UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALEXANDRE DE SOUZA OLIVEIRA

EFEITO DE INTERFERÊNCIA QUÂNTICA NO TRANSPORTE ELETRÔNICO DE DISPOSITIVOS "QUASI"-UNIDIMENSIONAIS

TD: 07/2018

UFPA/ITEC/PPGEE Campus Universitário do Guamá Belém – Pará – Brasil 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALEXANDRE DE SOUZA OLIVEIRA

EFEITO DE INTERFERÊNCIA QUÂNTICA NO TRANSPORTE ELETRÔNICO DE DISPOSITIVOS "QUASI"-UNIDIMENSIONAIS

TD: 07/2018

Tese de doutorado submetida à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da UFPA na área de Telecomunicações.

UFPA/ITEC/PPGEE Campus Universitário do Guamá Belém – Pará – Brasil 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Sistemas de Biblioteca da UFPA

Oliveira, Alexandre de Souza, 1982-Efeito de interferência quântica no transporte eletrônico de dispositivos "Quase-Unidimensionais"/ Alexandre de Souza Oliveira.- 2018.

Orientador: Jordan Del Nero; Coorientador: Shirsley Joany dos Santos da Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém,2018.

1.Nanotecnologia - Materiais 2. Materiais nanoestruturados 3. Eletrônica quântica 4. Polímeros I. Título

CDD 22.ed. 620.5

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

EFEITO DE INTERFERÊNCIA QUÂNTICA NO TRANSPORTE ELETRÔNICO DE DISPOSITIVOS "QUASI"-UNIDIMENSIONAIS

AUTOR: ALEXANDRE DE SOUZA OLIVEIRA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ E JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÔES.

APROVADA EM: 03/05/2018

BANCA EXAMINADORA: Prof. Dr. Jordan Del Nero **ORIENTADOR – UFPA/PPGEE)** Profa. Dra. Shirsley J. S. Da Silva (COORIENTADORA – UFPA/ANANINDEUA) Profa. Dra. Denille Brito de Lima (MEMBRO – EXTERNO/UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES/SP) Prof. Dr. Gervásio P. S. Cavalcante (MEMBRO - INTERNO/UFPA/ PPGEE) Prof. Dr. Heliton Ribeiro Tavares (MEMBRO – EXTERNO/UFPA/PPGME) Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior (MEMBRO – EXTERNO/ UFPA/ANANINDEUA) VISTO: Profa. Dra. Maria Emília de Lima Tostes (COORDENADOR(A) DO PPGEE/ITEC/UFPA)

Agradecimentos

Neste momento tão importante agradeço a Deus por está concluindo esta capacitação, nível Doutorado, mediante a tantas dificuldades externas ao conhecimento científico em si. Registro e reitero o agradecimento pela oportunidade de trabalho que me foi concedida pelo Prof. Dr. Jordan Del Nero, hoje um grande amigo que me proporcionou contribuições incomensuráveis como pesquisador, ensinando inclusive a como ser um pesquisador, além de sempre responder e atender as minhas solicitações e, principalmente pelo apoio em tantos momentos difíceis externos ao Doutorado até mesmo em forma de brincadeiras, já que em muitos momentos reduziram o peso e a preocupação vivenciadas em momentos de dificuldade. Não tão diferente, agradeço a minha Co-orientadora e amiga Profa. Dra. Shirsley, por tantas colaborações, ensinamentos e principalmente por sua amizade.

Não menos importante registro os meus agradecimentos aos Professores que fizeram parte da minha formação em especial ao Professor Dr. Licurgo Peixoto Brito que foi o maior incentivador durante as disciplinas de Física Básica e ao longo do tempo se tornou um grande amigo e que sempre me forneceu oportunidades de trabalho, além de grandes conselhos de vida. Ao Professor Dr. Marcelo Costa de Lima por ter sido meu orientador na graduação e sempre ser atencioso quando nos encontramos e principalmente por sua amizade, aos Professores Dr. Sérgio Vizeu, Dra. Silvana Perez e Dr. Danilo Teixeira Alves por suas contribuições e amizades e por último ao Prof. Dr. José Fernando Leal por suas contribuições nesse trabalho advindas de sua participação na banca do exame de qualificação em 17 de fevereiro de 2016. Registro o meu agradecimento a secretária do PPGEE, Sra. Socorro ao excoordenador do PPGEE Prof. Dr. Evaldo Pelaes por sempre se mostrarem solícitos e atenciosos nos momentos em que precisei de auxílio e a Profa. Dra. Maria Iracilda da Cunha Sampaio por seu apoio na concessão do meu afastamento.

Agradeço a Propesp/UFPA pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa via Edital 013/2014 do Programa de bolsas PRODOUTORAL/CAPES/UFPA, no qual fui contemplado.

Agradeço a minha família por todo apoio ao longo desses anos, agradeço especialmente a todas as minhas mães: Ivanilde, a mãe dois Benildes e a mãezinha que fisicamente está a mais de 3.000 km de distância, entretanto eu a sinto sempre ao meu lado através de suas orações e desejos de felicidades, Tia Maria Leonor e não menos importante agradeço o tio José Rubens Lobo, seu esposo, por todo carinho e apoio ao longo desses anos. Registro o meu agradecimento a meu pai, Francisco Menezes de Oliveira, meu irmão

Francisco de Souza Oliveira, a Larissa Vasconcelos que tem me apoiado incondicionalmente nessa reta final do doutorado, ao grande Wilsão por suas palavras de incentivo e apoio em diversos momentos de minha vida e aos irmãos de coração Rairys Herrera, José Herrera em especial por todo apoio ao longo desses anos com diversos ensinamentos e sugestões que contribuíram significativamente para que eu pudesse melhorar e ter qualidade de vida, Wilson Júnior, Thuizy, Jhonata, Gigi, Sergei em especial por ter ajudado inclusive com correções no paper, além de ter me apoiado em tantos momentos difíceis de minha vida pessoal, Igor Valentin, Brenda Diniz, Rodrigo Calazans, primo Rubinho lobo, prima Jéssica Maia hoje sempre presente com seu carinho e cuidados, Leila Costa, Weliton e Luciano. Agradeço imensamente ao meu irmão de coração Antônio Thiago Madeira Beirão por todo apoio e principalmente por ter caminhado junto comigo nesses últimos anos, por ter feito a indicação do PPGEE para realização do doutorado e sugerir o Professor Dr. Jordan para orientação. Por último, agradeço especialmente a prima e irmã Yalê Lobo, por tantos momentos maravilhosos, desde quando passamos a fazer parte da vida um do outro, em especial, ao ano de 2017 por tantos momentos de alegria e tristezas também, assim como de momentos calmos e outros conturbados, mas que independentemente das situações nos apoiamos de forma mútua. Agradeço aos meus tios e tias tanto por parte da família materna quanto da paterna, especialmente a tia Sandra por todo o apoio ao longo desses anos, aos meus primos Sérgio, Kátia, Keila, Fábio, Geraldo, Jane, Karla e Larissa por todo o apoio ao longo desses anos.

Por último, agradeço aos amigos Carolina, Daniel, Josué Berlesi, Rubenvaldo Pereira, Charles Rocha, Carlos Eduardo, Nilzilene, Jorge Edson, Israel, Antônio Ricardo, Joatã, Heraldo, Mayra, Denner, Julianne Maia, Janine, Elizia Helena, Julianne Paiva, Daniel Lamela, Mestre Fábio, Alex Alves, Bruno Juarez, Eduardo e Ronnys.

Agradecimentos	V
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1- CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO: NANO MATERIAIS, POLÍMEROS CONJUGADOS, ESTRUTURAS INVESTIGADAS E OBJETIVOS:	\$ 4
1.1- Nano Materiais:	4
1.2- Polímeros Conjugados:	7
1.3- Estruturas Investigadas:	11
1.4- Objetivos:	14
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS:	15
2.1- Mecânica Quântica para Muitos Corpos:	15
2.2- Aproximação de Born-Oppenheimer:	17
2.3- Método de Hückel Estendido:	18
2.4- Função de Green de Não-Equilíbrio (FGNE):	20
2.5- Procedimentos:	30
CAPÍTULO 3 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS:	32
3.1- Densidade de Estados D(E) e Espectro de Transmissão T(E) sob Tensão Nula ou Campo	Zero: 42
3.2- Espectro de Transmissão T(E) sob Tensão Nula ou Campo Zero, Baixas e Altas tensão:	46
3.2.1- Resultados para o Subgrupo - 1.1:	46
3.2.2- Resultados para o Subgrupo - 1.2:	53
3.2.3- Resultados para o Subgrupo - 2.1:	60
3.2.4- Resultados para o Subgrupo - 2.2:	67
3.3- Corrente I(V) e Condutância Diferencial G(V):	75
3.3.1- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 1.1:	75
3.3.2- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 1.2:	79
3.3.3- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 2.1:	82
3.3.4- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 2.2:	86
CONCLUSÃO	91
REFERÊNCIAS	93

Sumário

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução dos computadores como dispositivos de armazenagem e processamento de
informações5
Figura 2: Carbonos e seus alótropos - (a) Grafite, (b) Fulereno, (c) Nanotubo e (d) Grafeno6
Figura 3: Filmes biodegradáveis à base de frutas de goiaba e mamão7
Figura 4: Representações dos orbitais híbridos sp e 2pz para o átomo de carbono9
Figura 5: Representações dos orbitais com ligações químicas do tipo σ (a) e π (b) em
moléculas de Eteno9
Figura 6: Representações esquemáticas dos gaps de energia de um condutor (a), semicondutor
(b) e isolante (c)10
Figura 7: Molécula com 5 átomos de carbonos do grupo de Trans-Poliacetilenos11
Figura 8: Eletrodos de (Au) com geometria em forma de Pirâmide (a) e Plano Central (b)13
Figura 9: Dispositivo constituído por uma molécula com 5 átomos de carbonos conectada a
eletrodos de (Au) através de átomos ligantes (S) com geometria em forma de pirâmide (a) e
com geometria plana (b)
Figura 10: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com
eletrodos de geometria em forma de pirâmide: (A) a primeira zona - contendo 5 átomos de
(C). (B) a segunda zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 9 átomos de
(C) e em (C) a terceira zona - apresentando 19 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que
em (D), (E) e (F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão
nula
Figura 11: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com
eletrodos de geometria em forma de pirâmide: (A) a primeira zona - contendo 6 átomos de
(C). (B) a segunda zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 10 átomos
de (C) e em (C) a terceira zona - apresentando 20 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto
que em (D), (E) e (F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão
nula
Figura 12: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com
eletrodos de geometria plana: (A) a primeira zona - contendo 5 átomos de (C). (B) a segunda
zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 9 átomos de (C) e em (C) a
terceira zona - apresentando 19 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que em (D), (E) e
(F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão nula39

Figura 13: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com
eletrodos de geometria plana: (A) a primeira zona - contendo 5 átomos de (C). (B) a segunda
zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 9 átomos de (C) e em (C) a
terceira zona - apresentando 19 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que em (D), (E) e
(F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão nula40
Figura 14: Na Figura 14(a) a curva sob alta tensão (0 a 1,0) para a cadeia de átomos de (C)
mostrada em linha tracejada na cor vermelho com uma inserção de curva de alta tensão dentro
do intervalo linear (0 < V < 0,1 Volt). Na Figura 14(b), cálculo da I-V na faixa linear (0 < V <
0,1 Volt) para baixa tensão (linha tracejada em preto). Na Figura 14(c) a indicação de IQ na
curva I-V sob alta e baixa tensão, ilustrada por uma elipse tracejada em preto, com um "Inset"
exibindo o intervalo específico de ocorrência do fenômeno de IQ41
Figura 16: Representação das curvas de Densidade de Estados D(E) (a) e do Espectro de
Transmissão T(E) (b) sob campo zero ou tensão nula do Subgrupo 1.2
Figura 18: Representação das curvas de Densidade de Estados D(E) (a) e do Espectro de
Transmissão T(E) (b) sob campo zero ou tensão nula do Subgrupo 2.245
Figura 17: (a) dispositivo com 5 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância
do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetido a baixa tensão e (d) sob alta tensão com
a indicação do fenômeno de IQ47
Figura 18: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 19: (a) dispositivo com 9 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância
do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetido a baixas tensão e (d) sob alta tensão
com a indicação do fenômeno de IQ
Figura 20: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 21: (a) dispositivo com 19 átomos de (C); (b) representação das curvas de
transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob
alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ51
Figura 22: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão

Figura 23: (a) dispositivo com 6 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância
do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão
com a indicação do fenômeno de IQ54
Figura 24: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 25: (a) dispositivo com 10 átomos de (C); (b) representação das curvas de
transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob
alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ56
Figura 26: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 27: (a) dispositivo com 20 átomos de (C); (b) representação das curvas de
transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob
alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ
Figura 28: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 29: (a) dispositivo com 5 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância
do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão
com a indicação do fenômeno de IQ61
Figura 30: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 31: (a) dispositivo com 9 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância
do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão
com a indicação do fenômeno de IQ63
Figura 32: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão64
Figura 33: (a) dispositivo com 19 (C); (b) representação das curvas de transmitância do
dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a
indicação do fenômeno de IQ65

Figura 34: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 35: (a) dispositivo com 6 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância
do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão
com a indicação do fenômeno de IQ68
Figura 36: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão
Figura 37: (a) dispositivo com 10 átomos de (C); (b) representação das curvas de
transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob
alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ70
Figura 38: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão71
Figura 39: (a) dispositivo com 20 átomos de (C); (b) representação das curvas de
transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob
alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ
Figura 40: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b)
espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão
em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão74
Figura 41: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo
contendo 5 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta
tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a
IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada
em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho)
Figura 42: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo
contendo 9 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta
tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a
IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada
em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho)
Figura 43: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo
contendo 19 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta
tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a

IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 44: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 6 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 45: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 10 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 46: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 20 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 47: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 5 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 48: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 9 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 49: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 19 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada Figura 50: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 6 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupo de Polímeros Conjugados Insaturados - PCI (Trans-Poliacetilenos)
apresentando quantidades ímpares de átomos de carbono com estrutura nuclear relaxada e
conectada ao átomo de enxofre (S)12
Tabela 2: Grupo de Polímeros Conjugados Saturados - PCS (Trans-Poliacetilenos)
apresentando quantidades pares de átomos de carbono com estrutura nuclear relaxada e
conectada ao átomo de enxofre (S)12
Tabela 3: Dispositivos com Polímeros Conjugados Insaturados - PCI acoplados a eletrodos de
(Au) com geometria em forma de pirâmide
Tabela 4: Dispositivos com Polímeros Conjugados Saturados - PCS conectados a eletrodos de
(Au) com geometria em forma de pirâmide
Tabela 5: Dispositivos com Polímeros Conjugados Insaturados - PCI conectados a eletrodos
de (Au) com geometria plana
Tabela 6: Dispositivos com Polímeros Conjugados Saturados - PCS conectados a eletrodos de
(Au) com geometria plana

LISTA DE SIGLAS

- THE Teoria de Hückel Estendido
- FGNE Função de Green de Não Equilíbrio
- IQ Interferência Quântica
- IQD Interferência Quântica Destrutiva
- IQC Interferência Quântica Construtiva
- EHT Extended Hückel Theory
- NEGF Non-Equilibrium Green Function
- DQI Destructive Quantum Interference
- DQC Constructive Quantum Interference
- MWNTs Multi-Wall Carbon Nanotubes
- SWNTs Single-Wall Carbon Nanotubes
- DWNTs Double-Wall Carbon Nanotubes
- PCI Polímeros Condutores Intrínsecos
- PCE Polímeros Condutores Extrínsecos
- ONW Organic Nanowire
- HOMO Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- PCS Polímeros Conjugados Saturados
- PCI Polímeros Conjugados Insaturados
- FET Field Effect Transistor
- NDR Negative Differential Resistance
- STM Scanning Tunnelling Microscope
- DTR Diodo de Tunelamento Ressonante

RESUMO

O estudo de transporte eletrônico em nano dispositivos tem se mostrado de grande relevância nos últimos anos, desde o trabalho de Aviran e Ratner, baseado nas propriedades de condutividade elétrica em moléculas individuais retificadoras sob ação de um campo elétrico externo. Os polímeros orgânicos conjugados no estado puro apresentam baixa condutividade, mas quando dopados, tratados com agentes oxidantes redutores ou conectados a eletrodos de ouro (Au) e submetidos a um campo elétrico externo, passam a ter um comportamento do tipo metálico, isto é, com alta condutividade em consonância com trabalhos experimentais. Nesta pesquisa foram utilizados dispositivos constituídos de polímeros orgânicos conjugados no estado puro e também dopados com cadeias contendo ligações do tipo simples (σ) e duplas ($\sigma - \pi$), alternadas entre os carbonos e estes ligados somente a átomos de hidrogênio com eletrodos de ouro (Au) conectados nas extremidades das moléculas individuais. Este estudo foi proposto para dois tipos de eletrodos: em forma de pirâmide e plano. Os dispositivos modelos foram otimizados através da Teoria de Hückel Estendido (THE) e o cálculo do transporte eletrônico foi realizado usando THE combinada com a Função de Green de Não-Equilíbrio (FGNE). Estes dispositivos são estruturas "quasi-1D" ou aproximadamente lineares e foram divididos em dois grupos: o primeiro, com quantidades ímpares de átomos de carbonos a partir de cinco (5) até dezenove (19) átomos de carbono em sua molécula individual (Grupo 1) e o segundo, com quantidades pares iniciando em seis (6) indo até vinte (20) átomos de carbono em sua molécula individual (Grupo 2). Os dispositivos foram submetidos a duas condições: em baixa tensão, variando de 0 até 0,1 Volt e em seguida a alta tensão, de 0 a 1,0 Volt. Para efeito de comparação das curvas de corrente tensão (I-V) e condutância diferencial - tensão (G-V) entre os resultados de baixa e alta tensão, foram utilizados o mesmo intervalo de tensão, ou seja, de 0 até 0,1 Volt. Para este trabalho, foram analisados os efeitos de interferência quântica destrutiva (IQD), assim como de interferência quântica construtiva (IQC). Os efeitos de IQD são produzidos devido a antiressonância na transmitância evidenciadas por estados não acessados observados nos picos de transmissão não permitindo que o transporte ocorra sem apresentar oscilações na curva de condutividade.

PALAVRAS CHAVES: Nanofios Orgânicos, Baixa e Alta Tensão, Transporte Eletrônico, Anti-Ressonância, Transmitância, Interferência Quântica Destrutiva (IQD).

ABSTRACT

The study of electronic transport in nano devices has been of great relevance in the last years, since the work of Aviran and Ratner, based on the properties of electrical conductivity in individual rectifying molecules under the action of an external electric field. The organic conjugated polymers in the pure state have low conductivity, but when doped, treated with reducing agents or connected to gold electrodes (Au) and subjected to an external electric field, they have a metallic behavior, that is, with high conductivity in line with experimental work. In this research we used devices composed of organic polymers conjugated in the pure state and also doped with chains containing simple (σ) and double (σ - π) type bonds, alternating between the carbons and these bound only to hydrogen atoms with gold electrodes (Au) connected at the ends of the individual molecules. This study was proposed for two types of electrodes: pyramid and plane. The model devices were optimized through the Extended Hückel Theory (EHT) and the computation of the electronic transport was performed using EHT combined with the Non-Equilibrium Green Function (NEGF). These devices are either quasi-1D or approximately linear structures and have been divided into two groups: the first, with odd numbers of carbon atoms from five (5) to nineteen (19) carbon atoms in their individual molecule (Group 1) and the second, with even numbers starting at six (6) going up to twenty (20) carbon atoms in its individual molecule (Group 2). The devices were subjected to two conditions: at low voltage, ranging from 0 to 0.1 Volt and then to high voltage, from 0 to 1.0 Volt. In order to compare the current and voltage (I - V) curves and the differential - voltage conductance (G - V) between low and high voltage results, the same voltage range was used, that is, from 0 to 0.1 Volt. For this work, the effects of destructive quantum interference (DQI) as well as constructive quantum interference (CQI) were analyzed. The effects of DOI are produced due to anti-resonance in the transmittance evidenced by unaccessed states observed in the transmission peaks, not allowing the transport to occur without presenting oscillations in the conductivity curve.

KEYWORDS: Organics Nanowire, Low and Higher Voltages, Electronic Transport, Anti-Resonance, Transmittance, Destructive Quantum Interference (DQI).

INTRODUÇÃO

O estudo do transporte eletrônico em nano dispositivos tem se mostrado de grande relevância nos últimos anos, devido as suas inúmeras aplicações tecnológicas com baixo custo, alta performance e além disso, em virtude de possibilitar um melhor entendimento a respeito das propriedades de condutividade elétrica em moléculas individuais retificadoras sob ação de um campo elétrico externo [1]. Comumente são utilizados dispositivos com propriedades mecânicas de grande interesse como, por exemplo: a flexibilidade e elasticidade. Além disso, busca-se dispositivos que podem ser produzidos com maior facilidade e associados a características de condutores elétricos, semelhante ao caso de polímeros conjugados: puros também ditos saturado ou dopados que são conhecidos como insaturado, além de também constituírem componentes eletrônicos importantes, tais como: LED [2], transístores [3], fotodiodos [4], reguladores de tensão [5] e até mesmo lasers [6].

Sabe-se que moléculas, como os polímeros conjugados, podem ser semicondutores ou condutores quando dopados [7,8]. Polímeros isoeletrônicos como polietileno, poliaminas e poliazometina investigados teoricamente em seus estados neutro e bipolaron no estado fundamental e excitado apresentam alta condutividade em dispositivos unidimensionais não convencionais [9] ou no caso em que a molécula está conectada a eletrodos e submetida a um campo elétrico externo [10].

Modelos teóricos consistentes que exploram as características de transporte em dispositivos do tipo metal-molécula-metal são amplamente usados [11]. Em um dispositivo formado por trans-poliacetilenos acoplados a dois eletrodos de alumínio foi possível capturar todas as características físicas que aparecem nas curvas de transmitância [12].

Por outro lado, estudos anteriores sobre tunelamento em transportes eletrônicos e efeitos de interferência de quântica (IQ), no caso de se ter interferência quântica destrutiva (IQD) as curvas I-V e G-V apresentam oscilações, enquanto que no caso de interferência quântica construtiva as curvas I-V e G-V não apresentam oscilações. Estes estudos mostraram que se deve levar em consideração efeitos quânticos decorrentes de diferentes direções de excitação ao longo da molécula individual [13].

Em seus estudos foi considerado um modelo de fio molecular longo, do tipo alcano e dois pontos do fio dos quais são reticulados por um fio mais curto do tipo alceno. De maneira semelhante, no caso de fios moleculares acoplados a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos simples foi observado que moléculas ressonadoras consistindo de um único ou de múltiplos anéis de benzeno acopladas a cadeias de poliacetilenos com duas possíveis configurações "*cis*", tendo as cadeias de poliacetilenos conectadas no mesmo lado do ressonador e "*trans*" em que as cadeias são conectadas em lados opostos do ressonador, mostraram uma variação na condutância dependente do ponto de contato no "loop" da estrutura e que a configuração "*cis*" apresentou IQD, enquanto que para configuração "*trans*" esperava-se IQC [14].

Qualitativamente moléculas em forma de "T-shaped" e cíclicas apresentam efeitos de interferência quântica mais evidentes em seus espectros de transmissão. Assim como a influência do efeitos Kondo, bloqueio de Coulomb nas junções moleculares [15] e por último, a influência devido a geometria dos eletrodos [16]. Recentemente, a IQ de elétrons, seja construtiva ou destrutiva foi utilizada para interpretar o comportamento de transporte de elétrons em moléculas conjugadas específicas [17-19] e até mesmo o aparecimento de IQ em sistemas lineares (1-D) [20-22].

Em trabalhos anteriores foram apontadas várias sugestões especificas para explicar os fenômenos de IQD para o caso dos dispositivos submetidos à baixa tensão, em geral, estão diretamente relacionados a vários parâmetros mencionados anteriormente que contribuem para esse efeito.

De maneira semelhante, para o caso de alta tensão foi possível notar que em geral se apresentava apenas um viés ou suposições de que esses efeitos são suprimidos sob tal condição, enquanto que alguns trabalhos apresentaram resultados evidenciando a ausência de oscilação nas curvas I-V e G-V, portanto não havendo IQD.

No presente trabalho identificou-se, para o caso em que os dispositivos são submetidos à baixa tensão, não será possível acessar alguns estados ou que não há energia suficiente para que os estados sejam acessados, de tal maneira, a contribuir para o regime do transporte eletrônico e como consequência as curvas I-V e G-V apresentaram oscilações, ou seja, especificamente haverá IQD, em virtude de efeitos anti-ressonantes na transmitância, além disso será evidenciado que no caso de alta tensão, de fato, não há fenômenos de IQD entretanto, a partir de aproximadamente 0,145 Volt.

O comportamento da I-V, bem como da G-V se alteram drasticamente. Dessa maneira, o objetivo do trabalho é apresentar uma explicação para os efeitos de IQD e IQC baseada nos resultados obtidos a partir das análises das curvas de densidade de estados D(E), transmitância T(E), corrente I-V e condutância G-V dos polímeros conjugados em seus estados puros (saturados) e dopados (insaturados) submetidos à baixa e alta tensão.

As propriedades de transporte eletrônico foram investigadas por meio de cálculos baseados no método da Função de Green de Não-Equilíbrio (FGNE) combinado com a Teoria de Hückel Estendido (THE). A modelagem da estrutura eletrônica em condições de não

equilíbrio e as características de I-V e a G-V do sistema serão obtidas através da fórmula de Landauer-Buttiker [23,24].

Por último, deseja-se entender os fenômenos de IQ observados nas curvas de transmitância para o caso em que os dispositivos são submetidos à baixa e alta tensão. Para isso, foram utilizadas cadeias de polímeros orgânicos separadas em dois grupos, o primeiro com quantidades ímpares e o segundo com quantidades pares de átomos de carbono iniciando em 5 indo até 20, conectados em suas extremidades a eletrodos de ouro (Au) com duas possíveis configurações:

- (i) Geometria em forma de pirâmide;
- (ii) Geometria plana simulando uma topografia regular.

Neste trabalho os dispositivos foram organizados em quatro Subgrupos: o Subgrupo 1.1 contendo cadeias com quantidades ímpares e o Subgrupo 1.2 constituído por quantidades pares de átomos de carbono em ambos os casos conectados a eletrodos com geometria em forma de pirâmide. Já o Subgrupo 2.1 com cadeias constituídas de quantidades ímpares e o Subgrupo 2.2 contendo quantidades pares de átomos carbono nestes casos conectados a eletrodos a eletrodos de com geometria plana simulando uma topografia regular.

CAPÍTULO 1- CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO: NANO MATERIAIS, POLÍMEROS CONJUGADOS, ESTRUTURAS INVESTIGADAS E OBJETIVOS:

1.1- Nano Materiais:

Em geral, são estruturas apresentando dimensões na escala de nanômetros (nm), o que corresponde a (10^{-9} m) pode-se, por exemplo, compará-las ao diâmetro de um fio de cabelo que é 100.000 vezes maior que 1 nm.

Os átomos possuem a dimensão dentro da escala nanométrica e algumas moléculas, em geral, proteínas possuem tamanho superior a 1 nm. sendo assim qualquer estrutura cuja dimensão entre 100 nm ao nível atômico 0,1 nm passa a ser objeto de interesse para a nanociência enquanto que a criação de materiais funcionais, dispositivos, sistemas através do controle da matéria nesse comprimento ou nessa escala, bem como a exploração de novos fenômenos e propriedades: físicas, químicas, biológicas, mecânicas e elétricas estão relacionadas com o estudo da nanotecnologia.

Estas estruturas podem ser obtidas através de inúmeros métodos físico-químicos dos quais serão citados três principais: o primeiro e mais antigo método de síntese de nano partículas, consiste na reação de precipitação de precursores metálicos, inicialmente dissolvidos em solvente comum para em seguida ser adicionado a um agente precipitante, produzindo um sólido insolúvel [25]. Normalmente apresentam uma distribuição de partículas com morfologia irregular e tamanhos variados.

Este método se mostra conveniente por sintetizar grande quantidade de material, por outro lado possui uma desvantagem no que se diz respeito a estabelecer as correlações entre o crescimento e tamanhos de partículas com os fatores cinéticos [26], mas o método de precipitação permite a incorporação de nano partículas em outros materiais [27].

O segundo, conhecido como procedimento de "baixo para cima" consiste na produção do material usando os componentes básicos através de uma deposição gradual, lenta e controlada dos átomos sobre uma superfície bastante polida e regular. Neste processo um grande número de átomos depositados se organiza de forma espontânea formando estruturas bem definidas de tamanho nano métrico [28].

Por último, o terceiro procedimento conhecido como de "cima para baixo" baseado em técnicas de litografia, com várias etapas de corrosão química seletiva, apresentando alta precisão na preparação de materiais de bloco macroscópico [28-30].

Pode-se citar vários exemplos de avanços e aplicações em nanotecnologia, como no caso da nanoeletrônica, intimamente ligada ao armazenamento e processamento de informações e que ao longo dos anos foi possível observar uma redução acentuada das dimensões dos dispositivos de memória dos computadores que antes de 1985 possuíam tamanho igual ou superior a 1 m, (Figura 1)¹. Enquanto que, em meados da década de 90, reduziu-se 1/3 de μ m ou aproximadamente 330 nm. E gradativamente, a tendência é que as dimensões continuem diminuindo chegando a 100 nm [28].



Figura 1: Evolução dos computadores como dispositivos de armazenagem e processamento de informações. ¹Fonte: http://historiadeaaz2014/.../das-cavernas-para-os-computadores.html

Outra aplicação com grande relevância está relacionada com o átomo de Carbono (C) e seus alótropos, (Figura 2)². Note que de acordo com o tipo de hibridização pode-se ter estruturas diferenciadas, por exemplo, apresentando uma estrutura trigonal de hibridização sp^2 , a grafite, (Figura 2a). Enquanto que para o caso de ser uma hibridização do tipo sp^2 , contendo 60 átomos de carbono com uma estrutura semelhante à uma bola de futebol, constituído de doze (12) pentágonos e vinte (20) hexágonos [31], o Fulereno descoberto em 1985 [32], (Figura 2b). Já na Figura 2c, há um Nanotubo de carbono com camada simples e cavidade oca produzido em 1993, por Iijima e Ichihashi através de uma câmara de descarga de arco elétrico, contendo dois eletrodos verticais e um pedaço de ferro, sendo preenchida por uma mistura de gás metano e argônio [33].

Os Nanotubos são classificados de acordo com o número de camadas, podendo ser: Nanotubos Multicamadas ("MWNTs - Multi-Wall Carbon Nanotubes"), com camada simples ("SWNTs - Single-Wall Carbon Nanotubes") e um caso especial de "MWNTs" o de dupla camada, contendo folhas de Grafenos, ("DWNTs - Double-Wall Carbon Nanotubes"). Vale ressaltar que as propriedades dos Nanotubos estão intimamente relacionadas com o seu diâmetro e ângulo quiral [34]. Além disso, pode-se atribuir o caráter metálico e semicondutor, de acordo com a forma em que as folhas de Grafenos são transformadas em Nanotubos, assim como por suas simetrias, por exemplo: se for um Nanotubo do tipo "armchair", sempre será metálico, enquanto que para os casos do tipo quiral ou ziguezague normalmente são semicondutores e alguns tipos apresentam comportamento metálico [35,36].

Por outro lado, há o que hoje é considerada a matéria prima do futuro, o Grafeno, ver Figura 2d, que é um alótropo do carbono constituído de uma camada atômica cujo arranjo é em formato hexagonal com os átomos de carbono localizados nos vértices. Descoberto em 2004, o Grafeno apresenta excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas devido a alta mobilidade dos portadores de cargas, por esta razão tende a ser um substituto natural para toda tecnologia à base de Silício (Si) [37,38], que é justificado na análise do transporte eletrônico do tipo balístico, no qual o transporte dos portadores de cargas ocorre em regime de difusão, não sofrendo colisão com o canal de condução semelhante ao comportamento de partículas relativísticas sem massa, em consonância com a equação de Dirac [39]. Foi observado que mesmo no caso em que existam defeitos estruturais e impurezas, os portadores de cargas permanecem com o mesmo regime, isto é, com alta mobilidade e independente de suas energias, possibilitando que ocorra no sistema um fluxo de energia com pequenas taxas de perdas de energia, sendo esta a principal razão pela qual o Grafeno hoje é o melhor substituto para o Silício (Si).



Figura 2: Carbonos e seus alótropos - (a) Grafite, (b) Fulereno, (c) Nanotubo e (d) Grafeno. ²Fonte: http://www.dsc.ufcg.edu.br/~pet/jornal/outubro2013/materias/inovacoes tecnologicas.html

Um outro exemplo recente de aplicação é o proposto por pesquisadores brasileiros da Rede de Nanotecnologia para Agronegócios da Embrapa, no qual desenvolveram filmes plásticos à base de sabores de frutas, (Figura 3)³. Passando a empregar e viabilizar uma nova discussão sobre a produção de alimentos, bem como outras maneiras mais eficientes de conservação assim como o descarte de produtos alimentares sem poluir o meio ambiente.



Figura 3: Filmes biodegradáveis à base de frutas de goiaba e mamão. ³Fonte: http://www.pop.com.br/sustentabilidade/brasileiros-criam-plastico-comestivel-a-base-de-frutas/

1.2- Polímeros Conjugados:

A origem dos Polímeros Conjugados ocorreu em meados dos anos 50 através da associação das propriedades elétricas dos metais com as propriedades mecânicas dos polímeros [40,41]. Inicialmente é possível classificá-los em dois grupos principais, no caso dos condutores: o primeiro, conhecido como polímeros condutores intrínsecos (PCI), para esse grupo a corrente elétrica é transmitida sem a necessidade da incorporação de cargas condutoras, sendo o grupo de grande interesse. O segundo, chamado de polímeros condutores extrínsecos (PCE) são os que necessitam da adição de cargas condutoras em seus sistemas.

A descoberta dessas moléculas aconteceu acidentalmente no laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, por Hideki Shirakawa, naquele momento, foi realizada a sintetização do poliacetileno que mais tarde, através do processo de dopagem, adquiriu propriedades condutoras semelhantes ao do cobre metálico, mas submetido à temperatura ambiente [28].

O estudo sobre polímeros conjugados intrínsecos se mostrou imperativo por conta das características naturais desse tipo de molécula e vem crescendo em virtude do potencial das suas propriedades físicas e uma em particular de grande interesse, a condutividade elétrica.

Embora, a proposta de criação de dispositivo orgânico com condutividade elétrica semelhante à dos metais já tenha sido sugerida a mais de meio século, essa classe de polímeros com caráter condutor só foi produzida em meados da década de 70, a partir desses resultados foi irrefutável a capacidade condutora dos polímeros, abrindo ainda mais o campo de estudo sobre esse tipo de molécula, bem como a sintetização de outras com mesmas características ou muito semelhantes [42].

Os polímeros conjugados passaram a ser conhecidos como metais sintéticos devido suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas serem semelhantes às características de metais e semi-metais. Além disso, suas cadeias são formadas por ligações conjugadas contendo um conjunto de estados estendidos favorecendo o transporte eletrônico no sistema [28].

No presente momento, destacam-se os estudos sobre cadeias moleculares orgânicas, tais como: polifenilenos, trans-poliacetilenos e metilenos. Os polifenilenos são constituidos de cadeias orgânicas contendo anéis aromáticos, por outro lado há os trans-poliacetilenos formando cadeias carbônicas insaturadas. Enquanto que, os metilenos são cadeias carbônicas saturadas e a exemplo dos trans-poliacetilenos, ambos podem ser classificados como Nanofios Orgânicos ("ONW - Organic Nanowire") [43].

Deve-se ressaltar o fato de que esses sistemas, ditos simples, passaram a ser objeto de grande interesse em pesquisas recentes, pois quando submetidos à baixa tensão apresentam o fenômeno de IQ normalmente destrutiva. Sendo uma descoberta recente e ainda intrigante, já que não se sabe exatamente ou se determinou quais parâmetros são responsáveis por tal fenômeno.

Hoje, observa-se um viés para buscar o entendimento a cerca de IQ utilizando o acoplamento de dois sistemas simples, isto é, produzindo um sistema complexo, para isso se analisa a contribuição, inicialmente individual e posteriormente devido a superposição dos efeitos produzidos pelos sistemas acoplados, por exemplo, há fios moleculares simples acoplados a anéis de benzeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [14] e dois nanofios orgânicos, um do tipo alcano reticulado por outro do tipo alceno [13] mencionados anteriormente.

A formação geométrica dos polímeros conjugados em sua cadeia principal possui átomos de carbonos, no qual os elétrons de valência apresentam orbitais hibridizados do tipo sp^2 [44]. Nesse tipo de configuração há três orbitais híbridos sp, contendo lóbulos principais coplanares e um outro orbital puro, 2pz, tendo o seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais, como mostra a Figura 4⁴ [28].



Figura 4: Representações dos orbitais híbridos sp e 2pz para o átomo de carbono. ⁴Fonte: www.energiasul.com.br/.../quimica333hibridizacao%20%do%20carbono.ppt

A partir dessa configuração, observa-se estados eletrônicos moleculares com energias bem distintas: o primeiro, devido a base 2pz produzindo os estados π . Enquanto que no segundo, decorrentes de bases híbridas sp², criando os estados σ .

Pode-se generalizar o entendimento da formação dos estados: no primeiro caso, os estados π serão gerados por ligações dos orbitais 2pz entre os átomos de carbonos sendo agora denominadas de ligações insaturadas, enquanto que os estados σ , por ligações do tipo coplanares híbridas sp² entre os átomos de carbono passando a ser chamada de ligações saturadas, (Figura 5)⁵.



Figura 5: Representações dos orbitais com ligações químicas do tipo σ (a) e π (b) em moléculas de Eteno. ⁵Fonte: http://www2.ufpa.br/ppgf/index_arquivos/Fernando%20Leal.pdf

Na Figura 5a estão as ligações do tipo σ , sendo ligações altamente localizadas com energias mais fortes do que as ligações do tipo π . Enquanto que na Figura 5b, as ligações do tipo π , formando um orbital molecular que se estende por toda estrutura molecular em virtude do recobrimento dos orbitais 2pz de átomos vizinhos, justamente devido a essa característica, criou-se o conceito de comprimento da conjugação, sendo a extensão do sistema π responsável pela condutividade eletrônica. Dessa maneira, a energia dos estados eletrônicos moleculares π é maior do que as do tipo σ . portanto, pode-se inferir que os orbitais 2pz contribuem de forma significativa nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros.

Para o caso em que a cadeia de um dado polímero conjugado é longa, deverão ter os orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dando origem as bandas de energia. A primeira possui todos os estados eletrônicos ocupados, enquanto que a segunda todos os estados eletrônicos desocupados. Estas bandas são conhecidas como banda de valência ou HOMO ("Highest Occupied Molecular Orbital") e banda de condução ou LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital") observadas na Figura 6⁶. A diferença entre as energias do nível LUMO e nível HOMO é denominada de lacuna de energia (gap) do semicondutor [28].



Figura 6: Representações esquemáticas dos gaps de energia de um condutor (a), semicondutor (b) e isolante (c). ⁶Fonte: www.google.com.br/search?q=gap+de+energia+condutores/.../Wso28M%3A

Para o caso em que essa diferença de energia seja nula, Figura 6a, será um condutor. Por outro lado, se a diferença estiver entre 0,1 a 3,0 eV então será um semicondutor Figura 6b. Por último, se for a partir de 3,0 eV em diante, será um isolante, como mostra a Figura 6c. Note que a absorção de um fóton realiza transferência de elétron da banda de valência para a banda de condução, implicando numa redistribuição da densidade eletrônica e uma relaxação da cadeia (ou parte da cadeia) do polímero conjugado, devido o forte acoplamento elétron-fônon. Dessa maneira, se o elétron retornar à banda de valência, o fará de um nível energeticamente mais baixo, tendo como consequência a emissão de um fóton de energia menor [28].

1.3- Estruturas Investigadas:

Nesta pesquisa, inicialmente, procurou-se estabelecer os parâmetros que influenciam ou que interferem diretamente nos resultados obtidos para que se determinar com precisão as contribuições de cada elemento dos dispositivos e por fim, criar a metodologia mais adequada para o tratamento dos dados.

Sendo assim, foram escolhidos os Trans-Poliacetilenos, ver Figura 7, que são moléculas constituídas por átomos de carbono (C), indicado por esferas em cor azul na cadeia principal com ligações do tipo σ intercalada por outras do tipo π , ligadas a átomos de hidrogênio (H), ilustrado por esferas na cor branco, com átomos de enxofre (S), representados por esferas em amarelo, ligados nas extremidades da cadeia com o objetivo de garantir a sua estabilidade.

Além disso, estas estruturas são classificadas como Nanofios Orgânicos ("Organic Nanowire - ONW") e são consideradas estruturas "Quasi"- unidimensionais. Para maiores detalhes sobre estas moléculas veja as informações mencionadas anteriormente (*Seção 1.2-Polímeros Conjugados*).



Figura 7: Molécula com 5 átomos de carbonos do grupo de Trans-Poliacetilenos.

Definido o grupo de moléculas a ser investigado, procurou-se dividir em grupos: o primeiro com quantidades ímpares de átomos carbono, conforme Tabela 1.





Tabela 1: Grupo de Polímeros Conjugados Insaturados - PCI (Trans-Poliacetilenos) apresentando quantidades ímpares de átomos de carbono com estrutura nuclear relaxada e conectada ao átomo de enxofre (S).

Enquanto que no segundo caso, com quantidades pares de átomos de carbono, de acordo com a Tabela 2.



Tabela 2: Grupo de Polímeros Conjugados Saturados - PCS (Trans-Poliacetilenos) apresentando quantidades pares de átomos de carbono com estrutura nuclear relaxada e conectada ao átomo de enxofre (S).

Note pela Figura 7, que o grupo ímpar apresentará simetria do tipo átomo central, pois ao analisar a estrutura antes e depois do átomo posicionado no centro da cadeia polimérica existirá exatamente a mesma contribuição para as propriedades elétricas que deverão se superpor. Enquanto que para o grupo par deve-se levar em consideração a cadeia inteira, pois não há esse tipo de simetria, além de se ter todos os átomos realizando uma ligação e o reflexo dessas características específicas de cada grupo são evidenciadas justamente nas curvas I-V e G-V.

As diferenças entre os dois grupos se acentuam, em virtude do grupo ímpar apresentar uma lacuna, ou seja, um elétron sobrando na camada de valência, produzindo assim uma corrente de deslocamento de lacuna ao longo da cadeia polimérica.

Para esta pesquisa em particular, para o grupo ímpar, haverá o que se chama de "dopagem neutra", pois não há ligação com outro átomo de elemento diferente, dos que normalmente estão presentes nos polímeros orgânicos conjugados ligados na estrutura molecular.

O último parâmetro escolhido foi a geometria dos eletrodos, já que dependendo de sua forma há uma grande influência nos resultados, dessa maneira foi estabelecido que os dispositivos a serem simulados teriam eletrodos de (Au) em forma de pirâmide constituído de 23 átomos de (Au) em cada eletrodo com uma distância fixa entre os átomos de aproximadamente 2,88 Å, como mostra a Figura 8a e também plano consistindo de 36 átomos de (Au) em cada eletrodo, de acordo com a Figura 8b, com a mesma distância fixa entre os átomos e para o eletrodo com geometria plana, o átomo ligante (S) será conectado ao átomo central do eletrodo.



Figura 8: Eletrodos de (Au) com geometria em forma de Pirâmide (a) e Plano Central (b).

Sendo assim, com todos os parâmetros estabelecidos os dispositivos (Moléculas de Trans-Poliacetilenos conectadas a eletrodos de ouro) foram submetidos a dois regimes:

(i) Baixa tensão (0 até 0,1 Volt);

(*ii*) Alta tensão (0 até 1,0 Volt).

1.4- Objetivos:

O presente trabalho busca investigar os parâmetros responsáveis por produzir efeitos de IQD e de IQC nas curvas I-V e G-V quando os dispositivos são submetidos à baixa e alta tensão. Para isso, serão realizados cálculos semi-empíricos da Densidade de Estados D(E) e do Transporte Eletrônico através da FGNE combinado com a THE.

A partir desses cálculos será possível caracterizar as propriedades elétricas dos dispositivos, já que as moléculas de trans-poliacetilenos isoladas são ditas isolantes ou semicondutoras mas quando conectadas a eletrodos metálicos passam a apresentar comportamento metálico. Diante desses resultados haverá condições técnicas para identificar e explicitar, a partir dos parâmetros pré-estabelecidos, quais desses são responsáveis por produzir e/ou contribuir para o surgimento de IQD nas curvas de I-V com consequências drásticas para as curvas de G-V.

Para isso foram realizadas simulações com dois grupos robustos de dispositivos:

(i) Dispositivos apresentando eletrodos com geometria na forma de pirâmide;

(*ii*) Dispositivos contendo eletrodos com geometria plana simulando uma topografia.

Por último, foram identificadas em quais faixas de tensão há a ocorrência dos fenômenos de IQ presentes nas curvas I-V e G-V, bem como no espectro de transmissão.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

Neste capítulo, foram introduzidos os principais fundamentos teóricos utilizados nessa tese. Foram brevemente discutidos os fenômenos relacionados ao transporte eletrônico, no caso de ocorrer um tunelamento ressonante balístico e para este trabalho em particular, o tunelamento anti-ressonante balístico presente na transmitância, intimamente relacionado com os fenômenos de IQ.

2.1- Mecânica Quântica para Muitos Corpos:

Sistemas atômicos e moleculares têm sido tratados teoricamente em física molecular, uma boa aproximação permite descrever as informações necessárias da estrutura eletrônica. De modo simplificado, pode-se dizer que a equação de Schrödinger determina as propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Quando esse sistema é muito complexo – por exemplo, formado por vários núcleos e elétrons (átomos multieletrônicos), torna-se necessário utilizar outras ferramentas matemáticas para aproximar ou simplificar o problema [45].

Na primeira aproximação foram consideradas apenas as interações mais fortes a que estão submetidos os elétrons, somente a partir daí que se deve levar em consideração as interações mais fracas, visando obter um resultado preciso. Foram considerados para átomos multieletrônicos de número atômico Z a interação coulombiana entre cada um de seus Z elétrons de carga - e com seu núcleo de carga +Ze. Esta é a interação mais forte a que está submetido cada elétron, também nesta aproximação foram considerados a interação repulsiva entre cada elétron e todos os outros, que são individualmente mais fracas do que a interação entre cada elétron e o núcleo, porém, não são desprezíveis [45].

Na prática, na primeira aproximação, os elétrons devem ser tratados como se seus movimentos fossem independentes. Isto permite formar um conjunto de equações monoeletrônicas onde, cada equação depende das coordenadas de um único elétron. Mas haverá um conflito, pois a interação coulombiana entre os elétrons deve ser considerada, mas os elétrons são tratados como se movessem de maneira independente. Um compromisso com essa exigência é obtido supondo que cada elétron se move independentemente num potencial resultante V(r) [potencial Coulombiano atrativo + potencial repulsivo elétrons (Z-1)] esfericamente simétrico. Muito próximo ao centro do átomo, o comportamento do potencial resultante que age sobre o elétron deve ser semelhante ao potencial de Coulomb devido à carga nuclear +Ze. A razão é que a força atrativa exercida pelo núcleo sobre um elétron próximo ao centro do átomo é muito intensa e as forças repulsivas menos intensa exercida dos elétrons tendem a se cancelar [46]. Muito afastado o potencial resultante deve ser parecido devido a carga resultante e+, que representa a carga nuclear +Ze blindada pela carga (Z-1) dos demais elétrons [45].

A maior parte do trabalho foi realizado por Douglas Hartree e colaboradores em 1928, ele propõe a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema multi-eletrônico movendo-se independentemente. O potencial resultante varia de acordo com a distância do elétron ao núcleo, à medida que o elétron se aproxima do núcleo este potencial vai se aproximar do potencial de Coulomb, devido à carga nuclear. E à medida que o elétron se afasta do núcleo o potencial resultante se aproxima do potencial de Coulomb devido à carga resultante +e, isto mostra que a carga nuclear +Z é blindada pela carga –(Z-1) dos demais elétrons. Considerando um sistema molecular constituído por N núcleos e n elétrons, o Hamiltoniano multieletrônico, é dado pela eq. 1:

$$\hat{H} = \hat{T}_{N}(\vec{R}) + \hat{T}_{e}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R},\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}),$$
(1)

sendo:

$$\hat{T}_N(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{M_i}$$
, (Operador Energia Cinética dos Núcleos);

 $\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2$, (Operador Energia Cinética dos Elétrons);

$$\hat{V}_{Ne}(\vec{R},\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{n} \frac{Z_i}{R_{ji}}$$
, (Operador Energia Potencial de Atração Núcleo – Elétron);

 $\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j<1}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$, (Operador Energia Potencial de Repulsão Elétrons – Elétrons);

$$\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}$$
, (Operador Energia Potencial de Repulsão Núcleo – Núcleo);

)

Pode-se ver o quão complicado é o Hamiltoniano multieletrônico quando a maioria das interações existentes é considerada. O primeiro termo do Hamiltoniano refere-se à energia cinética de cada núcleo, o segundo termo representa a cinética de cada elétron, o terceiro termo representa a atração eletrostática entre o elétron i e o núcleo j, o quarto termo é a repulsão elétron-elétron e o último termo refere-se à repulsão eletrostática entre os núcleos.

A aplicação desse operador Hamiltoniano ao sistema molecular possui solução exata somente para o caso do átomo de Hidrogênio e do átomo de Hélio, sendo que para o restante dos casos este é um problema matematicamente intratável [45].

2.2- Aproximação de Born-Oppenheimer:

Deseja-se encontrar a função de onda que descreve simultaneamente o movimento dos elétrons e núcleos. A hipótese de Born-Oppenheimer considera que a massa nuclear é muito maior que a massa do elétron, na prática é razoável considerar que os núcleos mudem de posição tão lentamente que permitam aos elétrons se ajustarem muito rapidamente à nova configuração. Uma forma de solucionar o problema exposto anteriormente, visto que o Hamiltoniano é de difícil solução, é procurar separar o movimento eletrônico do movimento nuclear, isso é feito mantendo os núcleos fixos durante cada ciclo do movimento eletrônico, o que é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Assim se terá um problema puramente eletrônico para cada conjunto das posições dos núcleos [45]. Desse modo a função de onda de muitos corpos pode ser escrita como o produto de funções de onda dadas pela eq. 2:

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \phi(\vec{R}) \, \chi(\vec{r},\vec{R}), \tag{2}$$

onde $\phi(\vec{R})$ é a função de onda dependente das posições nucleares e $\chi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda dos elétrons para um arranjo nuclear fixo.

Deseja-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo que pode ser escrita de forma geral como sendo:

$$\widehat{H}(\vec{r},\vec{R})\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E(\vec{r},\vec{R})\Psi(\vec{r},\vec{R}),\tag{3}$$

substituindo a função de onda (2) em (3) e fazendo a separação de variáveis virá que:

$$\begin{bmatrix} T_{N}(\vec{R}) + E_{ele}(\vec{R}) \end{bmatrix} \phi(\vec{R}) = E(\vec{R}) \phi(\vec{R}),$$
(4)
$$\hat{H}_{ele}(\vec{R}, \vec{r}) \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \left(\hat{T}_{e}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r})\right) \Psi(\vec{R}, \vec{r}),$$
(4)
$$\left(\hat{T}_{e}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r})\right) \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{ele} \Psi(\vec{R}, \vec{r}),$$

resultando em:

$$\widehat{H}_{ele}(\vec{R},\vec{r})\Psi(\vec{R},\vec{r}) = E_{ele}\Psi(\vec{R},\vec{r}), \tag{5}$$

sendo \hat{H}_{ele} o operador Hamiltoniano eletrônico e E_{ele} a energia de Born- Oppenheimer do sistema e representa a energia dos elétrons em termos das posições nucleares.

Trata-se então os elétrons com movimentos em um campo de núcleos estacionários, o que permite separar o problema de calcular a energia do sistema molecular em dois problemas separados, um nuclear, dado pela eq. (4) e outro eletrônico, de acordo com a eq. (5) [45].

2.3- Método de Hückel Estendido:

Baseado em dados experimentais e com o objetivo de estudar sistemas π -conjugados, bem como, moléculas orgânicas planas, na década de 30 foi desenvolvida uma metodologia inovadora que posteriormente ficou conhecida como Teoria de Hückel ou Modelo de Hückel, trata-se de um método quântico simples para moléculas, embora seja simples, este método é amplamente utilizado no estudo de energia em macromoléculas e o mais importante para este trabalho, que é o transporte eletrônico em polímeros, já que há uma grande distinção entre os orbitais $\sigma \in \pi$, sendo que a informação química, neste caso, envolve os elétrons π .

Em seguida, nas décadas de 50 e 60, R. Hoffmann e L. Helmoltz realizaram mudanças no Modelo de Hückel que o tornaram mais robusto passando agora a levar em consideração todos os elétrons de valência, descrevendo moléculas tridimensionais. Esta nova teoria, conhecida como Teoria de Hückel Estendido (THE), foi aplicada em íons complexos inorgânicos, assim como em moléculas orgânicas.

O Hamiltoniano é dado pela matriz H formado pela energia de valência do orbital ionizado π da molécula tendo a matriz de correção S introduzida para compensar as perdas

devido aproximações feitas pelo método semi-empírico. Os cálculos da THE também foram realizados no orbital ionizado σ , mostrados na eq. 44, dada por:

$$H_{ii} = E_{ii},$$

$$H_{ij} = K_{THE} S_{ij} \left(H_{ii} + H_{jj} \right), \text{ com } i \neq j,$$
(6)

sendo que S_{ij} é dado pela eq. 7:

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(r)\phi_j(r)d^3r; \tag{7}$$

Onde *i* e *j* representam os orbitais atômicos, enquanto que S_{ij} é a matriz de sobreposição entre as funções de base dos orbitais $\emptyset_i e \, \emptyset_j$, com K_{THE} sendo um parâmetro da Teoria de Hückel Estendido normalmente usado para os dispositivos com um valor fixado em 1.75.

A probabilidade de transmissão de elétrons através do polímero conjugado partindo do eletrodo da *esquerda* (*L*) para o da *direita* (*R*) como uma função da energia, $T_{LR}(\varepsilon)$, foi calculada através de uma expressão dada pela eq. 8:

$$T_{LR}(\varepsilon) = Tr[\Gamma_L G \Gamma_R G^{\dagger}]; \tag{8}$$

Sendo, $T_{LR}(\varepsilon)$, a transmissão total e é uma função aplicada a cada nível de energia do sistema com *G* e *G*[†]sendo as funções de Green atrasada e avançada, respectivamente, descrevendo a dinâmica de elétrons na região central ("*scattering region*"), região na qual foi analisada a influência dos fenômenos de interferência quântica sobre o transporte para polímeros conjugados submetidos a baixas tensão. Para isso, foi utilizado a THE no cálculo do Hamiltoniano auto-consistente através do formalismo matricial das FGNE, a fim de que as correntes geradas nos permitam levar informações importantes para caracterizar o transporte eletrônico.

A corrente será obtida usando a Fórmula de Laundauer-Büittker [23,24.] dada por:

$$I_{LR} = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(\varepsilon - \mu_L) - f(\varepsilon - \mu_R)] T_{LR}(\varepsilon).$$
⁽⁹⁾

19
Sendo assim, *L* e *R* representam o eletrodo da esquerda e direita, respectivamente, do dispositivo, os parâmetros $f(\varepsilon - \varepsilon_L) e f(\varepsilon - \varepsilon_R)$ são as funções de distribuição de Fermi e finalmente será obtido o coeficiente de transmissão $T_{LR}(\varepsilon)$ que é determinado pela matriz Hamiltoniana do sistema.

É importante ressaltar que os Métodos Ab initio e os Semi-empíricos são diferentes em suas premissas. No primeiro, método Ab initio, a energia e função de onda de um sistema passa a ser determinada através de cálculos sem a utilização de dados experimentais, apenas com as constantes físicas fundamentais. Para isso, é considerado um conjunto de aproximações, assim como um conjunto de funções de base finito e por isso não são consideradas completas para sua melhor descrição, já que no caso de se ter um conjunto completo de funções os orbitais moleculares, seriam melhores representados se apresentassem cálculos mais precisos. Ainda que muito utilizado, em geral este método é limitado à classe de sistemas mais simples, em virtude do tempo computacional crescer de acordo com o número de funções atômicas na base [48]. Sendo assim, existe uma necessidade de se adequar às funções de base para que os cálculos sejam obtidos com maior rapidez e eficiência do ponto de vista computacional, logo irá se buscar reduzir o número de elétrons, portanto de integrais a serem calculadas. Enquanto que os Métodos Semi-empíricos se adaptam por fornecerem soluções para esses problemas moleculares com o tempo computacional bem menor quando comparado ao Ab initio. Em geral, os métodos utilizados são limitados aos elétrons de valência que são cedidos, recebidos ou compartilhados durante a formação de uma molécula através de ligação covalente, sendo que os elétrons do cerne (núcleo) são desprezados, pois pouco contribuem para o comportamento químico das moléculas [45].

Inerente à abordagem teórica, o segundo método, Semi-empírico, procura resolver de forma auto-consistente aproximações das equações de Hartree-Fock-Roothan, através de resultados experimentais tornando factível a resolução destas equações [45]. Há inúmeros métodos semi-empíricos, dos quais podem ser citados: Huckel Simples, Huckel Estendido, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1 (Austin Model1) e PM3 (Parametric Model 3) sendo que neste trabalho será utilizado o Hückel Estendido descrito na próxima seção [45].

2.4- Função de Green de Não-Equilíbrio (FGNE):

O propósito desta seção é dar para o leitor uma introdução ao formalismo de Função de Green de Não-Equilíbrio (FGNE), que constitui uma importante ferramenta para o cálculo

das propriedades de transporte de dispositivos e transporte em geral. A descrição do método requer a utilização de etapas para calcular a corrente do sistema. Os passos envolvidos dividem o sistema em: eletrodos e região de espalhamento. Deste modo, pode se determinar a Hamiltoniano do sistema, montar a FGNE, obter a densidade de carga, e por fim calcular a corrente de transporte. Este procedimento monta um conjunto de equações auto-consistentes, e resulta em um Hamiltoniano que permite determinar a corrente de transporte que usa a aproximação proposta por Landauer [23].

Computa-se a corrente de transporte, a probabilidade de transmissão e os níveis de energia localizados. O objetivo é calcular as propriedades de transporte eletrônico de moléculas. Foram realizadas então uma descrição de suas principais propriedades.

A equação de Schrodinger para um sistema não perturbado é $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Ao ser introduzida uma perturbação no sistema do tipo α , este termo é responsável por tirar o sistema do equilíbrio, podendo representar um campo elétrico externo. Passando a ter então um novo sistema:

$$\widehat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + \alpha|\Psi\rangle,\tag{10}$$

veja que aplicado num sistema gera um novo estado $|\alpha\rangle$ que agora é perturbado,

$$\widehat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + |\alpha\rangle,\tag{11}$$

separando a parte perturbada virá que:

$$(E - H)|\Psi\rangle = -|\alpha\rangle,$$

$$|\Psi\rangle = -(E - H)^{-1}|\alpha\rangle,$$
 (12)

assim, virá que :

$$(E - H)^{-1} = G(E).$$
(13)

Para a eq. 13 terá a denominação de Função de Green. A função de Green é o propagador ou resolvente do sistema quando o mesmo é submetido a um agente externo logo a solução do sistema é obtida a partir do conhecimento de G(E) através de:

$$|\Psi\rangle = -G(E)|\alpha\rangle. \tag{14}$$

Vale ressaltar que está se supondo que o sistema adotado seja com contatos acoplados a uma fonte do tipo fonte/dreno. Daí, pode se representar a equação de *Schrodinger* deste sistema matricialmente através da eq. 15:

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1^{\dagger} & 0\\ \tau_1 & H_c & \tau_2\\ 0 & \tau_2^{\dagger} & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle\\ |\Psi_c\rangle\\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle\\ |\Psi_c\rangle\\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix}.$$
(15)

Tendo as componentes da matriz descritas como:

 $H_1 \in H_2$, o Hamiltoniano dos eletrodos isolados. H_c , representa o Hamiltoniano da região espalhadora (canal). $\tau_1 \in \tau_2$, representam o Hamiltoniano de acoplamento.

Partindo das componentes matriciais da eq. 15, é possível obter uma expressão analítica para $|\Psi_2\rangle$, que será dada por:

$$H_2|\Psi_2\rangle + \tau_2^{\dagger}|\Psi_c\rangle = E|\Psi_2\rangle, \tag{16}$$

$$(E - H)|\Psi_2\rangle = \tau_2^{\dagger}|\Psi_c\rangle,$$

$$|\Psi_2\rangle = (E - H)^{-1}\tau_2^{\dagger}|\Psi_c\rangle,$$

resultando na eq. 17 :

$$|\Psi_2\rangle = g_2(E)\tau_2^{\dagger}|\Psi_c\rangle. \tag{17}$$

Se observa que g_2 é a função de Green para o *eletrodo2 isolado*. É possível de maneira similar encontrar uma equação para $|\Psi_1\rangle$. Dada por:

$$|\Psi_1\rangle = g_1(E)1|\Psi_c\rangle. \tag{18}$$

Sendo g_1 é a função de Green para o *eletrodol isolado*.

Para incluir a matriz da função de Green Ψ_1 e Ψ_2 a eq. 15 foi reescrita convenientemente. Assim, será permitido calcular a função de Green do Canal (região espalhadora), dada por:

$$\begin{pmatrix} E - H_1 & -\tau_1^{\dagger} & 0\\ \tau_1 & E - H_c & -\tau_2\\ 0 & -\tau_2^{\dagger} & E - H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{2c}\\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2}\\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} I & 0 & 0\\ 0 & I & 0\\ 0 & 0 & I \end{pmatrix}$$
(19)

É possível obter as equações fornecidas pela segunda coluna da matriz de Green, que são os termos que interessam para a região do canal:

$$(E - H_1)G_{1c} - \tau_1^{\dagger}G_{cc} = 0, (20)$$

$$-\tau_1 G_{1c} + (E - H_c) G_{cc} - \tau_2 G_{2c} = I_c, \tag{21}$$

$$(E - H_2)G_{2c} - \tau_2^{\dagger}G_{cc} = 0, (22)$$

Arrumando as equações 21 e 22 de maneira conveniente para:

$$G_{1c} = g_1 \tau_1^{\dagger} G_{cc}, \qquad (23a)$$

e

$$G_{2c} = g_2 \tau_2^{\dagger} G_{cc}, \tag{23b}$$

e reescrevendo na eq. 22 resultará na eq. 24:

$$-\tau_1 g_1 \tau_1^{\dagger} G_{cc} - (E - H_c) G_{cc} - -\tau_2 g_2 \tau_2^{\dagger} G_{cc} = I_c, \qquad (24)$$

resultando na eq. 25:

$$G_{cc} = \left(E - H_c - \tau_1 g_1 \tau_1^{\dagger} - \tau_2 g_2 \tau_2^{\dagger}\right),$$

$$G_{cc} = \left(E - H_c - \sum 1 - \sum 2\right)^{-1},$$
(25)

sendo que $\sum_{1} = \tau_1 g_1 \tau_1^{\dagger} e \sum_{2} = \tau_2 g_2 \tau_2^{\dagger}$ são ditas auto-energias dos contatos.

Uma vez que se conhece o Hamiltoniano para o sistema inteiro o próximo passo será separar o canal dos contatos e obter a auto-energia que descreve o efeito dos contatos no canal. Se o fluxo dos elétrons entre dois pontos dentro do canal for representado, haverá o efeito do condutor através de $\sum_{1,2}$ (Auto-Energia). A auto-energia pode ser entendida como uma modificação do Hamiltoniano do canal com o condutor. Genericamente a auto-energia é uma matriz $\Gamma(\varepsilon)$ e pode ser definida como sendo a parte anti-hermitiana do Hamiltoniano [45].

$$\Gamma(\varepsilon) = i \left[\Sigma - \Sigma^{\dagger} \right].$$
⁽²⁶⁾

Em virtude desta componente ocorre um alargamento no nível de energia e no caso em que este nível se encontra na ordem de $1/K_BT$ do nível de Fermi do eletrodo, existirá uma probabilidade de ocorrer tunelamento do elétron [45]. Enquanto que o componente hermitiano pode ser conceitualmente visto como uma perturbação do Hamiltoniano H_c . Dessa maneira, é possível escrever a densidade de estados como uma média do número de estados disponíveis com energia E, em termos da função de Green, dada pela eq. 27:

$$D(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \varepsilon_{\alpha})$$
⁽²⁷⁾

Observe que a densidade de estados, D(E), é proporcional à função espectral A(E) definida pela eq. 28:

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E[I] - [H]),$$
(28)

usando que a densidade de estados é calculada como sendo o traço da função espectral dividido por 2π [47], então a eq. 29:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} Tr[A(E)], \qquad (29)$$

Note que a função espectral é a parte anti-hermitiana da função de Green, obtida usando a identidade matemática para a função δ (delta). Levando em conta o alargamento, será necessário substituir o nível discreto por uma densidade de estados generalizados [45].

Sendo assim para a função espectral A(E), virá que:

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E - \varepsilon_{\alpha}) = 2\pi \lim_{n \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{n}{n^2 - t^2},$$

$$[A(E)] = \left[\frac{2n}{(E-\varepsilon_{\alpha})^2 + n^2}\right]_{n \to 0^+}$$

resultando na eq. 30:

$$[A(E)] = i \left[\frac{1}{(E - \varepsilon_{\alpha} i 0^{+})} - \frac{1}{(E - \varepsilon_{\alpha} - i 0^{+})} \right] = i [G(E) - G^{\dagger}(E)].$$
(30)

Agora se tem a representação da Função de Green adianta e retardada. Após realizar uma aproximação pela direita (tomar um pulso no contato 1), a função resposta que percorre todo o sistema será sentida primeiramente no contato 2 (Função de Green adiantada) e somente depois chegará no contato1 função de Green retardada, sendo que uma é o complexo conjugado da outra, este infinitezimal 0⁺ no reservatório, gera um alargamento finito no canal e a função espectral [A(E)] representa a densidade generalizada de estados e descreve a natureza do estado eletrônico independentemente de estarem ocupados ou não [45]. É possível demonstrar [47] a identidade que relaciona $\Gamma(\varepsilon)$ com [A(E)]:

 $[A(E)] = i[G(E) - G^{\dagger}(E)],$

 $\tau[A(E)]\tau^{\dagger} = i\tau[G(E) - G^{\dagger}(E)]\tau^{\dagger},$ $\tau[A(E)]\tau^{\dagger} = i[\tau G(E)\tau^{\dagger} - \tau G^{\dagger}(E)\tau^{\dagger}],$

Fornecendo a eq. 31:

$$\tau[A(E)]\tau^{\dagger} = [\Gamma]. \tag{31}$$

Agora é necessário definir a função de onda do canal (função resposta na região espalhadora). Considere então o contato 1 isolado, para uma determinada energia existirá uma auto-função $|\Psi_{1,n}\rangle$ que será refletida na borda do contato. Ao se acoplar com o canal (região espalhadora) e com o contato 2. A onda incidente que vem pelo contato 1, gera uma *função de onda resposta* $|\Psi_R\rangle$ em todo sistema e se espalha inclusive por ele mesmo, então pode se escrever a função de onda total como $|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle$. Somente os operadores Hamiltonianos da primeira coluna da eq. 19 atuarão sobre a autofunção $|\Psi_{1,n}\rangle$. Mas todos os operadores da eq.

19 agirão sobre a *função de onda resposta* $|\Psi_R\rangle$, já que existe no sistema todo [45]. Assim podem ser obtido a expressão para $|\Psi_R\rangle$, dada pela eq. 32:

$$H_{tot}(|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle) = E(|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle),$$

$$H_1|\Psi_{1,n}\rangle + \tau_1|\Psi_{1,n}\rangle + H_{tot}|\Psi_R\rangle = E|\Psi_{1,n}\rangle - E|\Psi_R\rangle,$$

$$(E - H)|\Psi_R\rangle = \tau_1|\Psi_{1,n}\rangle,$$

$$|\Psi_R\rangle = G\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle.$$
(32)

E como na região espalhadora só existe Ψ_R . Assim é possível escrever a função de onda na região espalhadora (canal) como:

$$|\Psi_c\rangle = G_{cc}\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle. \tag{33}$$

E nesta etapa já definido a função de onda do canal e tendo a função de onda dos eletrodos 1 e 2 isolados, podendo se encontrar a função de onda dos eletrodos 1 e 2 agora acoplados ao sistema (contato+canal) [45].

Será determinado $|\Psi_2\rangle$ acoplado ao (contato+canal) utilizando a eq. (20) para o eletrodo isolado e obtido a eq. 34:

$$|\Psi_2\rangle = g_2 \tau_2^{\dagger} |\Psi_c\rangle,$$

$$|\Psi_2\rangle = g_2 \tau_2^{\dagger} G_{cc} \tau_1 |\Psi_{1,n}\rangle,$$
 (34)

E para determinar $|\Psi_1\rangle$ acoplado ao (contato+canal), foi considerado a eq. 21, nele já está contido o próprio $|\Psi_{1,n}\rangle$.

$$\begin{split} |\Psi_1\rangle &= |\Psi_{1,n}\rangle - g_1\tau_1^{\dagger}|\Psi_c\rangle, \\ |\Psi_1\rangle &= |\Psi_{1,n}\rangle - g_1\tau_1^{\dagger}G_{cc}\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle, \end{split}$$

resultando na eq. 35:

$$|\Psi_1\rangle = \left(1 - g_1 \tau_1^{\dagger} G_{cc} \tau_1\right) |\Psi_{1,n}\rangle. \tag{35}$$

Assim, dentro do formalismo de função Green irá se obter a densidade de carga que será dada pela eq. 36:

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, \mu) |\Psi_{\alpha}\rangle \langle\Psi_{\alpha}|.$$
(36)

Onde a soma é feita em todos os estados ocupados do sistema e envolve uma situação de nãoequilíbrio, onde os reservatórios têm potenciais eletroquímicos μ_1 e μ_1 diferentes. O número de elétrons em qualquer nível de energia é dado por uma função de distribuição definida por duas funções de Fermi-Dirac uma para cada eletrodo, que representa a probabilidade de ocupação de um estado com energia ε [45]:

$$f(\varepsilon_{\alpha},\mu_i) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon_{\alpha} - \mu_i/k_b T}}, \qquad \text{com } i = 1, 2, ..., n$$
(37)

escrevendo a densidade de carga na região espalhadora (que contém os estados k) devido à contribuição eletrodos *1 e 2* usando as equações densidade de estados e a função de onda na região espalhadora (29) e (34) respectivamente e fazendo a integral do produto da densidade de estados com a probabilidade de ocupação, assim virá que:

$$\rho_c^i = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E,\mu_i) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | D(E) dE,$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dEf(E,\mu_i) \sum_{k} D(E) G_{cc} \tau_i |\Psi_{i,k}\rangle \langle \Psi_{i,k} | \tau_1^{\dagger} G_{cc}^{\dagger}$$

o que resultará na eq. 38:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dEf(E,\mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \tau_i \frac{a_i}{2\pi} \tau_1^{\dagger} G_{cc}^{\dagger}.$$
(38)

Na eq. 38, a_i representa a função espectral do eletrodo *i* isolado. Usando a eq. 31 irá se obter a densidade de carga dada pela eq. 39:

$$\rho_c^i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dEf(E,\mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger.$$
⁽³⁹⁾

Para obter a densidade total de carga, será somado sobre os dois eletrodos e considerado a degenerescência de spin dada pela eq. 40:

$$\rho_c^i = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) \, G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger. \tag{40}$$

O modelo do transporte coerente supõe que a junção dos eletrodos não seja forte, porém o tempo de tunelamento de um elétron pela molécula é muito menor que o tempo de relaxamento intramolecular [45].

A corrente [47] é calculada usando: a equação da continuidade que representa a corrente de probabilidade (em uma dimensão, a densidade de corrente se confunde com a corrente, porque o fluxo é tomado num ponto). A probabilidade de encontrar o elétron na região espalhadora seria dada pela densidade de probabilidade [45]:

$$\sum_{k} \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle, \tag{41}$$

dessa maneira, a equação da continuidade será dada pela eq. 42:

$$0 = \sum_{k} \frac{\partial \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle}{\partial t},\tag{42}$$

usando a equação de Schrodinger e o operador Hamiltoniano $H_{Tc} = H_c + \tau_1 + \tau_2$, com os elementos que levam a função de onda dentro do canal (região espalhadora) resultará na eq. 43:

$$\frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi_1 | \tau_1^{\dagger} | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_1 | \psi_1 \rangle \right) + \frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi_2 | \tau_2^{\dagger} | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_2 | \psi_2 \rangle \right), \tag{43}$$

sendo neste caso:

$$-\frac{i_1}{e} = \frac{i}{\hbar} \left(\left\langle \psi_1 \middle| \tau_1^{\dagger} \middle| \psi_c \right\rangle - \left\langle \psi_c \middle| \tau_1 \middle| \psi_1 \right\rangle \right) e - \frac{i_2}{e} = \frac{i}{\hbar} \left(\left\langle \psi_2 \middle| \tau_2^{\dagger} \middle| \psi_c \right\rangle - \left\langle \psi_c \middle| \tau_2 \middle| \psi_2 \right\rangle \right),$$

28

Sendo $-\frac{i_1}{e}$ é a densidade de corrente na região espalhadora devido ao contato 1 e $-\frac{i_2}{e}$ é a densidade de corrente na região espalhadora devido ao contato 2. Logo a expressão para a corrente de uma determinada energia é expressa pela eq. 44 [45]:

$$i_{j} = -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_{j} | \tau_{j}^{\dagger} | \psi_{c} \rangle - \langle \psi_{c} | \tau_{j} | \psi_{j} \rangle \right).$$
⁽⁴⁴⁾

Agora para se obter a equação final da corrente, serão expressadas as componentes da corrente, i_1 , em função de $|\Psi_{1,n}\rangle$ e depois em termos das matrizes G e Γ , já definidos [45]. Usando as equações (33), (34) e (35) irá se obter a relação para a corrente na região do canal proveniente do eletrodo 1 e acoplada ao eletrodo 2, dada pela eq. 45:

$$i_2 = -\frac{e}{\hbar} \left(\left\langle \psi_{1,n} \middle| \tau_j^{\dagger} \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 \middle| \psi_{1,n} \right\rangle \right). \tag{45}$$

Integrando sobre a energia e somando sobre todos os *n* considerando também degenerescência de spin, todos os níveis são preenchidos pelo reservatório do eletrodo 1 obedecem a função de distribuição f_1 [45]. A expressão para a corrente no eletrodo 2 será dada pela eq. 46:

$$i_{2} = 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dEf(\varepsilon, \mu_{i}) Tr(G_{cc}^{\dagger}\Gamma_{2}G_{cc}\Gamma_{1})$$

$$(46)$$

Agora I_1 é obtido com o mesmo procedimento, porém com o sinal invertido. A corrente é obtida finalmente calculando o número líquido de elétrons transferidos entre os eletrodos, sendo assim, será generalizada fornecendo sua expressão final, dada pela eq. 47:

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(\varepsilon, \mu_1) - f(\varepsilon, \mu_2)] T(\varepsilon).$$
(47)

Onde $T(\varepsilon)$ é a transmitância $Tr(G_{cc}^{\dagger}\Gamma_2G_{cc}\Gamma_1)$. Assim, a função de Green presente no cálculo da transmissão carrega os efeitos do dispositivo sobre a corrente, enquanto o termo $\Gamma(gama)$ representa o efeito dos contatos sobre a corrente [45].

2.5- Procedimentos:

Inicialmente foi escolhido o grupo de moléculas a ser utilizado para a investigação nesta pesquisa. Neste caso, moléculas de Polímeros orgânicos, em seguida foram definidas as quantidades de átomos de carbono na cadeia polimérica, iniciando com cinco átomos de carbono indo até 20 átomos de carbono.

Posteriormente as cadeias foram otimizadas através da THE e conectadas a eletrodos de (Au) previamente definidos podendo ser com geometria em forma de pirâmide contendo 23 átomos ou geometria plana consistindo de 36 átomos. Após esse procedimento a distância média entre os átomos de carbono ligados por ligações simples era de aproximadamente 1,34 Å, enquanto que no caso dos átomos de carbono com ligações duplas entre si, apresentou uma distância média de 1,46 Å. Já a distância entre o átomo de enxofre (S) e o eletrodo é fixa e aproximadamente 2,45 Å, enquanto que a distância entre o átomo de enxofre e a molécula do polímero orgânico é em média 1,73 Å.

Para o processamento computacional, no caso do eletrodo com geometria em forma de pirâmide, serão contabilizados 46 átomos de ouro (Au), 2 átomos de enxofre (S) para todos os dispositivo dos grupos 1 e 2.

Nesta pesquisa, para a primeira configuração, isto é, grupo 1 foram contabilizados dentro do bulk para o dispositivo inicial os átomos dos eletrodos de (Au), os átomos ligantes (S) mais 5 átomos de carbono (C) e 5 átomos de hidrogênio (H), totalizando 58 átomos. Além disso, foi utilizado um dispositivo intermediário contendo 9 átomos de (C) e 9 átomos de (H) dentro do bulk com um total de 66 átomos e por último, um dispositivo contendo 19 átomos de (C) e 19 átomos de (H) apresentando dentro de seu bulk um total de 86 átomos.

Para a configuração 2, isto é, grupo 2 para o dispositivo inicial foram contabilizados dentro do bulk os átomos dos eletrodos de (Au), os átomos ligantes (S) sendo adicionados mais 6 átomos de (C) e 6 de (H) da cadeia polimérica, totalizando 60 átomos. Já para o dispositivo intermediário foram utilizados na cadeia polimérica 10 átomos de (C) e 10 de (H) somados aos átomos dos eletrodos e dos átomos ligantes dentro do bulk passando a totalizar 68 átomos. Por último, no caso da cadeia polimérica contendo 20 átomos de (C) e 20 átomos de (H) somados aos átomos dos eletrodos e os ligantes irá totalizar 88 átomos dentro do bulk.

De maneira semelhante, o eletrodo de geometria plana, terá contabilizado para todos os dispositivos dos grupos 1 e 2, cerca de 72 átomos dos eletrodos de (Au) e 2 átomos ligantes de (S).

Nos dispositivos do grupo 1 inicialmente para a cadeia polimérica com 5 átomos de (C) e 5 átomos de (H) terá um total de 84 átomos dentro do bulk. Já no segundo caso, ou seja, cadeia polimérica contendo 9 átomos de (C) e 9 de (H) irá ser contabilizado um total de 92 átomos dentro do bulk, por último, para o terceiro caso com 19 átomos de (C) e 19 de (H) serão contabilizados um total de 112 átomos dentro do bulk.

Já para o grupo 2, no caso da cadeia polimérica com 6 átomos de (C) e 6 de (H) serão utilizados 86 átomos dentro do bulk. Enquanto que para o segundo caso, deverá conter cerca de 10 átomos de (C) e 10 de (H), totalizando 94 átomos dentro do bulk e por último, para o terceiro caso com a cadeia polimérica constituída de 20 átomos de (C) e 20 de (H) serão contabilizados 114 átomos dentro do bulk.

Em seguida, foram definidas as janelas de polarização em que os dispositivos serão submetidos, neste caso, uma curta variando de 0,0 até 0,1 Volt e outra longa dentro do intervalo de 0,0 até 1,0 Volt.

Por último, foram realizados os cálculos do transporte eletrônico utilizando a THE combinada com FGNE para produzir as curvas da T(E), D(E), I-V e G-V e em seguida serem analisadas e se determinar as faixas de tensão nas quais se observa os efeitos de IQD e IQC nas curvas de I-V e G-V, além de classificar os dispositivos quanto a sua condutividade elétrica.

CAPÍTULO 3 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS:

Os resultados desta pesquisa partiram de investigações nos sistemas, cujo design do dispositivo é na realidade uma única cadeia de polímero como região central, esta por sua vez está acoplada a dois eletrodos semi-infinitos de ouro (Au) em suas extremidades.

As propriedades de transporte eletrônico foram modeladas através de cálculos baseados na THE combinada com o método da FGNE.

Primeiramente, as cadeias foram otimizadas através do THE [49] em um grupo thiol livre a uma temperatura eletrônica de 300 K e os valores de energia obtidos apresentam valores muito próximos das energias físicas para o caso a 0 K. Embora não se tenha temperatura física no sistema, o método de integração para a zona de Brillouin em metais proposta por M. Methfessel e A.T. Paxton [50] garante uma convergência exponencial.

Para garantir um desempenho ideal, a escolha dos polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, melhor organização das cadeias, reprodutibilidade e valores de maior condutividade foram levados em consideração neste estudo.

Em seguida, as cadeias foram posicionadas perpendicularmente aos eletrodos de (Au), cujas superfícies dos eletrodos são simétricas a uma distância fixa com ligação do tipo (Au-S) acoplada à molécula.

Os resultados foram obtidos ao longo de uma curta e outra larga janela de polarização respectivamente, de 0,0 a 0,1 Volt (baixa tensão) e 0,0 a 1,0 Volt (alta tensão).

Os espectros foram obtidos para uma série de 16 polímeros conjugados, sendo que na Figura 9, para fins de ilustração, está sendo mostrado somente o dispositivo com cadeia polimérica contendo 5 átomos de carbonos, conectado a eletrodos em forma de pirâmide, ilustrado pela Figura 9a e com geometria plana, como mostra a Figura 9b.



Figura 9: Dispositivo constituído por uma molécula com 5 átomos de carbonos conectada a eletrodos de (Au) através de átomos ligantes (S) com geometria em forma de pirâmide (a) e com geometria plana (b).

De maneira conveniente, os dispositivos simulados neste trabalho foram separados em quatro subgrupos:

Subgrupo 1.1: Dispositivos contendo quantidades ímpares de átomos de carbono (Polímeros Conjugados Insaturados - PCI) conectados a eletrodos com geometria em forma de pirâmide, de acordo com a Tabela 3.



Tabela 3: Dispositivos com Polímeros Conjugados Insaturados - PCI acoplados a eletrodos de (Au) com geometria em forma de pirâmide.

Subgrupo 1.2: Dispositivos contendo quantidades pares de átomos de carbono (Polímeros Conjugados Saturados - PCS) conectados a eletrodos com geometria em forma de pirâmide, como mostra a Tabela 4.



Tabela 4: Dispositivos com Polímeros Conjugados Saturados - PCS conectados a eletrodos de (Au) com geometria em forma de pirâmide.

Subgrupo 2.1: Dispositivos contendo quantidades ímpares de átomos de carbono (Polímeros Conjugados Insaturados - PCI) conectados a eletrodos de geometria plana, de acordo com a Tabela 5.





Tabela 5: Dispositivos com Polímeros Conjugados Insaturados - PCI conectados a eletrodos de (Au) com geometria plana.

Subgrupo 2.2: Dispositivos contendo quantidades pares de átomos de carbono (Polímeros Conjugados Saturados - PCS) conectados a eletrodos de geometria plana, como mostra a Tabela 6.



Tabela 6: Dispositivos com Polímeros Conjugados Saturados - PCS conectados a eletrodos de (Au) com geometria plana.

Definidos os grupos e seus respectivos subgrupos, foram realizados os cálculos das densidades de estados D(E) e dos espectros de transmissão T(E) ambos sob campo zero ou tensão nula. Posteriormente os subgrupos 1.1, 1.2, 2.1 e 2.2 foram submetidos a um potencial elétrico externo sob dois regimes:

(i) baixa tensão variando de 0,0 a 0,1 Volt;

(*ii*) alta tensão variando de 0,0 a 1,0 Volt.

A partir das curvas de I-V e G-V obtidas para estes dispositivos foi possível perceber a existência de três (3) zonas de classificação, conforme suas intensidades:

(*i*) Primeira zona: definida pelos dispositivos (5), (6), (7) e (8) cujas curvas I-V e G-V apresentam intensidades acentuadas;

(*ii*) Segunda zona: constituída pelos dispositivos (9) e (10) em que curvas I-V e G-V mostram intensidades intermediárias;

(iii) Terceira zona: composta pelos dispositivos (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18),

(19) e (20) apresentando curvas I-V e G-V com intensidades baixas ou menos acentuadas.

Buscando tornar a compreensão das propriedades elétricas desse grupo de dispositivos organizada e sistemática, foram utilizados somente alguns resultados entre todos simulados nesse trabalho, tanto que a partir de suas características de I-V e G-V será apresentado apenas um resultado especifico de cada zona para cada subgrupo, sendo assim:

(*i*) Primeira zona – as cadeias com 5 cinco e 6 seis átomos carbonos;

(*ii*) Segunda zona – cadeias com 9 nove e 10 dez átomos de carbonos;

(iii) Terceira zona – cadeias com 19 dezenove e 20 vinte átomos de carbonos.

Ao analisar os orbitais HOMO e LUMO dos dispositivos escolhidos para representar cada zona, foi possível perceber que no caso do Subgrupo 1.1 (Dispositivos ímpares com eletrodos em forma de pirâmide) existem orbitais bem distribuídos ou delocalizados na região do HOMO mas altamente localizados na região do LUMO, como mostra a Figura 10, para os dispositivos com 6, 10 e 20 átomos de carbono.

O fato dos seus orbitais se apresentarem dessa maneira nos indica que as intensidades de I-V e G-V do Subgrupo 1.1 serão maiores do que as do Subgrupo 1.2 quando comparadas. Isso se deve também em virtude de uma "*corrente de lacuna*" proveniente do elétron livre o que contribui consideravelmente para a intensidade de corrente.



Figura 10: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com eletrodos de geometria em forma de pirâmide: (A) a primeira zona - contendo 5 átomos de (C). (B) a segunda zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 9 átomos de (C) e em (C) a terceira zona - apresentando 19 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que em (D), (E) e (F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão nula.

Enquanto que na Figura 11, foram exibidos os orbitais HOMO e LUMO para os dispositivos do Subgrupo 1.2, apresentando seus orbitais altamente localizados na janela de condução, ou seja, na região do HOMO e LUMO para os dispositivos contendo 10 e 20 átomos de (C) e bem distribuído apenas na região do LUMO para o dispositivo com 6 átomos de (C), revelando assim que suas intensidades de I-V e *G*-V serão distintas de maneira drástica em comparação com os dispositivos do Subgrupo 1.1 devido a não existência de uma corrente de lacuna e associada a dificuldade de se quebrar as ligações σ evidenciada pelo forte acoplamento dos orbitais.



Figura 11: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com eletrodos de geometria em forma de pirâmide: (A) a primeira zona - contendo 6 átomos de (C). (B) a segunda zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 10 átomos de (C) e em (C) a terceira zona - apresentando 20 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que em (D), (E) e (F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão nula.

Por outro lado, na Figura 12, são exibidos os orbitais HOMO e LUMO dos dispositivos conectados a eletrodos com geometria plana com quantidades ímpares Subgrupo 2.1, ao serem analisados foi possível perceber que seus orbitais denotarão curvas de I-V e G-V com grandes intensidades, uma vez que seus orbitais se apresentam bem distribuídos ao longo da molécula, ainda que localizados nos eletrodos para todos os dispositivos, isto é, para os dispositivos com 5, 9 e 19 átomos de carbonos, além da contribuição também da corrente de lacuna.



Figura 12: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com eletrodos de geometria plana: (A) a primeira zona - contendo 5 átomos de (C). (B) a segunda zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 9 átomos de (C) e em (C) a terceira zona - apresentando 19 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que em (D), (E) e (F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão nula.

Por último, foram observados os orbitais moleculares para o Subgrupo 2.2 mostrando que deverão ser esperadas intensidades de I-V e G-V menores quando comparadas com as do Subgrupo 2.1, devido o forte acoplamento, ainda que seus orbitais se apresentem bem distribuídos ou delocalizado, mas principalmente por não se ter corrente de lacuna.



Figura 13: Modelo geométrico de polímeros conjugados para três zonas de operações com eletrodos de geometria plana: (A) a primeira zona - contendo 5 átomos de (C). (B) a segunda zona - intermediária com uma cadeia polimérica composta por 9 átomos de (C) e em (C) a terceira zona - apresentando 19 átomos de (C) na sua estrutura. Enquanto que em (D), (E) e (F) são exibidos os orbitais moleculares na janela de condução sob a tensão nula.

Após analisar os orbitais moleculares de todos os subgrupos, serão apresentados as curvas I-V e G-V sob baixa e alta tensão para cada zona e a partir delas explicados os fenômenos de IQ. Embora se tenha a mesma junção e mesmo dispositivo para cada regime de tensão, serão obtidos resultados com comportamentos drasticamente distintos, então para que fosse possível realizar a comparação entre as curvas dos dois regimes foi necessário tomar as curvas de alta tensão apenas na faixa de intervalo linear, na qual se tem a ocorrência dos fenômenos de IQD, isto é, estas curvas foram tomadas variando de 0,0 até 0,1 Volt.

Na Figura 14a, para exemplificar o que foi mencionado acima, será apresentado a curva I-V no regime de alta tensão para a cadeia de 6 átomos de carbonos. Uma relação linear é verificada em 0 < V < 0,26 Volt. Já no intervalo 0,26 < V < 0,41 Volt, o dispositivo não depende linearmente da tensão, e na faixa de tensão 0,42 < V < 0,65 Volt, foi obtido o design de um dispositivo "*Field Effect Transistor*" (FET), ou seja, de um transistor de efeito campo e

surge uma "*Negative Differential Resistance*" (NDR) ou resistência diferencial negativa (RDN) com um valor mínimo de 0,72 Volt.

Experimentalmente K. Seo e H. Lee [51] demonstraram mudanças no transporte de elétrons em junções moleculares de alcanetiol para uma tensão de até 0,6 Volt. No entanto, nesse trabalho foi obtido NDR para uma janela maior do que 0,7 Volt. É importante lembrar que foram obtidos na escala de nano dispositivos efeitos semelhantes aos da microeletrônica. A nível molecular, a zona de depleção é originada devido à sobreposição dos orbitais de fronteiras. A ativação do FET é obtida devido a uma excitação externa na estrutura molecular, como por exemplo, um campo elétrico externo ou uma tensão, foto estimulação e a um correspondente terminal de "*Gate*" [52].



Figura 14: Na Figura 14(a) a curva sob alta tensão (0 a 1,0) para a cadeia de átomos de (C) mostrada em linha tracejada na cor vermelho com uma inserção de curva de alta tensão dentro do intervalo linear (0 < V < 0,1 Volt). Na Figura 14(b), cálculo da I-V na faixa linear (0 < V < 0,1 Volt) para baixa tensão (linha tracejada em preto). Na Figura 14(c) a indicação de IQ na curva I-V sob alta e baixa tensão, ilustrada por uma elipse tracejada em preto, com um "Inset" exibindo o intervalo específico de ocorrência do fenômeno de IQ.

3.1- Densidade de Estados D(E) e Espectro de Transmissão T(E) sob Tensão Nula ou Campo Zero:

Nesta seção, foram realizadas análises sobre as curvas de Densidade de Estados D(E) e dos Espectros de Transmissão T(E) para os Subgrupos: 1.1, 1.2, 2.1 e 2.2, respectivamente. As curvas tracejadas em preto representam os resultados obtidos para a primeira zona, ou seja, cadeias poliméricas com 5 e 6 átomos de (C). As curvas tracejadas em vermelho exibem os resultados da segunda zona, isto é, cadeias com 9 e 10 átomos de (C). As curvas tracejadas em azul são os resultados da terceira zona contendo 19 e 20 átomos de (C) em sua cadeia polimérica e por último, a linha tracejada em verde indica o nível de Fermi (ε_F).



Figura 15: Representação das curvas de Densidade de Estados D(E) (a) e do Espectro de Transmissão T(E) (b) sob campo zero ou tensão nula do Subgrupo 1.1.

Os dispositivos do Subgrupo 1.1, contendo 5, 9 e 19 átomos de carbonos conectados a eletrodos de ouro (Au) em forma de pirâmide exibem na Figura 15a, curvas de D(E) com ausência de "*gap*'s", sendo assim, dispositivos do Subgrupo 1.1 possuem um comportamento metálico. Semelhante ao obtido no trabalho proposto por C.A.B. Silva Jr.; J.F.P. Leal; V.F.P. Aleixo; F.A. Pinheiro; J. Del Nero [53] uma vez que, a molécula está isolada apresenta comportamento de um isolante ou semicondutor, mas ao ser conectada a eletrodos metálicos passam a ser condutoras, portanto não apresentam gap's.

Na Figura 15a, esse comportamento metálico se deve exclusivamente à contribuição dos eletrodos de (Au), pois há estados ocupados na banda de valência, isto é, na região do HOMO no entorno do nível de Fermi E_F, além de apresentarem níveis de energias muito próximos aos dos polímeros orgânicos conjugados e isto proporciona a possibilidade para que ocorra o transporte eletrônico.

Na Figura 15b, os dispositivos do Subgrupo 1.1. exibem curvas de T(E) indicando que há uma maior probabilidade de ocorrer o transporte eletrônico dentro da janela de condução próximo do \mathcal{E}_{F} . Vale ressaltar que estes picos nas curvas do T(E) serão imprescindíveis para a identificação de (IQ) na transmitância durante as análises dos espectros de transmissão dos dispositivos submetidos à baixa e alta tensão, já que representam as assinaturas características desses dispositivos.

Para os dispositivos do Subgrupo 1.2, com quantidades pares de átomos de carbono conectados a eletrodos de (Au) com geometria em forma de pirâmide, verificamos que na Figura 16a também não há gap's, devido ao caráter metálico, semelhante ao Subgrupo 1.1. Tais dispositivos apresentam estados altamente ocupados na região do HOMO próximo do \mathcal{E}_{F} . Neste caso, para polímeros conjugados não dopados surgem uma quantidade menor de estados localizados HOMO - LUMO, comparados ao Subgrupo 1.1 e picos de D(E) menores devido a não existência de lacuna.



Figura 15: Representação das curvas de Densidade de Estados D(E) (a) e do Espectro de Transmissão T(E) (b) sob campo zero ou tensão nula do Subgrupo 1.2.

Por outro lado, na Figura 16b, foi possível observar as curva da transmitância com uma quantidade menor de picos, na região do HOMO-LUMO, dificultado o transporte eletrônico, previsto pelos orbitais moleculares, ilustrados na Figura 11. No Subgrupo 1.1 existe uma maior de concentração de elétrons na banda de valência quando comparado ao Subgrupo 1.2, como esperado, já que os dispositivos do Subgrupo 1.1 possuem um elétron sobrando na camada de valência, tendo também a formação de uma corrente de deslocamento de lacuna, influenciando nas intensidades das curvas I-V e G-V.

No caso dos subgrupos seguintes, há um novo parâmetro a ser considerado, que é a geometria do eletrodo para o Subgrupo 2.1, sendo responsável por mudanças drásticas nas curvas de D(E), T(E), I-V e G-V. Este eletrodo é plano possui a molécula polimérica sendo conectada ao átomo ligante (S) e este por sua vez será conectado exatamente ao átomo central do eletrodo (Au), semelhante ao procedimento realizado em casos experimentais *"Scanning Tunnelling Microscope"* (STM) [54].

Na Figura 17a, para os dispositivos do Subgrupo 2.1, portanto cadeias de polímeros orgânicos com quantidades ímpares de átomos de carbono conectadas a eletrodos de (Au) com geometria plana, novamente o caráter metálico é exibido e novamente esse comportamento se deve exclusivamente à contribuição dos eletrodos de (Au).



Figura 17: Representação das curvas de Densidade de Estados D(E) (a) e do Espectro de Transmissão T(E) (b) sob campo zero ou tensão nula do Subgrupo 2.1.

Na Figura 17b, nas curvas do T(E) foi possível observar para todos os dispositivos que em suas curvas existe a presença de picos de singulares, indicando que há probabilidade de ocorrer transmissão de elétrons e consequentemente efetivar o transporte eletrônico.

Estes resultados estão em consonância com orbitais moleculares mostrados na Figura 12, já que se apresentam com um forte acoplamento nos eletrodos e distribuídos ao longo da molécula, indicando uma maior dificuldade para que ocorra o tunelamento, devido o fluxo desordenado de elétrons, diferentemente do caso de eletrodos com geometria em forma de pirâmide. Por último, na Figura 18 são exibidos os resultados das curvas da D(E) e T(E) para

o Subgrupo 2.2, lembrando que são os dispositivos com quantidades pares de átomos de (C) em sua cadeia polimérica, conectados a eletrodos de (Au) com geometria plana.



Figura 16: Representação das curvas de Densidade de Estados D(E) (a) e do Espectro de Transmissão T(E) (b) sob campo zero ou tensão nula do Subgrupo 2.2.

As curvas da D(E) na Figura 18a, apresentam comportam metálico, semelhante aos outros subgrupos, entretanto apresentam uma concentração menor de elétrons na banda de valência e na banda de condução, se comparada com o Subgrupo 2.1. Enquanto que na Figura 18b, nota-se que há um aumento na probabilidade de transmissão, devido a presença de mais picos de transmissão, tanto na região do HOMO quanto na do LUMO, mas explicado por conta do aumento da desordem provocada pela geometria do eletrodo.

Sob campo zero ou tensão nula, foi possível perceber que as curvas de D(E) e do T(E) do Subgrupo 1.1 quando comparadas com as curvas do Subgrupo 1.2, Subgrupo - 2.1 e Subgrupo - 2.2 estão em consonância com a literatura, pois quando as moléculas estão isoladas se comportam como isolantes ou semicondutores, mas quando conectadas a eletrodos de (Au) passam a ter um comportamento metálico.

Os resultados do Subgrupo 1.1, denotam claramente que existe uma grande concentração de elétrons na banda de valência e também na banda de condução, permitindo assim que ocorra o transporte eletrônico e possivelmente apresentando curvas de I-V e G-V com intensidades acentuadas. Enquanto que os resultados do Subgrupo 1.2 indicam uma concentração significativa de elétrons na banda de valência e na de condução, porém menor do que as do Subgrupo 1.1. Sendo assim, estes dispositivos deverão apresentar curvas de I-V e de G-V com menor intensidade, se comparadas com as do Subgrupo - 1.1. Já para o caso dos Subgrupos 2.1 e 2.2, ao analisar os orbitais moleculares desses subgrupos ficou claro que

são mais localizados e fortemente acoplados quando comparados com os Subgrupos 1.1 e 1.2. Dessa maneira, estes resultados sugerem que as curvas de I-V e G-V se apresentarão com mais oscilações do que as curvas dos Subgrupos 1.1 e 1.2.

3.2- Espectro de Transmissão T(E) sob Tensão Nula ou Campo Zero, Baixas e Altas tensão:

Nesta seção serão apresentadas apenas um resultado para cada zona dos respectivos subgrupos, sendo assim para a primeira zona será exposto os dispositivos com 5 e 6 átomos de (C). Já na segunda zona, serão utilizados os resultados com 9 e 10 átomos de (C) e por último, na terceira zona os resultados com 19 e 20 átomos de (C) na cadeia polimérica. A partir disso, foram realizadas análises através da comparação dos resultados obtidos sob tensão nula, baixa e alta tensão, permitindo observar exatamente onde havia ocorrência das supressões ou não dos picos de transmissão, ocasionando assim, os fenômenos de IQD ou IQC, respectivamente.

Inicialmente foi realizado um estudo apenas da transmissão em função da energia, mas posteriormente foi necessário observar em quais faixas de tensão ocorriam os fenômenos de IQ, sejam construtivos ou destrutivos, o que irá fornecer também indicações de possíveis de oscilações nas curvas I-V e G-V.

3.2.1- Resultados para o Subgrupo - 1.1:(i) Subgrupo 1.1 - Primeira zona:

Neste subgrupo serão exibidos os resultados obtidos para cadeias poliméricas, com quantidades ímpares de átomos de carbono, conectadas a eletrodos de ouro com geometria em forma de pirâmide. Após analisar o espectro de transmissão do dispositivo sob: campo zero ou tensão nula, baixa e alta tensão foi possível perceber que ocorre o aparecimento de singularidades de IQ nos resultados de baixa tensão que não estão presentes nos resultados sob campo zero ou tensão nula e alta tensão, por exemplo, na primeira zona está o dispositivo com cinco 5 átomos de (C), como mostra a Figura 19a. Por outro lado, na Figura 19b, está sendo exibido o espectro de transmissão sob tensão nula, enquanto que na Figura 19c, o espectro de transmissão para baixa tensão e por último, na Figura 19d, o espectro de transmissão para o regime de alta tensão.



Figura 17: (a) dispositivo com 5 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetido a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Note que há picos de transmissão presentes nos resultados sob campo zero, preservados tanto nos de baixa como nos de alta tensão, tornando facilmente visível as singularidades presentes somente nos resultados obtidos para baixa tensão. Por exemplo, na Figura 19c, o dispositivo apresenta uma singularidade, indicada por uma elipse tracejada em vermelho, em aproximadamente -1,35 eletrovolt (eV) e ao se observar a Figura 19b e o resultado sob alta tensão, Figura 19d, nessa faixa de energia, em -1,35 eV, é possível perceber que não há tal singularidade ou que estão atenuadas, indicada por uma elipse tracejada em vermelho. Dessa maneira, pode-se inferir que os picos de transmissão presentes nas curvas de alta tensão não interferem no transporte eletrônico, por outro lado, precisa-ses identificar se esse comportamento ocorre somente na faixa de tensão de comparação, isto é, de (0 a 0,1 Volt) ou em todo intervalo considerado de alta tensão, (0 a 1,0 Volt). Para isso, foi necessário construir gráficos que evidenciassem também os intervalos de tensão nos quais se teriam os picos de transmissão responsáveis por produzir IQD e/ou IQC e estão sendo apresentados na Figura 20.



Figura 18: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Ao analisar o gráfico da transmissão 3D em baixa tensão, ilustrado pela Figura 20a, foi possível perceber que existe na mesma faixa de energia, em - 1,35 eV, observado na Figura 19c um pico localizado entre 0,065 < V < 0,08 Volt, sendo responsável por produzir IQD, indicado por uma seta tracejada em vermelho. Enquanto que na Figura 20c é possível observar uma assinatura desse pico de IQD indicada pela seta tracejada em vermelho, na região delimitada por uma elipse tracejada na cor vermelho. Por outro lado, na Figura 20d, em todas as faixas de tensão, foram observados picos de transmissão sendo suprimidos, indicado pela região delimitada pela elipse tracejada na cor vermelho, tanto que na Figura 20b, no gráfico 3D do espectro de transmissão para alta tensão não existem picos de transmissão nessa faixa de energia, em - 1,35 eV e tensão 0,065 < V < 0,08 Volt. Além disso, os picos de transmissão presentes entre -2,0 < E < -1,95 eV; - 0,5 < E < - 0,45 eV e - 0,20 < E < 0,5 eV não causam IQD, como mostra a Figura 19d. Note que esses picos estão presentes nas curvas de transmitância para campo zero e alta tensão, em consonância com o mapa 2D, na Figura

20d, tendo ausência dessas assinaturas de picos de transmissão produzindo IQD, indicado por uma elipse tracejada em vermelho, o que permite concluir que estes picos são características próprias do dispositivo.

(ii) Subgrupo 1.1 - Segunda Zona:

De maneira semelhante, na Figura 21a, pode se observar a segunda zona com o dispositivo apresentando 9 átomos de (C) e na Figura 21c, as curvas da transmitância em função apenas da energia com uma singularidade entre - 1.15 < E < -1,0 eV, indicada por uma elipse tracejada em vermelho. Note que esta singularidade não está presente nas curvas de transmitância sob campo zero, Figura 21b e está atenuada no resultado obtido em alta tensão ou não está interferindo no transporte eletrônico, neste caso, indicado também por uma elipse tracejada em vermelho, como mostra a Figura 21d.



Figura 19: (a) dispositivo com 9 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetido a baixas tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Enquanto que em - 1,8 eV, - 0,54 eV, - 0,25 eV e 1,23 eV, continua-se a ter os picos de transmissão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, baixa e alta tensão

sendo portanto assinaturas características do dispositivo. Já no gráfico de transmissão 3D em função da tensão, foi possível perceber na Figura 22a, regime de baixa tensão, picos de transmissão responsáveis por produzir IQD na mesma faixa de energia da Figura 21c, isto é, entre – 1,15 < E < -1,0 eV, localizado em duas faixas de tensão, a primeira entre 0,015 < V < 0,037 Volt e a segunda em 0,065 < V < 0,087 Volt, indicados por uma seta tracejada em vermelho. Por outro lado, na Figura 22b, regime de alta tensão, foi possível notar que os picos responsáveis por produzir IQD foram completamente atenuados ou não interferem no transporte eletrônico, ilustrado por uma seta pontilhada na cor vermelho, sendo observado o mesmo comportamento no mapa 2D de baixa tensão, Figura 22d, indicado por uma elipse tracejada em vermelho.



Figura 20: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Dessa maneira, podemos concluir que de fato ocorre uma supressão dos picos de transmissão responsáveis por produzir as IQD nas curvas de transmitâncias sob o regime de baixa tensão e que deverão influenciar no comportamento das curvas de I-V e G-V com possíveis oscilações nas faixas de tensão entre 0,015 < V < 0,037 Volt e em 0,065 < V < 0,087 Volt.

(ii) Subgrupo 1.1 - Terceira Zona:

Por último, tem-se a terceira zona, com o dispositivo contendo 19 átomos de (C), apresentado na Figura 23a. Observa-se também que este dispositivo apresenta uma singularidade nas curvas de transmitâncias em aproximadamente – 1,17 eV, indicada por uma elipse tracejada em vermelho na Figura 23c. Note que esta singularidade não está presente nas curvas de transmitância sob campo zero, como mostra a Figura 23b, por outro lado, esta singularidade está acentuadamente atenuada nas curvas do espectro de transmissão quando submetido a alta tensão, evidenciado na Figura 23d, portanto não interferindo no transporte eletrônico, neste caso, indicado também por uma elipse tracejada em vermelho.



Figura 21: (a) dispositivo com 19 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Por outro lado, em – 1,75 eV, - 0,8 eV, - 0,6 eV, - 0,3 eV, 0,65 eV e 1,25 eV, continua-se a ter os picos de transmissão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, baixa e alta tensão, sendo portanto assinaturas características do dispositivo. Já no gráfico de transmissão 3D em função da tensão, foi possível perceber na Figura 24a, regime de baixa tensão, picos de transmissão responsáveis por produzir IQD na mesma faixa de energia da Figura 23c, isto é, em – 1,17 eV, localizado em duas faixas de tensão, a primeira entre 0,018 < V < 0,043 Volt e a segunda em 0,083 < V < 0,096 Volt, indicados por uma seta tracejada em vermelho.



Figura 22: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Enquanto que na Figura 24b, sob o regime de alta tensão, foi possível notar que os picos responsáveis por produzir IQD foram completamente atenuados ou não interferem no transporte eletrônico, ilustrado por uma seta tracejada na cor vermelho, sendo observado o

mesmo comportamento no mapa 2D de baixa tensão, Figura 24c, delimitado por uma elipse tracejada na cor vermelho e de alta tensão na Figura 24d, indicado por uma elipse tracejada em vermelho.

3.2.2- Resultados para o Subgrupo - 1.2:

Nesta seção, serão apresentadas as curvas de transmissão para os dispositivos contendo quantidades pares de átomos de (C) em sua molécula polimérica. Note que nos Subgrupos 1.2 e 2.2 não há elétrons livres na camada de valência, diferentemente dos Subgrupos 1.1 e 2.1, então quando se observa os efeitos de interferência quântica nas curvas I-V e G-V, certamente deverão se apresentar extremamente acentuados, já que os portadores de cargas passarão a ter um menor grau de liberdade para se locomoverem ao longo da molécula polimérica sendo, portanto necessário envolver uma maior quantidade de energia para ocorrer o tunelamento de elétrons e com isso, efetivar o transporte eletrônico, exigindo uma grande acomodação da cadeia polimérica.

(i) Subgrupo 1.2 - Primeira zona:

Na Figura 25a, está o dispositivo contendo 6 átomos de (C), conectado a eletrodos de (Au). Já na Figura 25b, observa-se a curva do espectro de transmissão submetido a campo zero, enquanto que na Figura 25c, está a curva sob baixa tensão, em que se percebe o surgimento de picos de transmissão responsáveis por produzir IQD, indicado por uma elipse tracejada em vermelho, em aproximadamente -1,0 eV, e estas IQD não estão presentes nos resultados sob campo zero e alta tensão, que nesta faixa de energia, estas singularidades estão atenuadas e não interferem no transporte eletrônico como está sendo indicado por uma elipse tracejada em vermelho na Figura 25d. Por outro lado, os picos de transmissão em - 0,6 eV, - 0,3 eV e 1,35 eV continuam presentes nas curvas da transmitância para campo zero, baixa e alta tensão, o que permite concluir que estes picos também são características próprias do dispositivo.



Figura 23: (a) dispositivo com 6 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Para o espectro de transmissão 3D, há no regime de baixa tensão, os picos de transmissão responsáveis por produzir IQD. Foi possível notar a presença de três singularidades, indicadas por setas tracejadas em vermelho, na Figura 26a. Além disso, observa-se que ocorre a supressão de picos de transmissão nessa faixa de energia, ilustrado por elipses tracejadas em vermelho, na Figura 26c e indica os intervalos de tensão que provavelmente apresentarão oscilações nas curvas de I-V e G-V, neste caso, entre 0 < V < 0,017 Volt, 0,026 < V < 0,055 Volt e 0,075 < V < 0,096 Volt.

Enquanto que na Figura 26b, indicado por uma seta tracejada em vermelho, está o espectro de transmissão sem picos singulares ou atenuados não produzindo IQD, assim como na Figura 26d no mapa 2D, onde não há assinaturas desses picos de transmissão, ilustrado por uma elipse tracejada na cor vermelho. Dessa maneira, percebe-se que não há qualquer tipo de interferência no transporte eletrônico quando o dispositivo é submetido ao regime de alta tensão.



Figura 24: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

É importante ressaltar que fisicamente essas supressões nos picos de transmissão podem indicar uma tentativa do dispositivo em acessar estados inacessíveis, seja porque já estão ocupados ou por não possuir energia suficiente para permitir que o transporte eletrônico pudesse ser efetivado, tendo por sua vez possíveis consequências para as curvas I-V e G-V.

(ii) Subgrupo 1.2 - Segunda zona:

De maneira semelhante, ocorreu na segunda zona. Na Figura 27a, está o dispositivo contendo 10 átomos de (C). Enquanto que na Figura 27b, tem-se a curva de transmissão sob campo zero ou tensão nula.

Já na Figura 27c, observa-se as curvas de transmissão sob o regime de baixa tensão nas quais surgem os picos de transmissão produzindo IQD, no nível de energia localizado em aproximadamente – 1,65 eV, indicado por uma elipse tracejada em vermelho. Por último, na Figura 27d, tem-se as curvas de transmissão sob o regime de alta tensão.


Figura 25: (a) dispositivo com 10 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Note que esta singularidade não está presente nas curvas de transmitância sob campo zero, Figura 27b e está atenuada quando submetida a alta tensão, neste caso, indicada por uma elipse tracejada em vermelho, na Figura 27d. Enquanto que em -0.87 eV, -0.48 eV, e 1,0 eV, continua-se a ter os picos de transmissão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, baixa e alta tensão.

Já para o caso do espectro de transmissão 3D, há no regime de baixa tensão, os picos de transmissão responsáveis por produzir IQD na mesma faixa de energia, em aproximadamente - 1,65 eV. Foi possível notar a presença de duas singularidades, indicadas por setas tracejadas em vermelho na Figura 28a. Além disso, observou-se que ocorre a supressão de picos de transmissão nessa faixa de energia, ilustrado por uma elipse tracejada em vermelho na Figura 28c e indica os intervalos de tensão que provavelmente apresentarão oscilações nas curvas de I-V e G-V, neste caso, entre 0,013 < V < 0,035 Volt e 0,075 < V < 0,096 Volt.



Figura 26: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Na Figura 28b, indicado por uma seta tracejada em vermelho, há o espectro de transmissão sem picos singulares produzindo IQD, assim como na Figura 28d no mapa 2D, onde não há assinaturas desses picos de transmissão, indicado por uma elipse tracejada na cor vermelho. Dessa maneira, percebe-se que não há qualquer tipo de interferência no transporte eletrônico quando o dispositivo é submetido ao regime de alta tensão.

(iii) Subgrupo 1.2 - Terceira zona:

Por último, tem-se a terceira zona, e nela o dispositivo com 20 átomos de (C), como mostra a Figura 29a. Enquanto que na Figura 29b, há a curva de transmissão sob campo zero ou tensão nula, já na Figura 29c, sob o regime de baixa tensão, observa-se singularidades nas curvas de transmitância em aproximadamente -1,8 eV e em -1,3 eV, indicadas por uma elipse tracejada em vermelho. Note que estas singularidade não estão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, por outro lado estão atenuadas nas curvas do espectro de

transmissão sob o regime de alta tensão, neste caso, indicada também por uma elipse tracejada em vermelho, como mostra a Figura 29d.



Figura 27: (a) dispositivo com 20 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Enquanto que em -0,65 eV, há os picos de transmissão superpostos e em aproximadamente 0,4 < E < 0,5 eV; 1,0 < E < 1,17 eV e 1,59 < E < 1,65 eV, continua-se a ter os picos de transmissão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, baixa e atenuadas nas curvas de alta tensão.

Já para o caso do espectro de transmissão em 3D, há na Figura 30a, as curvas de baixa tensão, apresentando picos de transmissão responsáveis por produzir IQD, nas faixas de energia em aproximadamente -1,8 eV e em -1,3 eV, respectivamente. Foi possível notar a presença de duas singularidades em - 1,8 eV e outras duas em - 1,3 ev, indicadas por setas tracejadas em vermelho.

Além disso, observou-se que ocorre a supressão de picos de transmissão nessas faixas de energia, ilustrado por uma elipse tracejada em vermelho, na Figura 30c e indica os intervalos de tensão que provavelmente apresentarão oscilações nas curvas de I-V e G-V,

neste caso, entre 0,013 < V < 0,035 Volt; 0,043 < V < 0,064 Volt e 0,075 < V < 0,096 Volt. Enquanto que na Figura 30b, sob o regime de alta tensão, em - 1,8 eV, os picos de transmissão não estão suprimidos e em - 1,3 não há picos de transmissão produzindo IQD em ambos os casos, indicado por setas tracejadas em vermelho, podendo ser claramente observado pela elipse tracejada em vermelho no mapa 2D da Figura 30d.



Figura 28: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Após analisar os resultados da densidade de estados, das curvas de transmissão sejam elas sob campo zero ou tensão nula, baixa ou alta tensão, foi possível perceber que tanto para o Subgrupo 1.1 quanto para o 1.2, quando submetidos a baixa tensão produzem picos de transmissão associados ao fenômeno de interferência quântica destrutiva em todas as zonas para ambos os subgrupos. Neste momento, pode-se associar a estes fenômenos de IQD com os possíveis estados não acessados, devido já se encontrarem ocupados ou por não existir energia suficiente para que ocorra o transporte eletrônico, sendo assim o dispositivo tende a se

acomodar rapidamente, de tal maneira a buscar efetivar o transporte de elétrons. Já para os gráficos do espectro de transmissão 3D, isto é, T(E,V), há supressões dos picos de transmissão em determinadas faixas de tensão que revelaram os intervalos em que as curvas de I-V e G-V, poderão apresentar instabilidade, ou seja, IQD com oscilações em suas curvas e se espera que estas oscilações sejam mais acentuadas para o Subgrupo 1.2, já que não possuem elétrons livres. Enquanto que para o caso no qual os dispositivos são submetidos a alta tensão foi possível perceber que os picos de transmissão suprimidos desaparecem ou não contribuem para produção de IQD, ao invés disso na realidade mostram que o transporte eletrônico é favorecido sem a necessidade de rápida acomodação, uma vez que os estados se encontram acessíveis. Portanto, pode ser considerado como sendo um fenômeno de interferência quântica construtiva (IQC).

3.2.3- Resultados para o Subgrupo - 2.1:

(i) Subgrupo 2.1 - Primeira zona:

Neste subgrupo, estão os resultados obtidos para cadeias poliméricas com quantidades ímpares de átomos de (C), conectadas a eletrodos de (Au) com geometria plana. Para primeira zona, caso em que as curvas de corrente e condutância se apresentam com intensidades acentuadas, será apresentado somente o resultado obtido para um dispositivo contendo 5 átomos de (C) em sua cadeia polimérica. Esta cadeia por sua vez foi conectada ao átomo central de uma rede plana contendo 36 átomos de (Au), para realizar esta conexão. Foi utilizado o átomo ligante (S), mencionado anteriormente, simulando uma topografia regular.

Na Figura 31a, tem-se o dispositivo, enquanto que na Figura 31b, está sendo apresentada a curva do espectro de transmissão obtida para o caso em que o dispositivo é submetido a tensão nula. Por outro lado, na Figura 31c, estão as curvas de transmissão em que o dispositivo foi submetido a baixa tensão e por último, na Figura 31d, o caso em que o dispositivo foi submetido a alta tensão e de maneira semelhante ao que foi observado nos Subgrupos 1.1 e 1.2, buscou-se identificar os picos de transmissão singulares responsáveis por produzir IQ).



Figura 29: (a) dispositivo com 5 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

A partir dos resultados exibidos na Figura 31, foi possível perceber que no caso em que o dispositivo foi submetido a baixa tensão, em aproximadamente 0,8 eV de energia há um pico singular de pequena intensidade, indicado por uma elipse tracejada na cor vermelho. Note que este pico singular não está presente na Figura 31b, sob tensão nula, enquanto que no caso de alta tensão, como mostra a Figura 31d, este pico se apresenta atenuado e também está sendo indicado por uma elipse tracejada em vermelho.

Por outro lado, ao analisar o gráfico 3D, portanto as curvas de transmissão em função da energia e da tensão, foi possível identificar os prováveis intervalos de tensão nos quais os fenômenos de IQ poderão surgir. Na Figura 32a, há as curvas de transmissão sob baixa tensão e de fato, há um pequeno pico singular, em aproximadamente 0,80 eV de energia localizado entre 0,077 < V < 0,093 Volt, indicado por uma seta tracejada em vermelho. E ao observar o mapa 2D na Figura 32c, percebe-se que há uma assinatura singular, indicada por uma elipse tracejada na cor vermelho, e assim se pode inferir que antes e depois da localização do pico singular há a supressão dos picos de transmissão, portanto possibilitando estimar o intervalo de tensão, nos quais poderão surgir oscilações na curva da I-V e consequentemente na G-V,

neste caso podem surgir entre 0 < V < 0,065 Volt e 0,07 < V < 0,1 Volt. Já na Figura 32b, no gráfico da transmissão em função da energia e da tensão, foi possível perceber que a singularidade permanece, porém atenuada e está sendo indicada por uma seta tracejada em vermelho, enquanto que no mapa 2D, ou seja, Figura 32d não há assinatura desse pico singular na mesma faixa de energia, em 0,80 eV, indicado por uma elipse tracejada em vermelho.



Figura 30: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Já os picos localizados na região do HOMO, entre -2,0 < E < -0,175 eV; -1,5 < E < -1,25 eV e - 0,25 < E < 0,0 eV são picos característicos do dispositivo, portanto assinaturas naturais.

(ii) Subgrupo 2.1 - Segunda zona:

De maneira semelhante, irá ocorrer para a segunda zona, na Figura 33a, está o dispositivo contendo 9 átomos de (C). Enquanto que na Figura 33b, tem-se a curva de transmissão sob campo zero ou tensão nula.

Já no caso da Figura 33c, foram observadas as curvas de transmissão sob o regime de baixa tensão, onde surgiram os picos de transmissão contribuindo para o aparecimento de IQD, em - 0,020 eV, indicado por uma elipse tracejada em azul, e outro pico produzindo IQD no nível de energia localizado em 0,080 eV, indicado por uma elipse tracejada em vermelho. Por último, na Figura 33d, há as curvas de transmissão sob o regime de alta tensão.



Figura 31: (a) dispositivo com 9 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Note que esta singularidade está localizada em 0,080 eV, não está presente nas curvas de transmitância sob campo zero na Figura 33b e está atenuada quando submetida a alta tensão, neste caso, indicada por uma elipse tracejada em vermelho, na Figura 33d. Enquanto que em - 2,0 < E < -1,65 eV, - 1,5 < E < -1,0 eV, - 0,20 eV (neste caso foi acentuado

passando a contribuir) e 1,25 eV, continua-se a ter os picos de transmissão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, baixa e alta tensão.

No caso a seguir, há o espectro de transmissão 3D para baixa tensão, ilustrado pela Figura 34a e sob o regime de alta tensão, mostrado pela Figura 34b. Enquanto que na Figura 34c, está o mapa 2D, da Energia em função da tensão para o regime de baixa tensão e na Figura 34d, para alta tensão.



Figura 32: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Já para o caso do espectro de transmissão em 3D, há na Figura 34a, as curvas de baixa tensão, apresentando picos de transmissão responsáveis por produzir IQD em aproximadamente 0,80 eV e um pico contribuindo em - 0,20 eV, respectivamente, indicadas por setas tracejadas em vermelho. Além disso, observou-se que ocorre a supressão de picos de transmissão nessas faixas de energia, ilustrado por uma elipse tracejada em vermelho, na Figura 34c e indica os intervalos de tensão que provavelmente apresentarão oscilações nas curvas de I-V e G-V, neste caso, entre 0,0 < V < 0,030 Volt; 0,035 < V < 0,074 Volt e 0,080 <

V < 0,1 Volt. Enquanto que na Figura 34d, sob o regime de alta tensão, nas mesmas faixas de energia, os picos de transmissão não estão suprimidos, mas não contribuem para a produção de IQD, indicado por setas tracejadas em vermelho, podendo ser claramente observado pela elipse tracejada em vermelho no mapa 2D da Figura 34d.

(iii) Subgrupo 2.1 - Terceira zona:

Por último, há na terceira zona, o dispositivo com 9 átomos de (C), como mostra a Figura 35a. Enquanto que na Figura 35b, tem-se a curva de transmissão sob campo zero ou tensão nula, já na Figura 35c, sob o regime de baixa tensão e na Figura 35d, as curvas de transmissão para o caso em que o dispositivo é submetido ao regime de alta tensão.



Figura 33: (a) dispositivo com 19 (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Observou-se um pico de transmissão contribuindo para o fenômeno de IQD em - 1,15 eV, indicado por uma elipse tracejada em azul, além de singularidades nas curvas de transmitância em aproximadamente - 0,035 eV e na banda de condução em 0,063 eV e 1,19 eV, indicadas por elipses tracejadas em vermelho. Note que estas singularidade não estão presentes nas curvas de transmitância sob campo zero, por outro lado estas singularidades estão atenuadas nas curvas do espectro de transmissão sob o regime de alta tensão, neste caso, indicadas também por uma elipse tracejada em azul (contribuindo) e outras em vermelho, respectivamente na Figura 35d.

Já nos resultados obtidos para as curvas de transmissão em função da energia e da tensão em 3D, há na Figura 36a, a transmitância sob o regime de baixa tensão, enquanto que na Figura 36b, haverá os resultados obtidos para alta tensão, enquanto que na Figura 36c, temse o mapa 2D da energia em função da tensão, sob baixa tensão e por último, na Figura 36d, o mapa 2D sob o regime de alta tensão.



Figura 34: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Para o caso do espectro de transmissão em 3D, há na Figura 36^a, as curvas de baixa tensão, apresentando picos de transmissão responsáveis por produzir IQD em

aproximadamente - 0,035 eV e na região do LUMO, em 0,063 eV e 1,19 eV, indicado por setas tracejadas em vermelho. Além disso, há um pico contribuindo em - 1,15 eV, indicado por uma seta tracejada em azul. Por outro lado, observou-se que ocorre a supressão de picos de transmissão nessas faixas de energia, ilustrado por uma elipse tracejada em vermelho, na Figura 36c e indica os intervalos de tensão que provavelmente apresentarão oscilações nas curvas de I-V e G-V, neste caso, entre 0,0 < V < 0,020 Volt; 0,030 < V < 0,065 Volt e 0,076 < V < 0,096 Volt. Enquanto que na Figura 36b, sob o regime de alta tensão, nas mesmas faixas de energia, os picos de transmissão não estão suprimidos, mas não contribuem para a produção de IQD, indicado por setas tracejadas em vermelho e uma seta tracejada em azul, podendo ser claramente observado no mapa 2D da Figura 36d.

3.2.4- Resultados para o Subgrupo - 2.2:

(i) Subgrupo 2.2 - Primeira zona:

Na Figura 37a, está o dispositivo contendo 6 átomos de (C), conectado a eletrodos de (Au). Já na Figura 37b, há a curva do espectro de transmissão submetido a campo zero, enquanto que na Figura 37c, sob baixa tensão, em que se percebe o surgimento de picos de transmissão responsáveis por produzir IQD, indicado por uma elipse tracejada em vermelho, em aproximadamente -1,40 eV, - 0,062 eV e 0,075 eV, que não estão presentes nos resultados sob campo zero e alta tensão. Já no caso de alta tensão, na mesma faixa de energia, estas singularidades estão atenuadas ou não interferem no transporte eletrônico, indicado por elipses tracejadas em vermelho, de acordo com a Figura 37d.



Figura 35: (a) dispositivo com 6 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Por outro lado, os picos de transmissão em - 1,25 < E < -1,0 eV, - 0,46 < E < -0,25 eV e 1,5 eV, continuam presentes nas curvas da transmitância para campo zero, baixa e alta tensão, o que permite concluir que estes picos também são características próprias do dispositivo.

Enquanto que no gráfico 3D, portanto nas curvas de transmissão em função da energia e da tensão, foi possível identificar os prováveis intervalos de tensão, onde os fenômenos de interferência quântica poderão surgir. Na Figura 38a, há o gráfico da transmissão em função da energia e tensão, sob o regime de baixa tensão. Já na Figura 38b, estão as curvas de transmissão sob alta tensão. Enquanto na Figura 38c, está o mapa 2D da energia em função da tensão, sob baixa tensão e por último, na Figura 38d, sob alta tensão.



Figura 36: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Na Figura 38a, estão as curvas de transmissão sob baixa tensão e de fato, existem picos singulares em aproximadamente -1,40 eV, - 0,062 eV e 0,075 eV, indicados por setas tracejada em vermelho. E ao observar o mapa 2D, na Figura 38c, foi possível perceber que há assinaturas desses picos através do contraste de cores principalmente na faixa de energia em - 1,40 eV, indicada por uma elipse tracejada na cor vermelho, e assim foi possível inferir que antes e depois da localização desses picos, tem-se os intervalo de tensão, onde poderão surgir oscilações na curva da I-V e consequentemente na G-V. Neste caso, podem surgir em aproximadamente 0,0 < V < 0,027 Volt; 0,030 < V < 0,052 Volt; 0,053 < V < 0,076 Volt e 0,077 < V < 0,1 Volt. Já na Figura 38b, há o gráfico da transmissão em função da energia e da tensão, sob alta tensão e foi possível perceber que as singularidades permanecem, porém atenuadas, sendo indicado por setas tracejadas em vermelho, enquanto que no mapa 2D, ou seja, Figura 38d, não há assinaturas desses picos singulares na mesmas faixas de energia

correspondentes ao picos no caso de baixa tensão, indicado por uma elipse tracejada em vermelho.

(ii) Subgrupo 2.2 - Segunda zona:

Para a segunda zona, haverá na Figura 39a, o dispositivo contendo 10 átomos de (C). Enquanto que na Figura 33b, há a curva de transmissão, sob campo zero ou tensão nula. Já na Figura 39c, observaram-se as curvas de transmissão sob o regime de baixa tensão, onde surgem os picos de transmissão produzindo IQD, em aproximadamente - 0,065 eV e - 0,015 eV, indicado por uma elipse tracejada em vermelho e outros três picos contribuindo para o surgimento de IQD, localizados em – 0,050 eV, 0,067 eV e 1,0 eV, indicados por elipses tracejadas em azul. Por último, na Figura 39d, há as curvas de transmissão sob o regime de alta tensão.



Figura 37: (a) dispositivo com 10 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Foi possível perceber que os picos singulares que surgiram nas curvas de transmitância, produzindo ou contribuindo para o fenômeno de IQD, no caso em que o dispositivo era submetido ao regime de baixa tensão, Figura 39c, não estão presentes no caso em que o dispositivo está sob tensão nula, ilustrado pela Figura 39b, ou alta tensão indicado pela Figura 39d. Enquanto que os picos localizados nas faixas de energia entre - 1,75 < E < -1,25 eV e - 1,0 < E < -0,75 eV, estão preservados em todos os regimes de tensão, sendo portanto assinaturas naturais do dispositivo.

Já para o gráfico da transmissão em função da energia e tensão, haverá na Figura 40a as curvas de transmitância sob o regime de baixa tensão, enquanto que na Figura 40c, seu respectivo mapa 2D da energia em função da tensão. Por outro lado, na Figura 40b, estão as curvas do espectro de transmissão sob alta tensão e na Figura 40d, seu respectivo mapa 2D.



Figura 38: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Para o caso do espectro de transmissão em 3D, há na Figura 40a, as curvas de baixa tensão apresentando picos de transmissão responsáveis por produzir IQD em aproximadamente - 0,065 eV e – 0,015 eV, indicado por setas tracejadas em vermelho e outros três picos contribuindo para o surgimento de IQD, localizados em - 0,050 eV, 0,067 eV e 1,0 eV, indicados por setas tracejadas em azul. Por outro lado, observou-se que ocorre a supressão de picos de transmissão nessas faixas de energia, ilustrado por uma elipse tracejada em vermelho, na Figura 40c e indica os intervalos de tensão que provavelmente apresentarão oscilações nas curvas de I-V e G-V, neste caso, entre 0,0 < V < 0,010 Volt; 0,020 < V < 0,050 Volt e 0,060 < V < 0,092 Volt.

Enquanto que na Figura 40b, sob o regime de alta tensão, os picos de transmissão não estão suprimidos, mas não contribuem para a produção de IQD, indicado por setas tracejadas em vermelho, podendo ser claramente observado no seu respectivo mapa 2D, de acordo com a Figura 40d.

(iii) Subgrupo 2.2 - Terceira zona:

Por último, a terceira zona na qual se tem o dispositivo contendo 20 átomos de (C) em sua cadeia polimérica, ilustrado pela Figura 41a, enquanto que na Figura 41b, está a curva do espectro de transmissão para o caso em que não há tensão aplicada, isto é, tensão nula, já na Figura 41c, estão sendo apresentadas as curvas transmissão para o caso em que o dispositivo está submetido a baixa tensão e na Figura 41d, sob alta tensão.

Na Figura 41c, foram observadas curvas de transmissão sob o regime de baixa tensão, produzindo picos de transmissão com IQD, na região do LUMO localizado em aproximadamente 1,15 eV, indicado por uma elipse tracejada em vermelho e outros dois picos contribuindo para o surgimento de IQD, localizados em - 0,65 eV e 1,8 eV, indicados por elipses tracejadas em azul.

Por último, na Figura 41(d), há nas curvas de transmissão sob o regime de alta tensão, picos responsáveis por produzir IQD se apresentando de maneira atenuada, passando a contribuir com o transporte eletrônico, portanto se tornando um fenômeno de IQC, indicado por elipses tracejadas em azul.



Figura 39: (a) dispositivo com 20 átomos de (C); (b) representação das curvas de transmitância do dispositivo submetido a tensão nula; (c) submetidos a baixa tensão e (d) sob alta tensão com a indicação do fenômeno de IQ.

Dessa maneira, através dos resultados obtidos em todas as curvas, tensão nula, baixa e alta tensão, os outros picos localizados nas faixas de energia em aproximadamente - 2,0 < E < -1,75 eV; - 1,5 < E < -1,25 eV; - 1,0 < E < -0,75 eV e 0,5 < E < 0,7 eV estão presentes em todos os caso, portanto sendo assinaturas características do dispositivo.

Por último, para os gráficos da transmissão em função da energia e tensão, foram observados o mesmo comportamento descrito anteriormente, no entanto foi possível, assim como no caso dos outros dispositivos, extrair informações sobre os intervalos de tensão onde ocorrem as oscilações provenientes de IQD, nas curvas de I-V e G-V, sob o regime de baixa tensão.

Na Figura 42a, estão as curvas de transmissão sob o regime de baixas tensão, nesse caso foi possível notar que os picos localizados em 1,15 eV produzem IQD, indicado por uma seta tracejada em vermelho, enquanto que em - 0,65 eV e 1,8 eV, apenas contribui acentuando a IQD, indicados por setas tracejadas na cor azul. Foi possível notar que antes e depois desses picos as curvas de transmissão são suprimidas, portanto configurando os prováveis intervalos de tensão de ocorrência da IQD, nesse caso em 0,0 < V 0,028 Volt; 0,036

< V < 0,078 Volt e 0,080 < V < 0,1 Volt para a faixa de energia de 1,15 eV. Já na Figura 42b, estão as curvas de transmissão, sob o regime de alta tensão e nesse gráfico, estão indicados por setas tracejadas em azul e vermelho onde existíamos picos singulares produzindo IQD e que sumiram ou foram atenuados passando a colaborar com o transporte eletrônico.



Figura 40: (a) representação do espectro de transmissão 3D T(E,V) em baixa tensão; (b) espectro de transmissão 3D T(E,V) em alta tensão; (c) mapa 2D do espectro de transmissão em baixa tensão; (d) mapa 2D do espectro de transmissão em alta tensão.

Por último, na Figura 42c, está o mapa 2D, evidenciando os intervalos de tensão onde possivelmente ocorrem os fenômenos de IQD, indicado por elipses tracejadas em vermelho, enquanto que na Figura 42d, sob o regime de alta tensão, está o mapa 2D da energia em função da tensão, onde não há ocorrência de IQD.

3.3- Corrente I(V) e Condutância Diferencial G(V):

Nesta seção, serão apresentadas as curvas de I-V e de G-V dos dispositivos simulados neste trabalho, isto é, para os Subgrupos 1.1, 1.2, 2.1 e 2.2. Portanto, os resultados obtidos para os dispositivos submetidos a baixa tensão (0 - 0, 1 Volt) e alta tensão (0 - 1, 0 Volt). Note que para efeito de comparação os testes de alta tensão estão sendo apresentados no mesmo intervalo de tensão que os resultados obtidos para baixa tensão, pois é nesse intervalo que surgem os efeitos de IQD, dessa maneira com a mesma janela de polarização iniciando em 0 indo até 0,1 Volt, será possível visualizar com mais clareza os fenômenos de IQ. Nesta seção, existirão as subseções para cada zona, sendo assim fica subtendido que os dispositivos com cinco 5 e seis 6 átomos de (C) em suas cadeias poliméricas estão compondo a primeira zona, enquanto que os com 9 e 10, a segunda zona e por último, 19 e 20 a terceira zona.

3.3.1- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 1.1:(i) Subgrupo 1.1 - Primeira zona:

Na Figura 43a, foi possível perceber que a curva de I-V, bem como na Figura 43b, a curva da G-V, sob o regime de baixa e alta tensão para o dispositivo com 5 átomos de (C) em sua cadeia poliméricas, conectado a eletrodos de (Au) com geometria em forma de pirâmide, apresentam altas intensidades, aproximadamente 2,250 nA de corrente e 35.000 nS de condutância, confirmando o que já havia sido previsto anteriormente, em virtude da corrente de deslocamento de lacuna e da disposição dos orbitais moleculares, ilustrado pela Figura 10.

A curva da corrente, sob o regime de baixa tensão está sendo indicada por uma linha tracejada em preto, como mostra a Figura 43a, apresentando três oscilações em aproximadamente 0,086 Volt, 0,065 Volt e 0,045 Volt, além de um "*Inset*" para evidenciar a IQD, indicado por uma elipse tracejada em preto. Note que há uma ligeira diferença entre as curvas sob o regime de baixa e alta tensão, entretanto suficiente para alterar drasticamente os seus comportamentos dentro do intervalo linear de tensão. Por outro lado, a linha tracejada em vermelho é a curva da corrente sob alta tensão e não apresenta oscilações, portanto conforme previsto anteriormente sem IQD ou na realidade com IQC, favorecendo o transporte eletrônico.



Figura 41: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 5 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Se a curva G-V for analisada, ilustrada pela Figura 43b, será observado que existe três oscilações provenientes de IQD em 0,086 Volt, 0,065 Volt e 0,046 Volt para a cadeia com 5 átomos de (C), indicadas por uma elipse tracejada em preto. No caso da curva submetida a baixa tensão, embora tenha sido observado que a IQD não altera o regime da curva, esta característica é importante para explicar os parâmetros responsáveis por produzirem este fenômeno. Por outro lado, há o resultado obtido para o mesmo dispositivo submetido a alta tensão. Note que neste caso, as curvas da G-V, não apresentam qualquer tipo de oscilação, portanto não sofrem influência de IQD, diferentemente dos resultados de baixa tensão, sendo assim, é possível concluir que para as curvas de transmitância em alta tensão, existe influência de IQC e que certamente acaba por favorecer o transporte eletrônico.

(ii) Subgrupo 1.1 - Segunda zona:

De maneira semelhante, ocorrerá para o dispositivo constituído por 9 átomos de (C) em sua cadeia polimérica, contudo nesse caso as curvas de corrente e condutância apresentam intensidades intermediárias evidenciando uma clara divisão entre os dispositivos. Na Figura 44a, está a curva da corrente sob o regime de baixa tensão. Foi possível perceber que nessa condição são produzidas oscilações em decorrência de IQD em faixas específicas de tensão, neste caso, entre 0,032 < V < 0,050 Volt; 0,075 < V < 0,090 Volt e 0,093 < V < 0,1 Volt. No entanto, essas oscilações são percebidas com muita dificuldade, de maneira extremamente sútil, porém uma delas está sendo explicitada através do "*Inset*" na Figura 44a.



Figura 42: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 9 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Já no caso da curva G-V, Figura 44b, foi observada a presença de três pequenas oscilações, no caso em que o dispositivo é submetido ao regime de baixa tensão em aproximadamente: 0,032 < V < 0,050 Volt; 0,075 < V < 0,090 Volt e 0,093 < V < 0,1 Volt, respectivamente. Estas oscilações também são IQD, porém não apresentam mudança no regime da curva, semelhante aos resultados da primeira zona. Por outro lado, os resultados obtidos para os mesmos dispositivos submetidos a alta tensão não apresentam qualquer tipo de oscilação, portanto não sofre influência de IQD, diferentemente dos resultados de baixa tensão, portanto também se pode considerar que há influência de IQC.

(iii) Subgrupo 1.1 - Terceira zona:

Por último, para o dispositivo constituído por 19 átomos de (C) em sua cadeia polimérica as curvas de I-V e G-V apresentam baixas intensidades, evidenciando também uma clara divisão entre os dispositivos, tanto que permitiu sistematizar os dispositivos a partir das intensidades das curvas de corrente e condutância. Na Figura 45a, está a curva da corrente em função da tensão, sob o regime de baixa tensão. Neste caso, foi possível perceber o surgimento de oscilações em intervalos maiores de tensão, ou seja, em aproximadamente 0,0 < V < 0,01 Volt; 0,034 < V < 0,065 Volt; 0,068 < V < 0,1 Volt, além disso, através do

"Inset" foi observado que existem mudanças mais sensíveis a ponto de se refletirem de maneira mais drástica na curva da condutância, semelhante aos outros dispositivos.



Figura 43: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 19 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Enquanto que no caso da curva de G-V, mostrada na Figura 45b, foi possível observar que surgiram mais oscilações provenientes de IQD, além do fato dessas oscilações, neste caso apresentarem maiores amplitudes quando comparadas as curvas de condutância dos outros dispositivos desse subgrupo. Estas oscilações estão localizadas nas seguintes faixas de tensão 0,0 < V < 0,01 Volt; 0,034 < V < 0,065 Volt; 0,068 < V < 0,1 Volt e estes intervalos de tensão estão apresentando IQD, de acordo com as previsões sugeridas e indicadas pelas curvas do espectro de transmissão em função da energia e tensão, mostradas na Figura 24a. Enquanto que o resultado obtido para o mesmo dispositivo submetido a alta tensão não apresenta qualquer tipo de oscilação, portanto não sofre influência de IQD, diferentemente dos resultados de baixas tensão, neste caso a curva possui influência de IQC.

Incialmente ao analisar as curvas de corrente I-V dos dispositivos do Subgrupo 1.1, os resultados sugeriram que os dispositivos possuíam um comportamento semelhante ao de diodos com tunelamento ressonante balístico [55]. No entanto, quando se observa as curvas com mais detalhes, percebe-se que na realidade eram registrados dois regimes nos quais os dispositivos operavam: o primeiro linear a partir de aproximadamente 0,0 < V < 0,27 Volt, intervalo de ocorrência dos fenômenos de IQD, após essa faixa de tensão surgia um platô em 0,42 < V < 0,65 Volts e por último se tinha outro regime não-linear partindo de 0,66 < V < 0,27

1,0 Volts [52] tendo o comportamento de um transistor de efeito campo ou *"Field Effect Transistor"* (FET). Além disso, quando se analisou como parâmetro a quantidade de átomos de carbono na cadeia polimérica, percebeu-se que na medida em que suas quantidades aumentam, a intensidade da corrente diminui. Por outro lado, este comportamento acontece também com a condutância diferencial e se pode perceber também que as oscilações, bem como suas amplitudes, nas curvas sob o regime de baixa tensão aumentavam na medida em que se aumenta a quantidade de átomos de carbonos na cadeia polimérica. Assim, pode-se afirmar que o dispositivo se torna mais resistivo.

3.3.2- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 1.2:

(i) Subgrupo 1.2 - Primeira zona:

Nos resultados desse Subgrupo se terá cadeias poliméricas constituídas de quantidades pares de átomos de (C). Foi possível perceber que a curva de I-V, bem como, a curva da G-V, sob o regime de baixa e alta tensão para o dispositivo com 6 átomos de (C), conectado a eletrodos de (Au) com geometria em forma de pirâmide, apresentam intensidades aproximadamente de 65 nA de corrente e 1.050 nS de condutância, dentro do intervalo linear analisado (0 – 0,1 Volt), confirmando a previsão realizada anteriormente, em virtude de não existir elétron sobrando (dopagem neutra), com isso não há uma corrente de deslocamento de lacuna contribuindo para a intensidade de corrente, além da disposição dos orbitais moleculares, ilustrado pela Figura 11, apresentarem forte acoplamento. Dessa maneira, as intensidades de corrente e condutância desse subgrupo serão muito menores quando comparadas com as do Subgrupo 1.1.



Figura 44: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 6 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Analisando as curvas obtidas para a corrente sob o regime de baixa e alta tensão, mostradas na Figura 46a, foi possível observar que no caso da curva submetida a baixa tensão surgiram oscilações provenientes de IQD mais visíveis, quando comparadas com os dispositivos do Subgrupo 1.1, porém extremamente sensíveis, conforme o *"Inset"* indicando a IQD, e suficientes para produzir oscilações drásticas na curva de G-V. Neste caso, as oscilações se localizam em 0,032 < V < 0,054 Volt e 0,073 < V < 0,096 Volt. Por outro lado, nesses intervalos de tensão essas mesmas oscilações não são observadas quando submetidas ao regime de alta tensão na Figura 46a. Por outro lado, quando se observa as curvas de condutância, evidenciadas pela Figura 46b, nota-se que a curva sob o regime de baixas tensão apresenta oscilações de grande amplitude, comprovando as previsões decorrentes da análise do espectro de transmissão e dos orbitais moleculares e estas oscilações estão situadas em aproximadamente 0,032 < V < 0,054 Volt e 0,073 < V < 0,096 Volt. Enquanto que no caso em que o dispositivo é submetido a alta tensão, essas oscilações desaparecem, portanto não há fenômenos de IQD.

(ii) Subgrupo 1.2 -Segunda zona:

De maneira semelhante, foi observado para o dispositivo da segunda zona, nesse caso constituído por 10 átomos de (C). As curvas de corrente e condutância submetidas ao regime de baixa tensão também apresentaram oscilações de correntes de IQD.

Na Figura 47a, na curva da corrente em função da tensão sob o regime de baixa tensão, em aproximadamente 0,030 < V < 0,065 Volt e 0,072 < V < 0,1 Volt apresentou oscilações e no *"Inset"*, há uma janela evidenciando o fenômeno de IQD. Por outro lado, a curva da corrente submetida a alta tensão não apresenta qualquer tipo de oscilação, de acordo com previsão realizada anteriormente e semelhante aos resultados obtidos para os outros dispositivos.



Figura 45: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 10 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Na Figura 47b, está a curva da condutância diferencial sob o regime de baixa tensão em que foi possível notar a presença de oscilações em duas faixas de tensão muito bem definidas, a primeira entre 0,030 < V < 0,065 Volt e a segunda em 0,072 < V < 0,1 Volt, sendo que neste segundo intervalo as oscilações decorrentes de IQD se apresentam com grandes amplitudes, assim como no caso dos resultados obtidos para os outros dispositivos. Vale ressaltar que não há mudança no regime da curva. Enquanto que o resultado obtido para o mesmo dispositivo submetidos a alta tensão não apresenta qualquer tipo de oscilação, portanto não sofre influência de IQD, diferentemente dos resultados de baixa tensão.

(iii) Subgrupo 1.2 - Terceira zona:

Por último, foi observado para a terceira zona, na qual se tem o dispositivo contendo 20 átomos de (C) em sua cadeia polimérica, as curvas de corrente e condutância diferencial.

Foi observado também a presença de oscilações nas mesmas faixas de tensão observadas na primeira e segunda zonas e em todos os casos, porém novamente não apresenta mudança no regime da curva.



Figura 46: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 20 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Observando a Figura 48a, na curva de corrente em função da tensão, submetida ao regime de baixa tensão apresenta oscilações decorrentes de IQD, situadas entre 0,0 < V < 0,008 Volt; 0,022 < V < 0,055 Volt e 0,060 < V < 0,1 Volt. Ao lado, há um *"Inset"* evidenciando os fenômenos de IQD. Note que no último intervalo, há oscilações com grandes amplitudes, semelhante ao caso dos outros dispositivos. Na Figura 48b, no resultado obtido para o mesmo dispositivo submetido a alta tensão foi possível perceber que as curvas da condutância diferencial não apresentam qualquer tipo de oscilação, portanto não sofrem influência de IQD, diferentemente dos resultados de baixas tensão, além disso é possível dizer que no caso dos resultados sob alta tensão, existirá IQC favorecendo o transporte eletrônico.

3.3.3- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 2.1:

(i) Subgrupo 2.1 - Primeira zona:

Para os próximos resultados, as curvas de corrente e condutância para os dispositivos constituídos de quantidades ímpares de átomos de carbono, serão conectados a eletrodos de ouro, cuja geometria possui a forma de um plano, que pode ser entendida como uma topografia regular, semelhante aos trabalhos experimentais de STM [54]. Neste caso, de

acordo com os resultados experimentais eram esperadas curvas de I-V e G-V com pouca ou nenhuma influência de interferência quântica destrutiva IQD, portanto sem oscilações.

Na Figura 49a, está a curva da corrente do dispositivo contendo 5 átomos de (C) em sua cadeia polimérica, após ser submetida ao regime de baixa tensão, passou a apresentar curvas com oscilações.



Figura 47: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 5 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Note que há três intervalos apresentando oscilações extremamente pequenas, decorrentes de fenômenos de IQ, conforme mostra o *"Inset"* evidenciando esses fenômenos de IQ, entretanto não foram suficientes para produzir oscilações significativas. Os intervalos de tensão nos quais poderia se dizer que há influência são desprezível fisicamente e estão localizados entre 0,015 < V < 0,037 Volt; 0,045 < V < 0,078 Volt e 0,085 < V < 0,097 Volt. Por outro lado, a corrente sob o regime de alta tensão não apresenta qualquer oscilação, como já esperado.

As curvas de condutâncias sob o regime de baixa e alta tensão não apresentam oscilações drásticas, conforme os resultados experimentais, como mostra a Figura 49b, foi possível perceber que a curva sob o regime de baixa tensão não apresenta fenômenos de IQD significativos, existe oscilações extremamente pequenas situadas entre 0,015 < V < 0,037 Volt; 0,045 < V < 0,078 Volt e 0,085 < V < 0,097 Volt. Já na curva de alta tensão não há também qualquer fenômeno de IQD, entretanto se percebe um regime de curva diferente quando comparado com o regime das curvas de condutância dos Subgrupos 1.1 e 1.2.

(ii) Subgrupo 2.1 - Segunda zona:

De maneira semelhante, foi observado para o dispositivo da segunda zona, nesse caso constituído por 9 átomos de (C), suas curvas de corrente e condutância submetidos ao regime de baixa tensão apresentaram uma oscilação pequena de(IQD, como mostra a Figura 50.



Figura 48: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 9 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Note que na Figura 50a, a curva possui três intervalos apresentando oscilações, os dois primeiros localizados entre 0,015 < V < 0,032 Volt e 0,036 < V < 0,071 Volt, estas oscilações são extremamente pequenas e o outro intervalo situado em 0,073 < V < 0,095 Volt, já é considerável porém não sendo tão drástico, todos decorrentes de fenômenos de interferência quântica, conforme mostra o *"Inset"* evidenciando esses fenômenos de IQ, entretanto nos dois primeiros intervalos essas oscilações não foram suficientes para produzir IQD de maneira significativa, enquanto que o último intervalo apresenta uma variação que pode ser transmitida para a condutância e produzir IQD. Por outro lado, na curva da corrente sob o regime de alta tensão não apresenta qualquer tipo de oscilação produzindo IQD.

No caso das curvas de condutâncias sob o regime de baixa e alta tensão, elas apresentam somente a última faixa de tensão entre 0,073 < V < 0,095 Volt, contendo oscilações consideráveis, que podem discordar dos resultados experimentais, como mostra a Figura 50b, nesse caso foi possível perceber que a curva sob o regime de baixa tensão não apresenta fenômenos de IQD significativos. Já na curva de alta tensão, não há também

qualquer fenômeno de IQD, entretanto se percebe um regime de curva diferente quando comparado com o regime das curvas de condutância dos Subgrupos 1.1 e 1.2.

(iii) Subgrupo 2.1 - Terceira zona:

Por último, foi observado o dispositivo contendo 19 átomos de (C) em sua cadeia polimérica. Nas curvas de corrente e condutância diferencial, existe a presença de oscilações com grande divergência entre as curvas sob o regime de baixa e alta tensão, entretanto novamente com mudança no regime das curvas de corrente e condutância quando comparadas aos Subgrupos 1.1 e 1.2.



Figura 49: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 19 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Note que na Figura 51a a curva de corrente apresenta inúmeras oscilações sendo que as principais estão situadas entre 0,040 < V < 0,055 Volt e 0,076 < V < 0,090 Volt. Foi possível perceber que há uma grande divergência entre as curvas sob o regime de baixa e alta tensão, no entanto a curva submetida a alta tensão se apresenta sem oscilações e o regime das curvas é diferente das curvas obtidas para os dispositivos do Subgrupo 1.1, 1.2 e dos dispositivos com 5 e 9 carbonos desse subgrupo. Estes resultados divergem completamente dos resultados experimentais, dessa maneira precisam ser melhor investigados e se deve observar quais desvios ou variações são aceitas em relação ao resultado experimental.

Já para o caso das curvas de condutância, mostradas na Figura 51b, a curva submetida a baixa tensão apresenta oscilações drásticas e com grandes amplitudes, enquanto que a curva submetida a alta tensão não apresenta oscilações.

3.3.4- Resultados de curvas de corrente e condutância para o Subgrupo 2.2:

(i) Subgrupo 2.2 - Primeira zona:

Por último, serão analisados os resultados das curvas de corrente e condutância para os dispositivos constituídos de quantidades pares de átomos de carbono, conectados a eletrodos de ouro, cuja geometria possui a forma plana e que pode ser entendida como uma topografia regular, conforme trabalhos experimentais de STM [54].

Neste caso, de acordo com os resultados experimentais se espera curvas de corrente e condutância com pouca ou nenhuma influência de IQD, portanto sem oscilações, entretanto nos casos com quantidades ímpares para a última zona as curvas de corrente e condutância apresentaram muitas oscilações com grande amplitude, portanto, no caso de quantidades pares de carbono na cadeia polimérica, os resultados das curvas de corrente e condutância mostraram grandes oscilações, além disso, não há elétrons livres, logo não haverá corrente de lacuna e com isso se terá menores intensidades para a corrente e condutância e por último, os dispositivos se mostraram mais resistivo.

Na Figura 52a, na curva da corrente do dispositivo contendo 6 átomos de (C) em sua cadeia polimérica foi submetido ao regime de baixa e alta tensão.



Figura 50: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 6 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em

vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Note que há dois intervalos apresentando oscilações, localizados entre 0,041 < V < 0,053 Volt e 0,076 < V < 0,087 Volt, decorrentes de fenômenos de interferência quântica, conforme mostra o *"Inset"* evidenciando esses fenômenos de I. Estas oscilações foram significativas para produzir fenômenos de IQD, como mostra a curva da corrente sob baixa tensão. Por outro lado, a curva sob o regime de alta tensão não apresenta qualquer oscilação, como já era esperado.

Já as curvas de condutâncias sob o regime de baixa tensão apresentaram oscilações drásticas, como mostra a Figura 52b, foi possível perceber oscilações de amplitudes extremamente acentuadas decorrentes de fenômenos de IQD situados entre 0,031 < V < 0,052 Volt e 0,071 < V < 0,094 Volt. Já na curva de alta tensão não há também qualquer fenômeno de IQD, entretanto se percebe um regime de curva diferente quando comparado com o regime das curvas de condutância dos Subgrupos 1.1, 1.2 e as duas primeiras zonas do Subgrupo 2.1.

(ii) Subgrupo 2.2 - Segunda zona:

De maneira semelhante, foi observado para o dispositivo da segunda zona constituído por 10 átomos de (C), suas curvas de corrente e condutância submetidos ao regime de baixa tensão apresentaram oscilações drásticas decorrentes de IQD, como mostra a Figura 52.



Figura 51: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 10 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Ao analisar a Figura 53a, foi possível perceber que a curva da corrente sob o regime de baixa tensão apresenta duas oscilações significativas provenientes de IQD. Há também um *"Inset"* explicitando os efeitos de IQD sobre as curvas da corrente. Estas oscilações estão localizadas em 0,032 < V < 0,055 Volt e 0,072 < V < 0,092 Volt. Por outro lado, a curva da corrente submetida a alta tensão não apresenta oscilações decorrentes de IQD.

Já no caso da curva de condutância diferencial submetida a baixa tensão, como mostra a Figura 53b, passa a ter oscilações extremamente acentuadas e drásticas localizadas em duas faixas de tensão 0,032 < V < 0,055 Volt e 0,072 < V < 0,092 Volt produzidas por IQD, enquanto que a curva sob o regime de alta tensão não apresentam qualquer oscilação, indicando que não ocorre fenômeno de IQD.

(iii) Subgrupo 2.2 - Terceira zona:

Por último, foi observado o dispositivo possuindo 20 átomos de (C) em sua cadeia polimérica. Em suas curvas de corrente e condutância diferencial verificou-se a presença de oscilações com grandes amplitudes sob o regime de baixa tensão, enquanto que no regime de alta tensão não foram observadas, entretanto novamente há mudança no regime das curvas de corrente e condutância quando comparadas aos Subgrupos 1.1, 1.2, os dispositivos da primeira e segunda zona do Subgrupo 2.1 e 2.2.



Figura 52: (a) resultados obtidos para corrente em função da tensão para o dispositivo contendo 20 átomos de (C) sob o regime de baixa tensão (linha tracejada em preto) e alta tensão (indicado por uma linha tracejada em vermelho) contendo um "inset" evidenciando a IQD. (b) curvas de condutância para o caso de baixa tensão (ilustrado por uma linha tracejada em preto) e sob o regime de alta tensão (linha tracejada em vermelho).

Note que na curva da corrente, de acordo com a Figura 54a, sob o regime de baixa tensão possui dois intervalos apresentando oscilações, localizados entre 0,028 < V < 0,052Volt e 0,075 < V < 0,097 Volt, decorrentes de fenômenos de interferência quântica destrutiva, conforme mostra o *"Inset"* evidenciando esses fenômenos de IQ. Estas oscilações foram significativas para produzir fenômenos de IQD, como mostra a corrente submetida à baixa tensão. Por outro lado, a curva sob o regime de alta tensão não apresenta qualquer oscilação, como já era esperado.

Já as curvas de condutâncias sob o regime de baixa tensão apresentaram oscilações drásticas, como mostra a Figura 54b, foi possível perceber oscilações de amplitudes extremamente acentuadas decorrentes de fenômenos de IQD, situados entre 0,028 < V < 0,052 Volt e 0,075 < V < 0,097 Volt, decorrentes de fenômenos de interferência quântica destrutiva. Já na curva de alta tensão não há também qualquer fenômeno de IQD, entretanto se percebe um regime de curva diferente quando comparado com o regime das curvas de condutância dos Subgrupos 1.1, 1.2 e as duas primeiras zonas dos Subgrupos 2.1 e 2.2.

Após obter e analisar todos os resultados contendo as informações de densidade de estados, transmitância, I-V e G-V foi possível perceber que os dispositivos aqui simulados possuem um comportamento anti-ressonante na transmitância apenas no intervalo linear de 0 até 0,27 Volt, intervalo no qual está compreendido a faixa de baixa tensão. Incialmente acreditou-se que se tinha uma curva de I-V característica de um diodo de tunelamento ressonante (DTR), pois devido a mudança de regime em suas curvas, a criação de patamares (Step's) sendo que os picos seriam devido a barreira de potencial, cuja probabilidade de transmissão depende da energia da partícula e diminui exponencialmente com a largura desta barreira, enquanto que para os dispositivos aqui simulados nas curvas de corrente surgem mudanças de regime, por esta razão se pode afirmar que há uma anti-ressonância dentro do intervalo linear, isto é, não há a criação de patamares (Step's) na curva I-V, porém surgem oscilações na condutância diferencial explicadas pela anti-ressonância, isso quando os dispositivos são submetidos a baixa tensão, de acordo com os resultados mostrados nas Figuras da Seção 3. Por outro lado, quando se observa as curvas I-V no intervalo de (0 - 1, 0)Volt), percebe-se que os dispositivos apresentam o comportamento esperado e semelhante ao de um (DTR) [55]. Entretanto dentro do intervalo linear temos um dispositivo com o comportamento de um transistor de efeito campo "Field effects transistor" (FET).

Além disso, é possível inferir que a quantidade de carbonos na cadeia polimérica é um parâmetro que influencia no aparecimento de interferência quântica destrutiva como foi observado no resultado da terceira zona do Subgrupo 2.1, Figura 51, e na medida em que essa

quantidade de átomos aumenta, o fenômeno de interferência quântica destrutiva aumenta, tornando o dispositivo mais resistivo. Por último, quando se compara as curvas de corrente e condutância de todos os grupos, se percebe que os resultados com quantidades ímpares apresentavam oscilações com menores amplitudes, nesse caso os dispositivos cujos eletrodos possuem geometria em forma de pirâmide Subgrupo 1.1, exceto o dispositivo da terceira zona. Enquanto que os dispositivos do Subgrupo 2.1 apresentaram resultados completamente estabilizados ou sem oscilações provenientes de IQD, exceto no caso da terceira zona. Por outro lado, os dispositivos pares, ou seja, os Subgrupos 1.2 e 2.2 apresentaram em suas curvas, oscilações de grandes amplitudes e intensidades de corrente e condutância bem menores do que as dos ímpares, isso quando comparadas. Por último, os resultados dos Subgrupos 1.1 e 1.2 apresentam intensidades de corrente e condutância maiores do que as dos Subgrupos 2.1 e 2.2.

CONCLUSÃO

Após extensa análise dos resultados foi possível perceber que os dispositivos simulados apresentam um comportamento metálico e ainda se podes afirmar que os dispositivos do Subgrupo 1.1 podem ser lidos como uma maneira de melhorar o desempenho da I-V e da G-V do Subgrupo 1.2. De maneira semelhante, os do Subgrupo 2.1 são interpretados da mesma forma em relação aos dispositivos do Subgrupo 2.2, já que apresentam estrutura e designer molecular muito próximo, isto é, com praticamente as mesmas características.

Foi possível observar que o caráter metálico advém dos eletrodos, para isso foram plotadas a densidade de estados apenas para os eletrodos e verificou-se que praticamente todas as concentrações de elétrons na banda de valência HOMO e na de condução LUMO vem dos eletrodos de (Au). Ao se analisar a transmitância sob campo zero, baixa e alta tensão foi observado que apareciam singularidades nas curvas de baixa tensão que não estão presentes nas curvas sob campo zero e que também não estão presentes ou estão atenuadas nas curvas obtidas para o caso de alta tensão para todos os Subgrupos. Estas singularidades são provenientes de anti-ressonância na transmitância, entretanto esta anti-ressonância ocorre no intervalo de (0 - 0.1 Volt), já que no caso de se observar a curva I-V indo de 0 até 1,0 Volt, a curva I-V apresentou um comportamento semelhante ao de diodos de tunelamento ressonante balístico (DTR) [55], enquanto que no intervalo de (0 - 0, 1 Volt) verificou-se que o dispositivo apresentava o comportamento de um transistor de efeito campo "Field effects transistor" (FET) [52]. Além disso, são produzidas oscilações nas curvas I-V, mas sem quebras de regime das curvas e consequentemente, há o aparecimento de interferência quântica destrutiva (IQD) na curva G-V. Por outro lado, percebe-se também a presença desses picos de transmissão nas curvas de transmitância para alta tensão, porém com atenuação, indicando que ocorre interferência quântica construtiva (IQC) e que certamente favorecem o transporte eletrônico, conforme foi predito por Baer e Neuhauser [13].

Já se sabe que a geometria dos eletrodos, a junção eletrodo-molécula-eletrodo e agora comprovado neste trabalho que a quantidade de átomos de carbono na cadeia polimérica passando a influenciar no fenômeno de IQD, como por exemplo, na Figura 51, em que é previsto se obter curvas sem oscilações, portanto sem IQD, entretanto à medida que se aumenta a quantidade de carbonos na cadeia polimérica, surgem fenômenos de IQD. Vale ressaltar que no caso dos Subgrupos 2.1 e 2.2 foi possível se ter um grau de desordem maior, que por sua vez pode apresentar nos espectros de transmissão picos suprimidos, indicando na
realidade que não há estados acessíveis ou já ocupados, por esta razão os sistemas não conseguem efetivar o transporte eletrônico e produzem curvas de I-V com oscilações que por sua vez são refletidas e transferidas para a G-V com oscilações drásticas.

Sumarizando, há como fonte de interferência quântica destrutiva:

1- A geometria dos eletrodos já, que os eletrodos com geometria plana simulando uma topografia regular apresentaram resultados completamente instáveis, exceto os resultados das Primeira e Segunda zonas do Subgrupo 2.1;

2- A junção molécula-eletrodo;

3- A quantidade de átomos de carbono na cadeia polimérica, quanto maior a quantidade de átomos de carbono maior é a amplitude das oscilações nas curvas de condutância;

4- O design da cadeia polimérica, pois cadeias com quantidades ímpares apresentaram oscilações com amplitudes menores do que as cadeias com quantidades pares. Vale ressaltar que no caso do Subgrupo 2.1 – Primeira e Segunda zonas, os resultados não apresentaram oscilações.

As perspectivas são de se estender esse estudo buscando um melhor entendimento dos parâmetros que produzem e influenciam no surgimento de IQD e IQC. Além disso, realizar pesquisas com outros dispositivos.

REFERÊNCIAS

[1] Aviran, A., Ratner, M.A.: Molecular rectifiers. Chem. Phys. Lett. 29, 277–283 (1974).
 Doi: https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1.

[2] Burroughes, J.H., Bradley, D. D. C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B.: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature. 347, 539-541 (1990). Doi:10.1038/347539a0.

[3] Garnier, F., Hajlaoui, R., Yassar, A., Srivastava, P.: All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. Science. 265, 1684-1686 (1994).
Doi: 10.1126/science.265.5179.1684.

[4] Yu, G., Parkbaz, K., Heeger, A.J.: Optocoupler made from semiconducting polymers Appl. Phys. Lett. **23**, 925-928 (1994). Doi: https://doi.org/10.1007/BF02655366.

[5] Arias, A.C., Hümmelgen, I.A., Meneguzzi, A., Ferreira, C.A.: A conjugated polymerbased voltage-regulator device. Adv. Mat. 9, 972-974 (1997). Doi: https://doi.org/10.1002/adma.19970091209.

[6] Berggren, M., Dodabalapur, A., Slusher, R.E., Bao, Z.: Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer. Nature. **389**, 466-469 (1997). Doi:10.1038/38979.

[7] Del Nero, J., Laks, B.: Effect of Bipolaron type of defect on the polyacetylenepolycarbonitrile copolymer. Synth. Metals. **84**, 869–870 (1997). Doi: https://doi.org/10.1016/S0379-6779(96)04187-2.

[8] Del Nero, J., Laks, B.: Electronic Structure of Polycarbonitrile: the role of polaron-type defects. Journal of Molecular Structure (Theochem). 394, 209-214 (1997). Doi: 10.1016/S0166-1280(96)04836-1.

[9] Leal, J.F.P., Silva, S.J.S., Granhen, E.R., Silva Jr., C.A.B., Moreira, M.D., Achete, C.A., Capaz, R.B., Del Nero, J.: Properties of charged defects on unidimensional polymers. J. Comput. Theor. Nanosci. 8, 1–9 (2011). Doi: https://doi.org/10.1166/jctn.2011.1720.

[10] Nitzan, A., Ratner, M.A.: Electron transport in molecular wire junctions. Science. 300, 1384-1389 (2003). Doi: 10.1126/science.1081572.

[11] Chaloner-Gill, B., Euler, W.B., Mumbauer, P.D., Roberts, J.E.: Structure of glyoxal dihydrazone and synthesis, characterization, and iodine doping of unsubstituted polyazine. J. Am. Chem. Soc. 23, 4597–4603 (1991). Doi: 10.1021/ma00223a016.

[12] Hod, O., Peralta, J.E., Scuseria, G.E.: First-principles electronic transport calculations in finite elongated systems: a divide and conquer approach. J. Chem. Phys. **125**, 114704, 1-8 (2006). Doi: 10.1063/1.2349482.

[13] Baer, R., Neuhauser, D.J.: Phase coherent electronics: a molecular switch based on quantum interference. J. Am. Chem. Soc. **124**, 4200–4201 (2002). Doi: https://doi.org/10.1021/ja016605s.

[14] Walter, D., Baer, R., Neuhauser, D.J.: Quantum interference in polycyclic hydrocarbon molecular wires. Chem. Phys. 299, 139–145 (2004). Doi: https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2003.12.015.

[15] Granhen, E.R., Reis, M.A.L., Souza, F.M., Del Nero, J.: Transport model of controlled molecular rectifier showing unusual negative differential resistance effect. J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 1–6 (2010). Doi: https://doi.org/10.1166/jnn.2010.3018.

[16] Walczak, K.: The role of quantum interference in determining transport properties of molecular bridges. Cent. J. Chem. 2, 524–533 (2004). Doi: https://doi.org/10.2478/BF02476205.

[17] Papadopoulos, T.A., Grace, I.M., Lambert, C.J.: Control of electron transport through Fano resonances in molecular wires Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 74, 193306, 1-4 (2006). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.193306.

[18] Stadler, R., Markussen, T.: Controlling the transmission line shape of molecular t-stubs and potential thermoelectric applications. J. Chem. Phys. **135**, 154109, 1-6 (2011). Doi:10.1063/1.3653790. [19] Hansen, T., Solomon, G.C., Andrews, D.Q., Ratner, M.A.: Interfering pathways in benzene: an analytical treatment. J. Chem. Phys. **131**, 194704, 1-12 (2009). Doi:10.1063/1.3259548.

[20] Emberly, E.G., Kirczenow, G.: Antiresonances in molecular wires. J. Phys.: Condens.
 Matter. 11, 6911, 1-22 (1999). Doi: https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/36/308.

[21] Emberly, E.G., Kirczenow, G.: State orthogonalization by building a Hilbert space: a new approach to electronic quantum transport in molecular wires. Phys. Rev. Lett. 81, 5205–5208 (1998). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5205.

[22] Martins, A.S., Fellows, C.E.: Orthogonal and Non-Orthogonal Tight Binding Parameters for III–V Semiconductors Nitrides. Braz J Phys. **46**, 621-627 (2016). Doi: https://doi.org/10.1007/s13538-016-0448-x.

[23] Landauer, R.: Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. J. Res. Dev. **1**, 223-231 (1957). Doi: https://doi.org/10.1147/rd.13.0223.

[24] Büttiker, M.: Four-terminal phase-coherent conductance. Phys. Rev. Lett. 57, 1761-1764(1986). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1761.

[25] Sun, L., Searson, P.C., Chien, C.L.: Finite-size effects in nickel nanowire arrays. Phys.
Rev. B: Condens. Matter. 61, 6463-6470 (2000). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R6463.

[26] Willard, M.A., L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, Harris, V.G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. Inter. Mater. Reviews. 49, 3-4, (2004). Doi: https://doi.org/10.1179/095066004225021882.

[27] Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R.M.: Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon. 40, 21777-21783, (2002). Doi: https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00076-3.

[28] Leal, J. F. P.: "Caracterização de polímeros unidimensionais (poliacetileno, poliazina e poliazoeteno) através de Cálculos espectroscópicos e transporte eletrônico". Dissertação de Mestrado. PPGF-UFPA, (2010).

[29] Venkataraman, L., Park, Y.S., Whalley, A.C., Nuckolls, C., Hybertsen, M.S., Steigerwald, M.L.: Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance. Nano Lett. **6**, 458-462, (2006). Doi: 10.1021/nl052373+.

[30] Haiss, W., Martin, S., Leary, E., Zalinge, H.V., Higgins, S.J., Bouffier, L., Nichols, R.J.: Impact of junction formation method and surface roughness on single molecule conductance.
J. Phys. Chem. C. 113, 5823–5833 (2009). Doi: https://doi.org/10.1021/jp811142d.

[31] O'Connell, M.J.: Carbon Nanotubes: Properties and Aplication, 1st ed.; USA: Taylor & Francis Gruop, Boca Raton; pp. 83-118 (2006).

[32] Kroto, H.W. et al.: C60: Buckminsterfullerene. Nature. **318**, 162-163, (1985). Doi:10.1038/318162a0.

[33] Iijima, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature. **594**, 56-58, (1991). Doi: 10.1038/354056a0.

[34] Hamada, N., Sawada, S.: New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules Phys. Rev. Lett. **68**, 1579-1581, (1992). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579.

[35] Souza Filho, A.G., Fagan, A.B.: Funcionalização de nanotubos de carbono. Quim. Nova,**30**, 1695-1703 (2007).

 $Doi:http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_revisao_gomes_2007.pdf.$

[36] Li, Xiao-Fei, Luo, Y.: Conductivity of carbon-based molecular junctions from ab-initio methods. Frontiers of Physics. **105**, 748-759 (2005). Doi: 10.1007/s11467-014-0424-2.

[37] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A.: Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 306, 666-669, (2004). Doi: 10.1126/science.1102896.

[38] Katsnelson, M.I.: Graphene: Carbon in two dimension. Materials Today. 10, 1-2 (2007).Doi: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6.

[39] Geim, A.K., Novoselov, K.S.: The rise of graphene. Nature Mat. **6**, 183-191 (2007). Doi:10.1038/nmat1849.

[40] Qi, P., Javey, A., Rolandi, M., Wang, Q., Yenilmez, E., Dai, H.J.: Miniature Organic Transistors with Carbon Nanotubes as Quasi-One-Dimensional Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 126, 11774-11775 (2004). Doi: 10.1021/ja045900k.

[41] Silva Jr., C.A., Pinheiro, F., Del Nero, J.: Organic Nano-Devices Composed by Carbon NanoTube/Oligophenylenes/Carbon NanoTube Junctions: Transition-Voltage Spectroscopy, Applications and Chirality versus Geometry. J. Nanosci Nanotechno. 16, 9771-9778 (2016). Doi: 10.1166/jnn.2016.12706.

[42] Li, H.J., Lu, W.G., Li, J.J., Bai, X.D., Gu, C.Z.: Multichannel Ballistic Transport in Multiwall Carbon Nanotubes. Phys. Rev. Lett. 95, 086601-4 (2005). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.086601.

[43] Pinheiro, F.A., Da Silva, S.J.S., Granhen, E.R., Del Nero, J.: Probing molecular chirality via electronic transport. Phys. Rev. B. 81, 115456-5 (2010). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115456.

[44] Stokbro, K., Taylor, J., Brandbyge, M.: Do Aviran–Ratner Diodes Rectify? J. Am.
 Chem. Soc. 125, 3674-3675 (2003). Doi: 10.1021/ja028229x.

[45] Silva, S.J.S.: "Transporte Eletrônico e Quiralidade Molecular: Um Estudo de Dispositivos Orgânicos em Sistemas de Dois Terminais". Dissertação de Mestrado. PPGF-UFPA, (2010). [46] Martin, A.S., Sambles, J.R., Ashwell, G.J.: Molecular rectifier. Phys. Rev. Lett.**70**, 218-221 (1993). Doi:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.218.

[47] Bellec, A., Ample, F., Riedel, F., Dujardin, G., Joachim, C.: Imaging Molecular Orbitals by Scanning Tunneling Microscopy on a Passivated Semiconductor. Nano Lett. 9, 144-147 (2009). Doi: 10.1021/nl802688g.

[48] Mazumdar, S.: Prospects for the polymer nanoengineer. Science. 288, 630-631 (2000).Doi: 10.1126/science.288.5466.630.

[49] Silva Jr., C.A.B., Pinheiro, F.A., Da Silva, S.J.S., Granhen, E.R., Del Nero, J.: Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: the role of molecular conformation and chirality. Phys. Rev. B. **81**. 115456-5 (2010). Doi: https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.82.085402.

[50] Methfessel, M., Paxton, A.T.: High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. Phys. Na. B Condens. Matter Mater. Phys. **40**, 3616-3621 (1989). Doi: https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.40.3616.

[51] Kyoungja, S., Hyoyoung, L.: Molecular electron transport changes upon structural phase transitions in alkanethiol molecular junctions. ACS Nano. **3**, 2469–2476 (2009). Doi: https://doi.org/10.1021/nn8008917.

[52] Oliveira, A.S., Beirão, A.T.M., Da Silva, S.J.S., Del Nero, J.: Electronic signature of single-molecular device based on polyacetylene derivative. J. Comput Electron. **17**, 1-9 (2018). Doi: https://doi.org/10.1007/s10825-018-1160-6.

[53] Silva Jr., C.A.B., Leal, J.F.P., Aleixo, V.F.P., Pinheiro, F.A.; Del Nero, J.: Electronic transport, transition-voltage spectroscopy, and the Fano effect in single molecule junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic and semiconducting carbon nanotube electrodes. PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics. **16**, 19602-19607 (2014). Doi: 10.1039/c4cp00016a

[54] Gerhard, L., Edelmann, K., Homberg, J., Valásek, M., Bahoosh, S.G., Lukas, M., Pauly,
F., Mayor, M., Wulfheke, W.: Na electrically actuated molecular toggle switch. Nat.
Commun. 8, 1–10 (2017). Doi: https://doi.org/10.1038/ncomms14672.

[55] Galeti, H.V.A.: "Efeitos de spin em diodos de tunelamento ressonante tipo-p".Dissertação de Mestrado. PPGF-UFSCar (2012).

[56] Saraiva-Souza, A., De Souza, F.M., Aleixo, V.F.P., Girao, E.C., Mendes, J., Meunier, V., Sumpter, B.G., Souza, A.G., Del Nero, J.: Electronic transport, transition-voltage spectroscopy, and the Fano effect in single molecule junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic and semiconducting carbon nanotube electrodes. J. Chem. Phys. 16, 19602--19607 (2014). Doi: 10.1039/c4cp00016a.