



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

JONATHAN AUGUSTO DA SILVA

ESTUDO COMPUTACIONAL SOBRE O TRANSPORTE ELÉTRICO E TÉRMICO
EM MATERIAIS À BASE DE CARBONO

MACEIÓ-AL
2024

JONATHAN AUGUSTO DA SILVA

**ESTUDO COMPUTACIONAL SOBRE O TRANSPORTE ELÉTRICO E
TÉRMICO EM MATERIAIS À BASE DE CARBONO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para defesa do Mestrado em Química e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cosme Santos da Silva

MACEIÓ-AL
2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e Silva, Jonathan Augusto da.
Estudo computacional sobre o transporte elétrico e térmico em materiais à base de carbono / Jonathan Augusto da Silva. – 2024.
59 f. : il color.

Orientador: Julio Cosme Santos da Silva.
Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 53-59.

1. Eletrônica molecular. 2. Junção molecular. 3. Nanodispositivos de grafeno. 4. Azagrafeno. 5. Propriedades termoelétricas. I. Título.

CDU: 661.8...62



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb@iqb.ufal.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando **JONATHAN AUGUSTO DA SILVA** intitulada: “**Estudo Computacional sobre o Transporte Elétrico e Térmico em Materiais à base de Carbono**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 31 de julho de 2024, às 9h, por meio de *videoconferência*.

Maceió, 31 de julho de 2024.

Comissão Examinadora:

Dra. MATEUS FERNANDES VENÂNCIO
(IQ/UFBA)

Dra. CINTYA D'ANGELES DO ESPÍRITO SANTO BARBOSA
(PPGQB/IQB/UFAL)

Dra. JÚLIO COSME SANTOS DA SILVA
(Orientador - PPGQB/IQB/UFAL)

Dedico esta dissertação ao meu querido pai, José Augusto da Silva (*in memoriam*), que nos deixou durante a execução deste trabalho.

Meu pai, mestre de obras, sempre me inspirou com sua garra, coragem, dedicação e alegria. Ele sempre realizou seus trabalhos com amor. Suas obras estão espalhadas em cada canto da cidade, e é sobre o alicerce que ele construiu que hoje pavimento meu caminho.

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação não teria sido possível sem o apoio e a colaboração de várias pessoas, às quais expresso minha profunda gratidão.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Julio Cosme Santos da Silva, por todo o suporte prestado ao longo do mestrado. Sua orientação, paciência e confiança foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, especialmente por ter me acolhido mesmo diante de minha inexperiência inicial com a linha de pesquisa.

Agradeço também à Gabriela Monteiro (Gabi), estudante de iniciação científica do nosso grupo de pesquisa, que esteve comigo em todo o processo. Sua ajuda com as dificuldades operacionais no laboratório foi essencial para o progresso deste estudo.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, Wallison e José Wilker (Will), agradeço por todo o apoio, pelas discussões frutíferas e pelo companheirismo. Vocês tornaram esta jornada mais leve e produtiva.

Agradeço aos professores e funcionários da UFAL/IQB pela disponibilidade e suporte ao longo desses dois anos. A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

Aos meus amigos e familiares, em especial à minha mãe, Maria Aparecida da Silva, ao meu pai, José Augusto da Silva, e ao meu namorado, Carlos Alberto Matias de Oliveira, que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a seguir em frente nos momentos de maior dificuldade, meu mais profundo agradecimento. Seu apoio emocional foi vital para que eu pudesse alcançar este objetivo.

Por fim, agradeço ao CNPq, CAPES e FAPEAL pelo financiamento e apoio financeiro, que possibilitaram a realização deste estudo.

A todos, muito obrigado.

*“Por um mundo onde sejamos
socialmente iguais, humanamente
diferentes e totalmente livres”*

Rosa Luxemburgo

RESUMO

O surgimento da nanotecnologia catalisou uma tendência já bastante estabelecida na eletrônica: a miniaturização. A busca por dispositivos cada vez menores e mais eficientes levou ao surgimento de um campo promissor conhecido como eletrônica molecular. O primeiro trabalho nesse sentido foi apresentado por Aviram e Ratner, em 1970, quando propuseram que uma molécula poderia funcionar como um retificador de corrente. A partir dessas ideias, vários trabalhos foram realizados na busca por novos dispositivos nanoeletrônicos, e é nessa linha que o presente trabalho foi desenvolvido. Neste estudo, foi investigado o potencial de materiais à base de grafeno como dispositivos de junção molecular para aplicações em eletrônica molecular. A análise foi realizada considerando sistemas estendidos compostos por uma molécula de pireno como fio condutor e grafeno e azagrafeno como eletrodos. Os espectros de transmissão, condutâncias e coeficientes de Seebeck para cada sistema foram calculados utilizando uma abordagem computacional que combinou a teoria de espalhamento de Landauer-Büttiker e a Teoria do Funcional da Densidade. Os resultados obtidos ao nível B3LYP-D3/6-31G(d) mostram que os sistemas investigados apresentam condutâncias da mesma ordem de grandeza das medidas e calculadas para dispositivos compostos por materiais metálicos (10^{-3} a 10^{-5}). Os valores de condutâncias (G/G_0) calculados, de $6,20 \times 10^{-4}$ e $1,80 \times 10^{-5}$, referentes aos sistemas à base de grafeno e aza-grafeno, respectivamente, indicam que o sistema de grafeno possui uma condutância aproximadamente 10 vezes maior que a do sistema de azagrafeno. Os cálculos dos coeficientes termoelétricos para os sistemas analisados indicam que o material à base de grafeno é mais eficiente do que o material de azagrafeno na conversão de energia térmica em elétrica. Os valores obtidos a 60 K foram de 45 e 400 ($\mu V \cdot K^{-1}$) para os sistemas de azagrafeno e grafeno, respectivamente. Esses valores são da mesma ordem de magnitude dos medidos para materiais à base de ouro metálico. Os resultados também indicam que os mecanismos de transporte para os dois sistemas são de naturezas distintas. No caso do sistema de grafeno, o transporte é majoritariamente mediado pelo orbital LUMO, enquanto no dispositivo com aza-grafeno, o transporte é associado ao orbital HOMO. Esses achados ressaltam a dependência das propriedades de transporte elétrico e térmico com a estrutura molecular e a natureza química dos constituintes. Resultados obtidos a partir de modificações químicas feitas pela inserção do grupo NO_2 em posições específicas do pireno (fio condutor) indicam um aumento na condutividade em comparação ao sistema sem modificação. A análise geral dos dados obtidos sugere que ambos os materiais à base de carbono investigados são potenciais candidatos como materiais termoelétricos.

Palavras-chave: Eletrônica Molecular. Junção Molecular. Nanodispositivos de grafeno. Azagrafeno. Propriedades Termoelétricas.

ABSTRACT

The emergence of nanotechnology catalyzed a well-established trend in electronics: miniaturization. The pursuit of increasingly smaller and more efficient devices led to the development of a promising field known as molecular electronics. The first work in this area was presented by Aviram and Ratner in 1970, when they proposed that a molecule could function as a current rectifier. Building on these ideas, several studies have been conducted in the search for new nanoelectronic devices, and it is within this framework that the present work was developed. In this study, the potential of graphene-based materials as molecular junction devices for applications in molecular electronics was investigated. The analysis was conducted considering extended systems composed of a pyrene molecule as a conductive wire and graphene and aza-nanographene as electrodes. The transmission spectra, conductances, and Seebeck coefficients for each system were calculated using a computational approach that combined Landauer-Büttiker scattering theory and Density Functional Theory. The results obtained at the B3LYP-D3/6-31G(d) level show that the investigated systems exhibit conductances of the same order of magnitude as those measured and calculated for devices composed of metallic materials (10^{-3} to 10^{-5}). The calculated conductance values (G/G_0) of $6,20 \times 10^{-4}$ and $1,80 \times 10^{-5}$ for the graphene-based and aza-graphene-based systems, respectively, indicate that the graphene system has a conductance approximately 10 times higher than that of the aza-graphene system. The calculations of the thermoelectric coefficients for the analyzed systems indicate that the graphene-based material is more efficient than the aza-graphene material in converting thermal energy into electrical energy. The values obtained at 60 K were 45 and 400 ($\mu V \cdot K^{-1}$) for the aza-graphene and graphene systems, respectively. These values are of the same order of magnitude as those measured for gold-based metallic materials. The results also indicate that the transport mechanisms for the two systems are of different natures. In the case of the graphene system, the transport is predominantly mediated by the LUMO orbital, while in the aza-graphene device, the transport is associated with the HOMO orbital. These findings highlight the dependence of electrical and thermal transport properties on the molecular structure and chemical nature of the constituents. Results obtained from chemical modifications made by the insertion of the NO_2 group in specific positions of the pyrene (conductive wire) indicate an increase in conductivity compared to the unmodified system. The overall analysis of the obtained data suggests that both investigated carbon-based materials are potential candidates as thermoelectric materials.

Keywords: Molecular Electronics. Single-molecule Junction. Graphene nanodevices. Aza-nanographene. Thermoelectric Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do aza-grafeno com inclusão de um núcleo 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DHPP) em diferentes perspectivas.	18
Figura 2: Resumo do protocolo computacional aplicado no cálculo do transporte de elétrons nos sistemas investigados.	27
Figura 3: Estruturas otimizadas (mínimo local) dos sistemas (a) grafeno-pireno-grafeno e (b) azagrafeno-pireno-azagrafeno a partir da metodologia B3LYP-D3/6-31G(d).	29
Figura 4: Orbitais Moleculares de Kohn-Sham (HOMO-1, HOMO-0, LUMO-0, e LUMO+1). Orbitais de fronteira (a) grafeno-pireno-grafeno e (b) azagrafeno-pireno-azagrafeno.....	30
Figura 5: Cálculo da função de transmissão para os sistemas GPG (em vermelho) e APA (em azul).	32
Figura 6: Comparação entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO do Pireno, GPG e APA.	34
Figura 7: Variação do Coeficiente de Seebeck em função da temperatura calculadas para os sistemas GPG e APA.	35
Figura 8: Esquema de modificação do fio molecular (pireno). R representa o grupo retirador densidade eletrônica (NO_2) e os números sobrescritos de 1 a 4 indicam as posições das modificações.....	40
Figura 9: Orbitais moleculares de fronteira do sistema GPG-NM e dos sistemas GPG- NO_2	41
Figura 10: Orbitais moleculares de fronteira do sistema APA-NM e dos sistemas APA- NO_2	43
Figura 11: Espectro da função de transmissão para dispositivos de grafeno-pireno-grafeno. Em vermelho tem-se o espectro do dispositivo GPG-NM.	44
Figura 12: Espectro da função de transmissão para dispositivos azagrafeno-pireno-azagrafeno. Em vermelho tem-se o espectro do dispositivo APA-NM.....	45
Figura 13: Comparação corrente versus tensão para os sistemas GPG-NM e GPG-Modificados com NO_2	48
Figura 14: Comparação corrente versus tensão para os sistemas APA-NM e APA-Modificados com NO_2	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fronteiras de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, energia de gap e condutância quântica calculadas para os sistemas investigados. Energias calculadas ao nível B3LYP-D3/6-31G(d).....	33
Tabela 2: Energias dos orbitais HOMO, LUMO, energia do nível de Fermi e o gap de energia HOMO-LUMO usando diferentes métodos e bases aplicados aos sistemas de grafeno e azagrafeno não modificados. Em destaque estão os sistemas GPG e APA estudados com a metodologia adotada neste trabalho.	38
Tabela 3: Comparação entre o dispositivo GPG-NM e os dispositivos GPG-Modificados com relação as fronteiras de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, energia de gap e energia no nível de Fermi. Energias calculadas ao nível B3LYP-D3/6-31G(d)...	42
Tabela 4: Comparação entre o dispositivo APA-NM e os dispositivos APA-Modificados com relação as fronteiras de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, energia de gap e energia no nível de Fermi. Energias calculadas ao nível B3LYP-D3/6-31G(d)...	44
Tabela 5: Comparação entre os sistemas GPG-NM, GPG-NO ₂ , APA-NM e APA-NO ₂ com relação a energia de gap, energia do nível de Fermi e condutância.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA	azagrafeno-pireno-azagrafeno
CAPs	<i>Complex Absorbing Potentials</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
EM	Eletrônica Molecular
GGA	<i>Generalised Gradient Approximation</i>
GPG	grafeno-pireno-grafeno
OEM	Optoeletrônica Molecular
OM	Orbital Molecular
TOM	Teoria do Orbital Molecular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 BASES TEÓRICAS E PROPOSTA DE ESTUDO	17
3.1 Nanotecnologia, alótropos de carbono e eletrônica molecular	17
3.2 Teoria Funcional da Densidade	19
3.2 Transporte Quântico	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 Aspectos estruturais e estrutura eletrônica	29
4.2 Transporte Elétrico e Térmico	31
4.3 Bases e funcionais	36
4.4 Modificações químicas no fio molecular.....	39
4.4.1 Análise da estrutura e orbitais moleculares.....	40
4.4.2 Propriedades termoelétricas dos dispositivos.....	44
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
6 REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Em 1959, Richard Feynman proferiu uma palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”¹, no Instituto de Tecnologia da Califórnia. Em seu discurso, Feynman destacou a possibilidade de exploração de uma dimensão até então não explorada: a escala nanométrica. Desde então, a chamada nanotecnologia vem sendo difundida em pesquisas em variadas áreas, adquirindo centralidade no desenvolvimento científico e tecnológico e constituindo-se como um grande desafio da ciência moderna (TOMA, 2016).

A nanotecnologia é um campo de pesquisa com grande potencial devido, principalmente, ao grande número de fenômenos físicos, químicos e biológicos únicos que ocorrem em nanoescala. Esta é uma ciência de natureza bastante interdisciplinar porque os estudos dos fenômenos relacionados envolvem a necessidade da utilização de métodos de física do estado sólido, bem como métodos físico-químicos de átomos, moléculas e biomoléculas. Nesse contexto, torna-se um foco de estudo dessa ciência obter, caracterizar e manipular estruturas moleculares, dispositivos e materiais de tamanhos inferiores a 100 nanômetros (CHRISTIAN *et al.*, 2013; NGATA *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2021).

A busca por novas estruturas com diferentes funcionalidades, alto desempenho e baixo custo é um dos pilares que norteiam a nanotecnologia. Dentre seus diversos objetivos, destacam-se: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados, inovar produtos farmacêuticos, tornando-os mais seguros e eficientes, além de produzir materiais mais leves e resistentes do que plásticos e metais (POKRAJAC *et al.*, 2021). Esse movimento está em sintonia com a tendência de miniaturização já estabelecida na indústria eletrônica, que historicamente tem dependido de silício e elementos metálicos convencionais (KUMAR; KUMAR; LUTHRA, 2023; SHARMA *et al.*, 2021).

Por outro lado, o processo de miniaturização, em particular em aplicações voltadas para dispositivos eletrônicos, tem se confrontado com uma barreira tecnológica persistente: a interferência de efeitos quânticos no funcionamento dos dispositivos,

¹ Tradução livre: há muito espaço lá embaixo.

devido à grande quantidade de átomos envolvidos na construção. Uma possível solução para essa questão foi proposta na década de 1970 por Aviram e Ratner. Eles propuseram um modelo funcional teórico para um retificador de corrente formado por uma molécula, ou seja, um retificador molecular (AVIRAM; RATNER, 1974). Desde então, a noção de Eletrônica Molecular (EM) e Optoeletrônica Molecular (OEM) vem ganhando muita atenção da comunidade científica, tanto do ponto de vista teórico (CHEN, Yueju *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2019) quanto do ponto de vista prático (CHEN, Hongliang; FRASER STODDART, 2021; EVERS *et al.*, 2020), focado em metodologias e tecnologias alternativas capazes de superar aquelas baseadas em silício.

Propor dispositivos baseados em moléculas é o objetivo central da eletrônica molecular, sendo o desenvolvimento de transistores moleculares seu maior interesse. Resumidamente, um transistor molecular é um tipo de dispositivo eletrônico que utiliza uma molécula para controlar o fluxo de elétrons pelo circuito (DIEF *et al.*, 2023). Neste contexto, por exemplo, quando uma molécula orgânica é introduzida entre dois eletrodos, ela passa a funcionar como um fio condutor, ou seja, um fio molecular. As características estruturais e eletrônicas da molécula determinarão se ela funcionará como um componente ativo no sistema, permitindo o fluxo de elétrons em uma única direção – como um retificador molecular (CHEN, Hongliang; FRASER STODDART, 2021; EVERS *et al.*, 2020).

Materiais de carbono, como fulerenos, grafeno e nanotubos, são muito importantes para a nanociência em razão de suas propriedades elétricas e mecânicas, que são particularmente significativas quando se pensa em aplicações na eletrônica (DIEF *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2019; XIN *et al.*, 2019). A flexibilidade para modificar as estruturas de carbono oferece vastas possibilidades de síntese de nanomateriais com aplicações específicas, tornando-os potencialmente uma alternativa à eletrônica fundamentada em materiais à base de silício.

A eletrônica molecular busca desvendar a relação intrínseca entre a estrutura e as propriedades elétricas desses dispositivos. Para tanto, é essencial compreender de maneira abrangente as estruturas moleculares e eletrônicas das espécies químicas envolvidas como partes dos sistemas estudados e suas interações específicas ao serem conectadas para formar dispositivos. Nesse contexto, os métodos de Química Computacional têm contribuído significativamente para a compreensão desses fenômenos e orientado a

proposição de novos materiais (EVERS *et al.*, 2020; GEHRING; THIJSSSEN; VAN DER ZANT, 2019).

Em investigações recentes, Da Silva et al. (2023) exploraram a condutância de uma molécula alongada caracterizada por múltiplas pontes de metileno que ligam dois aglomerados de ouro (MOREIRA, Augusto C.L.; DA SILVA; DIAS, 2023). Seus resultados destacaram o impacto significativo do posicionamento dos grupos químicos substituintes dentro da cadeia de carbono, tanto na transmissão quanto na condutância, especialmente em relação à posição adsorvida, se par ou ímpar. Além disso, o estudo revelou um desvio do comportamento esperado, conforme delineado no modelo de Simmons, devido à presença de NO₂.

Em um estudo separado, Lima e colaboradores demonstraram a função da molécula de bifenila como um fio em um sistema molecular de junção, com aglomerados de ouro servindo como eletrodos, exibindo propriedades retificadoras (MOREIRA, A. C.L.; DE MELO; CABRERA-TINOCO, 2022). Eles observaram que o ângulo entre os dois anéis benzênicos no bifenil serve como um parâmetro diretamente ligado ao fluxo de corrente elétrica dentro do sistema. Além disso, Wang e colaboradores investigaram uma única molécula de n-alcanotiolato com um grupo ferrocenil preso entre dois eletrodos metálicos. Suas descobertas destacaram uma força de acoplamento ímpar-dependente entre o grupo ferrocenil e o eletrodo adjacente, desempenhando um papel crucial no alinhamento dos níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira específicos com a energia de Fermi dos eletrodos.

Essas instâncias exemplificam a forte interdependência entre aspectos estruturais, eletrônicos e energéticos, mostrando a necessidade de considerar esses fatores coletivamente para elucidar comportamentos observados em sistemas de junção molecular.

Neste trabalho, investigamos as propriedades de transporte elétrico e térmico de sistemas moleculares baseados em carbono, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria de Espalhamento de Landauer-Büttiker. Nosso objetivo foi avaliar como os eletrodos influenciam o processo de passagem de corrente elétrica ao longo dos dispositivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar um conjunto de sistemas moleculares para aplicações em eletrônica molecular, utilizando métodos de Química Quântica e Física Molecular visando contribuir para elucidação ao nível molecular das propriedades estruturais, elétricas e térmicas desses sistemas, a fim de propor novos modelos químicos com potencial aplicação como sensores.

2.2 Objetivos específicos

- Construção dos modelos moleculares do eletrodo (grafeno e azagrafeno) e do sistema condutor (pireno);
- Realizar cálculos de otimização de geometria via DFT para localizar mínimos locais de energia para os sistemas propostos;
- Analisar a estrutura eletrônica dos sistemas investigados a partir da análise dos orbitais de moleculares de Kohn-Sham;
- Estudar o transporte quântico de elétrons nos sistemas avaliados considerando diferentes orientações espaciais, utilizando o método CAPs (*Complex Absorbing Potentials*) em conjunto com cálculos DFT;
- Estabelecer uma metodologia computacional eficiente e adequada para o cálculo de propriedades de elétrico e térmico em materiais a base de grafeno;
- Propor, com base nos resultados obtidos, uma racionalização dos principais fatores que influenciam os processos de transferência elétrica e térmica dos materiais a base de grafeno.

3 BASES TEÓRICAS E PROPOSTA DE ESTUDO

3.1 Nanotecnologia, alótropos de carbono e eletrônica molecular

Conceitualmente o prefixo *nano* refere-se à dimensão física que representa um bilionésimo do metro: 0,000.000.001 metro. Sua unidade física, o nanômetro, é representada por nm (10^{-9} m) é a dimensão de átomos e moléculas (KUMAR; KUMAR; LUTHRA, 2023). Isso significa, portanto, que lidar com a nanoescala é lidar diretamente com as unidades básicas constituintes da vida. É deste fato que emerge a enorme importância da nanotecnologia: permitir explorar as propriedades mais intrínsecas dos materiais ao possibilitar a sua manipulação em escala atômica (TOMA, 2016).

No campo da eletrônica uma tendência dominante é a miniaturização de componentes eletrônicos e dispositivos. Um processo que já tem enfrentado um obstáculo tecnológico que surge pelo fato de os efeitos térmicos e quânticos tornarem-se bastante pronunciados na escala nanométrica alcançada pelos novos dispositivos miniaturizados.

Uma possibilidade de contornar esse problema surge com a eletrônica molecular e sua proposta de se produzir dispositivos e componentes eletrônicos baseados em poucos átomos e/ou moléculas que desempenham as mesmas funções que seus correspondentes maiores. Desse modo, um dispositivo molecular pode ser entendido como um conjunto de componentes moleculares construídos para realizar um determinado trabalho. Os componentes individuais realizam uma única função dedicada, enquanto o conjunto dos componentes (dispositivo) realiza uma outra função de maior complexidade resultante da interação dos vários componentes.

O primeiro trabalho sobre eletrônica molecular foi publicado em 1974 por Aviram e Ratner (AVIRAM; RATNER, 1974). No trabalho é apresentado um modelo teórico funcional de um retificador de corrente constituído apenas de uma única molécula. Mas somente em 1997 surgiram as primeiras demonstrações experimentais de retificação molecular por Metzger et al. e Reed et al (METZGER *et al.*, 1997; ZHOU *et al.*, 1997).

A descoberta de alótropos de carbono curvos revolucionou a química dos poliarenos e a ciência de materiais. Nanomateriais de carbono como os fulerenos e nanotubos formam uma classe de materiais bastante importantes dentro da nanociência

em virtude de exibirem propriedades eletrônicas e mecânicas que são de grande interesse tecnológico e particularmente para aplicações em eletrônica (BASKAR *et al.*, 2022; GERGEROGLU; YILDIRIM; EBEOGLUGIL, 2020). Nesse contexto, uma investigação recente introduziu um novo material, o azagrafeno. O azagrafeno é um poliareno em forma de sela caracterizado por um sistema π e por ser dopado com átomos de nitrogênio. Isso lhe confere uma curvatura bastante característica (Figura 1) e o faz apresentar propriedades eletrônicas e físico-químicas bastante atraentes (KRZESZEWSKI *et al.*, 2023).

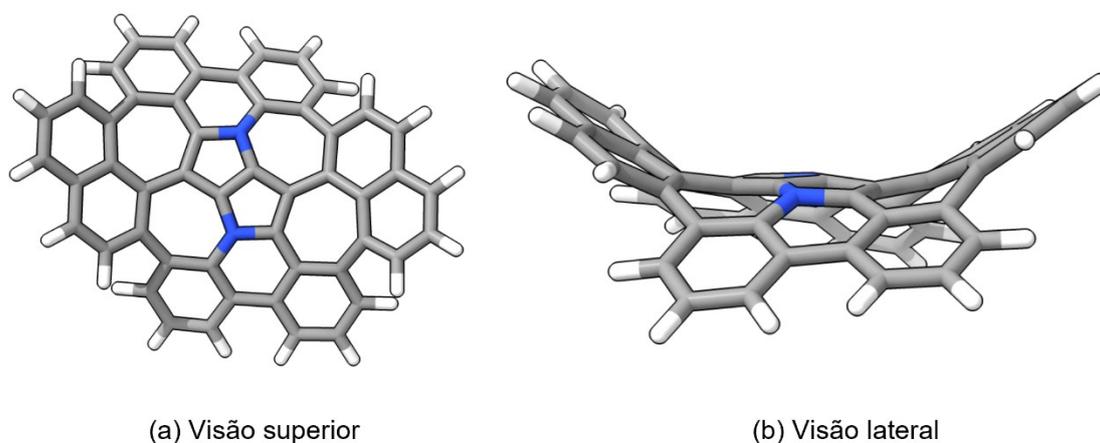


Figura 1: Estrutura do aza-grafeno com inclusão de um núcleo 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DHPP) em diferentes perspectivas.

Assim, este trabalho tem como objetivo apresentar resultados de estudos computacionais investigando o impacto de eletrodos à base de carbono em junções moleculares, especialmente no que diz respeito ao uso do azagrafeno como eletrodo, aprofundando-se em insights metodológicos e potenciais aplicações. A ideia central é avaliar o desempenho dessa nova molécula à base de carbono como componente de sistemas de junção molecular de molécula única. O estudo combinou DFT, Teoria de Espalhamento de Landauer-Büttiker (DI VENTRA, 2010), e a Abordagem do Potencial de Absorção Complexa (HENDERSON *et al.*, 2006).

3.2 Teoria Funcional da Densidade

O desenvolvimento da chamada Teoria do Funcional da Densidade promoveu mudanças significativas no domínio da química teórica, uma vez que por meio dela tornou-se possível analisar estruturas, ligações, reatividade e propriedades dos materiais de forma relativamente precisa e barata. Desse modo, a DFT passou a ser utilizada e aceita por diversos grupos de investigações computacionais e experimentais (HARVEY, 2006).

Tradicionalmente, a estrutura eletrônica dos átomos e moléculas pode ser analisada a partir da obtenção da função de onda, Ψ , a qual depende simultaneamente das coordenadas de todos os elétrons do sistema. Essa dependência torna a solução da equação de Schroedinger um processo extremamente complicado e custoso computacionalmente, aumentando seu grau de complexidade à medida que aumenta a quantidade de elétrons e núcleos atômicos. A DFT adota uma simplificação baseada na densidade eletrônica para resolver problemas relacionados a estrutura eletrônica. Parte-se do pressuposto de que um sistema com núcleos fixos e elétrons que se movimentam ao redor pode ter sua energia expressa como um funcional $E(\rho)$ da função de densidade eletrônica. Por meio dessa simplificação, a função de densidade eletrônica $\rho(r)$ passa a depender apenas de três variáveis e a energia do sistema descrita pela soma de três termos definidos e um de menor definição (Equação 1).

$$E(\rho) = \int v(r)\rho(r) dr + J(\rho) + T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (1)$$

O primeiro termo representa a interação entre densidade eletrônica e potencial externo – na maioria dos casos corresponde à interação Coulombiana entre elétrons e núcleos. O segundo termo diz respeito a repulsão elétron-elétron. O terceiro descreve uma aproximação à energia cinética eletrônica. O último termo é um termo de troca-correlação que corrige as aproximações não contabilizadas nos três termos.

A partir da Equação 1 sucede um conjunto de equações – equações de Kohn-Sham – que definem a forma dos orbitais moleculares. Esse conjunto de equações são a base de todas as aplicações modernas da DFT e, a princípio, suas resoluções levam a obtenção da

energia eletrônica-nuclear e a densidade eletrônica dos sistemas estudados. Todavia, o grau de exatidão dos resultados obtidos de cálculos DFT depende da forma dada ao termo de troca-correlação. Nesse sentido, diversas aproximações têm sido propostas para o tratamento desse termo.

Aproximação da Densidade Local

Esta aproximação tem como ideia central assumir uma dependência do funcional de troca-correlação apenas com a densidade local, ou seja, de uma parte específica de um sistema molecular ou sólido. Representa a primeira geração de funcionais de troca-correlação, onde neste caso a energia total é obtida a partir de uma integração puramente local sobre a densidade eletrônica, como mostrado na Equação 2.

$$E_{xc}[\rho] = \int [\varepsilon_x\{\rho(r)\}] + [\varepsilon_c\{\rho(r)\}]\rho(r)dr \quad (2)$$

Nos funcionais de troca-correlação locais, ε_x e ε_c são funções que dependem apenas de o valor escalar da densidade eletrônica em um dado ponto. Um exemplo clássico de um funcional de troca simples é o funcional de Slater (Equação 3).

$$\varepsilon_x\{\rho(r)\} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Geralmente os funcionais dessa classe apresentam um bom desempenho na descrição de geometrias moleculares e eletrônicas de sistemas cuja densidade eletrônica não varia consideravelmente, ou seja, sistemas com uma densidade eletrônica mais homogênea. Entretanto, apresentam um desempenho ruim em sistemas moleculares complexos, onde a densidade eletrônica não se aproxima de um comportamento homogêneo.

Aproximação do Gradiente Generalizado

Um melhoramento em relação aos funcionais locais é a chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalised Gradient Approximation*). Neste caso, diferente da aproximação local, esta inclui além da densidade eletrônica, $\rho(r)$, uma dependência também com o gradiente de densidade eletrônica, $\nabla\rho(r)$. A principal motivação para o desenvolvimento dos funcionais GGA foi tentar melhorar a descrição de sistemas onde a densidade eletrônica varie de forma não homogênea, como no caso dos principais sistemas moleculares. A Equação 4 mostra uma expressão geral para um funcional de troca-correlação GGA.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = E_{XC}^{Local}[\rho] + \Delta E_{XC} \left[\frac{|\nabla\rho|}{\rho^3} \right] \quad (4)$$

Os primeiros funcionais dessa classe foram desenvolvidos por Perdew (1986) e Becke (1988), os quais ficaram conhecidos como os funcionais P86 e B88, respectivamente. Outros funcionais populares dessa classe são o PBE (PBE - Perdew-Burke-Erzenhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), o BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) (LEE; YANG; PARR, 1988) e o PW91 (PW-Perdew-Wang) (PERDEW; WANG, 1999).

Funcionais Híbridos

Os funcionais híbridos são aqueles que misturam uma certa fração do termo de troca do método Hartree-Fock com os termos de troca-correlação de outros funcionais da DFT. Um dos funcionais dessa classe é o chamado B3LYP (BECKE, A D, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988), que é o funcional de troca-correlação mais citado na química computacional. A expressão geral desse funcional é mostrada na Equação 5.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{Local} + a_0E_X^{Hartree-Fock} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (5)$$

Na Equação 5, os coeficientes a_0 , a_1 e a_2 são parâmetros geralmente obtidos através de um procedimento de ajuste baseados em dados experimentais ou obtidos por métodos *ab initio* correlacionados.

Correções dos Efeitos de Dispersão

Na DFT, os efeitos de dispersão (ou forças de van der Waals), associados as chamadas interações de longo alcance, não são muito bem descritas pelos funcionais de troca-correlação tradicionais, tais quais os funcionais das classes LDA e GGA (GRIMME, 2011; KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2009). Os funcionais dessas classes costumam subestimar significativamente essas interações, o que em alguns casos podem levar a erros na descrição das propriedades estruturais e energéticas de sistemas onde as forças de dispersão são muito importantes, como por exemplo, em processos de interação de substratos com alvos biológicos (proteínas) (ANTONY; GRIMME, 2006), bem como em processos de absorção de moléculas em materiais (MANYAMA *et al.*, 2023) e certos sistemas catalíticos (BURSCH *et al.*, 2019).

A dispersão diz respeito a flutuações momentâneas da densidade eletrônica de um sistema, originando dipolos e multipolos superiores instantâneos. Ela consiste em uma das mais importantes formas de interação entre duas moléculas e desempenha papel importante na conformação de diversos sistemas como biomoléculas. Torna-se fundamental, desse modo, uma descrição adequada de sua contribuição.

Para corrigir essa deficiência, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar explicitamente os efeitos de dispersão na DFT. Entre os métodos mais populares estão o DFT-D2 (GRIMME, 2006) e o DFT-D3 (GRIMME *et al.*, 2010a), que são métodos de correção de expressão empírica desenvolvidos por Stefan Grimme.

No método DFT-D2, um termo para correção de dispersão é adicionado à energia total DFT. Nesse sentido a energia de dispersão é calculada como a soma de interações entre pares de átomos, utilizando um tipo de potencial de Lennard-Jones ajustado empiricamente:

$$E_{disp} = - \sum_{i < j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dump}(R_{ij}) \quad (6)$$

Onde C_6^{ij} são coeficientes de dispersão associados a um dado par de átomos i e j , R_{ij} é a distância entre os átomos i e j , e $f_{dump}(R_{ij})$ é uma função de “dumping” ou amortecimento.

O método denominado de DFT-D3 é uma extensão do DFT-D2, o qual inclui termos de dispersão de ordem mais alta além de uma dependência mais detalhada com relação a geometria molecular. Neste caso, a energia de dispersão do DFT-D3 é dada por:

$$E_{disp} = - \sum_{i < j} \left(\frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8} + \frac{C_9^{ij}}{R_{ij}^9} \right) f_{dump}(R_{ij}) \quad (7)$$

Onde C_8^{ij} e C_9^{ij} são coeficientes de dispersão de ordens superiores em relação ao método DFT-D2.

Nas equações 6 e 7 $f_{dump}(R_{ij})$ é a chamada função de dumping ou de amortecimento. Esta função é usada para evitar divergências no somatório de termos associados a curtas distâncias interatômicas e para garantir uma transição suave da correção de dispersão em regiões onde as interações de dispersão são menos significativas. Diferentes formas funcionais podem ser utilizadas para $f_{dump}(R_{ij})$, mas uma escolha comum é a forma exponencial ou de Fermi:

$$f_{dump}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_0 - 1)}} \quad (8)$$

Onde d é um parâmetro de ajuste e R_0 é uma distância de referência. Vários trabalhos da literatura destacam a importância das correções de dispersão dentro da DFT para a descrição de diferentes sistemas químicos (CORNATON; DJUKIC, 2021;

MANGWEJANE; MKHONTO; NGOEPE, 2023; SANTRA; MARTIN, 2021; ULIAN; MORO; VALDRÈ, 2021).

Apesar dos diferentes tipos de funcionais disponíveis e da grande aplicabilidade da DFT no estudo de sistemas moleculares e demais materiais, não existe um caminho sistemático para se obter um funcional de troca-correlação exato. Assim, é comum que estudos sistemáticos com diferentes funcionais sejam realizados para se determinar o funcional adequado para o problema de interesse. Esse tipo de estudo geralmente envolve a comparação com dados experimentais ou dados obtidos através de cálculos baseados em métodos *ab initio* correlacionados.

3.2 Transporte Quântico

Os cálculos das quantidades relacionadas com o transporte de elétrons nos sistemas estudados foram realizados com base na teoria de espalhamento de Landauer-Büttiker, a qual considera um modelo de transporte balístico que assume a existência de uma interação eletrônica forte entre o fio-molecular e os eletrodos. O grau dessa interação pode ser avaliado, a partir da análise dos orbitais moleculares de fronteira e da matriz de sobreposição relacionada aos coeficientes dos orbitais moleculares dos eletrodos e do fio molecular.

Neste contexto, o cálculo da função de transmissão ($T(E)$) pode ser feito através fórmula de Breit-Wigner descrita na Equação 9, e a corrente elétrica (I) que passa através do fio molecular, dada pela fórmula de Landauer (Equação 10), respectivamente:

$$T(E) = \frac{4\Gamma_{esquerda}\Gamma_{direra}}{(E - \varepsilon_{Fermi})^2 + (\Gamma_{esquerda} + \Gamma_{direita})^2} \quad (9)$$

$$I = \left(\frac{2e}{h}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, V) [f_{esquerda}(E) - f_{direita}(E)] dE \quad (10)$$

Em que $\Gamma_{\text{esquerda,direita}}$ são as taxas de transferências associadas às barreiras potenciais dos eletrodos da esquerda e da direita, $e = |e|$ é a carga do elétron, h é a constante de Planck, e $T(E, V)$ é a função de transmissão dos elétrodos que passam de um eletrodo para o outro através do fio-molecular a uma dada tensão. A função de distribuição de Fermi dos eletrodos direito e esquerdo é representada por f .

$$f_{\alpha}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F^{\alpha})/k_B T}} \quad (11)$$

Onde $\alpha = \text{esquerda, direita}$, e E_F é a energia de Fermi do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura do reservatório.

Condutância é um outro fator essencial no estudo de transferência eletrônica em sistemas de junções moleculares, pois refere-se à medida relativa da facilidade de um material em permitir o fluxo de elétrons e está associada à descrição da capacidade do material de conduzir eletricidade. A condutância pode ser determinada usando a Equação 12 em limite de voltagem zero e temperatura finita.

$$G = G_0 \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left(-\frac{df(E)}{dE} \right) dE \quad (12)$$

Em que G_0 é a condutância quântica. A condutância pode ser obtida a partir da Equação 13 no limite de tensão zero e de baixa temperatura.

$$G = G_0 T(E_F) \quad (13)$$

$T(E_F)$ representa o valor da função de transmissão no nível de Fermi.

A partir da análise da função de transmissão operando na escala da energia térmica (kBT), o coeficiente de Seebeck (S) pode ser calculado de acordo com a Equação 14, avaliando a derivada da função de transmissão próximo ao nível de Fermi.

$$S \approx -L|e|T \left(\frac{d \ln T(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (14)$$

Onde L é o chamado número de Lorenz ($L=2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$), T é a temperatura e $|e|$ é o módulo da carga elementar. O coeficiente de Seebeck, ou coeficiente termoelétrico, é uma grandeza que mede a magnitude associada com uma tensão elétrica gerada sobre um dado material devido uma diferença de temperatura. Em termos físicos, o valor de S mede a capacidade de um dado material de converter energia térmica em energia elétrica.

3.3 Detalhes computacionais

Nesse estudo foram investigados dois sistemas. O primeiro sistema, nomeado sistema grafeno, é constituído de duas folhas de grafeno que servem como eletrodos conectadas por um fio molecular de pireno. O segundo sistema, chamado de sistema azagrafeno, apresenta duas estruturas de azagrafeno (eletrodos) também conectadas por um fio molecular de pireno.

O protocolo computacional utilizado está resumido no esquema apresentado na Figura 2.

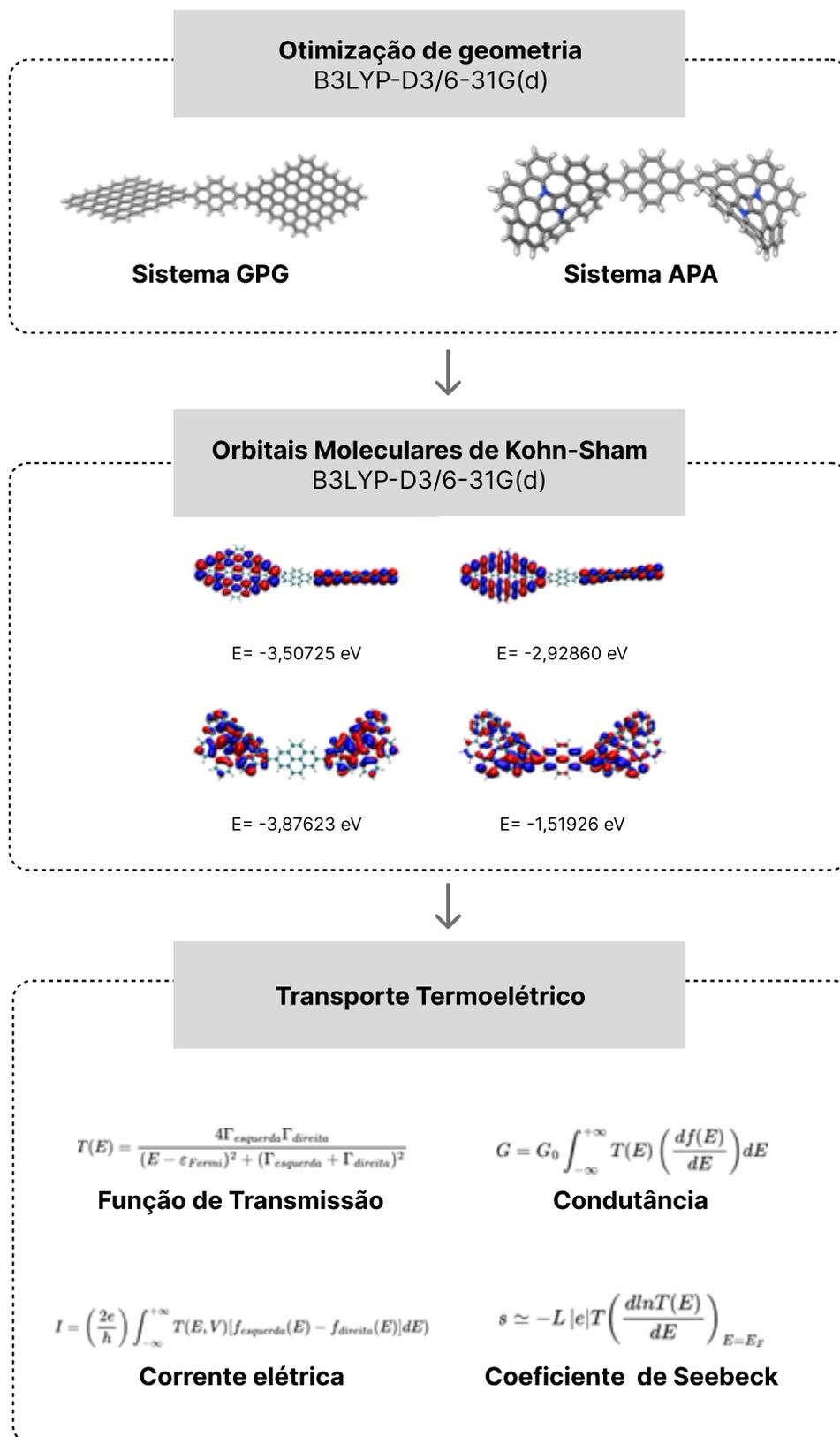


Figura 2: Resumo do protocolo computacional aplicado no cálculo do transporte de elétrons nos sistemas investigados.

De acordo com o protocolo da Figura 2, uma vez definidos os sistemas a investigar, suas estruturas foram otimizadas usando o funcional híbrido de troca-correlação B3LYP (BECKE, Axel D., 1993; LEE; YANG; PARR, 1988), incluindo a correção da dispersão de acordo com a abordagem D3 de Grimme (GRIMME *et al.*, 2010b). Todos os átomos dos sistemas foram tratados usando as funções de base 6-31G(d) (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972). Em seguida as estruturas eletrônicas dos sistemas foram avaliadas a partir da análise dos orbitais moleculares de Kohn-Sham calculados ao nível B3LYP-D3/6-31g(d) sobre as estruturas otimizadas.

Por fim, as propriedades associadas com o transporte de elétrons através dos sistemas investigados foram calculadas utilizando a teoria de espalhamento de Landauer-Büttiker. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o *software* Gaussian 09 versão D.01, e as propriedades de transporte elétrico tais como função de transmissão, condutância e corrente elétrica foram calculadas usando códigos escritos pelo próprio grupo de pesquisa (<https://github.com/jcsdasilva/Electron-Transport.git>).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aspectos estruturais e estrutura eletrônica

A Figura 3 apresenta as estruturas otimizadas dos sistemas investigados usando a metodologia B3LYP-D3/6-31G(d).

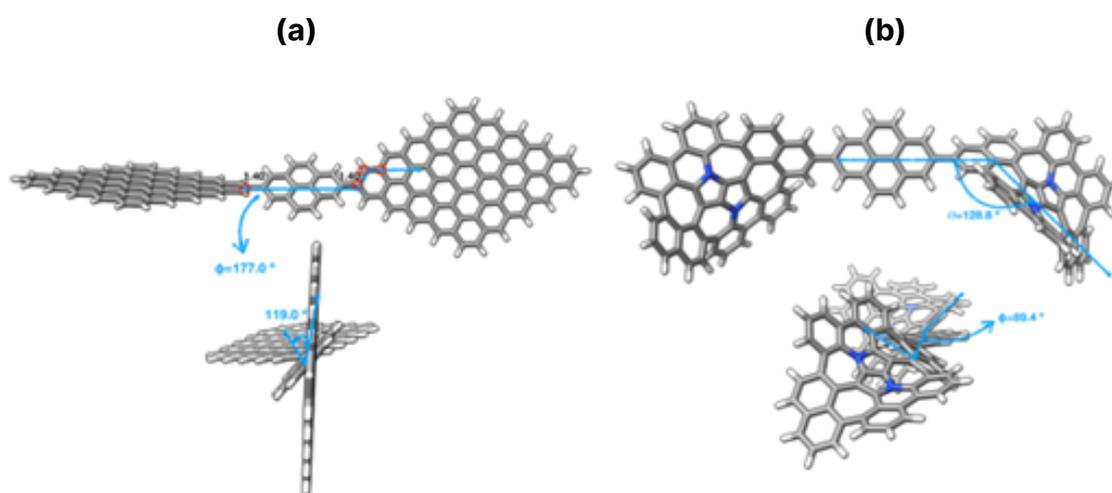


Figura 3: Estruturas otimizadas (mínimo local) dos sistemas (a) grafeno-pireno-grafeno e (b) azagrapeno-pireno-azagrapeno a partir da metodologia B3LYP-D3/6-31G(d).

Em primeiro lugar, em ambos os sistemas avaliados, quando os eletrodos foram conectados ao fio molecular de pireno, não foram observadas mudanças significativas em sua estrutura química no que concerne aos parâmetros geométricos (comprimentos e ângulos de ligação) quando comparado à estrutura isolada otimizada. No entanto, quando se avaliam os sistemas estendidos, é possível verificar pronunciadas modificações no arranjo conformacional, os quais agora estão desprovidos de qualquer planaridade do fio molecular em relação aos eletrodos.

No caso do sistema de grafeno-pireno-grafeno (GPG), o ângulo formado entre os dois eletrodos de grafeno é em torno de $120,0^\circ$, e o ângulo diedro envolvendo as três partes do sistema é de $177,0^\circ$. Para o sistema azagrapeno-pireno-azagrapeno (APA), o ângulo entre os dois eletrodos e o diedro destacado na Figura 2 são em torno de $129,0^\circ$ e $89,0^\circ$, respectivamente. A princípio, como demonstrado em trabalhos recentes, a

planaridade entre as partes dos sistemas parece ser um fator determinante para promover uma transferência de elétrons eficiente ao longo do dispositivo (MOREIRA, A. C.L.; DE MELO; CABRERA-TINOCO, 2022). Entretanto, como será apresentado posteriormente, no caso do sistema APA, a presença de átomos de nitrogênio em sua estrutura, o que lhe confere uma autocurvatura característica, faz desse sistema um material promissor para a condução elétrica.

Na Figura 4, são apresentados os perfis de alguns orbitais moleculares de fronteira (HOMO-1, HOMO-0, LUMO-0 e LUMO+1) dos sistemas investigados.

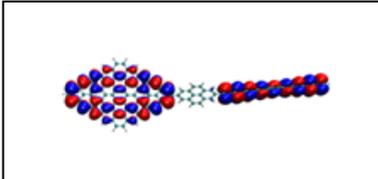
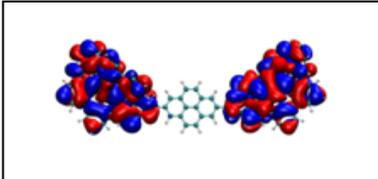
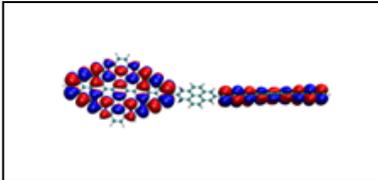
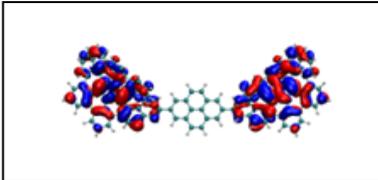
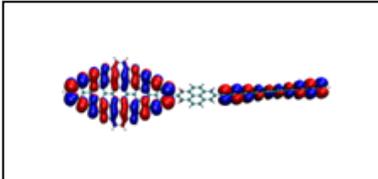
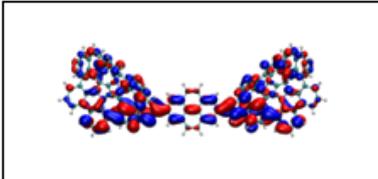
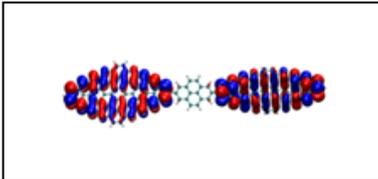
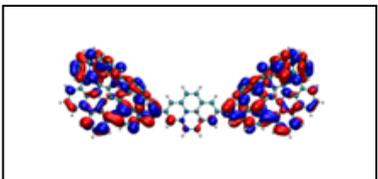
ORBITAIS DE FRONTEIRA	(A) SISTEMA GRAFENO	(B) SISTEMA AZAGRAFENO
HOMO-1		
	E= -3,50774 eV	E= -3,87769 eV
HOMO-0		
	E= -3,50725 eV	E= -3,87623 eV
LUMO-0		
	E= -2,92860 eV	E= -1,51926 eV
LUMO+1		
	E= -2,92812 eV	E= -1,44953 eV

Figura 4: Orbitais Moleculares de Kohn-Sham (HOMO-1, HOMO-0, LUMO-0, e LUMO+1). Orbitais de fronteira (a) grafeno-pireno-grafeno e (b) azagrapeno-pireno-azagrapeno.

É possível observar na Figura 4 que, para ambos os sistemas investigados, a composição dos orbitais moleculares de fronteira está majoritariamente centrada nos eletrodos. Qualitativamente, os resultados mostrados na Figura 4 indicam ainda que os eletrodos apresentam uma alta densidade eletrônica, o que potencializa esses materiais para aplicações em sistemas de junção de uma única molécula como fio condutor.

Um ponto interessante a ser observado a partir dos dados da Figura 4 é que o orbital LUMO-0 do sistema de azagrafeno é consideravelmente menos estável que o do sistema com grafeno (vide valores de energia), fazendo com que o dispositivo de azagrafeno apresente um *gap* HOMO-LUMO maior. Essa característica tem um papel importante na caracterização do mecanismo de transferência de elétrons em cada material, como será discutido mais adiante.

4.2 Transporte Elétrico e Térmico

Para elucidar as propriedades elétricas dos sistemas estudados de modo mais quantitativo, foram realizados cálculos considerando o modelo de transporte baseado em um mecanismo balístico que assume a existência de uma interação eletrônica sólida entre o fio molecular e os eletrodos, mais especificamente, entre os orbitais de fronteira dos sistemas.

Assim, o presente trabalho utilizou as Equações 8-12 para calcular as propriedades associadas ao transporte elétrico nos sistemas investigados. A Figura 5 mostra o espectro da função de transmissão calculado para os sistemas GPG e APA das estruturas otimizadas apresentadas na Figura 3.

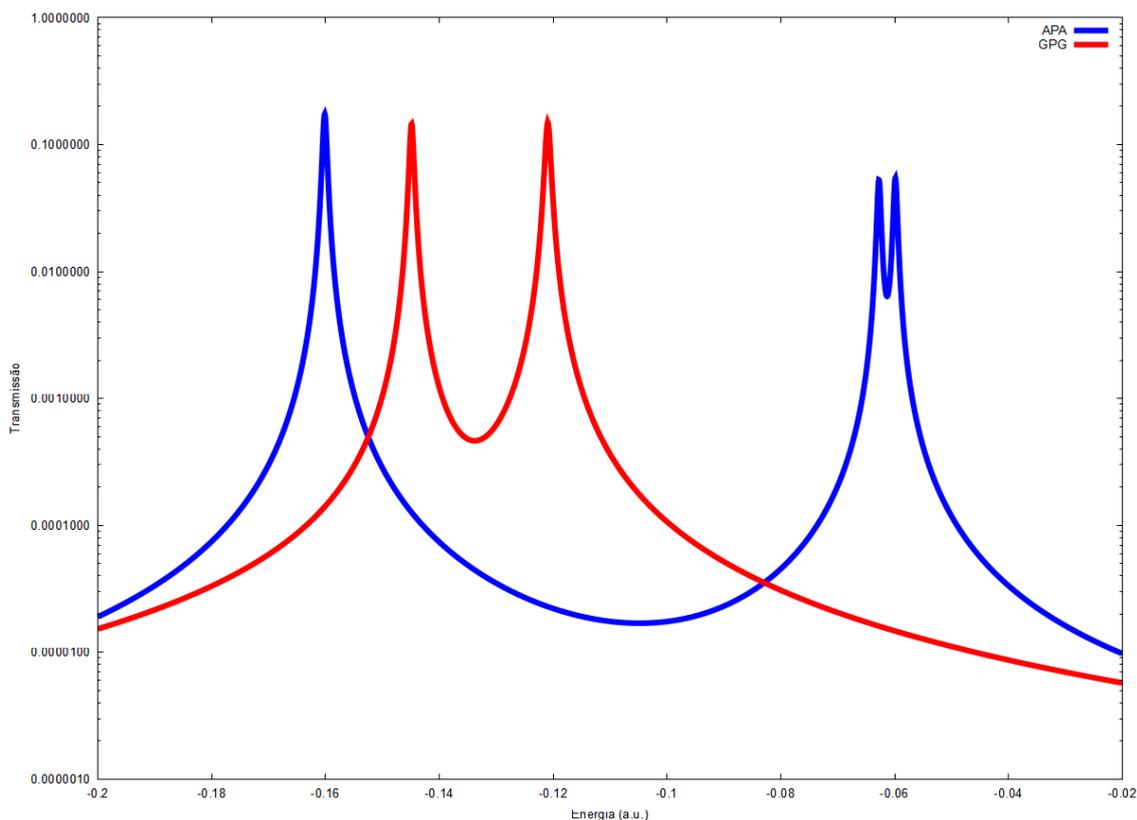


Figura 5: Cálculo da função de transmissão para os sistemas GPG (em vermelho) e APA (em azul).

Conforme mostrado na Figura 5, os espectros de transmissão dos sistemas investigados apresentam perfis bastante diferentes. Apesar da magnitude semelhante das intensidades, os picos aparecem em regiões energéticas díspares. No caso do sistema azagrafeno, o pico referente ao LUMO-0 aparece em uma região de energia superior à observada no sistema grafeno-pireno-grafeno. Esta característica é central para as diferenças observadas nas propriedades eletrônicas entre os dois sistemas.

A Tabela 1 apresenta a energia do nível de Fermi, a condutância calculada e as energias do *gap* HOMO-LUMO de cada sistema. A condutância quântica foi calculada de acordo com a Equação 12.

Tabela 1: Fronteiras de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, energia de *gap* e condutância quântica calculadas para os sistemas investigados. Energias calculadas ao nível B3LYP-D3/6-31G(d).

Sistemas	$E_{\text{HOMO}}(\text{a.u.})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{a.u.})$	$\Delta E_{\text{GAP}}(\text{eV})$	$E_F(\text{a.u.})$	G/G_0
APA	-0,1601	-0,0628	2,65	-0,11	$1,80 \times 10^{-5}$
GPG	-0,1450	-0,1209	0,65	-0,13	$6,20 \times 10^{-4}$
Azagrafeno	-0,1599	-0,0602	2,71	-0,11	-
Grafeno	-0,1438	-0,1199	0,65	-0,13	-
Pireno	-0,2619	-0,0635	5,40	-0,16	-

Conforme mostrado na Tabela 1, o *gap* energético para sistemas baseados em grafeno é significativamente menor do que o calculado para o sistema de azagrafeno. Isto se reflete na condutância quântica, onde a condutância no sistema GPG é aproximadamente dez vezes maior que a do dispositivo APA. No entanto, comparar estes valores calculados com aqueles determinados para outros sistemas, particularmente sistemas de junção molecular baseados em eletrodos metálicos, é essencial para conhecer o potencial destes sistemas propostos como material termoelétrico.

Na Figura 6 abaixo, visualiza-se os valores dos orbitais HOMO e LUMO com suas respectivas imagens para o pireno, o dispositivo GPG e para o dispositivo APA.

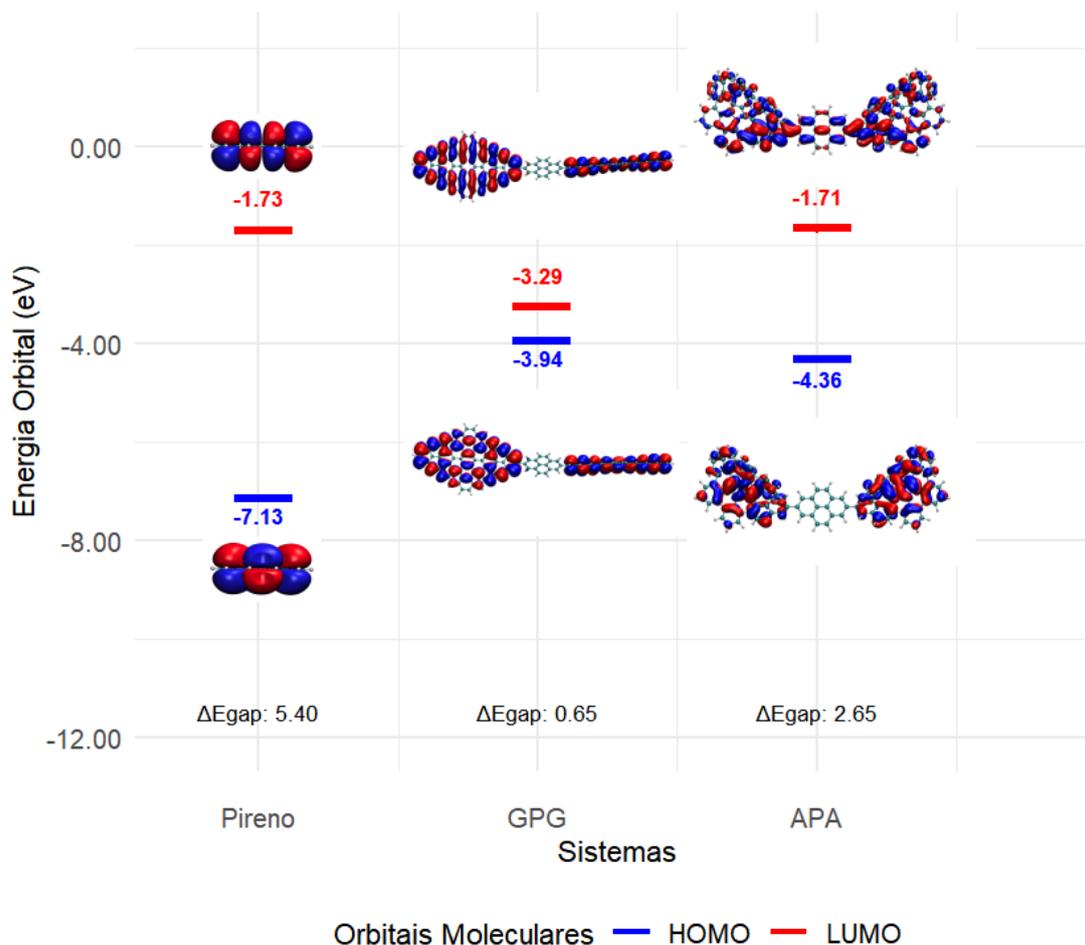


Figura 6: Comparação entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO do Pireno, GPG e APA.

Por exemplo, em um estudo experimental e teórico, Naher e colaboradores (NAHER *et al.*, 2021) investigaram as propriedades termoelétricas de vários dispositivos de molécula única contendo fios moleculares conjugados, incluindo compostos de rutênio e platina, e aglomerados de ouro atuando como eletrodos. De acordo com seus valores medidos e calculados, a condutância quântica (G/G_0) dos sistemas investigados é da ordem de 10^{-4} . Notavelmente, os valores calculados do sistema baseado em grafeno são da mesma ordem de grandeza (Tabela 1). O ponto significativo é que os sistemas propostos são compostos essencialmente por átomos de carbono, o que os torna uma alternativa potencialmente atrativa a materiais de metais nobres como a platina e o ouro.

Além disso, é essencial notar que a condutância do sistema APA ($1,80 \times 10^{-5} G_0$) é apenas dez vezes menor do que a do sistema baseado em grafeno ($5,42 \times 10^{-4} G_0$) e dos materiais baseados em metais (10^{-3} a $10^{-4} G_0$) (NAHER *et al.*, 2021). Estes resultados

indicam que os dois sistemas de junção molecular propostos são materiais potenciais para transporte elétrico em dispositivos de molécula única.

Em termos de análise estrutural molecular, a comparação da condutância calculada de molécula única para os dispositivos azagrafeno-pireno-azagrafeno e grafeno-pireno-grafeno sugere que a curvatura no sistema baseado em azagrafeno, provocada pela inserção de nitrogênio na região central de uma folha de grafeno modelo, afeta o transporte elétrico, diminuindo assim a condutância em relação ao material à base de grafeno.

Assim, de posse das respectivas funções de transmissão, utilizou-se a Equação 14 para estimar o coeficiente de Seebeck para os dois dispositivos investigados nesta dissertação. A Figura 7 apresenta o gráfico que mostra a variação do coeficiente de Seebeck em função da temperatura para os sistemas GPG e APA.

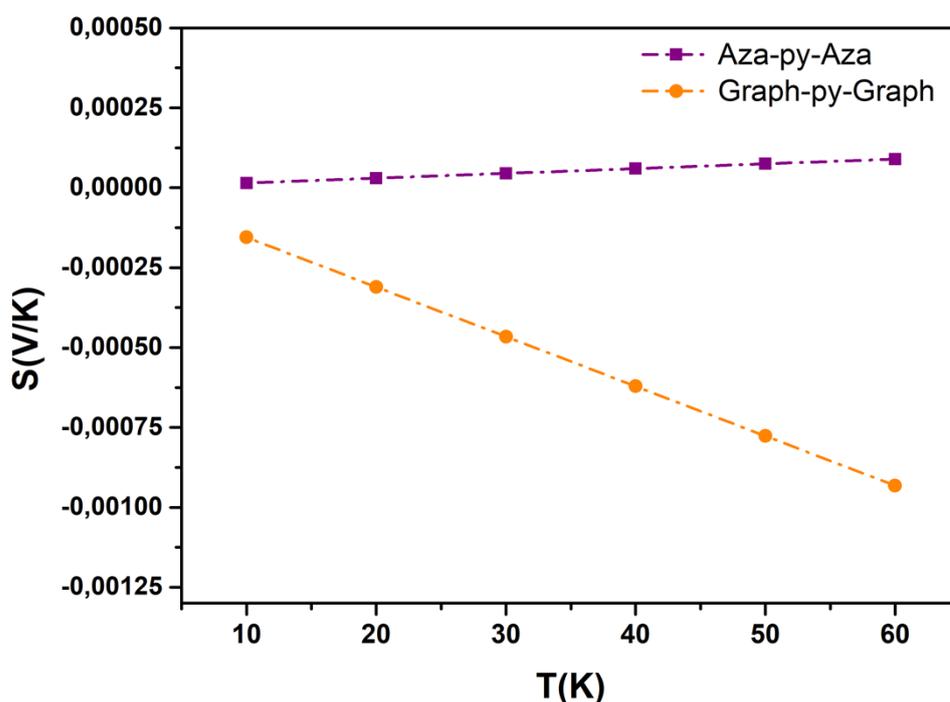


Figura 7: Variação do Coeficiente de Seebeck em função da temperatura calculadas para os sistemas GPG e APA.

Primeiramente, os resultados apresentados na Figura 6 mostram claramente que os mecanismos de transporte dos sistemas investigados são de natureza distinta. Os

valores positivos do Coeficiente de Seebeck obtidos para o dispositivo APA indicam que seu mecanismo de transporte está associado ao orbital molecular HOMO (OM_{HOMO}). Por outro lado, o mecanismo de transporte na junção de molécula única GPG é baseado no LUMO (OM_{LUMO}), uma vez que os valores de S são negativos na faixa de temperatura avaliada. Assim como já evidenciado no caso das condutâncias calculadas, esses resultados refletem como a estrutura molecular e a natureza química dos constituintes determinam as propriedades de transporte elétrico e térmico desses tipos de dispositivos.

De acordo com nossos resultados, o dispositivo de molécula única baseado em grafeno é mais sensível à temperatura, uma vez que os Coeficientes de Seebeck tornam-se mais negativos à medida que a temperatura aumenta. Em relação ao sistema APA, os resultados indicam que os valores de S aumentam sutilmente com a elevação da temperatura.

Além disso, vale destacar a magnitude dos Coeficientes de Seebeck calculados para os sistemas investigados ($\sim 10^{-4}$ e 10^{-5} para os baseados em grafeno e azagrafeno, respectivamente). Os valores estimados estão na mesma ordem de grandeza dos medidos experimentalmente para junções de molécula única baseadas em eletrodos de ouro e fios moleculares à base de platina e rutênio. Tais resultados evidenciam que as junções de molécula única baseadas em carbono aqui propostas são candidatas promissoras para materiais termoelétricos.

4.3 Bases e funcionais

A Teoria do Orbital Molecular (TOM) se tornou, para a química, uma das ferramentas mais importantes quando se deseja explicar os fenômenos associados à estrutura eletrônica. Tal feito relaciona-se ao fato de que essa teoria fornece uma base conceitual bastante eficiente para auxiliar na descrição de fenômenos diretamente vinculados à química, como reatividade e cinética. Mas, sobretudo, porque fornece arcabouço para descrever processos de transferência de carga, fotoexcitação, magnetismo e fenômenos associados à eletrônica molecular, ampliando significativamente seu rol de aplicações (ZHANG; MUSGRAVE, 2007).

Por meio da TOM, é possível extrair informações valiosas usando análises relativamente simples dos orbitais moleculares, como, por exemplo, verificar o grau de estabilidade de um sistema molecular a partir da diferença energética entre os orbitais HOMO-LUMO. Porém, para tanto, é necessário ter em mãos uma ferramenta com capacidade de descrever de forma acurada as energias dos orbitais, o que ainda tem sido difícil de se obter com os funcionais de DFT comumente utilizados. Consequentemente, isso tem imposto um limite ao aprimoramento do design de componentes moleculares que possam atuar, dentre outras coisas, como transistores (ZHANG; MUSGRAVE, 2007).

Por ser uma abordagem robusta e capaz de lidar com boa precisão e razoável demanda computacional mesmo para sistemas químicos desafiadores (BURSCH *et al.*, 2022), a DFT tem se consolidado como uma classe de métodos de química quântica amplamente difundida. Em que pese este fato, o funcional exato de troca-correlação para descrição dos orbitais moleculares ainda não é conhecido, e a maioria dos funcionais atualmente conhecidos fornecem resultados energéticos para os orbitais HOMO-LUMO que podem diferir dos dados experimentais (ZHANG; MUSGRAVE, 2007).

Após o estudo das propriedades elétricas dos sistemas descritos no tópico anterior, verificou-se a necessidade de avaliar o efeito de diferentes métodos e bases sobre a energia do *gap* HOMO-LUMO dos sistemas propostos, a fim de estabelecer se existe dependência/relação entre o método adotado e a magnitude das propriedades determinadas anteriormente. Uma vez que, especialmente, o parâmetro energia do nível de Fermi é essencial para o cálculo da condutância e transporte térmico, tal análise se torna indispensável. Na Tabela 2 consta a comparação entre três métodos e o efeito que estes possuem sobre as energias dos orbitais HOMO-LUMO e, consequentemente, na energia do *gap* e energia do nível de Fermi.

Tabela 2: Energias dos orbitais HOMO, LUMO, energia do nível de Fermi e o *gap* de energia HOMO-LUMO usando diferentes métodos e bases aplicados aos sistemas de grafeno e azagrafeno não modificados. Em destaque estão os sistemas GPG e APA estudados com a metodologia adotada neste trabalho.

Sistemas	Método	Base	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_F (eV)	ΔE_{GAP} (eV)
GPG	B3LYP	6-31g(d)	-3,9418	-3,2915	-3,62	0,65
GPG	B3LYP	6-311g (d,p)	-4,2221	-3,5606	-3,89	0,66
GPG	CAM-B3LYP	6-31g(d)	-4,4082	-2,9342	-3,67	1,47
GPG	CAM-B3LYP	6-311g (d,p)	-4,6997	-3,2022	-3,95	1,50
GPG	TPSSH	6-31g(d)	-3,8806	-3,3965	-3,64	0,48
GPG	TPSSH	6-311g (d,p)	-4,1086	-3,6156	-3,86	0,49
APA	B3LYP	6-31g(d)	-4,3565	-1,7075	-3,03	2,65
APA	B3LYP	6-311g (d,p)	-4,6278	-2,0066	-3,32	2,62
APA	CAM-B3LYP	6-31g(d)	-5,4366	-0,6433	-3,04	4,79
APA	CAM-B3LYP	6-311g (d,p)	-5,7062	-0,9573	-3,33	4,75
APA	TPSSH	6-31g(d)	-4,1342	-1,9668	-3,05	2,17
APA	TPSSH	6-311g (d,p)	-4,3574	-2,2109	-3,28	2,15

Como pode ser observado na Tabela 2, o aumento do conjunto de funções de base não provoca uma mudança significativa nas energias dos orbitais, e consequentemente, na energia do *gap* e na energia do nível de Fermi. A principal variação ocorre com relação ao tipo de funcional de troca-correlação utilizado para o cálculo da energia de *gap*. Os

dados da Tabela 2 mostram que, dos funcionais avaliados, apenas o funcional CAM-B3LYP apresentou valores cuja magnitude se distancia significativamente dos métodos B3LYP e TPSSh.

Considerando que o CAM-B3LYP incorpora correções explícitas para o tratamento das interações de longo alcance, acredita-se que os valores obtidos com esse funcional possam estar superestimados. No entanto, para uma conclusão mais definitiva, seria necessário realizar um estudo sistemático com mais funcionais e considerar o uso de métodos *ab initio* correlacionados, como o método CCSD(T).

É importante ressaltar que a energia do nível de Fermi para cada um dos sistemas não foi significativamente afetada pela variação do método e/ou função de base. A energia do nível de Fermi é um parâmetro central no estudo de transporte elétrico e térmico, pois influencia a função de distribuição e o cálculo de propriedades relacionadas na região do nível de Fermi. Assim, acreditamos que os resultados de caracterização termoelétrica dos materiais propostos são consistentes, pelo menos semiquantitativamente.

4.4 Modificações químicas no fio molecular

No decorrer do percurso traçado ao longo do desenvolvimento do presente trabalho, surgiu a curiosidade de verificar os efeitos que possíveis modificações no fio molecular causariam nas propriedades elétricas e térmicas dos sistemas estudados, muito embora essa proposta não estivesse prevista no projeto original. Sendo assim, realizou-se alguns novos ensaios com modificações na molécula de pireno (fio molecular) em ambos os dispositivos propostos (GPG e APA).

As modificações na molécula de pireno foram realizadas pela inclusão de um substituinte orgânico em quatro posições distintas conforme pode ser visto na Figura 8. Como substituinte foi adotado um grupo orgânico classificado como retirador de densidade eletrônica, o grupo nitro ($-NO_2$). As modificações foram realizadas tanto no sistema de grafeno, quanto no sistema de azagrafeno.

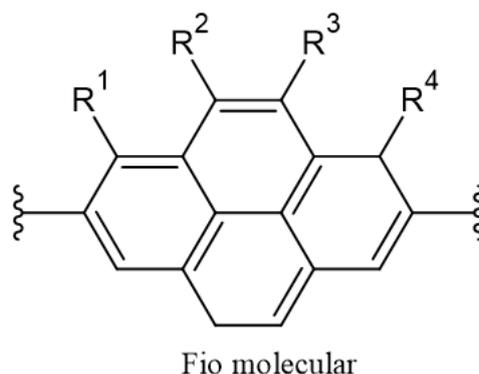


Figura 8: Esquema de modificação do fio molecular (pireno). R representa o grupo retirador densidade eletrônica (NO_2) e os números sobrescritos de 1 a 4 indicam as posições das modificações.

Para fins de organização das informações apresentadas a partir daqui, quando formos nos referir ao sistema não-modificado de grafeno e azagrafeno, adotaremos a sigla GPG-NM e APA-NM, respectivamente. Quando formos nos referir ao sistema de grafeno modificado usaremos a sigla GPG seguida do número da posição em que a modificação ocorreu e da fórmula do grupo substituinte (GPG-1 NO_2 , GPG-2 NO_2 , GPG-3 NO_2 , GPG-4 NO_2). A mesma lógica será adotada para os sistemas de azagrafeno modificados: APA-1 NO_2 , APA-2 NO_2 , APA-3 NO_2 , APA-4 NO_2 .

4.4.1 Análise da estrutura e orbitais moleculares

No que se refere a estrutura otimizada dos sistemas modificados, não foram verificadas mudanças significativas quando comparada com a estrutura dos sistemas não-modificados. Isto tanto para os dispositivos GPG- NO_2 quanto para os APA- NO_2 , independentemente da posição em que o substituinte aparece. Desse modo, passemos a analisar os orbitais de fronteira dos sistemas modificados e compará-los com os sistemas não-modificados.

Começando pelos sistemas GPG- NO_2 , a primeira diferença entre o GPG-NM e os GPG-Modificados é que no primeiro caso existe uma distribuição praticamente equitativa dos orbitais moleculares sobre ambos os eletrodos de grafeno. Enquanto no segundo caso o recobrimento orbital é unilateral: ora recobre o eletrodo direito, ora recobre o eletrodo esquerdo e, pouco ou quase nada, recobre o fio molecular.

Em termos energéticos, o *gap* entre os orbitais HOMO-LUMO permanece em praticamente inalterado uma vez que a energia destes orbitais não sofre variações significativas quando adicionamos o substituinte, nem quando o variamos sua posição ao longo do fio molecular do dispositivo.

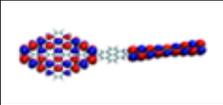
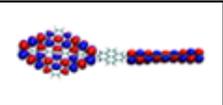
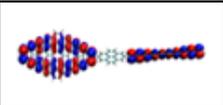
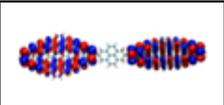
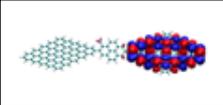
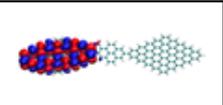
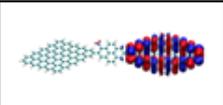
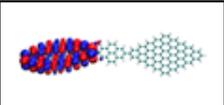
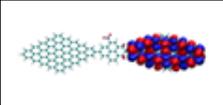
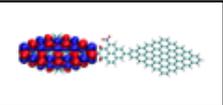
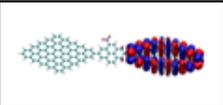
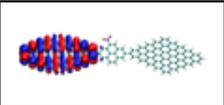
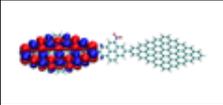
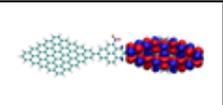
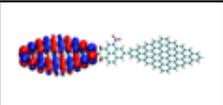
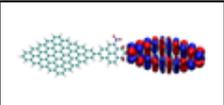
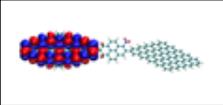
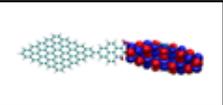
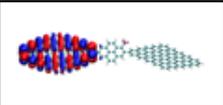
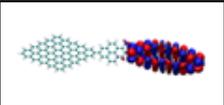
ORBITAIS DE FRONTEIRA	HOMO-1	HOMO-0	LUMO-0	LUMO+1
GPG NM	 E= -3,50774 eV	 E= -3,50725 eV	 E= -2,92860 eV	 E= -2,92812 eV
GPG 1-NO2	 E= -3,56826 eV	 E= -3,50628 eV	 E= -2,98889 eV	 E= -2,92715 eV
GPG 2-NO2	 E= -3,58255 eV	 E= -3,50628 eV	 E= -3,00317 eV	 E= -2,92715 eV
GPG 3-NO2	 E= -3,58231 eV	 E= -3,50653 eV	 E= -3,00293 eV	 E= -2,92739 eV
GPG 4-NO2	 E= -3,56996 eV	 E= -3,50241 eV	 E= -2,98913 eV	 E= -2,92521 eV

Figura 9: Orbitais moleculares de fronteira do sistema GPG-NM e dos sistemas GPG-NO₂.

Como pode ser observado na Tabela 3, tanto a energia de *gap* quanto a energia do nível de Fermi permanecem praticamente inalteradas perante a inclusão do grupo nitro e a variação de sua posição no fio molecular.

Tabela 3: Comparação entre o dispositivo GPG-NM e os dispositivos GPG-Modificados com relação as fronteiras de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, energia de *gap* e energia no nível de Fermi. Energias calculadas ao nível B3LYP-D3/6-31G(d).

Sistemas	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E_{\text{GAP}}(\text{eV})$	$E_F(\text{eV})$
GPG-NM	-3,9418	-3,2915	0,65	-3,62
GPG-1NO ₂	-3,9408	-3,3592	0,58	-3,65
GPG-2NO ₂	-3,9408	-3,3753	0,57	-3,66
GPG-3NO ₂	-3,9410	-3,3750	0,57	-3,66
GPG-4NO ₂	-3,9364	-3,3595	0,58	-3,65

Analisando o efeito que o posicionamento do substituinte NO₂ no anel do pireno tem sobre os orbitais moleculares do dispositivo é possível concluir que não existe uma semelhança no padrão de recobrimento orbital entre a posição 1 e a posição 4, nem entre a posição 2 e a posição 3, como especulou-se inicialmente com base na relativa simetria da molécula de pireno. O que se observa, na verdade, é um recobrimento bastante antagônico entre essas as posições (Figura 9). Ao menos do ponto de vista da análise dos orbitais, pode-se dizer que existe bastante semelhança entre as posições 1 e 2 e entre as posições 3 e 4, nos sistemas GPG-NO₂. Em termos energéticos, no entanto, praticamente todos os sistemas da Figura 8 são semelhantes se adotarmos como referência os parâmetros *gap* e energia no nível de Fermi.

Por meio da análise dos orbitais de Kohn-Sham para os sistemas APA-NO₂ (Figura 10) verifica-se que um recobrimento orbital antagônico quando comparamos a posição 1 e 4. Já com relação as posições 2 e 3 verifica-se uma certa semelhança. Com relação aos orbitais HOMO-0 e LUMO-0 observa-se um padrão de recobrimento que sinaliza para um possível canal de transferência de elétrons de um dos eletrodos até o fio molecular, mas que não chega a recobrir o outro eletrodo. O recobrimento orbital de todo o dispositivo aparece apenas no orbital LUMO+1 em todos os dispositivos APA-Modificados.

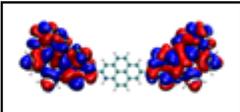
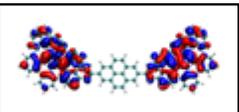
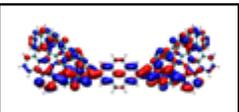
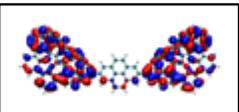
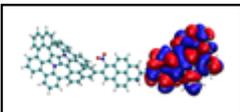
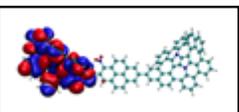
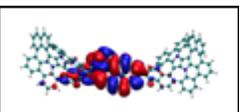
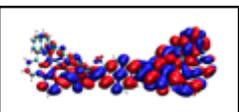
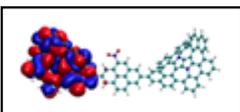
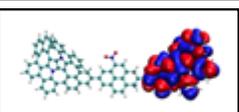
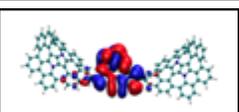
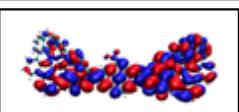
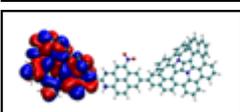
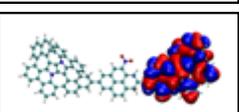
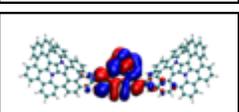
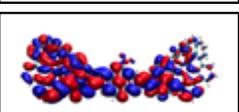
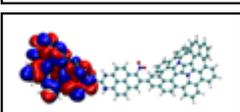
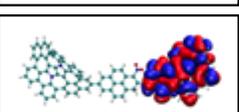
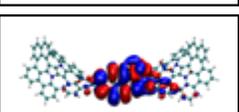
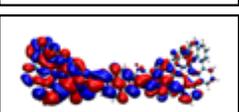
ORBITAIS DE FRONTEIRA	HOMO-1	HOMO-0	LUMO-0	LUMO+1
APA NM	 E= -3,87769 eV	 E= -3,87623 eV	 E= -1,51926 eV	 E= -1,44953 eV
APA 1-NO ₂	 E= -3,93628 eV	 E= -3,84766 eV	 E= -1,98339 eV	 E= -1,60158 eV
APA 2-NO ₂	 E= -3,94402 eV	 E= -3,86001 eV	 E= -2,19355 eV	 E= -1,64080 eV
APA 3-NO ₂	 E= -3,94402 eV	 E= -3,86001 eV	 E= -2,19355 eV	 E= -1,64080 eV
APA 4-NO ₂	 E= -3,93628 eV	 E= -3,84766 eV	 E= -1,98339 eV	 E= -1,60158 eV

Figura 10: Orbitais moleculares de fronteira do sistema APA-NM e dos sistemas APA-NO₂.

Com relação a energia dos orbitais moleculares (Tabela 4), verifica-se o *gap* dos dispositivos APA-Modificados são ligeiramente menores do que o do dispositivo APA-NM, assim como a energia no nível de Fermi. Comparando a posição do substituinte ao longo do fio, observa-se que os parâmetros Energia dos orbitais HOMO e LUMO, *gap* e E_F são iguais para os dispositivos APA-1NO₂ e APA-4NO₂, bem como para os dispositivos APA-2NO₂ e APA-3NO₂.

Tabela 4: Comparação entre o dispositivo APA-NM e os dispositivos APA-Modificados com relação as fronteiras de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, energia de *gap* e energia no nível de Fermi. Energias calculadas ao nível B3LYP-D3/6-31G(d).

Sistemas	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$\Delta E_{GAP}(eV)$	$E_F(eV)$
APA-NM	-4,3565	-1,7075	2,65	-3,03
APA-1NO ₂	-4,3244	-2,2292	2,10	-3,28
APA-2NO ₂	-4,3383	-2,4654	1,87	-3,40
APA-3NO ₂	-4,3383	-2,4654	1,87	-3,40
APA-4NO ₂	-4,3244	-2,2292	2,10	-3,28

4.4.2 Propriedades termoelétricas dos dispositivos

A Figura 11 apresenta o espectro da função de transmissão das estruturas otimizadas dos dispositivos GPG-NM e GPG-Modificados.

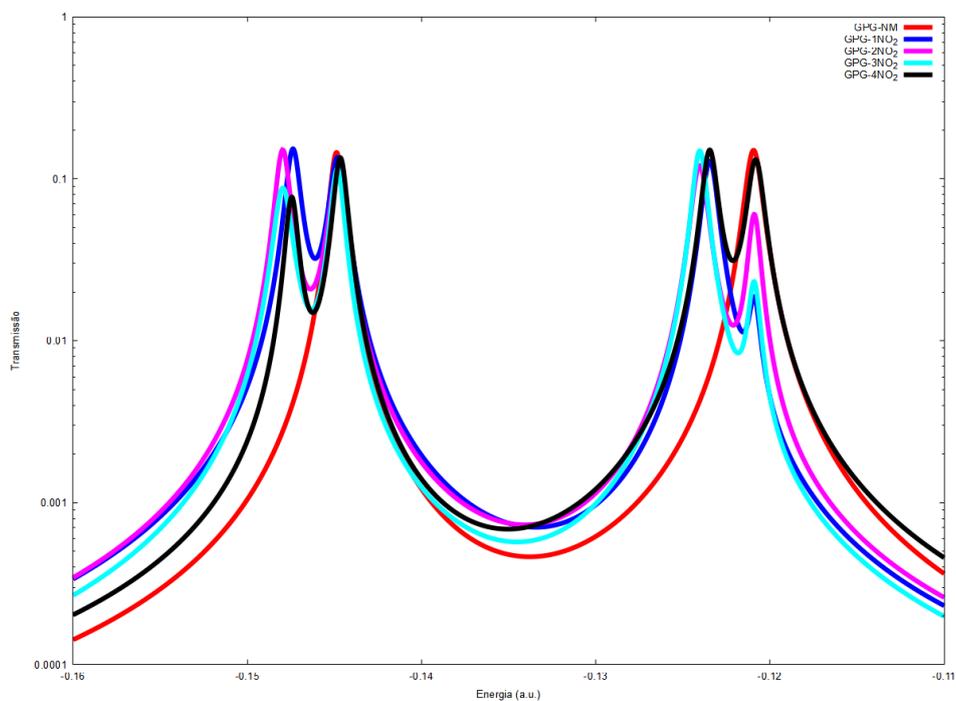


Figura 11: Espectro da função de transmissão para dispositivos de grafeno-pireno-grafeno. Em vermelho tem-se o espectro do dispositivo GPG-NM.

Observa-se a partir da análise gráfica que a inserção do grupo NO_2 afeta o perfil dos picos de transição associados aos orbitais de fronteira comparado ao sistema sem modificação. A inserção do grupo NO_2 aproxima energeticamente os orbitais HOMO-1 do HOMO e LUMO+1 do LUMO (para consultar valores, ver Figura 9). Isso pode ser visto pelo surgimento de dois picos em comparação aos picos dos orbitais HOMO e LUMO do sistema com pireno puro. O *gap* associado à transição HOMO-LUMO das modificações é bastante próximo ao sistema GPG-NM (Tabela 3), sendo a diferença média entre os valores de *gap* entre GPG-NM e GPG-Modificados de aproximadamente 0,07 eV.

Comparando o sistema APA-NM e os APA- NO_2 a partir do espectro da função de transmissão (Figura 12) também se constata que a adição de um grupo nitro provoca uma aproximação energética entre os orbitais analisados (para consultar valores, ver Figura 10). Inclusive os dispositivos modificados possuem o orbital molecular LUMO-0 ligeiramente mais estável e uma energia de *gap* menor que a do dispositivo APA-NM. O nível de energia de Fermi tem variações sutis (Tabela 4).

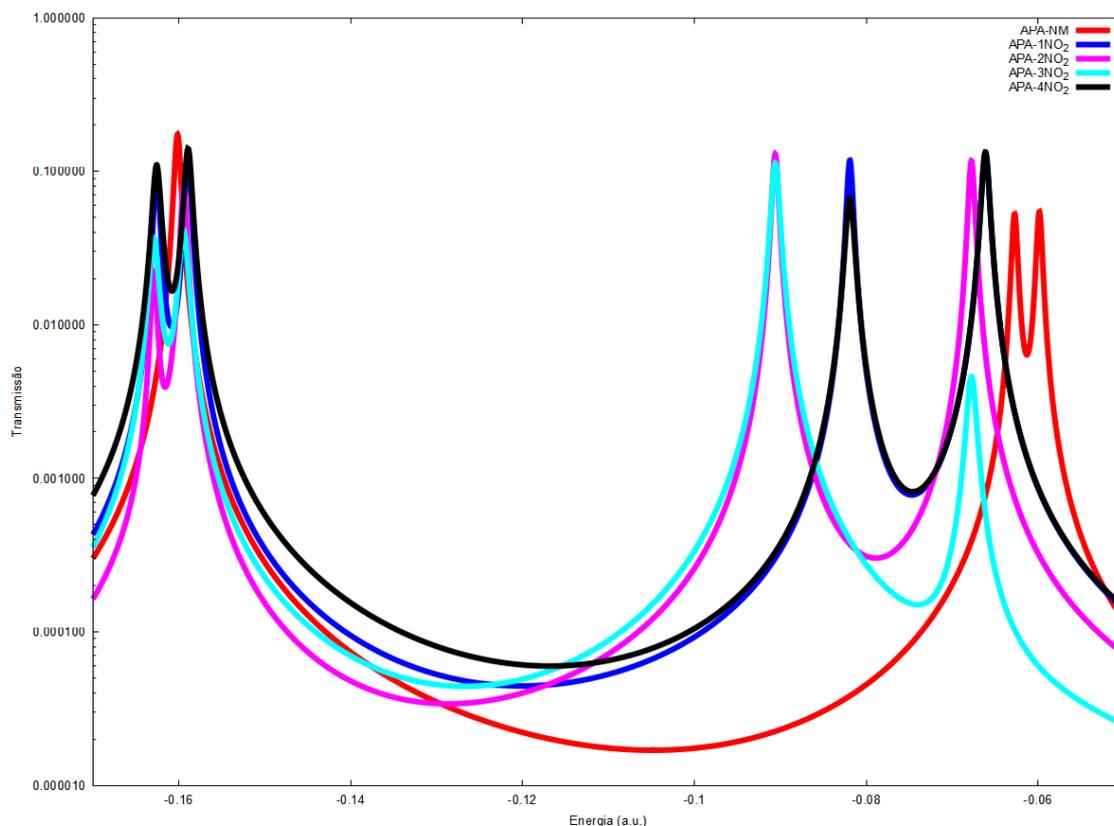


Figura 12: Espectro da função de transmissão para dispositivos azagrafeno-pireno-azagrafeno. Em vermelho tem-se o espectro do dispositivo APA-NM.

De posse das funções de transmissão foram calculadas a condutância e corrente elétrica através dos dispositivos. Os dados da Tabela 5 indicam que a inserção do grupo NO_2 no fio molecular do sistema GPG provoca um aumento na condutância em relação ao sistema GPG puro de aproximadamente 1,5 vezes, embora a magnitude da medida permaneça a mesma (10^{-4}). É interessante observar que à medida que o grupo NO_2 se afasta do eletrodo da esquerda, indo de R^1 para R^4 (ver Figura 8), a condutividade sofre variações sutis, mantendo-se em torno de aproximadamente 7×10^{-4} . Tal valor sofre mudança expressiva apenas quando na posição 3.

Com relação as modificações no fio molecular do sistema APA, verifica-se na Tabela 5 que a condutância aumenta quase 2,5 vezes em relação ao sistema APA-NM (mantendo a magnitude de 10^{-5}). Aqui o dispositivo que apresenta maior condutância é aquele que está mais distante em relação ao eletrodo esquerdo (APA-4 NO_2).

Mais uma vez esses resultados ressaltam como as propriedades de transporte dependem da estrutura molecular e da natureza química dos componentes do dispositivo. Isso também aponta caminhos de como pode-se melhorar propriedades de transporte em dispositivos de junção a partir de modificações químicas. Esse tipo de resultado abre caminho para a realização de estudos sistemáticos com diferentes grupos químicos visando uma racionalização para a proposição de novos materiais termoelétricos.

Tabela 5: Comparação entre os sistemas GPG-NM, GPG-NO₂, APA-NM e APA-NO₂ com relação a energia de *gap*, energia do nível de Fermi e condutância.

SISTEMAS	$\Delta E_{GAP}(eV)$	$E_F(eV)$	G/G_0
GPG-NM	0,65	-3,03	$4,71 \times 10^{-4}$
GPG-1NO ₂	0,58	-3,28	$7,13 \times 10^{-4}$
GPG-2NO ₂	0,57	-3,40	$7,32 \times 10^{-4}$
GPG-3NO ₂	0,57	-3,40	$5,72 \times 10^{-4}$
GPG-4NO ₂	0,58	-3,28	$7,02 \times 10^{-4}$
APA-NM	2,65	-3,62	$1,78 \times 10^{-5}$
APA-1NO ₂	2,10	-3,65	$4,44 \times 10^{-5}$
APA-2NO ₂	1,87	-3,66	$3,50 \times 10^{-5}$
APA-3NO ₂	1,87	-3,66	$4,44 \times 10^{-5}$
APA-4NO ₂	2,10	-3,65	$6,12 \times 10^{-5}$

A Figura 13 apresenta os perfis de corrente elétrica em função da voltagem calculados para os sistemas de GPG-NM e GPG-NO₂. Como mostrado nos gráficos da Figura 13 em baixas voltagens os perfis de corrente são semelhantes, inclusive do ponto de vista da sensibilidade à tensão aplicada (começam a responder em torno de 0,3V). Porém, a medida em que a tensão aumenta é observado uma clara diferenciação entre os perfis, principalmente em relação ao sistema sem modificação (GPG-NM).

Assim como já evidenciado pelas condutâncias calculadas, as modificações provocam um aumento na corrente máxima que passa pelos dispositivos em comparação

ao sistema com pireno puro. Alinhado com os resultados de condutância, os perfis de corrente elétrica indicam que o transporte elétrico é maior quando o grupo substituinte (NO_2) se encontra mais próximo do eletrodo da esquerda.

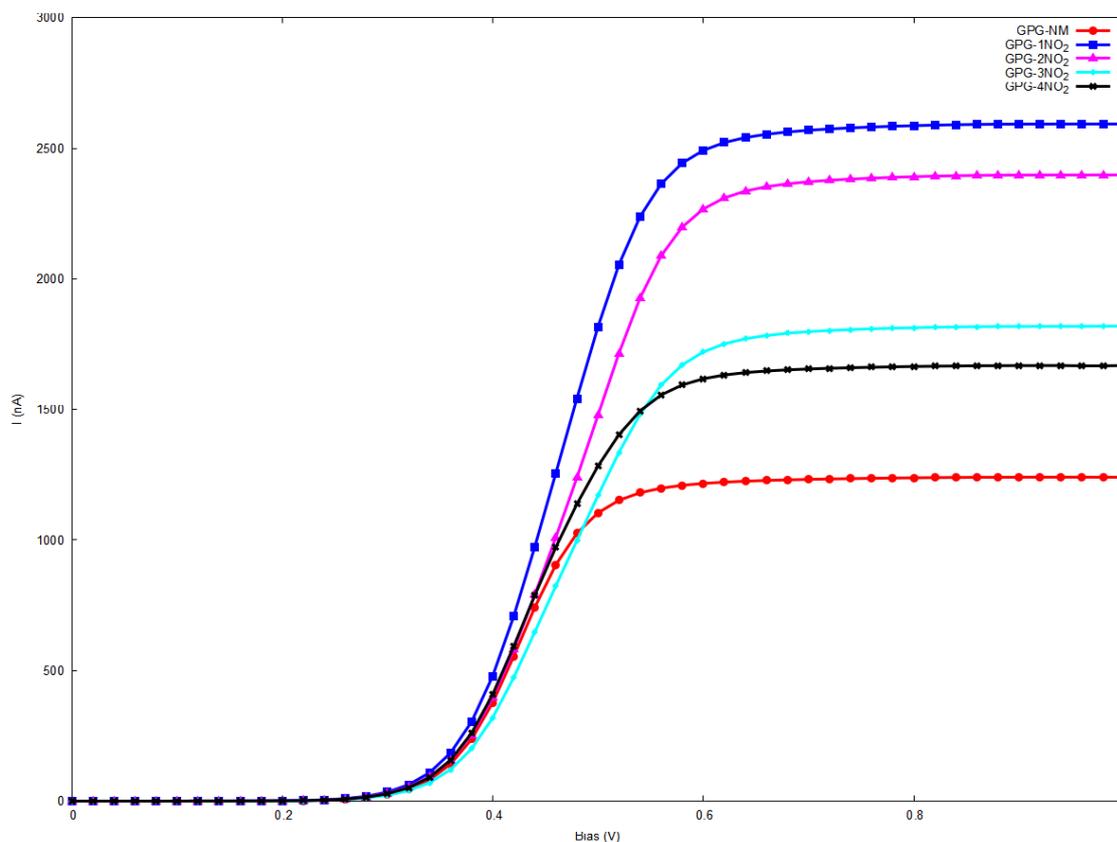


Figura 13: Comparação corrente *versus* tensão para os sistemas GPG-NM e GPG-Modificados com NO_2 .

Analisando as estruturas otimizadas do sistema com grafeno, pode-se hipotetizar que esse comportamento ocorra pelo fato deste eletrodo está alinhando paralelamente com a molécula de pireno, maximizando desta forma a orientação entre os elétrons π desses componentes, enquanto no caso do eletrodo da direita, sua orientação é mais perpendicular (ver por exemplo Figura 3). Em termos quantitativos a inserção do NO_2 na posição R^1 do pireno do sistema GPG provoca um aumento de cerca de 1.500 nA em comparação ao sistema sem modificação, enquanto na posição R^4 o aumento é de 500 nA (Figura 13).

Resultados semelhantes são observados quando comparamos APA-NM e APA- NO_2 (Figura 14). Os perfis começam bastante semelhantes e vão se diferenciando à medida que a tensão aplicada aumenta. A título de comparação, os sistemas GPG possuem quase

o dobro da sensibilidade dos sistemas APA (sistemas APA começam a responder a tensão em torno de 0,6V).

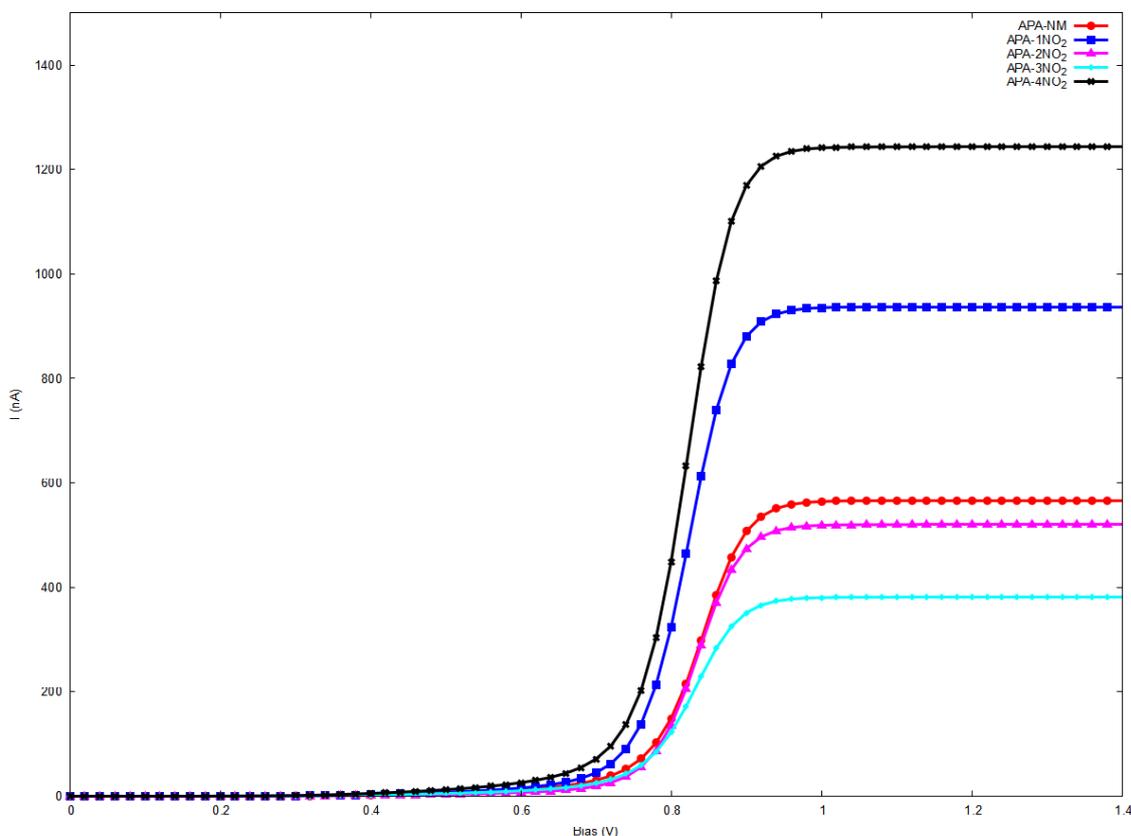


Figura 14: Comparação corrente versus tensão para os sistemas APA-NM e APA-Modificados com NO_2 .

Com relação aos sistemas APA, verifica-se que o dispositivo APA-NM alcança sua corrente máxima numa posição média entre as quatro modificações realizadas. Abaixo do APA-NM encontram-se os dispositivos APA-2 NO_2 e APA-3 NO_2 e acima os dispositivos APA-1 NO_2 e APA-4 NO_2 , respectivamente (Figura 14). Tal evidência parece sugerir que não existe um padrão muito determinante entre o posicionamento do NO_2 e as propriedades elétricas, uma vez que a inclusão do grupamento nitro nas posições 2 e 3 diminui a corrente máxima que passa pelos dispositivos. Corroborando os resultados de condutância, as correntes máximas atingidas pelo APA são significativamente maiores com as modificações com NO_2 nas posições 1 e 4 (cerca de 700 e 400 nA maiores que APA-NM), o que pode estar relacionado a uma variação do momento dipolo provocada pela adição do grupo nitro. Investigações complementares seriam necessárias para descrever o que provoca a diminuição da corrente máxima quando o grupo nitro é incluído nas posições 2 e 3 (cerca de 50 e 250 nA menores, respectivamente).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das ideias de Aviram e Ratner de que moléculas podem funcionar como dispositivos transistores, controlando o fluxo de elétrons em circuitos nanoeletrônicos, propusemos, neste trabalho, investigar como as propriedades de transporte termoelétrico são afetadas pela estrutura molecular e eletrônica de dispositivos de junção molecular, especialmente voltando-se para compreender os efeitos provocados por modificações nos eletrodos do dispositivo. Desse modo, tal proposta enquadra este estudo no bojo de trabalhos da conhecida Nanoeletrônica ou Eletrônica Molecular.

Para esta investigação, propusemos o estudo de dois dispositivos inéditos. O primeiro é formado por dois eletrodos de grafeno conectados por uma molécula de pireno que funciona como fio molecular, e o segundo é formado por dois eletrodos de azagrafeno, também conectados por um fio molecular de pireno. Empregamos em nossa pesquisa uma abordagem computacional abrangente utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a teoria de espalhamento de Landauer-Büttiker e a técnica do potencial de absorção complexo para explorar a estrutura eletrônica.

Neste estudo, buscamos analisar o efeito de modificações estruturais nos eletrodos sobre as propriedades elétricas e térmicas de dispositivos baseados em grafeno. Partimos da hipótese de que dispositivos desse tipo, devido à natureza de sua estrutura eletrônica com elétrons do tipo pi, se assemelhariam a eletrodos metálicos no que se refere às propriedades termoelétricas. Além disso, pressupomos que as modificações na estrutura do azagrafeno, utilizado como eletrodo em um dos dispositivos, resultariam em propriedades termoelétricas diferentes e possivelmente mais pronunciadas do que as do dispositivo de grafeno. No entanto, o percurso seguido e os resultados alcançados apontaram para um caminho diferente.

Os resultados realçam de forma proeminente que a incorporação de um núcleo *1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol* à estrutura de uma folha de grafeno (dando origem à estrutura do chamado azagrafeno) provoca modificações significativas nas propriedades eletrônicas do dispositivo. O dispositivo de azagrafeno (APA) tem uma energia de *gap* cerca de 4 vezes maior que a do dispositivo de grafeno (GPG) e uma condutância quântica (G/G_0) 10 vezes menor em comparação com seu homólogo de grafeno. Embora esse fato seja notável, vale destacar que estudos anteriores apontam que dispositivos semelhantes,

usando metais como ouro, também apresentam valores de condutância da mesma ordem de grandeza que o dispositivo GPG proposto (10^{-4}), o que o torna uma alternativa interessante, uma vez que é formado exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio.

A partir da análise da função de transmissão, conduziu-se um estudo para aprofundar o debate sobre o transporte termoelétrico a partir do cálculo do Coeficiente de Seebeck (S). Este coeficiente, também conhecido como coeficiente termoelétrico, mede a capacidade de um material de converter energia térmica em energia elétrica. Verificou-se a partir dos resultados que o mecanismo de transporte termoelétrico do grafeno e do azagrafeno são significativamente diferentes, sendo o primeiro bastante associado ao orbital molecular HOMO e o segundo associado ao orbital molecular LUMO. Além disso, verificou-se também que o dispositivo GPG é mais sensível à temperatura que o APA. A magnitude dos Coeficientes de Seebeck para os sistemas investigados também está na ordem de grandeza dos valores medidos experimentalmente para dispositivos de junção molecular baseados em eletrodos metálicos. Esses resultados indicam que as junções de molécula única propostas, baseadas em carbono, são candidatas promissoras para materiais termoelétricos.

Avançando na investigação, foi conduzido um experimento para averiguar se existe dependência entre o método computacional empregado e os valores de energia dos orbitais moleculares HOMO-LUMO. Constatou-se que o aumento do conjunto de funções de base não provoca mudanças significativas na energia dos orbitais, nem na energia de *gap* e na energia do nível de Fermi.

Em relação ao método adotado, constatou-se que o funcional CAM-B3LYP testado fornece valores expressivamente diferentes dos obtidos com o B3LYP e o TPSSh. Apesar disso, acredita-se que, pela característica intrínseca desse funcional, que trata de interações de longo alcance, tal resultado deve estar superestimando as energias dos orbitais. Para uma conclusão a este respeito, seria necessário um estudo sistemático com mais funcionais, o que foge, por ora, do escopo deste trabalho. Em todo caso, o parâmetro energia do nível de Fermi, que é central e usado para calcular as propriedades termoelétricas neste trabalho, não sofreu variações significativas. Desse modo, defendemos que o método adotado neste trabalho é adequado e que os resultados obtidos são consistentes, ao menos de modo semiquantitativo.

Na finalização deste trabalho, algumas perspectivas se impuseram e estão associadas à investigação sobre as possíveis modificações no fio molecular de pireno que causariam nos dispositivos propostos. Para tanto, investigou-se o efeito que a inclusão de um grupamento nitro (NO_2) no anel de pireno provocaria sobre as propriedades elétricas e os efeitos que a mudança de sua posição ao longo do fio molecular.

Os resultados obtidos apontam que a inclusão do grupo nitro aumenta significativamente a condutância do dispositivo GPG e que a mudança da posição do grupamento provoca um aumento da condutância à medida que este fica mais distante do eletrodo da esquerda. Em relação ao dispositivo APA, verificou-se que a adição do modificante NO_2 provoca um aumento da condutância quântica no caso das modificações na posição 1 e 4, e, ao mesmo tempo, uma diminuição quando na posição 2 e 3. Este comportamento, que a princípio parece incompreensível, carece de investigações mais aprofundadas para ser esclarecido.

Esses dados e resultados enfatizam o quão determinante é a compreensão da estrutura molecular e eletrônica desses dispositivos de junção molecular para a caracterização e entendimento de suas propriedades termoelétricas e sublinham a promessa de ambos os dispositivos aqui propostos (GPG e APA) como importantes candidatos ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares. As melhorias substanciais observadas nas propriedades eletrônicas pela modificação dos eletrodos e do fio molecular tornam esses dispositivos sistemas atraentes para aplicações em eletrônica molecular e potenciais candidatos como materiais termoelétricos.

6 REFERÊNCIAS

- ANTONY, Jens; GRIMME, Stefan. Density functional theory including dispersion corrections for intermolecular interactions in a large benchmark set of biologically relevant molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 8, n° 45, p. 5287–5293, 15 nov. 2006. DOI 10.1039/B612585A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2006/cp/b612585a>. Acessado em: 18 jul. 2024.
- AVIRAM, Arieh; RATNER, Mark A. Molecular rectifiers. **Chemical Physics Letters**, vol. 29, n° 2, p. 277–283, 15 nov. 1974. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00616-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00616-X). Acessado em: 17 dez. 2023.
- BASKAR, Arun V.; BENZIGAR, Mercy R.; TALAPANENI, Siddulu Naidu; SINGH, Gurwinder; KARAKOTI, Ajay S.; YI, Jiabao; AL-MUHTASEB, Ala'a H.; ARIGA, Katsuhiko; AJAYAN, Pulickel M.; VINU, Ajayan. Self-Assembled Fullerene Nanostructures: Synthesis and Applications. **Advanced Functional Materials**, vol. 32, n° 6, 1 fev. 2022. DOI 10.1002/adfm.202106924. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.202106924>. Acessado em: 18 jan. 2024.
- BECKE, A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, vol. 38, n° 6, p. 3098–3100, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>. Acessado em: 20 jan. 2024.
- BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 98, n° 7, p. 5648–5652, 1993. DOI 10.1063/1.464913. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.464913>. Acessado em: 18 jan. 2024.
- BURSCH, Markus; CALDEWEYHER, Eike; HANSEN, Andreas; NEUGEBAUER, Hagen; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. Understanding and Quantifying London Dispersion Effects in Organometallic Complexes. **Accounts of Chemical Research**, vol. 52, n° 1, p. 258–266, 15 jan. 2019. DOI 10.1021/ACS.ACCOUNTS.8B00505/SUPPL_FILE/AR8B00505_SI_002.PDF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.accounts.8b00505>. Acessado em: 18 jul. 2024.
- BURSCH, Markus; MEWES, Jan-Michael; HANSEN, Andreas; GRIMME, Stefan. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 61, n° 42, 2022. DOI

10.26434/chemrxiv-2022-n304h. Disponível em: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-n304h>.

CHEN, Hongliang; FRASER STODDART, J. From molecular to supramolecular electronics. **Nature Reviews Materials**, vol. 6, nº 9, p. 804–828, 1 set. 2021. DOI 10.1038/s41578-021-00302-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00302-2>. Acessado em: 11 jan. 2024.

CHEN, Yueju; LIANG, Jingtang; YU, Yufu; WANG, Linqiao; WENG, Chao; SHEN, Ping. Effect of aromatic π -bridges on molecular structures and optoelectronic properties of A- π -D- π -A small molecular acceptors based on indacenodithiophene. **Organic Electronics**, vol. 89, 1 fev. 2021. DOI 10.1016/j.orgel.2020.106015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.106015>. Acessado em: 25 dez. 2023.

CHRISTIAN, Ferric; EDITH; SELLY; ADITYAWARMAN, Dendy; INDARTO, Antonius. Application of nanotechnologies in the energy sector: A brief and short review. **Frontiers in Energy**, vol. 7, nº 1, p. 6–18, 1 mar. 2013. DOI 10.1007/s11708-012-0219-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11708-012-0219-5>. Acessado em: 17 dez. 2023.

CORNATON, Yann; DJUKIC, Jean Pierre. Noncovalent Interactions in Organometallic Chemistry: From Cohesion to Reactivity, a New Chapter. **Accounts of Chemical Research**, vol. 54, nº 20, p. 3828–3840, 19 out. 2021. DOI 10.1021/ACS.ACCOUNTS.1C00393/SUPPL_FILE/AR1C00393_SI_002.XYZ. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.accounts.1c00393>. Acessado em: 18 jul. 2024.

DI VENTRA, Massimiliano. Landauer approach. **Electrical Transport in Nanoscale Systems**. [S. l.]: Cambridge University Press, 2010. p. 101–208. DOI 10.1017/cbo9780511755606.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755606.004>. Acessado em: 18 jan. 2024.

DIEF, Essam M.; LOW, Paul J.; DÍEZ-PÉREZ, Ismael; DARWISH, Nadim. Advances in single-molecule junctions as tools for chemical and biochemical analysis. **Nature Chemistry**, vol. 15, nº 5, p. 600–614, 1 maio 2023. DOI 10.1038/s41557-023-01178-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01178-1>. Acessado em: 11 jan. 2024.

EVERS, Ferdinand; KORYTÁR, Richard; TEWARI, Sumit; VAN RUITENBEEK, Jan M. Advances and challenges in single-molecule electron transport. **Reviews of Modern Physics**, vol. 92, nº 3, 1 set. 2020. DOI 10.1103/RevModPhys.92.035001. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.035001>. Acessado em: 19 jan. 2024.

GEHRING, Pascal; THIJSSSEN, Jos M.; VAN DER ZANT, Herre S.J. Single-molecule quantum-transport phenomena in break junctions. **Nature Reviews Physics**, vol. 1, n° 6, p. 381–396, 1 jun. 2019. DOI 10.1038/s42254-019-0055-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0055-1>. Acessado em: 19 jan. 2024.

GERGEROGLU, Hazal; YILDIRIM, Serdar; EBEOGLUGIL, Mehmet Faruk. Nanocarbons in biosensor applications: an overview of carbon nanotubes (CNTs) and fullerenes (C60). **SN Applied Sciences**, vol. 2, n° 4, 1 abr. 2020. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2404-1>.

GRIMME, Stefan. Density functional theory with London dispersion corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 1, n° 2, p. 211–228, 1 mar. 2011. DOI 10.1002/WCMS.30. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/wcms.30>. Acessado em: 18 jul. 2024.

GRIMME, Stefan. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 27, n° 15, p. 1787–1799, 30 nov. 2006. DOI 10.1002/JCC.20495. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcc.20495>. Acessado em: 18 jul. 2024.

GRIMME, Stefan; ANTONY, Jens; EHRLICH, Stephan; KRIEG, Helge. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, vol. 132, n° 15, 21 abr. 2010a. DOI 10.1063/1.3382344/926936. Disponível em: [/aip/jcp/article/132/15/154104/926936/A-consistent-and-accurate-ab-initio](http://aip/jcp/article/132/15/154104/926936/A-consistent-and-accurate-ab-initio). Acessado em: 18 jul. 2024.

GRIMME, Stefan; ANTONY, Jens; EHRLICH, Stephan; KRIEG, Helge. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, vol. 132, n° 15, 21 abr. 2010b. DOI 10.1063/1.3382344. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>. Acessado em: 18 jan. 2024.

HARVEY, Jeremy N. On the Accuracy of Density Functional Theory in Transition Metal Chemistry. **Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)**, vol. 102, p. 203–226, 6 jun. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B419105F>. Acessado em: 16 jan. 2024.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, K.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 56, n° 5, p. 2257–

2261, 1972. DOI 10.1063/1.1677527. Disponível em:
<https://doi.org/10.1063/1.1677527>. Acessado em: 18 jan. 2024.

HENDERSON, Thomas M.; FAGAS, Giorgos; HYDE, Eoin; GREER, James C. Determination of complex absorbing potentials from the electron self-energy. **Journal of Chemical Physics**, vol. 125, n° 24, 2006. DOI 10.1063/1.2406070. Disponível em:
<https://doi.org/10.1063/1.2406070>. Acessado em: 18 jan. 2024.

KLIMEŠ, Jiří; BOWLER, David R.; MICHAELIDES, Angelos. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 22, n° 2, p. 022201, 10 dez. 2009. DOI 10.1088/0953-8984/22/2/022201. Disponível em:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/2/022201>. Acessado em: 18 jul. 2024.

KRZESZEWSKI, Maciej; DOBRZYCKI, Łukasz; SOBOLEWSKI, Andrzej L.; CYRAŃSKI, Michał K.; GRYKO, Daniel T. Saddle-shaped aza-nanographene with multiple odd-membered rings. **Chemical Science**, vol. 14, n° 9, p. 2353–2360, 3 jan. 2023. DOI 10.1039/d2sc05858h. Disponível em: doi.org/10.1039/D2SC05858H. Acessado em: 18 dez. 2023.

KUMAR, Rakesh; KUMAR, Mohit; LUTHRA, Gaurav. Fundamental approaches and applications of nanotechnology: A mini review. **Materials Today: Proceedings**, 2023. DOI 10.1016/j.matpr.2022.12.172. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.172>. Acessado em: 25 dez. 2023.

LEE, Chengteh; YANG, eitao; PARR, Robert G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, vol. 37, n° 2, p. 785–789, 15 jan. 1988. Disponível em:
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>. Acessado em: 19 jan. 2024.

MANGWEJANE, Samuel S.; MKHONTO, Peace P.; NGOEPE, Phuti E. Comparison of adsorption capacity of water and hydroxide with collector reagents on geversite (PtSb₂) mineral surface: A DFT-D insights. **Computational Materials Science**, vol. 224, p. 112174, 1 maio 2023. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2023.112174>. Acessado em: 18 jul. 2024.

MANYAMA, Thato S.; MKHONTO, Peace P.; ZHANG, Xingrong; ZHU, Yangge; NGOEPE, Phuti E. A DFT-D+U study on comparative adsorption of s-triazine with xanthate and dithiocarbamate collectors on dry and hydrated cooperite (1 0 1) surface. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 391, p. 123282, 1 dez. 2023. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.123282>. Acessado em: 18 jul. 2024.

METZGER, Robert M; CHEN, Bo; HO, Ulf; LAKSHMIKANTHAM, M V; VUILLAUME, Dominique; KAWAI, Tsuyoshi; WU, Xiangli; TACHIBANA, Hiroaki; HUGHES, Terry V; SAKURAI, Hiromi; BALDWIN, Jeffrey W; HOSCH, Christina; CAVA, Michael P; BREHMER, Ludwig; ASHWELL, Geoffrey J. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 119, n° 43, p. 10455–10466, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja971811e>. Acessado em: 19 jan. 2024.

MOREIRA, A. C.L.; DE MELO, C. P.; CABRERA-TINOCO, H. Transport through a biphenyl system as a function of torsion angle: An effective coupling model approach. **Computational and Theoretical Chemistry**, vol. 1214, 1 ago. 2022. DOI 10.1016/j.comptc.2022.113756. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113756>. Acessado em: 18 jan. 2024.

MOREIRA, Augusto C.L.; DA SILVA, Júlio C.S.; DIAS, Roberta P. Impurity absorption sites and parity effects: A deviation from Simmons's model in methylene bridges with an even number of carbons and its consequences in the conductance. **Computational and Theoretical Chemistry**, vol. 1221, 1 mar. 2023. DOI 10.1016/j.comptc.2023.114033. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114033>. Acessado em: 18 dez. 2023.

NAHER, Masnun; MILAN, David C.; AL-OWAEDI, Oday A.; PLANJE, Inco J.; BOCK, Sören; HURTADO-GALLEGO, Juan; BASTANTE, Pablo; ABD DAWOOD, Zahra Murtada; RINCÓN-GARCÍA, Laura; RUBIO-BOLLINGER, Gabino; HIGGINS, Simon J.; AGRAÏT, Nicolás; LAMBERT, Colin J.; NICHOLS, Richard J.; LOW, Paul J. Molecular Structure-(Thermo)electric Property Relationships in Single-Molecule Junctions and Comparisons with Single- And Multiple-Parameter Models. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 143, n° 10, p. 3817–3829, 17 mar. 2021. DOI 10.1021/JACS.0C11605/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA0C11605_0009.GIF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.0c11605>. Acessado em: 18 jul. 2024.

NGATA, Mbega Ramadhani; YANG, Baolin; AMINU, Mohammed Dahiru; IDDPHONCE, Raphael; OMARI, Athumani; SHAAME, Mbarouk; NYAKILLA, Edwin E.; MWAKATEBA, Imani Asukile; MWAKIPUNDA, Grant Charles; YANYI-AKOFUR, David. Review of Developments in Nanotechnology Application for Formation Damage Control. **Energy and Fuels**, vol. 36, n° 1, p. 80–97, 6 jan. 2022. DOI 10.1021/acs.energyfuels.1c03223. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03223>. Acessado em: 25 dez. 2023.

PERDEW, John P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, vol. 33, n° 12, p. 8822–8824, 15 jun. 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>. Acessado em: 20 jan. 2024.

PERDEW, John P; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, vol. 77, n° 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Acessado em: 20 jan. 2024.

PERDEW, John P; WANG, Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, vol. 45, n° 23, p. 244–249, 15 jun. 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>. Acessado em: 20 jan. 2024.

POKRAJAC, Lisa; ABBAS, Ali; CHRZANOWSKI, Wojciech; DIAS, Goretty M.; EGGLETON, Benjamin J.; MAGUIRE, Steven; MAINE, Elicia; MALLOY, Timothy; NATHWANI, Jatin; NAZAR, Linda; SIPS, Adrienne; SONE, Jun'ichi; VAN DEN BERG, Albert; WEISS, Paul S.; MITRA, Sushanta. Nanotechnology for a Sustainable Future: Addressing Global Challenges with the International Network4Sustainable Nanotechnology. **ACS Nano**, vol. 15, n° 12, p. 18608–18623, 28 dez. 2021. DOI 10.1021/acsnano.1c10919. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c10919>. Acessado em: 25 dez. 2023.

SANTRA, Golokesh; MARTIN, Jan M.L. What Types of Chemical Problems Benefit from Density-Corrected DFT? A Probe Using an Extensive and Chemically Diverse Test Suite. **Journal of Chemical Theory and Computation**, vol. 17, n° 3, p. 1368–1379, 9 mar. 2021. DOI 10.1021/ACS.JCTC.0C01055/ASSET/IMAGES/LARGE/CT0C01055_0005.JPEG. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jctc.0c01055>. Acessado em: 18 jul. 2024.

SHARMA, Parshant Kumar; DORLIKAR, Shraddha; RAWAT, Pooja; MALIK, Vidhu; VATS, Nishant; SHARMA, Manu; RHYEE, Jong Soo; KAUSHIK, Ajeet Kumar. Nanotechnology and its application: a review. **Nanotechnology in Cancer Management: Precise Diagnostics toward Personalized Health Care**, , p. 1–33, 1 jan. 2021. DOI 10.1016/B978-0-12-818154-6.00010-X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818154-6.00010-X>. Acessado em: 17 jan. 2024.

TOMA, Henrique E. **Nanotecnologia molecular: materiais e dispositivos**. São Paulo: Blucher, 2016.

ULIAN, Gianfranco; MORO, Daniele; VALDRÈ, Giovanni. Benchmarking dispersion-corrected DFT methods for the evaluation of materials with anisotropic properties: structural, electronic, dielectric, optical and vibrational analysis of calcite (CaCO₃, space group R_c). **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 23, n° 34, p. 18899–18907, 1 set. 2021. DOI 10.1039/D1CP02673A. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/cp/d1cp02673a>. Acessado em: 18 jul. 2024.

WU, Ziping; WANG, Yonglong; LIU, Xianbin; LV, Chao; LI, Yesheng; WEI, Di; LIU, Zhongfan. Carbon-Nanomaterial-Based Flexible Batteries for Wearable Electronics. **Advanced Materials**, vol. 31, n° 9, 1 mar. 2019. DOI 10.1002/adma.201800716. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201800716>. Acessado em: 18 jan. 2024.

XIN, Na; GUAN, Jianxin; ZHOU, Chenguang; CHEN, Xinjian; GU, Chunhui; LI, Yu; RATNER, Mark A.; NITZAN, Abraham; STODDART, J. Fraser; GUO, Xuefeng. Concepts in the design and engineering of single-molecule electronic devices. **Nature Reviews Physics**, vol. 1, n° 3, p. 211–230, 1 mar. 2019. DOI 10.1038/s42254-019-0022-x. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0022-x>. Acessado em: 19 jan. 2024.

ZHANG, Gang; MUSGRAVE, Charles B. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 111, n° 8, p. 1554–1561, 1 mar. 2007. DOI 10.1021/jp061633o. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp061633o>. Acessado em: 18 jun. 2024.

ZHAO, Jun; QI, Zheng Hang; XU, Yong; DAI, Jun; ZENG, Xiao Cheng; GUO, Wanlin; MA, Jing. Theoretical studies on tunable electronic structures and potential applications of two-dimensional arsenene-based materials. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 9, n° 2, 1 mar. 2019. DOI 10.1002/wcms.1387. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wcms.1387>. Acessado em: 11 jan. 2024.

ZHOU, C.; DESHPANDE, M. R.; REED, M. A.; JONES, L.; TOUR, J. M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. **Applied Physics Letters**, vol. 71, n° 5, p. 611–613, 4 ago. 1997. DOI 10.1063/1.120195. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.120195>. Acessado em: 19 jan. 2024.