 7 (2019)



Adsorption of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped boron nitride nanotubes

Kleuton Antunes Lopes Lima¹ · Wiliam Ferreira da Cunha¹ · Fábio Ferreira Monteiro¹ · Bernhard Georg Enders² · Marcelo Lopes Pereira Jr¹ · Luiz Antonio Ribeiro Jr¹

Received: 8 February 2019 / Accepted: 15 October 2019 / Published online: 26 November 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Density functional theory calculations were carried out to analyze the performance of single-walled boron nitride nanotubes (BNNT) doped with Ni, Pd, and Pt as a sensor of CO₂ and NH₃. Binding energies, equilibrium distances, charge transference, and molecular orbitals, as well as the density of states, are used to study the adsorption mechanism of the gas species on the surface of the nanotube. Our results suggest a considerable rise in the adsorption potential of BNNTs when the doping scheme is employed, as compared with adsorption in pristine nanotubes. Ni-doped nanotubes are observed to be the best candidates for adsorption of both carbon dioxide and ammonia.

Keywords Gas adsorption · Transition metal doping · BNNT · Carbon dioxide · Ammonia

Introduction

Since the early 2000s, several works dealing with carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs) as gas sensors have been published [1–7]. This interest from the scientific community is due to the favorable structural and electronic properties that these nanostructured materials present. In addition to those properties, interesting optical, magnetic, and thermodynamical characteristics allow for the potential use of such materials as energy storage devices [8–12] and even biosensors [13–15]. Some references suggested CNTs to be superior over BNNTs when it comes to energy storage applications [16, 17]. A particularly interesting study has achieved such a conclusion

by investigating molecular hydrogen and methane adsorption in both kinds of single-wall nanotubes [18–20]. CNT presented the higher binding energy, thus suggesting that molecular species, in general, are expected to be more strongly bound to the nanotube surface. Although of crucial importance, the binding energy cannot be the sole property considered far as the adsorption potential of nanostructures is evaluated. Other electronic structure properties and structural stability should also be carefully studied since they impact the device's chemical and thermodynamic stabilities. Due to the early success CNTs have presented, the effort in investigating such properties in BNNTs has been considerably smaller. This fact presents a major drawback because BNNTs are known to be stable species that could potentially give rise to devices that operate in environments of extreme temperature and pH, for instance. Moreover, it is important to thoroughly investigate different properties of BNNTs using a correct doping scheme [21–23] because its relative performance disadvantage, when compared with CNTs, can be more than compensated while using a proper doping scheme.

The focus of the present work is to study the stability and electronic structure performance of BNNT nanotubes doped with Ni (nickel), Pd (palladium), and Pt (platinum) under the adsorption of CO₂ and NH₃. We focus our investigation on these gases due to their broad variety of applications and their proven harms to human health when higher concentrations are inhaled [24–28]. Especially CO₂,

This paper belongs to the Topical Collection VII Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VII SeedMol

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-019-4235-9>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Luiz Antonio Ribeiro Jr
ribeirojr@unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, 70919-970, Brazil

² Faculty of Planaltina, University of Brasilia, Brasilia, 73345-010, Brazil

— Supplementary Material —

Adsorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Transition Metal Doped Boron Nitride Nanotubes

Kleuton Antunes Lopes Lima, Wiliam Ferreira da Cunha,
Fábio Ferreira Monteiro, Bernhard Georg Enders Neto,
Marcelo Lopes Pereira Junior, and Luiz Antonio Ribeiro Junior

In our work, we performed an electronic and structural study on boron nitride nanotubes (BNNT) as CO_2 and NH_3 gas sensors, where the molecules were approximated according to the four positions presented in figure 1 of the manuscript. Structural and electronic calculations were performed on doped and non-doped BNNT nanotubes, from the position of lower binding energy. The dopant used were Nickel (Ni), Palladium (Pd) and Platinum (Pt), both for CO_2 gases and NH_3 molecules, with doping done on both Boron (B) and Nitrogen (N) atoms.

In this perspective, the binding energy calculations for the doped atoms (B and N) and positions (figure 1 of the manuscript) mentioned above were performed, varying the gas distance in relation to the nanotube for the different dopants (Ni, Pd and Pt) and the nanotube without dopant.

From this, there are eight possible cases of comparing the two investigated positions for CO_2 doped in B and N (four cases) and also the two positions studied for the doped NH_3 gas in B and N (four cases).

Figures 1(a), 2(a) and 3(a) present binding energy for the case of CO_2 , whereas curves 6(a), 7(a) and 8(a) have this aspect for the NH_3 gas. In figure 1(a) it is observed that the dopant that results in a minimum energy configuration, in the case of the nanotube doped in B and with the CO_2 gas in the position shown in figure 1(a) of the manuscript, is Pt (blue curve), where figures 1(b) and 1(c) of this supplementary material show the differences between the density of states (DOS) of the non-doped nanotube and the Pt-doped nanotube in a B atom. In accordance with the discussion above, Figure 2(a) shows the nanotube still doped in B, but with the position of the CO_2 gas according to figure 1(b) of the manuscript, so that in these perspectives the dopant that refers to a better equilibrium configuration is the Pd, where Figures 2(b) and 2(c) show the DOS of the non-doped nanotube and doped with Pt atom, respectively. Figure 3(a) shows the binding energy for the CO_2 gas in the position shown in figure 1(a) of the manuscript, but doped in N, in this case Figures 3(b) and 3(c) present the DOS for the non-doped nanotube and for the Pt-doped nanotube, which presented the best equilibrium configuration, respectively. In the case of NH_3 , the binding energies were plotted on B-doped nanotubes with position according to figure 1(c) of the manuscript, in N with gas position also in the position shown in figure 1(c) of the manuscript, and in B in the position of Figure 1(d) of the manuscript, respectively in Figures 6(a), 7(a) and 8(a) of that supplementary material. Figures 6(b), 7(b) and 8(b) present DOS for the non-doped nanotubes, which do not vary according to the position of the NH_3 gas. Figures 6(c), 7(c) and 8(c) present, respectively, the DOS for the Ni, Pd and Pt doped-nanotubes, which presented the best equilibrium configurations for the NH_3 gas in relation to the nanotubes BNNT doped. Figure 4 shows the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)

and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of the non-doped nanotube (panel (a)), doped in B with Pt (panel (b)) and doped in N, also with Pt (panel (c)), all for CO₂ in position presented in Figure 1(a) of the manuscript. Figure 5 shows the HOMO-LUMO for the non-doped nanotube (panel (a)) and doped on B with Pd atom (panel (b)), with CO₂ in the position shown in figure 1(b) of the manuscript. Figures 9 and 10 show the HOMO-LUMO in the case of NH₃, with 9(a) of the nanotube not doped, 9(b) of the nanotube doped in B with Ni and 9(c) for the doped nanotube in N with Pd, and in all three cases the NH₃ molecule is in the position shown in figure 1(c) of the manuscript. Finally, Figures 10(a) and 10(b) show the HOMO-LUMO for the non-doped and doped nanotube in B with Pt, respectively, with NH₃ being in the position shown in figure 1 (d)of the manuscript.

In this supplementary material we do not present the results regarding the N-doped nanotube with the CO₂ gas in the position shown in figure 1(a) of the manuscript, as well as are not presented for the N-doped nanotube with NH₃ gas in the position of figure 1(c) of the manuscript, since for these the best equilibrium positions are obtained with N-doped nanotubes with Ni.

For these positions and dopants, the equilibrium position (R_e), adsorption energy (E_{ads}) and charge transfer (Q_T) were obtained, which are presented in Table 1, according to the positions (figure 1 of the manuscript) and the dopants mentioned above.

Pos/Dop	Structure	R_e [Å]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	E_{ads} [eV]	E_g [eV]	Q_T [e^{-1}]
A/-	BNNT-CO ₂	2.98	-0.246	-0.092	-0.063	0.153	-0.004
A/B	BNNT@Pd-CO ₂	2.99	-0.213	-0.184	-0.062	0.028	-0.001
A/N	BNNT@Ni-CO ₂	2.20	-0.172	-0.100	-0.215	0.071	-0.003
B/-	BNNT-CO ₂	3.29	-0.247	-0.093	-0.051	0.153	-0.002
B/B	BNNT@Pt-CO ₂	3.61	-0.212	-0.187	-0.004	0.024	0.007
B/N	BNNT@Pt-CO ₂	3.51	-0.248	-0.146	-0.024	0.102	-0.003
C/-	BNNT-NH ₃	2.70	-0.237	-0.089	-0.168	0.148	0.003
C/B	BNNT@Pt-NH ₃	2.40	-0.196	-0.169	-0.650	0.026	-0.001
C/N	BNNT@Ni-NH ₃	2.10	-0.159	-0.090	-1.178	0.069	0.005
D/-	BNNT-NH ₃	2.40	-0.225	-0.093	-0.051	0.131	0.004
D/B	BNNT@Ni-NH ₃	2.80	-0.221	-0.151	-0.131	0.372	-0.005
D/N	BNNT@Pd-NH ₃	2.40	-0.239	-0.145	-0.136	0.094	-0.002

Table 1: Structural and electronic results.

According to the table 1, the cases of N-doped with Ni, for both CO₂ and NH₃ gases present higher adsorption energy, which characterize them as better sensors and thus are studied in details in the manuscript, where the aspects are presented most relevant of the binding energy, DOS, HOMO and LUMO.

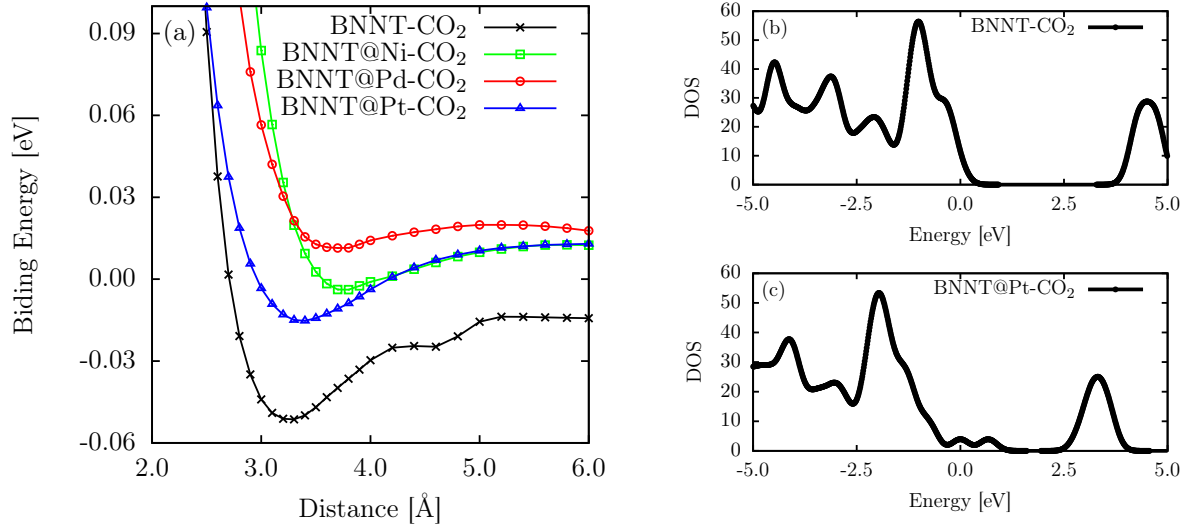


Figure 1: Nanotube BNNT doped in B and with the position of the CO₂ gas according to Figure 1(a) of the manuscript: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-CO₂ and (c) BNNT@Pt-CO₂.

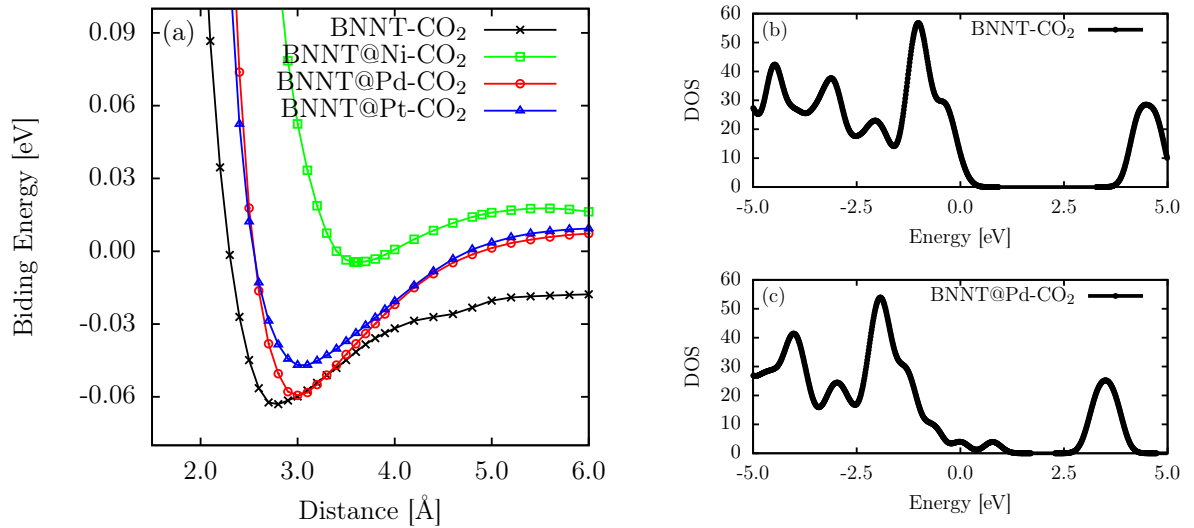


Figure 2: Nanotube BNNT doped in B and with the position of the CO₂ gas according to Figure 1(b) of the manuscript: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-CO₂ and (c) BNNT@Pd-CO₂.

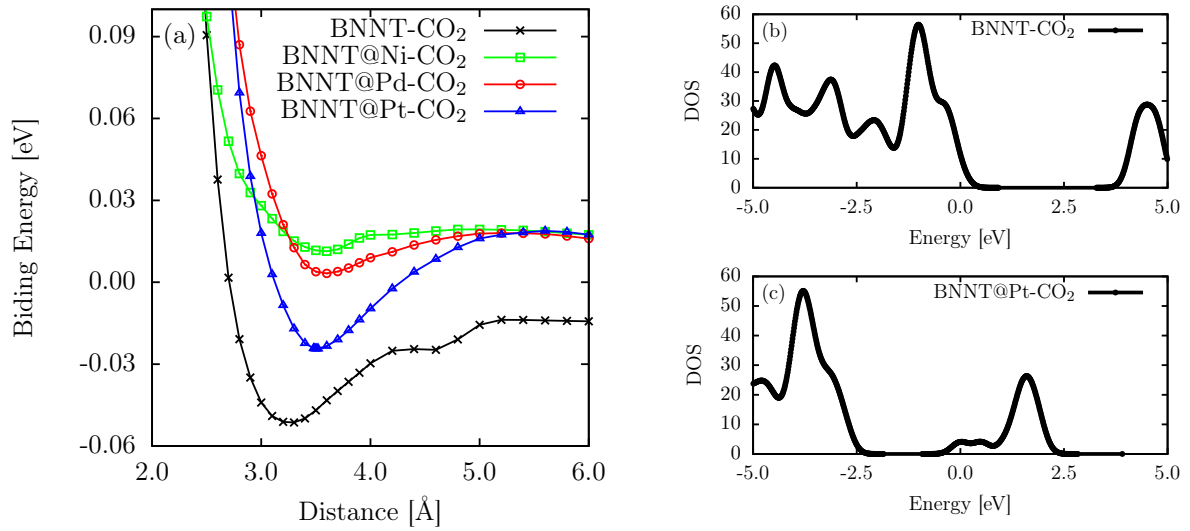


Figure 3: Nanotube BNNT doped in N and with the position of the CO₂ gas according to Figure 1(a) of the manuscript: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-CO₂ and (c) BNNT@Pt-CO₂.

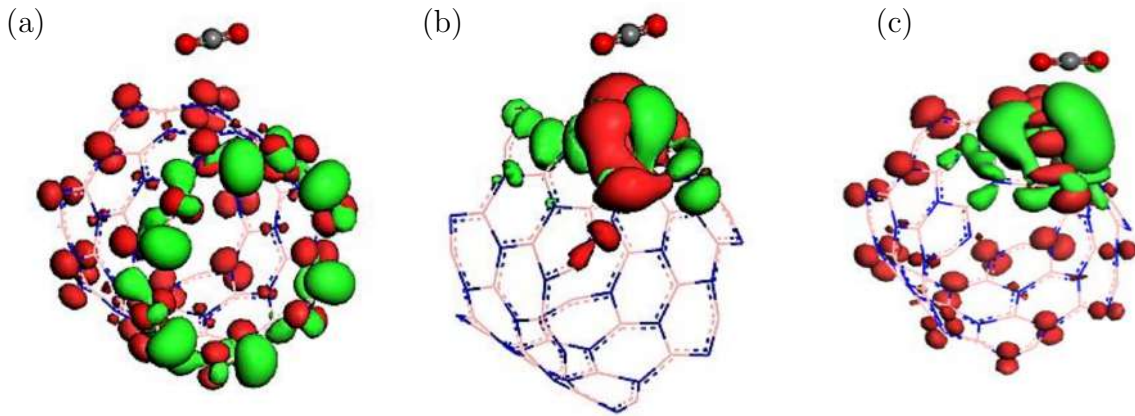


Figure 4: Homo-lumo for (a) BNNT-CO₂, (b) BNNT@Pt-CO₂ doped in B and (c) BNNT@Pt-CO₂ doped in N, with CO₂ molecule in the position shown in figure 1(a) of the manuscript.

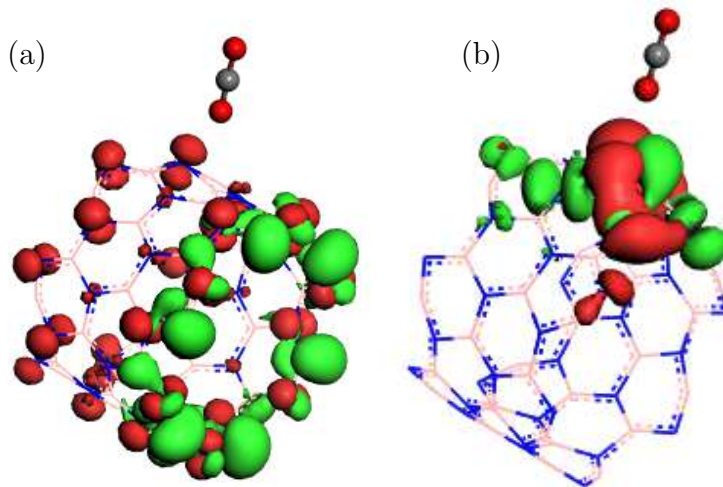


Figure 5: Homo-lumo for (a) BNNT-CO₂, and (b) BNNT@Pd-CO₂ doped in B, with CO₂ molecule in the position shown in figure 1(b) of the manuscript.

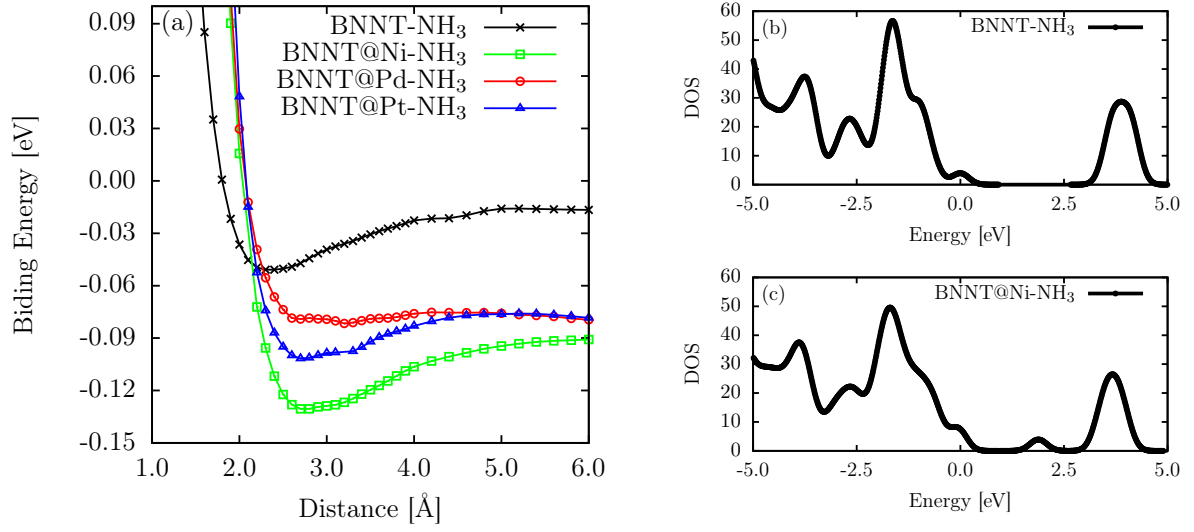


Figure 6: Nanotube BNNT doped in B and with the position of the NH₃ gas according to Figure 1(c) of the manuscript: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-NH₃ and (c) BNNT@Ni-NH₃.

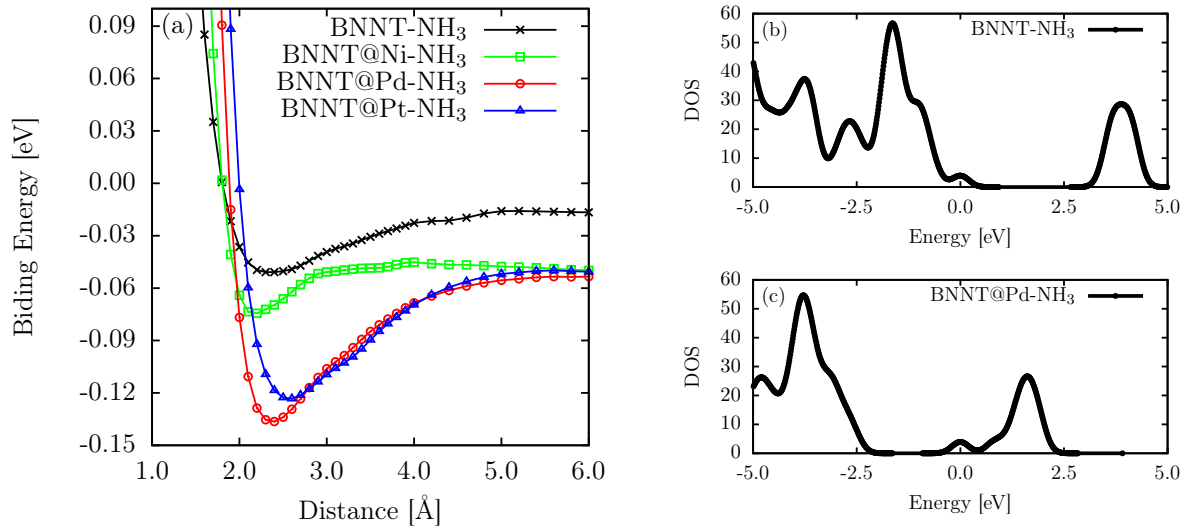


Figure 7: Nanotube BNNT doped in N and with the position of the NH₃ gas according to Figure 1(c) of the manuscript: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-NH₃ and (c) BNNT@Pd-NH₃.

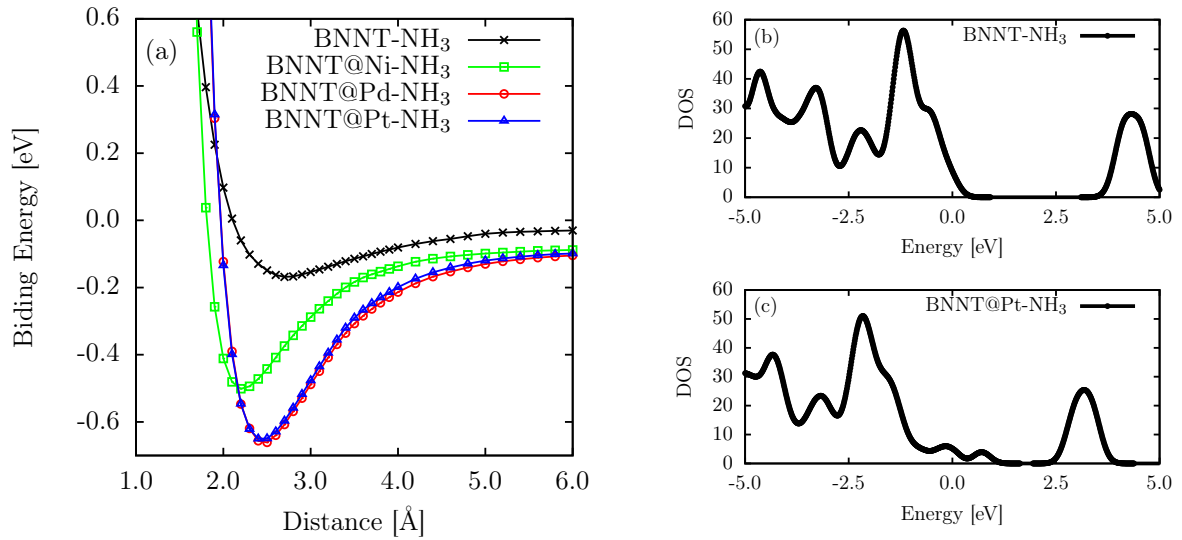


Figure 8: Nanotube BNNT doped in B and with the position of the NH₃ gas according to Figure 1(d) of the manuscript: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-NH₃ and (c) BNNT@Pt-NH₃.

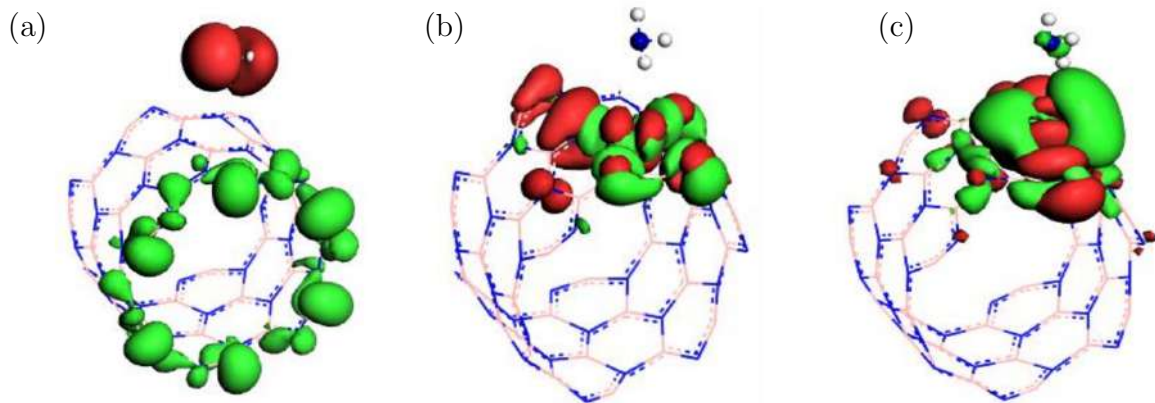


Figure 9: Homo-lumo for (a) BNNT-NH₃, (b) BNNT@Ni-NH₃ doped in B and (c) BNNT@Pd-NH₃ doped in N, with NH₃ molecule in the position shown in figure 1(c) of the manuscript.

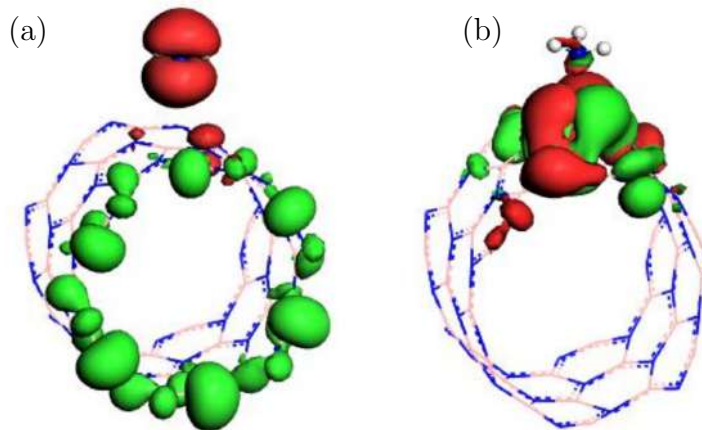


Figure 10: Homo-lumo for (a) BNNT-NH₃, and (b) BNNT@Pt-NH₃ doped in B, with NH₃ molecule in the position shown in figure 1(d) of the manuscript.

O₂ Adsorption on Defective Penta-Graphene Lattices: A DFT Study

Kleuton Antunes Lopes Lima

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Fábio Ferreira Monteiro

Luiz Fernando Roncaratti

Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Chemical Physics Letters, **763**, 138229 (2021)



Research paper

O₂ adsorption on defective Penta-Graphene lattices: A DFT study

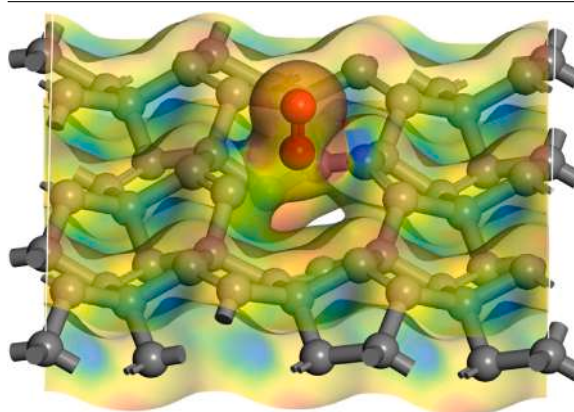
Keulton A. Lopes Lima, Marcelo L. Pereira Júnior, Fábio F. Monteiro, Luiz F. Roncaratti, Luiz A. Ribeiro Júnior*

Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900, Brasília, Brazil

HIGHLIGHTS

- The adsorption mechanism of an O₂ molecule on defective PG is revealed.
- The calculated adsorption energies pointed for good sensing properties of PG.
- The defective PG lattice can present a degree of selectivity for O₂ sensing.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Oxygen adsorption
Penta-Graphene
Sensors
DFT
Improved Lennard-Jones

ABSTRACT

Penta-Graphene (PG) was theoretically proposed as a new carbon allotrope with a 2D structure. PG has revealed interesting gas sensing properties. Here, the structural and electronic properties of defective PG lattices interacting with an oxygen molecule were theoretically studied by employing density functional theory calculations. Results show that PG lattices with a sp^3 -like single-atom vacancy presented higher adsorption energy than the sp^2 -like one. Remarkably, PG lattices with a sp^3 -like defect presented a clear degree of selectivity for the molecule orientation by changing their bandgap configurations. Importantly, the adsorption energies were obtained using the improved Lennard-Jones (ILJ) potential.

1. Introduction

In the last two decades, the need for environmental, industrial, and biological monitoring of O₂ concentration has stimulated the growing interest in developing new oxygen sensor technologies [1–3]. Carbon-based 3D and 2D nanomaterials are known as suitable sensors of small molecules such as O₂, CO, NO, and NO₂ with the potential of monitoring low concentrations of these gases, presenting optimal response times [4–10]. Particularly, 2D structures of these nanomaterials have been both experimentally and theoretically studied regarding

their potential of acting as gas sensors, mostly due to their large surface area and high carrier mobility [11–13]. In this sense, it was reported recently that the electronic properties of 2D nanomaterials, such as graphene and MoS₂, are altered upon adsorption of small molecules [14,15].

Pristine graphene presents a stable sp^2 -like hybridization of carbon bonds and null bandgap [16–18]. These features make it inefficient for gas adsorption and, therefore, not suitable for developing gas sensor devices. On the other hand, Penta-Graphene (PG) – a new 2D carbon

* Corresponding author.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138229>

Received 25 July 2020; Accepted 25 November 2020

Available online 28 November 2020

0009-2614/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Predicting the Energetic Stabilization of
Janus-MoSSe/AlN Heterostructures: A DFT
Study

Ramiro Marcelo dos Santos
Marcelo Lopes Pereira Júnior
Luiz Fernando Roncaratti Júnior
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Chemical Physics Letters, **771**, 138465 (2021)



Research paper

Predicting the energetic stabilization of Janus-MoSSe/AlN heterostructures: A DFT study

Ramiro M. dos Santos^a, Marcelo L. Pereira Júnior^a, Luiz F. Roncaratti^a, Luiz A. Ribeiro Júnior^{a,b,*}

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil

^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010 Brasília, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Janus-MoSSe
Aluminum-nitride
Interaction energy
Van der Waals Heterojunctions

ABSTRACT

The interaction mechanisms between Janus-MoSSe (MoSSe) and Aluminum-Nitride (AlN) sheets were systematically investigated by using Density Function Theory (DFT) calculations. Our computational protocol was based on performing single-point DFT calculations on AlN/MoSSe Van der Waals heterojunctions as a function of the distance between these two materials. Results show that the interaction energies vary from -35.5 up to -17.5 meV depending on the distance between the materials and the chemical species involved in the interface. The MoSSe/AlN heterojunctions, when the MoS face is interacting with the AlN sheet, presented the lowest interaction energies due to the sulfur's higher degree of reactivity.

1. Introduction

Due to the enormous growth in the global demand for energy consumption in the last decades, novel advances in renewable energy technologies have emerged recently [1–5]. In the establishment of these technologies, transition metal dichalcogenides (TMDs) have been playing an important role [6,7]. The most known TMD is the molybdenum disulfide (MoS₂), whose hexagonal monolayer (1H) phase is structurally similar to graphene [8,9]. One of the greatest advantages of MoS₂ in relation to graphene is its bandgap of 1.9 eV (1.3 eV) for monolayer (multilayer) phase [10,11]. These values are favorable for optical absorption when exposed to solar radiation [12–15]. In this sense, several works have been developed aiming at designing optoelectronic devices based on MoS₂ [16–20].

TMD-based heterostructures have been both theoretical and experimentally studied [21–26]. Recently, Janus-MoSSe-based heterostructures emerged as promising solutions for visible-infrared photocatalysis for water splitting [27–29] and metallic electrodes [30]. Importantly, it was experimentally reported that a Janus-MoSSe monolayer can be obtained through breaking the out-of-plane structural symmetry of the single-layer MoS₂ [31]. In the yielded structure, the sulfur atoms on one side of the monolayer are fully replaced by the selenium ones [31]. Yin and coworkers theoretically studied the role of the intrinsic dipole on photocatalytic water splitting for Janus-MoSSe/

Nitrides heterostructures by employing Density Functional Theory (DFT) calculations [32]. Their results showed that MoSSe/XN (X = Al, Ga) configurations with a perfect match between the hexagonal rings are always more stable than other types of stacking regardless of possible atomic positions [32]. Zhao and Schwingenschlögl investigated the van der Waals heterostructures constructed from Janus-MoSSe/Germanene through first-principles calculations [30]. The germanene layer was chosen as electrode since it is a Dirac metal with a perfect lattice match to MoSSe [30]. Their findings revealed that an n-type Schottky contact was formed for SeMoS/Ge and a p-type Schottky contact for SMOSe/Ge [30]. A transition from Schottky to Ohmic behavior occurs under tensile strain ($\sim 4\%$ for SeMoS/Ge, $\sim 8\%$ for SMOSe/Ge), which was explained by modifications of the interface dipole [30]. Albeit relevant studies have been performed to propose feasible applications for Janus-MoSSe-based heterostructures, to the best of our knowledge, the fundamental properties of Janus-MoSSe/Nitrides, such as their energetic stabilization, remains not fully understood and the present study fills this gap.

In the present work, we employed DFT calculations to systematically study the energetic stabilization of Janus-MoSSe and Aluminum-Nitride (MoSSe/AlN) Van der Waals heterostructures. The computational protocol adopted here was based on performing single-point DFT calculations as a function of the distance between these two materials to obtain the equilibrium distance. After that, we calculated the band structure only for the heterojunctions in their equilibrium distance (lowest

* Corresponding author at: Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil.
E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro).

Theoretical Prediction of Electron Mobility in Birhodanine Crystals and Their Sulfur Analogs

Carlos Alberto Moreira de Melo Neto

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Luiz Fernando Roncaratti

Demétrio Antônio da Silva Filho

Chemical Physics Letters, **763**, 138226 (2021)



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Research paper



Theoretical prediction of electron mobility in birhodanine crystals and their sulfur analogs

Carlos A.M. de Melo Neto ^a, Marcelo L. Pereira Junior ^a, Luiz A. Ribeiro Junior ^{a,b},
Luiz F. Roncaratti ^a, Demétrio A. da Silva Filho ^{a,*}

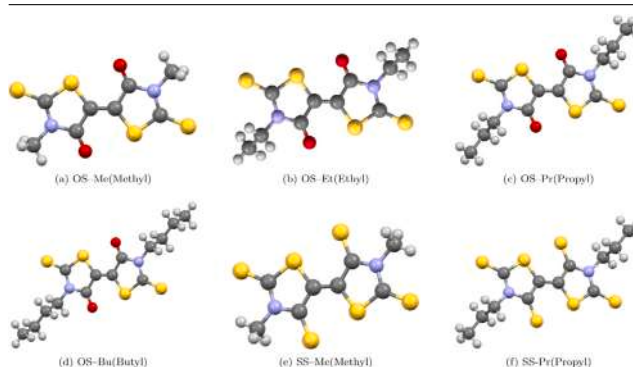
^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, Brazil

^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010, Brasília, Brazil

HIGHLIGHTS

- First theoretical prediction of Charge Mobility in Birhodanine Crystals.
- Used hopping models predict charge mobilities in agreement with the experiment.
- Electron mobility decays by increasing external reorganization energy.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Birhodanine
Charge transport
Molecular crystals

ABSTRACT

Molecular crystals compose the current state of the art when it comes to organic-based optoelectronic applications. Charge transport is a crucial aspect of their performance. The ability to predict accurate electron mobility is needed in designing novel organic semiconducting materials. In the present work, the Semi-Classical Marcus (SCM) and Marcus–Levich–Jortner (MLJ) hopping models are employed to numerically describe the charge mobility in six distinct birhodanine-like crystals. These materials were recently used in n-channel organic transistors as electron transporting layers. Results have revealed that the MLJ approach predicts electron mobilities in good agreement with the experiment, whereas SCM underestimates this parameter. Remarkably, we found for one of the birhodanine derivatives studied here average electron mobility of $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which agrees with the one reported in experimental investigations. Moreover, it was identified that the MLJ approach presents a strong dependency on external reorganization energy. For SCM, a change in the reorganization energy value has a small impact on mobility, while for MLJ it impacts the average electron mobility that exponentially decays by increasing the external reorganization energy. Importantly, we highlight the primary source of the differences in predicting the electron mobility presented by both approaches, providing useful details that will help the selection of one of these two models for study different species of organic molecular crystals.

* Corresponding author.

E-mail address: dasf@unb.br (D.A. da Silva Filho).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138226>

Received 28 August 2020; Accepted 25 November 2020

Available online 28 November 2020

0009-2614/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE B – MANUSCRITOS SUBMETIDOS

B.1 MANUSCRITO I

On the Thermomechanical Properties and Fracture Patterns of the Novel Nonbenzenoid Carbon Allotrope (Biphenylene Network): A Reactive Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Wiliam Ferreira da Cunha
Rafael Timóteo de Sousa Junior
Georges Daniel Amvame Nze
Douglas Soares Galvão
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

arXiv:2109.11606, 2021.

Cite this: DOI:00.0000/xxxxxxxxxx

On the Thermomechanical Properties and Fracture Patterns of the Novel Nonbenzenoid Carbon Allotrope (Biphenylene Network): A Reactive Molecular Dynamics Study[†]

M. L. Pereira Júnior,^a W. F. da Cunha,^a R. T. de Sousa Junior,^b G. D. Amvame Nze,^b D. S. Galvão,^{c,d} and L. A. Ribeiro Júnior^{a,*}

Received Date
Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

Recently, a new two-dimensional carbon allotrope, named biphenylene network (BPN) was experimentally realized. The BPN structure is composed of four-, six-, and eight-membered rings of sp²-hybridized carbon atoms. In this work, we carried out fully-atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics simulations to study the thermomechanical properties and fracture patterns of non-defective and defective (nanocracks) BPN. Our results show that under uniaxial tensile loading, BPN is converted into four distinct morphologies before fracture starts. This conversion process is dependent on the stretching direction. Some of the formed structures are mainly formed by eight-membered rings, which have different shapes in each morphology. In one of them, a graphitization process was observed before the complete fracture. Importantly, in the presence of nanocracks, no new morphologies are formed. BPN exhibits a distinct fracture process when contrasted to graphene. After the critical strain threshold, the graphene transitions from an elastic to a brittle regime, while BPN can exhibit different inelastic stages. These stages are associated with the appearance of new morphologies. However, BPN shares some of the exceptional graphene properties. Its calculated Young's modulus and melting point values are comparable to the graphene ones, about 1019.4 GPa and 4024K, respectively.

1 Introduction

Since the discovery of graphene¹, carbon-based 2D systems have attracted considerable attention from the scientific community due to unique properties and potential applications, such as novel energy storage²⁻⁴ and conversion⁵⁻⁷, with good efficiency and low environmental impact^{8,9}. Moreover, they often exhibit a very useful combination of low cost and relatively easy fabrication (controllable synthesis, which can result in different structures¹⁰⁻¹⁴). These features make carbon-based 2D systems suitable for such a wide range of applications¹⁵.

The advent of graphene renewed the interest in 2D carbon and recently other structures have been proposed in the literature but most of them have not been yet experimentally realized¹⁶⁻²². Some of these novel 2D allotropes have the advantage of presenting a non-zero bandgap, which is one of the limiting features

of using graphene in a series of optoelectronic applications.

Very recently, a new synthetic route to obtain a graphene-like structure — 2D biphenylene network (BPN)¹³ — was reported. BPN consists of the periodic arrangement of a set of four, six, and eight carbon rings fused side by side. Armchair-like BPN nanoribbons present similar electronic properties to armchair graphene nanoribbons¹³. In this sense, the 2D layered BPN structure emerges as a promising material that needs to be further investigated in terms of structural, electronic, and thermomechanical properties.

When it comes to the synthesis of nanostructures, the presence of defects is a reality²³. In many cases, such a trend should not be considered a failure in the process but an important feature²⁴. For instance, defects are known to provide important changes in the mobility of charge carriers in otherwise semiconducting systems, such as armchair graphene nanoribbons²⁵. Defects are also a reality in organic synthesis. However, to take advantage of possible structural defects, a detailed study of their influence on the system performance is needed.

Due to BPN promising features, there are several theoretical works investigating their structural and electronic proper-

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900, Brasília, Brazil.

^b Department of Electrical Engineering, University of Brasília 70919-970, Brazil.

^c Applied Physics Department, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil.

^d Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil.

* Corresponding Author: ribeirojr@unb.br

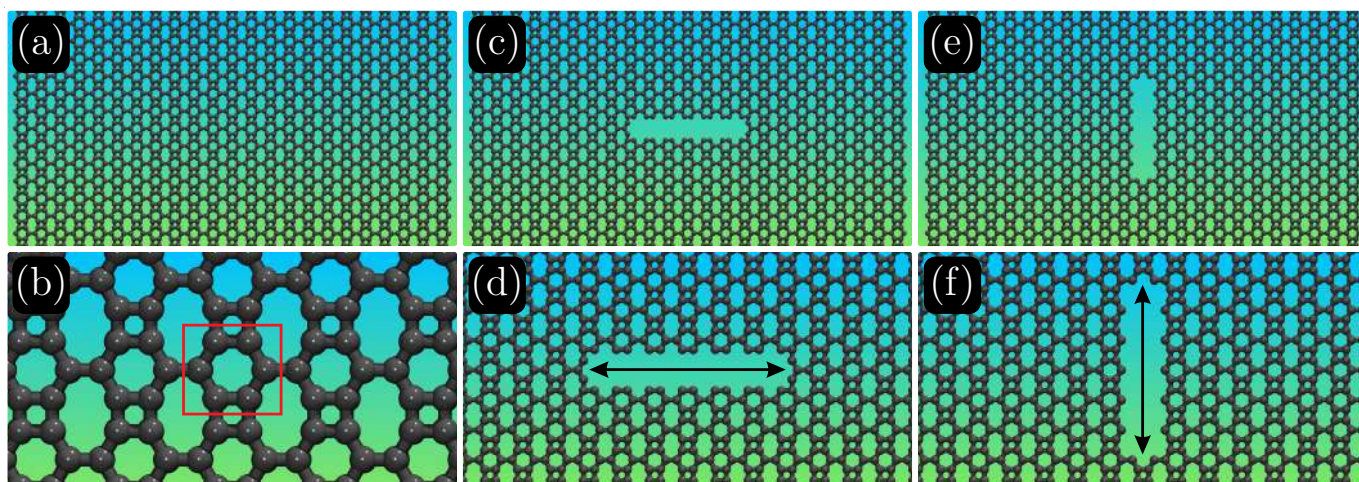


Fig. 1 Schematic representation of the BPN structures studied here: (a,b) non-defective BPN, (c,d) a BPN with a horizontally aligned nanocrack (x -direction), and (e,f) a BPN with a vertically aligned nanocrack (y -direction). The bottom sequence of panels shows zoomed regions of the corresponding lattices. The red rectangle in panel (b) represents the asymmetric unit cell.

ties, most of them carried out before their experimental realization^{26–29}. These works have addressed different BPN features, such as their electronic structure^{30,31} and their potential use as a material source for Lithium-ion batteries³². Nevertheless, detailed studies of their thermomechanical properties, and their fracture patterns, have not been yet investigated. More specifically, an understanding of the influence of lattice defects (such as cracks/notches) is still missing in the literature.

In this work, we have carried out fully atomistic reactive (Reaxff) molecular dynamics simulations to investigate the thermomechanical properties of both pristine and defective (with nanocracks/notches) BPN. We were able to map different phase transitions regarding the response of the system structure when subjected to uniaxial strain. We also show that BPN exhibits a quite distinct mechanical behavior in comparison to graphene. After a critical strain threshold, the graphene sheet goes directly from elastic to brittle regimes, while BPN has different intermediate structural stages. These stages are associated with the formation of other kinds of structures and/or linear atomic changes. Interestingly, we found that the calculated BPN Young's modulus value and melting point are comparable to the graphene ones.

2 Methodology

The mechanical and thermal properties of non-defective and defective BPN were investigated using fully atomistic MD simulations with the reactive force field ReaxFF³³, as implemented in the large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) code³⁴. Importantly, the ReaxFF potential allows the formation and breaking of chemical bonds during the dynamics, which is necessary to investigate the fracture mechanisms³⁵. The BPN studied here are illustrated in Figure 1. Figures 1(a,b), 1(c,d), and 1(e,f) present the non-defective BPN, a BPN with a horizontally aligned nanocrack, and a BPN with a vertically aligned nanocrack, respectively.

In Figure 1, the bottom sequence of panels shows zoomed regions of the corresponding lattices. We used BPN structural mod-

els with dimensions of $96.56 \times 95.58 \text{ \AA}^2$ with the atoms at the edges fixed to avoid spurious effects during the stretching processes. The horizontally and vertically aligned nanocracks have dimensions of $23.30 \times 5.70 \text{ \AA}^2$ and $27.00 \times 5.30 \text{ \AA}^2$, respectively. The total number of carbon atoms is 3450 for the non-defective case, 3414 for the horizontal nanocrack, and 3416 for the vertical nanocrack, respectively.

We numerically integrated the equations of motion using the velocity-Verlet integrator with a time-step of 0.05 fs. The tensile stress was applied considering a uniaxial strain along with the non-periodic x and y directions, for an engineering strain rate of $1.0 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$. Before the BPN stretching, the structures were equilibrated within an NPT ensemble at a constant temperature of 300K and null pressures using a Nosé-Hoover thermostat³⁶ during 200 ps. More details about this methodological approach can be found in the reference³⁷.

The BPN structures shown in Figure 1 were continuously stretched up to their complete structural failure (fracture), which can be identified by the fractured and irreversible patterns presented by the lattices and by the abrupt change in the stress values. The maximum applied strain was 50%. We calculated the von Mises stress (VM) per-atom values³⁸. These values provide information on the fracture process once they help to locate the fracture point or region. More details about the VM calculations can be found in the LAMMPS manuals³⁹ and in reference³⁷. Using this MD simulation scheme, we obtained the following elastic properties from the stress-strain curves: Young's modulus (Y_M), Fracture Strain (FS), and Ultimate Strength (US). The MD snapshots and trajectories were obtained using the visualization and analysis software VMD⁴⁰.

3 Results

We begin our discussion by investigating the stress (σ) response as a function of the x -direction applied strain (ϵ_x), as illustrated in Figure 2. The x -strain corresponds to the horizontal direction in Figure 1, i.e., parallel to the nanocrack of Figure 1 (d). The

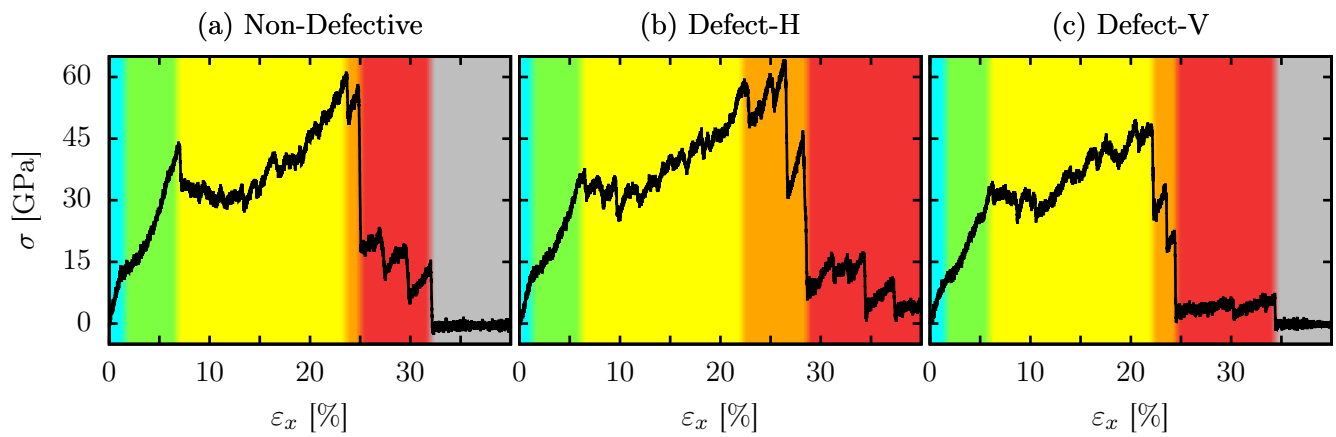


Fig. 2 Stress-strain curves (for strain applied along the x-direction) for: (a) non-defective, (b) horizontally defective (Defect-H), and (c) vertically defective (Defect-V) BPN.

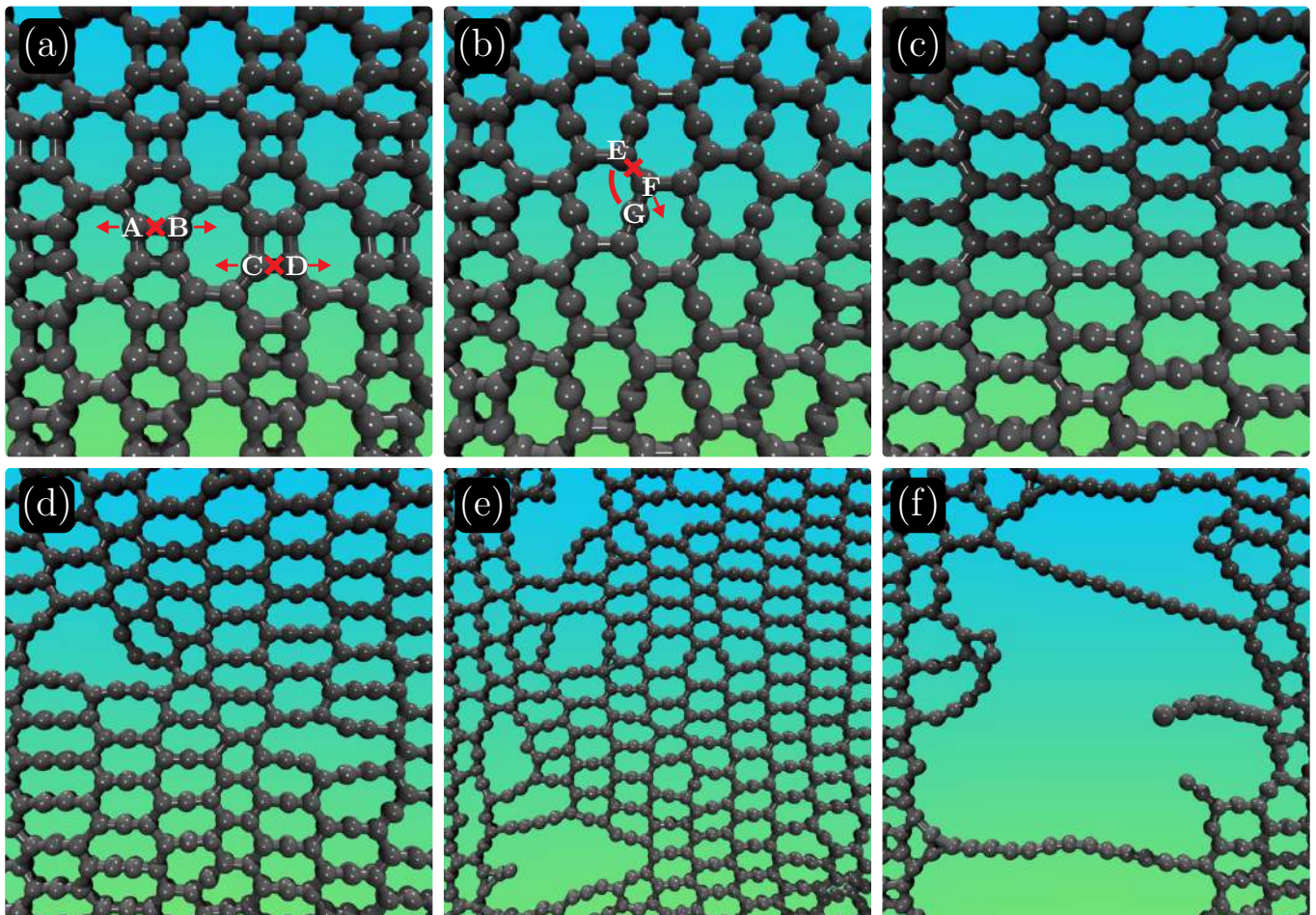


Fig. 3 Representative MD snapshots of the BPN at different strain values (applied along the x-direction, ϵ_x) for the non-defective case. The panels in this figure represent the following strain percentages: (a) 0%, (b) 5%, (c) 20%, (d) 23%, (e) 28%, and (f) 30%. See text for discussions.

following observations are valid for the three represented systems. As we can see from this figure, as the strain increases, the unstressed regime (cyan regions) of the BPN is followed by the green and yellow regions, respectively. These regions are related

to the elastic regime and the first and second inelastic regimes, respectively. A further stress increase yields a new lattice configuration that corresponds to the orange region. This region is associated with the beginning of the structural failure (fracture)

process. Ultimately, linear atomic chains (LACs) are formed until the complete BPN fracture (red regions). Completely fractured lattices are in the gray region, in which the stress value drops to zero.

The three panels of Figure 2 represent the behavior of BPN with different structures: 2(a) the non-defective structure, 2(b) the structure with a horizontal nanocrack defect (Defect-H), and 2(c) the structure with a vertical nanocrack defect (Defect-V). Although the structural fracture process starts approximately at the same strain values, the process as a whole is distinct. The nanocrack leads to the appearance of more resilient LACs, as can be seen from the broadening of the red regions of Figures 2(b) and 2(c), when compared to Figure 2(a). The complete fracture now occurs at higher strain values. Also, the Defect-H case is the most resilient.

Figures 3(a-f) show representative MD snapshots for the strain applied along the horizontal direction (ϵ_x) for the non-defective case. In the Supplementary Material, we present the video for this MD simulation (see video1.mpg). Figure 3(a) shows that, in the initial stages of the process, the A and B type atoms begin to have their mutual bonds dissociated, thus causing the first phase transition in the lattice structure. As the strain increases, the E-G atoms come closer together, which leads to a bond formed between them. As a result, this further weakens the bonds between the E and F atoms, thus starting the new phase of the inelastic regime. We observed that each new-formed phase is less stressed than the previous one: the structure as a whole is structurally softened. This trend occurs because as ϵ_x increases, the porosity of the structure increases as vacancy defects resulting from the new bond pattern appears, as illustrated in Figure 3(d). The starting of the structural failure (fracture) is shown in Figure 3(e), it further continues in Figure 3(f) with the LAC formation until the BPN is completely fractured.

To better discuss the BPN dynamics under a tensile loading applied along the x-direction, we present in Figure 4 representative MD snapshots with the von Mises stress (σ_{VM}^k) per-atom values^{37,38}. The (σ_{VM}^k) values provide local structural information on the fracture process since they can indicate the regions from which the fracture starts. In this way, Figures 4(a-c), 4(d-e), and 4(g-i) present the σ_{VM}^k distribution for the non-defective BPN (at 21.50 % and 21.53 % of strain before and after the fracture, respectively), Defect-H BPN (at 22.65 % and 22.68 % of strain before and after fracture, respectively), and Defect-V BPN (at 12.75 % and 12.78 % of strain before and after the fracture, respectively). Such values for the fracture strain express the aforementioned fact that the vertical defect tends to further weaken the lattice when compared to the non-defective and horizontally cracked systems. The top sequence of panels shows a general view of the BPN cases for the time step before their first fracture stage. The middle sequence of panels shows the regions within the yellow squares for their corresponding cases, which were zoomed for clarity. These regions show the first bond breaking for each case. The bottom sequence of panels illustrates the bond reconstructions and the newly formed rings (black circles) after the first bond breaking.

In Figure 4(a-c) and 4(d-f) we can see that σ_{VM}^k tends to accu-

mulate in the carbon-carbon bonds almost parallel to the direction of the applied strain, as can be inferred from the bonds in red in Figures 4(a) and 4(d). As a consequence, the bonds parallel to the strain direction that connect the two eight-membered rings (i.e, the bonds belonging to the rings with six atoms) are the first ones to break (see Figures 4(b) and 4(e)). After the first bond breaking, bond reconstructions lead to the formation of new rings (or pores) connecting 11 carbon atoms, as highlighted by the black circles in Figures 4(c) and 4(f). It is worthwhile to mention that these bond breaking/reconstruction mechanisms occur in several regions of the structure at the same time. In the Supplementary Material, we present the videos for this MD simulation (see video1.mpg and video2.mpg).

In the case of Defect-H BPN, the nanocrack is aligned to the direction of the applied strain. In this sense, during the stretching process, the atoms within the defective region come closer when the strain rate is increased. Such as process allows bond reconstructions within the nanocrack, which are responsible for slightly increasing the strain rate experienced by the BPN (and a changing in BPN degree of stiffness) for this case when contrasted to the non-defective one. When it comes to the case in which the nanocrack is aligned perpendicularly to the strain direction (Defect-V BPN), we can see that most bonds that accumulate stress are not parallel to the strain direction, as shown in Figures 4(g-i). Interestingly, the vertical nanocrack leads to an almost uniform distribution of the accumulated stress, and the Defect-H BPN has only a small number of bonds in red (see Figure 4(g)). In this case, the first bonds to break are the ones nearby the nanocrack (see Figure 4(h)). The bonds that connect two eight-membered rings side-by-side are the first to break, yielding a pore composed of 13 carbon atoms. In all cases, the first bond-breaking results in an abrupt fracture followed by fast crack propagation.

In the Supplementary Material, we present videos for an overall visualization of the whole fracture process of these cases (see video1.mpg, video2.mpg, and video3.mpg). In these videos, we can clearly see that the nanocracks preclude the above-mentioned BPN phase transitions.

We now analyse the stress (σ) response as a function of the strain applied along the y-direction (ϵ_y), as shown in Figure 5. In the Supplementary Material, we present the video for this MD simulation (see video4.mpg). In this case, the strain is along the vertical direction, parallel to the vacancy defect of Figure 1(f). Four phases are identifiable from Figures 5(a), 5(b), and 5(c) which, again, correspond to the non-defective, horizontally defective (Defect-H), and vertically defective (Defect-V) BPN, respectively. The cyan region corresponds to the non-stressed structure. At the end of this region, a phase transition process leading to structural failure begins. Green and orange regions correspond to the continuing of such a process. In red, the formation of LACs takes place, followed by the completely fractured structure (the null stress grey regions in Figure 2, not shown in Figure 5). In all cases, the fracture occurs at approximately the same range between 7 and 8% of strain. The horizontal defect in Figure 5(b) leads to an increased softened structure, which results in a slightly smaller Ultimate Stress value when compared to the other cases (about 15 GPa of difference). We can see that the vertical defect

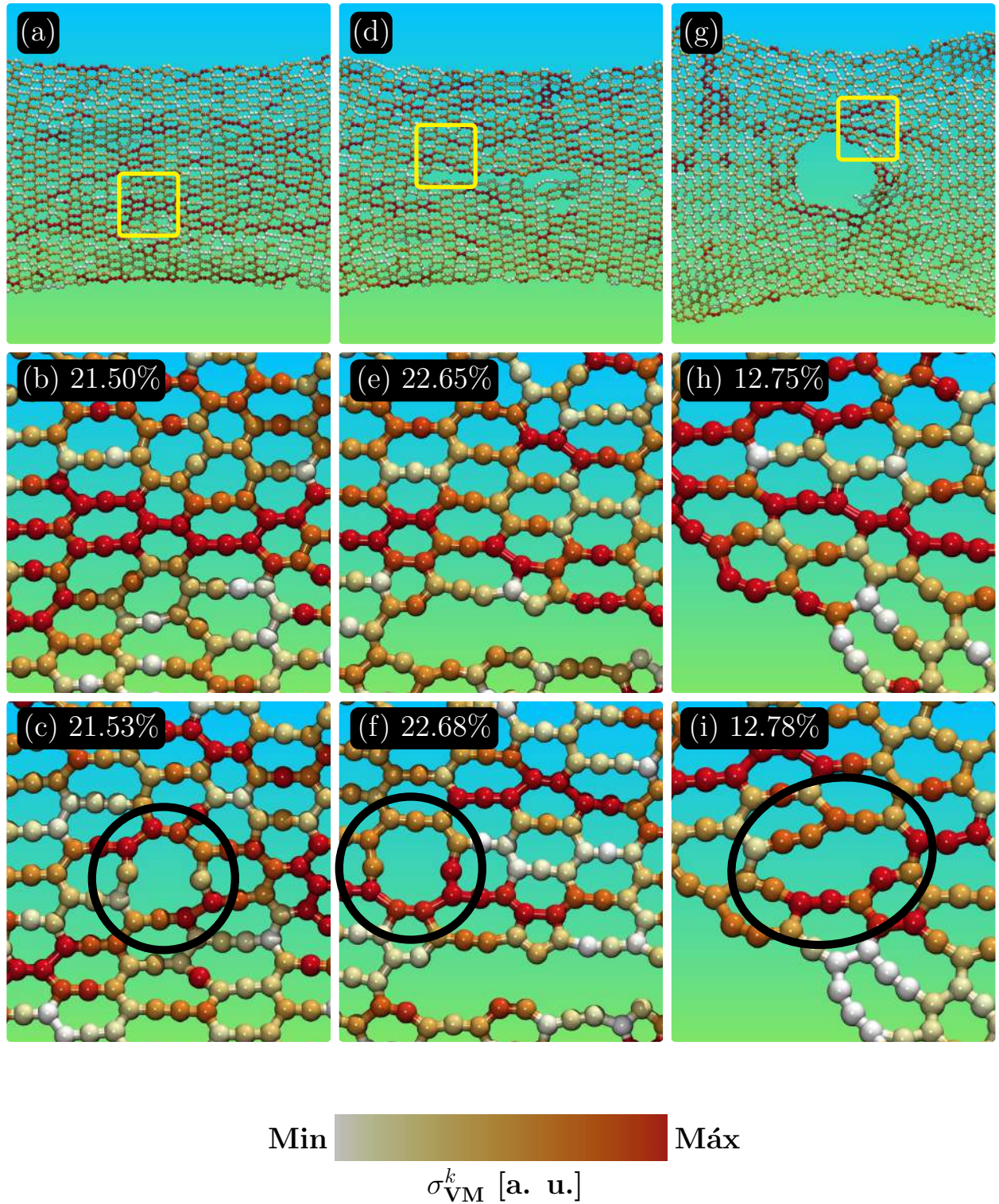


Fig. 4 Representative MD snapshots with the von Mises stress (σ_{VM}^k) per-atom values, for the BPN under a tensile loading applied along the x-direction. Figures 4(a-c), 4(d-e), and 4(g-i) present the σ_{VM}^k distribution for the non-defective BPN (at 21.50 % and 21.53 % of strain before and after the fracture, respectively), Defect-H BPN (at 22.65 % and 22.68 % of strain before and after fracture, respectively), and Defect-V BPN (at 12.75 % and 12.78 % of strain before and after the fracture, respectively), respectively. The top sequence of panels shows a general view of the BPN cases for the time step before their first fracture regime. The middle sequence of panels is the zoomed regions indicated by the yellow squares. These regions show the first bond breaking for each case. The bottom sequence of panels illustrates the bond reconstructions and the newly formed rings (black circles) after the first bond breaking cycle.

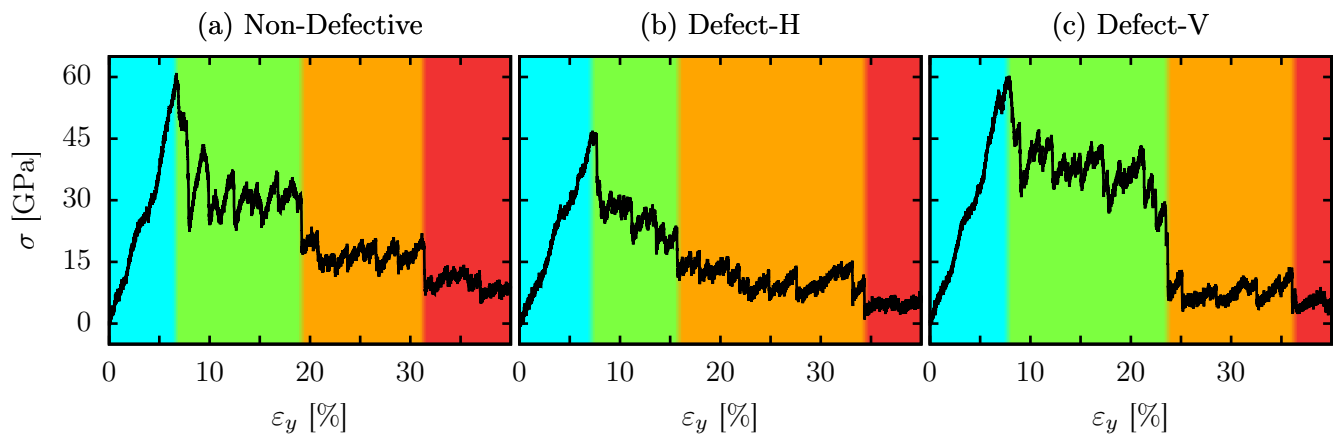


Fig. 5 Stress-strain curves (for strain applied along the y-direction) relation for: (a) non-defective, (b) horizontally defective (Defect-H), and (c) vertically defective (Defect-V) BPNs.

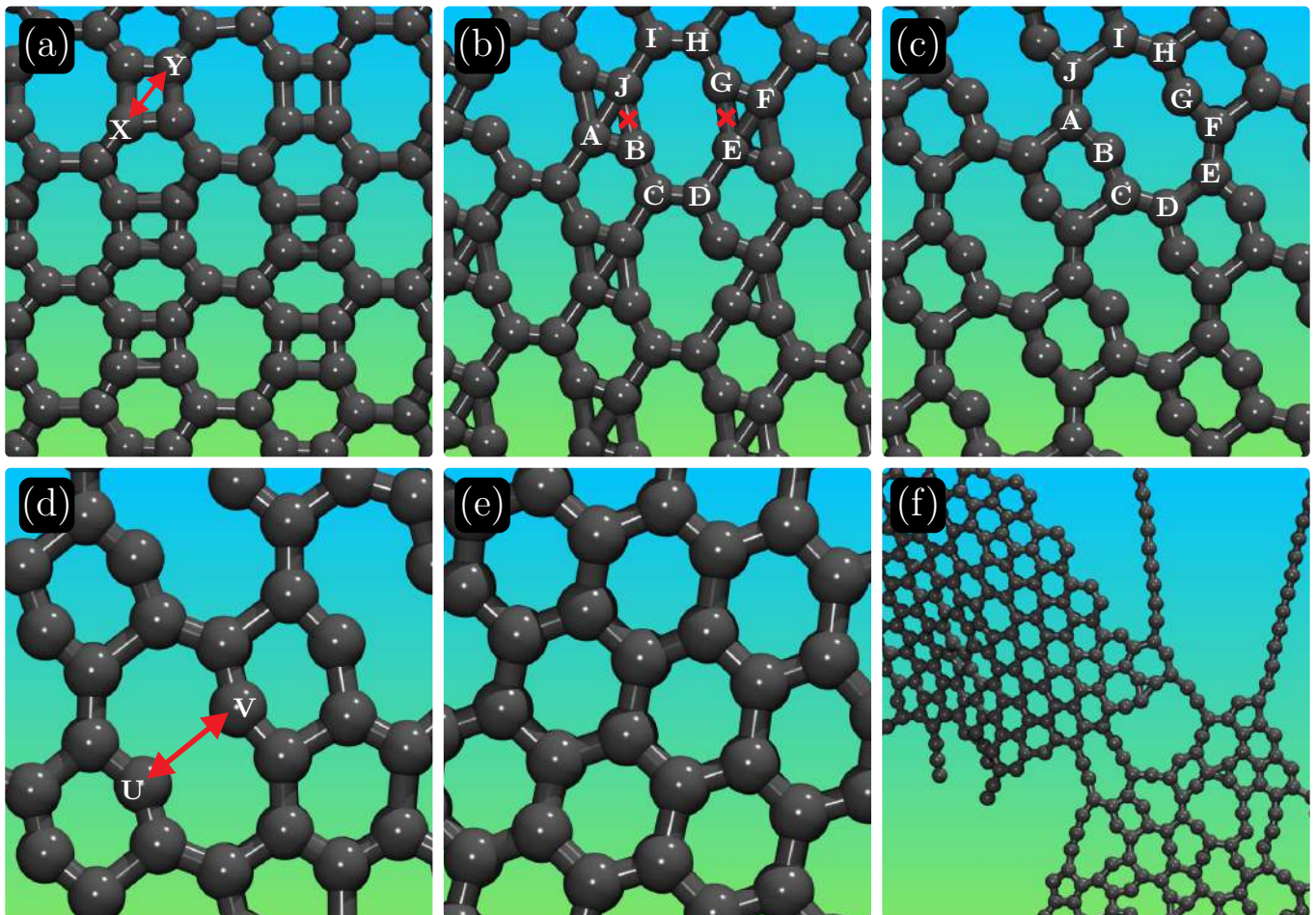
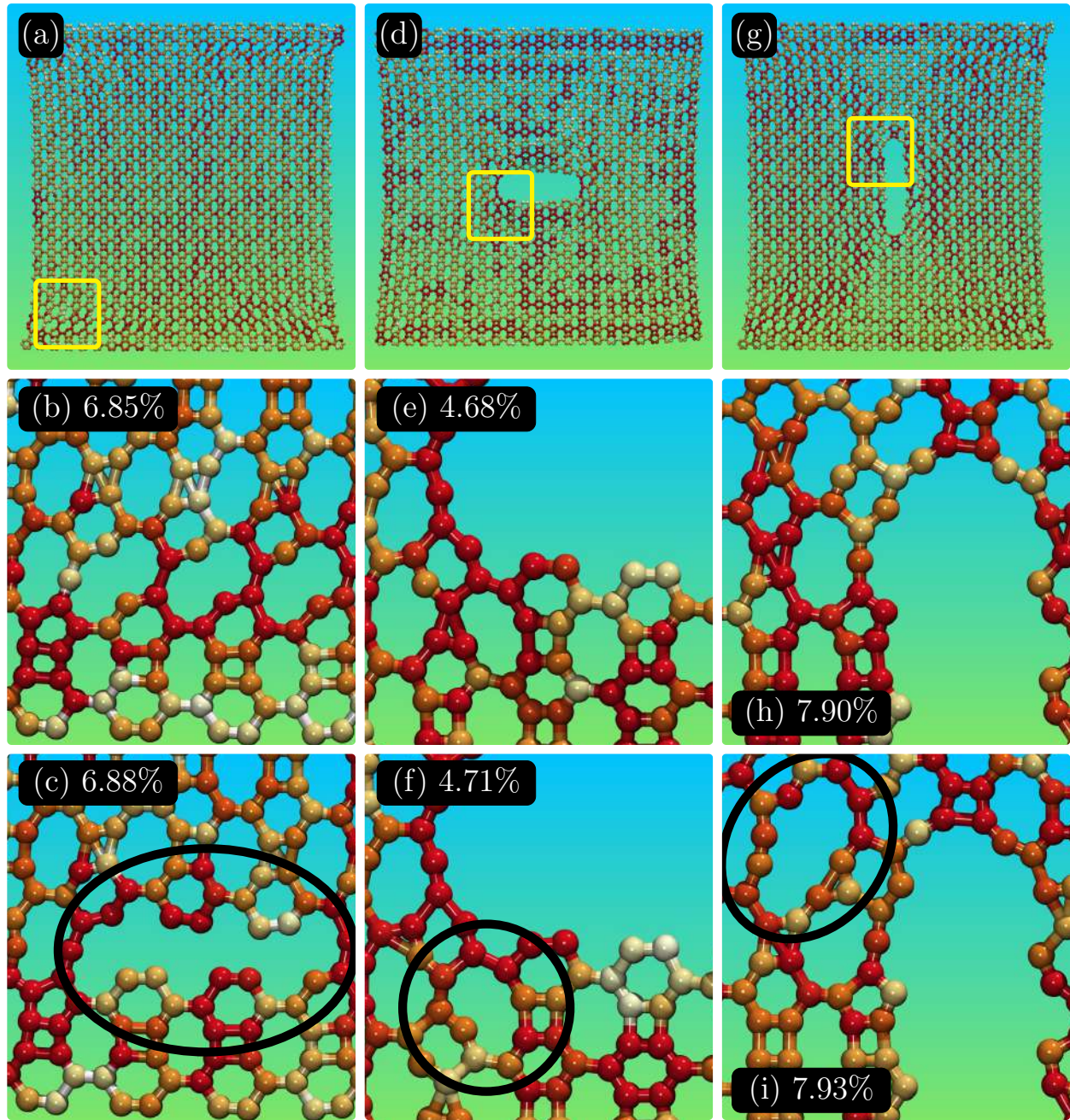


Fig. 6 Representative MD snapshots of the BPN at different strain values (applied along the y-direction, (ϵ_y)) for the non-defective case. The panels in this figure represent the following strain percentages: (a) 0%, (b) 7%, (c) 8%, (d) 10%, (e) 20%, and (f) 25%. See text for discussions.

results in an increase in the structural strength.

In Figure 6 we present representative MD snapshots that illustrate the fracture mechanism corresponding to the process described in Figure 5. In Figure 6(a), we can see that atoms X and Y

become closely bonded. From Figure 6(b), we observe that the J-B and the G-E pairs begin to dissociate, thus starting a new phase shown in Fig. 6(c). Such a bond reconfiguration trend appears in several parts of the structure easing the fracture process in some



Min Máx

σ_{VM}^k [a. u.]

Fig. 7 Representative MD snapshots with the von Mises stress (σ_{VM}^k) per-atom values, for the BPN under a tensile loading applied along the y-direction. Figures 4(a-c), 4(d-e), and 4(g-i) present the σ_{VM}^k distribution for the non-defective BPN (at 6.85 % and 6.88 % of strain before and after the fracture, respectively), Defect-H BPN (at 4.68 % and 4.71 % of strain before and after the fracture, respectively), and Defect-V BPN (at 7.90 % and 7.93 % of strain before and after the fracture, respectively). The top sequence of panels shows a general view of the BPN cases for the time step before their first fracture regime. The middle sequence of panels is the zoomed regions indicated by the yellow squares. These regions show the first bond breaking for each case. The bottom sequence of panels illustrates the bond reconstructions and the newly formed rings (black circles) after the first bond-breaking cycle.

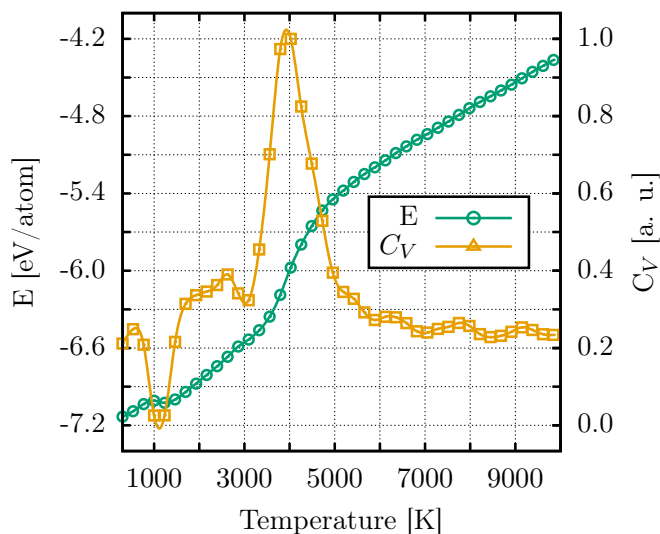


Fig. 8 BPN total energy and heat capacity (C_V) as a function of temperature for the 250 ps heating ramp simulations (melting process).

(but not all) of those parts. In the cases that such fracture does not take place, the U and V atoms of Figure 6(d) come closer to one other, thus creating a local graphene-type structure. This new rearrangement takes place in several regions of the structure. The system tends to become increasingly more similar to graphene, as can be seen in Figure 6(e). In Figure 6(f), we can observe larger pores, more graphene-type regions, and the appearance of LACs that precedes the complete fracture. Because of this dynamical behavior, this fracture pattern can be described as a *tearing-like process*⁴¹.

In Figure 7 we present representative MD snapshots with (σ_{VM}^k) per-atom values for the cases that consider the strain applied along the y-direction. In Figures 7(a-c), 7(d-e), and 7(g-i) we present the σ_{VM}^k distribution for the non-defective BPN (at 6.85 % and 6.88 % of strain before and after the fracture, respectively), Defect-H BPN (at 4.68 % and 4.71 % of strain before and after the fracture, respectively), and Defect-V BPN (at 7.90 % and 7.93 % of strain before and after the fracture, respectively). This Figure has the same layout used in Figure 4. In the Supplementary Material, we present videos for an overall visualization of the whole fracture process of the cases mentioned above (see video4.mpg for the non-defective case, video5.mpg for the Defect-H case, and video6.mpg for the Defect-V case, respectively). Unlike the cases of Figure 4, we observe a tendency for stress accumulation into the four- and six-membered rings (see Figures 7(a,d,g)), but not necessarily in the bonds aligned to the direction of the applied strain. This tendency disappears when the critical strain value is reached, as a result of the morphological changes (see Figures 7(b,e,h)). For all cases, BPN present a significant fracture strain value when contrasted to the cases of Figure 4. This trend is due to the fact that, in this stretching mode, the bonds break form-

ing large pores, resembling nanocracks (see Figure 7(c)) or they broke near the nanocrack (see Figures 7(f) and 7(i)), which is the most fragile structural region.

The numeric values of the elastic properties are presented in Table 1. The Young Modulus (Y_M) values were calculated using a linear fitting of the stress within the first 1% of strain. The Fracture Strain (FS) is obtained from the strain percentage that corresponds to the largest stress value, i.e., the Ultimate Strength (US). We can see that the fracture strain for the non-defective structure (23.6 %) lies between the ones for the Defect-H (26.4 %) and Defect-V (20.5 %) BPN when the strain is applied along the x-direction. For the cases in which the strain is applied along the y-direction, the non-defective BPN presented the smallest FS (about 6.7 %). The nanocracks confer to the structure a degree of porosity that tends to make it more deformable, thus increasing the FS value needed to achieve the fracture.

Importantly, when the tensile loading direction is perpendicular to the nanocrack, this defect plays the role of softening the structure. The US values for Defective-V under ϵ_x and Defective-H under ϵ_y are 49.8 GPa and 46.9 GPa, respectively. They are the smallest values among all the structures within the same simulation protocol. On the other hand, in the simulations in which the tensile loading direction is parallel to the nanocrack, this defect increases (or does not substantially affect) the BPN resilience to tension. The US values for Defective-H under ϵ_x and Defective-V under ϵ_y are 64.4 GPa and 60.3 GPa, respectively. When the nanocrack is parallel to the stretching direction, the distance between the atoms at the edge of this defect decreases when the strain increases, allowing bond reconstructions within the defective region.

These bond reconstructions are responsible for increasing the BPN US value with the nanocrack. We obtained Y_M values ranging from 570.9 to 1019.4 GPa. These values are comparable to the Young's modulus of graphene, obtained through density functional theory, molecular dynamics simulations, continuum models, and finite element methods (between 698.0 and 1367 GPa)^{30,42,43}, consistent with the experiments values, which varies from 890 GPa⁴⁴ up to 1000 GPa⁴⁵.

Finally, we analyzed the BPN thermal stability. First, we carried out heating ramp simulations (melting process), with temperatures varying from 300K up to 10000K during 250 ps. Figure 8 illustrates the total energy (green) and heat capacity (yellow) as a function of temperature for the melting process of BPN. From this figure, we can see that the total energy increases quasi-linearly with the temperature with three different regimes well-defined by the different slopes in Figure 8: between 300K-1000K, 1100K-3900K, and 5000K-10000K.

In the first heating regime (300K-1000K), BPN still maintains its structural integrity. Beyond 1000K, the thermal vibrations lead to considerable changes in the original BPN morphology, resulting in a structure similar to the one presented in Figure 3(b). This structural phase transition is characterized by the first peak and discontinuity in the C_V and total energy curves, respectively. The second heating regime (between 1100K-3900K) is associated with continuous heating up of the newly formed configuration. The BPN melting takes place between 3900K-5000K. In this temper-

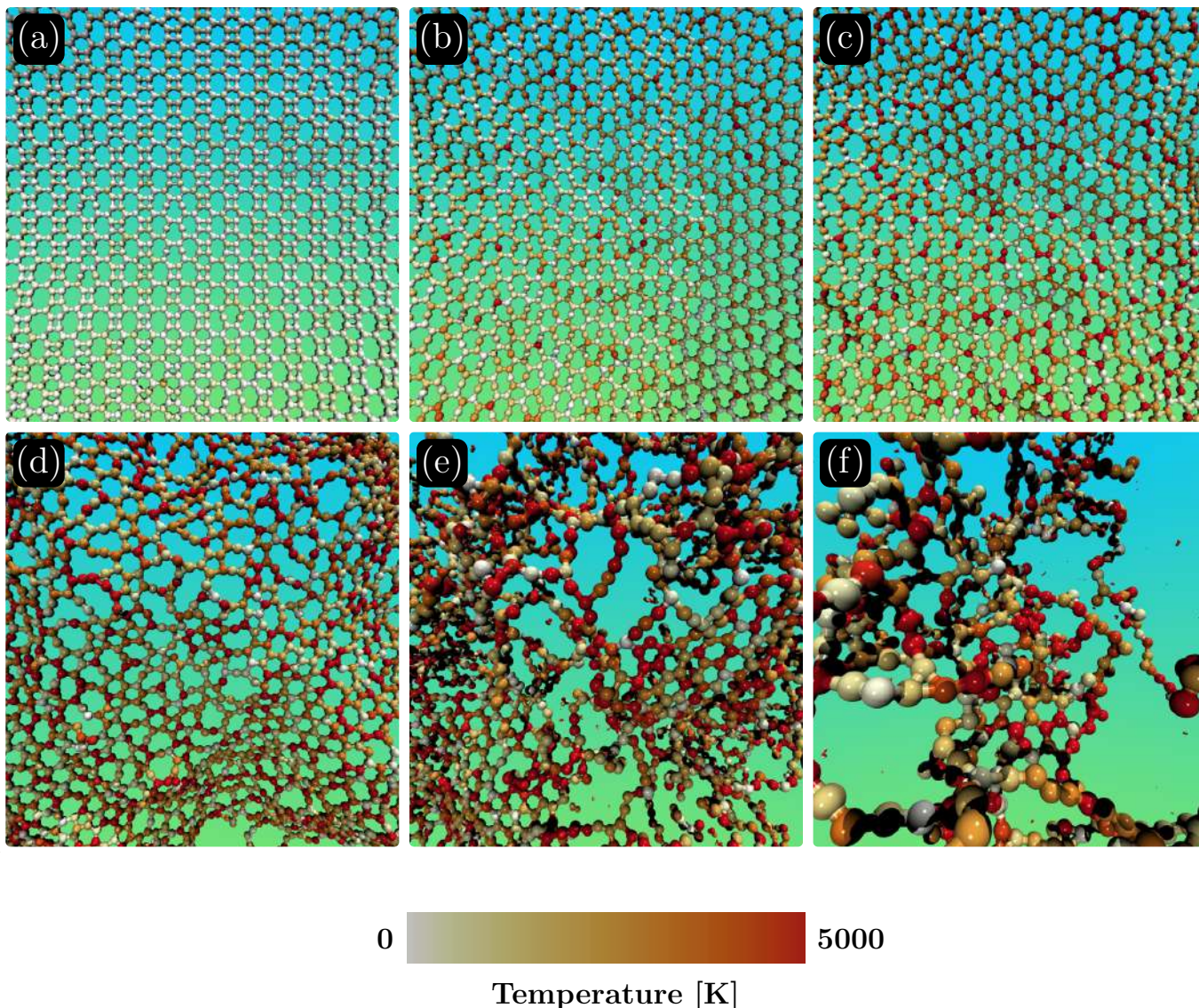


Fig. 9 Representative MD snapshots for the heating ramp simulations (melting process). The color scale indicated the temperature per atom ranging from 300K up to 5000K, which are represented by the white and red colors, respectively. (a) 300K at 5 ps, (b) 1000K at 5 ps, (c) 2000K at 50 ps, (d) 3000K at 75 ps, (e) 4000K at 100 ps, and (f) 5000K at 125 ps.

ature interval, we can see the appearance of a well-pronounced peak in the C_V curve and a discontinuity in the total energy curve that is related to a phase transition from a solid to a gas-like phase. The BPN melting point occurs at 4024K, which is represented by the well-pronounced peak in the C_V curve. Importantly, this value is comparable to the melting point for the monolayer graphene (4095K) and for the amorphous monolayer graphene (3626K)⁴⁶. Previous works have also predicted a melting point for graphene between 4000K and 6000K^{47–49}.

The complete BPN melting is reached at around 5000K. Up to this critical value, the total energy curve does not show changes in the slope. The slope change observed between 3900K-5000K is related to a gain in kinetic energy due to the higher atom velocities in the gas-like phase. Moreover, harmonic and torsional energies in the solid phase are converted into kinetic energy dur-

ing the melting process, contributing to the increase in the total energy value. Above 5000K, the gas-phase dominates characterizing the third heating regime between 5000K-10000K.

In Figure 9 we present representative MD snapshots for the heating ramp simulations, with temperature varying from 300K up to 5000K, as previously described. The color scheme denotes the temperature per atom ranging from 300K to 5000K, which are represented by the white and red colors, respectively. At low temperatures (up to 300K), BPN presents a morphology very similar to the one of minimum energy, as illustrated in Figure 9(a) for 300K. At 1000K (see Figures 9(b) and 9(c)), the thermal fluctuations induce changes in the morphology, as mentioned above. The resulting structures are similar to the one presented in Figure 3(b). In this sense, temperature and strain have a similar impact on the structural changes at low-temperature regimes. At 3000K,

Non-Defective					
σ_x			σ_y		
Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
1019.4	23.6	61.3	745.5	6.7	61.0
Defective-H					
σ_x			σ_y		
Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
986.2	26.4	64.4	570.9	7.3	46.9
Defective-V					
σ_x			σ_y		
Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]	Y_M [GPa]	FS [%]	US [GPa]
760.7	20.5	49.8	693.1	7.9	60.3

Table 1 Elastic properties — Young’s Modulus (Y_M), Fracture Strain (FS), and Ultimate Strength (US) — obtained by fitting the stress-strain curves (Figures 2 e 5) for the Biphenylene Network cases investigated here.

the melting process of the lattice starts to occur, as illustrated in Figure 9(d). In this figure, one can observe that the temperature effects also induce a graphitization process. Above 4000K, the thermal vibrations favor the formation of LACs, and no BPN fragments can be observed, as shown in Figure 9(a). For temperatures about 5000K, only isolated atoms and small LACs are observed and the state at the end of the heating ramp simulation is a gas-like phase.

4 Summary and Conclusions

We have carried out fully atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics (MD) simulations to investigate the thermomechanical stability and fracture dynamics of non-defective and defective (differently oriented nanocracks, vertically/Defect-V and horizontally/Defect-H oriented) 2D biphenylene networks (BPN), which was recently synthesized¹³. Our results showed that, as a general trend, under uniaxial tensile loading BPN is converted into distinct morphologies before its complete structural failure (fracture). As the strain increases, we observed the existence of three different phases in the inelastic regimes. When the critical strain (fracture strain) is reached and the fracture process starts, linear atomic chains (LAC) are formed until BPN is completely fractured.

In one of the observed inelastic regimes, a graphitization (structural transformation to graphene-like structure) process occurs before the BPN complete fracture. In the presence of nanocracks, no new structure is formed (i.e., there is no formation of distinct elastic regimes). The fracture strains obtained here were 23.6 % (6.7 %), 26.4 % (7.3 %), and 20.5 % (7.9 %) for the non-defective BPN, Defect-H, and Defect-V, respectively, considering the strain applied along the x-direction (y-direction). In the x-direction stretching cases, the stress tends to be accumulated in the bonds parallel to the strain direction. The vertical defect tends to further weaken the lattice when compared to the non-defective and horizontally cracked systems. In the case of Defect-H, the nanocrack is aligned to the direction of the applied strain. During the stretching process, the atoms within the defective region come closer when the strain rate is increased. This process allows

bond reconstructions within the nanocrack, which are responsible for slightly increasing the strain rate experienced by the BPN structure for this case when contrasted to the non-defective one.

Unlike the cases where the strain was applied along the x-direction, for the y-direction tensile loading, there is a tendency for stress accumulation in the four- and six-membered carbon rings, but not necessarily in the bonds aligned to the direction of the applied strain. This tendency disappears when BPN achieves its critical strain because of the morphological changes induced by the applied stress. The BPN, when stretched along the y-direction, presents a much lower fracture strain in comparison to the cases of the strain along the x-direction. For the y-direction stretching, the bonds break forming large pores, resembling new nanocracks or they are broken near the initial nanocrack, which is the most fragile structural region.

BPN exhibits distinct fracture dynamics when contrasted to graphene. After the critical strain threshold, graphene directly transitions from an elastic to a brittle regime (⁴⁶), while BPN exhibits different deformable stages. As mentioned above, these stages are associated with the formation of other structural morphologies.

We obtained Young’s modulus values ranging from 570.9 to 1019.4 GPa. These values are comparable to graphene values, obtained from other theoretical works (between 698.0 and 1367 GPa)^{30,42,43}, and are consistent with the experimental values, which varies from 890 GPa⁴⁴ up to 1000 GPa⁴⁵.

From the MD thermomechanical simulations we obtained that the BPN melting point occurs at 4024K. This value is comparable to the one for pristine (4095K) and amorphous graphene (3626K)⁴⁶. Previous works have also predicted a melting point for graphene between 4000K and 6000K^{47–49}. The BPN complete melting was observed around 5000K.

The recently reported BPN synthesis¹³ opens new and exciting perspectives for 2D carbon-based materials. BPN shares some of the exceptional graphene properties. We hope the present work will stimulate further BPN investigations.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian research agencies CNPq, FAPESP, and FAP-DF. M.L.P.J gratefully acknowledges the financial support from CAPES grant 88882.383674/2019-01. L.A.R.J acknowledges the financial support from a Brazilian Research Council FAP-DF and CNPq grants 00193.0000248/2019 – 32 and 302236/2018 – 0, respectively. L.A.R.J acknowledges CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from IFD/UnB (Edital 01/2020) grant 23106.090790/2020 – 86. The authors acknowledge the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC/MCTI, Brazil) for providing HPC resources of the SDumont supercomputer, which have contributed to the research results reported within this paper. URL: <http://sdumont.lncc.br>. DSG acknowledges the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant #2013/08293-7.

Notes and references

- 1 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, World Scientific, 2010, pp. 11–19.
- 2 Q. Ma, Y. Yu, M. Sindoro, A. G. Fane, R. Wang and H. Zhang, *Advanced materials*, 2017, **29**, 1605361.
- 3 L. Miao, Z. Song, D. Zhu, L. Li, L. Gan and M. Liu, *Materials Advances*, 2020, **1**, 945–966.
- 4 H. Geng, Y. Peng, L. Qu, H. Zhang and M. Wu, *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**, 1903030.
- 5 Y. Zheng, Y. Jiao and S. Z. Qiao, *Advanced Materials*, 2015, **27**, 5372–5378.
- 6 S. T. Latibari and S. M. Sadrameli, *Solar Energy*, 2018, **170**, 1130–1161.
- 7 J. Zhang, Z. Xia and L. Dai, *Science advances*, 2015, **1**, e1500564.
- 8 C. Hu, Y. Xiao, Y. Zou and L. Dai, *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, **1**, 84–112.
- 9 S. Zhao, D.-W. Wang, R. Amal and L. Dai, *Advanced Materials*, 2019, **31**, 1801526.
- 10 R. Kumar, E. Joanni, R. K. Singh, D. P. Singh and S. A. Moshkalev, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, **67**, 115–157.
- 11 K. S. Novoselov, V. Fal, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab, K. Kim *et al.*, *nature*, 2012, **490**, 192–200.
- 12 D. Li and R. B. Kaner, *Science*, 2008, **320**, 1170–1171.
- 13 Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth *et al.*, *Science*, 2021, **372**, 852–856.
- 14 C.-T. Toh, H. Zhang, J. Lin, A. S. Mayorov, Y.-P. Wang, C. M. Orofeo, D. B. Ferry, H. Andersen, N. Kakenov, Z. Guo *et al.*, *Nature*, 2020, **577**, 199–203.
- 15 X. Liu and L. Dai, *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**, 1–12.
- 16 A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, *physica status solidi (b)*, 2011, **248**, 1879–1883.
- 17 S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe and P. Jena, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, **112**, 2372–2377.
- 18 Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao and A. R. Oganov, *Nano letters*, 2015, **15**, 6182–6186.
- 19 X. Li, Q. Wang and P. Jena, *The journal of physical chemistry letters*, 2017, **8**, 3234–3241.
- 20 S. Wang, B. Yang, H. Chen and E. Ruckenstein, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**, 6815–6821.
- 21 Z. Zhuo, X. Wu and J. Yang, *Nanoscale*, 2020, **12**, 19359–19366.
- 22 X. Chen, A. Bouhon, L. Li, F. M. Peeters and B. Sanyal, *Carbon*, 2020, **170**, 477–486.
- 23 H. Gleiter, *Advanced Materials*, 1992, **4**, 474–481.
- 24 Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos and R. A. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 7234–7254.
- 25 W. F. da Cunha, L. A. Ribeiro, A. L. de Almeida Fonseca, R. Gargano and G. M. e Silva, *Carbon*, 2015, **91**, 171–177.
- 26 M. R. Hosseini, R. Esfandiarpour, S. Taghipour and F. Badalkhani-Khamseh, *Chemical Physics Letters*, 2020, **754**, 137712.
- 27 R. Esfandiarpour, M. R. Hosseini, N. L. Hadipour and A. Bahrami, *Journal of molecular modeling*, 2019, **25**, 1–6.
- 28 O. Rahaman, B. Mortazavi, A. Dianat, G. Cuniberti and T. Rabczuk, *Nanotechnology*, 2016, **28**, 055707.
- 29 R. Baughman, H. Eckhardt and M. Kertesz, *The Journal of chemical physics*, 1987, **87**, 6687–6699.
- 30 O. Rahaman, B. Mortazavi, A. Dianat, G. Cuniberti and T. Rabczuk, *FlatChem*, 2017, **1**, 65–73.
- 31 A. Bafekry, M. Faraji, M. Fadlallah, H. Jappor, S. Karbasizadeh, M. Ghergherehchi and D. Gogova, *arXiv preprint arXiv:2105.14958*, 2021.
- 32 D. Ferguson, D. J. Searles and M. Hankel, *ACS applied materials & interfaces*, 2017, **9**, 20577–20584.
- 33 C. Ashraf and A. C. Van Duin, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, **121**, 1051–1068.
- 34 S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 1995, **117**, 1–19.
- 35 T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga *et al.*, *npj Computational Materials*, 2016, **2**, 1–14.
- 36 W. G. Hoover, *Physical review A*, 1985, **31**, 1695.
- 37 M. L. P. Júnior and L. A. R. Júnior, *FlatChem*, 2020, **24**, 100196.
- 38 R. v. Mises, *Math.-phys. Klasse*, 1913, **4**, 582–592.
- 39 LAMMPS Documentation, <https://docs.lammps.org/Manual.html>, 2021, [Online; accessed 17-September-2021].
- 40 W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *Journal of Molecular Graphics*, 1996, **14**, 33 – 38.
- 41 B. Witkowska and I. Frydrych, *Soft Computing in Textile Engineering*, Elsevier, 2011, pp. 424–489.
- 42 F. Memarian, A. Fereidoon and M. D. Ganji, *Superlattices and Microstructures*, 2015, **85**, 348–356.
- 43 B. Mortazavi and S. Ahzi, *Carbon*, 2013, **63**, 460–470.
- 44 Y. Zhang and C. Pan, *Diamond and related materials*, 2012,

- 24, 1–5.
- 45 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *science*, 2008, **321**, 385–388.
- 46 L. C. Felix, R. M. Tromer, P. A. Autreto, L. A. Ribeiro Junior and D. S. Galvao, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124**, 14855–14860.
- 47 J. Los, K. Zakharchenko, M. Katsnelson and A. Fasolino, *Physical Review B*, 2015, **91**, 045415.
- 48 E. Ganz, A. B. Ganz, L.-M. Yang and M. Dornfeld, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**, 3756–3762.
- 49 Y. D. Fomin and V. Brazhkin, *Carbon*, 2020, **157**, 767–778.

Dynamics and Structural Transformations of Carbon Onion-Like under High-Velocity Impacts

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Wiliam Ferreira da Cunha
Rafael Timóteo de Sousa Junior
Georges Daniel Amvame Nze
Douglas Soares Galvão
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

arXiv:2109.06834, 2021.

Dynamics and Structural Transformations of Carbon Onion-Like under High-Velocity Impacts

M. L. Pereira Júnior^a, W. F. da Cunha^a, R. T. de Sousa Junior^b, G. D. Amvame Nze^b,
D. S. Galvão^b, L. A. Ribeiro Júnior^{*a}

^a*Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil.*

^b*Department of Electrical Engineering, University of Brasília 70919-970, Brazil.*

^c*Applied Physics Department, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil.*

^d*Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil.*

Abstract

Carbon nano-onions (CNO) are multi-shell fullerenes. In the present work, we used fully atomistic reactive (ReaxFF) molecular dynamics simulations to study the dynamics and structural transformations of CNO structures under high-velocity impacts against a fixed and rigid substrate. We considered single and multi-shell CNO (up to six shells) and at different impact velocities (from 2 up to 7 Km/s). Our results indicated three regimes formed after the CNO impact: slightly deformed CNO (quasi-elastic collision, below 2.0 Km/s), collapsed CNO (inelastic collisions, between 3.0 and 5.0 Km/s) forming a diamondoid-like core, and fragmented CNO yielding linear atomic carbon chains (above 5.0 Km/s). We also discussed the dynamical reconfiguration of carbon-carbon bonds during the collision process. The impact of CNO against the substrate yielded sp^3 -like bond types for all the used initial velocities. At intermediate velocities (between 3.0 and 5.0 Km/s), the inelastic collision forms diamondoid-like cores by converting a substantial quantity of sp^2 bonds into sp^3 ones. In the high velocities regime, the total number of sp^1 , sp^2 , and sp^3 bonds tend to be similar.

*Corresponding author. E-mail: ribeirojr@unb.br (Luiz Antônio Ribeiro Júnior). Tel: +55 61 3107-7700.

1. Introduction

Different types of carbon-based materials have been the subject of great interest from the scientific community due to their unique properties and potential applications [1, 2]. As a result, a substantially increased understanding of systems as diverse as conjugated polymers [3], carbon nanotubes [4], graphene nanoribbons [5], and fullerenes [6] has been achieved. Studies on their structural and electronic properties from both experimental [7–11] and theoretical [12–15] points of view stand out. These features are considered crucial for improving electrochemical energy storage [16, 17] and conversion [18, 19] processes in the electronics field.

The fullerenes discovery in the early 80s [4] triggered the synthesis of a novel carbon allotrope based on C_{60} in the 90s. Ugarte reported multilayered fullerenes by working with curved graphitic networks, today known as Carbon Nano-Onions (CNO) [20]. These systems exhibit a unique combination of structural and electronic properties [21]. CNO are quasi-spherical nanostructures composed of multiple enclosed concentric fullerene shells (in a close analogy to the layers of an actual onion, see Figure 1) [21]. Diamond-like core structures have also been observed [22]. These systems present high electrical conductivity levels and a large surface area when contrasted with other nanomaterials [21]. Their relatively easy synthesis provides a level of controllability that allows efficient functionalization procedures [23, 24]. Such properties have made CNO good candidates for a wide range of applications, such as biological imaging and sensing [25, 26], environmental remediation [27, 28], electronics (as batteries, capacitors, fuel cells, and terahertz-shielding devices) [23, 29], catalysts [30], tribology [31], optical limiting [32], and molecular junctions in STM [33].

It is well-known that materials can have their properties considerably altered when subjected to extreme conditions [34]. The changes are highly dependent on their structural nature and the conditions applied to them. The high-velocity impact of nanostructures can give rise to a myriad of structural deformations, as it was demonstrated for the cases of nanotubes [35, 36] and nanoscrolls [37, 38]. This technique has even been considered a viable mechanism for synthesizing different materials with a whole different set of properties [34, 37]. To this date, however, a similar theoretical investigation

of the effects of the high-velocity impact of CNO is still lacking.

In this work, we carried out molecular dynamics simulations to investigate the high-velocity impact of CNO into a rigid substrate. To address these collision processes, we study in detail the structural, energetic, and stress aspects of these CNO/substrate impacts.

2. Methodology

We carried out fully atomistic reactive (ReaxFF) Molecular Dynamics simulations [40, 41] to investigate the impact of multi-shell CNO and their isolated shells (C_N fullerenes, where N stands for the number of atoms). Such simulations were conducted using the ReaxFF potential as implemented in the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [42]. The nanostructures obtained from reference [39] were edited to isolate the shells and smaller CNO using the Visual Molecular Dy-

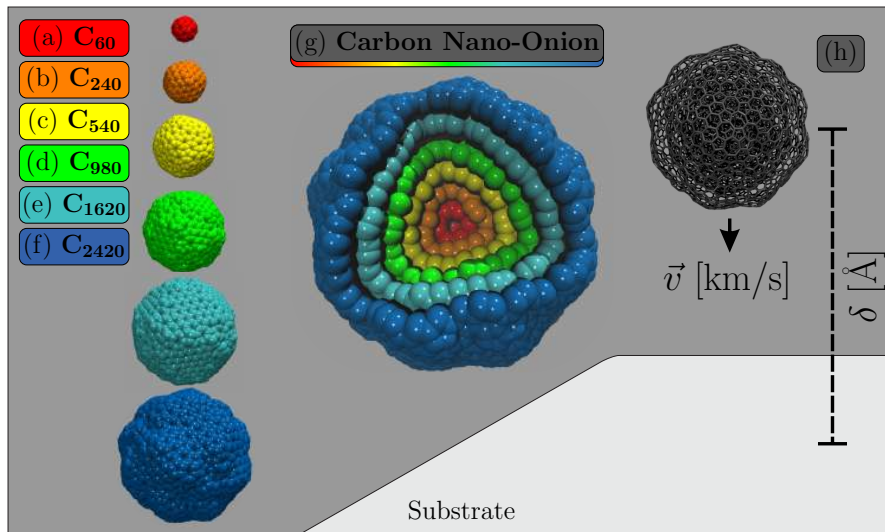


Figure 1: Schematic representation of the structural models of the carbon nano-onions used here. (a-f) illustrate the single structures (shells) that compose the full CNO, in which the number of carbon atoms varies from 60 up to 2420. The biggest multi-shell CNO has 5860 atoms. (g) depicts the composition of the CNO. (h) shows our initial simulation setup for the CNO/substrate system in which $\delta = 50 \text{ \AA}$. This CNO structure was created based on reference [39].

namics (VMD) software [43].

The typical CNO structure considered in this work is composed of an innermost shell of a C_{60} enclosed by a varying number — from two up to seven — of concentric buckyballs. In Figure 1 we present a schematic representation of a CNO with six shells, in which the number of carbon atoms varies from 60 up to 2420 atoms. The biggest multi-shell CNO has 5860 atoms. The CNO are formed by the composition of the different shells. The number of carbon atoms is included in the notation describing each CNO. As mentioned before, CNO_N corresponds to a CNO composed of a particular number of shells. N denotes the sum of the carbon atoms in these shells, from the smallest to the biggest fullerenes following the sequence shown in Figure 1 (e.g., CNO_{300} is a CNO composed by two shells: C_{60} and C_{240}). Our goal is to investigate the dynamics of the systems collision at different velocities with a fixed and rigid substrate. The CNO center of mass is initially placed 50 \AA from the substrate.

The rigid substrate is considered using a fixed (time-independent) 12-6 Lennard-Jones potential. Such potential was parameterized using 10 \AA cutoff distance, 0.07 Kcal/mol of interaction strength, and 3.55 \AA distance between the particles for their interaction. We adopted a non-periodic unit cell with such repulsive potential between the nanostructures and the model substrate. We made use of a microcanonical (NVT) ensemble — to thermally equilibrate all structures at 300 K before the collision — and a microcanonical (NVE) ensemble [44] for simulating the impact, considering the fixed time step of 0.1 fs . The simulations were carried out during $10\text{-}50 \text{ ps}$, depending on the shooting velocity.

3. Results

The collision process of isolated shells and multi-shell CNO on a rigid substrate were investigated here. Each shell is a buckyball composed of between 60 to 2420 atoms. The multi-shell CNO considered in this work are composed of two up to seven shells, thus having from 300 up to 5860 carbon atoms, totaling 77 cases investigated, subjected to shooting velocities varying from 1.0 up to 7.0 Km/s .

The investigated systems were the following: As isolated shells, we considered C_{60} ,

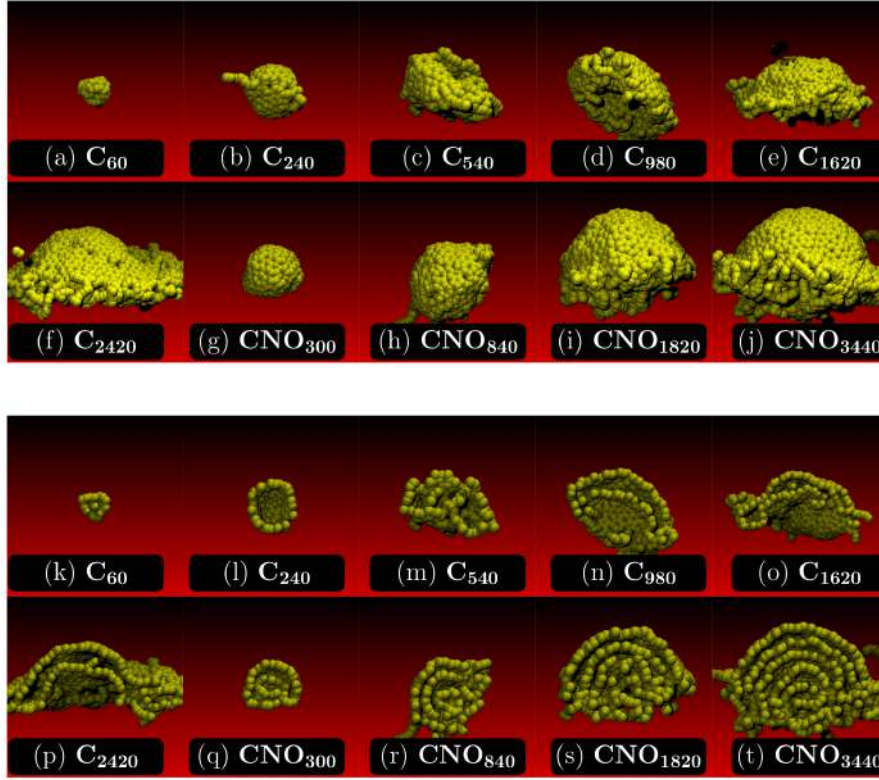


Figure 2: Representative MD snapshots for (a-f) the isolated shells and (g-j) for the CNO after their impacts. Here, CNO_N corresponds to a CNO composed of a particular number of shells. N denotes the sum of the carbon atoms in these shells, from the smallest to the largest fullerenes following the sequence shown in Figure 1 (e.g., CNO_{300} is a CNO composed by two shells: C_{60} and C_{240}). In these cases, the shooting velocity is 5.0 Km/s. (a-j) and (k-t) show front views and the corresponding cross-section views of the isolated shells, respectively.

C_{240} , C_{540} , C_{980} , C_{1620} and C_{2420} . Also, the following multi-shell CNO were studied: CNO_{300} (two shells: $C_{60} + C_{240}$), CNO_{840} (three shells: $CNO_{300} + C_{540}$), CNO_{1820} (four shells: $CNO_{840} + C_{940}$), CNO_{3340} (five shells: $CNO_{1820} + C_{1620}$), CNO_{5860} (six shells: $CNO_{3340} + C_{2420}$).

Figure 2 shows the representative MD snapshots (taken at 4.0 ps of simulation) for the impact of the fullerenes ranging from C_{60} up to CNO_{3440} , shooting velocity of 5.0 Km/s. The collisions occurred before this time for all cases. The figure is divided into

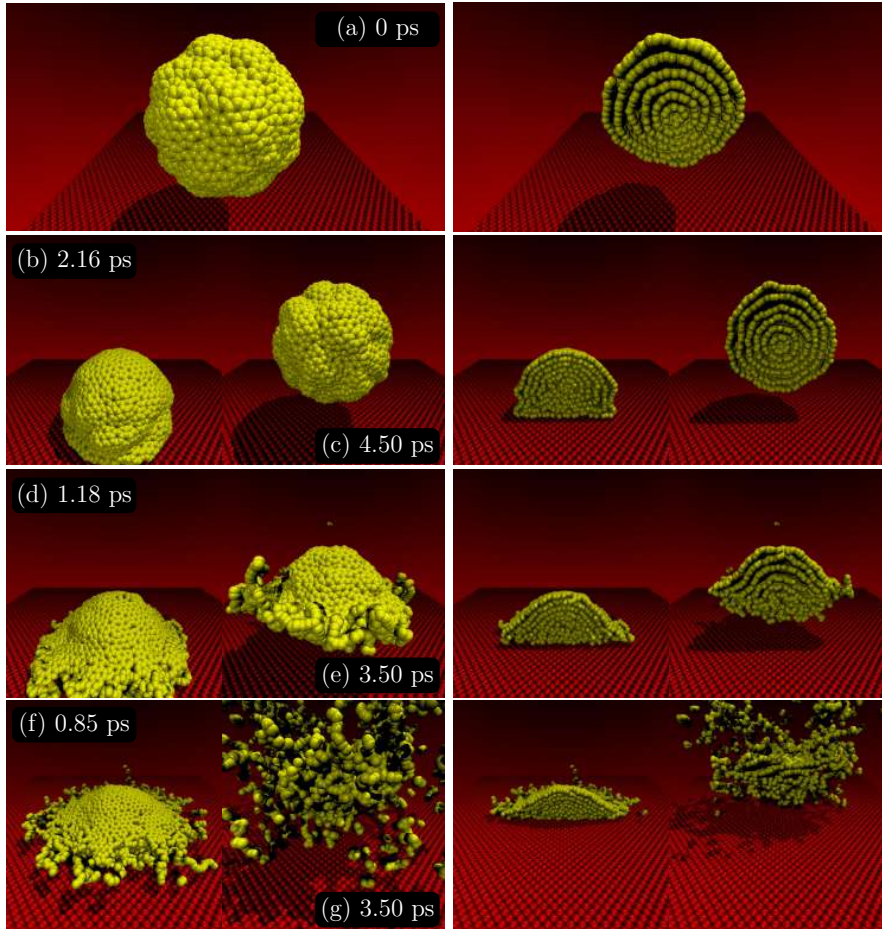


Figure 3: Representative MD snapshots for the multi-shell CNO (CNO_{5860}) impact at different shooting velocities: 2.0 Km/s (top panels), 5.0 Km/s (middle panels), 7.0 Km/s (bottom panels). The left and right panels illustrate the front views and their corresponding cross-section views, respectively. The Supplementary Material shows the videos of the simulations for all the cases illustrated in this figure.

two panels. The upper panel shows a general view of the structure resulting from the collision. The lower one presents a cross-section view of the shells and multi-shell CNO to indicate the internal structural changes resulting from the impact. As a general trend, it is possible to observe that isolated shells possess very distinct deformation pattern dynamics. This trend is not true for the multi-shell CNO since the larger systems are less deformable than smaller ones.

We now discuss the case of the biggest multi-shell CNO considered in this work: CNO₅₈₆₀. In Figure 3, we compare the collisions results for 2.0, 5.0, and 7.0 Km/s shooting velocity values. The general and cross-section views are presented in the left and right panels, respectively. The chosen velocities are representative of three observed regimes. Supplementary Material shows the videos of the simulations for all the cases illustrated in this figure. At low velocities, up to 2 Km/s, we observed quasi-elastic collisions. This trend is clear comparing the original structure (Figure 3(a)) to the resulting ones (Figures 3(b) and 3(c)). At intermediate velocities, between 3.0 and 5.0 Km/s (see Figures 3(d) and 3(e)), inelastic collision occur, as evidenced by the substantial structural deformations. Finally, further increasing the velocities resulted in collapsed/fragmented structures, as can be seen in Figures 3(f) and 3(g). These regimes are similar to the ones reported for the cases of nanotubes [35, 36] and nanoscrolls [37, 38].

To gain further insights into the CNO collision mechanisms, we analyzed the stress per atom pattern (the von Mises Stress) during the impact (Figure 4), for the cases discussed in Figure 3 (the CNO₅₈₆₀ collision using 2.0 (Figures 4(b) and 4(c)), 5.0 (Figures 4(d) and 4(e)), and 7.0 Km/s (Figures 4(f) and 4(g)) as shooting velocities). In the color scheme adopted for this figure, white and red colors denote regions with null and maximum stress values per atom, respectively. The Von Mises stress is calculated accordingly to the procedure described in the reference [45]. In Figure 4(a), one can observe that the optimized structures of the model CNO used here are intrinsically stressed, as expected. At low velocities, up to 2 Km/s (Figures 4(b) and 4(c)), the stress per atom pattern does not change substantially after the collision. In this way, the quasi-elastic collisions can preserve regions with null stress (white regions). For the inelastic collisions, the CNO structure accumulates a significant amount of stress. Due to its topology, the stress accumulation is almost equally distributed over its surface after the collision, as illustrated in Figures 4(d-g). This trend for the distribution of the accumulated stress revealed that our model CNO does not present a most probable fracture point (or region). In carbon nanotubes, for instance, the stress accumulation during the impact can occur at the edge or in the center of the nanostructure yielding bilayer graphene or a graphene membrane, respectively [36].

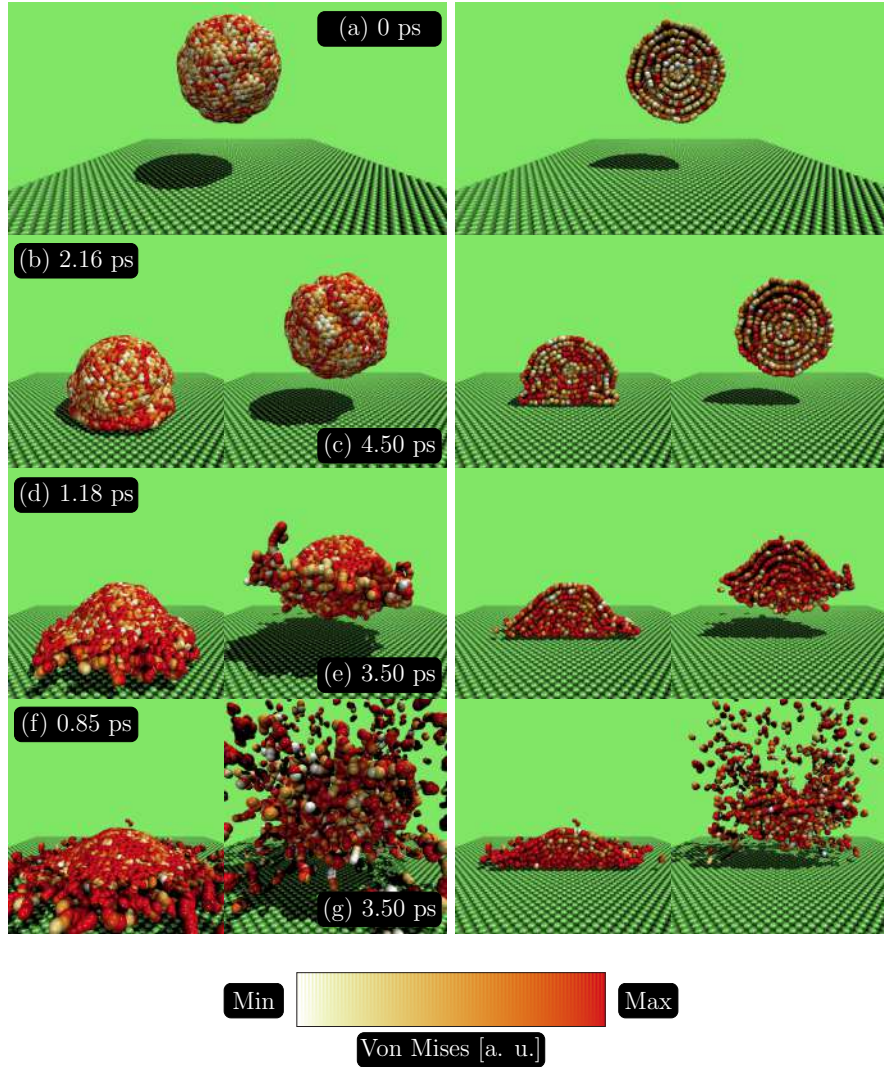


Figure 4: von Mises stress distribution as a function of the simulation time for the multi-shell CNO (CNO_{5860}) impact at different shooting velocities: 2.0 Km/s (top panels), 5.0 Km/s (middle panels), 7.0 Km/s and (bottom panels). The left and right panels illustrate the front views and their corresponding cross-section views, respectively.

In Figure 5 we present the time evolution for the total number of different carbon-carbon bond types present in the CNO_{5860} structure. Figures 5(a), 5(b), and 5(c) shows the total number of bonds (sp^1 , sp^2 , and sp^3) for the impact of the nanostructure with

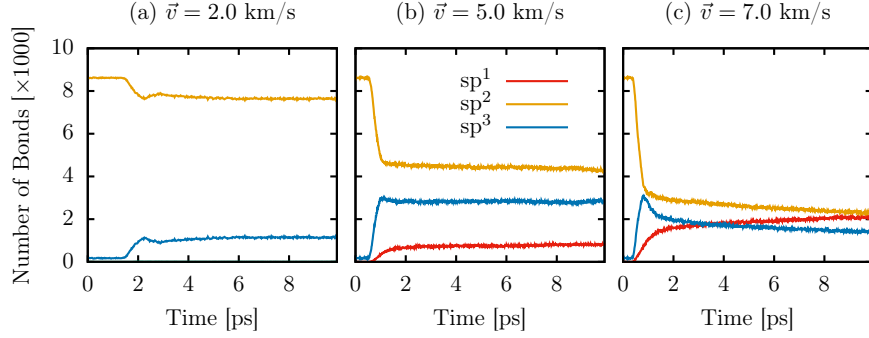


Figure 5: Time evolution for the total number of different carbon-carbon bond types of the CNO₅₈₆₀ system during the collision process.

initial velocities of 2.0, 5.0, and 7.0 Km/s, respectively. In Figure 5(a), one can observe that the initial CNO₅₈₆₀ configuration only presents sp^2 -like carbon-carbon bonds, as expected. At low velocities (up to 2 Km/s), almost 1000 bonds were converted from sp^2 -like to sp^3 -like ones after the quasi-elastic collision, as shown in Figure 5(a). The coexistence of sp^2 and sp^3 bond types remained until the end of the simulation, but with a predominance of sp^2 bonds, indicating only small CNO₅₈₆₀ structural deformations for low velocities. In this figure, a small number of sp^1 bonds were also observed due to the formation of linear atomic carbon chains (LACS) (see Figure 3(e)). For the high velocities regime (Figure 5(c)), the total number of sp^1 , sp^2 , and sp^3 bonds tend to be similar, but with a substantial decrease in the quantity of sp^1 and sp^2 bonds with relation to the two previous cases. The total number of sp^1 bonds increased due to a higher degree of fragmentation of the CNO₅₈₆₀ and subsequent LACS formation (see Figure 3(g)).

One striking result was the observation of the formation of a diamondoid-like core depending on the impact velocity. In Figures 6(a,c), we illustrate representative MD snapshots showing these cores for the shooting velocities of 5 and 7 Km/s. For the sake of clarity, the yellow bonds denote the diamondoid-like core, and their zoomed view is presented in the right panels, Figures 6(b,d). Interestingly, all the CNO shells contributed to the diamondoid-like core formation. This behavior is a relevant result.

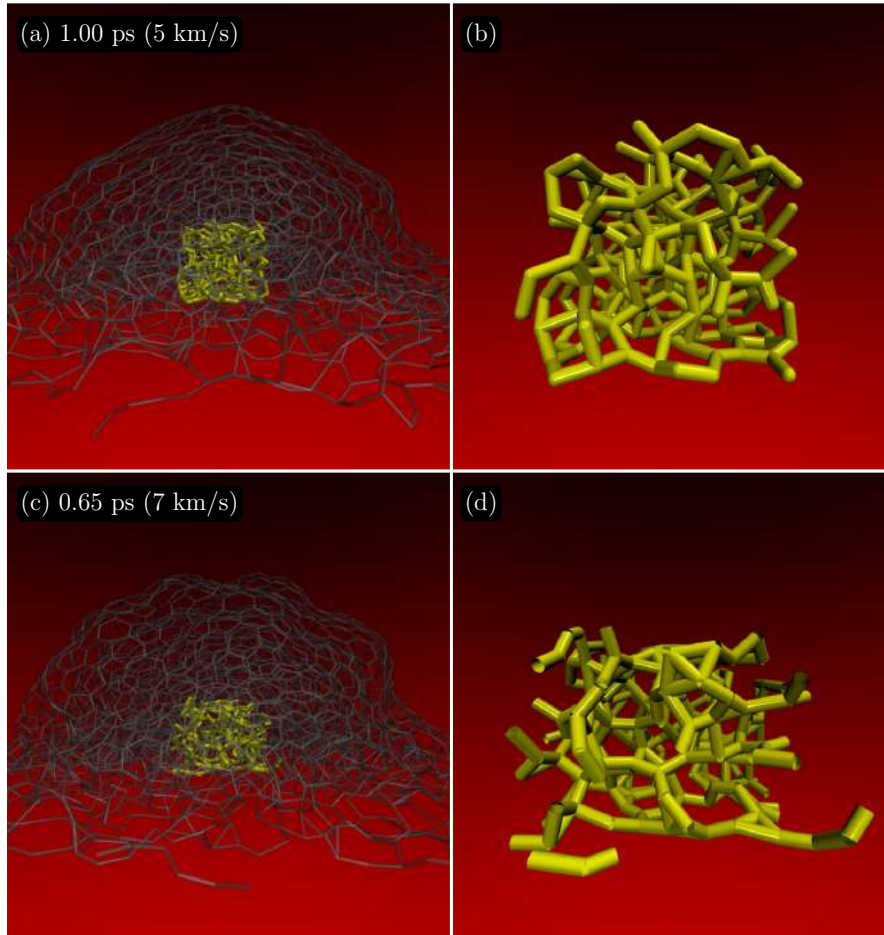


Figure 6: Representative MD snapshots illustrating the formation of diamondoids after the CNO_{5860} collision at (a-b) 5 Km/s and (c-d) 7 Km/s. For clarity, the yellow bonds illustrate the diamondoid-like cores, and their zoomed view is presented in the right panels (b-d).

It shows that under certain thermodynamic and/or internal pressure a diamondoid-like core can be formed in CNO. Although not always present in the experimentally realized CNO, some CNO with a diamondoid-like core has been experimentally observed [22].

Finally, in Figures 7(a-e), we present the kinetic and potential energy profiles as a function of the simulation time for the multi-shell CNO structures using 5 Km/s of shooting velocity as a representative case. Figure 7(f) shows the time required for con-

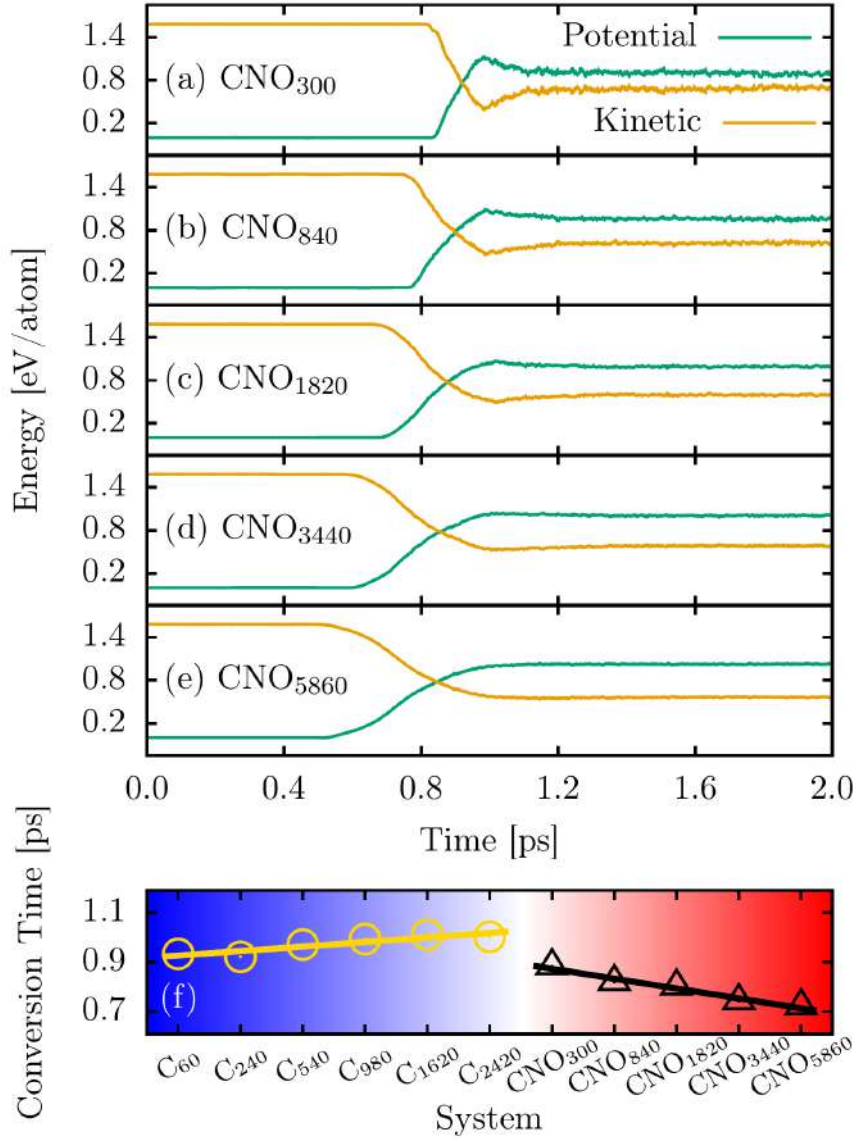


Figure 7: Kinetic and potential energy values as a function of the simulation time during the CNO collision, for the velocity case of 5 Km/s. At the bottom is also indicated compression time for the different structures.

verting kinetic into potential energy for the C_N (yellow line) and CNO_N (black line) cases. The total potential energy was shifted to zero by subtracting the CNO ground

state energy. In this sense, we are discussing the potential energy gain coming from the conversion of kinetic energy. Figure 7(f) presents the time required for the multi-shell CNO investigated here to convert their kinetic to potential energy (i.e., the conversion time during deformation). The CNO degree of deformability tends to increase when their size (i.e., the number of shells) increases. The CNO₃₀₀ and CNO₈₄₀ systems present an abrupt conversion between kinetic and potential energy (see Figures 7(a) and 7(b), respectively), that is related to the small size of the systems. For the CNO₁₈₂₀, CNO₃₄₄₀, and CNO₅₈₆₀ cases (see Figures 7(c), 7(d), and 7(e), respectively), the conversion between these energies occurs smoothly, despite their smaller deformability when contrasted to the CNO₃₀₀ and CNO₈₄₀ cases. The big CNO (Figures 7(a) and 7(b)) interact with the substrate earlier than the small ones (Figures 7(c-e)). Although the deformation levels are different between these CNO models, the amount of energy converted is independent of the system mass. We can see that the amount of energy converted was approximately 0.7 eV/atom for all cases. In the conversion process, the kinetic energy dropped from 1.6 to 0.7 eV/atom, while the potential energy acquired by the CNO after the collision increased from 0 to 0.9 eV/atom. Figure 7(f) shows that the conversion time has a linear trend for both C_N and CNO_N cases. In the C_N collision, the higher is the inner shell volume the greater is the conversion time, once the deformation degree of C_N shells increases with their volume. The CNO_N cases, in turn, presented an inverse trend. The higher is the system mass the smaller is the conversion time. The CNO_N stiffness increases with the number of shells, which makes the conversion between kinetic and potential energies faster.

4. Conclusions

In summary, we studied the dynamics and structural transformations of carbon onion-like structures under high-velocity impacts within the framework of fully atomistic reactive molecular dynamics simulations. We considered single and multi-shell nano-onions (up to six shells) and at different impact velocities (from 2 up to 7 Km/s) against a fixed and rigid substrate.

Our results showed the existence of three different regimes, depending on the im-

impact velocity: slightly deformed CNO (quasi-elastic collision), collapsed CNO (inelastic collisions) forming diamondoid-like cores, and fragmented CNO yielding LACS in a gas phase of carbon atoms. CNO tend to equally distribute through their surface the amount of accumulated stress during the collision.

The impact of CNO against the substrate yielded sp^3 -like bond types for all the used initial velocities. At intermediate velocities (between 3.0 and 5.0 Km/s), the inelastic collision forms diamondoid-like cores by converting a substantial quantity of sp^2 bonds into sp^3 ones. sp^1 bonds were also observed due to the formation of LACS. In the high velocities regime, the total number of sp^1 , sp^2 , and sp^3 bonds tend to be similar, around 2000. After the CNO impact and its subsequent fragmentation, the number of sp^1 bonds increases until the end of the simulation due to the formation of LACS.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian research agencies CNPq, FAPESP, and FAP-DF. M.L.P.J gratefully acknowledges the financial support from CAPES grant 88882.383674/2019-01. D.S.G. thanks the Center for Computing in Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grants #2013/08293-7 and #2018/11352-7. L.A.R.J acknowledges the financial support from a Brazilian Research Council FAP-DF and CNPq grants 00193.0000248/2019 – 32 and 302236/2018 – 0, respectively. L.A.R.J acknowledges CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from IFD/UnB (Edital 01/2020) grant 23106.090790/2020–86. The authors acknowledge the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC / MCTI, Brazil) for providing HPC resources of the SDumont supercomputer, which have contributed to the research results reported within this paper. URL: <http://sdumont.lncc.br>.

References

- [1] L. L. Zhang, X. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 2520–2531.

- [2] K. P. Gopinath, D.-V. N. Vo, D. G. Prakash, A. A. Joseph, S. Viswanathan, J. Arun, Environmental applications of carbon-based materials: a review, *Environmental Chemistry Letters* 19 (2021) 557–582.
- [3] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, Electroluminescent conjugated polymers—seeing polymers in a new light, *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998) 402–428.
- [4] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature* 354 (1991) 56–58.
- [5] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Physical review letters* 98 (2007) 206805.
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C 60: buckminsterfullerene, *nature* 318 (1985) 162–163.
- [7] H.-L. Zhang, J.-F. Li, B.-P. Zhang, K.-F. Yao, W.-S. Liu, H. Wang, Electrical and thermal properties of carbon nanotube bulk materials: Experimental studies for the 328–958 k temperature range, *Physical Review B* 75 (2007) 205407.
- [8] G. Keru, P. G. Ndungu, V. O. Nyamori, A review on carbon nanotube/polymer composites for organic solar cells, *International Journal of Energy Research* 38 (2014) 1635–1653.
- [9] C. Shuttle, B. O’Regan, A. Ballantyne, J. Nelson, D. D. Bradley, J. De Mello, J. Durrant, Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 80.
- [10] X. Zhang, O. V. Yazyev, J. Feng, L. Xie, C. Tao, Y.-C. Chen, L. Jiao, Z. Pedramrazi, A. Zettl, S. G. Louie, et al., Experimentally engineering the edge termination of graphene nanoribbons, *ACS nano* 7 (2013) 198–202.
- [11] S. Dutta, S. K. Pati, Novel properties of graphene nanoribbons: a review, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 8207–8223.
- [12] Y. Ouyang, J. Guo, A theoretical study on thermoelectric properties of graphene nanoribbons, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 263107.

- [13] D. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty, Properties of graphene: a theoretical perspective, *Advances in Physics* 59 (2010) 261–482.
- [14] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F. H. Hennrich, M. M. Kappes, Experiment versus time dependent density functional theory prediction of fullerene electronic absorption, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 5052–5059.
- [15] M. A. Greaney, S. M. Gorun, Production, spectroscopy and electronic structure of soluble fullerene ions, *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 7142–7144.
- [16] F. Yao, D. T. Pham, Y. H. Lee, Carbon-based materials for lithium-ion batteries, electrochemical capacitors, and their hybrid devices, *ChemSusChem* 8 (2015) 2284–2311.
- [17] W. Lv, Z. Li, Y. Deng, Q.-H. Yang, F. Kang, Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges, *Energy Storage Materials* 2 (2016) 107–138.
- [18] P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon* 75 (2014) 5–42.
- [19] J. Wang, H. L. Xin, D. Wang, Recent progress on mesoporous carbon materials for advanced energy conversion and storage, *Particle & particle systems characterization* 31 (2014) 515–539.
- [20] D. Ugarte, Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature* 359 (1992) 707–709.
- [21] M. Zeiger, N. Jäckel, V. N. Mochalin, V. Presser, carbon onions for electrochemical energy storage, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 3172–3196.
- [22] F. Banhart, P. M. Ajayan, Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation, *Nature* 382 (1996) 433–435.
- [23] J. Bartelmess, S. Giordani, Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications, *Beilstein journal of nanotechnology* 5 (2014) 1980–1998.

- [24] L.-C. Qin, S. Iijima, Onion-like graphitic particles produced from diamond, *Chemical physics letters* 262 (1996) 252–258.
- [25] M. Ghosh, S. K. Sonkar, M. Saxena, S. Sarkar, Carbon nano-onions for imaging the life cycle of *drosophila melanogaster*, *Small* 7 (2011) 3170–3177.
- [26] S. K. Sonkar, M. Ghosh, M. Roy, A. Begum, S. Sarkar, Carbon nano-onions as nontoxic and high-fluorescence bioimaging agent in food chain—an in vivo study from unicellular *e. coli* to multicellular *c. elegans*, *Materials Express* 2 (2012) 105–114.
- [27] J. Luszczyn, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, A. T. Dubis, A. Simionescu, D. T. Simionescu, B. Kalska-Szostko, K. Winkler, L. Echegoyen, Small nontoxic carbon nano-onions: first covalent functionalization with biomolecules, *Chemistry—A European Journal* 16 (2010) 4870–4880.
- [28] M. B. Seymour, C. Su, Y. Gao, Y. Lu, Y. Li, Characterization of carbon nano-onions for heavy metal ion remediation, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1–13.
- [29] F.-D. Han, B. Yao, Y.-J. Bai, Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 8923–8927.
- [30] D. Su, N. I. Maksimova, G. Mestl, V. L. Kuznetsov, V. Keller, R. Schlögl, N. Keller, Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon, *Carbon* 45 (2007) 2145–2151.
- [31] T. Cabioc'h, E. Thune, J. Riviere, S. Camelio, J. Girard, P. Guerin, M. Jaouen, L. Henrard, P. Lambin, Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates, *Journal of applied physics* 91 (2002) 1560–1567.
- [32] E. Koudoumas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, P. Detkov, V. Kuznetsov, S. Pimenov, V. Pustovoi, Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting, *Chemical physics letters* 357 (2002) 336–340.

- [33] S. Sek, J. Brezko, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Z. Wilczewska, L. Echegoyen, Stm-based molecular junction of carbon nano-onion, *ChemPhysChem* 14 (2013) 96–100.
- [34] E. F. Oliveira, P. A. da Silva Autreto, D. S. Galvão, On hardening silver nanocubes by high-velocity impacts: a fully atomistic molecular dynamics investigation, *Journal of materials science* 53 (2018) 7486–7492.
- [35] S. Ozden, P. A. Autreto, C. S. Tiwary, S. Khatiwada, L. Machado, D. S. Galvao, R. Vajtai, E. V. Barrera, P. M. Ajayan, Unzipping carbon nanotubes at high impact, *Nano letters* 14 (2014) 4131–4137.
- [36] E. Armani, P. A. Autreto, High-velocity impact of a hybrid cbn nanotubes, *Oxford Open Materials Science* 1 (2021) itaa006.
- [37] C. F. Woellner, L. D. Machado, P. A. Autreto, J. M. de Sousa, D. S. Galvao, Structural transformations of carbon and boron nitride nanoscrolls at high impact collisions, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 4911–4916.
- [38] J. M. de Sousa, L. D. Machado, C. F. Woellner, P. A. da Silva Autreto, D. S. Galvao, Carbon nanoscrolls at high impacts: A molecular dynamics investigation, *MRS Advances* 1 (2016) 1423–1428.
- [39] H. Qi, S. Picaud, M. Devel, E. Liang, Z. Wang, Adsorption of organic molecules on onion-like carbons: insights on the formation of interstellar hydrocarbons, *The Astrophysical Journal* 867 (2018) 133.
- [40] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 9396–9409.
- [41] C. Ashraf, A. C. Van Duin, Extension of the reaxff combustion force field toward syngas combustion and initial oxidation kinetics, *The Journal of Physical Chemistry A* 121 (2017) 1051–1068.

- [42] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19.
- [43] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, et al., Vmd: visual molecular dynamics, *Journal of molecular graphics* 14 (1996) 33–38.
- [44] W. G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, *Physical review A* 31 (1985) 1695.
- [45] L. C. Felix, R. M. Tromer, P. A. Autreto, L. A. Ribeiro Junior, D. S. Galvao, On the mechanical properties and thermal stability of a recently synthesized monolayer amorphous carbon, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 14855–14860.

Evaluation of Peppermint Leaf Flavonoids as
SARS-CoV-2 Spike Receptor-Binding Domain
Attachment Inhibitors to the Human ACE2
Receptor: A Molecular Docking Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Rafael Timóteo de Sousa Junior
Georges Daniel Amvame Nze
Wiliam Ferreira Giozza
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

arXiv:2102.12651, 2021.

Evaluation of Peppermint Leaf Flavonoids as SARS-CoV-2 Spike Receptor-Binding Domain Attachment Inhibitors to the Human ACE2 Receptor: A Molecular Docking Study

M. L. Pereira Júnior^{a,*} · R. T. de Sousa Junior^b · G. D. Amvame Nze^b ·
W. F. Giozza^b · L. A. Ribeiro Júnior^a

Received: xx/xx/2021 / Accepted: xx/xx/2021

Abstract Virtual screening is a computational technique widely used for identifying small molecules which are most likely to bind to a protein target. Here, we performed a molecular docking study to propose potential candidates to prevent the RBD/ACE2 attachment. These candidates are sixteen different flavonoids present in the peppermint leaf. Results showed that Lutetolin 7-O-neohesperidoside is the peppermint flavonoid with a higher binding affinity regarding the RBD/ACE2 complex (about -9.18 Kcal/mol). On the other hand, Sakuranetin presented the lowest affinity (about -6.38 Kcal/mol). Binding affinities of the other peppermint flavonoids ranged from -6.44 Kcal/mol up to -9.05 Kcal/mol. The binding site surface analysis showed pocket-like regions on the RBD/ACE2 complex that yield several interactions (mostly hydrogen bonds) between the flavonoid and the amino acid residues of the proteins. This study can open channels for the understanding of the roles of flavonoids against COVID-19 infection.

Keywords

Coronavirus, Sars-CoV-2, Peppermint Flavonoids, RBD/ACE2 Inhibitors.

1 Introduction

The COVID-19 is an infectious disease caused by the coronavirus SARS-CoV-2 [1–5]. It has reached the status of a pandemic in March of 2020. Up to January of

2021, it has already infected more than 100 million people, leading to the death of more than 2 million ones [6]. Since the earlier stages of this pandemic, a worldwide effort has been devoted to producing vaccines and antiviral drugs to combat this virus. Some successful investigations yielded vaccines that have started to be applied very recently [7–15]. Despite the beginning of vaccination, no consensus about an efficient treatment for already infected patients has been reached so far.

Sars-CoV-2 has a crown-like (spherical) form, and its surface protein (Spike) is directly involved in the infectious process [16–18]. The receptor of this virus in human cells is the angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2) [19–21]. Sars-CoV-2 surface protein has two subdivisions named S1 and S2, being S1 the receptor-binding domain (RBD) [22–25]. The RBD plays a major role in the attachment mechanism of Spike protein to ACE2 [26]. After the attachment between them, the virus enters the cell and starts the replication process [22]. In this sense, the strategy of virtual screening for possible inhibitors for the RBD/ACE2 attachment [27] may pave the way for novel therapeutic approaches for the treatment of COVID-19.

Drug repurposing is a feasible way to combat diseases with some similarities [28–30]. In this scenario, the use of phytochemicals is always an important option to be considered [31]. Among their sub-classes, the flavonoids — a class of small molecules found in fruits, vegetables, flowers, honey, teas, and wines — stand out [32–34]. Their pharmacological properties include antimicrobial, antioxidant, anti-inflammatory, and antiviral functions [35–37].

Flavonoids have been employed as inhibitors for the infection mechanism of several diseases [38]. Among them, one can mention malaria, leishmaniasis, Chagas, and dengue [39–44]. They have also been considered

^aInstitute of Physics, University of Brasília, P.O. Box 04531, 70.919-970, Brasília, DF, Brazil.

^bDepartment of Electrical Engineering, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, DF, Brazil.

*Corresponding Author: E-mail: marcelolpjunior@gmail.com

in studies aimed at developing therapeutic approaches for cancer treatment [45–47]. Very recently, it was reported that Luteolin (a flavonoid found in leaves and shells) is efficient as an anti-inflammatory that can interact with the Sars-CoV-2 surface [48] and its main protease [49]. More specifically, it is adsorbed in the Spike protein, inhibiting the Sars-CoV-2 attachment to the ACE2, thus preventing infection. Ngwa and colleagues used computer simulations to address the feasibility of Caflanone, Hesperetin, and Myricetin flavonoids in acting as inhibitors for the ACE2 active site attachment [50]. Their results pointed to the ability of Caflanone in inhibiting the transmission of the Sars-CoV-2 virus from mother to fetus in pregnancy. Pandey *et. al.* conducted molecular docking and dynamics simulations considering ten flavonoid and non-flavonoid compounds (by using phytochemicals and hydroxychloroquine, respectively) to verify their performance in inhibiting the RBD/ACE2 interaction [51]. Their findings indicate that Fisetin, Quercetin, and Kamferol molecules couple to RBD/ACE2 complex with good binding affinities. In this sense, they can be explored as possible anti-Sars-CoV-2 agents. Despite the success of these molecules inhibiting the RBD/ACE2, other flavonoids should be tested to broaden the list of possible inhibitors and to confirm their potential in developing new therapeutic approaches for the treatment of COVID-19.

Herein, *in silico* molecular docking analysis was carried out to propose potential flavonoid candidates in preventing the RBD/ACE2 attachment. These candidates are sixteen different flavonoids present in the Peppermint (*Mentha piperita*) leaf [52–58]. Peppermint is a perennial herb and medicinal plant native to Europe widely used for treating stomach pains, headaches, and inflammation of muscles [53, 57, 58]. Well-known for their flavoring and fragrance traits, peppermint leaves and the essential oil extracted from them are used in food, cosmetic and pharmaceutical products [52–55]. Our results revealed that Luteolin 7-O-neohesperidoside is the peppermint flavonoid with a higher binding affinity regarding the RBD/ACE2 complex (about -9.18 Kcal/mol). On the other hand, Sakuranetin was the one with the lowest affinity (about -6.38 Kcal/mol). Binding affinities of the other peppermint flavonoids ranged from -6.44 Kcal/mol up to -9.05 Kcal/mol. These binding affinities are equivalent to other ones reported in the literature for the interaction between flavonoids and the RBD/ACE2 complex [48, 49, 59–66]. Moreover, the binding site surface analysis showed pocket-like regions on the RBD/ACE2 complex that yield several interactions (mostly hydrogen bonds) between the flavonoid and the amino acid residues of the proteins. Defini-

tively, experimental studies and clinical trials should be further performed to evaluate the efficacy of these compounds in the inhibition of the RBD/ACE2 attachment.

2 Materials and Methods

Since Sars-CoV-2 infects human cells through the RBD/ACE2 coupling, the idea of checking for small molecules that may inhibit this interaction is recurring and can be useful to propose a combatant drug [68]. Here, we used molecular docking to study the interaction between the peppermint flavonoids with the RBD/ACE2 complex. Below, we present the proteins, inhibitors (flavonoids), and the computational protocol involved in our study.

2.1 Protein Preparation

Figure 1 presents the main proteins involved RBD/ACE2 interaction that were obtained from Protein Data Bank, ID 6M0J [67]. In the left panel of this figure, the ACE2 protein is in blue, while the RBD Sars-CoV-2 one is in red. Three essential regions of inhibition between these proteins were highlighted with the black squares R1, R2, and R3. In the right side of Figure 1 we show the binding site surface colored as gray, red, blue, and white for carbon, oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms, respectively. The yellow rectangle highlights the total surface for inhibition with a clear cavity within region R2. The protein resolution is 2.45 Å, and no pKa prediction was carried out. The modeled structure has 41 residues less than the deposited one, but all the important residues in the RBD/ACE2 interface were considered in our study. Just metal ions were considered in the docking study, water molecules were not included.

2.2 Ligand Preparation

The peppermint leaf contains sixteen flavonoids [52, 55], classified into three subcategories: Flavones (Flavonols), Flavonols, and Flavanones [52, 55]. The flavonoids studied here are Acacetin, Apigenin, Apigenin 7-O-neohesperidoside (Apigenin*), Chryseoriol, Hesperidin, Hesperitin, Ladanein, Luteolin, Luteolin 7-O-glucoside (Luteolin*), Luteolin 7-O-glucuronide (Luteolin**), Luteolin 7-O-neohesperidoside (Luteolin***), Narigenin, Pebrellin, Sakuranetin, Thymusin, and Xanthomicrol. Their 3D structures were extracted from PubChem [69]. The chemical structures of these flavonoids can be seen in figure 2, while relevant information such as PubChem ID, molecular weight, molecular formula, and subcategory of the flavonoid is presented in table 1.

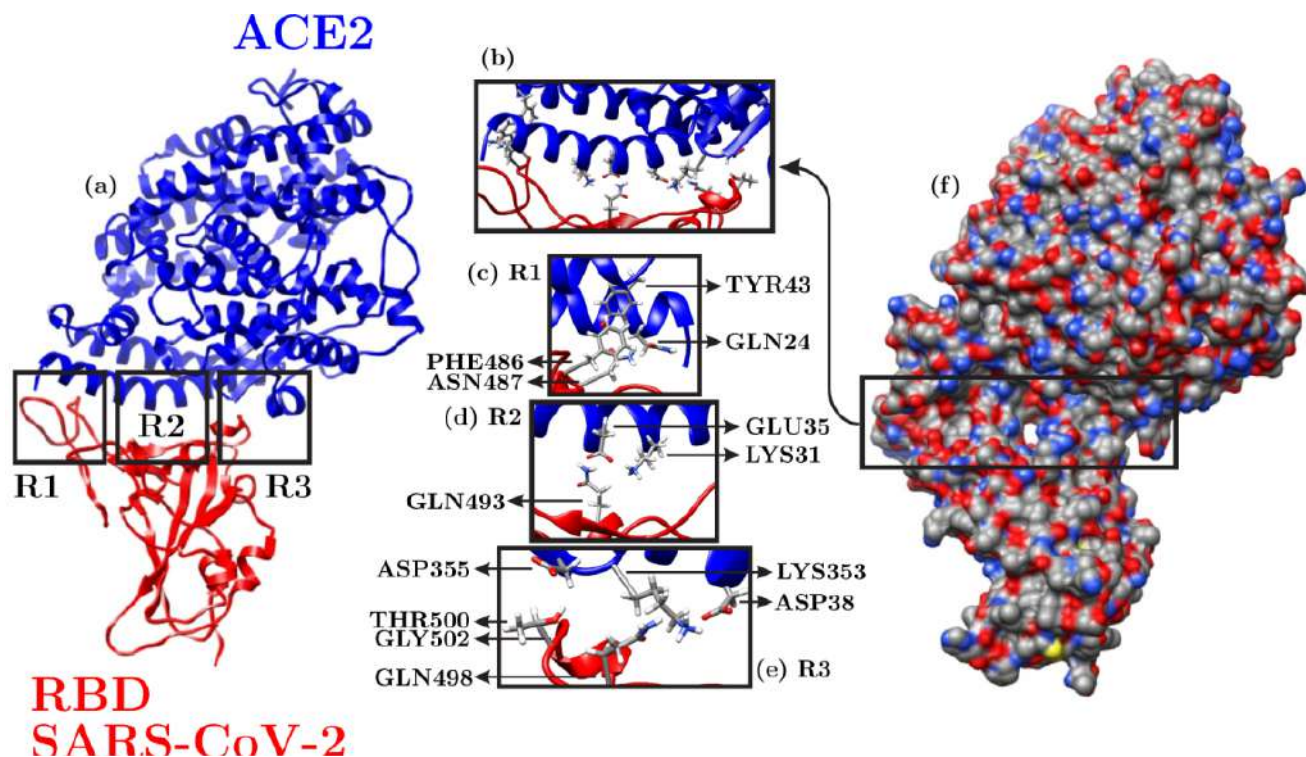


Fig. 1 Schematic representation of the (a) main proteins involved RBD/ACE2 interaction. These proteins were obtained from Protein Data Bank, ID 6M0J [67]. (b) The binding site surface has the following color scheme: gray, red, blue, and white for carbon, oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms, respectively. Only the three regions (R1, R2, and R3) were considered in the docking processes since they define the whole RBD/ACE2 interface. The TYR4, GLN24, PHE486, and ASN487 are the residues present in the region R1; GLU35, LYS31, and GLN493 are the residues present in the region R2; ASP355, THR500, GLY502, GLN498, LYS353, and ASP38 are the residues present in the region R3.

Compound	PubChem CID	Mol. Weight (g/mol)	Mol. Formula	Type
Acacetin	5280442	284.26	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Flavones and Flavonols
Apigenin	5280443	270.24	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Flavones and Flavonols
Apigenin*	5282150	578.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	Flavones and Flavonols
Chryseoriol	5280666	300.26	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Flavones and Flavonols
Hesperidin	10621	610.6	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	Flavorings
Hesperitin	72281	302.28	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	Flavanones
Ladanein	3084066	314.29	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	Flavones and Flavonols
Luteolin	5280445	286.24	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	Flavones and Flavonols
Luteolin*	5280637	448.4	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	Flavones and Flavonols
Luteolin**	5280601	462.4	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	Flavones and Flavonols
Luteolin***	5282152	594.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	Flavones and Flavonols
Naringenin	932	272.25	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	Flavorings
Pebrellin	632255	374.3	C ₁₉ H ₁₈ O ₈	Flavones and Flavonols
Sakuranetin	73571	286.28	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	Flavanones
Thymusin	628895	330.29	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	Flavones and Flavonols
Xanthomicrol	73207	344.3	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	Flavones and Flavonols

Table 1 Potential inhibitors (peppermint leaf flavonoids) of RBD/ACE2 complex and their compound information.

2.3 Molecular Docking Simulation

Molecular docking consists of computationally analyze the non-covalent binding between macromolecules (receptor) and small molecules (ligand). Here, the macromolecule is the RBD/ACE2 protein complex (Figure 1), while the ligands are the sixteen flavonoids present

in the peppermint leaf (Figure 2). SWISSDOCK server was used for the docking simulations [70, 71]. In SWISSDOCK, the docking energies are obtained through the CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) force field [70, 71] using a blind docking strategy that spans over 100 trial configurations for each target/ligand input [72]. The target/ligand con-

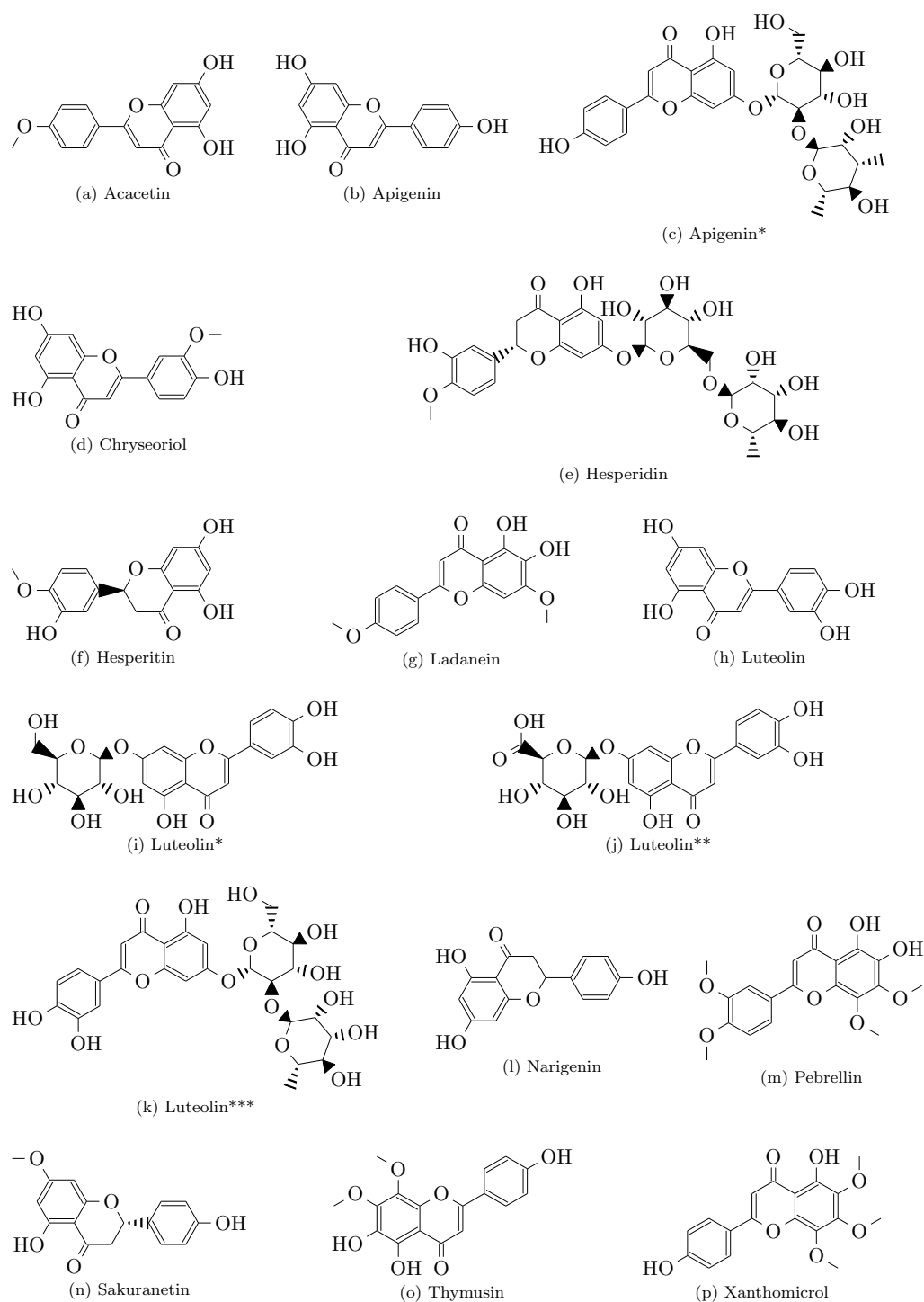


Fig. 2 Chemical structure of peppermint leaf flavonoids: (a) Acacetin, (b) Apigenin, (c) Apigenin 7-O-neohesperidoside (Apigenin*), (d) Chryseoriol, (e) Hesperidin, (f) Hesperitin, (g) Ladanein, (h) Luteolin, (i) Luteolin 7-O-glucoside (Luteolin*), (j) Luteolin 7-O-glucuronide (Luteolin**), (k) Luteolin 7-O-neohesperidoside (Luteolin***), (l) Narigenin, (m) Pebrellin, (n) Sakuranetin, (o) Thymusin, and (p) Xanthomicrol.

figuration with higher binding affinity is selected using the UCFS CHIMERA software [73], a visualization tool capable of directly import data from the SWISS-DOCK server. Finally, the Protein-Ligand Interaction

Profiler (PLIP) server [74] is used to characterize the target/ligand interaction for the configuration with a higher binding affinity for each flavonoid regarding the RBD/ACE2 complex. It is worth mentioning that the

screening for the ligand position was limited just to the ACE2/RDB interface (regions R1, R2, and R3 in the left panel of Figure 1). This interface is the crucial region to be considered for blocking the coronavirus entry and replication cycle. The simulation (docking) box used in the screening for the ligand position was limited just to the ACE2/RDB interface (regions R1, R2, and R3 in the left panel of Figure 1). The docking box has $27.5 \text{ \AA} \times 9.0 \text{ \AA} \times 8.5 \text{ \AA}$ of dimension and it was centered at $(31.5, -36.0, 1.5) \text{ \AA}$. These parameters cover the three regions depicted in Figure 1. The accuracy in estimating the ligand positions and related binding affinities are $\pm 2 \text{ \AA}$ and $\pm 0.01 \text{ Kcal/mol}$, respectively.

3 Results

Compound	ΔG [Kcal/mol]
Acacetin	-6.70
Apigenin	-6.87
Apigenin 7-O-neohesperidoside	-8.08
Chryseoriol	-6.78
Hesperidin	-8.67
Hesperetin	-6.80
Ladanein	-6.56
Luteolin	-7.24
Luteolin 7-O-glucoside	-8.01
Luteolin 7-O-glucuronide	-7.74
Luteolin 7-O-neohesperidoside	-9.18
Naringenin	-6.44
Pebrellin	-7.07
Sakuranetin	-6.38
Thymusin	-6.94
Xanthomicrol	-6.83

Table 2 Peppermint leaf-based flavonoid candidates undergoing docking experiment with their most favorable conformation (lowest binding affinity ΔG in Kcal/mol).

After successful docking of the peppermint flavonoids to the RBD/ACE2 complex, several modes of ligand/target interactions were generated with a particular docking score (binding affinity). The binding mode with the lowest binding affinity is regarded as the best one, once it tends to be the most stable. The binding affinity results (ΔG) obtained here are summarized in Table 2. SWISSDOCK simulations for all the ligands in Figure 2 revealed significant binding affinities with the target RBD/ACE2 proteins. Luteolin 7-O-neohesperidoside is the peppermint flavonoid with a higher binding affinity regarding the RBD/ACE2 complex (about -9.18 Kcal/mol). On the other hand, Sakuranetin was the one with the lowest affinity (approximately -6.38 Kcal/mol). Binding affinities of the other peppermint flavonoids ranged from -6.44 Kcal/mol up to -9.05 Kcal/mol. As one can

note in Tables 1 and 2, the best docked flavonoids have greater molecular weight. All the binding affinities are close to the ones reported for the RBD/ACE2 interaction with other species of flavonoids [48, 49, 59–66]. Moreover, they can outperform the binding affinities reported by docking studies using other types of compounds targeting RBD/ACE2 [62, 75–81], such as Chloroquine and Hydroxychloroquine, which are lower than -8.0 Kcal/mol [62]. This fact can be attributed to the abundant phenolic hydroxyl group in flavonoids. The hydroxyl group in the sugar group of flavonoids tends to bind more easily with the heteroatoms of amino acids from RBD/ACE2, as will be shown later. In this sense, peppermint flavonoids can compose the list of potential phytochemical inhibitors for the RBD/ACE2 interaction.

Figures 3 and 4 illustrate the binding site surface (BSS) for the putative best docking target/ligand configurations. For the sake of clarity, these figures show the BSS only for the RBD/ACE2 region highlighted by the yellow rectangle in Figure 1(b). The following color scheme is adopted for the BSSs: gray, red, blue, and white for carbon, oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms, respectively. In the ball-stick representation for the flavonoids, the carbon, oxygen, and hydrogen atoms are shown in the colors cyan, red, and white, respectively. As a general trend, one can note that the flavonoids fit inside the core pocket region (cavity) of the RBD/ACE2 complex. This cavity is displayed as region 2 in Figure 1(a). Acacetin, Luteolin*, Luteolin**, Thymusin, and Xanthomicrol were adsorbed on region 1 (see Figure 1(a)) of the RBD/ACE2 complex. The ligands tend to interact with the oxygen atoms (red spots in the BSS) in regions 1 and 2. These regions establish pocket-like media that yield interactions (mostly hydrogen bonds) between flavonoids and amino acid residues of proteins.

Figures 5 and 6 provide a clear picture of the interaction between the amino acid residues of the proteins and peppermint flavonoids. The docked poses (obtained using PLIP [74] show the residues names and the bond types. In the stick representation of flavonoids, the carbon and oxygen atoms are in the orange and red colors, respectively. The hydrogen, hydrophobic, and π -stacking bonds are denoted by the blue, dashed gray, and dashed yellow lines, respectively. The yellow sphere represents the charge center. In Figure 5 one can note that Acacetin, Apigenin, Apigenin*, Chryseoriol, Hesperidin, Hesperetin, Ladanein, and Luteolin interact with RBD/ACE2 mainly through 4, 5, 5, 6, 12, 5, 4, and 8 hydrogen bonds with distinct amino acid residues in both RBD and ACE2 proteins. Similarly, Figure 6 shows the interaction mechanism between Luteloin*, Luteloin**, and

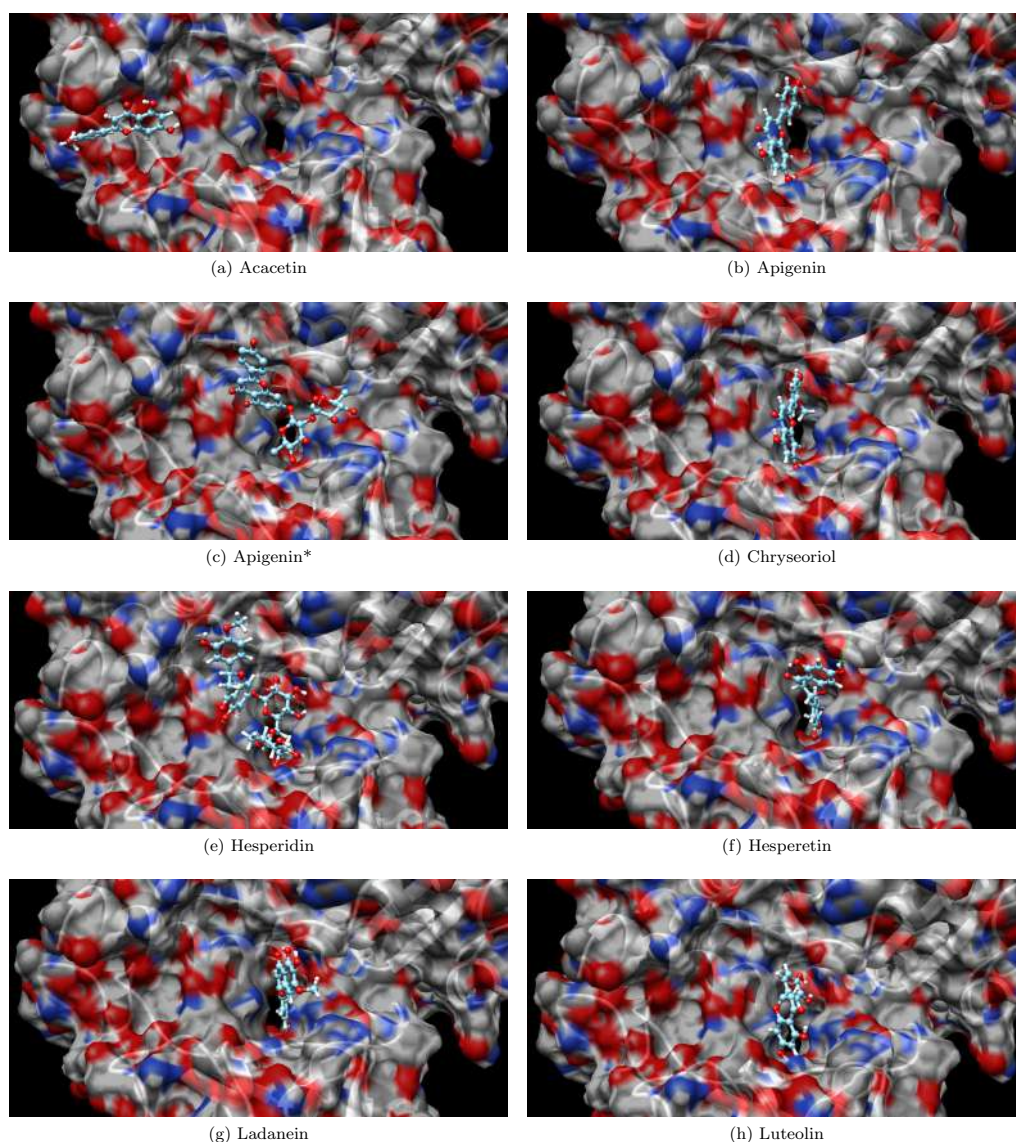


Fig. 3 binding site surface (BSS) for the putative best docking target/ligand configurations of (a) Acacetin, (b) Apigenin, (c) Apigenin*, (d) Chryseoriol, (e) Hesperidin, (f) Hesperetin, (d) Ladanein, and (d) Luteolin.

Luteolin^{***}, Naringenin, Pebrellin, Sakuranetin, Thymusin, and Xanthomicrol with RBD/ACE2 is mediated by 7, 5, 9, 8, 5, 5, 4, and 4 hydrogen bonds with distinct amino acid residues in both RBD and ACE2 proteins, respectively. In total, 12 hydrophobic bonds were found. The flavonoids and amino acid residues of the proteins involved in this kind of interaction are highlighted below. Some π -stacking bonds are also present in the RBD/ACE2 interactions with flavonoids expecting for the Hesperidin (Figure 5(e)), Luteolin* (Figure 6(a)), and Xanthomicrol (Figure 6(h)) cases.

Generally speaking, we identified 31 distinct amino acid residues of the RBD/ACE2 interacting with the peppermint flavonoids. The RBD amino acid residues

(and their occurrence) are TYR738 (4), LYS682 (5), GLU761 (6), GLN674 (6), TYR770 (6), ARG688 (8), ASP670 (2), GLY761 (4), GLY741 (2), GLN39 (1), ALA740 (1), LYS723 (3), ARG673 (1), and SER759 (1). The ACE2 amino acid residues (and their occurrence) are GLU5 (3), SER1 (5), ASP12 (7), PHE372 (4), ARG375 (9), ASN15 (8), GLU19 (9), PRO371 (1), ANS15 (1), THR71 (1), ALA369 (4), ARG37 (1), ALA368 (1), LYS335 (2), ASP20 (1), TYR760 (1), and LYS8 (1). This result suggests that the target RBD/ACE2 amino acid residues for this class of phytochemicals are ARG375, ASN15, and GLU19 from ACE2, and ARG668 from RBD, based on their higher occurrence. The flavonoids that present hydrophobic bonds with the RBD/ACE2

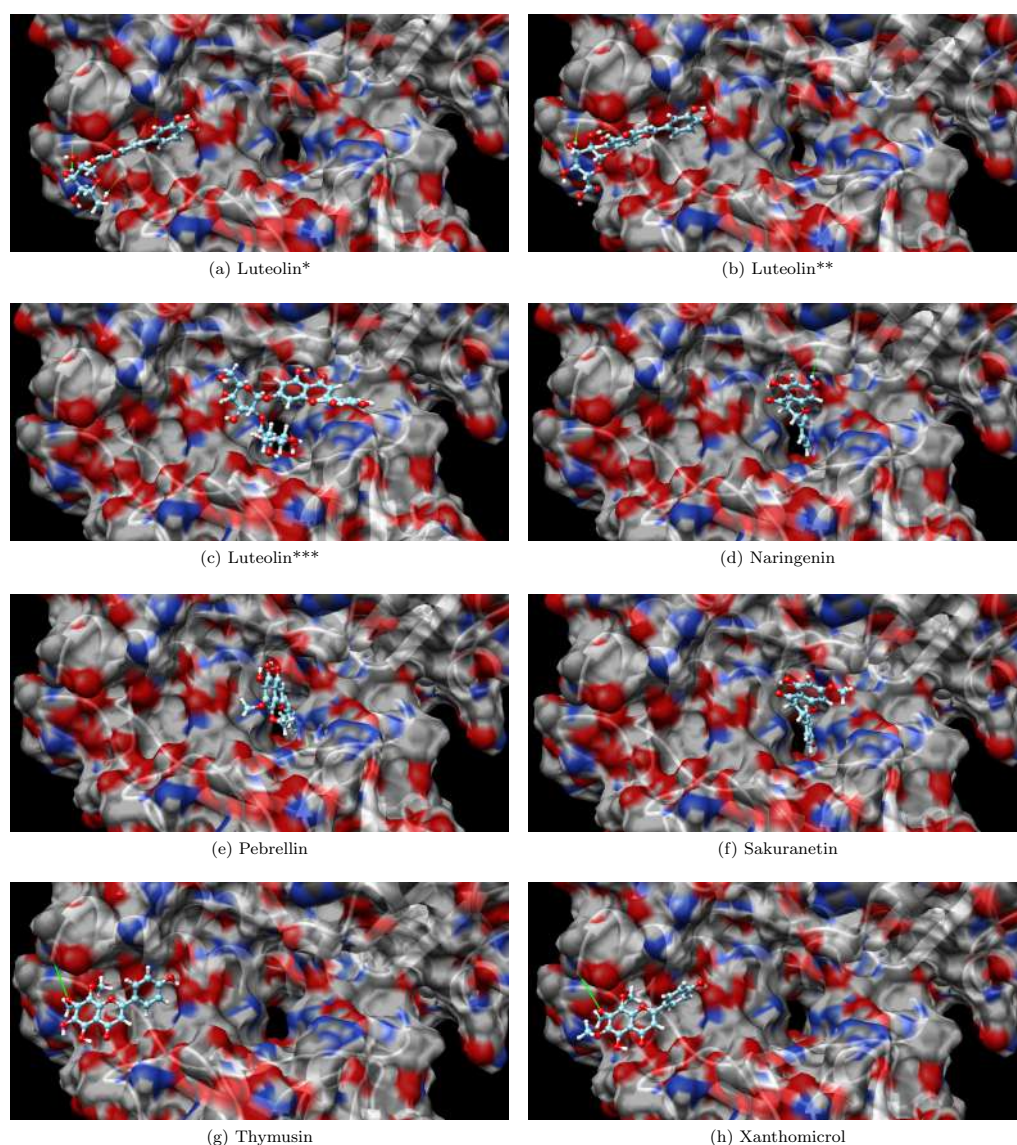


Fig. 4 binding site surface (BSS) for the putative best docking target/ligand configurations of (a) Luteloin*, (b) Luteloin**, (c) Luteloin***, (d) Naringenin, (e) Pebrellin, (f) Sakuranetin, (d) Thymusin, and (d) Xanthomicrol.

amino acids, highlighted in the following as (flavonoid/residue): Luteolin/lys682, Hesperetin/asn15, Thymusin/ly58, Acacetin/glu5, Apigenin/tyr770, and Chryseoriol/lys682. SWISSDOCK [70, 71], subsequently the ranking of the locked compounds with Quimera [73] and interaction analysis with PLIP [74]. Results revealed that Luteolin 7-O-neohesperidoside has a binding affinity of about -9.18 Kcal/mol, the higher one among the flavonoids studied here. On the other hand, Sakuranetin was the one with the lowest affinity (about -6.38 Kcal/mol). Binding affinities of the other peppermint flavonoids ranged from -6.44 Kcal/mol up to -9.05 Kcal/mol. These values outperform the binding affinities reported by docking studies using other types of compounds in which the RBD/ACE2 complex was also the target [82, 83].

4 Conclusions

In summary, a set of phytochemicals (peppermint flavonoids) were screened against the SARS-CoV-2 Spike receptor-binding domain interacting with the human ACE2 receptor. The approach is based on computationally fitting small molecules for the target RBD/ACE2 complex proteins using the 3D structure of the active site with

The binding site surface analysis showed pocket-like regions on the RBD/ACE2 complex that yield sev-

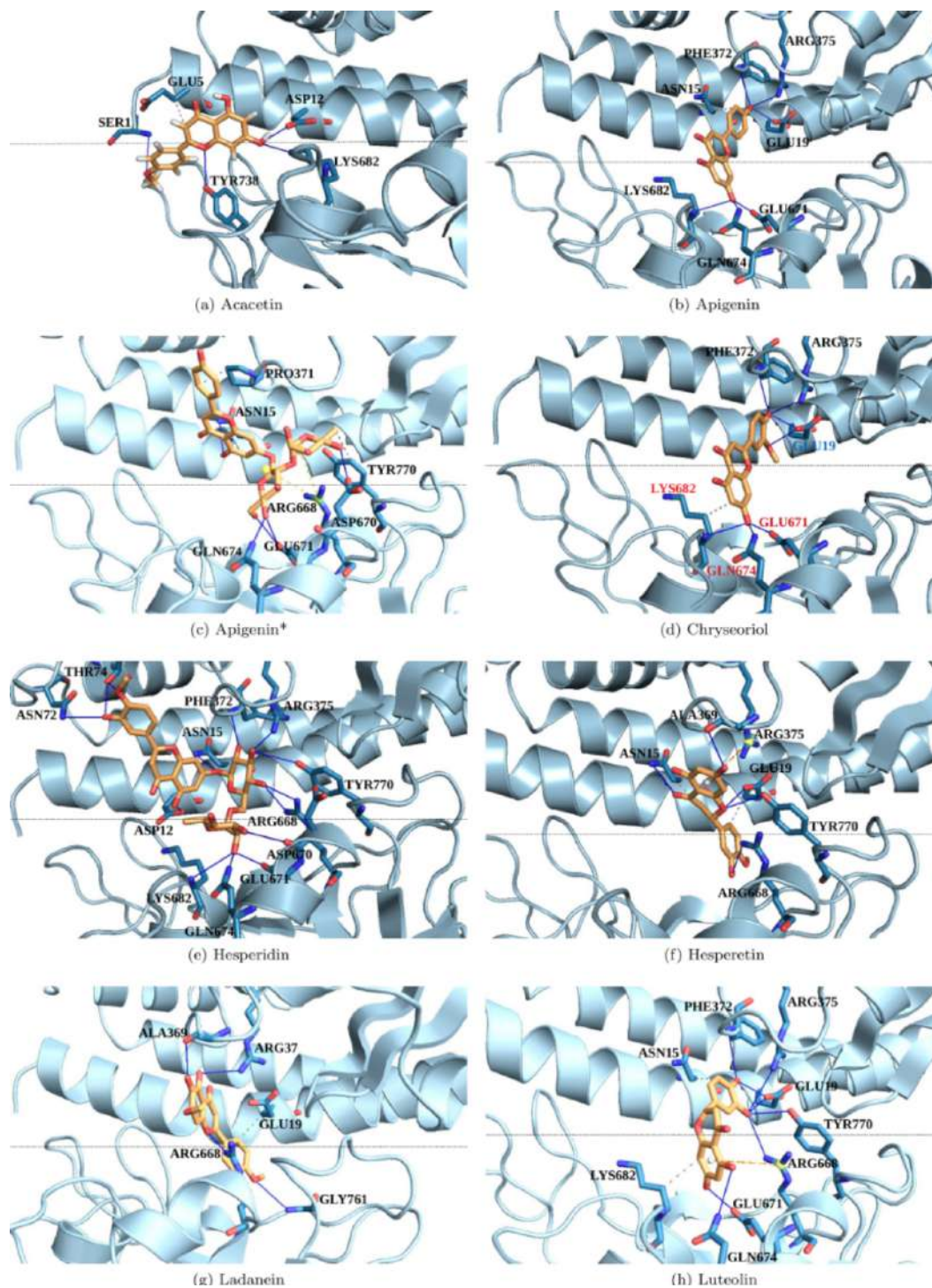


Fig. 5 PLIP docked poses for the RBD/ACE2 interaction with (a) Acacetin, (b) Apigenin, (c) Apigenin*, (d) Chryseoriol, (e) Hesperidin, (f) Hesperetin, (d) Ladanein, and (d) Luteolin. The hydrogen, hydrophobic, and π -stacking bonds are denoted by the blue, dashed grey, and dashed yellow lines, respectively. The yellow sphere represents the charge center.

eral interactions (mostly hydrogen bonds) between the flavonoid and the amino acid residues of the proteins. The interaction mechanism between the flavonoids and amino acid residues of the proteins is mediated by hydrogen bonds, essentially. The presence of some hy-

drophobic and π -stacking bonds was also observed. In total, we identified 31 distinct amino acid residues of the RBD/ACE2 interacting with the peppermint flavonoids. The target RBD/ACE2 amino acid residues for this class of phytochemicals are ARG375, ASN15, and GLU19

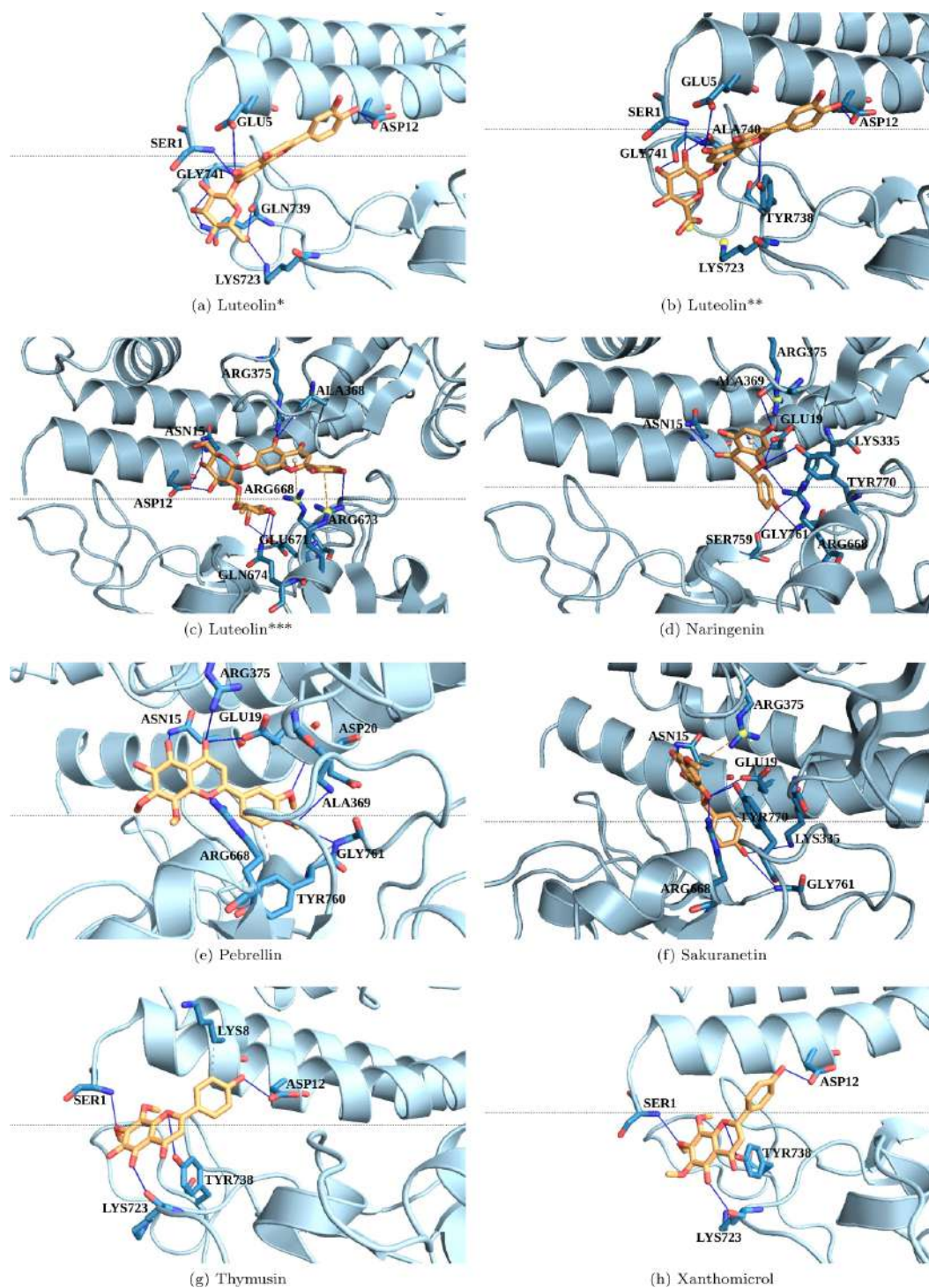


Fig. 6 PLIP docked poses for the RBD/ACE2 interaction with (a) Luteloin*, (b) Luteloin**, (c) Luteloin***, (d) Naringenin, (e) Pebrellin, (f) Sakuranetin, (d) Thymusin, and (d) Xanthomicrol. The hydrogen, hydrophobic, and π -steking bonds are denoted by the blue, dashed gray, and dashed yellow lines, respectively. The yellow sphere represents the charge center. ACE2 and RBD moieties are shown above and below the horizontal line, respectively.

from ACE2, and ARG668 from RBD, based on their higher occurrence.

Some *in vitro* studies investigated the antiviral activity of flavonoids in combating SARS-CoV [66, 84]

and SARS-CoV2 [85–88] infection. Hesperetin, Luteolin, and Apigenin have been demonstrated as potent inhibitors of SARS-CoV-2 3CLpro *in vitro* and can be considered proper candidates for further optimization

and development of therapeutic interventions, particularly those related to inflammation processes and immunity [88]. A Luteolin derivative and Apigenin showed the best docking scores in our study.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. M.L.P.J. gratefully acknowledge the financial support from CAPES grant 88882.383674/2019-01. L.A.R.J. gratefully acknowledges respectively, the financial support from FAP-DF grant 00193.0000248/2019-32, CNPq grant 302236/2018-0, and UnB/DPI/DEX Edital 01/2020 grant 23106.057604/2020-05. The molecular graphics and analyses were performed with UCSF Chimera, developed by the Resource for Biocomputing, Visualization, and Informatics at the University of California, San Francisco, with support from NIH P41-GM103311.

References

- H. Chen, J. Guo, C. Wang, F. Luo, X. Yu, W. Zhang, J. Li, D. Zhao, D. Xu, Q. Gong, et al., *The lancet* **395**(10226), 809 (2020)
- H.A. Rothan, S.N. Byrareddy, *Journal of autoimmunity* **109**, 102433 (2020)
- Y.R. Guo, Q.D. Cao, Z.S. Hong, Y.Y. Tan, S.D. Chen, H.J. Jin, K.S. Tan, D.Y. Wang, Y. Yan, *Military Medical Research* **7**(1), 1 (2020)
- Y.F. Tu, C.S. Chien, A.A. Yarmishyn, Y.Y. Lin, Y.H. Luo, Y.T. Lin, W.Y. Lai, D.M. Yang, S.J. Chou, Y.P. Yang, et al., *International journal of molecular sciences* **21**(7), 2657 (2020)
- L. Wang, Y. Wang, D. Ye, Q. Liu, *International journal of antimicrobial agents* **55**(6), 105948 (2020)
- World health organization – coronavirus disease (covid-19) pandemic. <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019>. Accessed: 2021-02-24
- O. Sharma, A.A. Sultan, H. Ding, C.R. Triggle, *Frontiers in immunology* **11**, 2413 (2020)
- M. Voysey, S.A.C. Clemens, S.A. Madhi, L.Y. Weckx, P.M. Folegatti, P.K. Aley, B. Angus, V.L. Baillie, S.L. Barnabas, Q.E. Bhorat, et al., *The Lancet* **397**(10269), 99 (2021)
- K.S. Corbett, B. Flynn, K.E. Foulds, J.R. Francica, S. Boyoglu-Barnum, A.P. Werner, B. Flach, S. O’Connell, K.W. Bock, M. Minai, et al., *New England Journal of Medicine* **383**(16), 1544 (2020)
- L.R. Baden, H.M. El Sahly, B. Essink, K. Kotloff, S. Frey, R. Novak, D. Diemert, S.A. Spector, N. Rouphael, C.B. Creech, et al., *New England Journal of Medicine* **384**(5), 403 (2021)
- E.J. Anderson, N.G. Rouphael, A.T. Widge, L.A. Jackson, P.C. Roberts, M. Makhene, J.D. Chappell, M.R. Denison, L.J. Stevens, A.J. Pruijssers, et al., *New England Journal of Medicine* **383**(25), 2427 (2020)
- Y.J. Zhang, G. Zeng, H.X. Pan, C.G. Li, B. Kan, Y.L. Hu, H.Y. Mao, Q.Q. Xin, K. Chu, W.X. Han, et al., *medrxiv* (2020)
- I. Jones, P. Roy, *The Lancet* (2021)
- T.K. Burki, *The Lancet Respiratory Medicine* **8**(11), e85 (2020)
- I. Jones, P. Roy, *The Lancet* (2021)
- Y. Wu, X. Xu, Z. Chen, J. Duan, K. Hashimoto, L. Yang, C. Liu, C. Yang, *Brain, behavior, and immunity* **87**, 18 (2020)
- B.S. Chhikara, B. Rathi, J. Singh, F. Poonam, *Chemical Biology Letters* **7**(1), 63 (2020)
- Y. Liang, M.L. Wang, C.S. Chien, A.A. Yarmishyn, Y.P. Yang, W.Y. Lai, Y.H. Luo, Y.T. Lin, Y.J. Chen, P.C. Chang, et al., *Frontiers in immunology* **11**, 1022 (2020)
- H. Zhang, J.M. Penninger, Y. Li, N. Zhong, A.S. Slutsky, *Intensive care medicine* **46**(4), 586 (2020)
- W. Li, M.J. Moore, N. Vasilieva, J. Sui, S.K. Wong, M.A. Berne, M. Somasundaran, J.L. Sullivan, K. Luzuriaga, T.C. Greenough, et al., *Nature* **426**(6965), 450 (2003)
- K. Kuba, Y. Imai, S. Rao, H. Gao, F. Guo, B. Guan, Y. Huan, P. Yang, Y. Zhang, W. Deng, et al., *Nature medicine* **11**(8), 875 (2005)
- S. Xiu, A. Dick, H. Ju, S. Mirzaie, F. Abdi, S. Cocklin, P. Zhan, X. Liu, *Journal of medicinal chemistry* **63**(21), 12256 (2020)
- W. Tai, L. He, X. Zhang, J. Pu, D. Voronin, S. Jiang, Y. Zhou, L. Du, *Cellular & molecular immunology* **17**(6), 613 (2020)
- A. Spinello, A. Saltalamacchia, A. Magistrato, *The journal of physical chemistry letters* **11**(12), 4785 (2020)
- Y. Han, P. Král, *ACS nano* **14**(4), 5143 (2020)
- A. Singh, G. Steinkellner, K. Köchl, K. Gruber, C.C. Gruber, *Scientific reports* **11**(1), 1 (2021)
- A. Basu, A. Sarkar, U. Maulik, *Scientific reports* **10**(1), 1 (2020)
- Y. Zhou, Y. Hou, J. Shen, Y. Huang, W. Martin, F. Cheng, *Cell discovery* **6**(1), 1 (2020)
- D.E. Gordon, G.M. Jang, M. Bouhaddou, J. Xu, K. Obernier, K.M. White, M.J. O’Meara, V.V. Rezelj, J.Z. Guo, D.L. Swaney, et al., *Nature* **583**(7816), 459 (2020)
- A. Pandey, A.N. Nikam, A.B. Shreya, S.P. Mutalik, D. Gopalan, S. Kulkarni, B.S. Padya, G. Fernandes, S. Mutalik, R. Prassl, *Life sciences* p. 117883 (2020)
- S.S. Swain, S.K. Panda, W. Luyten, *Biomedical Journal* (2020)
- A. Panche, A. Diwan, S. Chandra, *Journal of nutritional science* **5** (2016)
- J.B. Harborne, H. Marby, T. Marby, *The flavonoids* (Springer, 2013)
- M.G. Hertog, P.C. Hollman, M.B. Katan, *Journal of agricultural and food chemistry* **40**(12), 2379 (1992)
- S. Kumar, A.K. Pandey, *The scientific world journal* **2013** (2013)
- D. Sharma, *Journal of Scientific and Industrial Research* **65**, 477 (2006)
- H.P. Kim, K.H. Son, H.W. Chang, S.S. Kang, *Journal of pharmacological sciences* pp. 0411110,005–0411110,005 (2004)
- T.T. Cushnie, A.J. Lamb, *International journal of antimicrobial agents* **26**(5), 343 (2005)
- A.M. Lehane, K.J. Saliba, *BMC research notes* **1**(1), 1 (2008)
- M.F. Muzitano, C.A. Falcão, E.A. Cruz, M.C. Bergonzi, A.R. Bilia, F.F. Vincieri, B. Rossi-Bergmann, S.S. Costa, *Planta Medica* **75**(04), 307 (2009)
- C. Marín, I. Ramírez-Macías, A. López-Céspedes, F. Olmo, N. Villegas, J.G. Díaz, M.J. Rosales, R. Gutiérrez-Sánchez, M. Sánchez-Moreno, *Journal of natural products* **74**(4), 744 (2011)

42. I. Sanchez, F. Gómez-Garibay, J. Taboada, B. Ruiz, *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives* **14**(2), 89 (2000)
43. T.S. Kiat, R. Phippen, R. Yusof, H. Ibrahim, N. Khalid, N. Abd Rahman, *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **16**(12), 3337 (2006)
44. L.R.F. de Sousa, H. Wu, L. Nebo, J.B. Fernandes, W. Kiefer, M. Kanitz, J. Bodem, W.E. Diederich, T. Schirmeister, P.C. Vieira, et al., *Bioorganic & medicinal chemistry* **23**(3), 466 (2015)
45. M. Abotaleb, S.M. Samuel, E. Varghese, S. Varghese, P. Kubatka, A. Liskova, D. Büsselberg, *Cancers* **11**(1), 28 (2019)
46. H.K. Wang, *Expert opinion on investigational drugs* **9**(9), 2103 (2000)
47. E.J. Park, J.M. Pezzuto, *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* **12**(8), 836 (2012). DOI 10.2174/187152012802650075. URL <http://www.eurekaselect.com/node/102209/article>
48. R. Yu, L. Chen, R. Lan, R. Shen, P. Li, *International Journal of Antimicrobial Agents* **56**(2), 106012 (2020)
49. M. Muchtaridi, M. Fauzi, N.K. Khairul Ikram, A. Mohd Gazzali, H.A. Wahab, *Molecules* **25**(17), 3980 (2020)
50. W. Ngwa, R. Kumar, D. Thompson, W. Lyerly, R. Moore, T.E. Reid, H. Lowe, N. Toyang, *Molecules* **25**(11), 2707 (2020)
51. P. Pandey, J.S. Rane, A. Chatterjee, A. Kumar, R. Khan, A. Prakash, S. Ray, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* **2020**(1), 1 (2020)
52. Y. Dolzhenko, C.M. Berteau, A. Occhipinti, S. Bossi, M.E. Maffei, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **100**(2), 67 (2010)
53. D.L. McKay, J.B. Blumberg, *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives* **20**(7), 519 (2006)
54. A. Bodalska, A. Kowalczyk, M. Włodarczyk, I. Fecka, *Molecules* **25**(1), 69 (2020)
55. F. Areias, P. Valentao, P. Andrade, F. Ferreres, R. Seabra, *Food chemistry* **73**(3), 307 (2001)
56. L.G. Riachi, C.A. De Maria, *Food chemistry* **176**, 72 (2015)
57. G. Mahendran, L.U. Rahman, *Phytotherapy Research* **34**(9), 2088 (2020)
58. J. Peterson, J. Dwyer, *Nutrition Research* **18**(12), 1995 (1998)
59. O.V. de Oliveira, G.B. Rocha, A.S. Paluch, L.T. Costa, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* **2020**(1), 1 (2020)
60. Z.T. Muhseen, A.R. Hameed, H.M. Al-Hasani, M.T. ul Qamar, G. Li, *Journal of molecular liquids* **320**, 114493 (2020)
61. X. Hu, X. Cai, X. Song, C. Li, J. Zhao, W. Luo, Q. Zhang, I.O. Ekumi, Z. He, *Future Virology* **15**(6), 359 (2020)
62. A. Basu, A. Sarkar, U. Maulik, *Scientific reports* **10**(1), 1 (2020)
63. E.S. Istifli, P.A. Netz, A. Sihoglu Tepe, M.T. Husunet, C. Sarikurkcu, B. Tepe, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* pp. 1–15 (2020)
64. L. Peterson, Available at SSRN 3599426 (2020)
65. S. Das, S. Sarmah, S. Lyndem, A.S. Roy, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* **0**(0), 1 (2020). DOI 10.1080/07391102.2020.1763201. PMID: 32362245
66. M. Russo, S. Moccia, C. Spagnuolo, I. Tedesco, G.L. Russo, *Chemico-Biological Interactions* **328**, 109211 (2020). DOI <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2020.109211>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009279720307948>
67. J. Lan, J. Ge, J. Yu, S. Shan, H. Zhou, S. Fan, Q. Zhang, X. Shi, Q. Wang, L. Zhang, et al., *Nature* **581**(7807), 215 (2020)
68. D. Bojadzic, O. Alcazar, J. Chen, P. Buchwald, *bioRxiv* (2020)
69. National library of medicine – pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
70. A. Grosdidier, V. Zoete, O. Michielin, *Journal of computational chemistry* **32**(10), 2149 (2011)
71. A. Grosdidier, V. Zoete, O. Michielin, *Nucleic acids research* **39**(suppl_2), W270 (2011)
72. B. Cheng, T. Li, *BioTechniques* **69**(2), 108 (2020)
73. E.F. Pettersen, T.D. Goddard, C.C. Huang, G.S. Couch, D.M. Greenblatt, E.C. Meng, T.E. Ferrin, *Journal of computational chemistry* **25**(13), 1605 (2004)
74. S. Salentin, S. Schreiber, V.J. Haupt, M.F. Adasme, M. Schroeder, *Nucleic acids research* **43**(W1), W443 (2015)
75. B. Luan, T. Huynh, X. Cheng, G. Lan, H.R. Wang, *Journal of proteome research* **19**(11), 4316 (2020)
76. R. Alexandri, J.F. De Mesquita, S.K. Pandian, A.V. Ravi, *Frontiers in microbiology* **11**, 1796 (2020)
77. S. Choudhary, Y.S. Malik, S. Tomar, *Frontiers in immunology* **11**, 1664 (2020)
78. A. Trezza, D. Iovinelli, A. Santucci, F. Prisch, O. Spiga, *Scientific reports* **10**(1), 1 (2020)
79. T.Z. Wei, H. Wang, X.Q. Wu, Y. Lu, S.H. Guan, F.Q. Dong, G.I. Zhu, Y.z. Bao, J. Zhang, G.y. Wang, et al., *Chinese Journal of Integrative Medicine* **26**(9), 663 (2020)
80. P.K. Panda, M.N. Arul, P. Patel, S.K. Verma, W. Luo, H.G. Rubahn, Y.K. Mishra, M. Suar, R. Ahuja, *Science advances* **6**(28), eabb8097 (2020)
81. R.Y. Utomo, E. Meiyanto, et al., *Preprints* **2020**(2020030214) (2020)
82. S.A. Cherrak, H. Merzouk, N. Mokhtari-Soulmane, *PLoS One* **15**(10), e0240653 (2020)
83. D. Bhowmik, R. Nandi, A. Prakash, D. Kumar, *Heliyon* **7**(3), e06515 (2021)
84. S.L. Badshah, S. Faisal, A. Muhammad, B.G. Poulson, A.H. Emwas, M. Jaremko, *Biomedicine & Pharmacotherapy* **140**, 111596 (2021)
85. O. Abian, D. Ortega-Alarcon, A. Jimenez-Alesanco, L. Ceballos-Laita, S. Vega, H.T. Reyburn, B. Rizzuti, A. Velazquez-Campoy, *International journal of biological macromolecules* **164**, 1693 (2020)
86. A. Liskova, M. Samec, L. Koklesova, S.M. Samuel, K. Zhai, R.K. Al-Ishaq, M. Abotaleb, V. Nosal, K. Kajo, M. Ashrafzadeh, et al., *Biomedicine & Pharmacotherapy* p. 111430 (2021)
87. M.G. Seadawy, A.F. Gad, M. Shamel, B. Elharty, M.F. Mohamed, A.A. Elfiky, A. Ahmed, A.R.N. Zekri, *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* **34**(3), 26750 (2021)
88. J. Solnier, J.P. Fladerer, *Phytochemistry Reviews* pp. 1–23 (2020)