



## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO CRISTAL DE ELIPTICINA: UMA ABORDAGEM DFT PARA APLICAÇÕES EM ELETRÔNICA ORGÂNICA

SANTOS, Kaio Cesar Silva<sup>1</sup>; SOUSA, Regina Lelis de<sup>2</sup>

### RESUMO

A eletrônica orgânica representa um campo em rápida expansão tecnológica, com demanda crescente por materiais semicondutores com propriedades otimizadas. Este trabalho investigou as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de elipticina, um alcaloide anticâncer amplamente estudado, mas ainda inexplorado como semicondutor orgânico para dispositivos eletrônicos. Utilizaram-se cálculos de primeiros princípios baseados em Teoria do Funcional da Densidade (DFT) empregando três funcionais: LDA-PZ, GGA-PBE e GGA-PBE-vdW. As simulações compararam a molécula isolada com o empacotamento cristalino, enfatizando as interações intermoleculares. Os resultados revelaram que o funcional GGA-PBE-vdW reproduz mais precisamente as distâncias intermoleculares experimentais, favorecendo acoplamento eletrônico eficiente. Observou-se redução significativa do gap de energia no cristal em relação à molécula isolada. A análise da densidade de estados projetada indicou contribuição marcante dos átomos de nitrogênio e do grupo NH para o topo da banda de valência, característica distintiva em relação aos semicondutores orgânicos convencionais. Essa assinatura eletrônica sugere caminhos preferenciais para transporte de carga e pode explicar as elevadas mobilidades de portadores reportadas experimentalmente. Os resultados reforçam o potencial da elipticina como material funcional em dispositivos eletrônicos orgânicos de alto desempenho.

**Palavras-chave:** Elipticina; Semicondutores orgânicos; DFT; Propriedades eletrônicas; dispositivos eletrônicos orgânicos.

### I. INTRODUÇÃO/JUSTIFICATIVA

A busca por novos materiais que impulsionem a prosperidade e melhorem a qualidade de vida constitui foco essencial da ciência de materiais. Neste contexto, a eletrônica orgânica surge como campo promissor, apresentando possibilidades inovadoras em comparação aos semicondutores inorgânicos tradicionais. Os materiais orgânicos  $\pi$ -conjugados oferecem propriedades notáveis: capacidade de ajustar características eletrônicas e ópticas mediante modificações químicas, processabilidade em solução e elevada compatibilidade com sistemas biológicos.

---

<sup>1</sup> E-mail: kaiocesar20092001@gmail.com.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT), Centro de Ciências Integradas, Laboratório de Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos. Araguaína, TO. e-mail: regina.sousa@ufnt.edu.br



Além disso, apresentam maior abundância e menor toxicidade, contribuindo para sustentabilidade (SANTOS; LELIS-SOUSA, 2025).

A eletrônica orgânica possui potencial significativo para inovar em diversas aplicações, incluindo displays, células fotovoltaicas, biossensores e dispositivos portáteis, promovendo simultaneamente desenvolvimento sustentável e tecnologias médicas. Neste contexto, identificar materiais com propriedades optoeletrônicas refinadas mostra-se estratégico para desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

A elipticina, um alcaloide com fórmula molecular  $C_{17}H_{14}N_2$ , é amplamente estudada por suas atividades anticâncer. Extraída da planta *Aspidosperma vargasii*, nativa da região amazônica, caracteriza-se por mecanismo de ação baseado na inibição de topoisomerasas, enzimas responsáveis pelo superenrolamento do DNA. Quimicamente, apresenta estrutura aromática totalmente conjugada com configuração planar que maximiza delocalização eletrônica, constituindo um anel piridocarbazol originado pela fusão de um carbazol a um anel de piridina (SANTOS; LELIS-SOUSA, 2025).

Recentemente, Zhang et al. (2019) demonstraram abordagem inovadora utilizando elipticina como camada ativa em transistores de efeito de campo (OFET) e sensores químicos. Estudos experimentais com filmes e dispositivos contendo este material revelaram valores elevados de mobilidade eletrônica, comparáveis ao desempenho de semicondutores orgânicos tradicionais como P3HT. Este avanço sugere uso de semicondutor orgânico não convencional em aplicações de eletrônica orgânica, especialmente considerando o empilhamento  $\pi$  observado em sua cristalização.

A compreensão das propriedades desses materiais, fracamente ligados por forças de van der Waals, oferece oportunidades únicas para obtenção de materiais com mobilidades suficientes para construção de dispositivos eficientes. Propõe-se investigação teórica das propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de elipticina



para elucidar as razões que conduzem ao excelente desempenho deste semicondutor orgânico não tradicional em dispositivos eletrônicos.

## II. BASE TEÓRICA

A investigação de materiais semicondutores orgânicos baseia-se em estudos teóricos e experimentais consolidados. Segundo Zhang et al. (2019), a construção de dispositivos eletrônicos a partir de moléculas biológicas ou compostos derivados de substâncias biológicas ativas representa estratégia promissora, particularmente quando associada a elevadas mobilidades de portadores de carga.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) constitui metodologia robusta e amplamente utilizada para predição de propriedades estruturais e eletrônicas de semicondutores orgânicos similares à elipticina. Funcionais como LDA-PZ e GGA-PBE demonstraram sucesso comprovado em décadas de aplicações e benchmarks pela comunidade científica na descrição de sistemas conjugados e aromáticos (BARONE et al., 2009). No entanto, DFT padrão apresenta dificuldades conhecidas em descrever corretamente forças de van der Waals, especialmente relevantes em cristais moleculares com interações de longo alcance. Neste sentido, correções empíricas como GGA-PBE-vdW tornam-se fundamentais para acurada descrição de materiais onde essas interações desempenham papel crucial na organização estrutural (BARONE et al., 2009; BUSSI et al., 2002).

## III. OBJETIVOS

Propõe-se explorar mediante cálculos de primeiros princípios baseados em DFT as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de elipticina, elucidando seu potencial como semicondutor orgânico promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos de alto desempenho. Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- Modelar a estrutura molecular isolada de elipticina e seu empacotamento cristalino utilizando diferentes funcionais de troca e correlação, comparando resultados para validação metodológica.



- Determinar os parâmetros de rede do cristal e distâncias intermoleculares, avaliando a precisão de cada abordagem teórica em relação a dados experimentais.
- Calcular densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) para molécula isolada e cristal, identificando diferenças nas propriedades eletrônicas decorrentes do empacotamento cristalino.
- Analisar a estrutura de bandas de energia do cristal, identificando características de transporte eletrônico e distinguindo a elipticina de semicondutores orgânicos convencionais.
- Correlacionar propriedades eletrônicas calculadas com mobilidades de portadores experimentalmente reportadas, evidenciando o papel de interações intermoleculares no desempenho eletrônico.

#### **IV. METODOLOGIA**

Utilizou-se código computacional Quantum Espresso (PWSCF – Plane-Wave Self-Consistent Field) de domínio público para realização de todos os cálculos (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017). As simulações foram realizadas sob condições periódicas de contorno com funções de base tipo ondas planas. Empregaram-se pseudopotenciais ultrasuaves para modelar interações elétron-íon, dado o grande número de átomos na célula unitária do cristal de elipticina (230 átomos).

Testaram-se três funcionais de troca e correlação: LDA-PZ (Local Density Approximation parametrizado por Perdew-Zunger), GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof) e GGA-PBE-vdW (GGA-PBE com correções empíricas de Grimme para van der Waals). Testes rigorosos de convergência de base foram realizados utilizando molécula isolada em célula unitária ortorrômbica com separação entre imagens periódicas de aproximadamente 15 Å. Estabeleceu-se energia de corte de 40 Ry para ondas planas e 400 Ry para densidade



eletrônica. O critério de convergência para densidade eletrônica no procedimento SCF foi  $1 \times 10^{-8}$  Ry, enquanto para relaxação estrutural ajustou-se para  $1 \times 10^{-4}$  Ha/Bohr.

Para amostragem do espaço recíproco, utilizou-se malha de Monkhorst-Pack, testando configurações  $(1 \times 1 \times 1)$ ,  $(1 \times 2 \times 1)$ ,  $(2 \times 4 \times 2)$  e  $(4 \times 8 \times 4)$ . Testes de convergência evidenciaram suficiência de 2 pontos k irreduzíveis (grade  $1 \times 2 \times 1$ ) para propriedades estruturais e eletrônicas convergidas. Para cálculos de DOS e PDOS utilizou-se grade  $(2 \times 4 \times 2)$ .

## V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A comparação dos parâmetros de rede calculados pelos três funcionais com dados experimentais evidenciou que GGA-PBE apresenta menor erro relativo para parâmetro "a" (diferença de -0,1%), enquanto GGA-PBE-vdW e LDA-PZ apresentaram erros respectivamente de -1,8% e -2,7%. Para parâmetro "b", GGA-PBE exibiu melhor concordância (-2,6%), enquanto GGA-PBE-vdW e LDA-PZ resultaram em -4,6% e -4,5%. Os erros identificados para parâmetro "c" foram GGA-PBE (0,1%), GGA-PBE-vdW (-3,2%) e LDA-PZ (-3,6%) (SANTOS; LELIS-SOUSA, 2025).

Análise das distâncias intermoleculares revelou que GGA-PBE-vdW produziu consistentemente menores distâncias entre moléculas adjacentes ( $C \cdots C$ ,  $C \cdots H$ ,  $C \cdots N$ ,  $N \cdots H$ ), indicando condições mais favoráveis para acoplamento eletrônico. Embora parâmetros de rede do GGA-PBE apresentassem erros percentuais menores, essa abordagem não captou integralmente a organização estrutural do cristal, reforçando importância das correções de van der Waals na descrição de sistemas moleculares com interações de longo alcance.

Os cálculos de gap de energia para molécula isolada de elipticina produziram resultados similares nos três funcionais (aproximadamente 2,53 eV), com diferença relativa de apenas 0,41% entre LDA-PZ e demais abordagens. Comparado aos valores experimentais de 2,5 a 3,1 eV em solução e filmes finos, os resultados teóricos



mantêm concordância razoável considerando limitações inerentes aos funcionais DFT padrão (ZHANG et al., 2019).

No cristal, observou-se redução significativa do gap de energia. GGA-PBE-*vdW* apresentou valor de 1,894 eV, LDA-PZ de 1,830 eV e GGA-PBE de 2,059 eV, indicando que empacotamento cristalino reduz substancialmente o gap em relação à molécula isolada. Essa redução resulta do acoplamento eletrônico entre moléculas adjacentes e das interações intermoleculares, essenciais para condução eficiente em semicondutores (SANTOS; LELIS-SOUSA, 2025).

A análise de densidade de estados projetada (PDOS) revelou característica distintiva: significativa contribuição dos átomos de nitrogênio (N) e do grupo NH para os estados eletrônicos que compõem o topo da banda de valência. Esta assinatura eletrônica diferencia a elipticina de semicondutores orgânicos convencionais como politiofeno, sugerindo caminhos preferenciais específicos para transporte de carga. Os orbitais HOMO, HOMO-1 e LUMO, calculados para cristal no ponto  $\Gamma$ , exibiram pronunciada participação de átomos de nitrogênio nos estados ocupados.

A estrutura de bandas de energia, inédita na literatura para cristal de elipticina, demonstrou gap direto no ponto  $\Gamma$  com dispersões da banda de valência alcançando até 0,5 eV nas proximidades do gap. A organização de oito moléculas por célula unitária resultou em duplicação das bandas de valência e de condução. O empilhamento  $\pi$  somado às interações de longo alcance entre moléculas adjacentes, mediadas por ligações  $\text{NH}\cdots\text{H}$ , gerou arranjo geométrico que otimiza interação intermolecular e favorece transporte eletrônico eficiente.

## **VI. CONCLUSÃO/CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Este trabalho buscou evidenciar, mediante cálculos teóricos as interessantes propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de elipticina, que o torna um candidato a camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos de alto desempenho.

A redução significativa do gap de energia decorrente do empacotamento cristalino, combinada com a assinatura eletrônica única caracterizada pela contribuição de



átomos de nitrogênio e grupo NH à banda de valência, fornece explicação teórica para as mobilidades de portadores elevadas experimentalmente observadas. Esta característica distingue fundamentalmente a elíptica de semicondutores orgânicos convencionais, evidenciando seu potencial como material funcional inovador.

Os resultados apresentados estabelecem a elíptica como material promissor para futuras aplicações em eletrônica orgânica, especialmente em transistores de efeito de campo e sensores químicos. Ressalta-se a necessidade de continuação de estudos experimentais e teóricos para otimizar dispositivos baseados neste material, bem como investigação de derivados da elíptica visando aprimoramentos adicionais de desempenho.

## VII. REFERÊNCIAS

BAUER, S., BENNER, P., BERAU, T., et al., Modelling and simulation of materials science and engineering, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 32, n. 6, pp. 063301, 2024. doi: <http://doi.org/10.1088/1361-651X/ad4d0d>.

DANTAS, S.O., LAVARDA, F.C., GALVÃO, D.S., et al., An investigation of the electronic structure of the antitumor drug ellipticine and its derivatives: part I. Geometrical AM1 study, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, v. 253, pp. 319–332, Jan. 1992. doi: [http://doi.org/10.1016/0166-1280\(92\)87117-1](http://doi.org/10.1016/0166-1280(92)87117-1).

GIANNOZZI, P., BARONI, S., BONINI, N., et al., Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 21, n. 39, pp. 395502, 2009. doi: <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>. PubMed PMID: 21832390.

GIANNOZZI, P., ANDREUSSI, O., BRUMME, T., et al., Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO, *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 29, n. 46, pp. 465901, 2017. doi: <http://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>. PubMed PMID: 29064822

SANTOS, K.C., LELIS-SOUSA, R. Explorando propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de elíptica: uma abordagem baseada em DFT. *revista Matéria*, v.30, 2025, <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2025-0335>.

PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, pp. 3865–3868, 1996. doi: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. PubMed PMID: 10062328.

ZHANG, F., LEMAU, V., CHOI, W., et al., Repurposing DNA-binding agents as h-bonded organic semiconductors”, *Nature Communications*, *Nature Communications*, v. 10, pp. 4217–1–4217-11, 2019.



#### VIII. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais, ao INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) pelo suporte financeiro por meio de recursos provenientes do CNPq, e ao LABMADE-UFNT (Laboratório de Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos), laboratório de pesquisa no qual este trabalho foi desenvolvido.