

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

CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JÚNIOR

ELETRÔNICA MOLECULAR VIA MÉTODO HÍBRIDO DFT/FGNE EM
ANÉIS FENILAS ACOPLADOS A ELETRODOS METÁLICOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO: A REGRA DE CONFORMAÇÃO E
QUIRALIDADE MOLECULAR

TD-11/2011

UFPA/ITEC/PPGEE
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ
66.075-110 - BELÉM - PARÁ - BRASIL

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

**ELETRÔNICA MOLECULAR VIA MÉTODO HÍBRIDO DE DFT/FGNE EM
ANÉIS FENILAS ACOPLADOS A ELETRODOS METÁLICOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO: A REGRA DE CONFORMAÇÃO E
QUIRALIDADE MOLECULAR**

Por

CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JÚNIOR

Prof. Dr. Jordan Del Nero
Orientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Jordan Del Nero (Orientador PPGEE)
Prof. Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante - Membro Interno PPGEE
Prof^a Dra. Valquíria Gusmão Macedo - Membro FEE-UFPA
Prof. Dr. Felipe Arruda de Araújo Pinheiro - Membro Externo UFRJ
Prof. Dr. Daniel Palheta Pereira - Membro Externo IFPA

Tese submetida à avaliação da Banca Examinadora como requisito para a obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Elétrica na Área de Telecomunicações.

BELÉM/PA
11/2011



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JÚNIOR MATRÍCULA 2008004D0002 DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, APROVADA EM 11 / 11 / 2011.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Jordan Del Nero (Orientador PPGEE)

Prof. Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante - Membro Interno PPGEE

Prof^a Dra. Valquíria Gusmão Macedo - Membro FEE-UFPA

Prof. Dr. Felipe Arruda de Araújo Pinheiro - Membro Externo UFRJ

Prof. Dr. Daniel Palheta Pereira - Membro Externo IFPA

UFPA/ITEC/PPGEE
11/2011

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jordan Del Nero, que me acolheu como orientando e deu prosseguimento na pós-graduação (mestrado e doutorado) nas pesquisas sobre NCPS e sempre me deu a atenção necessária e o privilégio de compartilhar de seu conhecimento para a realização deste trabalho de Tese que culminou com dois papers na *Phys. Rev. B* e de participações em outros trabalhos de pesquisa.

Aos meus queridos avós (em memória), a minha mãe, a minha irmã, ao meu cunhado, às minhas tias e tios pelo incentivo e apoio nos momentos de felicidade e dificuldade.

À todos colegas que compartilharam dos bons e maus momentos. Em especial, aos colegas que compõem o GNAA do Prof. Dr. Jordan do curso de Física e Eng. Elétrica da UFPa: Alexandre Sampaio, Ewerton Grahem, José F. P. Leal, Vicente Ferrer e Shirsley J. dos S. da Silva. Aos amigos Alex Jr. de F. Cabral, Edney Grahem e Marcos Costa.

À UFPa, aos laboratórios de Física (Ensino e Pesquisa), aos professores do Curso de Física que sempre se dispuseram em cooperar com suas dependências e com seus conhecimentos. A Prof^a MSc. Zínia de A. Valente, orientadora na graduação, e aos Profs. MSc. Edmilson dos S. Moraes, Daniel Rodrigues e Victor Façanha, aos Profs. Dr. Antônio M. de J. C. Neto (pelo auxílio e dica na construção das estruturas de NCPS), Klaus Cozzolino pela amizade e João Furtado. Aos Profs. Dr. Evaldo Pelaes, Carlos Leônidas e Rubem pelos ensinamentos e cooperações, ao Prof. Dr. João Crisóstomo pelo incentivo no momento de conseguir a bolsa de estudo (CAPES, 2001) e Dr. Marcus Vinícius pela cooperação me auxiliando no que diz respeito às questões burocráticas. Aos professores da FACIN da UFPa Campus Marajó/Breves, da qual faço parte, que entenderam minha permanência em Belém para a concretização deste trabalho.

Ao PPGEE/UFPa, bem como seus secretários e bibliotecários (Lucicléia Silva de Oliveira), que estiveram sempre dispostos a ajudar a resolver os problemas referentes à documentação, matrícula e empréstimos de livros ou xérox de periódicos.

Aos professores (orientador, membros interno e externo) que compõe a banca examinadora de doutorado por ter aceitado o convite e por contribuir para melhorar o presente trabalho com sugestões e críticas. Em especial, o Prof. Dr. Felipe Pinheiro por contribuir na preparação de 2 artigos publicados na PRB 2010 e 2011.

Às agências CAPES e FAPESPA, pelo formento na pós-graduação.

“These nanotubes are so beautiful that they must be useful for something”.

Richard Smalley

		SUMÁRIO
Resumo		XII
Abstract		XIII
CONSIDERAÇÕES INICIAIS		1
Descrição dos Problemas.....		1
Objetivos da Tese.....		3
Contribuições da Tese.....		3
Estrutura da Tese.....		4
CAPITULO 1 ESTUDO DA ARTE		5
1.1 – Introdução.....		5
1.2 – Microtecnologia.....		6
1.3 - Nanotecnologia.....		7
1.4- Fenilas, Fenilenos e Polifenilenos.....		15
1.5 – Nanotubos de Carbono		16
1.6 – Aplicações no Transporte Eletrônico de Junções Moleculares.....		24
CAPITULO 2 METODOLOGIA TEÓRICA		29
2.1 – Introdução		29
2.2 – Função de Onda e Equação de Schrödinger (1926).....		30
2.3 – Siesta.....		54
2.4 - Função de Green de Não Equilíbrio (FGNE).....		55
2.5 - Índice Quiral.....		57
2.6 - Relação entre Propriedades de Transporte Eletrônico, Conformacional e Simetria.....		60
2.7 – Metodologia do Trabalho,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		62
CAPITULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES		63
CAPITULO 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS		83
BIBLIOGRAFIA		86
ANEXOS		94

LISTAS DE FIGURAS

Capítulo 1

Fig.1.1- a) Benzeno b) Fenila c) Fenileno d) Polifenileno 15

Capítulo 2

Fig.2.1- Procedimento autoconsistente de Kohn-Sham (SCF-KS).46

Fig.2.2- As mãos e as moléculas quirais são a imagem no espelho uma da outra, mas não se sobrepõe.....58

Capítulo 3

Fig.3.1- Espectro de absorção calculado via ZINDO/S – CIS com geometrias otimizadas por método híbrido DFT do tipo B3LYP/6-311G(d,p)..... 65

Fig.3.2- Comportamento I x V para NCPS zz6 e zz9 metálico definidos pelos índices de Hamada. 67

Fig.3.3- Representação do zz9 - 2 anéis fenilas - zz9. Porém, zz9 - anéis fenilas (2 e 4) - zz9: conformação par com 184 e 204 átomos e zz9 - anéis fenilas (3 e 5) - zz9: conformação ímpar com 194 e 214 átomos.....67

Fig.3.4- Modelo de Simmons: os eletrodos encontram-se em (a) equilíbrio; (b) desequilíbrio; (c) estado onde já atingiu a V_{\min} . Nesse modelo, não leva-se em consideração os níveis de energia da ponte⁴70

Fig. 3.5- Modelo de Transporte Molecular Coerente baseado na Fórmula de Landauer: os eletrodos encontram-se em (a) equilíbrio; (b) desequilíbrio; (c) estado onde já atingiu a V_{\min} . Nesse modelo, leva-se em consideração os níveis de energia discretos da ponte⁴70

Fig.3.6- Conformação par de $\cos^2\theta$ e ψ versus V_e . As regiões contornadas tem RDN e EVT.....72

Fig.3.7– Conformação ímpar de $\cos^2\theta$ e ψ versus V_e . As regiões contornadas tem RDN e EVT.....72

Fig.3.8 - I x V e ψ x V para as conformações par (a) e ímpar (b). As setas indicam onde ocorre a ressonância e a queda no comportamento do gráfico mostra onde ocorre a RDN73

Fig.3.9 – G/G_0 x V para as conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). Os círculos tracejados indicam as RDN no gráfico da condutância.....75

Fig.3.10 – FN para as conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). Os círculos maiores indicam as ressonâncias e os menores as RDN. $I \times V$ para o sistema com 3 anéis fenilas.....	76
Fig.3.11 – G/G_0 Normalizada e ΔE versus comprimento molecular nas conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). E_F-E_{HOMO} é barreira para buracos e $E_{LUMO}-E_F$ é barreira para elétrons.....	77
Fig.3.12 – V_{min} versus E_F-E_{HOMO} e comprimento molecular nas conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). E_F-E_{HOMO} é barreira para buracos e $E_{LUMO}-E_F$ é barreira para elétrons.....	78
Fig.3.13- Transmitância (T) versus altura da barreira (E_H-E_F) via FGNE para valores de voltagem próximos da ressonância e da RDN em zz9-b2-zz9 e zz9-b3-zz9.....	80
Fig.3.14- Transmitância (T) versus voltagem e energia (V, E) calculado via FGNE	81

TABELAS

Tabela 1- Conformações obtidas via método DFT do tipo B3LYP/6-311G(d,p).....	64
Tabela 2- Principais transições eletrônicas via método ZINDO/S-CIS	65
Tabela 3- Energias dos OMFs, Fermi, gap e barreira calculada via DFT com B3LYP/6-311G(d,p).	71

LISTAS DE ACRÔNIMOS

Introdução

FGNE (ou NEGF) – Função de Green de Não Equilíbrio (Non-Equilibrium Green's Fuction)
ZINDO/S-CIS – *Zerner's Intermediate Negligible Diferencial Overlap/ Spectroscopy - Configuration Iteration Single*
NCPS zz9 – Nanotubo Carbono de Parede Simples do tipo zigzag
b2..b5 – fenilas (ou benzenos) com 2 a 5 anéis
CF – Campo de Força
DFT – Teoria do Funcional Densidade (Density Functional Theory)
RDN (ou NDR) – Resistência Diferencial Negativa (Negative Differential Resistance)
 V_{\min} ou V_{trans} – Voltagem Mínima (ou de Transição)
EVT (ou TVS) – Espectroscopia de Voltagem de Transição (Transition Voltage Spectroscopy)
FN - gráfico Fowler-Nordheim ou $(\ln(I/V^2)-1/V)$
IxV – corrente versus voltagem
 $(G/G_0) \times V$ - condutância normalizada versus voltagem
 $T \times E-E_F$ – transmitância versus altura da barreira
 $T \times V,E$ – transmitância versus voltagem e níveis de energia molecular
 θ - ângulo dietral ou de torção entre os anéis fenilas

Capítulo 1

Transistor - TRANSfer reSISTOR ou TRANSfer varISTOR (ou resistor de transferência)
TEC (ou FET) - Transistor Efeito de Campo (Field Effect Transistor)
MOS - Metal-Óxido-Semicondutor
TECMOS (ou MOSFET) - Transistor Efeito de Campo de Metal-Óxido-Semicondutor (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transition)
CMOS – Complementary Metal-Óxido-Semicondutor
CI ou CIs – Circuito(s) Integrado(s)
MET (ou TEM) - Microscópio Eletrônico de Transmissão (Transmission Electron Microscope)
MEV (ou SEM) - Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscope)
MPV (ou SPM) – Microscópio de Prova por Varredura (Scanning Probe Microscope)
MVT (ou STM) – Microscópio de Varredura por Tunelamento (Scanning Tunneling Microscope)
MFA (ou AFM) – Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope)
MFV (ou SFM) – Microscópio de Força por Varredura (Scanning Force Microscope)
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
INN (ou NNI) – Iniciativa Nacional de Nanotecnologia
MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia
Rede NANO CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
RENAMI – Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces
CNANO-UFRGS – Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS
PNN – Programa Nacional de Nanotecnologia
CNNCL – Centro de Nanociência e Nanotecnologia César Lattes
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
CTE-E/Pa (LNAE) – Centro de Tecnologia Eletrobrás-Eletronorte/Pa (Laboratório de Nanotecnologia Aplicada da Eletrobrás-Eletronorte)
GNAA – Grupo de Nanotecnologia Aplicada da Amazônia
PPGEE – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Elétrica – UFPa
NC – Nanotubo de Carbono
NCPM – Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla

NCPS – Nanotubo de Carbono de Parede Simples
TES (ou SET) – Transistor de Elétron Simples (Single Electron Transistor)
M-M – Metal-Metal
M-S – Metal-Semicondutor
S-S – Semicondutor-Semicondutor
DQV (ou CVD) – Deposição Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition)
DEL (ou LED) – Diodo Emissor de Luz (Light Emission Diode)

Capítulo 2

BO – Born-Oppenheimer
DFT- Teoria do Funcional Densidade
Eq. ou eqs.– equação ou equações
PIH – Princípio de Incerteza de Heisenberg
PEP – Princípio de Exclusão de Pauli
HFR – Hartree-Fock-Roothan
RH – Roothan-Hall
H.F.R (ou RHF) – Hartree-Fock Restrito
H.F.N.H (ou UHF) – Hartree-Fock Não Restrito
SCF – Self Consistent Field (Campo Auto-Consistente)
O.M – Orbital Molecular
O.A – Orbital Atômico
S.O.M – Spin Orbital Molecular
CLOA (ou LCAO) – Combinação Linear de Orbitais Atômicos
O.M.F – Orbital Molecular de Fronteira
UOMO (ou HOMO) – Último Orbital Molecular Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbitals)
POMD (ou LUMO) – Primeiro Orbital Molecular Desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)
KS – Kohn e Sham
TF – Thomas-Fermi
TFD – Thomas-Fermi-Dirac
HK – Hohenberg e Kohn
 E_x – Energia de Troca
 E_c – Energia de Correlação
 E_{xc} – Energia de Troca-Correlação
ADSL (ou LSDA) – Aproximação de Densidade de Spin Local (Local Spin Density Approximation)
VWN - Volsko, Wilk e Nusair
ADL (ou LDA) – Aproximação de Densidade Local (Local Density Approximation)
GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation)
LYP - Lee, Yang e Parr
EFU (ou UPS) – Espectroscopia de Fotoelétrons por raios Ultravioletas (Ultraviolet Photon Spectroscopy)
CP-MFA (ou CP-AFM) – Condutor de Prova em Microscópio de Força Atômica (Conductor Probe Atomic Force Microscope)

ELETRÔNICA MOLECULAR VIA MÉTODO HÍBRIDO DFT/FGNE EM ANÉIS FENILA ACOPLADOS A ELETRODOS METÁLICOS DE NANOTUBOS DE CARBONO: A REGRA DE CONFORMAÇÃO E QUIRALIDADE MOLECULAR.

Resumo

Nesta tese, investigamos detalhadamente as propriedades de transporte eletrônico, conformacional e de simetria de estruturas de Nanotubos de Carbono de Parede Simples zigzag (9,0), NCPS zz9, acopladas a anéis fenilas (2, 3, 4 e 5) sob influência de campo elétrico externo (voltagem) via método híbrido da Teoria do Funcional Densidade (DFT) do tipo B3LYP 6-311G(d,p) combinado com Função de Green de Não Equilíbrio (FGNE) e Teoria de Grupo. Verificamos uma boa relação entre: 1- o índice quiral (ψ) por Teoria de Grupo e a lei do $\cos^2\theta$ (θ , ângulo diedral) por geometria sob a influência de campo elétrico externo, pois ψ só depende das posições atômicas (θ), das conformações, e também está fortemente correlacionada a corrente que passa através do sistema; 2- a condutância normalizada (G/G_0) é proporcional a $\cos^2\theta$ na região do gap ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$), isto é, nas regiões onde ocorre a ressonância e a resistência diferencial negativa (RDN); 3- o gráfico Fowler-Norheim (FN) exhibe mínimo de voltagem (V_{min}) que ocorre sempre que a cauda de um pico de transmissão ressonante entra na janela de voltagem, isto é, quando nessas estruturas ocorre uma RDN, pois o número de RDN na curva I-V está associado ao número de V_{min} no gráfico FN e pode ser explicado pelo modelo de transporte molecular coerente; 4- a altura da barreira ($E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$ e $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{F}}$) como função do comprimento molecular; 5- V_{min} como função da altura da barreira ($E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$) e do comprimento molecular.

Assim, 1 implica que a conformação molecular desempenha um papel preponderante na determinação das propriedades de transporte da junção; 2 sugere que a lei do $\cos^2\theta$ tem uma aplicabilidade mais geral independentemente da natureza dos eletrodos; 3 serve como um instrumento espectroscópico e também para identificar a molécula na junção; 4 e 5 a medida que o comprimento molecular atinge um certo valor (1,3nm) o V_{min} permanece praticamente inalterado.

Os resultados mostraram que as propriedades estruturais sofrem alterações significativas com o aumento da voltagem que estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura. O comportamento das curvas IxV e $G/G_0 \times V$ perdem sua dependência linear para dar origem a um comportamento não linear com aparecimento de RDN. Tal ponto revela a modificação estrutural sofrida pelo sistema. A curva IxV confirmou as afirmações que foram feitas através da análise estrutural para o sistema considerado e mostrou como se dá o fluxo de carga nos sistemas analisados.

MOLECULAR ELECTRONIC VIA DFT/NEGF METHOD IN FENILA RINGS COUPLED THE CARBON NANOTUBES METTALIC ELECTRODES: THE RULE OF MOLECULAR CONFORMATION AND CHIRALITY

Abstract

In this thesis, we investigate in detail the electronic transport properties, conformation and symmetry of $zz9$ SWCN structures attached to phenyl rings (2, 3, 4 and 5) under the influence of external electric field (voltage) via hybrid method DFT type B3LYP 6-311G (d, p) combined with NEGF and Group Theory. We found a good relationship between: 1 - the chiral index (ψ) by Group Theory and the law of $\cos^2\theta$ (θ , dihedral angle) for the geometry under the influence of external electric field because ψ only depends on the atomic positions (θ) of conformations, and is also strongly correlated with current passing through the system; 2 - normalized conductance (G / G_0) is proportional to $\cos^2\theta$ in the region of the gap ($E_{HOMO}-E_{LUMO}$), ie, in regions where the resonance occurs negative differential resistance (NDR) and 3 - the Fowler-Northeim (FN) plot V_{min} displays that occurs when the tail of a resonant transmission peak voltage enters the window, that is, when these structures is an NDR, NDR as the number of the IV plot is associated with the number V_{min} of the FN plot and can be explained by the model of molecular transport line 4 - the barrier height ($E_F - E_{HOMO}$ and $E_{LUMO} - E_F$) as a function of molecular length, 5 - V_{min} as a function of barrier height ($E_F - E_{HOMO}$) and the molecular length.

Thus, one implies that the molecular conformation plays a major role in determining the transport properties of the junction, suggests that the second law of $\cos^2\theta$ is a more general applicability regardless of the nature of the electrodes; 3 serves as a spectroscopic tool and also to identify the molecule at the junction, 4 and 5 as the molecular length reaches a certain value (1.3 nm) the V_{min} remains virtually unchanged.

The results showed that the structural properties (geometric) undergo significant changes with increasing external electric field that are in good agreement with the values found in literature. The behavior of I-V curves and G/G_0-V lose their linear dependence to give rise to a nonlinear behavior with the appearance of NDR. This point reveals the structural modifications suffered by the system. The I-V plot confirmed the statements that were made through the structural analysis for the system considered and showed how it gives the load flow analysis systems.

INTRODUÇÃO

DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Propostas em aplicações tecnológicas na indústria da informática e eletrônica vem sendo feitas por meio do uso de sistemas nanométricos para criação de novos dispositivos a partir de grupos moleculares. Como exemplo, J. M. Tour e M. A. Reed, em 1999, demonstraram que moléculas individuais poderiam atuar como chaveadores¹ moleculares (<http://www.jmtour.com/>) e P. Zhao *et al.*², em 2010, estudaram as propriedades de transporte eletrônico de um novo tipo de chaveador molecular óptico com dois eletrodos de *Nanotubo Carbono de Parede Simples* (NCPS armchair (5,5), zigzag (9,0) e combinados) através de cálculos de primeiros princípios. Esses cálculos dentro da engenharia molecular são importantes na descrição das propriedades físicas, elétricas e ópticas das moléculas.

Assim, torna-se importante estabelecer o efeito dos eletrodos metálicos sobre a ponte molecular, pois reduz o gap, com o intuito de gerar um dispositivo molecular efetivamente funcional. Não é suficiente considerar a ponte de forma isolada, mas sim o conjunto completo eletrodo-ponte-eletrodo deve ser analisado como um todo³.

Atualmente, há um avanço nas pesquisas sobre transporte eletrônico com ênfase no estudo de *Espectroscopia de Voltagem de Transição*, EVT. Até agora, todos os esforços experimentais e teóricos para interpretar a EVT têm tratado com eletrodos não-orgânicos. No entanto, cálculos teóricos sobre este tema sofrem a limitação da *Teoria do Funcional Densidade*, DFT, para descrever corretamente o alinhamento do nível de Fermi dos eletrodos não-orgânicos e os *orbitais moleculares de fronteira*, O.M.Fs⁴, da ponte, induzindo a erros na descrição de transferência de carga entre a ponte e os eletrodos não-orgânicos. Essa dificuldade pode ser contornada ao considerar junções moleculares com eletrodos orgânicos, onde a distinção entre eletrodos de NCPS e metais ordinários é que NCPS tem a mesma escala física de tamanho da ponte na qual é conectada e o acoplamento eletrônico ponte-eletrodo ocorre naturalmente através da ligação covalente carbono-carbono, C-C. Exemplos

¹ Chaveador (ou Switches) são os principais blocos de construção na implementação lógica de hardware (C, N, O e H).

² P. Zhao *et al.*, “*Electronic transport properties of a molecular switch with carbon nanotube electrodes: A first-principles study*”, *Physica B* 405, 446–450 (2010).

³ A. C. L. Moreira, “*Retificadores Moleculares: Transferência auto-consistente de elétrons em sistemas doador-aceitador*”, Dissertação de mestrado, UFPE (2007).

⁴ M. A. Ratner *et al.*, “*Strong Conductance Variation in Conformationally Constrained Oligosilane Tunnel Junctions*”, *J. Phys. Chem. A* 113, 3876–3880 (2009).

são a cadeia de carbono⁵ e a molécula bifenila acoplada a NCs⁶. São considerados eletrodos orgânicos para facilitar a compatibilidade entre o nível de Fermi dos eletrodos e os O.M.Fs da ponte, dispensando o uso de uma molécula ou átomo como conector (N ou S se ligam bem aos metais por meio da ligação metálica) para mediar o acoplamento.

Com essa motivação é apresentada uma análise da EVT em sistemas de anéis fenilas acoplado a eletrodos metálicos de NCPS *zigzag* (zz9). Este sistema poderia ser considerado como um teste de prova ideal para investigar EVT. O emprego de eletrodos de NCs⁷ oferece muitas vantagens se comparado com eletrodos orgânicos usuais e contatos metálicos típicos: apresentam maior condutividade⁸, permitem um melhor contato com moléculas orgânicas^{7c} e reduzem a blindagem da porta do campo elétrico devido ao seu menor tamanho^{7b}. Além disso, avanços recentes na técnica de nanofabricação permitem um controle preciso do tamanho da lacuna entre os eletrodos de NC, que é crucial no desenvolvimento das junções moleculares.

Assim, espera-se que os eletrodos de NCPS quando acoplados aos *anéis fenilas* (b2 a b5) constituídos por orbitais π melhorem a condução eletrônica e ganhe efeitos de retificação devido à quebra de simetria ocasionada pela voltagem aplicada entre os terminais dos eletrodos. Possivelmente, uma das vantagens da molécula de NCPS como dispositivo eletrônico esteja no seu orbital π , que é delocalizado quando planar se estendendo por grande parte da molécula. Esse orbital π deve formar um “canal de condução” para o transporte de elétrons na molécula como um todo na presença de um campo elétrico externo aplicado.

A abordagem da tese consiste em construir uma junção composta de eletrodos metálicos de NCPS zz9 e anéis fenilas (b2 a b5) via cálculo de primeiros princípios combinado a *Função de Green de Não Equilíbrio*, FGNE⁹, para determinar as propriedades de transporte eletrônico e conformacional¹⁰ da junção molecular. A Teoria de Grupo é utilizada para

⁵ K.H. Khoo *et al.*, “NDR in Carbon Atomic Wire-Carbon Nanotube Junctions”, *Nano Lett.* **8**, 2900 (2008).

⁶ C. A. Brito Silva Jr. *et al.*, “*Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality*”, *Phys. Rev. B* **82**, 085402 (2010).

⁷ (a) K. Horiuchi, T. Kato, S. Hashii, A. Hashimoto, T. Sasaki, N. Aoki, and Y. Ochiai, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 153108 (2005). (b) P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, and H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11774 (2004). (c) X. F. Guo, J. P. Small, J. E. Klare, Y. Wang, M. S. Purewal, I. W. Tam, B. H. Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O. Brien, J. M. Yan, R. Breslow, S. J. Wind, J. Hone, P. Kim, and C. Nuckolls, *Science* **311**, 356 (2006).

⁸ H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086601 (2005).

⁹ DFT/FGNE vem sendo estudado pelo nosso grupo de pesquisa para descrever transporte eletrônico molecular nos trabalhos de: E. W. Granhen *et al.*, “*Transport Model of Controlled Molecular Rectifier Showing Unusual NDR Effect*”, *J. of Nanosc. and Nanotech.* (2010); J. Del Nero *et al.*, “*Molecular Electronics Devices: Short Review*”, *J. of Comput. and Theor. Nanosc.*, 1–14 (2010); A. S. Souza *et al.*, “*A single molecule rectifier with strong push-pull coupling*”, *The J. of Chem. Phys.* **129**, 204701-6 (2008) e “*Design of a Molecular π -Bridge Field Effect Transistor (MBFET)*”, *J. of Comput. and Theor. Nanosc.* **5**, 1–4 (2008); D. B. de Lima *et al.*, “*Fundamental Rules to Construct Highly Integrated Organic Nanowires as Nanodevices*”, *J. of Comput. and Theor. Nanosc.* **5**, 1–4 (2008) e “*A General Rule for Nanoelectronic Push–Pull Devices Based on Source- σ Bridge-Drain*”, *J. of Comput. and Theor. Nanosc.* **5**, 1–4 (2008).

¹⁰ Venkataraman *et al.*, “*Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation*”, *Nature* **442**, 904-907 (2006).

determinar as propriedades de simetria que estão associadas às propriedades de transporte eletrônico, pois imagina-se que a simetria influencia no transporte molecular.

OBJETIVOS DA TESE

O objetivo da tese é investigar uma possível conexão entre o grau de quiralidade puramente geométrico, denominado índice quiral ψ , e as propriedades de transporte de anéis fenilas (2, 3, 4 e 5) acoplados a NCPS zz9. Isto é, a regra de quiralidade e conformação em junções moleculares compostas de metal orgânico – molécula orgânica - metal orgânico via métodos de eletrônica molecular e Teoria de Grupo. Pois, a forte correlação entre ψ e as características corrente-voltagem (IxV) de moléculas compostas por PPV¹¹ e junção de NCPS zz9 e bifenila³ foram revelados recentemente, sugerindo uma tendência geral em eletrônica molecular.

CONTRIBUIÇÕES DA TESE

Na literatura tem os trabalhos do nosso grupo de pesquisa sobre: 1- as propriedades de simetria no estudo de transporte eletrônico em sistemas moleculares do tipo PPV sob o ponto de vista qualitativo e quantitativo foram consideradas⁹, mas não foi levado em consideração o efeito dos eletrodos sobre a ponte e a lei do $\cos^2\theta$ (não é esperado para o PPV), onde θ é o ângulo dietral ou de torção entre os anéis fenilas, para relacionar com as propriedades conformacionais da molécula. 2- junção de NCPS zz9 e bifenila onde mostra uma relação harmônica entre as propriedades de transporte eletrônico, simetria e conformação molecular. Assim, este trabalho sugere cadeias de 2 a 5 anéis fenilas acoplados em NCPS zz9¹², constituindo uma tendência mais geral em eletrônica molecular. A relação bem harmoniosa entre as propriedades de simetria, conformação e transporte eletrônico dessas junções é vista como a principal contribuição da tese. Os trabalhos experimentais do Venkataraman sobre transporte eletrônico e a lei do $\cos^2\theta$.

Assim, são investigadas as propriedades de transporte eletrônico molecular via características da curva corrente-voltagem (I-V), condutância normalizada-voltagem (G/G_0) x V, do gráfico *Fowler-Nordheim* (FN) ou ($\ln(I/V^2)$ x $1/V$), da transmitância x altura da barreira

¹¹ F. A. Pinheiro *et al.*, “Probing molecular chirality via electronic transport”, *Phys. Rev. B* **81**, 115456-1-115456-5 (2010).

¹² C. A. Brito Silva Jr. *et al.*, *Electronic transport in oligo- para-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality*, *Phys. Rev. B* **83**, 245444 (1-6) (2011).

(T x E_H-E_F) e da transmitância x voltagem e níveis de energia molecular (T x V,E). O espectro de absorção em $V = 0V$ através das transições eletrônicas no estado fundamental é analisado. A propriedade de simetria via cálculo de ψ x V e a propriedade conformacional via gráfico $\cos^2\theta$ x V. É de se esperar que os parâmetros de simetria e geométrico influenciem no transporte eletrônico molecular.

ESTRUTURA DA TESE

Na Introdução, serão feitas algumas considerações iniciais descrevendo o problema a ser analisado, o objetivo a ser alcançado e as contribuições para a tese.

No capítulo 1, será feita a descrição do estado da arte: (1)- histórico, transistores e laser, os estudos sobre Nanociência e Nanotecnologia desde a sua origem, bem como suas aplicações; (2)- os trabalhos a serem considerados para a proposição do problema, pesquisas envolvendo NCPS e algumas aplicações de NCPS e outros metais atuando como eletrodos conectados as moléculas.

No capítulo 2, será descrita a metodologia empregada no trabalho no que se referente ao transporte eletrônico, conformação molecular e simetria.

No capítulo 3, será proposto o modelo de junção de anéis fenilas de 2 a 5 acoplado em NCPS zz9 e serão feitas as análises e discussões sobre os resultados encontrados.

No capítulo 4, serão apresentadas as conclusões e trabalhos futuros que poderão ser investigados.

As referências bibliográficas pesquisadas para concretização deste trabalho e os artigos publicados em periódicos encontram-se no final.

CAPÍTULO 1

ESTADO DA ARTE

1.1 INTRODUÇÃO

Em 1925, J. E. Lilienfeld idealiza o *transistor de efeito de campo* (TEC) patenteando a idéia de modular a condutividade de um semicondutor por meio de um campo elétrico (dispositivo de efeito de campo). Porém, ele não teve sucesso na realização prática da sua proposta, mas sua pesquisa foi mantida.

Importantes avanços tecnológicos ocorreram na área de engenharia eletrônica a partir de 1947 quando J. Bardeen e W. Brattain inventaram o transistor de junção metal semicondutor e posteriormente os transistores de junção p-n ou bipolar de junção (p-n-p e n-p-n). Em 1948, W. Shockley desenvolveu a teoria sobre o funcionamento do transistor bipolar, mas suas pesquisas caminhavam para a descoberta do TEC, apesar do descobrimento do transistor bipolar. Em 1952, I. Ross e G. Dacey demonstram o primeiro transistor tipo *TEC de junção* (JTEC). J. Bardeen, W. Brattain e W. Shockley foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 1956, pela criação do transistor bipolar que acabou substituindo a válvula triodo¹ e permitindo o desenvolvimento da Microtecnologia com a produção de CIs. Em 1959, J. Atalla e Kahng inventaram os transistores MOS. Em 1960, Atalla inventou o *TEC metal-óxido-semicondutor* (TECMOS). A combinação de transistores MOS de canal *n* e canal *p* no mesmo substrato, levou F. Wanlass a propor a tecnologia da *combinação MOS* (CMOS)² em 1963 [1-7].

Paralelamente, no final da década de 1940, através dos fundamentos teóricos da radiação estimulada em física atômica e molecular lançados por A. Einstein (1916). C. H. Townes, baseado na Lei de Planck, realizou estudos espectroscópicos de moléculas, utilizando radiação de microondas. Em 1954, pretendendo produzir microondas mais curtas daquelas utilizadas nos radares da Segunda Guerra Mundial, teve a idéia de utilizar moléculas e a radiação estimulada delas proveniente. Desta forma, C. H. Townes e seus colaboradores (J. P. Gordon e H. J. Zeiger) produziram o primeiro maser (radiação estimulada com comprimento de onda de 1 cm), um dispositivo precursor e similar ao *laser*, mas que produzia microondas ao invés

¹ Tubos de vidros nos quais era produzido o vácuo e onde são colocados 3 ou mais eletrodos para amplificar sinais elétricos de rádio, TVs e outros equipamentos de áudio.

² É a tecnologia empregada na fabricação de CIs onde se incluem elementos de lógica digital, microprocessadores, memórias RAM, etc. Ela utiliza os TECMOS canal *n* e *p*, de tal modo que um complementa o outro. Vantagens: baixo consumo de energia e alta densidade de integração.

de luz visível, porém não de forma contínua. N. Basov e A. Prokhorov trabalharam de forma independente em um oscilador quântico e resolveram o problema da emissão contínua, utilizando duas fontes de energia com níveis diferentes.

No final da década de 1950, percebeu-se que esses estudos poderiam ser estendidos à faixa espectral que vai das microondas até a luz visível. Em 1960, o laser foi inventado, uma vez que Townes e A. Schawlow conseguiram mostrar, teoricamente, que era possível utilizar átomos para gerar um maser óptico capaz de produzir radiação na região visível do espectro eletromagnético. No mesmo ano, T. Maiman conseguiu fazer funcionar o primeiro laser sólido, feito a partir de um cristal de rubi, e foi Javan quem produziu o primeiro laser à gás, a partir de uma mistura dos gases nobres Hélio e Neônio. Os primeiros lasers a gás podem ser comparados a válvulas e os lasers semicondutores aos compactos transistores. A invenção do laser representou outro salto tecnológico importante com infinidade de aplicações práticas.

Os avanços tecnológicos do final do Séc. XX e o desenvolvimento da Microtecnologia até os nossos dias (Séc. XXI) abriram caminhos para as áreas de Nanociência e Nanotecnologia que exploram as possibilidades do átomo como peças fundamentais de dispositivos em nanoeletrônica [1, 8-11].

1.2 MICROTECNOLOGIA

A Microtecnologia promoveu a miniaturização dos componentes eletrônicos na escala de micron ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) com o intuito de melhorar o desempenho, a funcionalidade e a confiabilidade desses dispositivos [12]. Essa área engloba: (1)- os processos físicoquímicos de fabricação dos *circuitos integrados* (CIs ou *chips*, como memórias de computadores, processadores, *modems* e conversores analógicos digitais) como o projeto do circuito em si e (2)- o desenvolvimento de *software* de apoio ao projeto de circuitos, modelagem de componentes, técnicas de teste, entre outros.

Por volta da década de 1950, soldar dispositivos como transistores, diodos, resistores e capacitores, representava um custo elevado, consumindo muito tempo, com um resultado pouco confiável. O desafio de fabricar, em larga escala, componentes eletrônicos interconectados, de forma barata e confiável, levou ao desenvolvimento de técnicas de miniaturização que culminaram com a invenção do CI, que contém centenas ou mesmo milhares de componentes eletrônicos discretos em uma pequena placa.

Em 1958, J. Kilby explorou a idéia de fabricar circuitos contendo transistores, resistores e capacitores utilizando apenas material semicondutor (germânio). O primeiro circuito obtido com todos os componentes à base de germânio foi um oscilador, com elementos discretos conectados por fios, que convertia corrente contínua (c.c) em alternada (c.a). Este foi o primeiro passo em direção a um CI. Faltava apenas eliminar os fios que faziam as conexões.

Em 1959, R. Noyce e colaboradores utilizaram uma técnica de integração denominada *processo planar*, desenvolvida por J. Hoerni empregada na fabricação de CIs. Essa técnica utilizava oxidação controlada para se obter uma fina camada isolante de SiO₂, separando transistores e outros elementos do circuito, que é depositada sobre a superfície de silício (chip) utilizada como substrato. Ele sugeriu que as conexões entre os elementos fossem obtidas evaporando trilhas de ouro (Au) ou de alumínio (Al) utilizando máscar e fotoresiste (fotolitografia e litografia de feixe de elétrons).

Atualmente, os CIs são produzidos em *wafles*, discos de silício, normalmente de 300 mm de diâmetro, sobre os quais são fabricadas estruturas laminares, em um processo denominado fotolitografia (do grego *lithos* = pedra e *grafia* = escrita) [1, 2].

1.3 NANOTECNOLOGIA

A redução no tamanho dos componentes, ao longo da história, vem seguindo a Lei de Moore que foi proposta, em 1965, por G. Moore e afirmava que “aproximadamente a cada 18 meses deveria dobrar o número de transistores contidos em um chip de silício”. Assim, esperava-se que por volta de 2007 seriam atingidos os limites físicos das atuais tecnologias de miniaturização de componentes eletrônicos bem abaixo de 0,1µm e esperavam-se chips na ordem de 20 bilhões de transistores [1, 2, 13, 14]. Assim, o processo de miniaturização na tecnologia de microeletrônica fez com que os dispositivos atuais chegassem até as dimensões nanométricas, tornando-se parte do ramo da nanotecnologia, passando a ter efeitos quânticos cada vez mais relevantes, o que representa um desafio para manutenção da taxa atual de desenvolvimento da eletrônica.

Isto representa uma oportunidade para a criação de alternativas como na computação quântica e nos dispositivos moleculares. Além do desafio à ciência, existe um grande interesse comercial devido à abertura de um vasto campo de aplicações a partir do desenvolvimento de projetos em quase todas as áreas do conhecimento, incluindo dispositivos ópticos e

eletrônicos, novos métodos para armazenar e manipular as informações e a construção de nanomáquinas baseadas em moléculas ou átomos individuais [1, 2, 14, 15].

1.3.1 ORIGEM DA NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA

R. Feynman, Prêmio Nobel de Física em 1965, embora não tenha utilizado o termo Nanotecnologia fez um discurso, em 1959, sobre: “Os princípios da física não vão contra a possibilidade de manipular as coisas átomo por átomo” [15, 16].

Com a primeira versão comercial do *microscópio eletrônico de transmissão* (MET), inventado em 1931 por M. Knoll e E. Ruska, aperfeiçoado em 1933 e produzido pela Siemens em 1939, foi possível em 1952, no *J. of Phys. Chem. of Russia*, ter a primeira evidência da natureza tubular de filamentos de carbono com morfologia e textura interna [16-18].

Em 1968, A. Y. Cho e J. Arthur desenvolveram a técnica de epitaxia molecular que permite depositar camadas atômicas em superfícies e é a mais usada na litografia. Em 1976, Oberlin mostra a imagem de um NC utilizando MET, semelhante a um NCPS [17, 19].

Em 1981, Eric Drexler através do livro “*Engines of Criation*” e de princípios avançados de fabricação em nanoescala populariza o termo *Nanotecnologia* [20], que foi utilizado pela primeira vez por N. Taniguchi em 1974 “*que consiste principalmente da transformação de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula*” [21].

Em 1989, D. M. Eigler escreve o nome IBM com 35 átomos de xenônio individuais sobre uma superfície de níquel (Ni).

Em 1991, Drexler recebeu o grau de Doutor em Nanotecnologia pelo Instituto de Nanotecnologia de Massachusetts e criou o Instituto americano Foresight cujo objetivo era sensibilizar os pesquisadores e o público sobre o advento dessa tecnologia e, ainda, tentar preparar-se para suas conseqüências e seus perigos. Seus trabalhos foram publicados sobre o conceito contemporâneo de “nanotecnologia molecular” [15, 20-23].

Em 1993, W. Robinett e R. S. Williams criaram um sistema de realidade virtual conectado a um *microscópio de varredura por tunelamento* (MVT) que permite ao usuário ver e tocar átomos, chamado “The NanoManipulator”.

Em 1999, J. M. Tour da Rice University e M. A. Reed de Yale demonstraram que moléculas individuais podem funcionar como chaveadores moleculares (<http://www.jmtour.com/>).

Em 2000, J. M. Tour no trabalho “*Molecular electronics. Synthesis and testing of components*”, substituiu fios e dispositivos de estado sólido e usou pacotes pequenos ou simples de moléculas como a unidade fundamental para computação³.

Em 2001, C. Dekker demonstrou que *nanotubos de carbono* (NCs) podem ser usados como transistores ou como outros dispositivos eletrônicos e uma equipe da IBM construiu uma rede de transistores usando NCs e mostrou, mais tarde um circuito lógico, baseado neles [24, 25].

Em 2005, J. M. Tour desenvolveu o nanocarro, uma molécula no formato H com moléculas de fulereno servindo como rodas. O nanocarro foi colocado sobre uma superfície de ouro (Au) que se movimentava, quando a superfície de ouro atingia 200°C ou quando era empurrado por um MVT⁴.

Em 2010, P. Zhao *et al.*⁵ estudaram as propriedades de transporte eletrônico de um novo tipo de chaveador molecular óptico⁶ com dois eletrodos de NCPS (armchair (5,5), zigzag (9,0) e combinados) com ambas as extremidades aberta acoplado a uma ponte molecular via cálculo DFT/FGNE. Em eletrodos de NCPS zigzag (9,0) é observado *resistência diferencial negativa* (RDN) mostrando que, a estrutura eletrônica de ambos, eletrodos e ponte é importante para determinar o mecanismo de transporte eletrônico em moléculas.

³ J. M. Tour, “*Molecular electronics. Synthesis and testing of components*”, *Accounts of Chem. Res.* **33**, 791–804 (2000),

⁴ J. M. Tour *et al.* “*Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars*”, *Nano Lett.*; 5(11), 2330 – 2334 (2005).

⁵ P. Zhao *et al.*, “*Electronic transport properties of a molecular switch with carbon nanotube electrodes: A first-principles study*”, *Physica B* 405, 446–450 (2010).

⁶ A junção deve existir em 2 ou mais estados de condução diferente que são estáveis e podem ser convertido nesses estados sob fotoexcitação.

1.3.2 CONCEITOS DE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia baseia-se na utilização de átomos como blocos de construção permitindo, em teoria, a construção de nanomáquinas com o objetivo de serem mais resistentes, baratos, leves, precisos e adequados a sensíveis modificações na forma estrutural da matéria resultando em melhorias nas propriedades físicas (mecânicas e elétricas), químicas e biológicas de um material.

É importante ressaltar, que além do tamanho dos objetos, o que define a nanociência⁷ e a nanotecnologia⁸ são os novos procedimentos utilizados para se investigar a redução nas dimensões do tamanho⁹.

Outro exemplo, é que os microscópios óticos são capazes de ver separadamente objetos da ordem de 200 a 350 nm que tem tamanhos da ordem da metade do comprimento de onda da luz visível dado pelo critério de difração de Rayleigh. Como os átomos são muito menores do que isso, como fazer para observá-los?

Por outro lado, há instrumentos especiais para explorar materiais na escala nanométrica, que são os: *microscópios de prova de varredura* (MPV), MVT e *de força atômica* (MFA) e *microscópios eletrônicos de tunelamento* (MET) e *varredura* (MEV). Materiais nanoestruturados 1-D já foram sintetizados na forma de NCs e/ou nanofios. Alguns dispositivos à base desses materiais estão sendo usados em transistores funcionando como fios condutores. Em dispositivos óticos, elétricos e magnéticos são mais usadas na forma de filmes finos, elaborados por processos químicos e físicos [15-23].

⁷ A nanociência busca entender efeitos e influências nas propriedades dos materiais.

⁸ A nanotecnologia explora efeitos para criar estruturas, equipamentos e sistemas com novas propriedades e funcionalidades.

⁹ A utilização técnica de propriedades da matéria dependentes do tamanho dos objetos não é algo inédito. Talvez a olaria (onde há argilas, que são materiais formados por grãos minúsculos, que podem chegar a dimensões nanométricas e serem usadas em utensílios e objetos de arte feitos de cerâmicas), a tinta nanquim (produzida pelos chineses há cerca de 2 mil anos, é constituída de partículas nanométricas de grafites suspensas na água), os vitrais das igrejas medievais (os vidreiros da época descobriram que a adição de partículas de ouro de tamanhos diversos aos vidros lhes conferia cores variáveis e brilhantes e com o advento da mecânica quântica e da ótica física podemos entender como as dimensões das partículas de ouro determinam as componentes da luz visível que são absorvidas e emitidas) são exemplos mais antigos, atualmente temos os catalisadores (substâncias que aceleram as reações químicas) sólidos (formados por grãos de tamanho nanométricos utilizados na indústria química há mais de um século) [1].

Os químicos, por exemplo, há muito tempo estudam como os átomos se juntam para formar moléculas. Portanto, a química poderia ser incorporada, pelo menos em parte, à nanociência. O mesmo poderia acontecer à biologia, já que os organismos vivos são formados de objetos nanométricos – moléculas complexas ou arranjos ainda mais complexos dessas moléculas [1].

Enfim, o que caracteriza a nanociência e a nanotecnologia é a adoção de técnicas que permitem tanto visualizar como manipular a matéria na escala nanométrica, incluindo a manipulação direta de átomos [1].

Pode-se dizer que a pesquisa acadêmica já se transfere para a aplicação e ela acontece da seguinte maneira: (1)- Faz-se experimentos em laboratórios e observa-se diretamente o que acontece com essas nanoestruturas em diversas situações; (2)- Faz-se cálculos, simulando o comportamento das estruturas nessas situações. (3)- Assim, novos materiais e estruturas podem ser projetados com base na manipulação da matéria em escala atômica e depois tentar produzi-los em laboratório [15].

1.3.3 PROJETOS DE NANOTECNOLOGIA

Nos EUA projetos de pesquisa em Nanotecnologia só foram consolidados na administração do Presidente norte-americano Bill Clinton, com o lançamento da INN (<http://www.nano.gov>), no início de 2000. Em 2001, os recursos eram de US\$ 422 milhões, subindo para US\$ 604 milhões em 2002 e com US\$ 710 milhões previstos para 2003. Em 2007, foram gastos 1,2 bilhões de dólares em laboratórios. A Fundação de Ciência dos E.U.A estima que em 2015 o mercado mundial da nanotecnologia movimentará 1 trilhão de dólares.

No Brasil, o principal órgão financiador de ciência, o CNPq realizou em 2001 uma chamada para formar redes de pesquisadores com objetivos comuns na área de nanociência [24]. Em 2002, foi criado o Instituto de Nanociência em uma rede que investiga vários sistemas nanoestruturados, reconhecidos como prioritários para o desenvolvimento tecnológico em microeletrônica, optoeletrônica, fotônica, telecomunicações e bioengenharia. A intenção de pesquisadores e investidores da área é fazer com que processos e produtos nanoestruturados de indústrias brasileiras atinjam faturamento em torno de US\$ 1 bilhão por volta de 2012, já que o Brasil é o país que dispõe da melhor estrutura em nanociência e nanotecnologia de toda a América Latina. Entretanto, é preciso reformular profundamente a mentalidade empresarial para que haja iniciativa de investimentos na nanotecnologia nacional [15, 22, 24-26].

Em 2005, foi aprovada a Rede Nacional de Pesquisa em NCs: ciência (nanociência) e aplicações (nanotecnologia e biotecnologia) coordenada pelo Prof. Dr. Marcos Pimenta da UFMG com colaborações estabelecidas: UFPA com o Prof. Dr. Jordan Del Nero, UFMA,

UFC, USP (SP e RP), UNICAMP, UFF, UFRJ, UFPR e UNIFRA (<http://www.fisica.ufc.br/redenano/>).

No mesmo ano, foi fundada a Unidade de Pesquisa do MCT denominada Rede NANO CETENE, que atua como núcleo articulador de redes temáticas envolvendo universidades, institutos estaduais, empresas e centros de pesquisa; estabelece ligações e promove a integração de esforços e competências, com orientação para o uso do conhecimento, visando à solução de problemas, a promoção da inovação e da difusão de tecnologias nas áreas de biotecnologia, nanotecnologia e microeletrônica (<http://www.cetene.gov.br/redesinstitucionais/nanocetene.php>).

Outra rede é a RENAMI que tem como objetivo o estudo (modelagem teórica de nanoestruturas, baseada em dinâmica molecular e métodos de química quântica) e desenvolvimento (técnicas de preparação e caracterização) de materiais nanoestruturados, interfaces e dispositivos de nanotecnologia molecular. Participam quinze instituições nacionais (UFPE, UFRJ, USP, IMA/UFRJ, PEMM/COPPE, PUC-RJ, UFPR, UFPB-DEMa, UEPG, UNESP, USP-IF/S. Carlos, CNEN, IPT e CBPF) e internacionais (University of: Minnesota (USA), Bourgogne e France Telecom – CNET (França), Utrecht (Holanda), POS&D Ltda. e GKSS), integradas em suas habilidades de sintetizar sistemas supramoleculares e moléculas inteligentes, desenvolver interfaces moleculares e nanopartículas, pesquisar e explorar novas metodologias analíticas, e projetar e produzir dispositivos baseados na tecnologia de microfabricação.

Além dos objetivos estritamente científicos, um dos focos de atenção da RENAMI é a formação de recursos humanos altamente qualificados para a investigação e preparação de materiais avançados. Com a finalidade de dar apoio tecnológico a empresas, através da oferta de pessoal de alto nível, consultoria, projetos de pesquisa e desenvolvimento em parceria e transferência de tecnologia (<http://www.renami.com.br/>).

Em 2006, foi criado o CNANO-UFRGS a partir da iniciativa de um grupo de pesquisadores (centro de estudos interdisciplinar) e tem como meta desenvolver novos programas de ensino, pesquisa, desenvolvimento tecnológico, extensão e serviços (<http://www.ufrgs.br/cnano/>).

No triênio 2004-2007 o MCT (<http://www.mct.gov.br/>) através do PNN disponibilizou em torno de R\$ 77 milhões para pesquisas em nanotecnologia e R\$ 150 milhões nos últimos 5 anos. Em torno de 50 empresas desenvolvem produtos em nanotecnologia e interagem através

de projetos de pesquisa com o setor acadêmico, diz o coordenador geral da MCT, Alfredo Souza Mendes.

Em 2008, foi inaugurado o CNNCL que realiza pesquisas em tecnologia de informação na área de nano-semicondutores. Outra referência em nanotecnologia no Brasil é a EMBRAPA (<http://www.embrapa.br/>), que desenvolve pesquisas para desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, cosméticos, além de criar equipamentos como o sensor gustativo conhecido por “língua eletrônica”, para avaliação dos sabores e da qualidade das bebidas (água, café, leite e vinhos) de forma simples e de baixo custo [25].

O MCT estabeleceu como objetivo fazer o Brasil responsável por 1% do mercado mundial até 2010. Países de destaque como maiores investidores estão Japão, E.U.A e União Européia. Já países emergentes como China e Coreia do Sul estabeleceram antes do Brasil programas para o desenvolvimento de produtos tecnológicos e chegam a investir em média cada US\$ 200 milhões por ano [22].

No GNAA do Prof. Dr. Jordan Del Nero, conseguimos através de simulação computacional e preparação de dispositivos orgânicos nos laboratórios da UFPE, UFC, UFPR, UP e CTE-E/Pa (LNAE) que corroboraram nos trabalhos da Aldilene, Sheila e Marcos Alan com obtenção de certificados de patente (ver patentes em http://www.ufpa.br/jordan/FullCV_JDN.pdf).

Na UFRJ, está sendo oferecido o primeiro curso de graduação em nanotecnologia do Brasil com duração de 4 anos, que teve início no primeiro semestre de 2010, o aluno durante 2 anos terá formação em matemática, física e biologia e depois poderá optar por uma das 3 áreas Física, Materiais e Bionanotecnologia, cada uma com seu próprio conjunto de disciplinas obrigatórias (ver site <http://nano.ufrj.br/graduacao.html>).

No mesmo ano, a UFRGS desmembrou o curso de física em quatro bacharelados (Física, Materiais, Engenharia Física e Nanotecnologia) também ofereceu o curso de graduação em nanotecnologia com um ano de disciplinas de física e os outros três anos de disciplinas específicas (<http://www.ufrgs.br/cnano/>).

1.3.4 APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA

Atualmente, existem três abordagens distintas para a nanotecnologia: (1)- Abordagem de cima para baixo (*topdown*), que consiste na construção de dispositivos por desgaste de materiais macroscópicos, isto é, retiram ou acrescentam materiais a uma superfície. É utilizada em microeletrônica para produzir chips de computadores (microchips com linhas de mais de 100nm) e mais recentemente para produzir testes clínicos em miniatura; (2)- Abordagem de baixo para cima (*bottom-up*), que utiliza processos de automontagem para fazer com que átomos ou moléculas se arranjam espontaneamente em estruturas maiores (dispositivos moleculares, os NCs). Essa abordagem recorre às técnicas tradicionais de química e das ciências dos materiais; (3)- Abordagem de materiais átomo a átomo, a qual levará mais tempo para produzir resultados significativos, pois requer um controle fino da matéria investigada sendo possível apenas com o aperfeiçoamento da tecnologia (microscópios, ...); (4)- Outras 2 abordagens mais radicais da nanotecnologia são nas ciências computacionais e na nanofotônica [15, 16].

A nanotecnologia é extremamente importante para o Brasil, porque a indústria brasileira tem de competir internacionalmente com novos produtos para que a economia do país se torne tecnologicamente competitiva. Esta competição será bem sucedida se dispusermos de produtos e processos inovadores, que se comparem aos melhores que a indústria internacional oferece. Isto significa que o conteúdo tecnológico dos produtos oferecidos pela indústria brasileira terá de crescer substancialmente nos próximos anos e que a força de trabalho terá de receber um nível de educação em Ciência e Tecnologia muito mais elevado do que o atual.

Alguns produtos e serviços que já estão no mercado com base em nanotecnologia: aplicações antierosão a metais; produtos para limpar materiais tóxicos; microprocessadores e equipamentos eletrônicos em geral; polimento de faces e superfícies com nanotecnologia sem microriscos.

Aplicações simples da nanotecnologia talvez as mais promissoras estejam na geração de energia elétrica por meio da(o): (1)- criação do material mais escuro que absorve mais de 99,9% de luz; (2)- calor através de um termopar (Efeito Seebeck) semiconductor na escala nanométrica (junções semicondutoras); (3)- efeito análogo (Efeito Peltier) - refrigeração do ambiente através do termopar em nanotecnologia [27, 28].

1.4- FENILAS, FENILENOS E POLIFENILENOS

Para que moléculas possam ser usadas como candidatas à fabricação de dispositivos eletrônicos é necessário aprofundar o estudo de suas propriedades tais como sua distribuição eletrônica e o efeito do campo elétrico sobre os níveis de energia de seus O.M.Fs, dentre outras, que influenciam no transporte de elétrons entre suas extremidades.

Atualmente, NCs e cadeias de polifenilenos formam as duas categorias de macromoléculas que vêm se destacando em termos de transporte de elétrons. Assim, se destacam por serem formadas por hibridização do tipo sp^2 que resulta em um estado delocalizado sobre toda a molécula (no caso, o dispositivo) abrindo um canal para as propriedades de transporte eletrônica.

Dispositivos moleculares à base de polifenilenos envolvem cadeias orgânicas de anéis aromáticos contendo seis átomos de carbono. O *benzeno*¹⁰ (**anel benzênico** ou **anel aromático**) é um hidrocarboneto que tem grande estabilidade química, devido seus orbitais π conjugados (ou insaturados, pois as ligações simples e duplas se alternam) totalmente preenchidos, apresenta fórmula molecular C_6H_6 (Fig.2.1a). Removendo um dos átomos de hidrogênio, tem um grupo *fenila* (Fig.2.1b) que é altamente estável e pode se ligar a outros grupos moleculares. Se remover dois átomos de hidrogênio, obtém-se uma estrutura do tipo C_6H_4 , denominada *fenileno* (Fig.2.3c), o qual, por sua vez, possui dois sítios disponíveis para ligação química com outros grupos. Ligando vários fenilenos uns aos outros, e saturando as extremidades da cadeia por grupos fenilas, obtém-se uma molécula chamada *polifenileno* (estruturas homocíclicas, insaturadas, polinucleares e isoladas) (Fig.2.3d).

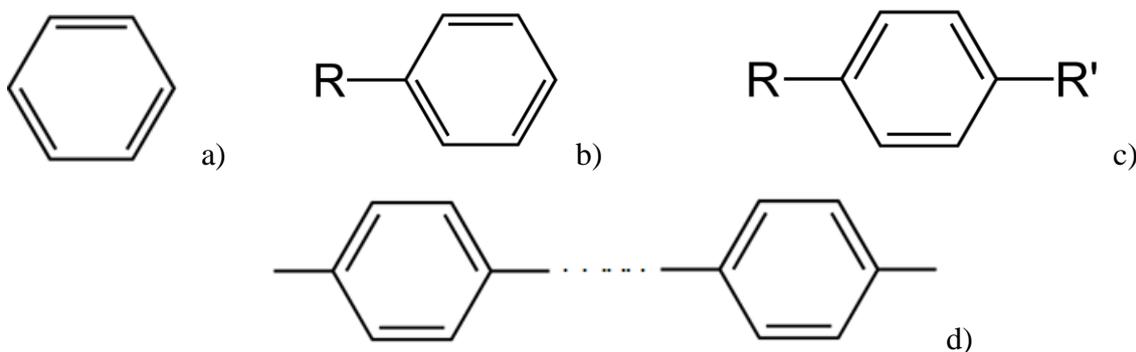


Fig.2.1- a) Benzeno b) Fenila c) Fenileno d) Polifenileno.

¹⁰ Benzeno é um líquido, inflamável, tóxico, incolor e tem um aroma doce e agradável.

Polifenilenos podem ser ‘construídos’ de diferentes formas e tamanhos. Por exemplo, ao inserir outros grupos moleculares (como metilenos, dimetilenos, acetilenos, etc...) em uma cadeia de fenilenos e, a partir daí, obter estruturas moleculares com as mais diversas propriedades. A grande vantagem dos polifenilenos quanto à utilização em dispositivos eletrônicos é que as cadeias orgânicas constituídas de anéis aromáticos são responsáveis pela condutividade molecular devido seus orbitais π conjugados, que são delocalizados, se estendendo por grande parte da molécula e apresentam densidade eletrônica nula no plano nuclear. A delocalização¹¹ faz com que O.M π parcialmente ocupados ou desocupados formem ‘canais de condução’ para o transporte eletrônico molecular que se encontra sob efeito de um campo elétrico externo. Dessa forma, a presença dos O.M é uma característica para a boa condutividade dos polifenilenos [29].

1.5 NANOTUBOS DE CARBONO (NCs)

Do ponto de vista geométrico, NCs são obtidos da estrutura hexagonal 3-D do grafite são os NCPM. Em 2007, K. Kempa *et al* demonstraram experimentalmente que NCPM atuam como uma antena óptica¹², cuja resposta é completamente consistente com a Teoria de Antena de Rádio convencional. Entretanto, o NC mais simples é denominado NCPS e é definido pelos *índices de Hamada* (m,n)¹³. O NCPS é formado por apenas uma única camada de grafite 2-D denominada *grafeno* que ao ser enrolada torna-se um tubo com ambas as extremidades abertas. Esse NCPS pode ter suas extremidades fechadas com estruturas que são metade de um fulereno (*buckyball*)¹⁴, devido à introdução de pentágonos na sua estrutura hexagonal. Essas extremidades podem ser desprezadas quando se estuda as propriedades da rede, eletrônica e transporte de NCPS. Tais propriedades só dependem dos índices de Hamada (m,n), os quais afetam a condutância, densidade, estrutura da rede, bem como outras propriedades que são de grande interesse teórico e experimental para a construção de dispositivos e materiais nanoestruturados a base de Carbono [30-33].

Especificamente, o NCPS foi reportado pela primeira vez, em 1993, na *Nature*, em dois artigos submetidos independentemente por Iijima da NEC e Bethune da IBM [30-33]. Entretanto, com a primeira versão comercial do MET, inventado em 1931 por M. Knoll e E.

¹¹ A delocalização destes orbitais estendidos através de um ou mais anéis aromáticos na molécula potencializam as propriedades eletrônicas destes dispositivos.

¹² K. Kempa *et al*, “Carbon Nanotubes as Optical Antennae”, *Adv. Mater.* **19**, 421–426 (2007).

¹³ Hamada *et al* foi o primeiro a estudar NCs sobre a base de um cálculo de estrutura de banda Tight-Binding [38].

¹⁴ R. E. Smalley, “Discovering the Fullerenes, Nobel Lecture”, *La Prix Nobel 1997* (1997).

Ruska, aperfeiçoado em 1933, comercializado pela Siemens em 1939, foi possível em 1952, no *J. of Phys. Chem. of Russia*, ter a primeira evidência da natureza tubular de filamentos de carbono com morfologia e textura interna [16-18]. Em 1976, Oberlin *et al.* [19] mostraram um NC semelhante a um NCPS obtido por MET.

Em 2004, Zhu Qi *et al.* em “*Research on the Possibility of Nano-tube Antenna*” propôs uma nova forma de antenas com nanotubo baseado no transporte balístico intrínseco de elétrons em nanotubos concluíram que, por meio de resultados numéricos, essas antenas obtiveram menor perda, e conseqüentemente, maior ganho e melhor diretividade de radiação comparada a antenas usuais de microchip.

Em 2006, C. W. Tan *et al.* em “*Modeling of Carbon Nanotube Vertical Interconnects as Transmission Lines*” propôs um modelo de linha de transmissão RLC baseado em NCPS, bundle NCPS, NCPM e bundle NCPM metálicos.

Em 2007, R. Ponnaganti em sua tese de doutorado “*Modeling of Carbon Nanotube Transistors in VHDL-AMS*” desenvolveu um modelo empírico para NCTEC integrado com VHDL-AMS com o objetivo de verificar sua funcionalidade. Esse modelo forma a base para futuras pesquisas em integrar NCTEC com HDLs do tipo SPICE.

1.5.1 TIPOS DE NCs

Graças ao aperfeiçoamento dos instrumentos de visualização e manipulação da matéria tais como os microscópios de alta resolução¹⁵, e juntamente com técnicas de espectroscopia molecular (espalhamento Raman e fotoluminescência¹⁶) foram utilizados em experimentos que confirmaram: (1)- A existência de três tipos de NCs quanto à estrutura atômica (*armchair*, *zigzag* e *quiral*), ao qual conseguiram medir o diâmetro do tubo, a helicidade e a distância interatômica [33-36] e (2)- A natureza 1-D de seus elétrons confirmada pela observação de singularidades de Van Hove na densidade de estados ou no espectro de fônon [37].

A versatilidade desses microscópios é limitada apenas pela atual capacidade de projetar uma ponta de prova que responda à força ou à propriedade adequada. Eles mostraram que a

¹⁵ O MPV e MVT, inventado em 1981 por G. Binnig e H. Rohrer laureados com o prêmio Nobel de Física de 1986 junto com E. Ruska. O MFA (ou ainda MFV) foi inventado em 1985 por G. Binnig, C. Quate e C. Gerber. O MVT e o MFA são extensões do MPV. Binnig G., H. Rohrer, C. Gerber e E. Weibel, “*Surface studies by scanning tunneling microscopy*”, *Phys. Rev. Letts.* **49**,57-61 (1982). Binnig G, C.F. Quate e C. Gerber, “*Atomic force microscope*”, *Phys. Rev. Letts.* **56**, 930-933 (1986).

¹⁶ M. J. O’Connell, *et al.*, *Band Gap Fluorescence from Individual SWCNs*, *Science* **297**, 593 (2002); M. S. Strano, *et al.*, *Electronic Structure Control of SWCN Functionalization*, *Science* **301**, 1519 (2003); C. Fantini *et al.*, *Investigation of the light emission efficiency of SWCNs wrapped with different surfactants*, *Chemical Physics Letters* **473**, 96–101 (2009).

dimensionalidade de um NCPS tem uma influência profunda sobre suas propriedades físicas, haja vista que em aplicações avançadas, é desejável que os NCPS apresentem diâmetro e quiralidade uniformes, daí a importância do controle desses dois parâmetros no processo de síntese dessas macromoléculas (NCPS) controladas com propriedades inéditas.

A característica de ajustar as propriedades eletrônicas de NCPS de acordo com a geometria, somada às dimensões reduzidas, gerou uma competitividade tecnológica com o objetivo de desenvolver dispositivos eletrônicos: sensores de gás (NO_2 e NH_3) mediante a modificação das propriedades de condução dos NCPS na presença de espécies químicas, pinças e ponta de prova de microscópio¹⁷, base para baterias de lítio, nanoguias de ondas (relação comprimento (em μm) / diâmetro (em nm) é muito alta) entre outros [35-37].

Os primeiros estudos e medidas sobre o comportamento de NCPS metálico foi realizado em 1997 por Tans *et al.*. Eles foram denominados de *condutores balísticos*, pois conduzem luz de uma extremidade à outra do tubo mesmo que haja espalhamento (colisão elástica) de seus elétrons sem perder a coerência de fase, mantendo o momento e a energia total conservada. Acredita-se que sejam os sucessores dos fios de cobre e alumínio utilizados hoje para se transmitir luz. Suas propriedades de condução de eletricidade se comparam às dos melhores metais, pois apresentam densidade de corrente excedendo 10^9A/cm^2 . Já NCPS semicondutor foi reportado por Tans *et al.*, em 1998, na qual possuem mobilidade em laboratório que excede o melhor TECMOS de silício [28, 30, 35, 38]. Medidas de condução em NCPS por MTV revelaram *gaps* da ordem de dezenas de meV em NCPS zigzag “metálicos”. Esse resultado contradiz o comportamento previsto pelo modelo desenvolvido por Slepyan e Dresselhaus. Para os NCPS armchair observaram-se, pelas medidas de MVT, novamente *gaps* da ordem de meV. Para esses autores, efeitos de curvatura e interações entre paredes dos tubos seriam os responsáveis pela origem de *gaps* e *pseudogaps* em NCPS zigzag e armchair, bem como seu comprimento finito [39-41].

Quanto às propriedades ópticas, mostrou que existem propriedades lineares (NCs armchair) podendo se comportar como um resistor (usado em lâmpadas) e não lineares (NCs zigzag e quiral) ao qual depende fortemente do diâmetro e da simetria do tubo [32, 42].

A simetria de NCs está relacionada à sua geometria ao qual caracteriza suas propriedades ópticas. Os NCs armchair e zigzag são classificados como NCs aquirais, pois possuem centro de simetria, tem alta simetria e são moléculas simétricas. Já os NCs quirais

¹⁷ S. S. Wong *et al.*, “Carbon nanotube tips: high-resolution probes for imaging biological systems”, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 603–604 (1998).

não possuem centro de simetria, pois possuem simetria espiral ao longo do eixo de simetria, molécula e imagem especular não se superpõem constituindo um par de enantiômeros (isômeros que giram o plano de polarização da luz em sentidos opostos e são moléculas assimétricas).

Quando um campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo do tubo, a teoria de perturbação $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ indica que o band gap oscila com o aumento do campo magnético, isto é, uma consequência direta do efeito Aharonov-Bohm [43]. Medidas magnéticas confirmam que NCs são materiais diamagnéticos e mostram uma anisotropia pronunciada de susceptibilidade magnética, que é maior em tubos alinhados paralelamente ao campo. Predições teóricas indicam o contrário e a razão para essa discrepância não é clara.

NCs se comportam como espécies moleculares quando tem tamanho finito, entretanto, apresentam características físicas de sólidos cristalinos [36] e sua condução elétrica acontece ao longo do eixo do tubo quando tem tamanho quase infinito que corresponde ao comprimento do tubo ser muito maior que o seu diâmetro (ou raio), podendo variar de: $0,1\mu m \leq L_{NC} \leq 10\mu m$ e $1nm \leq R_{NC} \leq 10nm$ [33, 34, 37, 44].

Em 1999, S. Roche e R. Saito investigaram as propriedades eletrônicas dos NCs na presença de um campo magnético perpendicular ao eixo do NC e a desordem introduzida através da posição aleatória da energia. O campo magnético induzia uma transição metal-isolante para os NCs metálicos (9,0) e (12,0) na ausência de desordem. NCs semicondutores podem tornar-se metálicos com o aumento da intensidade do campo magnético. O limite de desordem baixo preservou a estrutura eletrônica considerando que a transição metal-isolante permanece mesmo no limite de desordem alta. A confirmação experimental pode ser obtida por medidas de espectroscopia de tunelamento¹⁸.

Efeitos de transporte de carga foram investigados em NC: bloqueio Coulomb, efeito Aharonov-Bohm, transporte balístico e aspectos quirais de nanotubos nunca foram relatados, embora tenha havido cálculos que sugerem que a quiralidade deve afetar as propriedades de transporte.

Em 1997 foi mostrado que a propagação da luz de polarização arbitrária em meio quiral se torna anisotrópica sob influência de um campo magnético, fenômeno denominado de *Anisotropia Magneto Quiral* (AMQ) que é descrito por um termo na constante dielétrica da forma $\chi^{D/E} \mathbf{k}\cdot\mathbf{B}$, onde \mathbf{k} é o vetor de onda da luz, \mathbf{B} o campo magnético e $\chi^D = -\chi^E$ o parâmetro

¹⁸ S. Roche and R. Saito, “Effects of magnetic field and disorder on the electronic properties of carbon nanotubes”, Physical Review B **59**, n° 7, pp. 5242-5246 (1999).

de quiralidade. Rikken *et al.* [45, 46] observou o mesmo fenômeno magneto-óptico no espectro de luminescência/absorção de meios quirais. Os aspectos essenciais da AMQ são: dependência linear sobre $\mathbf{k}\cdot\mathbf{B}$; dependência sobre a helicidade do meio quiral e independência com o estado de polarização da luz. A AMQ pode ocorrer em outras propriedades de transporte como resistência elétrica, condutividade térmica, transporte de carga, etc.

Assim, é possível pensar se existe um efeito análogo para transporte eletrônico em condutores moleculares por meio de um estudo teórico da quiralidade de NCPS associado ao transporte eletrônico molecular. No caso óptico, a existência de AMQ em condutores elétricos quirais pode ser deduzida de argumentos de simetria e esse efeito é denominado *Anisotropia Magneto-Quiral Elétrica* (AMQE) [45] que tem origem microscópica no espalhamento de portadores de carga por fônons quirais (espalhamento elétron-fônon ou elétron-elétron) ou efeito de campo auto magnético.

O modelo microscópico teórico mais simples para descrever o AMQE para um NCPS é o de um elétron confinado a uma hélice na presença de um campo magnético estático paralelo ao eixo da hélice, onde assume transporte elétrico difusivo ou dissipativo e balístico ao longo da hélice com espalhadores aquirais apresentando uma condutividade que varia linearmente com a componente quiral da corrente [46], o que concorda com o resultado experimental [47] e com os trabalhos teóricos de Spivak *et al.* [49] e Kibis [50].

1.5.2 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DOS NCs

No GNAA do Prof. Jordan, foram desenvolvidos vários dispositivos orgânicos nano e microestruturados. Especialmente, dispositivos baseados em *nanocompósitos de Alumínio/Nanotubos de Carbono* (Al/NC) que foram manufacturados por meio de centrifugação, gotejamento e deposição química de vapor, onde resultaram em dispositivos com geometria planar ou camada por camada ¹⁹. Os métodos de produção de NCs mais conhecidos são:

¹⁹ Marcos A. L. dos Reis, “Desenvolvimento de Dispositivos Eletrônicos Orgânicos Nano e Micro-Estruturados: Memória Volátil, Sensores e Focélulas”, Tese de Doutorado, PPGEE-UFPA (2011).

1.5.2.1 MÉTODO DE DESCARGA POR ARCO ELÉTRICO

É o mais prático para análises científicas produzindo NCs de boa qualidade numa temperatura de 4000°C [36]. Ele foi utilizado pelo grupo Ichihashi, em 1993, que obteve a primeira síntese de NCPS. Em 1995, o grupo Goddard conseguiu alto rendimento de NCPS por mistura de catalisador metálico.

O método consiste em vaporizar o grafite em uma atmosfera de gás inerte (Hélio líquido, pois não reage com o Carbono) através de uma corrente elétrica utilizando dois eletrodos (ânodo e cátodo) de grafite puro conectado a um gerador DC.

R. Smalley sugeriu que devido o campo elétrico ser alto (voltagem alta) próximo ao cátodo contendo grafite no qual ele é arrancado e se deposita no ânodo numa $T \cong 4000^\circ\text{C}$, introduzindo *metais de transição* (Ferro, Cobalto, Níquel ou combinações destes) como catalisadores para dopar um dos eletrodos (o ânodo), isso resultaria em estruturas alongadas [31, 51] abertas em suas extremidades denominada NCPS [33, 38, 43].

Após, vaporizados os compostos de Carbono se condensam, fazendo com que surja uma grande quantidade de NCs com diferentes comprimentos (de 5µm-10µm), diâmetros (de 10nm-40nm) e helicidades (quiralidades). O produto gerado não é tão puro quanto o obtido pelo Método de Evaporação à Laser [36]. A quantidade e qualidade dos NCPS dependem principalmente da mistura metal catalisador/carbono. Os resultados dependem das condições experimentais e de alguns parâmetros: concentração do metal, pressão e natureza do gás inerte, corrente e geometria do sistema utilizado para a síntese [36].

1.5.2.2 MÉTODO DE EVAPORAÇÃO À LASER

A primeira síntese de NCPS foi, em 1995, pelo grupo de Smalley. É um método muito utilizado pelos químicos e consiste em vaporizar o grafite numa atmosfera de Hélio ou Argônio introduzindo uma pequena quantidade de átomos de Níquel), Cobalto ou misturas destes, com pulsos de laser de alta energia em um forno à $T = 1200^\circ\text{C}$. Os NCPS se depositam sobre um coletor de Cobre resfriado que está fora da zona do forno com uma pureza de 70% a 90%. O rendimento (pureza) e qualidade do NCPS depende da temperatura do forno. Em 1200°C o NCPS está livre de defeito e fechado nos seus extremos. Se a temperatura cair para

900°C, o número de defeitos aumenta. Em temperaturas menores que 200°C não são produzidos NCs [36, 41, 42].

1.5.2.3 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR VAPOR (DQV)

Uma alternativa para os métodos é o crescimento catalítico de NCs. Esse método foi empregado pelo grupo Dai, em 1998. Ele é o mais econômico e está baseado na decomposição de um gás hidrocarbonoso (acetileno, etileno, metano e outros) sobre um metal de transição (Ferro, Cobalto, Níquel) para produzir NCPS em um reator de DQV em $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$ devido ao fato que eles tem uma energia de formação mais alta. Nesse caso, CO ou CH₄ deve ser usado porque sua estabilidade cresce em altas temperaturas quando comparado ao gás acetileno. Parâmetros chaves: hidrocarbonos, catalisador e crescimento da temperatura. A produção e a qualidade estrutural de NCs depende das condições do método. Fazer NCs é simples, porém fazer amostras de boa qualidade com paredes altamente grafitizadas e em larga escala não é trivial [41, 42]. Haja vista que, MTV pode determinar a estrutura molecular somente sobre substratos condutores e espalhamento Raman não fornece informação sobre a lateralidade do NC [51].

1.5.3 ELETRÔNICA DE NCPS

O sucesso da eletrônica baseada em carbono depende de quão rapidamente essas técnicas para fabricação, dopagem e manipulação de NCPS se desenvolve. Soluções alternativas são obtidas ao combinar técnicas de engenharia, física e química. A importância de NCPS como materiais eletrônicos abre um novo campo da ciência tecnológica em 1-D [42]. Nesse aspecto, NCPS tem aplicações em: dispositivos eletrônicos (nanodiodos de junção *metal-metal* (M-M), *metal-semicondutor* (M-S) (retificadores) e *semicondutor-semicondutor* (S-S); TEC²⁰; *transistor de elétron simples* (TES) o 1º obtido em 1995 á base de NCs metálicos que podem ser usados em circuitos lógicos como inversores de voltagem; transistor bipolar; heterojunções); componentes chaves em CIs digitais; sistemas de memória para encapsular C₆₀ dopado de K⁺ com o objetivo de melhorar a densidade de memória dos

²⁰ (a) C. Dekker, “Carbon nanotubes as molecular quantum wires”, *Phys. Tod.*, 22-28 (1999). (b) S. J. Wind *et al.*, “Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3817-3819 (2002).

dispositivos atuais; emissores de campo em painéis eletrônicos²¹; supercondutores conectados por um condutor 1-D; oscilador molecular ressonante (TEC) funcionando em circuito CMOS com 5 estágios de alta frequência (13MHz-52MHz) e baixa voltagem (0,50V-0.92V) (IBM) [52, 53]; sensores como ponta de provas em microscópio eletrônico²²; sensores ou detectores de infravermelho; emissão de luz infravermelha (eletroluminescência) de TECNC ambipolar de 50µm de comprimento e diâmetro de 3 nm produzidos por DQV que foi observada por um detector montado sobre a câmera infravermelha de um microscópio óptico com resolução lateral de 2µm entre os frames 7 e 101 [54-56]; filtros e armazenamento de lítio em baterias [31, 36, 42].

Em teoria, combinações de NCs com diferentes band gaps deviam se comportar como *diodos emissores de luz* (DELs) e talvez até como lasers nanoscópicos [35].

Porém, o que impedia a construção de transistores à base de NCPS vinha dos métodos de produção de NCs, pois o resultado da síntese era uma mistura de NCs metálicos e semicondutores formando emaranhados que comprometia a tecnologia de TECNCs. Pois, apenas os NCs semicondutores podiam ser utilizados como canal em TECs. O problema foi solucionado quando, os cientistas da IBM recorreram à *técnica de destruição construtiva* (ao destruir os NCs metálicos com uma onda elétrica). Essa técnica permitiu fabricar dispositivos eletrônicos em circuitos de computador (chips e microprocessadores) [30, 32]. Foi observado que seu desempenho melhora à medida que reduz o filme de óxido e o comprimento do canal.

Outra técnica desenvolvida pela IBM foi produzir matrizes de transistores de NCPS, sem a necessidade de separar NCs metálicos de semicondutores [54], podendo num futuro próximo dar lugar a criação de uma nova classe de CIs comerciais muito mais rápidos e menores.

NCs, especialmente NCPS, vêm gradativamente assumindo uma posição de destaque em pesquisas na área de tecnologia de materiais devido o seu enorme potencial no desenvolvimento de aplicações com dimensão molecular e na quantidade de inovações em engenharia, tais como componentes em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [57].

²¹ W. A. de Heer *et al.*, “A carbon nanotube field-emission electron source”, *Scien.* **270**, 1179-1180 (1995).

²² (a) Dai *et al.*, “Nanotubes as nanoprobe tips in scanning probe microscopy”, *Nature* **384**, 147 (1996). (b) S. S. Wong *et al.*, “Covalently-functionalized single-walled carbon nanotube probe tips for chemical force microscopy”, *J. Am. Chem. Soc.* (submitted). (c) S. S. Wong *et al.*, “Covalently functionalized nanotubes as nanometresized probes in chemistry and biology”, *Nature* **394**, 53-55 (1998).

1.6 APLICAÇÕES NO TRANSPORTE ELETRÔNICO DE JUNÇÕES MOLECULARES

É importante estabelecer que: (1)- para ter um dispositivo molecular efetivamente funcional, não basta considerar a ponte de forma isolada, mas sim o conjunto completo eletrodo-ponte-eletrodo deve ser analisado como um todo. (2)- o efeito do campo elétrico em um sistema molecular via métodos computacionais permite entender melhor as alterações nos níveis de energia e na localização dos O.M.Fs que é uma condição necessária para compreender o transporte de elétrons pela molécula e tem um caráter puramente qualitativo. Uma vez descrito o comportamento do sistema, descrever o comportamento da corrente e da transmitância via FGNE levando em consideração os aspectos relevantes na abordagem qualitativa [29].

Dispositivos moleculares são conectados a eletrodos de Ouro através da presença de grupos tiol (-SH) em suas extremidades via cálculos *ab initio*/DFT, ligação física ou química. Apesar de ser, o mais usado, enxofre e ouro não formam uma “conexão” perfeita, dado que a geometria dos orbitais desocupados do enxofre não permite que os orbitais conjugados π da molécula interajam fortemente com os orbitais de condução do Ouro [58]. Tal fato implica em uma barreira de potencial na interface molécula-metal [59].

Em 1974, Aviram e Ratner propuseram pela primeira vez a construção de uma molécula assimétrica formada por grupos Aceitadores (tipo *p*) e Doadores (tipo *n*) ligadas por uma ponte alifática (isolante) sob efeito de campo elétrico externo com propriedades retificadoras [60]. O mecanismo de retificação molecular proposto por eles acontecia por desexcitação, onde o elétron vindo do eletrodo 1 ia para o LUMO do grupo Aceitador, ao mesmo tempo o elétron do HOMO do grupo D ia para o eletrodo 2 (tunelamento elástico), e posteriormente este ia para o HOMO semi-preenchido do grupo Doador (tunelamento inelástico) e assim por diante numa situação de polarização direta. O mesmo acontece para o caso de polarização reversa. Porém, a corrente flui com maior facilidade para uma determinada direção de polarização da tensão aplicada devido o caráter assimétrico da molécula [29].

Um mecanismo alternativo, proposto por Ellenbogen e Love [58], sugere que o transporte de elétrons pela molécula ocorra somente via orbitais desocupados (LUMOs). Assim, a diferença de energia (*potencial de drop*) entre os orbitais desocupados localizados

nas diferentes partes da molécula é dado por: $\Delta E_{(PD)} = E_{LUMO} - E_{LUMO+n}$. Se a diferença de potencial entre os eletrodos for suficiente para fornecer uma quantidade de energia para o elétron, então o tunelamento do LUMO para o LUMO+n passa a ser possível [61]. Moléculas com propriedades retificadoras são: Doador - ponte π - Aceitador, Doador - ponte σ - Aceitador e moléculas que possuem apenas sistemas π entre eletrodos [29].

Em 1997, M. Menon e D. Srivastava propuseram os menores protótipos de contato metal-semicondutor-metal formado de junções estáveis de NCPS em forma de T, onde apresentam mínimos locais da energia total com um esquema de dinâmica molecular de tight-binding generalizada. Essas junções quase 2-D poderiam ser os blocos de construção das junções túnel em nanoescala, dispositivos de nanoeletrônica [62].

Em 2001, G. Cuniberti *et al* estudaram a influência de eletrodos sobre transporte linear através de um fio molecular ligado a tubos de NCPS armchair aberto nas 2 extremidades. Foi mostrado que NCPS tem baixa dimensionalidade (1-D) que afeta fortemente as propriedades de transporte. Focando na especificidade do fio de contato, mostraram via tratamento totalmente analítico, que a geometria deste sistema híbrido suporta um mecanismo de seleção de canais e uma regra de soma, que é a marca distintiva da natureza dos eletrodos [63].

Ainda em 2001, A. N. Andriotis *et al* investigaram a condutividade quântica de junções de NCPS zigzag acoplados em metais de Níquel na forma de Y. As características I-V da junção mostraram assimetria e retificação, de acordo com resultados experimentais recentes. Além disso, encontraram que a retificação é independente do ângulo entre as ramificações da junção, indicando que isto é uma propriedade intrínseca de junções simétricas. As implicações para essas junções funcionam como um interruptor eletrônico molecular em nanoescala (dispositivo de três terminais) que foram investigadas [64].

Em 2002, A. N. Andriotis *et al* investigaram a condutividade quântica de uma ampla classe de junções simétricas de NC zigzag e armchair acoplados em metais de Níquel (Ni) na forma de Y utilizando FGNE indicando que a retificação e a mudança das propriedades desta junção depende fortemente da simetria, sugerindo que os efeitos de interferência quântica sejam diretamente influentes na retificação [64].

Em 2003, A. Nitzan e M. Ratner tentaram entender as propriedades de transporte eletrônico em moléculas simples acopladas a eletrodos (junção de fio molecular). Podem atuar como chaveadores, portas lógicas e elementos de transporte, propiciando novas funções que necessitam ser caracterizadas e entendidas. Assim, o principal desafio é entender o acoplamento da molécula com eletrodos macroscópicos sob condição de não equilíbrio. Está

agora claro a partir de muitas medidas que o transporte eletrônico é mediado pela ponte molecular e só depende das propriedades da ponte o que ajudaria a entender os modelos de transporte coerente e incoerente²³.

Em 2007, A. C. M. Lima via cálculos DFT, com base na teoria de Aviram e Ratner, fez um estudo teórico sobre os efeitos do campo elétrico externo na estrutura eletrônica da 2-amino-5-(3-mercapto-5-nitrobenzil)benzenotiol (AMNB), uma molécula formada por dois anéis benzeno possuindo um grupo funcional Doador (amino) e um grupo funcional Aceitador (nitrobenzeno), unidos por uma ponte σ (metileno). Inicialmente foi investigado possíveis alterações nas posições dos níveis de energia e na localização espacial dos O.M.Fs em função da intensidade do campo elétrico externo aplicado. A compreensão, ainda que qualitativa, de tais alterações é condição necessária para o entendimento do transporte de elétrons pela molécula. Os resultados mostraram que tanto a localização dos O.M.F quanto a posição dos níveis de energia sofrem mudanças significativas, com o cruzamento de níveis levando a efeitos importantes como a inversão na localização espacial. Uma vez entendido o comportamento da molécula na presença de um campo elétrico externo, tornou-se possível a obtenção de expressões para descrever a corrente elétrica e a condutância do sistema quando conectado a dois eletrodos metálicos. A corrente resulta da probabilidade conjunta de três eventos distintos de transferência (eletrodo 1 - molécula; intramolecular; molécula - eletrodo 2) e, devido à assimetria intrínseca da molécula, um perfil de retificação foi observado na curva I-V e, em adição, efeitos de RDN se fizeram presentes [29].

Em 2007, S. K. Maiti investigou as propriedades de transporte via FGNE em moléculas de hidrocarbonetos policíclicas simples (1, 2, 3 e 4 nas conformações cis e trans) acopladas entre dois eletrodos de ouro. Foi introduzida aproximação paramétrica, com base no modelo de *tight-binding* para investigar o transporte eletrônico através desses sistemas. As propriedades de transporte eletrônico são discutidas em dois aspectos: (a) a força de acoplamento molécula-eletrodos e (b) o efeito de interferência quântica [65].

Ainda em 2007, L. A. Thesing apresentou um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da heterojunção de *nanotubos de nitreto de alumínio* (NNAI) e *nitreto de boro* (NNB) numa configuração zigzag (10,0) contendo 160 átomos, sendo 80 no NNAI (semicondutor de gap direto entre 2,84eV e 3,95eV) e 80 no NNB (semicondutor de gap elevado; cerca de 5,5 eV), pois heterojunções desses materiais tem aplicações importantes em eletrônica. Esses nanotubos foram obtidos experimentalmente por diversas técnicas. Os

²³ A. Nitzan e M. Ratner, "Electron Transport in Molecular Junctions, *Science* 300, 1384-1389 (2003).

resultados teóricos foram obtidos via cálculos de primeiros princípios usando DFT com o intuito de propor a construção desse material. Devido à diferença de 2,075 Å entre os diâmetros médios desses nanotubos, ocorre um rearranjo estrutural significativo nas camadas atômicas próximas às junções dos nanotubos. As configurações zigzag de ambos os nanotubos dão origem a duas diferentes junções, uma delas contendo ligações dos átomos de Al do NNAI com átomos de N do NNB, enquanto que a outra junção contém ligações entre os átomos de N do NNAI com átomos de B do NNB. Uma concentração de carga de sinais opostos é determinada para as duas junções entre os nanotubos, resultando na formação de um dipolo elétrico de 6.10^{-3} Debye ao longo do eixo da heterojunção. A heterojunção apresenta um gap de energia de 2,5 eV, menor que aqueles para os NNB (4,1 eV) e NNAI (3,2 eV) [66].

Em 2008, K. H. Khoo *et al* fizeram cálculos de transporte em junções de NCPS armchair (5,5) com fios atômicos de carbono (3, 4, 5 e 6) empregando uma aproximação de estado de espalhamento de primeiros princípios implementado no código SCARLET que é baseado sobre DFT e a metodologia base localizada no pacote SIESTA. Todos os cálculos são feitos com a LDA e com pseudopotenciais conservando a norma. Eles observaram nas características da curva I-V, que os fios atômicos de carbono 3, 4 e 5 apresentaram RDN em 0,4V; 0,1V e 0,7V, respectivamente, e 6 não apresentou RDN [67].

Em 2010, P. Zhao *et al.*²⁴ estudaram as propriedades de transporte eletrônico de um novo tipo de chaveador molecular óptico através da reação de transferência de hidrogênio fotoinduzido dentro da ponte molecular (forma HB-enol e HB-keto) quando conectada a dois eletrodos de ouro. Porém, no trabalho é utilizado dois eletrodos de NCPS armchair (5,5), zigzag (9,0) e híbridos através de cálculos de primeiros princípios e FGNE. A distinção entre eletrodos de NCPS e metais ordinários é que NCPS tem a mesma escala física de tamanho da ponte na qual é conectada. Esse dispositivo tem chamado bastante atenção porque tem a função de estocar informação digital e direcionar sinais em circuitos eletrônicos lógicos moleculares.

²⁴ P. Zhao *et al.*, “Electronic transport properties of a molecular switch with carbon nanotube electrodes: A first-principles study”, *Physica B* 405, 446–450 (2010).

CAPÍTULO 2 METODOLOGIA TEÓRICA

2.1 – INTRODUÇÃO

Através de métodos de mecânica quântica é possível entender e inferir a respeito da estrutura eletrônica de um sistema orgânico (átomos, moléculas, íons e redes cristalinas) para compreender suas propriedades físicas e elétricas.

No final da década de 1960, graças aos trabalhos de Allinger, Dewar, Kohn, Pople, Stewart e Zerner¹, entre outros, que desenvolveram e implementaram teorias em programas de computador para representar e realizar cálculos de estrutura eletrônica molecular em 3-D.

Dentre os métodos de mecânica quântica: (1)- *ab initio* do latim “primeiros princípios”, onde nenhum dado empírico é usado. O mais comum para estrutura eletrônica é o *Hartree-Fock (HF)*, surgido em 1928; (2)- *DFT*, quase idêntico ao *ab initio* mais que possui vários funcionais para os cálculos surgido em 1964, com as publicações dos teoremas de Hohenberg e Kohn; (3)- *derivados de HF* utilizado pela primeira vez em 1931 por M. Polanyi e H. Eyring². O objetivo era mesclar teoria com resultados experimentais e tornar os cálculos menos demorados que nos outros dois métodos através de aproximações no método de *HF*.

De modo geral, a escolha das aproximações depende das propriedades que se deseja avaliar, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para os cálculos [68].

Nesta tese foi utilizada a DFT com funcional densidade B3LYP (três parâmetros de Becke (1993) usando o funcional de troca-correlação proposto por Lee, Yang e Parr (1998)) e funções de base gaussiana polarizada 6-311G(d,p) combinada com FGNE, além de Teoria de Grupo e a lei do $\cos^2\theta$.

¹ (a) N. L. Allinger, autor e pioneiro no uso dos pacotes de software de mecânica molecular: MM2 e MM3. (b) M. J. S. Dewar desenvolveu entre às década de 80 e 90 os métodos de mecânica quântica semi-empírico: MINDO, MNDO, AM1 e PM3 no programa computacional MOPAC. (c) W. Kohn, Nobel de Química de 1998 por desenvolver a DFT. (d) J. A. Pople desenvolveu os métodos semi-empíricos (Pariser-Parr-Pople, CNDO e INDO) e *ab initio* que usa funções de base de Slater e Gaussiana. (e) J. J. P. Stewart desenvolveu o programa MOPAC (1983), os métodos semi-empíricos PM3 (1989) e PM6 (2007). (f) M. C. Zerner, desenvolveu o software ZINDO para calcular espectro de estrutura eletrônica molecular.

² (a) H. Eyring e M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* B **12**, 279 (1931). (b) H. Eyring and M. Polanyi, *Trans. Far. Soc.* **33**, 3 (1937).

2.2 – FUNÇÃO DE ONDA E EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER (1926)

O fenômeno de emissão de elétrons em superfícies metálicas quando iluminadas, efeito fotoelétrico, foi explicado por Einstein ao considerar a luz incidente não como uma onda, mas como um conjunto de partículas discretas, cada uma com energia proporcional à frequência da luz, de acordo com a proposta de Planck. De Broglie provou que o elétron, considerado uma partícula, deveria ter também um *comportamento ondulatório*.

Depois, Schrödinger concluiu que só é possível determinar a energia em um sistema atômico quando se inclui o comportamento ondulatório proposto por De Broglie. Assim, em vez de coordenadas e velocidades, o estado do sistema passou a ser descrito por um objeto matemático mais complexo chamado de ‘*função de onda*’ (Ψ) que corresponde à amplitude de probabilidade da onda que contém toda a informação do movimento ondulatório do elétron. Em termos de probabilidade, $|\Psi^2|$ por unidade de volume é a densidade de probabilidade, determina a região do espaço onde se localiza o elétron. A eq. que descreve o seu movimento é a *eq. de Schrödinger (1926) ou eq. de onda* que também obedece ao Princípio de Incerteza de Heisenberg, *PIH*. Cada solução Ψ da eq. de onda para o elétron corresponde a um nível quantizado de energia e possibilita determinar as propriedades ondulatórias do elétron naquele nível [68, 69].

Schrödinger definiu Ψ de um sistema molecular arbitrário como função das coordenadas \vec{R} de N núcleos e das coordenadas \vec{r} de n elétrons. Em seguida, definiu o operador Hamiltoniano, \hat{H} de um sistema como a soma dos operadores das energias cinética \hat{T} e potencial \hat{V} dos núcleos e dos elétrons, de onde obtém-se a energia total E . \hat{H} é o operador diferencial que permite obter informações sobre a energia E :

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{\hat{T}} + \underbrace{V(\vec{R}, \vec{r})}_{\hat{V}} \right) \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.1)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\hat{H}}$

A eq. 2.1 é a eq. de Schrödinger independente do tempo e *não relativística* (o operador momento linear é não relativístico). Ao aplicar os operadores \hat{T} e \hat{V} , que formam o operador \hat{H} , em Ψ é obtida como resposta a própria Ψ multiplicada pela energia total do sistema, E .

A eq. 2.2, mostra \hat{H} na forma completa em *unidades atômicas (u.a)*:

$$\hat{H} = -\underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \nabla_A^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (2.2)$$

onde: Z_A = carga do núcleo A na coordenada R_A ; R_{iA} = distância entre o elétron i e o núcleo A; R_{AB} = distância entre o núcleo A e o núcleo B; r_{ij} = distância entre os elétrons i e j ; \hat{T}_N e \hat{T}_e são os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons; \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{NN} são as energias potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo.

Entretanto, a eq. 2.1 não pode ser resolvida analiticamente devido à complexidade e forma do operador \hat{H} , assim *uma série de aproximação* é necessária no intuito de contornar o problema e chegar à solução numérica do Hamiltoniano para muitos corpos (elétrons e núcleos). E a mais popular é a *aproximação HF* proposta por Douglas Hartree (1897-1958) e Vladimir Fock (1898-1974), que visa solucionar o problema da separação das interações entre elétrons. Para sistemas multieletrônicos pode-se subdividir os termos de repulsão eletrônica em componentes monoelétrônicas no intuito de se aproximar da solução exata [69, 70].

2.2.1 – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER OU ADIABÁTICA

É a primeira aproximação feita na eq. 2.1 que considera o movimento dos núcleos muito lento comparado ao movimento dos elétrons, pois eles são 1840 vezes mais pesados que o elétron. Assim, o primeiro termo da eq. 2.2 é desprezado, pois os núcleos passam a ser fixos no espaço (não se movem ou estão em um estado estacionário) e o último termo é constante. Devido a isso, os elétrons reagem instantaneamente às mudanças das posições dos núcleos. Em outras palavras, os elétrons seguem o movimento *adiabaticamente*. Por esse motivo a distribuição eletrônica depende das posições dos núcleos e não de suas velocidades, eq. 2.3:

$$\hat{H}_{elet} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

onde: $\hat{h}(i) = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}}$ (operador de Fock ou operador de um elétron) e

$\hat{V}_{ij} = \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ são os termos de correlação eletrônica (interação elétron-elétron ou

operador de dois elétrons).

A solução da eq. 2.1 com H_{elet} é a função Ψ_{elet} e o seu autovalor é a energia E_{elet} . A Ψ_{elet} depende das coordenadas eletrônicas e parametricamente do conjunto de posições nucleares devido ao potencial atrativo elétron-núcleo. A energia total E_{tot} é a soma da energia E_{elet} com o termo de repulsão nuclear da eq. 2.2, portanto tem-se a eq. 2.4:

$$E_{tot} = E_{elet} + V_{NN} \quad (2.4)$$

Mesmo com a aproximação de BO para sistemas de muitos corpos a eq. de Schrödinger ainda não pode ser resolvida. Admitindo a eq. 2.5 de autovalor para o sistema eletrônico:

$$\hat{H}_{elet} \Psi_{elet} = E_{elet} \Psi_{elet} \quad (2.5)$$

Devido ao termo de repulsão eletrônico (\hat{V}_{ee}) na eq. 2.3, a eq. 2.5 não é separável. Eliminando \hat{V}_{ee} , a eq. 2.5 seria separável em n eqs. diferenciais idênticas de átomos hidrogenóides [69, 71].

2.2.2 – APROXIMAÇÃO DE HARTREE (1928)

A segunda aproximação na eq. 2.1 é reduzir o problema de n elétrons para o problema de um elétron (isto é, \hat{V}_{ee} é desconsiderado). A idéia física por trás da aproximação de HF está em determinar o movimento de um elétron caracterizado por \hat{T}_e em um campo eletrostático que é gerado pelos núcleos \hat{V}_{Ne} . Esse elétron também é influenciado pela presença dos n-1 elétrons \hat{V}_{ee} com a média da densidade eletrônica e a integral de troca.

Sabendo que a eq. 2.1 tem solução para sistemas monoeletrônicos, sugeriu-se uma *aproximação* que consiste em subdividir o termo de repulsão em componentes monoeletrônicos, logo o operador \hat{H} de muitos elétrons $\hat{H}_{elet}(1,2,\dots,n)$ é a *soma dos operadores de um elétron*. Assim, é possível obter soluções da eq. 2.1 via separação de variáveis:

$$\hat{H}_{elet} = \sum_i \hat{H}_{elet_i} = h(1) + h(2) + h(3) + \dots \quad [69-71] \quad (2.6)$$

As soluções seriam o produto de funções de onda separadamente (de um elétron):

$$\Psi_H(1,2,\dots,n) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n) \quad (2.7)$$

Cada função Ψ é chamada O.A e o produto destas funções é denominado *produto de Hartree* por sugerir que um elétron é *independente* dos outros elétrons, sendo que cada orbital depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron.

Não é difícil mostrar que a função Ψ_H corresponde à solução de mais baixa energia, basta usar o princípio variacional de Raileigh-Ritz, o qual afirma que para uma função Ψ com energia dada por $E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$, a energia mais baixa possível é obtida quando $\frac{\delta E}{\delta \Psi} = 0$ e

$$\frac{\delta^2 E}{\delta \Psi^2} > 0.$$

A solução das eqs. de Hartree apresenta uma falha, elas não são anti-simétricas com relação à permuta dos elétrons. Assim, elas não podem representar sistemas fermiônicos sem alguns ajustes.

2.2.3 – APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK (HF): DETERMINANTE DE SLATER

A terceira aproximação na eq. 2.1 foi proposta por Fock e Slater, em 1930, que sugeriram um método para incluir o Princípio de Exclusão de Pauli (PEP) na Ψ_H . Assim, a função Ψ_{elet} total é escrita como um conjunto de funções monoelétrônicas que são anti-simétricas com respeito à permutação dos elétrons no produto de Hartree.

Para descrever o comportamento de um elétron deve-se reescrever Ψ considerando os efeitos de spin $\xi(S_i)$ e não somente as coordenadas espaciais Ψ_i denominada de O.M. Esta é a *aproximação de HF*, eq. 2.8,

$$\Psi_{i=1,2,\dots,n} = \Psi_i \xi(S_i) \quad (2.8)$$

$$\text{onde: } \xi(S_i) = \begin{cases} \alpha_i = +1/2 \uparrow (up) & (2.9a) \\ \beta_i = -1/2 \downarrow (down) & (2.9b) \end{cases}$$

A consideração do spin resulta no S.O.M. Devido o elétron ser férmion há a necessidade de anti-simetrizar a função Ψ_H perante uma troca de coordenada de dois elétrons

(trocar duas linhas do determinante). O significado físico desse processo implica na impossibilidade de termos elétrons idênticos (de mesmo spin) no mesmo orbital, de acordo com o *PEP*. A anti-simetrização é feita utilizando as propriedades dos determinantes para expandir Ψ num conjunto de funções determinantis, em que para matriz quadrada o determinante é nulo. Este determinante ficou conhecido como *determinante de Slater* que tem como características S.O.M ser linearmente independentes e satisfazer o *PEP*:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{(n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \cdots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \cdots & \Psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(n) & \Psi_2(n) & \cdots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{(n)!}}$ é o fator de normalização para $\Psi(1,2,\dots,n)$, o índice da linha representa o índice do elétron e o da coluna o índice do orbital. Ψ 's são S.O.M de um elétron e são ortogonais.

No entanto, o determinante de Slater não é a solução do problema, ele apenas anti-simetriza a função Ψ ; porém utilizando o principio variacional, calcula-se o valor esperado da energia ε , eq. 2.11,

$$\varepsilon_i = 2 \sum_i^{n/2} H_{ii} + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.11)$$

Reescrevendo a eq. 2.11 utilizando o processo de minimização da energia de *HF*, obtém-se a eq. 2.12,

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_i^{n/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\} \quad (2.12)$$

que é a *eq. de HF* onde, tem-se 2.13 a, b e c, respectivamente:

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) H \phi_i(1) dr_1 \quad (2.13a)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (2.13b)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) dr_1 dr_2 \quad (2.13c)$$

A eq. 2.12 é a forma dos autovalores do Hamiltoniano de *HF*, sendo ε_i a energia do orbital obtida da eq. canônica de *HF*, $\hat{F} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$, onde \hat{F} é o operador de Fock, eq. 2.14,

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1) + \sum_i^{n/2} \left(2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \quad (2.14)$$

o fator 2 corresponde a degenerescência de spin (2 elétrons em cada orbital espacial), $\hat{J}_i(1)$ e $\hat{K}_j(1)$ os operadores de Coulomb e troca, respectivamente dados pela eq. 2.15 a e b:

$$\hat{J}_j(1)\Psi_i(1) = \left[\int \frac{|\Psi_j^2|^2}{r_{12}} dv_2 \right] \Psi_i(1) \quad (2.15a)$$

$$\hat{K}_j(1)\Psi_i(1) = \left[\int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_i(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \Psi_j(1) \quad (2.15b)$$

A eq. 2.15a representa a energia potencial média de interação entre o elétron 1 e a densidade eletrônica $|\Psi_j^2|^2$ do elétron 2 e o operador da eq. 2.15b não tem análogo clássico, pois está relacionado à indistinguibilidade eletrônica, a anti-simetria da função de onda.

Se nenhuma restrição for feita aos O.M, o método é denominado *UHF* e é usado em sistemas de camada aberta (O.M semipreenchidos). Em sistemas de camada fechada, os O.M são duplamente ocupados, mesmo número de spins α e β , assim, o determinante de Slater, eq. 2.16,

$$\Psi(1,2,\dots,2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(2N) & \Psi_2(2N) & \dots & \Psi_n(2N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

para $n = 2N$ elétrons. Neste sistema, é adotada a forma restrita para os orbitais de um corpo $\Psi_i(1)$, constituindo o método *RHF* na aproximação de *HF* (eqs. 2.8, 2.9a e b).

O determinante de Slater para o estado fundamental do sistema torna-se,

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_1 \dots \Psi_N\rangle = |\Psi_1 \bar{\Psi}_1 \dots \Psi_{N/2} \bar{\Psi}_{N/2}\rangle \quad (2.17)$$

onde N é o número total de elétrons e a notação $\bar{\psi}_i$ indica que a função de spin é do tipo α_i . Logo, com relação à α_i obtém-se:

$$\hat{F}(1)\Psi_i(1)\alpha_i = \varepsilon_i\Psi_i(1)\alpha_i \quad (2.18)$$

A parte de spin pode ser eliminada considerando que o número de elétrons de spin $\alpha_i = \beta_i$ e multiplicando a eq. 2.18 por α_i^* e integrando sobre a parte de spin, obtém-se:

$$\hat{f}(1)\Psi_i(1) = \varepsilon_i\Psi_i(1) \quad (2.19)$$

onde, os operadores para este sistema passa a ser:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_i^{n/2} \left(2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \quad (2.20)$$

$$\hat{J}_a(1) = \int \frac{|\Psi_a(2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (2.21a)$$

$$\hat{K}_i(1)\Psi_j(1) = \left[\int \frac{\Psi_i^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \Psi_i(1) \quad (2.21b)$$

A energia do estado fundamental da aproximação *HF* fica igual a:

$$E_0 = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.22)$$

onde: $h_{ii} = \langle \psi_i | h(1) | \psi_i \rangle$, $2 \sum_i h_{ii}$ é a soma das energias orbitais e o 2 é que existem 2 elétrons por orbitais e $2 \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ a soma dupla evita contar cada repulsão inter-eletrônica 2 vezes [69-73].

2.2.4 – MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (HFR) OU ROOTHAAN-HALL (RH)

O método de *HF* mostrou-se bastante adequado, entretanto havia outro problema a ser solucionado: Qual deveria ser a forma matemática das funções orbitais? Em cálculos atômicos as eqs. de *HF* são resolvidas numericamente. Em moléculas, este mesmo procedimento deve ser computacionalmente inadequado, daí surgindo o método proposto por Roothaan em 1951.

A quarta aproximação na eq. 2.1 proposta por Roothaan sugeriu que as funções de onda que representassem os O.M poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem O.A. Ele propôs um método para expandir a parte espacial dos S.O.M como uma combinação linear de funções de base de um elétron conhecido como método de *CLOA* que leva à eq. de *HFR* [74], no caso *RHF*, ou à eq. de Pople-Nesbet [75], no caso *UHF*.

Inicialmente considera-se que os O.M podem ser escritos a partir de O.A característicos dos átomos das moléculas:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{v=1}^k c_{vi} \Psi_v(\vec{r}) \quad (2.23)$$

onde: Ψ_v são funções atômicas (funções de base ou de 1 elétron) que são escritas como combinações lineares de funções de Slater ou Gaussianas [76], k é o número de funções do conjunto, $c_{\mu l}$ são coeficientes que minimizem a energia da molécula.

Substituindo as eqs. 2.14 e 2.23 na eq. canônica de HF obtém-se a energia eletrônica (eq. 2.24) em termos de O.A (eqs.: 2.25a, b, c e d):

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_i^{n/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\} \quad (2.24)$$

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu} = \int \Psi_{\mu}^*(1) H \Psi_{\nu}(1) dr_1 \quad (2.25a)$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu j}^* c_{\lambda i} c_{\sigma j} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.25b)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (2.25c)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \Psi_{\mu}^* \Psi_{\nu} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{\lambda} \Psi_{\sigma} dr_1 dr_2 \quad (2.25d)$$

Substituindo as eqs. 2.25a, b, c e d na eq. 2.11 obtém-se a eq. 2.26 da energia eletrônica em termos da matriz densidade:

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (2.26)$$

Substituindo a expansão (eq. 2.23) na eq. de HF , obtém-se:

$$f(1) \sum_{v=1}^k c_{vi} \Psi_v(1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k c_{vi} \Psi_v(1) \quad (2.27)$$

Agora, multiplicando por Ψ_{μ}^* e integrando sobre todo o espaço tem-se:

$$\sum_{v=1}^k c_{vi} \int \Psi_{\mu}^*(1) f(1) \Psi_v(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k c_{vi} \int \Psi_{\mu}^*(1) \Psi_v(1) d\vec{r}_1 \quad (2.28)$$

onde, os elementos da matriz de sobreposição (overlap) S e de Fock F são dados por:

$$S_{\mu\nu} = \int \Psi_{\mu}^*(1) \Psi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad F_{\mu\nu} = \int \Psi_{\mu}^*(1) f(1) \Psi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad (2.29)$$

Dessa forma,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad \text{ou} \quad \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (2.30)$$

Escrevendo a eq. 2.30 na forma matricial determina-se a eq. de RH ou de HFR :

$$FC = SCE \quad \text{ou} \quad (F - SE)C = 0 \quad (2.31)$$

A eq. 2.31 apresenta características que permitem aplicar técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos O.M:

$$\det |F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \tag{2.32}$$

A representação matricial (eq. 2.32) da eq. 2.33 é conhecida como eq. secular e os autovalores são suas raízes. Os n autovetores obtidos da eq. de RH , pertencentes aos n autovalores mais baixos, descrevem o estado fundamental. Na eq. 2.31, C , F , S e E são matrizes quadradas.

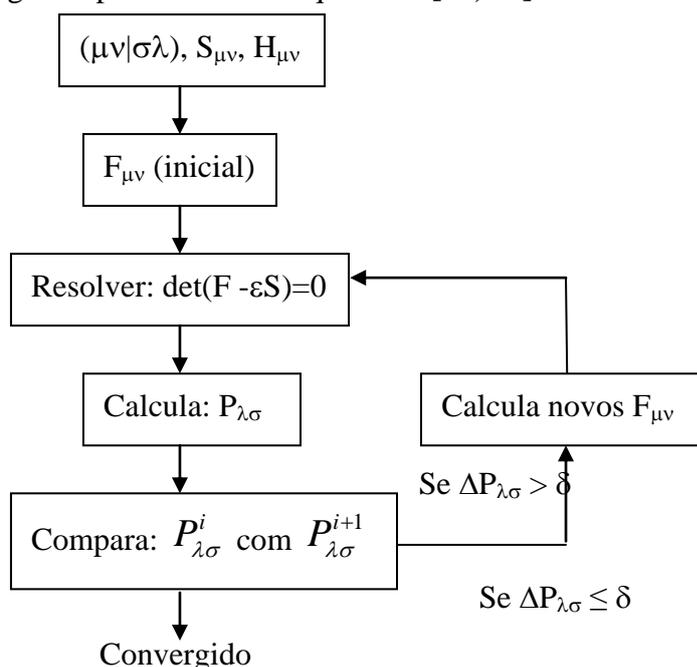
A eq. 2.33 é a matriz de Fock para o caso RHF sob influência de campo elétrico:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] + V_{\mu\nu} \tag{2.33}$$

onde: o primeiro termo é a energia eletrônica, o segundo termo são as interações de Coulomb e troca. A densidade de carga $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i}$, $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ e $(\mu\lambda | \nu\sigma)$ são as integrais de 2 elétrons que envolve 4 funções de base $(\Psi_{\mu}, \Psi_{\nu}, \Psi_{\lambda}, \Psi_{\sigma})$ localizadas em 4 diferentes centros. $V_{\mu\nu}$ é a influência do campo elétrico externo.

O procedimento para resolver a eq. de RH é via método iterativo chamado campo autoconsistente (Self-Consistent Field – SFC), pois F depende de C de maneira que a eq. 2.31 deve ser resolvida de forma autoconsistente. A matriz de Fock depende dos orbitais, assim: (i) escolhe-se inicialmente $F_{\mu\nu}$; (ii) resolve-se o determinante; (iii) constrói-se uma nova matriz e (iv) repete-se o processo iterativo até uma autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída para a matriz densidade, ou energia [69-73, 76].

Fluxograma para resolver a eq. de RH [72, 73]



O próximo passo é escolher o conjunto de funções de base ϕ_v que deve satisfazer dois critérios: ϕ_v deve representar os O.M ψ_a através de um número pequeno de termos e deve apresentar baixo custo computacional quando os $F_{\mu\nu}$ são calculados. Por isso, as funções de Slater e gaussianas são empregadas. Assim, cada elemento de ϕ_v é uma combinação linear de funções gaussianas. Pois, as interações $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ podem ser calculadas de modo mais eficientes [69, 72].

2.2.5 – ENERGIA DE CORRELAÇÃO

A energia de *HF* fornece 99% da energia do sistema. O resíduo de 1% é de fundamental importância nos cálculos das propriedades eletrônicas de algumas moléculas. A deficiência da aproximação de *HF* está em tratar a correlação eletrônica de uma forma média ou como uma interação autoconsistente. Pois, a descrição da função Ψ do sistema por um único determinante de Slater não considera a correlação entre elétrons de spins não paralelos. Dessa forma, a energia total do sistema (E_{HF} que normalmente se refere ao formalismo *RHF*) fornecida via cálculo SCF é maior que o valor não relativístico exato. A diferença entre as 2 é a *energia de correlação*, eq. 2.34, apresentada por Lowdin [76].

$$E_{correl} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.34)$$

A E_{HF} é o limite para o valor exato, assim a E_{correl} é negativa. O efeito de correlação é introduzido via *técnica de interação de configuração* (CI- Configuration Interaction) que é um método variacional linear *pós HF* para resolver a eq. 2.1 com a aproximação de BO para um sistema de muitos elétrons. Ao invés de utilizar um único determinante de Slater como no método *HF*, esta técnica utiliza uma combinação linear de vários determinantes de Slater de um sistema formado por um número n de elétrons através da construção do auto-estado $|\Psi\rangle$ do operador \hat{H} . Ao expandir os determinantes é obtida as combinações possíveis dos estados eletrônicos de um determinado sistema. O estado fundamental via método *HF* serve de base para a descrição de todas as excitações possíveis que pode ser de duas formas: completa e limitada.

A primeira diz respeito ao caso *RHF* formado por N elétrons e descrito por um conjunto de n funções de base. Adicionando o spin dos elétrons, o cálculo SCF (FC=SCE)

fornece $2n$ O.M, de modo que o determinante de Slater no estado fundamental é dado pela eq. 2.35,

$$\Psi_0 = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N| \quad (2.35)$$

a menos de uma constante de normalização. Os O.M que participam da função Ψ são duplamente ocupados. O cálculo SCF fornece um conjunto de O.M vazios ou virtuais ($\phi_{N+1}, \phi_{N+2}, \dots$) denotados por i, j, k, \dots e O.M preenchidos denotados por a, b, c, \dots . Assim, é possível obter determinantes de Slater $|\Psi_s\rangle$, a partir desses O.M de acordo com o número de trocas: simples ($|\Psi_a^i\rangle$), quando um O.M preenchido Ψ_a é substituído por um O.M virtual Ψ_i e dupla ($|\Psi_{ab}^{ij}\rangle$), quando dois O.M preenchidos são substituídos por dois O.M virtuais.

Para Pople [75] o método CI completo deve ser bem definido (sistema independente da simetria) e apresentar resultados aditivos quando aplicado a um conjunto de sistemas isolados. À medida que o número de função de base tende a infinito, sua energia se aproxima do valor exato. Esse método consiste em descrever o sistema pela função Ψ , eq. 2.36,

$$|\Psi\rangle = a_0 |\Psi_0\rangle + \sum_s a_s |\Psi_s\rangle \quad (2.36)$$

em que, $|\Psi_{0,s}\rangle$ representa o determinante de Slater no estado fundamental e nas possíveis configurações. Os coeficientes $a_{0,s}$ são determinados por cálculo variacional, a partir do valor esperado da energia do sistema ($\langle\Psi|H|\Psi\rangle$), de modo que o conjunto de eqs. escritas na forma matricial é dado pela eq. 2.37 que é similar a eq. de RH exceto pela ausência do overlap S , já que os determinantes são ortogonais,

$$HA = EA \quad (2.37)$$

onde, A é a matriz coluna formada pelos coeficientes da expansão e H são os elementos de matriz dado pela eq. 2.38,

$$H_{rs} = \int \Psi_r H \Psi_s d1 \dots dn \quad (2.38)$$

Uma abordagem mais refinada para o CI completo é feita via combinação linear das interações de configuração simples (CIS) e dupla (CID) através da eq. 2.39,

$$|\Psi_{CISD}\rangle = a_0 |\Psi_0\rangle + \sum_a \sum_i a_a^i |\Psi_a^i\rangle + \sum_{a<b} \sum_{i<j} a_{ab}^{ij} |\Psi_{ab}^{ij}\rangle \quad (2.39)$$

onde os coeficientes são ajustados para minimizar a energia. As CID contribuem para as correções de ordem mais baixa na função Ψ do sistema. As CIS não contribuem, mas são importantes para determinar a função Ψ , pois há elementos de matriz não nulos entre as CID e CIS (teorema de Brillouin).

Resta determinar os O.M ocupados e vazios que serão considerados na construção das configurações. As correções na E_{HF} são relacionadas a processos que envolvem elétrons de valência. Para o caso RHF, as CIS e CID são formados a partir do HOMO e do LUMO:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1 \dots \psi_i \bar{\psi}_i| \quad |\Psi_1\rangle = |\psi_1 \dots \psi_i \psi_a| \quad |\Psi_2\rangle = |\psi_1 \dots \psi_i \bar{\psi}_a| \quad (2.40)$$

$$|\Psi_3\rangle = |\psi_1 \dots \bar{\psi}_i \psi_a| \quad |\Psi_4\rangle = |\psi_1 \dots \bar{\psi}_i \bar{\psi}_a| \quad |\Psi_5\rangle = |\psi_1 \dots \psi_a \bar{\psi}_a| \quad (2.41)$$

Introduzindo estas configurações na eq. 2.35, são encontrados dois conjuntos distintos de soluções, relacionadas às combinações dos spins dos dois elétrons [73-77]:

$$|\Psi_1\rangle \quad |\Psi_2\rangle + |\Psi_3\rangle \quad |\Psi_4\rangle \quad (\text{estado singleto}) \quad (2.42)$$

$$|\Psi_0\rangle \quad |\Psi_2\rangle - |\Psi_3\rangle \quad |\Psi_5\rangle \quad (\text{estado tripleto}) \quad (2.43)$$

No início dos anos 70, M. Zerner desenvolveu o método ZINDO/S ((Zerner's Spectroscopic version of the Intermediate Neglect of Differential Overlap)) ou INDO/S utilizado em sistemas moleculares para obter os estados excitados singletos (mais baixos $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$) via transições eletrônicas UV-visível pelo método CIS excitado.

No método ZINDO/S CIS o interesse está nas transições espectroscópicas que vai informar a transição (ou absorção) que pode ser obtido através da *força do oscilador* ($f.o$), onde um átomo ou uma molécula pode absorver luz e sofrer uma transição de um estado quântico para outro. A $f.o$ é uma quantidade adimensional para expressar a força da transição. A f_{12} é a $f.o$ de uma transição de um estado mais baixo $|1m_1\rangle$ para um estado mais alto $|2m_2\rangle$, eq. 2.44:

$$f_{12} = \frac{2}{3} \frac{m_e}{\hbar^2} (E_2 - E_1) \sum_{m_2} \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle 1m_1 | R_\alpha | 2m_2 \rangle|^2 \quad (2.44)$$

onde: E_1 e E_2 são as energias dos LUMOs e dos HOMOs, m_e é a massa do elétron e $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck reduzida. Os estados quânticos $|nm_n\rangle, n=1,2,\dots$, são assumidos ter vários sub-estados degenerados (têm a mesma energia E_n), que são rotulados por m_n . O

operator R_x é a soma das coordenadas x ($r_{i,x}$) de todos os N elétrons no sistema, isto é,

$$R_x = \sum_{i=1}^N r_{i,x}.$$

A f_{12} é a mesma para cada sub-estado $|1m_1\rangle$. Assim, a soma da f_{12} de um sub-estado $|im_i\rangle$ para todos os outros estados $|jm_j\rangle$ é igual ao número de elétrons N , isto é

$$\sum_j f_{ij} = N \text{ [77].}$$

2.2.6 – TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE (DFT)

No início do Séc. XX, Drude usa a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável básica na descrição de um sistema eletrônico aplicando a teoria dos gases a um metal, considerado como um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a teoria sob condução térmica e elétrica. Vários modelos – Drude, Sommerfeld Thomas, Fermi, Dirac – foram propostos e aperfeiçoados. Em 1927, Thomas e Fermi, em 1928, deram os passos iniciais para determinar a $\rho(r)$ do sistema. O modelo de Thomas-Fermi (*TF*) utilizou argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional de energia que não leva em conta cálculos variacionais e negligencia o termo de correlação eletrônica, não apresenta resultados com precisão suficiente para prever corretamente as estruturas moleculares. Em 1930, Dirac aperfeiçoou o modelo *TF* incluindo os efeitos das interações entre os elétrons denominado *energia de troca* (E_x) para um gás de elétrons. O funcional de energia (E) de Thomas-Fermi-Dirac (*TFD*) [76-79] é dado pela eq. 2.45:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.45)$$

onde: $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ e $C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$. Os termos da eq. 2.46 correspondem, respectivamente, à energia cinética, os potenciais externo e de Coulomb e a energia de troca.

Em 1964, Walter Kohn formulou a DFT usando a $\rho(r)$ para obter as propriedades de um sistema quântico como variável básica, ao invés da função de onda, foi legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn (HK) [80] que fornecem os fundamentos da DFT moderna.

Em 1965, Kohn e Sham (KS) [78] aplicou a DFT em cálculos de estrutura eletrônica em moléculas [79] através do método KS [78] para encontrar o funcional da energia cinética

exata. As eqs. da DFT são semelhantes às eqs. de HFR e estão relacionadas com a solução exata do problema de muitos elétrons [76].

2.2.6.1 – TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN (HK)

A DFT é fundamentada em dois teoremas propostos por HK [80], que provaram, em 1964, que calculando uma forma universal para o funcional da densidade de um sistema de elétrons no estado fundamental interagindo com um potencial externo, pode-se obter a energia do estado fundamental.

O Hamiltoniano não relativístico de um sistema eletrônico molecular, com M núcleos e N elétrons, na aproximação de BO é dado, em unidades atômicas (u.a.) por:

$$\hat{H}_{BO} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}}_{\hat{V}_{Ne}=U} - \underbrace{\sum_{i<j}^N \sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{B<A}^M \sum_A \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (2.46)$$

onde: i e j representam elétrons; A e B núcleos atômicos; r_i e R_A coordenadas do elétron i e do núcleo A; Z_A núcleo atômico do átomo A; \hat{T}_e operador energia cinética do elétron i; \hat{V}_{ee} operador energia de repulsão elétron-elétron, que inclui repulsão Coulombiana e os termos não clássicos (troca, X, e correlação, C); \hat{V}_{NN} operador energia de repulsão núcleo-núcleo; e \hat{U} operador energia potencial externo relacionado aos elétrons devido às cargas dos núcleos Z_A definido pela eq. 2.47

$$\hat{U} = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i) \quad (2.47)$$

A $\rho(r)$ é definida pela eq. 2.48,

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (2.48)$$

em que $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

A energia total do sistema é dada pela eq. 2.49:

$$E_o = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \left\langle \Psi \left| \hat{H}_{BO} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.49)$$

\hat{U} pode ser separado em um funcional trivial de $\rho(r)$, logo a energia total, eq. 2.50,

$$E_o = \left\langle \Psi \left| \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.50)$$

Assim, o Hamiltoniano é definido como o número de elétrons, N, e o potencial externo em que estes se movem definem completamente o sistema de muitos elétrons.

1º Teorema de HK: estabelece que \hat{U} é um funcional único de $\rho(r)$ além de uma constante aditiva. Isto é, a $\rho(r)$ de um sistema determina o \hat{U} e o N, e conseqüentemente, o H_{BO} do sistema.

Como a energia do sistema é calculada resolvendo a eq. de Schrodinger, $\hat{H}_{BO} \Psi = E\Psi$, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela $\rho(r)$, eq. 2.51,

$$E = E_v[\rho] \quad (2.51)$$

em que o índice v explicita a dependência com o potencial externo $v(r)$.

2º Teorema de HK: estabelece que, qualquer aproximação $\rho(r)$, de modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total é sempre maior ou igual à energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o$. A energia do estado fundamental $E[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata.

Pode-se definir um funcional universal pela eq. 2.52:

$$F[\rho] = \left\langle \Psi \left| \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.52)$$

pois, \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} aplica-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

$\tilde{\rho}(r)$ define seu próprio $\tilde{v}(r)$, e conseqüentemente, \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(r_1, \dots, r_N)$. A $\tilde{\Psi}(r_1, \dots, r_N)$ pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$. De acordo com o princípio variacional,

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (2.53)$$

Os dois teoremas de HK mostram como determinar o estado fundamental do sistema com um dado $v(r)$, usando $\rho(r)$ 3-D como variável básica, em vez de utilizar a $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ de N-elétrons, que é muito mais complexa [76, 79, 81-84].

2.2.6.2 – EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM (KS)

Kohn e Sham reescreveram a eq. 2.50, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r) dr \quad (2.54)$$

em que,

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.55)$$

onde: $T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e não tem a mesma $\rho(r)$ do sistema de elétrons que interagem. Em 1965, KS [78] usam o conceito de um sistema de partículas independentes. Dessa forma, $E_{xc}[\rho]$ é pela definição de KS, a energia de troca-correlação (XC) de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$ que inclui a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, onde $T[\rho]$ é o funcional de energia cinética exata.

Assim, é possível utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.56)$$

Para obter Ψ^{KS} do estado fundamental desse sistema, descrito pela eq. 2.56, deve ser usada a aproximação que foi empregada no método *HF*. A Ψ^{KS} é aproximada por um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\Psi_i(r_i)$, como no determinante de Slater:

$$\Psi^{KS}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{(n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1^{KS}(r_1) & \Psi_2^{KS}(r_1) & \dots & \Psi_n^{KS}(r_1) \\ \Psi_1^{KS}(r_2) & \Psi_2^{KS}(r_2) & \dots & \Psi_n^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1^{KS}(r_n) & \Psi_2^{KS}(r_n) & \dots & \Psi_n^{KS}(r_n) \end{vmatrix} \quad (2.57)$$

Portanto, os orbitais Ψ_i^{KS} são obtidos a partir da eq. de Schrodinger de um elétron:

$$H^{KS}\Psi_i^{KS} = \varepsilon_i\Psi_i^{KS} \Leftrightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right)\Psi_i^{KS} = \varepsilon_i\Psi_i^{KS} \quad (2.58)$$

A conexão entre esse sistema hipotético e o real pode ser estabelecida escolhendo o $v_{ef}(r)$, de forma que $\rho_s(r)$ resultante seja igual a $\rho_o(r)$ fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2 |\Psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \quad (2.59)$$

Então, $T_s[\rho]$ é calculado, precisamente, mediante um procedimento autoconsistente:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \Psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_i^{KS} \right\rangle \quad (2.60)$$

Parr e Yang [85] sugerem como $v_{ef}(r)$ é obtido minimizando $E_v[\rho]$, com a restrição de que as Ψ_i^{KS} sejam ortonormais, isto é, $\langle \Psi_i^{KS} | \Psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$.

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho[r]}}_{v_{xc}(r)} \quad (2.61)$$

As eqs. 2.58 e 2.61 formam o esquema KS autoconsistente – KS-SCF (ver Fig.2.1). Como $v_{ef}(r)$ depende de $\rho(r)$, as eqs. de KS são resolvidas pelo procedimento autoconsistente (SCF):

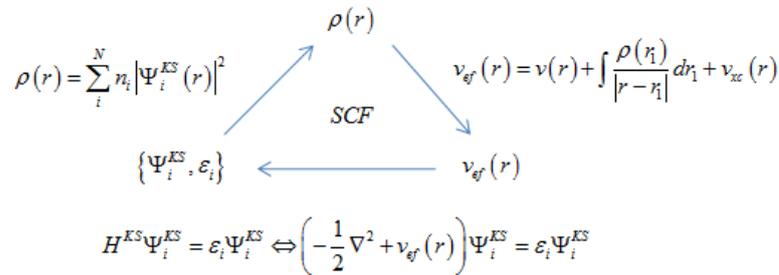


Fig. 2.1- Procedimento autoconsistente de Kohn-Sham (SCF-KS).

As eqs. $\rho(r)$ e 2.58 são as eqs. de KS e suas soluções são obtidas via cálculos autoconsistentes. As funções Ψ_i^{KS} são as autofunções da eq. de KS e devem ser ortonormalizadas. $v_{ef}(r)$ é o potencial efetivo de KS. Via método de KS [78], confirma-se a possibilidade do problema multieletrônico ser representado por um conjunto equivalente de eqs. autoconsistentes de um elétron que se move sob a ação de um $v_{ef}(r)$ produzido pelos outros elétrons. Assim, a DFT passa a ser uma teoria de campo médio [86].

A energia total $E_v[\rho]$ é obtida da eq. 2.62:

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr \quad (2.62)$$

O esquema KS permite calcular $\rho_o(r)$. As propriedades eletrônicas podem ser calculadas desde que os funcionais da $\rho(r)$ sejam conhecidos [76, 79, 81-84].

2.2.6.3 – SIGNIFICADO DAS ENERGIAS DOS ORBITAIS KS

Em 1975, Janak [87] foi o primeiro a discutir o significado das energias dos orbitais KS através do teorema de Janak em que defini $T_s[\rho]$ de forma generalizada, em que todos os possíveis números de ocupação n_i e os orbitais ortonormais Ψ_i^{KS} são procurados:

$$T_s[\rho] = \min_{\{n_i, \Psi_i\} \rightarrow \rho} \left(\sum_i n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_i \right\rangle \right) \quad (2.63)$$

A $\rho(r)$ é dada por:

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.64)$$

Assim, é possível expressar a energia total em termos de n_i e Ψ_i^{KS} :

$$E_v[\rho] = \underbrace{\sum_i n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle}_{T_s[\rho]} + E_{xc}[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{J[\rho]} + \int v(r)\rho(r)dr \quad (2.65)$$

Usando a regra da cadeia para derivadas de funcional em relação a n_i para obter ε_i :

$$\frac{\partial E_v[\rho]}{\partial n_i} = \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle + \int \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left\{ J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \right\} \frac{\partial \rho(r)}{\partial n_i} \quad (2.66)$$

$$\frac{\partial E_v[\rho]}{\partial n_i} = \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle + \int v_{ef}(r)\Psi_i^*(r)\Psi_i(r)dr = \varepsilon_i \quad (2.67)$$

A eq. 2.67 aplica-se a sistemas com número não inteiro de elétrons ($N = \sum_i n_i$) e fornece um significado físico do orbital KS ocupado de maior energia, ε_{\max} ,

$$\varepsilon_{\max} \begin{cases} -I(N_Z - 1 < N < N_Z) \\ -A(N_Z < N < N_Z + 1) \end{cases} \quad (2.68a \text{ e } b)$$

onde I , A e N_Z são o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a soma dos números atômicos no sistema com N elétrons. A eq. 2.68 indica que, A e I são obtidos a partir das energias dos O.M de KS (aproximação, pois não conhece $E_{xc}[\rho]$ exato) [76].

2.2.6.4 – FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO (XC)

Apesar dos teoremas de HK mostrarem que a energia total pode ser escrita como um funcional único da $\rho_o(r)$, ele possui um fator desconhecido, que é o funcional de $E_{xc}[\rho]$. Por isso, dois tipos de aproximações são feitas em $E_{xc}[\rho]$: LDA (aproximação da densidade local) e GGA (aproximação de gradientes generalizados) [76, 79, 81-84].

2.2.6.4.1 – APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE DE SPIN LOCAL (LSDA)

Baseia-se na teoria de TFD para um sistema de gás de elétrons, $E_{TFD}[\rho]$, para derivar funcionais $E_{xc}[\rho]$ aproximados. Um sistema não homogêneo com $\rho(r)$ é tratado aproximando $E_{xc}[\rho]$ a $E_{TFD}[\rho]$.

O funcional $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ com spin polarizado pode ser separado em dois termos:

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.69)$$

Dirac derivou o $E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ para um gás de elétron homogêneo que foi incorporado no modelo TFD:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_x \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (2.70)$$

onde, $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$. O termo $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ contém a correlação eletrônica não incluída na energia de Colulomb - $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$ - e na $E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ e a contribuição $T[\rho] - T_s[\rho]$.

Volsko, Wilk e Nusair (VWN) [88] apresentam uma aproximação para $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ para um gás de elétrons homogêneo:

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho, \xi] dr \quad (2.71)$$

em que ξ é a função de polarização de spin definida como:

$$\xi = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (2.72)$$

O esquema KS que utiliza as eqs. 2.70, 2.71 e 2.72 é chamado de LSDA e é definido pela eq. 2.73a:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho)_{4/3} + (\rho)_{4/3}] dr \quad (2.73a)$$

Para um sistema não polarizado em que $\rho^\alpha = \rho^\beta$, a aproximação é chamada de LDA [78, 79, 81-84]. Assim, obtém-se a eq. 2.73b:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int (\rho)^{4/3} dr \quad (2.73b)$$

2.2.6.4.2 – APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)

Um refinamento da LDA muito utilizado em DFT é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade eletrônica ou de carga, $\nabla\rho$, para levar em conta a não homogeneidade da verdadeira $\rho(r)$. A primeira tentativa foi incluir o $\nabla\rho$ como se fosse uma expansão de Taylor da $\rho(r)$ uniforme até o segundo termo. Entretanto, ela não forneceu precisão nos cálculos de sistemas reais. Pois, esses funcionais não obedecem algumas das restrições que o funcional exato possui.

Surgiram outros funcionais, tal como o gradiente de densidade reduzido adimensional definido como $s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F\rho}$ em que $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. O parâmetro s indica a não-homogeneidade local da $\rho(r)$ e o funcional $E_x[\rho]$ apresenta a forma geral dada pela eq. 2.74:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr \quad (2.74)$$

O conjunto desses funcionais é conhecido por GGA. As diferentes formas de $F(s)$ define os diferentes $E_x[\rho]$ e $E_c[\rho]$. Os funcionais $E_x^{GGA}[\rho]$ mais populares são devidos a Perdew (1986) e a Becke (1988) [89]. Porém, os mais importantes são os propostos por Lee, Yang e Parr (LYP), Perdew (1992) [90].

Esses funcionais apresentam alguns parâmetros que são otimizados ou ajustados para reproduzir algumas das características dos funcionais exatos. Assim, a GGA pode ser de dois tipos: *semi-empíricos*, que são ajustados a um conjunto de dados experimentais para algum material ou molécula de interesse e *ab initio*, que satisfazem a um conjunto de vínculos teóricos. É necessário, esclarecer que a DFT é um método exato e que o fato de ser considerado *ab initio* ou não, depende do funcional $E_{xc}[\rho]$ escolhido [76, 79, 81, 83, 84].

2.2.6.4.3 – MÉTODO DA CONEXÃO ADIABÁTICA EM FUNCIONAIS HÍBRIDOS

O funcional híbrido DFT de XC do tipo B3LYP (método híbrido de três parâmetros de Becke (1993) [89] usando o funcional de XC LYP (Lee e colaboradores, 1988))³ foi desenvolvido via método da conexão adiabática para melhorar sistematicamente funcionais aproximados de XC. Ele conecta, adiabaticamente, o sistema de N elétrons que interagem ($\lambda = 1$) ao sistema de N elétrons que não interagem ($\lambda = 0$), de forma que a $\rho(r) = \rho_{exata}(r)$ para qualquer valor intermediário de λ ($0 < \lambda < 1$). De acordo com Lee, Yang e Parr [85], a conexão adiabática é expressa por:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} d\lambda - J[\rho] \quad (2.75)$$

onde: $F_\lambda[\rho] = \left\langle \Psi_\rho^\lambda \left| \hat{T}_e + \lambda \hat{V}_{ee} \right| \Psi_\rho^\lambda \right\rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T}_e + \lambda \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle$. Logo, é possível descrever $E_{xc}[\rho]$ como uma função média do buraco de XC, $\rho_{xc}(r, r')$:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r-r'|} \rho(r) \rho_{xc}(r, r') dr dr' \quad (2.76)$$

³ P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople and M. J. Frisch, "The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets," *Chemical Physics Letters* **197**, 499-505 (1992).

onde, $\int \rho_{xc}(r, r') dr' = -1$ obedece a propriedade da lei de conservação (regra da soma).

A $E_{xc}[\rho]$ é interpretada como uma interação clássica de Coulomb entre a $\rho(r)$ e a $\rho_{xc}(r, r')$. Ao redor do elétron r existe um buraco no sentido de que não há presença de elétrons e integra exatamente para o valor -1 (probabilidade de encontrar dois elétrons no mesmo espaço é nula). O movimento dos elétrons é correlacionado e o buraco de XC contém toda a informação sobre a $E_{xc}[\rho]$.

Propriedades e relações de escalonamento da $E_{xc}[\rho]$, obtidas no formalismo HK-KS são características importantes consideradas para procurar funcionais aproximados.

O método híbrido DFT foi proposto para incorporar a não localidade do método na DFT. LSDA e GGA se baseiam nas $\rho_{xc}(r, r')$. A idéia dos métodos híbridos é incluir parte do termo de troca exato do método de *HF* no funcional GGA, fazendo melhorar, significativamente, os funcionais de XC [76, 79, 83, 84].

2.2.6.4.4 – FUNCIONAL B3LYP/6-311G(d,p)

O funcional de LYP [85] é um funcional de $E_c[\rho]$ e o funcional B3 é um funcional de $E_x[\rho]$. Qualquer funcional de $E_c[\rho]$ pode ser combinado com qualquer funcional de $E_x[\rho]$ formando funcionais híbridos.

Um funcional híbrido mistura o funcional de $E_x[\rho]$ com os funcionais de $E_x[\rho]$ e $E_c[\rho]$ de GGA. Assim, o funcional híbrido B3LYP é definido por:

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = (1 - a_o - a_x) E_x^{LSDA} + a_o E_x^{exato} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.77)$$

onde, $a_o = 0,2$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a darem boas energias de atomização molecular experimental por Becke (são os três parâmetros de Becke);

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\sigma)^{4/3} \right] dr; \quad E_x^B[\rho] = E_x^{LSDA}[\rho] - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \left[\frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \varpi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \varpi_\sigma} \right] dr,$$

onde $\sinh^{-1} \varpi_\sigma = \ln \left[\varpi_\sigma + (\varpi_\sigma^2 + 1)^{1/2} \right]$, $\varpi_\sigma = |\nabla \rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/3}$, e $b = 0,0042$ u.a (parâmetro empírico determinado por ajuste das energias de troca de *HF* (E_x^{HF}) conhecidas de vários

átomos e que se aproximam das energias de troca de KS (E_x^{KS}); E_c^{VWN} é utilizado para correlação local dado por Volsko, Wilk e Nusair (eq. 2.71) [88]; E_c^{LYP} usa a correlação não local e possui um termo local semelhante ao E_c^{VWN} ; $E_x^{exato} = E_x^{HF}$, desde que use a definição HF para o funcional $E_x[\rho]$ dada por: $E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \Psi_i^{KS}(1) \Psi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_j^{KS}(1) \Psi_i^{KS}(1) \right\rangle$ [82, 84, 86].

2.2.6.4.5 – COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS DO TIPO GAUSSIANAS – KOHN SHAM – DFT (LCGTO-KS-DFT)

Os orbitais KS, Ψ_i^{KS} , são expandidos em uma LCGTO⁴:

$$\Psi_i^{KS}(r) = \sum_u C_{ui} \chi_u(r) \quad (2.78)$$

onde, C_{ui} são o conjunto dos coeficientes dos O.M, $\Psi_i^{KS}(r)$, e $\chi_u(r)$ são orbitais do tipo gaussiana contraídos⁵ (O.A pela teoria da CLOA), dado por $\chi_u(r) = \sum_{p=1}^L d_{pu} \phi_p(\alpha_{p,u}, r - R_A)$. Cada função gaussiana primitiva, $\phi_p(\alpha_{p,u}, r - R_A)$, é uma gaussiana com expoente $\alpha_{p,u}$ e a posição R_A corresponde à localização em que a gaussiana está centrada, normalmente, no núcleo do átomo A. Os coeficientes de contração d_{pu} e os expoentes $\alpha_{p,u}$ são otimizados pelo ajuste da GTO a funções radiais atômicas tomadas como referência.

A $\rho(r)$ pode ser escrita em termos da matriz de densidade, P_{uv} :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\Psi_i(r)|^2 = \sum_{uv} P_{uv} \chi_u \chi_v \quad (2.79)$$

onde, $P_{uv} = \sum_i n_i C_{ui} C_{vi}$. Utilizando o princípio variacional na eq. de HFR obtém-se a eq. 2.80,

$$\sum_v F_{uv}^{KS} C_{vi} = \sum_v \varepsilon_i S_{uv} C_{vi} \quad \text{ou} \quad F^{KS} C = SCE \quad (2.80)$$

⁴ Em 1950, Boys propôs o uso de *funções ou orbitais do tipo gaussianas* (FTG ou GTO) em cálculos moleculares para facilitar a resolução de integrais envolvendo mais de um núcleo.

⁵ O uso de gaussianas contraídas no lugar de gaussianas primitivas reduz o número de incógnitas C_{ui} a serem determinadas em cálculos HF, conduzindo na redução do tempo computacional com pouca perda de precisão se as gaussianas contraídas forem bem escolhidas.

onde: $S = \langle \chi_u | \chi_v \rangle$, $F_{uv}^{KS} = h_{uv} + \left\langle \chi_u \left| \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + v_{xc}(r) \right| \chi_v \right\rangle$ e

$h_{uv} = \left\langle \chi_u \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r-R_A|} \right| \chi_v \right\rangle$ são as matrizes de: sobreposição, Fock e caroço obtida analiticamente como no método de *HF*.

O uso de um conjunto de funções auxiliares é justificável, pois permite o cálculo de sistemas relativamente maiores (método de escalonamento linear). Por outro lado, impede que funcionais híbridos sejam facilmente incorporados ao programa [76, 81, 83, 84, 90].

2.2.6.4.6 – FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO

A adição de funções de polarização ao conjunto de base atômico permite uma melhor descrição dos elétrons no O.A, uma vez que se consegue uma descrição das deformações sofridas pelos O.A que participam da ligação química. Nas regiões afastadas do núcleo, a probabilidade de encontrar o elétron é pequena, principalmente para átomos no estado fundamental, em cálculos atômicos precisos, leva-se em conta O.A desocupados [81, 83, 84].

Cálculos ab initio são realizados via conjunto de base de orbitais grande o suficiente para dar uma boa descrição da função de onda molecular. Isso não implica que são realmente soluções da eq. de Schrödinger eletrônica para o átomo. Na prática, essas funções de base centada nos átomos são escolhidas para serem GTO, que tem a forma $\Psi_{GTO}(x, y, z) = x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2}$ onde x, y, z são as coordenadas dos átomos centrados; m, l, n são inteiros positivos que descrevem o momento angular orbital e r é a distância radial ao centro atômico. Uma função de base atômica é uma combinação linear de GTO chamada *função de base gaussiana contraída*.

Para funções de onda de determinante simples, onde a correlação eletrônica não é considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização (funções p para hidrogênio e funções d para átomos da primeira fila da tabela periódica) é sem dúvida o mais importante. Cálculos de propriedades de moléculas conseguem bons resultados com a inclusão de funções de polarização a base. Dentre os conjuntos de base com funções de polarização mais utilizados em cálculos moleculares destacam-se: ⁶STO-3G*, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-31G* e 6-311G**. A base STO-3G é um conjunto de base mínima de GTO para aproximar a STO, porém não dar resultados altamente precisos. A solução é adicionar funções de base

⁶ GTO são funções Gaussiana e STO são funções de Slater.

extra (numéricas) além do número mínimo exigido para descrever cada átomo. Em seguida, o processo de *HF* atua em cada função de base de O.A para dar uma melhor descrição da função de onda. Dobrando o número de funções de base em uma base mínima obtém-se o conjunto de base “Double Zeta” (DZ) (zeta, vem do expoente na GTO). O conjunto de base DZ mais a polarização é designado DZP em que a mais famosa é a base de Pople chamada 6-31G* em que a órbita do núcleo é descrita por uma contração de 6 gaussianas orbitais, enquanto a valência é descrita por 2 orbitais, feito de uma contração de 3 gaussianas e 1 função de Gauss. Os conjuntos de base 6-31G* e 6-31G** são formados pela adição de funções de polarização a base 6-31G. Um asterisco (*) adicionou funções de polarização de simetria *d* a átomos pesados e dois asteriscos (**) adicionou funções de polarização de simetria *p* aos átomos de hidrogênio, logo, a base 6-31G** é chamada 6-31G(d, p). Em 6-311G** ou 6-311G(d,p) usou 6 gaussianas com coeficientes fixos, para os orbitais de caroço e 1 grupo de 3 e 2 grupos de 1 para os orbitais de valência [81, 83, 84, 90].

2.3- SIESTA

O SIESTA⁷ é utilizado para executar cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos no estado fundamental. Ele é fundamentado na DFT, que usa como padrão pseudopotenciais do tipo *ab initio* de norma conservada e um conjunto de bases numéricas obtidas da CLOA. O SIESTA resolve as eqs. de KS de forma autoconsistente com aproximações LDA e GGA para o potencial de XC, utiliza pseudopotenciais com conservação da norma, possibilita o uso de bases numéricas ou gaussianas e projeta tanto as funções de onda dos elétrons quanto a densidade eletrônica de carga no espaço real dividido numa malha, para calcular a energia de Hartree, potencial de XC e seus elementos de matriz.

Neste trabalho de tese, foi usado o pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins⁸ que é um refinamento do pseudopotencial de Kerker⁹ na forma dada por Kleinman-Bylander¹⁰ e um conjunto de bases DZ compostas de O.A numéricos de cadeia finita mais a polarização de orbitais (DZP) são inclusos para todos os átomos para descrever os elétrons de valência. Para o potencial de XC foi usado a GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof¹¹. As estruturas foram obtidas pela minimização de energia total usando a força de Hellman-

⁷ J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 2745 (2002).

⁸ N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

⁹ G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).

¹⁰ D. M. Bylander e L. Kleinman, Phys. Rev. B **36**, 3229 (1987).

¹¹ J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

Feynman¹². A otimização estrutural foi feita até obter uma força residual menor que $0,01\text{eV}/\text{Å}^{13}$ [91].

2.4- FUNÇÃO DE GREEN DE NÃO EQUILÍBRIO (FGNE)

Cálculo híbrido DFT foi aplicado para obter a distribuição de carga através da molécula sob a influência de um campo elétrico externo. A otimização no modelo de camada fechada para a matriz de HFRH foi feita por meio da eq. 2.80 [78, 92].

A perturbação causada por um campo elétrico externo (\vec{E}) na molécula é $H^{(1)} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$. O momento de dipolo elétrico (p) é calculado por $p = \sum_A q_A \cdot R_A + \sum_A \text{hibridização}$, onde q_A é a carga localizada em cada núcleo A, R_A é o vetor posição nuclear do átomo A. O termo de hibridização refere-se à integral de um centro que mede a contribuição devido ao deslocamento da carga do centro da posição nuclear. O p em componentes cartesianas (p_i , com $i = x, y$ e z) pode ser escrito em função do \vec{E} e expandido apresentando propriedade óptica não-linear:

$$p_i = p_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \cdot E_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \beta_{ijk} \cdot E_j \cdot E_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} \cdot E_j \cdot E_k \cdot E_l + \dots \quad (2.81)$$

onde: p_i^0 é o momento de dipolo permanente para um campo elétrico nulo,

$\alpha_{ij} = \left(\frac{dE}{dE} \right)_0$, $\beta_{ijk} = \left(\frac{d^2E}{dE^2} \right)_0$ e $\gamma_{ijkl} = \left(\frac{d^3E}{dE^3} \right)_0$ são denominados polarizabilidade (indica a

facilidade com que a densidade eletrônica da molécula pode ser polarizada, isto é, é uma

medida da sua capacidade para responder a um \vec{E} e adquirir um momento de dipolo elétrico (\vec{p})), 1ª e 2ª hiperpolarizabilidade, respectivamente, são contribuições induzidas pelo campo

elétrico externo (E). A energia E_i da molécula na presença de \vec{E} pode ser expandida em série de Taylor:

¹² H. Hellmann. *Introduction to quantum chemistry*. Leipzig: Franz Deuticke. p. 285. (1937). R. P. Feynman, *Forces in Molecules*, *Phys. Rev.* 56, 340–343 (1939).

¹³ Solange B. Fagan, *Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios*, Tese de Doutorado – UFSM (2003). Vivian M. de M., *Nanotubos de Carbono Interagindo com Vitaminas B3 e C: Um Estudo de Primeiros Princípios*, Dissertação de Mestrado – UFSM (2008). Rochele C. A. B., *Modelagem Molecular de Nanotubos de Carbono e Porfirinas como Nanosensores de Gases: Uma Abordagem de Primeiros Princípios*, Dissertação de Mestrado – UNIFRA (2010)

$$E_i = E_i^o + \sum_{j,k} \alpha_{ijk} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \frac{1}{2!} \beta_{ijkl} E_j E_k E_l + \sum_{j,k,l,m} \frac{1}{3!} \gamma_{ijklm} E_j E_k E_l E_m + \dots \quad (2.82)$$

onde o subscrito *o* implica que a derivada é calculada em $E = 0$. A polarizabilidade é uma propriedade importante na descrição de vários fenômenos ópticos lineares e não lineares e o papel desempenhado por ela em aplicações tecnológicas está relacionada a diversas propriedades tais como: potencial de ionização; raio atômico; eletronegatividade; dureza, etc.. Aliada a escassez de medidas experimentais, gera uma grande motivação para a realização de cálculos teóricos de alto nível. Dessa forma, a utilização de um conjunto de base de alta qualidade e o tratamento apropriado dos efeitos de correlação eletrônica são condições essenciais para obter resultados teóricos precisos das propriedades elétricas de sistemas moleculares [84].

A corrente é dada pela distribuição de carga instantânea na molécula para cada valor de \vec{E} . Para calcular a distribuição de carga leva-se em conta todos os O.M para uma descrição realista, de modo que cada ponto na curva I-V é uma otimização independente do cálculo híbrido DFT por B3LYP/6-311G(d,p).

A descrição do transporte eletrônico por meio da FGNE é baseado em um modelo eficaz composto de eletrodos à esquerda (L) e à direita (R) acoplado a ponte molecular que é descrito como níveis localizados. A densidade eletrônica $\rho(r)$ é determinada em função da matriz densidade $\rho_{\alpha\beta}(r)$, pois diferentes estados podem ser ocupados de uma maneira correlacionada dada por $\rho(r) = \sum_{\alpha,\beta} \Psi_{\alpha}(r) \Psi_{\beta}^*(r) \rho_{\alpha\beta}(r)$. Assim, uma vez determinada à

$\rho_{\alpha\beta}(r)$ pode ser encontrada todas as outras quantidades de interesse. A matriz densidade como função da energia é $\rho = \int \tilde{\rho}(E) dE$, onde $2\pi \tilde{\rho}(E) = \sum_{E,D} f_{E/D} (E - E_{FE/FD}) A_{E/D}(E)$ e $A_{E/D}(E) = g \Gamma_{E/D} g^*$. Assim, a corrente é dada pelo traço da matriz densidade e do operador

corrente ($\hat{I} = -i\hbar m L \nabla$) por $I = -2q \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{I})$. Entretanto, é necessário saber como a ponte é

acoplada aos dois eletrodos e como se dá o processo de espalhamento. Toda essa informação está contida no(s): hamiltoniano (H), potencial calculado auto-consistentemente, potenciais químicos ou níveis de Fermi ($E_{FE/FD}$), funções ou matrizes de auto-energia dos eletrodos

($\sum_i^{E/D}$) descreve o efeito do eletrodo, que são definidas por $\sum_i^{E/D} \tau_{E/D} g_{E/D} \tau_{E/D}^*$, em que $g_{E/D} = (E - H_{E/D})^{-1}$ são as funções de Green dos eletrodos e $\tau_{E/D}$ são as hamiltonianas de

acoplamento dos eletrodos com a ponte [93]. Usando esse modelo e as eqs. de movimento, o formalismo FGNE permite calcular a corrente [94]

$$I_{E/D}(E) = \frac{2q}{h} \int T(E) [f_{E/D}(E) - f_{D/E}(E)] dE \quad (2.83)$$

onde $f_{E/D}(E) = \left[1 + e^{\frac{E - E_{FE/FD}}{k_B T}} \right]^{-1}$ são as funções de Fermi dos eletrodos com potenciais químicos

$E_{FE/FD}$, constante de Boltzmann k_B e temperatura dos eletrodos T . O coeficiente de transmissão ($T(E) = Tr(\Gamma_i^E g \Gamma_i^D g^*) = Tr(\Gamma_i^D g \Gamma_i^E g^*)$) é dado por

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_i^E \Gamma_i^D}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i^E + \Gamma_i^D}{2} \right)^2} \quad (2.84)$$

onde $\Gamma_i^{E/D} = i \left[\sum_{E/D} - \sum_{E/D}^* \right]$ é a taxa de tunelamento entre o i -ésimo nível molecular e os eletrodos ou funções alargamento que introduz a parte imaginária na energia. Os níveis E_i variam com a tensão de polarização V segundo $E_i = E_i^0 - xqV$, sendo q a carga do elétron e x o parâmetro de acoplamento que dá a assimetria. Os potenciais químicos estão relacionados com V por $E_{FE} = E_{FE}^0$ e $E_{FD} = E_{FD}^0 - qV$, onde o sobrescrito (0) refere-se ao caso em que $V = 0$.

2.5- ÍNDICE QUIRAL (ψ)

Um objeto é quiral quando possui a propriedade da “helicidade”¹⁴, isto é, se a sua imagem no espelho não é sobreposta. Assim, torna-se claro que o conceito de quiralidade¹⁵ refere-se a uma propriedade espacial dos objetos e moléculas (ver Fig.2.2).

¹⁴ objeto que não pode ser colocado sobre a sua imagem especular de forma que todas as partes coincidam.

¹⁵ é um fenômeno que se manifesta em tudo o que é Vivo e sua origem permanece um mistério. A melhor forma de compreender a quiralidade que é uma propriedade de algumas moléculas é compará-la com as mãos (do grego *cheir* -'mão'). Se reparar, as mãos são muito semelhantes, contudo, não são sobrepostas uma na outra (ou seja, os dedos são opostos, com exceção do dedo médio) quando é colocado um espelho entre elas. Chega-se à conclusão que elas são a imagem uma da outra. Desta forma, diz-se que as mãos são quirais e possuem a propriedade da quiralidade. Outro exemplo são moléculas orgânicas citadas por Allinger, em 1983.

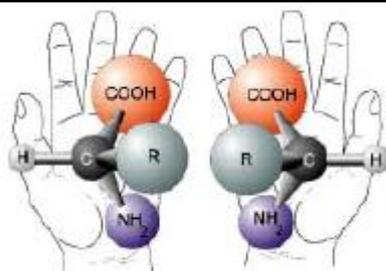


Fig. 2.2- As mãos e as moléculas quirais são a imagem no espelho uma da outra, mas não se sobrepõe [95].

Moléculas que são imagem no espelho, não sobrepostas, uma da outra são chamadas de um par de enantiômeros¹⁶, pois as duas formas diferem uma da outra em termos de orientação espacial da mesma forma que a mão esquerda difere da mão direita.

Os maiores exemplos¹⁷ de quiralidade vêm da natureza, sendo esta a principal fornecedora de matéria-prima. As duas formas naturais são, em geral, enantiomericamente puras (apenas um dos enantiômeros está presente).

O termo quiralidade foi adotado por L. Kelvin para descrever a ausência de simetria de alguns objetos geométricos, é um fenômeno universal na natureza. Desde a descoberta da lateralidade molecular por L. Pasteur em 1848 e o nascimento da estereoquímica¹⁸ a partir de seus estudos foi que ele percebeu que a quiralidade molecular tem muitas implicações importantes em vários domínios das ciências naturais e das engenharias. Assim, a quiralidade foi compreendida pela primeira vez por L. Pasteur que conseguiu separar manualmente os dois enantiômeros do sal do ácido tartárico. Ele concluiu que, apesar de parecer o mesmo composto, existiam diferenças importantes entre eles. Diversos fenômenos ópticos têm sua origem na quiralidade molecular, tais como a sua manifestação clássica e a atividade óptica natural [95]. A interação entre quiralidade e magnetismo conduz a novos fenômenos ópticos, tais como o efeito magnetoquiral [45, 46, 95-98]. A quiralidade tem sido proposta como uma alternativa para gerar índice de refração negativo [99].

Apesar da sua importância fundamental e prática, há o problema em saber se a quiralidade pode ser quantificada? Usando teoria de grupo, Harris et al. definiu índice quiral como um invariante pseudoescalar rotacionalmente e aplicou para quantificar o grau de quiralidade molecular, mostrando como eles governam um observável particular, tais como um cristal líquido [45, 100, 101, 102]. O índice quiral geométrico é proporcional à seção

¹⁶ existem em duas formas geometricamente opostas. São estereoisômeros - possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem no arranjo de seus átomos no espaço - cujas moléculas são imagens especulares não sobrepostas.

¹⁷ são os aminoácidos, açúcares, proteínas, entre outros que servem para criar novos fármacos.

¹⁸ Parte da química orgânica que estuda as moléculas em 3-D estabelecendo uma relação entre o desvio do plano da luz polarizada e o arranjo espacial das moléculas de carbono.

transversal de dispersão da luz em sistema magnetoquiral, demonstrando que é possível medir o grau de quiralidade por meio de experimentos de espalhamento de luz [96].

A simetria rege propriedades de transporte em sistema magnetoquiral [103, 104]. A interação entre quiralidade e transporte eletrônico molecular foi estudada em estruturas quirais, tais como NCs [105] e DNA. Desde o trabalho pioneiro de Aviram e Ratner, as propriedades de simetria de moléculas quirais complexas tem sido exploradas para gerar retificação [60]. A retificação em moléculas "fios de tour" quirais tem sido investigada, incluindo o papel dos eletrodos metálicos e de interações intermoleculares, por meio de cálculos de primeiros princípios [106-108]. A quiralidade molecular e propriedades estruturais podem induzir a uma assimetria no transporte eletrônico levando a retificação [109]. Outro exemplo da forte correlação entre a geometria molecular e o transporte eletrônico molecular é dado pela condutância da molécula de bifenil que foi demonstrada experimentalmente depender do $\cos^2\theta$ (ângulo de torção ou diedral) entre os anéis fenila [110].

Para investigar a interação entre o grau de quiralidade molecular e o transporte eletrônico, utiliza-se o índice quiral (ψ) para determinar o grau de quiralidade de moléculas compostas por uma única espécie atômica, definido na referência [101] como:

$$\psi = Q^{il} B^{jm} \varepsilon_{ijk} S^{klm} \quad (2.85)$$

com ε_{ijk} o tensor de Levi-Cevita. Os tensores Q^{il} , B^{jm} e S^{klm} são descritos abaixo:

$$Q^{ij} = \psi_Q \left(e_3^i e_3^j - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right) = \psi_Q \tilde{Q}^{ij}, \quad B^{jm} = \psi_B (e_1^j e_1^m - e_2^j e_2^m) = \psi_Q \tilde{Q}^{ij} \quad e$$

$$S^{klm} = \sum_{\alpha} \left[r_{\alpha}^k r_{\alpha}^l r_{\alpha}^m - \frac{1}{5} (r_{\alpha}^k)^2 (r_{\alpha}^l \delta^{km} + r_{\alpha}^m \delta^{kl}) \right] \quad (2.86 \text{ a, b e c})$$

onde: δ é a delta de Kronecker, r_{α} é o vetor posição do átomo α relativo ao centro de massa molecular, ψ_Q e ψ_B são os autovalores correspondentes as matrizes Q e B . Os vetores de bases ortonormais $\{e_1, e_2, e_3\}$ especificam as direções do eixo principal da molécula. ψ depende das posições atômicas e matematicamente fornece uma medida de quanto uma molécula quiral é arbitrária. Assim, ψ é um invariante pseudoscalar sob rotações, o que garante que nenhuma rotação da molécula existe. Além disso, ψ deve desaparecer para configurações aquirais, tais como estruturas 2-D e moléculas com menos de quatro átomos. A definição dos índices quirais de moléculas de diferentes espécies atômicas existe e leva em conta as funções peso [101]. Para oligômeros conjugados orgânicos, a diferença entre os

valores destes índices e ψ [eq. 2.85)], é insignificante, devido ao pequeno peso atômico do hidrogênio em relação aos átomos de carbono.

2.6- RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELETRÔNICO, CONFORMACIONAL E SIMETRIA

Experimentos revelam que a conformação molecular pode afetar o transporte eletrônico. A condutância de moléculas derivadas de bifenil varia linearmente com o $\cos^2\theta$, onde θ é o ângulo de inclinação entre os dois anéis. A lei do $\cos^2\theta$ segue do modelo de acoplamento de orbitais π efetivos em que a sobreposição dos dois orbitais π , que é esperado quando o bifenil é planar ($\theta = 0^\circ$), leva a condutância máxima. Em contraste, quando o anel é rotacionado em relação ao outro, a sobreposição dos orbitais π decresce, resultando na lei do $\cos^2\theta$. Esse resultado sugere que a geometria molecular governa o transporte eletrônico¹⁹.

Apesar das pesquisas sobre os efeitos da geometria e da quiralidade no transporte eletrônico molecular, não se tem conhecimento das conexões entre os índices quantitativos de quiralidade baseada em geometria molecular e observáveis físicos em transporte eletrônico. Este é o objetivo deste trabalho, onde é demonstrado que esta ligação existe, mostrando que as características I-V bem conhecidas de dispositivos moleculares constituem uma manifestação direta do grau de quiralidade, calculado pelo índice quiral puramente geométrico proposto na referência [101]. Este resultado sugere que é possível determinar o grau de quiralidade molecular através de medidas de transporte eletrônico. Assim, é estudado o transporte eletrônico em vários anéis fenila acoplados a NCPS zz9 por meio de cálculos híbrido DFT B3LYP/6-311G(d,p), FGNE e Teoria de Grupo.

A fim de investigar os efeitos da geometria e da quiralidade sobre o transporte eletrônico de moléculas individuais, é desejável eletronicamente desacoplar a ponte dos eletrodos. Um acoplamento eletrodo-ponte-eletrodo forte modifica significativamente a geometria molecular e, portanto, perturba a estrutura eletrônica das moléculas [111, 112].

¹⁹ A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Brkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, and T. Wandlowski, *Nano Lett.* **10**, 156 (2010). M. S. Hybertsen, L. Venkataraman, J. E. Klare, A. C. Whalley, M. L. Steigerwald, and C. Nuckolls, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 374115 (2008). W. Haiss, C. Wang, I. Grace, A. Batsanov, D. Schiffron, S. Higgins, M. Bryce, C. J. Lambert, and R. Nichols, *Nature Mater.* **5**, 995 (2006). S. Woitellier, J. P. Launay, and C. Joachim, *Chem. Phys.* **131**, 481 (1989). M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, *Phys. Rev. B* **53**, R7626 (1996). F. Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas, and G. Schön, *Phys. Rev. B* **77**, 155312 (2008). L. Venkataraman, Y. S. Park, A. C. Whalley, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* **7**, 502 (2007). W. Haiss, C. S. Wang, R. Jitchati, I. Grace, S. Martin, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, P. S. Jensen, and R. J. Nichols, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 374119 (2008). C. M. Finch, S. Sirichantaropass, S. W. Bailey, I. M. Grace, V. M. Garcia-Suarez, and C. J. Lambert, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 022203 (2008).

Experimentalmente, o desacoplamento é feito inserindo um filme ultrafino de NaCl entre moléculas individuais e um substrato metálico [113] ou adsorvendo as moléculas em baixa temperatura sobre superfícies hidrogenadas de Si [114]. Como resultado, é possível provar orbitais individuais de uma molécula livre por meio de imagens de MVT. Entretanto é considerado os eletrodos nos cálculos.

A análise dos efeitos do dipolo molecular sobre as características I-V ajuda a compreender a conexão entre ψ e I [115, 116]. De fato, a presença de uma interface de dipolo molecular em heterojunções foi experimentalmente demonstrada que afeta a distribuição de carga entre a junção e, portanto, modifica a diferença de potencial. Para modelar este efeito, pode-se descrever o transporte eletrônico molecular como um processo de tunelamento, no qual a altura efetiva da barreira de junção, Φ_{ef} , é alterada pela contribuição do dipolo molecular, Φ_{dip} :

$$q\Phi_{ef} = q\Phi_{juncao} - q\Phi_{dip} \quad (2.87)$$

onde Φ_{juncao} é a contribuição dos eletrodos para a altura da barreira correspondendo a função trabalho do metal. $\Phi_{dip} = p \cdot \cos \theta / \epsilon \epsilon_o$, onde \mathbf{p} é o momento de dipolo total por unidade de área, ϵ é a permissividade dielétrica efetiva molecular, ϵ_o é a permissividade dielétrica do vácuo e θ é o ângulo entre o \mathbf{p} e a normal aos eletrodos (ou seja, é o ângulo diedral médio). A corrente através da barreira é [116]

$$I = I_o \cdot e^{-\frac{q\Phi_{ef}}{k_B T}} \quad (2.88)$$

onde: I_o está relacionada com a fórmula de emissão termiônica. A eq. 2.89 descreve as características I-V experimental em heterojunções com moléculas adsorvidas na interface²⁰. Desde então, os cálculos de transporte foram realizados à temperatura ambiente, de modo que $q\Phi_{dip} \ll k_B T$, as eqs. 2.87 e 2.88 acima produzem uma dependência linear de I com p [117].

$$I = I_o \cdot e^{\left(-\frac{q\Phi_{juncao}}{k_B T}\right)} \left(1 + \frac{qp \cos \theta}{k_B T \epsilon \epsilon_o}\right) \quad (2.89)$$

²⁰ A. Vilan, A. Shanzer, and D. Cahen, *Nature* (London) **404**, 166 (2000).

2.7 – METODOLOGIA DO TRABALHO

Sistemas atômicos e moleculares têm sido tratados teoricamente via métodos híbridos de física e química molecular.

Neste trabalho foram realizados cálculos de estrutura eletrônica em sistemas *zz9*-anéis fenila-*zz9* via método híbrido DFT com funcional B3LYP e função de base gaussiana 6-311G com funções de polarização (d,p) - B3LYP/6-311G(d,p) - para otimização das geometrias combinada a FGNE.

Entretanto, existe uma limitação para os cálculos em DFT quando são investigadas as propriedades de transporte de moléculas simples acopladas a eletrodos inorgânicos (Au, Ag e outros) por meio de um conector (S e N) que depende da posição relativa do nível de Fermi dos eletrodos com os O.M.Fs da ponte. Isto é, para descrever o alinhamento do nível de Fermi dos eletrodos com os O.M.Fs da ponte. Nesse caso, a DFT é uma fonte comum de erro no cálculo das propriedades de transporte de junção molecular.

Porém, quando foram considerados eletrodos orgânicos tipo NCPS metálico zigzag (9,0) foi observado que não era necessário utilizar o conector e o acoplamento com a ponte ocorria naturalmente por meio de ligações do tipo covalente (C-C) o que significa que facilita a mistura (ou o alinhamento) entre o nível de Fermi dos eletrodos com os O.M.Fs da ponte. Entretanto, a ordem de grandeza dos nossos resultados é em torno de 1%.

A escolha do funcional B3LYP/6-311G(d,p) está associada com o estado da arte para o tipo de sistema investigado (NCPS metálico *zz9* acoplado a anéis fenilas).

O pacote ZINDO/S-CIS foi utilizado para calcular as propriedades espectroscópicas no UV-visível do sistema molecular no estado fundamental.

A Teoria de Grupo foi utilizada para quantificar a quiralidade por meio do índice quiral (ψ). Através desses métodos foi obtido resultados das propriedades de transporte eletrônico (I(V), G(V), T(V,E) e gráfico FN) associadas as propriedades de simetria ($\psi(V)$) e conformacional ($\cos^2\theta(V)$) da junção molecular quando submetido a uma d.d.p.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – INTRODUÇÃO

Utilizando a metodologia apresentada no capítulo 2 são investigadas as propriedades físicas no transporte eletrônico molecular via método híbrido *DFT* com funcional *B3LYP* e função de base gaussiana *6-311G* com funções de polarização (*d,p*) - *B3LYP/6-311G(d,p)* - nas simulações teóricas sob efeito de campo elétrico perturbativo (*efeito Stark estático*) que modifica a estrutura eletrônica (níveis eletrônicos) e conformacional da ponte molecular devido à tensão aplicada (*efeito Schottky*, transferência de carga das interfaces eletrodo-ponte e ponte-eletrodo) entre os terminais dos eletrodos combinado com *FGNE* que considera valores diferentes para os potenciais químicos dos eletrodos e *Teoria de Grupo*. Assim, é determinado as características da corrente (*I*), da condutância (G/G_0), do $\cos^2\theta$ onde θ é o ângulo diedral localizado entre os anéis fenila e do índice quiral (ψ) versus voltagem, pois foi observado que a relação com a simetria e/ou geometria da molécula influencia no transporte eletrônico molecular. É adotado o caso *RHF*, para encontrar as principais transições eletrônicas e o espectro UV-visível das moléculas investigadas em $V = 0V$ via *ZINDO/S - CIS* por meio de *Single Point*.

As moléculas investigadas são compostas por uma ponte molecular que tem 2 a 5 anéis fenilas acopladas a dois NCPS zigzag (9,0) metálico nas extremidades esquerda e direita (NCPS *zz9* - *b2...b5* - NCPS *zz9*). O NCPS obedece ao índice de Hamada ($m, n = 0$) e o critério $m - n = 3j$, onde $j = 1, 2, \dots$ (n° inteiro) para sua forma metálica. A função do NCPS *zz9* é atuar como eletrodo (fonte e dreno) sobre a ponte molecular (anéis fenilas) com o intuito de ter um dispositivo efetivamente funcional. Nesse trabalho, as simulações são feitas no vácuo e sem efeito de temperatura, pressão ou mesmo evolução temporal.

Considera-se como ponto de partida na construção do NCPS *zz9* uma configuração planar do grafeno. Obtém-se um NCPS *zz9* aberto (sem capa, com $54C+18H = 72$ átomos), depois são introduzidos pentágonos para fechar o NCPS *zz9* em uma extremidade ($73C + 9H = 82$ átomos), e por fim acopla-se as extremidades dos anéis fenilas aos NCPS *zz9* fechado em cada lado. Assim, o número de átomos em: *zz9* (82 átomos), $2*zz9$ (164 átomos), *b2* (20 átomos), *b3* (30 átomos), *b4* (40 átomos) e *b5* (50 átomos).

Foram realizados cálculos de propriedades eletrônicas via método DFT com B3LYP/6-311G(d,p) para encontrar a melhor conformação estrutural e eletrônica nas moléculas. O método ZINDO/S - CIS por meio de Single Point com 220 configurações foi utilizado para encontrar o espectro de absorção UV-visível para o estado fundamental dos NCPS zz9 acoplados aos anéis fenilas e as principais transições eletrônicas do tipo HOMOs-LUMOs [81].

Assim, é determinado via cálculo DFT, o número total de átomos, os diâmetros (D_{zz9}) e os comprimentos ($L_{\text{fenila médio}}$ e $L_{zz9\text{-fenila-}zz9}$) para cada molécula investigada como mostra a tabela 1:

eletrodo1-ponte-eletrodo2	Nº de átomos	D_{zz9-1} (Å)	D_{zz9-2} (Å)	$L_{\text{fenila médio}}$ (Å)	$L_{zz9\text{-fenila-}zz9}$ (Å)
zz9-b2-zz9	184	7,3	7,3	8,55	29,98
zz9-b3-zz9	194	7,3	7,3	12,86	34,34
zz9-b4-zz9	204	7,3	7,3	17,15	36,05
zz9-b5-zz9	214	7,3	7,3	21,43	41,56

Tabela 1- Conformações obtidas via método DFT do tipo B3LYP/6-311G(d,p).

Também foi determinada uma média para os comprimentos da ligação: C-C ($C-C \cong 1,42\text{Å}$) e C-H ($C-H \cong 1,1\text{Å}$) no NCPS zz9; nos anéis fenilas (1 e 2; 1, 2 e 3; 1, 2, 3 e 4; 1, 2, 3, 4 e 5), igual a C-C $\cong 1,4\text{Å}$ e C-H $\cong 1,1\text{Å}$; bem como no C-C entre os anéis ($C-C \cong 1,46\text{Å}$), entre os anéis e os eletrodos ($C-C \cong 1,49\text{Å}$) e entre os 3 átomos de C dos eletrodos vizinhos ao C que é ligado na ponte ($C-C \cong 1,53\text{Å}$) via método DFT por B3LYP/6-311G(d,p). Esse aumento é devido ao forte acoplamento molecular da ponte com os eletrodos.

Na Fig. 3.1, são mostradas as curvas gaussianas do espectro de absorção UV-visível parametrizadas pela força do oscilador (F.O) via ZINDO/S-CIS com 220 configurações em zero volt ($V = 0V$) para as estruturas investigadas.

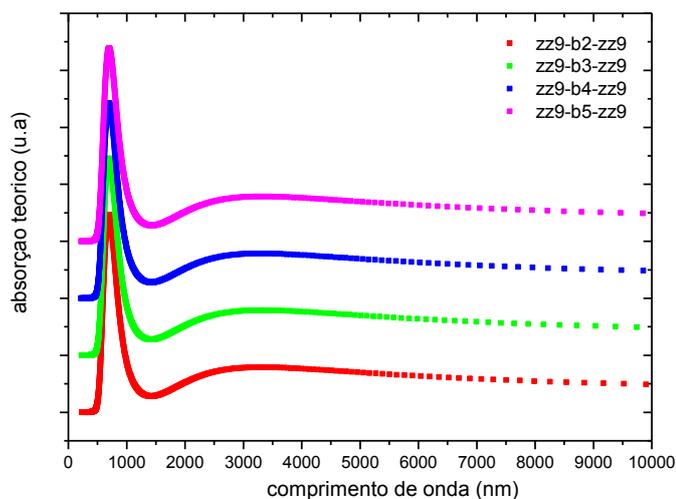


Fig. 3.1 - Espectro de absorção calculado via ZINDO/S – CIS com geometrias otimizadas por DFT. As estruturas possuem 658, 686, 714 e 742 elétrons com níveis duplamente ocupados pelo *PEP* e o método *RHF*.

Na tabela 2, são exibidas as principais transições eletrônicas para o estado fundamental:

eletrodo1-ponte-eletrodo2	F.O (u.a.)	λ (nm)
zz9-b2-zz9	0,097	3419,1
	0,0364	1023,5
	0,0182	801,6
	0,1581	762,8
	0,2981	663,4
zz9-b3-zz9	0,0967	3426,5
	0,0355	1023,3
	0,0229	802
	0,1506	766
	0,2928	664,7
zz9-b4-zz9	0,0967	3363,3
	0,0356	1022,7
	0,0236	802
	0,151	765,7
	0,2949	663,9
zz9-b5-zz9	0,0967	3393,3
	0,0348	1027,7
	0,0239	805,3
	0,1489	770,2
	0,2907	667

Tabela 2 - Principais transições eletrônicas via método ZINDO/S-CIS.

Na tabela 2, a principal transição eletrônica está localizada na banda mais energética (maior pico e mais estreita) onde a F.O é maior (em negrito), caracterizando os OMFs.

Na Fig. 3.1, é exibido o espectro de absorção das moléculas investigadas com a predominância de apenas uma banda na região do visível em torno de: 663,4 nm (F.O = 0,2981 para o zz9-b2-zz9), 664,7 nm (F.O = 0,2928 para o zz9-b3-zz9), 663,9 nm (F.O = 0,2949 para o zz9-b4-zz9) e 667 nm (F.O = 0,2907 para o zz9-b5-zz9). Essa banda dá as principais contribuições para as transições eletrônicas dos OMFs (HOMOs-LUMOs). Há tendência de uma banda menor na região do infravermelho (IV) em torno de: 3419,1 nm (F.O = 0,097 para o zz9-b2-zz9), 3426,5 nm (F.O = 0,0967 para o zz9-b3-zz9), 3363,3 nm (F.O = 0,0967 para o zz9-b4-zz9) e 3393,3 nm (F.O = 0,0967 para o zz9-b5-zz9) (ver tabela 3).

O espectro de absorção pode ser relacionado às propriedades de transporte quando for observado seu comportamento para cada valor de voltagem. Assim, pode ser verificada a mudança e deslocamento dos picos (ou bandas) quando mudamos a voltagem e que pode ser mais evidente ou pronunciada nos valores de voltagem onde aparece ressonância e RDN mostrando a mudança de regime.

3.2 – RESULTADOS DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NCPS ZZ9 E PROPOSTA DE MODELO

Na literatura, quando se aplica o campo elétrico externo (voltagem) em estruturas de NCPS puras pode causar polarização de carga, mudança nas propriedades de emissão de elétrons, mudança na banda de energia dos OMFs (LUMOs-HOMOs) ocasionada pela mudança de regime ou retificação, aumento no diâmetro e comprimento do NCPS e deformação geométrica significativa nas direções axial e radial do NCPS [70].

Na Fig. 3.2, é mostrado o comportamento IxV para NCPS zigzag puro (zz6 e zz9). Verifica-se que eles apresentam comportamento ôhmico e não ressonante característico de estruturas metálicas¹, sendo assim, podem ser utilizados como eletrodos nos cálculos de transporte eletrônico em junções de NCPS zz9 acoplados a anéis fenilas. O uso de NCPS como eletrodo molecular pode evitar os problemas associados com eletrodos metálicos quando usam o grupo tiol (-SH) como conector, pois o NCPS se liga facilmente a moléculas por meio de ligações covalentes e são facilmente sintetizados.

¹ C. A. Brito Silva Jr *et al.*, *Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality*, *Phys. Rev. B* **82**, 085402 (1-5) (2010).

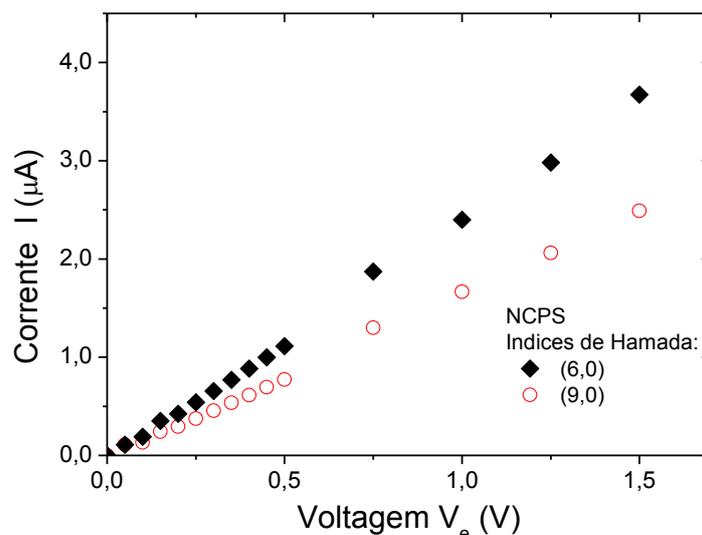


Fig. 3.2- Comportamento I x V para NCPS zz6 e zz9 metálico definidos pelos índices de Hamada.

Nosso modelo sugere um dispositivo molecular simulando 2 terminais metálicos orgânicos constituídos de NCPS zz9 denominado fonte (F) e dreno (D) acoplados a anéis fenilas (b_2, \dots, b_5) que atuam como canal ativo. Os anéis fenilas são hidrocarbonetos aromáticos em que os anéis benzênicos estão acoplados por ligações simples. Eles foram utilizados nos cálculos apresentando uma conformação par (com 2 e 4 anéis) e ímpar (com 3 e 5 anéis) numa forma isolada.

A estrutura do zz9-bifenil-zz9 (zz9-b2-zz9) após cálculos de DFT é mostrada na Fig. 3.3:

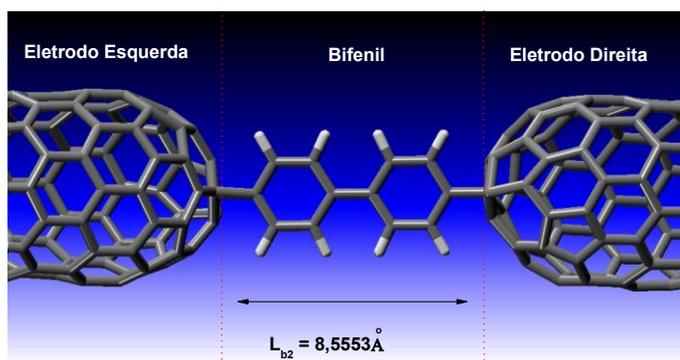


Fig. 3.3- Representação do zz9 - 2 anéis fenilas - zz9. Porém, zz9 - anéis fenilas (2 e 4) - zz9: conformação par com 184 e 204 átomos e zz9 - anéis fenilas (3 e 5) - zz9: conformação ímpar com 194 e 214 átomos.

O campo elétrico externo aplicado na direção F-D indica que o dispositivo está polarizado diretamente. O fluxo de elétrons é controlado pelos diferentes valores do campo elétrico externo [68] onde verifica-se está associado com a simetria do sistema.

A voltagem aplicada entre os terminais dos eletrodos é determinada por $U = \mathbf{E} \cdot L_{\text{fenila médio}}$, onde: \mathbf{E} (intensidade do campo elétrico) e $L_{\text{fenila médio}}$ (comprimento médio dos anéis até os eletrodos). O campo elétrico aplicado em: zz9-b2..b3-zz9 foi de 0 a 0,008u.a, zz9-b4-zz9 foi de 0 a 0,006u.a e zz9-b5-zz9 foi de 0 a 0,005u.a, medido em unidade atômica (u.a) onde 1 unidade atômica (u.a) corresponde no S.I a aproximadamente 10^{11} V/m.

3.2.1 – TRANSPORTE ELETRÔNICO VIA MODELO DE SIMMONS E MODELO DE TRANSPORTE MOLECULAR COERENTE

A eletrônica molecular é promissora por atuar além dos limites da tecnologia padrão do silício no caminho da miniaturização de dispositivos eletrônicos na escala molecular com fins em diodos e chaveadores moleculares, elementos de memória, transistores e outras de baixo custo. Propriedades elétricas de junções moleculares têm sido investigadas por meio de MVT, MFA e especialmente junção molecular *crossed-wire* e CP-MFA onde superfícies de ouro e superfície de ouro e ponta de ouro de um MFA são acopladas em sistemas moleculares π conjugados (anéis aromáticos) e alcanos contendo grupo tiol (-SH) para criar uma junção molecular. Em CP-MFA, um dos eletrodos é ligado quimicamente por meio do grupo tiol (-SH)² a ponte e o outro fisicamente na ponta do MFA. O objetivo é determinar o V_{min} para especificar a voltagem onde ocorre a transição que muda a forma de tunelamento direto para emissão de campo exibido no gráfico FN e a altura da barreira de potencial ($E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$) muitas vezes determinada por EFU ³.

Assim, avanços em eletrônica molecular requerem necessariamente uma compreensão das propriedades de transporte eletrônico em dispositivos constituídos de moléculas simples⁴. Isso constitui uma tarefa desafiadora, uma vez que a corrente através de junções moleculares simples depende de vários fatores, tais como a conformação e o comprimento molecular, a natureza dos eletrodos, aspectos ambientais (ultra alto vácuo, temperatura, estresse), a

² Junção eletrodo-ponte com grupo tiol (-SH) sofre de algumas limitações: ficam susceptíveis a oxidação do ar, a ligação eletrodo-ponte é geralmente mal definida e não controlada em experimentos, levam a pobre reprodutibilidade, sob a presença de campo elétrico pode facilmente se deteriorar.

³ J. G. Simmons, J. of Appl. Phys. **34**, 1793 (1963). J. M. Beebe, J. W. Gadzuk, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, Phys. Rev. Lett **97**, 026801 (2006). J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, ACS Nano **5**, 827 (2008).

⁴ A. Nitzan, and M. A. Ratner, Science **300**,1384 (2003). N. J. Tao, Nature Nanotech **1**, 173 (2006)

estrutura eletrônica da ponte, o acoplamento eletrodo-ponte e a voltagem de polarização. Em particular, a diferença de energia entre os O.M.Fs da ponte e o nível de Fermi dos eletrodos ($E_F - E_{\text{HOMO}}$) desempenha um papel crucial no transporte eletrônico em junções moleculares, e pode ser determinada a partir dos picos de ressonância na curva de condutância. Um dos grandes obstáculos para extrair informações espectroscópicas de medidas de transporte é que a voltagem necessária para induzir o tunelamento ressonante através de junções de moléculas simples típicas é da ordem de centenas de volts, resultando em campos elétricos intensos e, conseqüentemente, levando à quebra da junção.

Um passo importante para contornar essa dificuldade foi alcançado através do desenvolvimento da EVT. O objetivo da EVT é extrair a posição dos O.M.Fs das características $I \times V$, embora a tensão necessária para o tunelamento ressonante não seja alcançada. Em junções de molécula simples com contatos de ouro, o gráfico de $\ln(I/V^2)$ versus $1/V$, conhecido como gráfico de FN, exibe um V_{min} para quando a $d \ln(I/V^2)/1/V = 0$ que varia linearmente com a diferença da energia de Fermi dos eletrodos e o nível HOMO da ponte, $V_{\text{min}} \propto E_F - E_{\text{HOMO}}$, onde o gap foi medido por EFU. Portanto, o gráfico FN permite determinar o V_{min} em tensões não tão grandes, ou seja, antes da quebra da junção. EVT tem sido empregado como uma técnica versátil de espectroscopia em eletrônica molecular, pois distingue das junções túnel a vácuo.

Apesar da grande aplicabilidade da EVT em eletrônica molecular, o mecanismo físico da EVT ainda está em debate. A interpretação original da EVT baseia-se no modelo de Simmons⁹ (ou modelo de tunelamento à vácuo), onde o transporte eletrônico em junções moleculares é tratado como um processo de tunelamento à vácuo, pois não considera os níveis de energia da ponte, mas apenas o comprimento da ponte. Na Fig. 3.4, a V_{min} na EVT caracteriza uma transição no mecanismo de transporte de tunelamento direto (V_{baixo}) para emissão de campo (V_{alto}), induzido pela aplicação de uma voltagem externa. Como resultado, a forma da barreira de tunelamento muda de trapezoidal para triangular.

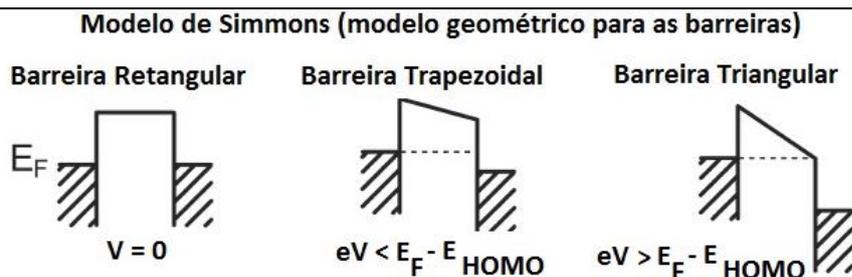


Fig. 3.4- Modelo de Simmons: os eletrodos encontram-se em (a) equilíbrio; (b) desequilíbrio; (c) estado onde já atingiu a V_{min} . Nesse modelo, não leva-se em consideração os níveis de energia da ponte ⁴.

No entanto, a interpretação da EVT com base no modelo de Simmons não concorda com alguns resultados experimentais. Assim, ele foi criticado por Huisman *et al.* que utilizou o modelo de transporte molecular coerente baseado na fórmula de Landauer ⁵ como mostrado na Fig. 3.5:

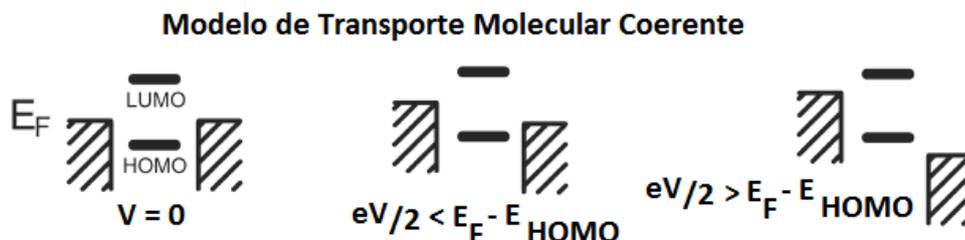


Fig. 3.5- Modelo de Transporte Molecular Coerente baseado na Fórmula de Landauer: os eletrodos encontram-se em (a) equilíbrio; (b) desequilíbrio; (c) estado onde já atingiu a V_{min} . Nesse modelo, leva-se em consideração os níveis de energia discretos da ponte ⁴.

Com esse modelo, o transporte eletrônico ocorre pela ocupação de níveis moleculares discretos e é descrito pela função transmissão dependente da energia. A mistura dos O.M.Fs da ponte com os estados de elétrons do eletrodo na interface conduz a ampliação dos estados moleculares melhorando a eficiência do tunelamento eletrônico. Os cálculos teóricos revelaram que o modelo de transporte molecular coerente de fato captura a física necessária para interpretar corretamente a EVT ^{9,6}. De acordo com esse modelo, $V_{min} \propto E_F - E_{HOMO}$, desde que $|E_F - E_{HOMO}| \gg \Gamma$, onde Γ está associado com o acoplamento da ponte molecular com os eletrodos ⁷. Essa condição é geralmente satisfeita para eletrodos não orgânicos (ouro) que são tipicamente empregadas em junções moleculares simples. A validade da relação $|E_F - E_{HOMO}|$

⁵ E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees, and S. J. van der Molen, *Nano Lett.* **9**, 3909 (2009).

⁶ M. Araidai and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **81**, 235114 (2010). J. Chen, T. Markussen, and K. S. Thygessen, *Phys. Rev. B* **82**, 121412R (2010).

⁷ T. Markussen, J. Chen, and K. S. Thygessen, arXiv:1012.3650v1 (2010).

>> Γ permite a aplicabilidade da EVT como um instrumento espectroscópico e pode ser empregado para checar a presença da ponte em uma junção molecular ⁸.

3.2.2 – RESULTADOS DE TRANSPORTE ELETRÔNICO NAS JUNÇÕES DE NCPS ZZ9 ACOPLADOS A ANÉIS FENILAS

É importante iniciar mencionando a tabela 3 que diz respeito às energias dos OMFs (E_{HOMO} e E_{LUMO}), a energia de Fermi dos eletrodos de NCPS zz9 (E_{F}), a energia de gap (E_{gap}) e a altura da barreira ($E_{\text{F}}-E_{\text{HOMO}}$ e $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{F}}$) nas estruturas analisadas:

eletrodo1-ponte-eletrodo2	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{F} (eV)	E_{gap} (eV)	$E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{F}}$ (eV)
zz9-b2-zz9	-0,96	2,08	0,78	3,04	1,743	1,307
zz9-b3-zz9	-0,34	3,38	2,1	4,72	1,766	1,285

Tabela 3- Energias dos OMFs, Fermi, gap e barreira calculada via DFT com B3LYP/6-311G(d,p).

Nas Figs. 3.6 e 3.7 são exibidas uma conexão entre o índice quiral (ψ) e o $\cos^2\theta$ (onde θ é o ângulo diedral localizado entre os anéis fenilas que constitui a ponte) versus voltagem (V) para zz9 - b2..b5 - zz9 via método híbrido DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) e Teoria de Grupo. É observado que ψ e $\cos^2\theta$ são proporcionais para valores baixos de voltagem, o que significa que pequenas modificações na conformação molecular (θ) ocorreram levando a uma contribuição constante para ψ . Para valores altos de voltagem a proporcionalidade é perdida e uma boa relação de inversão entre ψ e $\cos^2\theta$ é encontrada, porém a correlação permanece evidente. Assim, deformações geométricas estruturais ocorrem na ponte através da modificação de θ com o aumento da voltagem e, conseqüentemente, ψ que segue a lei do $\cos^2\theta$ permitindo uma correlação de ψ com a corrente. Após associa-se as propriedades de transporte eletrônico molecular que são mais significativas onde ocorrem a EVT nas regiões contornadas onde se localiza o V_{min} e a RDN. Para cada voltagem aplicada nos terminais dos eletrodos ocorre uma mudança na configuração conformacional (θ) da ponte, nos níveis eletrônicos da ponte e na simetria da molécula como um todo (ψ) que deixa de ser aquiral e passa a ser quiral.

Em zz9 - b2 - zz9 à medida que θ aumenta, $\cos^2\theta$ diminui e ψ aumenta. Para sistemas maiores, a dependência de ψ sobre a conformação molecular (θ) é mais complexa, porém quando θ varia com o aumento da voltagem ψ também varia. Isso mostra que ψ só depende

⁸ C. A. Brito Silva Jr *et al.*, *Electronic transport in oligo- para-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality*, *Phys. Rev. B* **83**, 245444 (1-6) (2010).

de θ descrevendo o tamanho da sobreposição entre os orbitais π da ponte prevista na lei do $\cos^2 \theta$.

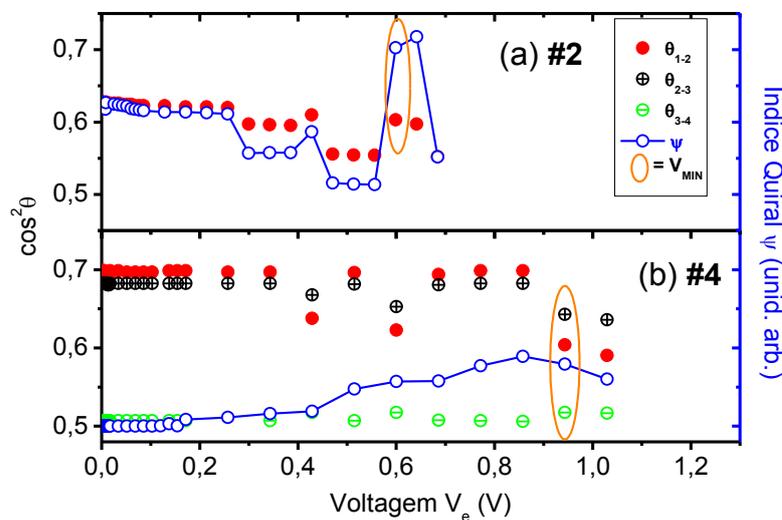


Fig. 3.6- Conformação par de $\cos^2 \theta \times V_e$ e $\psi \times V_e$. As regiões contornadas tem RDN e EVT.

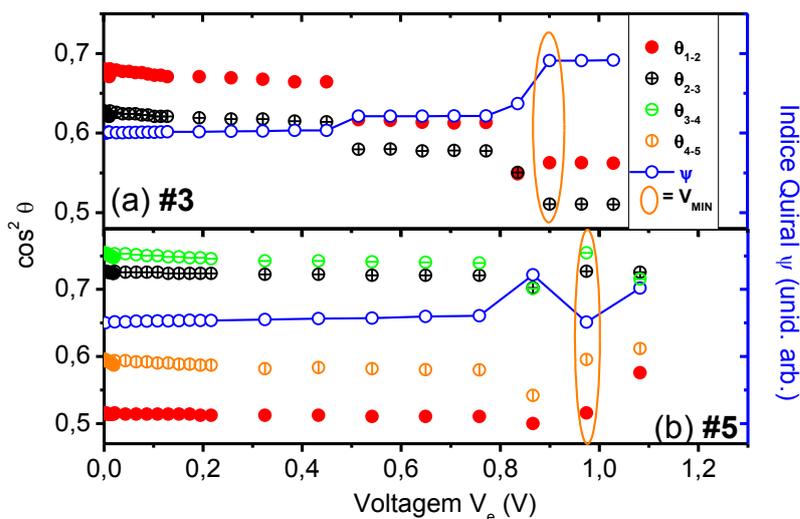


Fig. 3.7- Conformação ímpar de $\cos^2 \theta \times V_e$ e $\psi \times V_e$. As regiões contornadas tem RDN e EVT.

Na Fig. 3.8 são analisadas as propriedades de transporte eletrônico em conexão com o grau de quiralidade molecular, ou seja, mostra o comportamento da corrente (I) via método DFT/ FGNE e o índice quiral (ψ) via Teoria de Grupo como função da voltagem aplicada (V) entre os terminais dos eletrodos acoplados a ponte. O campo elétrico externo (\mathbf{E}), medido em V/m , é aplicado na direção do eixo do tubo que liga a ponte.

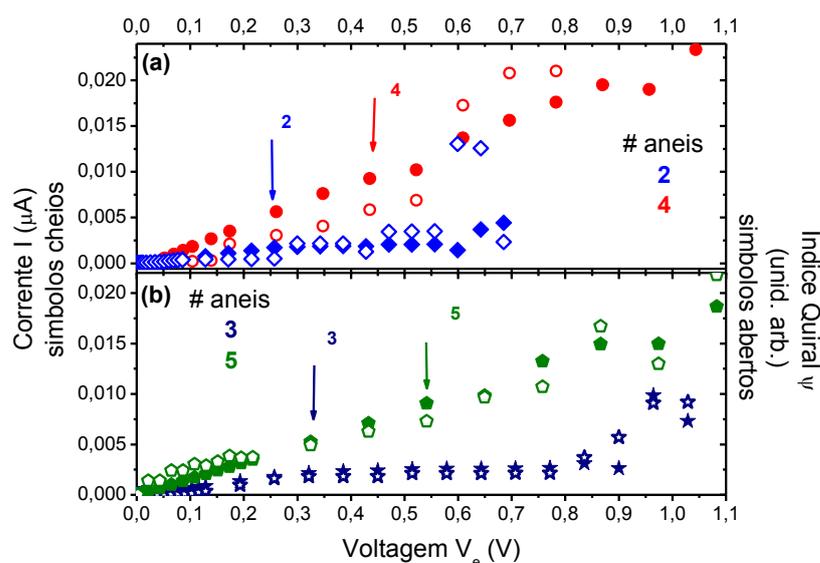


Fig. 3.8 - $I \times V$ e $\psi \times V$ para as conformações par (a) e ímpar (b). As setas indicam onde ocorre a ressonância e a queda no comportamento do gráfico mostra onde ocorre a RDN.

A Fig. 3.8 a e b, representa o gráfico $I \times V$ obtido por DFT/FGNE. Isso sugere que o conhecimento do comportamento do gráfico $I \times V$ em equilíbrio pode nos dar informações sobre propriedades de não equilíbrio do sistema molecular, o que confirma a validade e a precisão de nossos cálculos de transporte eletrônico molecular.

O modelo FGNE, onde dois níveis moleculares $E_i = 1, 2$ são levados em conta, capta toda a dinâmica eletrônica presente no cálculo DFT. Os níveis moleculares E_i e os potenciais químicos à esquerda (E_{FE}) e à direita (E_{FD}) são uma função da voltagem. Leva-se em conta níveis de larguras diferentes (Γ) e barreiras de tunelamento assimétricas (x). O transporte eletrônico é facilitado sempre que as condições de ressonância $E_i = E_{FE}$ e $E_i = E_{FD}$ são alcançadas, dependendo se a voltagem aplicada é polarizada ou não polarizada. Este resultado confirma que os estados eletrônicos moleculares são acessados durante o processo de transporte, de modo que a corrente é determinada pelo fluxo eletrônico através da estrutura molecular. Daí o transporte é dado por sobreposição dos elétrons do eletrodo 1 para os estados eletrônicos moleculares e então para o eletrodo 2.

Na Fig. 3.8 a e b, é observado um comportamento não-linear (ou não-ôhmico) característico de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos tal como um TEC. Esse comportamento não-linear denominado retificação [59] é observado, pois tem uma região ôhmica (ou de condução) para voltagens baixas. Logo, após tem uma pequena região de ressonância (setas no gráfico $I \times V$) devido o alinhamento da posição relativa do nível de Fermi dos eletrodos com o a E_{HOMO} da ponte, e por fim para voltagens mais altas aparece a RDN

[67] devido o alinhamento da posição relativa do nível de Fermi dos eletrodos com o a E_{LUMO} da ponte na qual o dispositivo apresenta um comportamento de um tiristor. O $zz9-b3-zz9$ apresenta 3 RDNs, assim, tem um comportamento de um tiristor com 3 fases. Verifica-se que o fluxo de cargas é mais intenso quando aumentamos os anéis fenila. Quando ocorre ressonância em torno do nível de Fermi próximo aos OMFs (HOMO e LUMO) do $zz9-b2...b5-zz9$ em 0,256V; 0,321V; 0,435 V e 0,541V aparece uma mudança significativa no ângulo diedral (θ) que liga os anéis fenilas e é mais acentuada com o aparecimento da RDN para todas as estruturas em 0,599V; 0,770V, 0,900V e 1,028V; 0,957V e 0,974V, respectivamente. Os anéis torcem, pois ocorre um rearranjo de cargas na junção, na conformação e nos níveis eletrônicos dos anéis fenilas para diferentes voltagens nos dando informações sobre as propriedades de transporte eletrônico nas junções moleculares investigadas e caracterizando mudança de regime na forma de tunelamento.

Quanto ao índice quiral (ψ) cresce de forma não linear com o aumento da voltagem e dos anéis fenilas. Isto demonstra que ψ está fortemente correlacionando à corrente da junção molecular com a conformação e, conseqüentemente, o grau de quiralidade molecular. Isto é, ψ dá um bom indicativo das propriedades de transporte eletrônico molecular no dispositivo. A variação da voltagem induz uma mudança estrutural na geometria da junção (ponte) resultando em um valor diferente de ψ para cada valor de voltagem para gerar a configuração molecular mais estável. Em $zz9-b2-zz9$, θ é o parâmetro relevante para determinar ψ , pois quando a voltagem aumenta, θ e conseqüentemente ψ aumentam. Para os outros dispositivos, a dependência de ψ com θ é mais complexa, pois são vários θ e a variação de θ provoca uma variação na sobreposição dos orbitais π afetando a condutância eletrônica na junção. Porém, a contribuição de ψ_{NC} permanece constante quando a voltagem varia.

Na Fig. 3.9, é determinado uma boa relação das características da $G/G_0 \cdot 10^3$ com o $\cos^2\theta$ para a molécula $zz9-b2-zz9$ ⁸ e para as outras moléculas investigadas. Isso mostra que eles estão fortemente correlacionados sugerindo que a conformação molecular desempenha um papel preponderante na determinação das propriedades de transporte eletrônicas de sistemas moleculares e que independe do tipo de contato e, portanto, tem uma aplicabilidade mais geral⁹.

⁹ Venkataraman *et al.*, Nature **442**, 904 (2006), mostrou uma boa relação da condutância com o $\cos^2\theta$ para uma série de junções de sistemas bifenil π conjugados.

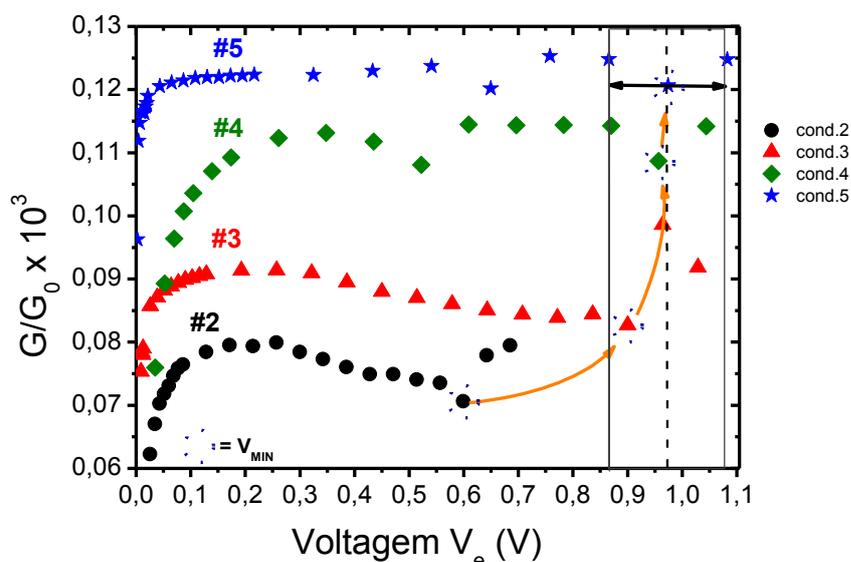


Fig. 3.9 – $G/G_0 \times V$ nas conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). Os círculos tracejados indicam as RDN no gráfico da condutância.

A Fig. 3.9 exibe o gráfico da condutância normalizada, $G/G_0 \times 10^3$ versus V com $G_0 = 2e^2/h$ para os anéis fenílicos (2 a 5) acoplados a NCPS zz9 metálico. No gráfico observa-se um comportamento quase linear quando a E_F se localiza entre o gap de energia HOMO-LUMO, que ocorre entre as regiões de ressonância e RDN (I decresce quando V aumenta) como é o caso do: zz9-b2-zz9 entre 0,256V e 0,599V; zz9-b3-zz9 entre 0,321V e 0,900V; zz9-b4-zz9 entre 0,435V e 0,957V; zz9-b5-zz9 entre 0,541V e 0,974V. É interessante apontar que a relação entre G e $\cos^2\theta$ contra V também se manifesta no comportamento de $I \times V$, porém não é linear. Isso identifica uma assinatura de processos de ressonância que aparecem em $I \times V$ e $G \times V$ sobre geometria molecular quando o HOMO ou LUMO cruza o nível de Fermi (E_F), assim o comportamento de $\cos^2\theta$ e ψ são significativamente modificados. Entretanto, a correlação entre I e $\cos^2\theta$ versus V permanece como uma manifestação da lei do $\cos^2\theta$ para G . De fato, pode-se identificar a forte correlação entre I e $\cos^2\theta$ versus V nos pontos onde ocorre ressonância e RDN, pois exibem mudança evidente nos seus comportamentos. Esses resultados estão em concordância com experimentos e cálculos *ab initio*¹⁰ em transporte eletrônico nas junções de bifenil com ouro (eletrodos não-orgânicos). Haja vista que, a estrutura eletrônica molecular em dispositivos de moléculas simples é significativamente

¹⁰ C. M. Finch, S. Sirichantaropass, S. W. Bailey, I. M. Grace, V. M. Garcia-Suarez, and C. J. Lambert, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 022203 (2008).

perturbada pelo tipo de acoplamento entre a molécula e os eletrodos^{11,12}. Nas outras regiões a linearidade é perdida, um resultado que outra vez concorda com cálculos de transporte em junções de bifenilas com eletrodos não-orgânicos¹¹. Concluí-se então que a RDN tem sua origem em modificações na conformação molecular. Esses resultados sugerem que a conformação molecular desempenha um papel crucial na determinação das propriedades de transporte das junções zz9 - b2...b5 - zz9 corroborando com a Lei do $\cos^2\theta$ empregada por Venkataraman em uma série de junções de bifenilas.

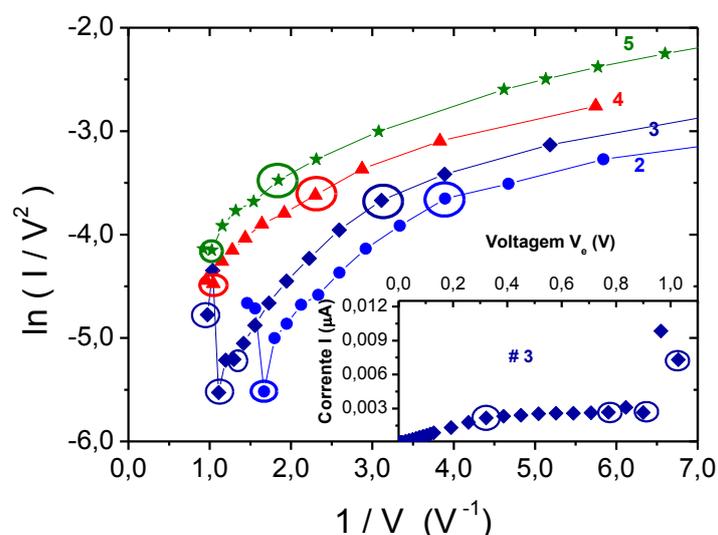


Fig. 3.10 – FN para as conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). Os círculos maiores indicam as ressonâncias e os menores as RDN. $I \times V$ para o sistema com 3 anéis fenilas.

Na Fig. 3.10 é exibido o gráfico Fowler-Nordheim (FN), $\ln(I/V^2)$ versus V^{-1} para os anéis fenilas (2 a 5) acoplados a NCPS zz9 metálico que é muito utilizado para descrever o design de dispositivos em microeletrônica e adaptado em nanoeletrônica por Beebe e Huisman. Este gráfico é uma extensão do gráfico de *Laurisen-Millikan* (LM), $\ln(I)$ versus V^{-1} . O gráfico FN exibe um comportamento similar as curvas experimentais obtidas para junções moleculares com eletrodos não orgânicos (ouro)¹³. Ele mostra uma tensão mínima V_{\min} , depois que o comportamento é quase linear que é encontrado do mínimo do gráfico FN. Fig. 3.10 - inserida nas características $I \times V$ para o sistema com 3 anéis fenilas que exibe 1 ressonância em 0,32V (círculo maior) onde o comportamento é ôhmico e 3 RDN (círculo menor) em 0,77V, 0,90V e 1,03V onde o comportamento passa a ser não ôhmico devido a corrente decrescer com o aumento da tensão. Na Fig. 3.10 revela que a inflexão do gráfico

¹¹ J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. D. Tilley, A. Majumdar, and R. Segalman, *Nano Lett.* **9**, 3406 _2009_.

¹² S. Y. Quek, H. J. Choi, S. G. Louie, and J. B. Neaton, *Nano Lett.* **9**, 3949 _2009_.

¹³ J.M. Beebe, B. Kim, J.W. Gadzuk, C.D. Frisbie, J.G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026801 (2006).

FN está localizada em V_{\min} correspondendo a voltagem onde ocorre RDN na curva $I \times V$ para todos os sistemas considerados. É interessante observar que para uma das moléculas (com 3 anéis fenilas), há 3 mínimos no gráfico FN. Isto é, 3 RDN na curva $I \times V$ são alcançadas (Fig. 3.10 interior). Para as outras moléculas investigadas (moléculas com 2, 4 e 5 anéis fenilas), só uma RDN ocorre, assim há somente um mínimo no gráfico FN. Em geral, esperamos que o número de mínimos no gráfico FN seja igual ao número de RDN alcançadas na curva $I \times V$. Os resultados concordam com cálculos teóricos recentes baseado no modelo de transporte coerente, que estabelece que o mínimo no gráfico FN ocorre quando o pico de transmissão ressonante entra na janela de voltagem e é a origem física da RDN e sua conexão com o V_{\min}

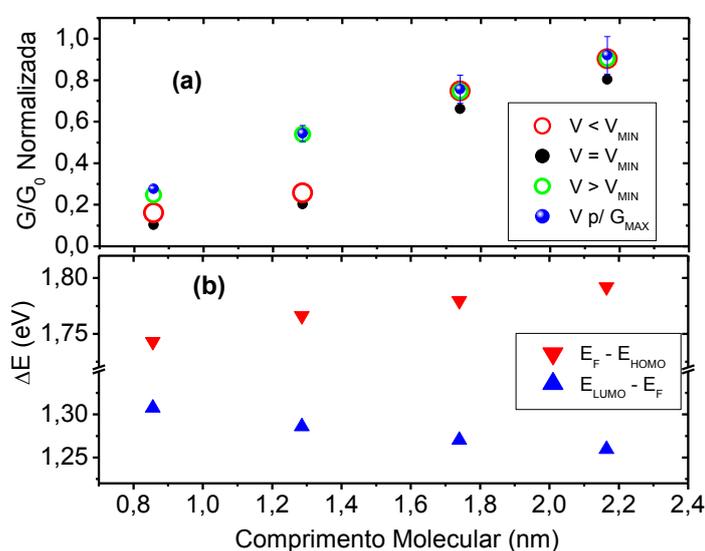


Fig. 3.11 – G/G_0 Normalizada e ΔE versus comprimento molecular nas conformações par (zz9- b2 e b4 - zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). $E_F - E_{\text{HOMO}}$ é barreira para buracos e $E_{\text{LUMO}} - E_F$ é barreira para elétrons.

Na Fig. 3.11a é exibido o comportamento da condutância normalizada (G/G_0) versus comprimento molecular nas regiões em que $V = 0$, $V < V_{\min}$, $V = V_{\min}$ e $V > V_{\min}$. A voltagem para G_{\max} ocorre em: 0,685V para o zz9-b2-zz9; 0,984V para o zz9-b3-zz9; 0,611V para o zz9-b4-zz9 e 0,756V para o zz9-b5-zz9. Se o modelo de transporte eletrônico molecular fosse o de Simmons para o nosso dispositivo molecular teríamos que em $V = 0$ (barreira retangular), $V < V_{\min}$ (barreira trapezoidal (tunelamento direto)), $V = V_{\min}$ (barreira trapezoidal (tunelamento direto) para barreira triangular (tunelamento por emissão de campo)), $V > V_{\min}$ (barreira triangular (tunelamento por emissão de campo)). Nessas regiões ocorre mudança na forma da barreira e de tunelamento de buracos e elétrons quando encontra

¹⁴ M. Aradai and M. Tsukada, Phys. Rev. B 81, 235114 (2010).

a barreira eletrodo 1 - ponte e ponte - eletrodo 2. Assim, o tunelamento para zz9 - b2 e b3 - zz9 são por emissão de campo e zz9 - b4 e b5 - zz9 são por tunelamento direto, pois estão relacionados com a posição do G_{\max} .

Na Fig. 3.11b é mostrado o comportamento das energias das barreiras ($E_F - E_{\text{HOMO}}$ e $E_{\text{LUMO}} - E_F$) versus comprimento molecular mostrando a forma de tunelamento de buracos e elétrons quando encontra a barreira na junção eletrodo 1 - ponte e ponte - eletrodo 2 nas moléculas investigadas. Observa-se que os níveis de energia permanecem praticamente inalterados com o aumento do comprimento molecular satisfazendo o modelo de transporte molecular coerente. Provando que este valor tende para um valor limite por isso não é necessário mais investigar o dispositivo contendo mais do que 5 anéis fenilas.

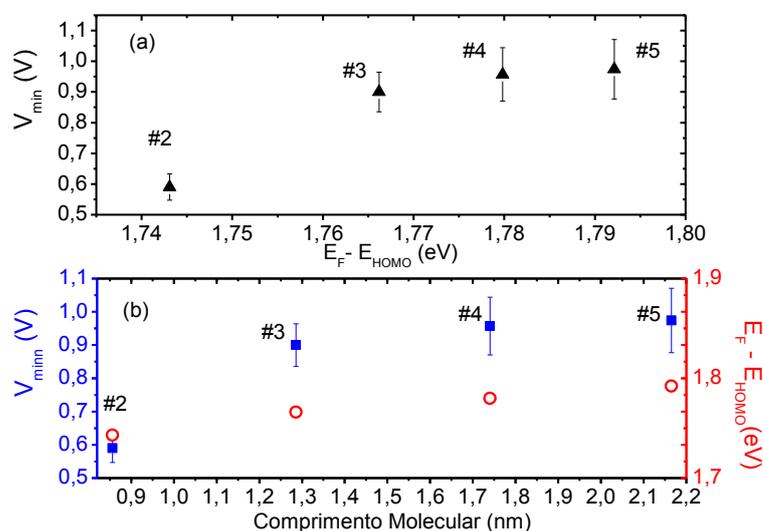


Fig. 3.12 – V_{\min} x $E_F - E_{\text{HOMO}}$ e comprimento molecular nas conformações par (zz9- b2 e b4 -zz9) e ímpar (zz9- b3 e b5 -zz9). $E_F - E_{\text{HOMO}}$ é barreira para buracos e $E_{\text{LUMO}} - E_F$ é barreira para elétrons.

Nas Figs. 3.12 a e b são exibidos o comportamento de V_{\min} como função de $E_F - E_{\text{HOMO}}$ e de V_{\min} e $E_F - E_{\text{HOMO}}$ como função do comprimento molecular. É verificado que o V_{\min} e $E_F - E_{\text{HOMO}}$ aumenta quando aumentamos a ponte (não acontece o mesmo com eletrodos não-orgânicos, ouro) até 3 anéis fenilas, porém de 3 a 5 anéis fenilas o V_{\min} atinge um valor máximo. Portanto, o V_{\min} é independente do comprimento para moléculas maiores que 1,3 nm, isto é, para moléculas compostas de mais de 3 anéis fenilas. O fato que V_{\min} não depende do comprimento molecular afeta um comprimento crítico qualitativamente o que concorda com experimentos recentes^{15,16}. A Fig. 3.12a revela que o comportamento de V_{\min}

¹⁵ J.M. Beebe, B. Kim, C.D. Frisbie, and J.G. Kushmerick, ACS Nano 5, 827 (2008).

como função da diferença de energia entre a energia de Fermi do eletrodo de NCPS zz9 e a energia HOMO das moléculas centrais (anéis fenilas), $E_F - E_{\text{HOMO}}$ ¹⁷, não é estritamente linear. O modelo de transporte molecular coerente prediz que $V_{\text{min}} \propto E_F - E_{\text{HOMO}}$ desde que $|E_F - E_{\text{HOMO}}| \gg \Gamma$, onde Γ está associado com o acoplamento entre a molécula e os eletrodos¹⁸. Essa condição não é completamente satisfeita no sistema em estudo, pois os eletrodos são orgânicos e permitem um melhor acoplamento (forte) eletrônico com a ponte molecular e uma maior estabilidade na junção permitindo que aplique uma voltagem maior até quebrar a junção, em contradição que geralmente ocorre para eletrodos não-orgânicos (isto é, ouro onde o acoplamento é fraco) típicos. Como resultado, o valor de Γ é maior para junções moleculares típicas compostas de eletrodos não-orgânicos, logo a condição $|E_F - E_{\text{HOMO}}| \gg \Gamma$ para a ocorrência de uma relação linear entre V_{min} e $E_F - E_{\text{HOMO}}$ não é completamente satisfeita. Por outro lado, o melhor acoplamento entre a ponte molecular e os eletrodos permitiria uma estabilidade maior da junção¹⁹ e aplicação de valores maiores de voltagem externa antes de uma quebra mecânica da junção.

Nas Figs. 3.13 e 3.14 são analisados os comportamentos dos gráficos 2-D da transmitância (T) versus altura da barreira ($E_F - E_{\text{HOMO}}$) e 3-D da transmitância (T) versus energia dos níveis da molécula e voltagem (E,V) aplicada entre os terminais dos eletrodos (1 e 2).

Na Fig. 3.13 é observado que a largura dos picos de transmitância a meia altura permanece constante quando há aumento da voltagem evidenciando que o acoplamento entre a ponte e os eletrodos é forte. A partir deste fato e lembrando que cada valor de voltagem corresponde a uma geometria molecular distinta e, portanto, um ângulo diferente entre os anéis fenilas, concluí-se que as modificações nas propriedades de transporte eletrônico da junção são principalmente devido a processos intramoleculares. Com isto confirma-se que é crucial antes investigar a aplicação da lei do $\cos^2 \theta$ em junções de NCPS zz9 com anéis fenilas. Os picos levados em consideração são picos com voltagens vizinhas as regiões onde ocorrem a ressonância e as RDN's. Em algumas regiões é perdida a proporcionalidade e em outras ocorre a proporcionalidade da lei do $\cos^2 \theta$. O primeiro máximo no pico de transmissão é devido ao alinhamento do E_F do eletrodo com a E_H da ponte que diz respeito a ressonância no

¹⁶ Hyunwook Song, Youngsang Kim, Heejun Jeong, Mark A. Reed and Takhee Lee, J. of Applied Phys. **109**, 102419 (2011).

¹⁷ $E_F - E_{\text{HOMO}}$ experimentalmente é determinada por EFU e teoricamente por Densidade de Estados Projetada (DEP). Nos nossos cálculos foi determinada por meio da otimização da geometria com B3LYP/6-311G(d,p).

¹⁸ T. Markussen, J. Chen, K. S. Thygesen, arXiv:1012.3650v1(2010).

¹⁹ X. F. Guo, J. P. Small, J. E. Klare, Y. Wang, M. S. Purewal, I. W. Tam, B. H. Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O. Brien, J. M. Yan, R. Breslow, S. J. Wind, J. Hone, P. Kim, and C. Nuckolls, Science **311**, 356 (2006).

gráfico IxV. O mínimo dentro do primeiro máximo no pico de transmissão é devido ao alinhamento do E_F do eletrodo com a E_L da ponte e diz respeito a RDN no gráfico IxV.

A Fig. 3.13 é importante para entender a origem física do modelo adequado e da RDN e sua conexão com o V_{\min} . Assim, o modelo mais adequado para descrever nossos resultados é o modelo de transporte molecular coerente onde o desequilíbrio produzido nos potenciais químicos dos eletrodos causa um deslocamento nos níveis discretos de energia da ponte quando ocorre uma variação na voltagem. O aumento da voltagem próximo do V_{\min} leva a uma diminuição simultânea da altura do pico de transmissão próximo ao nível de Fermi, que dá a contribuição maior para a corrente. Isso pode ser visto, comparando a altura do pico de transmissão próximo a energia de Fermi em regiões abaixo, próximo e acima do V_{\min} , onde a altura é maior, mínima e aumenta outra vez, respectivamente. Esse efeito é uma queda generalizada na corrente dando início a uma RDN em torno de V_{\min} . O V_{\min} corresponde as vizinhanças de ressonância abaixo da energia do HOMO da ponte, isto é, ocorre sempre na cauda de um pico de transmissão quando entra na janela de voltagem. Este resultado concorda com as recentes previsões teóricas com base no modelo de transporte coerente sobre a interpretação correta da EVT.

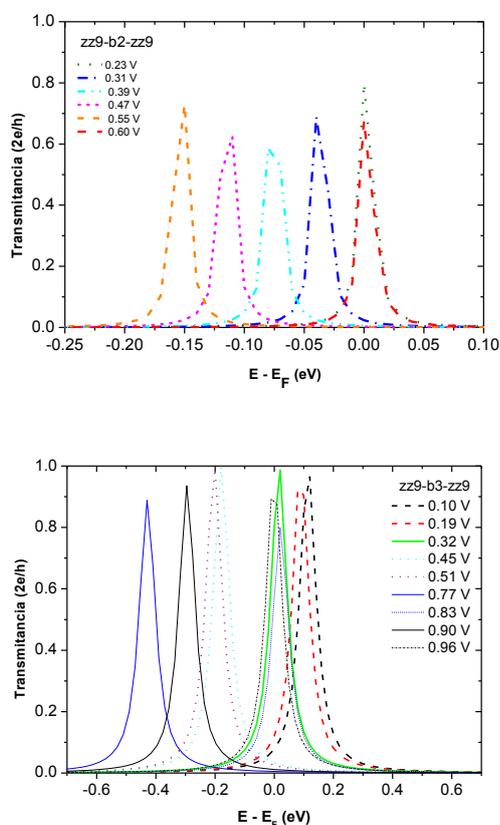


Fig. 3.13- Transmittância (T) versus altura da barreira ($E_H - E_F$) calculado via FGNE para valores de voltagem próximos da ressonância e da RDN em **zz9-b2-zz9** e **zz9-b3-zz9**.

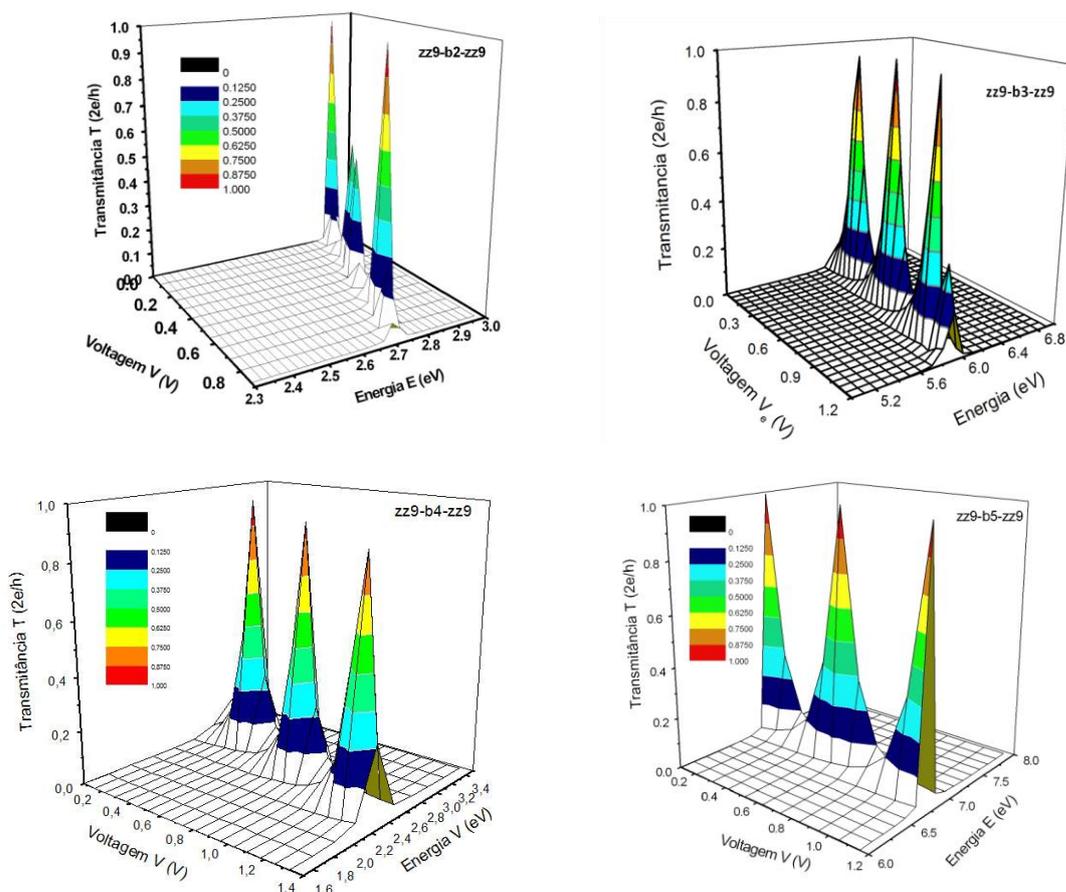


Fig. 3.14- Transmissão (T) versus voltagem e energia (V,E) calculado via FGNE.

Na Fig. 3.14 é observado o espectro de transmissão 3-D para esses sistemas em diferentes voltagens: 1- zz9-b2-zz9 tem dois picos principais em torno de 0,05V (bem antes) e 0,70V (bem depois) e dois picos em torno de 0,25V e 0,59V em concordância com a ressonância e a RDN do gráfico I x V. 2- zz9-b3-zz9 tem três picos mais intensos por volta de 0,32V, 0,77V e 0,90V e um pico menos intenso em torno de 1,03V o que caracteriza a ressonância e as RDN para este sistema. 3- zz9-b4-zz9 apresenta dois picos em 0,435V e 0,957V onde ocorre a ressonância e a RDN; 4- zz9-b5-zz9 apresenta dois picos em 0,541V e 0,974V onde ocorre a ressonância e a RDN. zz9-b4 e b5-zz9 apresentam comportamento análogo mudando apenas as regiões onde ocorre a ressonância e a RDN.

Pati *et al.*²⁰ e Fan *et al.*²¹ propuseram dois novos mecanismos para descrever o efeito da RDN em dispositivos moleculares constituídos pela junção eletrodo-ponte. No primeiro, os autores explicaram a RDN como o resultado da sobreposição (*overlap*) entre os O.M.Fs (HOMO e LUMO) da ponte em uma junção eletrodo-ponte fortemente acoplada. No segundo,

²⁰ R. Pati, M. McClain and A. Bandyopadhyay, Phys. Rev. Lett. **100**, 246801 (2008).

²¹ W. Fan, R.Q. Zhang, A.R. Rocha, and S. Sanvito, J. Chem. Phys. **129**, 074710 (2008).

cálculos *ab initio* para dispositivos planares com simples, dupla e tripla ligações foram realizados resultando em RDN para as últimas duas estruturas. Eles justificaram a RDN como o alinhamento entre o estado de energia de superfícies condutoras próximas ao nível de Fermi e o LUMO da molécula. Assim, foi observado que o segundo mecanismo para descrever o efeito da RDN em sistema molecular é o mais adequado para explicar o aparecimento da RDN no nosso dispositivo constituído de NCPS metálico zz9 acoplados a 2, 3, 4 e 5 anéis fenilas.

CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 CONCLUSÕES

Nesta tese foram investigadas as propriedades de transporte eletrônico, estruturais e de simetria da junção molecular constituída de NCPS zz9 – anéis fenilas (2, 3, 4 e 5) – NCPS zz9 sob influência de campo elétrico externo (voltagem) via cálculos DFT do tipo B3LYP/6-311G(d,p) combinado a FGNE e Teoria de Grupo.

Foram determinadas as medidas estruturais (diâmetro, comprimento, ..) e que o gap de energia LUMO-HOMO diminui quando aumenta o número de anéis fenilas via método DFT do tipo B3LYP/6-311G(d,p).

Através de ZINDO/S-CIS por meio de Single-Point com geometria otimizada por método DFT obteve-se o espectro de absorção com F.O maior para estruturas com menor número de anéis fenilas (NCPS zz9 – b2 – NCPS zz9: 0,2981u.a e NCPS zz9 – b5 – NCPS zz9: 0,2907u.a). As principais transições eletrônicas HOMOs-LUMOs ocorrem na banda com pico mais energético na região do visível em torno de 660nm - 670nm com predominância de uma banda menos energética na região do IV em torno de 3415nm-3390nm [55,56] para as estruturas investigadas no estado fundamental.

Verificou-se uma boa relação de inversão entre o índice quiral (ψ) via Teoria de Grupo e a lei do $\cos^2\theta$ sob a influência de campo elétrico externo (voltagem).

Percebeu-se uma boa relação de I com ψ como função da voltagem, onde as moléculas apresentaram ressonância e RDN. Os resultados de I x V foram obtidos via método DFT/FGNE como função da voltagem e que os dispositivos podem se comportar como um TEC após a ressonância e como um tiristor quando ocorre a RDN. Já o zz9-b3-zz9 se apresenta como um tiristor com 3 fases.

Obteve-se uma linearidade entre a região de ressonância e RDN das moléculas para a condutância e $\cos^2\theta$ em função da voltagem.

Finalmente um cálculo 3-D da transmitância T(E,V) e 2-D da E(V) (energia (eV) versus voltagem (V)) para as estruturas investigadas.

Os resultados mostraram que as propriedades estruturais (geométricas) sofrem alterações significativas com o aumento do campo elétrico externo e que o transporte eletrônico na junção é governado por processos intramoleculares (dentro da molécula). Isto confirmou que é crucial antes investigar a aplicação da lei do $\cos^2 \theta$ em junções de NCPS zz9 com anéis fenila. É importante salientar que os resultados obtidos em nossos cálculos estão em ótima concordância com os valores encontrados na literatura. Também é importante frisar que o comportamento das curvas para as moléculas investigadas perdem sua dependência linear para dar origem a um comportamento não linear (RDN). Tal ponto revela a modificação estrutural sofrida pelo sistema. O gráfico I x V confirmou as afirmações que foram feitas através da análise estrutural para o sistema considerado e indicou o comportamento do fluxo de carga nos sistemas analisados.

Acredita-se que nossos resultados serão úteis para comparações experimentais futuras e para o desenvolvimento de nanodispositivos que utilizem as funcionalidades dos anéis fenilas sanduichado por NCPS zz9 operando em regime de condições extremas.

Demonstrou-se que as características IxV destas moléculas constitui uma manifestação direta de seu grau de quiralidade molecular que é calculado via teoria de grupo e depende exclusivamente das posições atômicas (torção). Este resultado sugere que o transporte eletrônico nesses sistemas poderia ser explorado na avaliação do seu grau geométrico da quiralidade molecular.

4.2 PERSPECTIVAS

Como perspectiva futura pode ser feita uma investigação teórica do transporte eletrônico molecular de outros sistemas análogos:

- NCPS zz9 - cis e trans de hidrocarbonetos aromáticos policíclico (naftaleno - 2 anéis, antraceno- 3 anéis, naftaceno- 4 anéis e pentaceno- 5 anéis) - NCPS zz9 com o objetivo de fazer os mesmos cálculos e verificar se os resultados são melhores que o encontrado para NCPS zz9 - anéis fenila – NCPS zz9 e qual a sua aplicabilidade;
- NCPS zz9 – anéis fenila, cis e trans de hidrocarbonetos aromáticos policíclico (naftaleno - 2 anéis, antraceno- 3 anéis, naftaceno- 4 anéis e pentaceno- 5 anéis) - NCPS zz8, onde NCPS zz8 tem caráter semicondutor, logo seria uma junção metal-molécula-semicondutor com o objetivo de fazer os mesmos cálculos e verificar se os resultados são melhores que o encontrado para NCPS zz9 - anéis fenila – NCPS zz9 e qual a sua aplicabilidade;
- Inserção de defeitos substitucionais nos 2 NCPS zz9 para se comportarem como grupos funcionais doador e aceitador e verificar o comportamento retificador da molécula.
- Heterojunções de NCPS zz9 com NPS de BN (nanotubo de parede simples de boro nitrogênio) zz9 podendo ou não estar ligadas a outros eletrodos não orgânicos (ouro, alumínio, lítio, ...).

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] E. de C. Valadares *et al.*, “*Aplicações da Física Quântica: Do Transistor à Nanotecnologia*”, 1ª ed.- SP: Ed. Livraria da Física, SBF (2005). (Temas atuais de física).
- [2] W. Brinkman *et al.*, “*A History of the Invention of the Transistor and Where It Will Lead Us*”, *IEEE J. Sol.-Stat. Circ.* **32**, 1858-1865 (1997).
- [3] F. Stassen, “*On the 50th Anniversary of the Transistor!*”, *Proc. of the IEEE* **86**, 1-308 (1997).
- [4] K. K. Ng, “*A Survey of Semiconductor Devices*”, *IEEE Trans. Electr. Dev.* **43**, 1760-1765 (1996).
- [5] J. W. Swart, “*Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI’s MOS*”, Livro Texto e Laboratório, CCS e FEEC, UNICAMP (2006).
- [6] C.-T. Sah, “*Evolution of the MOS transistor-From concept to VLSI*”, *Proc. IEEE* **76**, 1280-1327 (1988).
- [7] R. G. Arns, “*The other Transistor: Early History of the MOSFET*”, *Eng. Sci. and Educ. J.* **7**, 233–240 (1998).
- [8] T. H. Maiman, “*Stimulated Optical Radiation in Ruby*”, *Nature* **187**, 493-494 (1960).
- [9] C. H. Townes e A. L. Schawlow, “*Infrared and Optical Masers*”, *Phys. Rev.* **112**, 1940-1949 (1958).
- [10] R. Barthem, “*A Luz*”, 1ª ed.- SP: Ed. Livraria da Física, SBF (2005). (Temas atuais de física).
- [11] R. P. de Carvalho, “*Microondas*”, 1ª ed.- SP: Ed. Livraria da Física, SBF (2005). (Temas atuais de física).
- [12] (a) R. E. Smalley, “*Nanotechnology*”, *Chem. & Engin. News* **81**, 37-42 (2003). (b) M. R. Stan *et al.*, “*Molecular Electronics: From Devices and Interconnect to Circuits and Architecture*”, *Proceeding of the IEEE* **91**, 1940-1957 (2003).
- [13] (a) G. E. Moore, “*Cramming more components onto integrated circuits*”, *Electronics* **38**, 1-4 (1965). (b) R. R. Schaller, “*Moore’s Law: Past, Present and Future*”, *IEEE Spectrum*, 52-59 (1997).
- [14] (a) U. Capozzoli, “*NANOTECNOLOGIA: A Ciência do Pequeno em Busca da Maioridade*”, Capa “*Nanotecnologia: O Admirável Mundo Novo*”, *Scient. Amer. Bras.* **1**

-
- (2002). (b) H. E. Toma e K. Araki, “*Nanociência e Nanotecnologia: O Gigantesco e Promissor Mundo do Muito Pequeno*”, *Ciênc. Hoje* **37**, 24-31 (2005).
- [15] C. Joaquim e L. Plévert, tradução André Telles, “*NANOCIÊNCIAS: A Revolução do Invisível*”, RJ: Jorge Zahar Ed. (2009).
- [16] Vários autores, “*Parcerias Estratégicas*”, CGEE, nº18, Brasília-DF, 1-248 (2004). Seção dedicada à nanociência e nanotecnologia: Site: http://www.cgee.org.br/arquivos/pe_18.pdf
- [17] M. Monthieux e V. L. Kuznetsov, “*Who Should be Given the Credit for the Discovery of Carbon Nanotubes?*”, *Carbon* **44**, 1621–1624 (2006).
- [18] H. P. Boehm, “*The First Observation of Carbon Nanotubes*”, *Carbon* **35**, 581-584 (1997).
- [19] A. Oberlin, M. Endo e T. Koyama, “*Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*”, *J. of Cryst. Growth* **32**, 335–349 (1976).
- [20] K. E. Drexler: (a) “*Engines of creation: The coming era of nanotechnology*”, Anchor Press/Doubleday, New York (1986). (b) “*Nanosystems: Molecular machinery, manufacturing and computation*”, John Wiley & Sons, New York (1992).
- [21] N. Taniguchi: (a) “*On the Basic Concept of 'Nano-Technology'*”, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, *Japan Soc. of Precis. Eng.* (1974). (b) “*Nanotechnology: Integrated Processing Systems for Ultra-precision and Ultra-fine products*”. Associate Editors: T. Kohno, K. Maruyama, K. Iizuka, I. Miyamoto and T. Dohi. 0198562837, hardback, 1-424 (1996).
- [22] L. de Assis Santos, “*Sistema Brasileiro de Inovação em Nanotecnologia: Uma Análise Preliminar*”, Dissertação de Mestrado, Instituto COPPEAD, UFRJ (2008).
- [23] L. P. Cadioli e L. D. Salla, “*Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia*”, *Rev. de Ciênc. Exat. e Tecn.* **1**, 98-105 (2006).
- [24] M. Coronato, “*Ciência de Resultados: A nanotecnologia oferece perspectivas revolucionárias – mas, além de pesquisar, o Brasil tem de aprender a produzir*”, *Ind. Bras.*, 32-35 (2005).
- [25] L. H. C. Mattoso, “*Nanotecnologia - Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*”, 1ª Ed., Artliber Editora, 1-208, SP (2006).
- [26] M. Knobel, “*O futuro da nanotecnologia no Brasil. Vinte anos não são nada?*”, *Ciênc. e Cult.* **57**, 4-5 (2005).

-
- [27] J. L. Figueiredo, “*As inimagináveis potencialidades da Nanotecnologia*”, *Rev. Mundus*, 12-15 (2006).
- [28] Reuters, “*Físicos criam material mais escuro do planeta*”, *Folha Online* (2008).
- [29] A. C. L. Moreira, “*Retificadores Moleculares: Transferência auto-consistente de elétrons em sistemas doador-aceitador*”, Dissertação de mestrado, UFPE (2007).
- [30] P. L. McEuen, “*Carbon-based electronics*”, *Nature* **393**, 15-17 (1998).
- [31] P. R Wallace, “*The band theory of graphite*”, *Phys. Rev.* **71**, 622-634 (1994).
- [32] J. G. V. Romero, “*Síntese de fulerenos (C₆₀ e C₇₀) e NCPS por pirólise em plasma de Hélio, e sua caracterização por espectroscopia IV, UV –Vis, DRX, adsorção de gases, espectroscopia Raman, MEV e MET*”, UNICAMP, (2002).
- [33] N. Hamada *et al.*, “*New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*”, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579-1581 (1992).
- [34] H. Dai, “*CNs: opportunities and challenge*”, *Surf. Scien.* **500**, 218-241 (2002).
- [35] P. G. Collins e P. Avouris, “*Nanotubes for electronics*”, *Scient. Amer.*, 38-45 (2000).
- [36] T. W. Ebbesen, “*Carbon nanotubes*”, *Phys. Tod.*, 26-32 (1996).
- [37] N. Sinha *et al.*, “*CN-based sensors*”, *J. of Nanoscien. and Nanotech.* **6**, 573-590 (2006).
- [38] R. Saito *et al.*, “*Physical properties of CNs*”, *Imperial College Press, London* (1998).
- [39] M. S. Dresselhaus *et al.*, “*Science of fullerenes and CNs*”, *Academic Press* (1996).
- [40] P. Avouris *et al.*, “*CNs inter- and intramolecular logic gates*”, *Nano Lett.* **1**, 453-456 (2001).
- [41] M. F. Lin e D. S. Chuu, “*Impurity screening in carbon nanotubes*”, *Phys. Rev. B* **56**, 4996-5002 (1997).
- [42] P. L. McEuen *et al.*, “*SWCNs electronics*”, *IEEE Trans. on Nanot.* **1**, 75-85 (2002).
- [43] C. Schönenberger *et al.*, “*Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes*”, *Nature* **397**, 673-675 (1999).
- [44] C. Schönenberg, “*Bandstructure of graphene and carbon nanotubes: An exercise in condensed matter physics*”, 1-14 (2000).
- [45] G. L. J. Rikken e E. Raupach, “*Enantioselective Magnetochiral Photochemistry*”, *Nature* **405**, 932-935 (2000).
- [46] G. L. J. Rikken e E. Raupach, “*Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption*”, *Phys. Rev. E* **58**, 5081-5084 (1998).
- [47] V. Krstic *et al.*, “*Magneto-chiral anisotropy in charge transport through single-walled carbon nanotubes*”, *J. of Chem. Phys.* **117**, 11315-11319 (2002).

-
- [48] V. Krstic e G. L. J. A. Rikken, “*Magneto-chiral anisotropy of the free electron on a helix*”, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 51–56 (2002).
- [49] E. V. Ivchenko e B. Spivak, “*Chirality effects in carbon nanotubes*”, cond-mat/0202286v1 (2002).
- [50] O. V. Kibis, “*Features of electron-phonon interaction in nanotubes with chiral symmetry placed in a magnetic field*”, *Phys. Solid State* **43**, 2336-2343 (2001).
- [51] I. Bozovic *et al.*, “*Optical dichroism in nanotubes*”, *Phys. Rev. B* **62**, 6971-6974 (2000).
- [52] P. L. McEuen *et al.*, “*Crossed nanotubes junctions*”, *Science* **288**, 494-497 (2000).
- [53] J. W. Park *et al.*, “*Electrical transport through crossed CN junctions*”, *J. of Appl. Phys.*, 4191-4193 (2003).
- [54] Ph. Avouris, “*Molecular electronics with CNs*”, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1026-1034 (2003).
- [55] M. Freitag *et al.*, “*Mobile ambipolar domain in CN infrared emitters*”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 076803 (1-4), (2004).
- [56] M. Freitag *et al.*, “*Electrically Excited, Localized Infrared Emission from Single Carbon Nanotubes*”, *Nano Lett.* **6**, 1425-1433 (2006).
- [57] A. C. M. Carvalho, “*Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono*”, *Tese de Doutorado*, UNICAMP-IFGW (2004).
- [58] J. C. Ellenbogen e J. C. Love, “*Architectures for molecular electronic computers: logic structures and an adder built from molecular electronic diodes*”, *Proc. IEEE* **88**, 386-426 (2000).
- [59] J. M. Tour *et al.*, “*Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures*”, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611-613 (1997).
- [60] A. Aviram e M. Ratner, “*Molecular rectifier*”, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277-283 (1974).
- [61] H. Mizuseki *et al.*, “*Molecular scale rectifier: theoretical study*”. *J. Phys. Chem.* **105**, 9454-9459 (2001).
- [62] M. Menon e D. Srivastava, “*Carbon Nanotube “T Junctions”: Nanoscale Metal-Semiconductor-Metal Contact Devices*”, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4453 - 4456 (1997).
- [63] G. Cuniberti *et al.*, “*Fingerprints of mesoscopic leads in the conductance of a molecular wire*”, *Chem. Phys.* **281**, 465-476 (2001).
- [64] (a) A. N. Andriotis *et al.*, “*Rectification properties of carbon nanotube Y junctions*”, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 066802 (1-4) (2001). (b) A. N. Andriotis *et al.*, “*Transport properties of SWCN Y junctions*”, *Phys. Rev. B* **65**, 165416 (1-13) (2002).

-
- [65] S. K. Maiti, “*Quantum transport through polycyclic hydrocarbon molecules*”, *Phys. Lett. A* **366**, 114-119 (2007).
- [66] L. A. Thesing, “*Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais da Heterojunção dos Nanotubos de Nitreto de Boro e Nitreto de Alumínio*”, Dissertação de Mestrado, UFSM (2007).
- [67] K. H. Khoo *et al.*, “*Negative Differential Resistance in Carbon Atomic Wire-Carbon Nanotube Junctions*”, *Nano Lett.* **8**, 2900-2905 (2008).
- [68] Vários Autores, N. H. Morgon e K. Coutinho (editores), “*Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*”, Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [69] F. L. Pilar, “*Elementary quantum chemistry*”, second edition, Dover Publications, Inc.: Mineola, NY (2001).
- [70] C. A. B. da Silva Jr, “*Investigação das Características $I \times V$ e $C \times V$ de NCPS Puro, com Nitrogênio Substitucional Carregado (-1 e +1) e com Grupos Doador (NO_2)- Aceitador (NH_2) Através de Métodos Derivados de Hartree-Fock*”, Dissertação de Mestrado, UFPA-PPGF, Belém-Pa (2006).
- [71] A. M. Pereira, “*Estudo ab-initio e DFT das nitrosaminas*”, Dissertação de Mestrado, UFPB-PPGQ, João Pessoa-PB (2008).
- [72] A. C. M. Carvalho, “*Estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de carbono*”, Tese de Doutorado, UNICAMP-IFGW (2004).
- [73] J. D. M. Vianna *et al.*, “*Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*”, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [74] (a) C. C. J. Roothaan, “*New developments in molecular orbital theory*”, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69-89 (1951). (b) C. C. J. Roothaan, “*Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems*”, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179-185 (1960). (c) A. M. Saleb, “*Estudo Teórico de um fio Molecular*”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP (1996).
- [75] J. A. Pople e R. K. Nesbet, “*Self-Consistent Orbitals for Radicals*”, *J. Chem. Phys.* **22**, 571-574 (1954).
- [76] P. A. Fantin, “*Conjunto de bases Gaussianas de Qualidade Tripla Zeta de Valência para Funções de Onda Correlacionadas*”, Tese de Doutorado, UFES-PPGF, Vitória-ES (2007).
- [77] M. Zerner, “*Review in Computational Chemistry*”, V.2, Eds. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH, New York, 313 (1991).
- [78] W. Kohn e L. J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”, *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138 (1965).

-
- [79] V. M. de Menezes, “*Nanotubos de Carbono Interagindo com Vitaminas B3 e C: Um Estudo de Primeiros Princípios*”, Dissertação de Mestrado, UFSM-RS (2008).
- [80] P. Hohenberg e W. Kohn, “*Inhomogeneous Electron Gas*”, *Phys. Rev. B* **136**, 864-871 (1964).
- [81] L. M. Bernardo, “*Cálculos com Funções de Onda Moleculares Correlacionadas: Cálculos HF, MP2 e DFT em Hidretos Diatômicos da Segunda Linha*”, Dissertação de Mestrado, UFES (2006).
- [82] J. da R. Martins, “*Efeitos da Desordem e Segregação nas Propriedades Eletrônicas de Camadas de $B_xC_yN_z$* ”, Dissertação de Mestrado, UFMG (2007).
- [83] C. T. Campos, “*Convergência de Conjuntos de Base de Propriedades Elétricas em cálculos HF e DFT das Bases de Ácidos Nucleicos*”, Dissertação de Mestrado, UFES (2008).
- [84] P. M. Arruda, “*Algumas Considerações sobre Conjuntos de Bases para cálculos HF de Propriedades Elétricas*”, Dissertação de Mestrado, UFES (2009).
- [85] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, “*Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*”, *Phys. Rev. B* **37**, 785-789 (1988).
- [86] A. D. Becke, “*Density-functional exchange-approximation with correct asymptotic behavior*”, *Phys. Rev. A* **38**, 3098-3100 (1988).
- [87] J. F. Janak *et al.*, “*Ground-State Thermomechanical Properties of Some Cubic Elements in the Local-Density Formalism*”, *Phys. Rev. B* **12**, 1257-1261 (1975).
- [88] (a) S. H. Vosko e L. Wilk, “*Influence of an Improved Local-Spin-Density Correlation-Energy Functional on the Cohesive Energy of Alkali Metals*”, *Phys. Rev. B* **22**, 3812-3815 (1980). (b) S. H. Vosko *et al.*, “*Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*”, *Canadian J. Phys.* **58**, 1200-1211 (1980).
- [89] A. D. Becke: (a) “*Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction*”, *J. Chem. Phys.* **96**, 2155-2160 (1992). (b) “*Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction*”, *J. Chem. Phys.* **97**, 9173-9177 (1992). (c) “*Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*”, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652, (1993). J. P. Perdew *et al.*: (d) “*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the GGA for exchange and correlation*”, *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687 (1992). (e) “*GGA Made Simple*”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996). (f) J. P. Perdew e Y. Wang, “*Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy*”, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
-

-
- [90] M. P. Andersson e P. Uvdal, “*New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p)*”, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2937-2941 (2005).
- [91] J. M. Soler *et al.*, “*The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*”, *J. Phys.: Cond. Matter.* **14**, 2745-2779 (2002).
- [92] M. Dragoman *et al.*, “*Nanoelectronics: Principles and Devices*”, Artech House, Boston (2006).
- [93] S. Datta: (a) “*Nanoscale device modeling: The Green’s Function Method*”, *Superl. and Microst.* **28**, 253-278 (2000). (b) “*Electrical resistance: an atomistic view*”, *Nanotech.* **15**, 433-451 (2004). (c) “*Quantum transport: atom to transistor*”, Cambridge University Press, Cambridge (2005). S. Datta *et al.*: (d) “*Advanced semiconductors and organic nanotechnology: Chapter – Electrical conduction through molecules*”, Academic Press, USA (2003). (e) “*Nanoscience, engineering and technology handbook: Chapter – Resistance of a molecule*”, CRC Press, USA (2003).
- [94] F. A. Pinheiro *et al.*, “*Quantum electronic transport: Linear and nonlinear conductance from the Keldysh approach*”, *Physica A* **385**, 148-160 (2007).
- [95] F.A. S. Coelho. “*Fármacos e Quiralidade*”, *Cadern. Temát. de Quím. Nova na Escola* **3**, 1-10 (2001).
- [96] F. A. Pinheiro e B. A. van Tiggelen, “*Magneto-chiral scattering of light: Optical manifestation of chirality*”, *Phys. Rev. E* **66**, 016607 (1-7) (2002).
- [97] F. A. Pinheiro e B. A. van Tiggelen, “*Light transport in chiral and magneto-chiral random media*”, *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 99-105 (2003).
- [98] C. Train *et al.*, “*Strong magneto-chiral dichroism in enantiopure chiral ferromagnets*”, *Nat. Mater.* **7**, 729-734 (2008).
- [99] J. B. Pendry, “*A Chiral Route to Negative Refraction*”, *Science* **306**, 1353-1355 (2004).
- [100] M. A. Osipov *et al.*, “*A new twist to molecular chirality: intrinsic chirality indices*”, *Mol. Phys.* **84**, 1193-1206 (1995).
- [101] A. B. Harris *et al.*, “*Molecular chirality and chiral parameters*”, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1745-1757 (1999).
- [102] M. S. Spector *et al.*, “*Chiral twisting of a smectic-A liquid crystal*”, *Phys. Rev. E* **61**, 3977-3983 (2000).
- [103] G. L. J. A. Rikken *et al.*, “*Electrical Magneto-chiral Anisotropy*”, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236602-1 - 236602-4 (2001).

-
- [104] V. Krstic *et al.*, “*Magneto-chiral anisotropy in charge transport through single-walled carbon nanotubes*”, *J. Chem. Phys.* **117**, 11315-11319 (2002).
- [105] (a) C. Dekker *et al.*, “*Carbon nanotube intramolecular junctions*”, *Nature* **402**, 273-276 (1999). (b) C. Dekker *et al.*, “*High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes*”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941–2944 (1999).
- [106] K. Stokbro *et al.*, “*Do Aviram–Ratner diodes rectify?*”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3674-3675 (2003).
- [107] J. Taylor *et al.*, “*Theory of rectification in Tour wires: the role of electrode coupling*”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 138301-138304 (2002).
- [108] J. Taylor *et al.*, “*Conductance switching in a molecular device: The role of side groups and intermolecular interactions*”, *Phys. Rev. B* **68**, 121101 (1-4) (2003).
- [109] A. S. Martin *et al.*, “*Molecular rectifier*”, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 218-221 (1993).
- [110] L. Venkataraman *et al.*, “*Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation*”, *Nature* **442**, 904-907 (2006).
- [111] J. A. Malen *et al.*, “*The Nature of Transport Variations in Molecular Heterojunction Electronics*”, *Nano Lett.* **9**, 3406-3412 (2009).
- [112] S. Y. Quek *et al.*, “*Length Dependence of Conductance in Aromatic Single-Molecule Junctions*”, *Nano Lett.* **9**, 3949-3953 (2009).
- [113] J. Repp *et al.*, “*Molecules on Insulating Films: STM Imaging of Individual Molecular Orbitals*”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (1-4) (2006).
- [114] A. Bellec *et al.*, “*Imaging molecular orbitals by Scanning Tunneling Microscopy on a passivated semiconductor*”, *Nano Lett.* **9**, 144-147 (2009).
- [115] A. Vilan *et al.*, “*Molecular control over Au/GaAs diodes*”, *Nature* **404**, 166-168 (2000).
- [116] R. C. Hoft *et al.*, “*Ab initio and empirical studies on the asymmetry of molecular current–voltage characteristics*”, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 215206-215214 (2007).
- [117] F. A. Pinheiro *et al.*, “*Probing molecular chirality via electronic transport*”, *Phys. Rev. B* **81**, 115456-1-115456-5 (2010).

ANEXOS

Anexo A – Artigo 1

Qualis A1 Engenharias IV

Neste anexo, encontra-se o artigo **C. A. Brito Silva Jr., S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, J. F. P. Leal, J. Del Nero and F. A. Pinheiro**, “*Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality*”, **Physical Review B** 82, 085402 (1-5), 2010.

Artigo selecionado para [Virtual Journal of Biological Physics Research, vol.20 \(4\), \(2010\)](#) e [Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, vol.22 \(7\), \(2010\)](#).

PHYSICAL REVIEW B 82, 085402 (2010)

Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality

C. A. Brito Silva, Jr.,¹ S. J. S. da Silva,² E. R. Granhen,¹ J. F. P. Leal,² J. Del Nero,^{3,4,5} and F. A. Pinheiro⁵¹*Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900 Belém, PA, Brazil*²*Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil*³*Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil*⁴*Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 25250-020 Duque de Caxias, RJ, Brazil*⁵*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

(Received 8 July 2010; published 2 August 2010)

We investigate, by means of *ab initio* calculations, electronic transport in molecular junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic carbon nanotubes. We find that the conductance is proportional to $\cos^2 \theta$, with θ the angle between phenyl rings, when the Fermi level of the contacts lies within the frontier molecular orbitals energy gap. This result, which agrees with experiments in biphenyl junctions with nonorganic contacts, suggests that the $\cos^2 \theta$ law has a more general applicability, irrespective of the nature of the electrodes. We calculate the geometrical degree of chirality of the junction, which only depends on the atomic positions, and demonstrate that it is not only proportional to $\cos^2 \theta$ but also is strongly correlated with the current through the system. These results indicate that molecular conformation plays the preponderant role in determining transport properties of biphenyl-carbon nanotubes molecular junctions.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.085402

PACS number(s): 73.63.-b, 36.20.Ey, 11.30.Rd, 85.65.+h

I. INTRODUCTION

Since the pioneer work by Aviram and Ratner, understanding electronic transport properties of single molecules attached to electrodes has been a major challenge to the implementation of molecular scale electronics.^{1,2} A wealth of theoretical and experimental work over the past decade has revealed that this constitutes a complex task, as the transport characteristics in single-molecule junctions depend on many factors: the intrinsic molecular properties, such as their geometrical conformation and length, the nature and details of the contacts, environment (e.g., temperature, stress, and UHV), the energy gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and the relative position of this gap to the contact's Fermi level. The precise control of all these factors is usually difficult so that the majority of experiments in single-molecule transport recur to a statistical treatment.³⁻⁹ One important strategy to extract information about single-molecule junctions from ensemble measurements is that of "molecular families" in which a systematic variation in a single element of the junction (e.g., molecular length and conformation, electronic structure, anchoring group) is carefully performed and analyzed (see Ref. 10 and references therein).

Despite this sensitivity to several parameters, it seems remarkable that a general behavior in the transport properties of a family of molecules exists. Indeed, experiments reveal that molecular conformation can affect electronic transport.¹¹ Another important example is the observation that the conductance of biphenyl-derived molecules scales linearly with $\cos^2 \theta$, where θ the tilt angle between the two phenyl rings.⁷ This law follows from an effective π -orbital coupling model in which the overlap between the two π orbitals, which is expected to be optimal when the biphenyl is planar ($\theta=0$),

leading to the maximal conductance.¹²⁻¹⁴ In contrast, when the rings are rotated relative to each other, which was achieved by chemically modifying the side groups, the overlap between the π orbitals decreases, resulting in the $\cos^2 \theta$ law. This result, which is remarkable since it ultimately suggests that molecular geometry actually governs electronic transport, has been stimulating a lively debate to elucidate the role of the substituents and geometry.^{9,10,14-17}

The aim of the present paper is to theoretically investigate the role of geometry and chirality in molecular junctions composed of single-wall carbon nanotube-biphenyl derivative-single-wall carbon nanotube (CNT-BD junction). In contrast to previous studies on similar systems (metal-biphenyl derivative metal),^{9,10,14-17} we consider metallic CNT contacts, i.e., all-organic electrodes constituted by the same chemical species (carbon) as the molecular bridge. CNTs have been demonstrated to be an ideal material for electrodes in single-molecule devices,¹⁸⁻²⁰ as they exhibit many advantages in comparison to ordinary metallic contacts: they show higher conductivity,²¹ permit better contact to organic molecules,²⁰ and reduce the screening of the gate electric fields due their smaller size.¹⁹ In addition, recent advances in nanofabrication techniques permit a precise control of the gap size in between the CNT leads,²² which is crucial in the development of single-molecule junctions. These reasons have motivated us to investigate electronic transport in CNT-BD junctions by means of *ab initio* density-functional theory calculations coupled with nonequilibrium Green's-function (DFT+NEGF) formalism. Using this formalism, we show that the conductance in these systems follows the $\cos^2 \theta$ law, as in other studies where nonorganic metallic contacts were considered,^{9,10,14-17} provided that the Fermi level of the contacts lies within the HOMO-LUMO gap. This result suggests the general applicability of the $\cos^2 \theta$ law, which seems to be robust against the modifica-

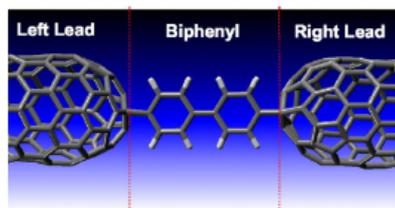


FIG. 1. (Color online) Model geometry for DFT+NEGF calculations consisting of a biphenyl derivative bridging the gap between single-wall metallic carbon nanotubes.

tions of the electrodes structure. We also calculate the geometrical degree of chirality of the whole CNT-BD junction, a purely geometrical quantity that only depend on the position of the atoms, to show that it also follows the $\cos^2 \theta$ law. These results indicate that molecular geometry is the major factor in determining the electronic transport in CNT-BD junctions.

This paper is organized as follows. In Sec. II we describe the electronic transport calculations and detail the methodology used. Section III is devoted to the main results and discussions, whereas Sec. IV is reserved for the conclusions.

II. TRANSPORT CALCULATIONS AND METHODOLOGY

Figure 1 schematically illustrates the system under study: a single biphenyl molecule as central resistive region bridging two single-wall CNTs, used as semi-infinite electrodes with different chemical potentials (reservoirs). As in previous works,²³ we investigate the electronic transport properties of the system by means of first-principles calculations based on DFT coupled with the NEGF method. This methodology has been demonstrated to be highly reliable in describing electronic transport properties of single-molecule devices.^{23–25}

The calculations utilize the local-density approximation (LDA) with norm-conserving pseudopotentials. Several basis sets were tested but this has not qualitatively modified the results. To accomplish the self-consistency, the charge density is obtained by integrating the contributions from scattering states between the lead's chemical potentials given by the Fermi-Dirac distribution. After that, a new charge density is calculated until the self-consistency is achieved.

In order to characterize the transport properties of individual CNTs used as leads, in Fig. 2 the current-voltage (I - V) characteristics of two capped CNTs, characterized by the Hamada indexes (6,0) and (9,0), are calculated by means of DFT+NEGF method as a function of the external bias voltage V_e . Figure 2 reveals a typical ohmic, nonresonant behavior, demonstrating that both (6,0) and (9,0) CNTs are metallic, given consistency to our methodology. We have investigated electronic transport in larger CNTs and no qualitative differences from the results shown in Fig. 2 were found. As a result, these CNTs can be considered as bulklike and hence adequate to be utilized as leads in a Landauer transport calculation.

The current calculation is composed of two procedures: (i) a molecular relaxation of the organic structure is done by

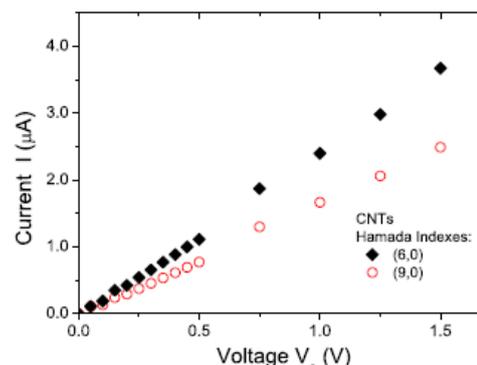


FIG. 2. (Color online) Current-voltage characteristics of individual capped carbon nanotubes used as electrodes, calculated by means of the DFT coupled with NEGF method. CNTs with Hamada indexes (6,0) (black diamonds) and (9,0) (open red circles) were considered.

quantum-mechanical methodologies with specific functional and basis set. To simulate the molecular junction, each optimized molecule, including the carbon atoms of the leads, was translated into a semi-infinite junction with several carbons. The supercell consists of two metallic zigzag carbon nanotubes as the left and right layers (with 184 atoms) and the biphenyl bridging them. In the beginning of the calculation, the molecule is set in a twisted configuration (i.e., with an initial angle between the phenyl rings $\theta \neq 0$) and then is allowed to freely relax with the application of external bias. When the external bias is applied, a structural rearrangement of the whole junction occurs as a result of the optimization procedure of the *ab initio* calculation. Therefore there is a (optimized) molecular configuration and a torsional angle θ for each value of the applied bias. In the calculation, a double- ζ plus polarization basis set is used for all carbon atoms within a LDA. All atoms are relaxed including a very tight optimization process, resulting in a force field less than 0.11 eV/Å; (ii) using the NEGF formalism, the electronic current is calculated after molecular relaxation by applying an external voltage V_e ranging from 0.0 to 0.7 V between the leads. The current is given by the Landauer-Büttiker formula,²⁶

$$I(V_e, \theta) = \frac{2e}{h} \int_{U_L(V_e)}^{U_R(V_e)} T(E, V_e, \theta) dE, \quad (1)$$

where $T(E, V_e, \theta)$ is the transmission coefficient at energy E , and $U_R(V_e)$ and $U_L(V_e)$ are the energies corresponding to the right and left leads, respectively.

It is known that the issue of band alignment is very important in single-molecule transport, i.e., the computation of the current via Eq. (1) depends on the relative position of the Fermi level of the leads with respect to the frontier molecular orbitals of the central molecule (in the present case biphenyl). This is particularly crucial for single molecules attached to nonorganic electrodes, such as gold. In this case, the use of DFT to describe the alignment of the Fermi level and the frontier molecular orbitals is a common source of error in the

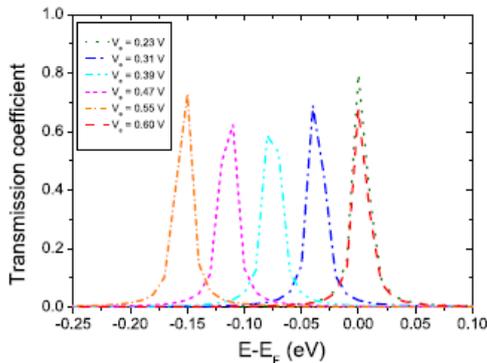


FIG. 3. (Color online) Electrical transmission coefficient as a function of energy for different values of the external applied voltage V_e .

calculation of transport properties (see for instance Ref. 27 and references therein). However, in the present case the issue of band alignment is less relevant since we consider organic CNTs as electrodes so that the biphenyl-lead coupling naturally occurs via the chemical bonding between the regular covalent bond of the biphenyl and the CNTs. From the chemical point of view, this is the main advantage to consider an organic electrode, which by the way does not require the use of a “clip-alligator” molecule to facilitate the lead-central molecule coupling. In other words, the use of an organic electrode facilitates the mismatch between the Fermi level of the leads and the frontier molecular orbitals of the central molecule.

III. RESULTS AND DISCUSSION

To characterize electronic transport through the junction, in Fig. 3 the transmission coefficient $T(E, V_e, \theta)$ is computed by means of *ab initio* calculations as function of the energy E for several values of the external bias voltage V_e . It is important to emphasize that the application of the external voltage induces structural changes in the molecular geometry so that each value of V_e corresponds to a different molecular conformation. To understand the transport properties of the junction, let us consider the coherent transport model based on molecular levels, energy broadened due the coupling to the organic electrodes. Within this model, the voltage drops fully at both CNT-biphenyl contacts. The situation where the HOMO crosses the Fermi level E_F occurs for $V_e \approx 0.25$ V, whereas the LUMO crosses the Fermi level for $V_e \approx 0.6$ V. These situations correspond to transmission peaks at $E \approx E_F$ in Fig. 3. Figure 3 reveals that the widths of the resonances in transmission do not vary significantly as V_e varies, which means that the couplings between the biphenyl molecule and the leads are approximately constant as V_e varies. From this fact and recalling that each value of V_e corresponds to a distinct molecular geometry, and hence to a different angle θ between the phenyl rings, we conclude that modifications in the transport properties are mainly due to intramolecular processes. Confirming that this conclusion holds is important

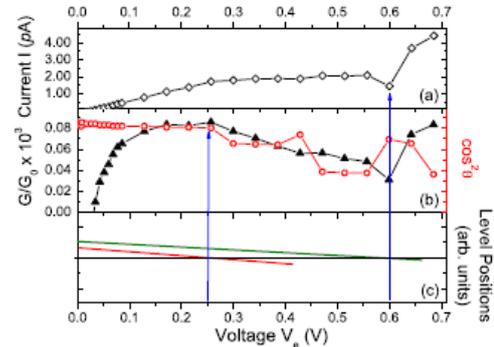


FIG. 4. (Color online) (a) Current-voltage characteristics; (b) conductance (full black triangles), in units of the conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$, and the square of the cosine between the phenyl rings $\cos^2 \theta$ (open red circles), multiplied by a constant, as a function of the external bias V_e . The actual values of θ range from 30° up to 45° ; (c) positions of the HOMO (red line), LUMO (green line), and Fermi energy (horizontal black line) as function of V_e . The vertical blue arrows indicate the positions of resonances.

before investigating the applicability of the $\cos^2 \theta$ law in CNT-BD junctions.

In Fig. 4 the current I (a), the conductance $G = dI/dV$ and the square of the cosine of the angle θ between the two phenyl rings (b), as well as the level positions of the frontier molecular orbitals calculated via the NEGF formalism, are shown as a function of the external bias V_e (c). Figure 4(c) allows one to follow the behavior of the position of the HOMO and LUMO as V_e increases, and hence to investigate the effects of resonant tunneling within the coherent transport model on the current and conductance, exhibited in Figs. 4(a) and 4(b), respectively. Notice that at zero bias the Fermi level of the contacts lies outside the frontier molecular orbitals energy gap. From Fig. 4, one can see that there is a strong correlation between the current, the conductance, and $\cos^2 \theta$. Indeed, Figs. 4(b) and 4(c) reveal that the conductance is approximately a linear function of $\cos^2 \theta$ when the Fermi energy sits in between the HOMO-LUMO energy gap, which occurs for $0.25 \text{ V} \lesssim V_e \lesssim 0.6 \text{ V}$. This result is in agreement with experiments⁷ and *ab initio* calculations,¹⁷ where electronic transport in single biphenyl junctions was studied with nonorganic, gold contacts. Therefore, our finding suggests the $\cos^2 \theta$ law has a more general applicability, irrespective of the type of the contacts. This result is somehow surprising since it is known that the electronic molecular structure in single-molecule devices is significantly perturbed by the type of coupling between the molecule and the electrodes.^{28,29} However, when the Fermi level approaches either the HOMO or the LUMO, which occurs for $V_e \approx 0.25$ and ≈ 0.6 V, the linear relation between the conductance and $\cos^2 \theta$ is lost, a result that again agrees with transport calculations in biphenyl junctions with nonorganic electrodes.¹⁷ It is interesting to point out that the relation between the conductance (or the transmission coefficient) and $\cos^2 \theta$ also manifests itself in the behavior of the current. Indeed, one can identify signatures of resonant processes that show up in the I - V characteristics on molecular geometry: whenever the

HOMO or the LUMO crosses the Fermi level, the behavior of $\cos^2 \theta$ is significantly modified. Since the linear dependence between the transmission coefficient and $\cos^2 \theta$ does not hold for every position of the Fermi level relative to the HOMO-LUMO gap, and recalling that the current is obtained by integrating the transmission coefficient over the energies in the Landauer-Büttiker formula (1), the proportionality between the current and $\cos^2 \theta$ does not occur. However, the correlation between the current and $\cos^2 \theta$ remains as a manifestation of the $\cos^2 \theta$ law for the conductance. As an important example where this correlation between the current and $\cos^2 \theta$ comes into play, we identify the region around $V_e \approx 0.6$ V, where a negative differential resistance (NDR) (Ref. 30) occurs, i.e., the current decreases as the bias voltage increases. In fact, one can identify in Fig. 4(b) a strong correlation between the current and molecular conformation at $V_e \approx 0.6$ V, where $\cos^2 \theta$ exhibits an evident change in behavior. Hence we conclude that the NDR has its origin at modifications in molecular conformation. These results suggest that molecular conformation plays a crucial role in determining the transport properties of the CNT-BD junctions.

In order to further understand the influence of molecular geometry on electronic transport, we investigate the geometrical degree of chirality of the molecular junction by calculating the chiral parameter ψ . ψ , defined in Refs. 31 to quantify the degree of chirality of an arbitrary molecule, is a pseudoscalar that only depends on the atomic positions. The chiral index ψ has been shown to be related to physical observables, such as the pitch of a cholesteric liquid crystal³¹ and the optical rotatory power.³² More recently, the connection between ψ and electronic transport through single molecules has been established.²⁴ Specifically, it has been demonstrated that ψ is strongly correlated with the I - V characteristics of PPV derivatives.²⁴ For molecules composed of a single atomic species, ψ is defined in Refs. 24 and 31. The definition of other chiral indexes for molecules composed of different atomic species exists and takes into account different weight functions that reflect the atomic weight.³¹ However, for the system under study, CNT-BD junction, the difference between the values of these indexes and ψ is negligible due to the small atomic weight of the hydrogen relative to the carbon atoms.

In Fig. 5(a) the current I and the chiral index ψ are exhibited as function of the external bias V_e . As a result of the application of the external bias voltage V_e , the atomic positions vary leading to different values of ψ . It is possible to notice a clear correlation between ψ and I , which demonstrates that the connection between ψ and electronic transport is not restricted to a specific system, namely, PPV derivatives²⁴ but seems to be a more general feature in single-molecule transport. Furthermore, in contrast to our previous studies,²⁴ here we explicitly include the contacts in the calculations. This applies not only for transport calculations but also to the chiral index calculations so that here we are probing the geometrical degree of chirality of the whole molecular junction, i.e., ψ has contributions from both the biphenyl molecule and the CNT leads. It is important to emphasize that the contacts give an important contribution to the degree of chirality of the whole junction since CNTs have

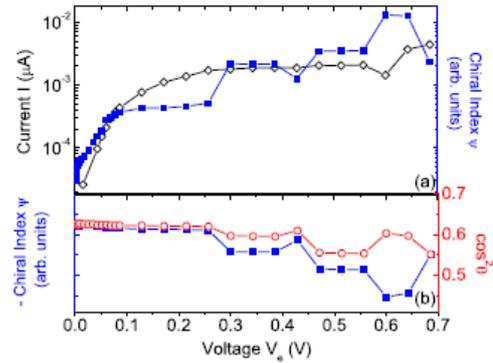


FIG. 5. (Color online) (a) Current (open black diamonds) and chiral parameter ψ (full blue squares) as a function of the external applied voltage V_e . (b) Cosine squared of the angle between the two phenyl rings $\cos^2 \theta$ (open red circles) and $-\psi$ as a function of V_e .

a well-defined chirality.³³ The fact that the purely geometrical parameter ψ is strongly correlated with the I - V characteristics of the CNT-BD junction corroborates the previous conclusion that molecular conformation is indeed the preponderant factor in determining the transport properties of this system.

The connection between the chiral index ψ and $\cos^2 \theta$ is investigated in Fig. 5(b), where both ψ and $\cos^2 \theta$ are exhibited as a function of the external bias V_e . Figure 5(b) reveals that ψ and $\cos^2 \theta$ are proportional for small values of V_e . For larger V_e , the relation of proportionality is lost but the correlation between ψ and $\cos^2 \theta$ remains evident. The fact that, on average, ψ increases as θ increases ($\cos^2 \theta$ decreases) is expected since large values of the torsional angle θ means that the molecule has a large out-of-plane component and hence a larger degree of chirality. This result shows that the behavior of ψ is governed by a single parameter: the torsional angle θ . The variation in ψ as V_e increases is mainly a result of modifications in the geometry of the biphenyl molecule (i.e., variations in θ) since the CNT contacts remain approximately static as V_e varies, leading to a constant contribution to ψ . As V_e increases up to $V_e \approx 0.45$ V, the angle θ increases so that the biphenyl acquires a large out-of-plane component, and hence to a larger value of ψ . For some specific values of V_e , both ψ and θ decreases as V_e increases, leading to a nonmonotonic behavior. The fact that the chiral parameter ψ approximately follows the $\cos^2 \theta$ law explains, in physical grounds, the correlation between ψ and the current. Indeed, ψ , being only dependent of the angle θ between the two phenyl rings, describes the extent of the overlap between the π orbitals of the biphenyl molecule, predicted to follow the $\cos^2 \theta$ law.⁷

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we have investigated the influence of molecular conformation on the electronic transport properties of an all-organic molecular junction composed of a biphenyl molecule attached to metallic carbon nanotubes as contacts. By means of first-principles calculations, we have found a

linear dependence of the conductance of the system on $\cos^2 \theta$, with θ the angle of twist between the two phenyl rings, provided the Fermi level of the contacts is located inside the frontier molecular orbitals energy gap. However, in the vicinities of resonances, i.e., when the Fermi level approaches either the HOMO or the LUMO states, the $\cos^2 \theta$ law is lost. This result, which agrees with previous theoretical calculations¹⁷ and experiments⁷ where electronic transport in single biphenyl molecules attached to nonorganic metallic electrodes is investigated, suggests that the $\cos^2 \theta$ law has a more general validity since it applies even if the nature of the contacts is modified. Furthermore, we have calculated a geometrical chiral parameter ψ , which only depends on the atomic positions, and demonstrate that it is not only proportional to $\cos^2 \theta$ but also is strongly correlated with the current through the junction. This finding indicates that the cor-

relation between the electronic current and ψ , recently established for PPV derivatives,²⁴ also constitutes a more general result in single-molecule transport. In contrast to our previous work,²⁴ here we have explicitly considered the contacts in the calculations. This result, together with the dependence of the conductance on $\cos^2 \theta$, demonstrates that molecular conformation is the preponderant factor that governs the electronic properties in single biphenyl molecular junctions with carbon nanotubes electrodes.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, FAPERJ, VALE/FAPESPA, Rede Nanotubos de Carbono/CNPq, INCT Nanomateriais de Carbono/CNPq, PPGF, and PPGE.

- ¹A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
²N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 173 (2006).
³M. T. González, S. M. Wu, R. Huber, S. J. van der Molen, C. Schenberger, and M. Calame, *Nano Lett.* **6**, 2238 (2006).
⁴M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801 (2008).
⁵B. Q. Xu and N. J. Tao, *Science* **301**, 1221 (2003).
⁶C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, and F. J. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 318 (2008).
⁷L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nature (London)* **442**, 904 (2006).
⁸X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, and S. M. Lindsay, *Science* **294**, 571 (2001).
⁹A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Brkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, and T. Wandlowski, *Nano Lett.* **10**, 156 (2010).
¹⁰M. S. Hybertsen, L. Venkataraman, J. E. Klare, A. C. Whalley, M. L. Steigerwald, and C. Nuckolls, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 374115 (2008).
¹¹W. Haiss, C. Wang, I. Grace, A. Batsanov, D. Schiffron, S. Higgins, M. Bryce, C. J. Lambert, and R. Nichols, *Nature Mater.* **5**, 995 (2006).
¹²S. Woitellier, J. P. Launay, and C. Joachim, *Chem. Phys.* **131**, 481 (1989).
¹³M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, *Phys. Rev. B* **53**, R7626 (1996).
¹⁴F. Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas, and G. Schön, *Phys. Rev. B* **77**, 155312 (2008).
¹⁵L. Venkataraman, Y. S. Park, A. C. Whalley, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* **7**, 502 (2007).
¹⁶W. Haiss, C. S. Wang, R. Jitchati, I. Grace, S. Martin, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, P. S. Jensen, and R. J. Nichols, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 374119 (2008).
¹⁷C. M. Finch, S. Sirichantaropass, S. W. Bailey, I. M. Grace, V. M. Garcia-Suarez, and C. J. Lambert, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 022203 (2008).
¹⁸K. Horiuchi, T. Kato, S. Hashii, A. Hashimoto, T. Sasaki, N. Aoki, and Y. Ochiai, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 153108 (2005).
¹⁹P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, and H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11774 (2004).
²⁰X. F. Guo, J. P. Small, J. E. Klare, Y. Wang, M. S. Purewal, I. W. Tam, B. H. Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O'Brien, J. M. Yan, R. Breslow, S. J. Wind, J. Hone, P. Kim, and C. Nuckolls, *Science* **311**, 356 (2006).
²¹H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086601 (2005).
²²D. C. Wei, Y. Q. Liu, L. C. Cao, Y. Wang, H. L. Zhang, and G. Yu, *Nano Lett.* **8**, 1625 (2008).
²³A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 2243 (2008); A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho, and J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* **129**, 204701 (2008).
²⁴F. A. Pinheiro, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, and J. Del Nero, *Phys. Rev. B* **81**, 115456 (2010).
²⁵K. Stokbro, J. Taylor, and M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3674 (2003); J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 138301 (2002); Z. Qian, S. Hou, R. Li, Z. Shen, X. Zhao, and Z. Xue, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 671 (2008).
²⁶R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957); M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1761 (1986).
²⁷C. B. George, M. A. Ratner, and J. B. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **113**, 3876 (2009).
²⁸J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. D. Tilley, A. Majumdar, and R. Segalman, *Nano Lett.* **9**, 3406 (2009).
²⁹S. Y. Quek, H. J. Choi, S. G. Louie, and J. B. Neaton, *Nano Lett.* **9**, 3949 (2009).
³⁰J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, *Science* **286**, 1550 (1999).
³¹A. B. Harris, R. D. Kamien, and T. C. Lubensky, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1745 (1999).
³²M. S. Spector, S. K. Prasad, B. T. Weslowski, R. D. Kamien, J. V. Selinger, B. R. Ratna, and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **61**, 3977 (2000).
³³E. B. Barros, A. Jorio, Ge. G. Samsonidzer, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **431**, 261 (2006).

Anexo B – Artigo 2
Qualis A1 Engenharias IV

Neste anexo, encontra-se o artigo **C. A. Brito Silva Jr., S. J. S. da Silva, J. F. P. Leal, F. A. Pinheiro and J. Del Nero**, “*Electronic transport in oligo-para-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality*”, **Physical Review B** 83, 245444 (1-6), 2011.

Electronic transport in oligo-*para*-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality

C. A. Brito Silva Jr.,^{1,2} S. J. S. da Silva,³ J. F. P. Leal,³ F. A. Pinheiro,⁴ and J. Del Nero^{5,6}

¹*Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900, Belém, PA, Brazil*

²*Faculdade de Ciências Naturais, Universidade Federal do Pará, 68800-000, Breves, PA, Brazil*

³*Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brazil*

⁴*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

⁵*Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brazil*

⁶*Département de Physique, École Normale Supérieure, F-75231, Paris, France*

(Received 3 January 2011; revised manuscript received 15 April 2011; published 28 June 2011)

We have investigated, by means of a nonequilibrium Green's function method coupled to density functional theory, the electronic transport properties of molecular junctions composed of oligo-*para*-phenylene (with two, three, four, and five phenyl rings) covalently bridging the gap between metallic carbon nanotubes electrodes. We have found that the current is strongly correlated to a purely geometrical chiral parameter, both on-resonance and off-resonance. The Fowler-Nordheim plot exhibits minima, V_{\min} , that occur whenever the tail of a resonant transmission peak enters in the bias window. This result corroborates the scenario in which the coherent transport model gives the correct interpretation to transition voltage spectroscopy (TVS). We have shown that V_{\min} corresponds to voltages where a negative differential resistance (NDR) occurs. The finding that V_{\min} corresponds to voltages that exhibit NDR, which can be explained only in single-molecule junctions within the coherent transport model, further confirms the applicability of such models to adequately interpret TVS. The fact that the electrodes are organic is at the origin of differences in the behavior of V_{\min} if compared to the case of molecular junctions with nonorganic contacts treated so far.

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245444

PACS number(s): 11.30.Rd, 36.20.Ey, 73.63.-b, 85.65.+h

I. INTRODUCTION

Advances in molecular electronics necessarily require a thorough understanding of electronic transport properties in single-molecule devices.¹⁻³ This generally constitutes a challenging task, since the current through single-molecule junctions depend on several factors such as the molecular conformation and length, the nature details of the electrodes, environmental aspects (e.g., UHV, temperature, stress), and the electronic structure of the molecule itself. In particular, the energy difference between the frontier molecular orbitals to the electrodes Fermi level plays a crucial role in electronic transport in molecular junctions and may be determined from the resonant peaks in the conductance curve. A major hurdle in extracting this spectroscopic information from transport measurements is that the bias voltage required to induce resonant tunneling through typical single-molecule junctions is of the order of several volts, resulting in large electric fields and hence leading to the breakdown of the junction. An important progress toward circumventing this difficulty has been achieved by the development of transition voltage spectroscopy (TVS).^{4,5} The purpose of TVS is to extract the position of the frontier molecular orbital from the current-voltage (I - V) characteristics, even though the bias voltage necessary to resonance tunneling has not been achieved. In single-molecule junctions with gold contacts, the plot of $\ln(I/V^2)$ versus $1/V$, the so-called Fowler-Nordheim (FN) graph, exhibits a minimum V_{\min} that has been shown to be linearly proportional to the difference between the Fermi energy of the electrodes and the highest occupied molecular orbital (HOMO) level, where the gap was measured by ultraviolet photoelectron spectroscopy.⁵ Since FN graphs allows one to determine V_{\min} at not so large voltages,

i.e., before the breakdown of the junction, TVS has been employed as a versatile spectroscopic technique in molecular electronics.^{4,6-10}

Despite the large applicability of TVS in single-molecule electronics, the underlying physical mechanism of TVS is still under debate.¹¹⁻¹³ The original interpretation of TVS is based on Simmons model,^{4,5} where the electronic transport through molecular junctions is treated as a tunneling process. Within this model, the TVS minimum V_{\min} characterizes a transition in the transport mechanism, induced by the application of an external bias voltage, from tunneling to field emission. As a result, the shape of the tunneling barrier changes from trapezoidal to triangular. However, the interpretation of TVS based on Simmons model has been criticized by Huisman *et al.*, who have argued that it does not agree with experimental data; they have showed that experimental results are better explained by the coherent molecular transport model instead.¹¹ Within this model, electronic transport occurs by the occupation of molecular levels and it is described by the energy-dependent transmission function. Theoretical calculations have revealed that the coherent molecular transport model indeed captures the physics necessary to correctly interpret TVS.¹¹⁻¹³ According to the coherent transport model $V_{\min} \propto E_F - E_{\text{HOMO}}$, the energy gap between the Fermi level of electrodes E_F and the HOMO energy level of the molecule, provided $|E_F - E_{\text{HOMO}}| \gg \Gamma$, where Γ is associated with the coupling between the molecule and the electrodes.¹⁴ This condition is usually satisfied for nonorganic electrodes (e.g., gold) that are typically employed in single-molecule junctions. The validity of the relation $|E_F - E_{\text{HOMO}}| \gg \Gamma$ hence guarantees the applicability of TVS as a spectroscopic tool.¹¹

So far, all experimental and theoretical efforts to interpret TVS have dealt with nonorganic electrodes. However, many theoretical calculations on this topic suffer the well-documented limitation of DFT in correctly describing the alignment of the Fermi level of nonorganic electrodes and the frontier molecular orbitals [see for instance Ref. 15 and references therein], inducing errors in the description of charge transfer between the molecule and nonorganic contacts. This difficulty can be circumvented by considering molecular junctions with organic electrodes, where the molecule-leads electronic coupling naturally occurs via the carbon-carbon covalent bond. Examples are a carbon chain¹⁶ or a biphenyl molecule attached to carbon nanotubes (CNTs).¹⁷ Considering organic electrodes thus facilitates the mismatch between the Fermi level of the leads and the frontier molecular orbitals of the central molecule, dispensing the use of a “clip-alligator” molecule to mediate the coupling.

With this motivation in mind, we present an analysis of TVS in systems of oligo-*para*-phenylene attached to metallic CNT electrodes. In view of the previous arguments, this system could be regarded as an ideal testbed to investigate TVS. In addition, the employment of CNT electrodes^{18–20} offers many advantages if compared with usual organic electrodes since they exhibit many advantages in comparison to ordinary metallic contacts: they show higher conductivity,²¹ permit better contact to organic molecules,²⁰ and reduce the screening of the gate electric fields due their smaller size.¹⁹ Furthermore, recent advances in nanofabrication techniques permit a precise control of the gap size in between the CNT leads,²² which is crucial in the development of single-molecule junctions. Previously, we have shown that the current-voltage characteristics of a molecular junction composed of a biphenyl molecule attached to metallic carbon nanotubes is strongly correlated to the behavior of $\cos^2 \theta$ (θ being the twist angle between neighboring aromatic rings),¹⁷ in agreement with measurements of a series of biphenyl junctions.²³ Also, we have demonstrated that $\cos^2 \theta$ is proportional to a purely geometrical chiral parameter, revealing the importance of molecular conformation in the transport properties of these systems.¹⁷ In the present paper we demonstrate that the connection between the chiral parameter also holds for larger molecular junctions, composed of more than two phenyl rings. By means of a nonequilibrium Green’s functions (NEGF) method coupled to density functional theory, we demonstrate that the FN plot exhibits a minima, V_{\min} , that occurs whenever a resonance in the (I - V) characteristics is reached, a result that agrees with the coherent transport model to interpret the transition voltage spectroscopy. We find that V_{\min} also corresponds to the positions where negative differential resistance (NDR) occurs. The fact that the electrodes are organic is at the origin of differences in the behavior of V_{\min} if compared to case of molecular junctions with nonorganic contacts treated so far.

This paper is organized as follows. In Sec. II we describe the electronic transport calculations and detail the methodology used. Section III is devoted to the discussion of TVS, whereas Sec. IV deals with results concerning the geometrical degree of chirality of the system. Finally, Sec. V is reserved for the conclusions.

II. TRANSPORT CALCULATIONS AND METHODOLOGY

We investigate the electronic transport properties of single-molecule junctions composed of *n*-phenyl rings (up to five) as a finite central bridge and resistive region and two CNTs as semi-infinite leads with different chemical potentials. The model geometry of the system under study is depicted in Fig. 1.

The DFT²⁴ coupled to the NEGF formalism has been demonstrated to be highly reliable in describing electronic transport properties of single-molecule devices.^{17,25–27} As other methodologies,²⁷ our calculation procedure is developed to determine the electronic properties of molecular junctions attached to very large electrodes (reservoirs). To calculate the I - V characteristics of CNT-*n*-phenyl-CNT, we utilize first-principles calculations based on DFT coupled to an NEGF methodology implemented in FORTRAN code as previously presented,²⁶ as well as the SIESTA package.²⁷

The calculations employ the local density approximation (LDA) and with norm-conserving pseudopotentials. Single- ζ pseudoatomic orbital basis set were employed as it is recommended for CNTs. Also, larger basis set were tested but no qualitative results were found. The Hamiltonian matrices are constructed for the left and right leads from standard first-principles calculations on bulk periodic device for a semi-infinite region. To reach the self-consistency, the charge density is determined by integrating the contributions from scattering states between the lead’s chemical potentials given by the Fermi-Dirac distribution. This procedure will lead to a different charge density until the self-consistency is achieved.

Before performing the transport calculations in the junctions, we have investigated the transport properties of individual capped CNTs separately. We have verified that the CNTs are metallic, exhibiting ohmic and nonresonant behavior. This results confirms that the CNTs can be considered bulklike and hence adequate to be employed as electrodes in a Landauer transport calculation.

The current calculation is composed of two procedures, with molecular relaxation of the organic structure done by quantum mechanical methodologies with specific functional and basis set, both the LDA and the generalized gradient approximation (GGA), as presented in previous works.¹⁷ Similar results for the total energy calculations have been obtained using the first-principles methodology in the framework of DFT using SIESTA,²⁸ within the generalized gra-

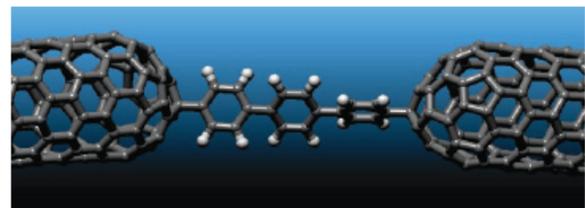


FIG. 1. (Color online) Model geometry for DFT + NEGF calculations consisting of a oligo-*para*-phenylene (with three phenyl rings) bridging the gap between single-wall metallic carbon nanotubes. In this work we have considered systems with up to five phenyl rings.

dent approximation for the exchange-correlation potential due to Perdew, Burke, and Ernzerhof.²⁹ The electron-ion interactions are described using *ab initio* norm-conserving fully separable Troullier-Martins pseudopotentials³⁰ in the Kleinman-Bylander form.³¹ The Kohn-Sham wave functions are expanded in combinations of pseudoatomic numerical orbitals. Double- ζ basis sets including polarization functions (DZP) are employed to describe the valence electrons.³² To guarantee a good description of the charge density, a cutoff up to 200 Ryd for the grid integration was utilized to project the charge density in real space and to calculate the self-consistent Hamiltonian matrix elements. All geometries were optimized until the remaining forces were less than 0.01 eV/Å in conjugate gradient coordinate optimization. Eight special k points were used for Brillouin zone sampling. To simulate the molecular junction, each optimized molecule, including the carbon atoms of the leads, were translated into a semi-infinite junction with several carbons and the supercell consists of two metallic zigzag carbon nanotubes as the left and right layers (with hundreds of atoms) and the n -phenyls bridging them. In the beginning of the calculation, the molecule is allowed to freely relax with the application of external bias and a structural rearrangement of the whole junction occurs as a result of the optimization procedure of the *ab initio* calculation. Therefore, there is an optimized molecular configuration and a torsional angle θ for each value of the applied bias. All atoms are relaxed, including a very tight optimization process, resulting in a force field less than 0.11 eV/Å. For the NEGF formalism, the electronic current is calculated after molecular relaxation by applying an external voltage V_e ranging from 0.0 V up to 1.1 V between the leads. The current is given by the Landauer-Büttiker formula³³:

$$I(V_e, \theta) = \frac{2e}{h} \int_{U_L(V_e)}^{U_R(V_e)} T(E, V_e, \theta) dE, \quad (1)$$

where $T(E, V_e, \theta)$ is the transmission coefficient at energy E , $U_R(V_e)$ and $U_L(V_e)$ are the energies corresponding to the right and left leads, respectively.

III. ELECTRONIC TRANSPORT AND TRANSITION VOLTAGE SPECTROSCOPY

In Fig. 2 we exhibit the FN graph, $\ln(I/V^2)$ versus V^{-1} for oligo-*para*-phenylene molecules, composed of two, three, four, and five phenyl rings, attached to metallic CNTs. We have found from this figure that the calculated FN graphs exhibit a similar behavior as the experimental curves obtained for molecular junctions with nonorganic (Au) electrodes.⁵ The FN graphs shows a voltage minimum V_{\min} , after which the behavior is almost linear. The TVS minimum V_{\min} is found from the minimum of the FN graph. The inset of Fig. 2 shows the current-voltage (I - V) characteristics for the system composed of three phenyl rings. From the inset one identifies three voltages (indicated by circles at applied bias around 0.77, 0.90, and 1.03 V) where NDR occurs, i.e., a nonohmic behavior in which the current decreases with increasing bias voltage. Figure 2 reveals that V_{\min} in the FN graph correspond to voltages where NDR occur. We have verified that the correspondence between V_{\min} and the voltages where NDR occurs also holds for all other junctions we have considered.

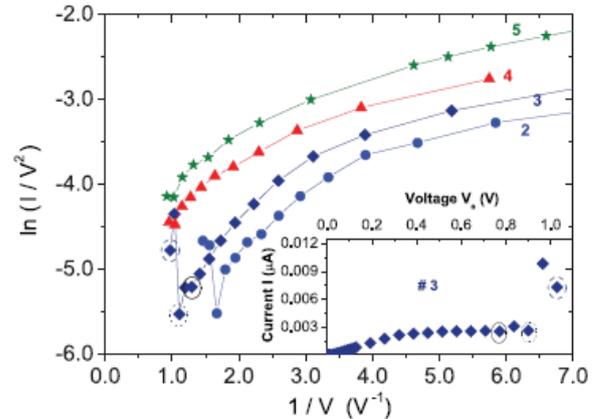


FIG. 2. (Color online) Fowler-Nordheim (FN) graph for oligo-*para*-phenylene composed of two (blue circles), three (dark blue lozenges), four (red triangles), and five (green stars) phenyl rings. The inset exhibits the current-voltage characteristics for system composed of three phenyl rings. The points labeled by circles correspond to voltages where negative differential conductance occurs, which coincide with the minima in the FN graph.

In general, the number of minima in the FN graph corresponds to the number of NDR in the I - V characteristics. In particular, for the system with three phenyl rings, there are three voltages where NDR occurs and, correspondingly, three minima in the FN graph (indicated by circles in Fig. 2). It is important to mention that NDR has been recently demonstrated, by means of *ab initio* calculations, to arise from the formation of monatomic carbon chains in molecular junctions with CNTs electrodes¹⁶ and also show up here in junctions composed of oligo-*para*-phenylene molecules attached to CNTs.

In order to understand the physical origin of NDR and its connection to V_{\min} , in Fig. 3 the transmission coefficient as a

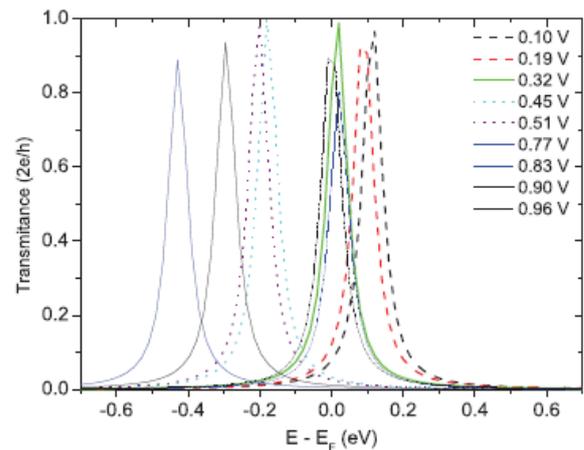


FIG. 3. (Color online) Transmission coefficients for the junctions composed of three rings of oligo-*para*-phenylene attached to CNTs as a function of energy for several different values of the external applied voltage V_e .

function of energy is exhibited for several values of the applied bias for the system composed of three phenyl rings. The NDR can be explained by noting that the effect of varying the bias voltage around V_{\min} is twofold. On the one hand, as the bias voltage increases before reaching the value V_{\min} , more resonant peaks enter in the bias window, contributing to an initial increase of the current. On the other hand, the increase of the bias voltage around V_{\min} also leads to a simultaneous decrease in the height of the transmission peak near the Fermi energy, which gives the largest contribution to the current. This can be seen by comparing the height of the transmission peaks near the Fermi energy at 0.32 V (well below $V_{\min} = 0.77$ V), 0.83 V (around V_{\min}), and 0.96 V (above V_{\min}): the height is large at low voltage, minimum around V_{\min} , and increases again above V_{\min} . As a result, this reduces the contribution, around the V_{\min} , of the resonant peak near the Fermi to the current in Eq. (1). Hence the net effect is an overall drop in the current and the onset of NDR around V_{\min} . A similar explanation for NDR also applies to linear chains of carbon atoms attached to CNTs leads.¹⁶ Furthermore, it is important to note in Fig. 3 that V_{\min} corresponds to vicinities of resonances below the HOMO level. More precisely, we have verified that V_{\min} occurs whenever the tail of a transmission peak enters in the bias window, as one can see by the position of the peak at $V_{\min} = 0.77$ V relative to lower limit of the bias window at this voltage. This result agrees with recent theoretical predictions based on the coherent transport model¹² and therefore corroborates with the scenario in which this model offers the correct interpretation to TVS.

The behavior of V_{\min} as function of $E_F - E_{\text{HOMO}}$ and the molecular length is shown in Fig. 4. The energy of the HOMO level is determined by the position of the first maximum of the transmission coefficient below the Fermi level of the electrodes. In the *ab initio* calculation, the variation of the external bias voltage was conducted by use of discrete steps. The error bars in Fig. 4 correspond to these variations,

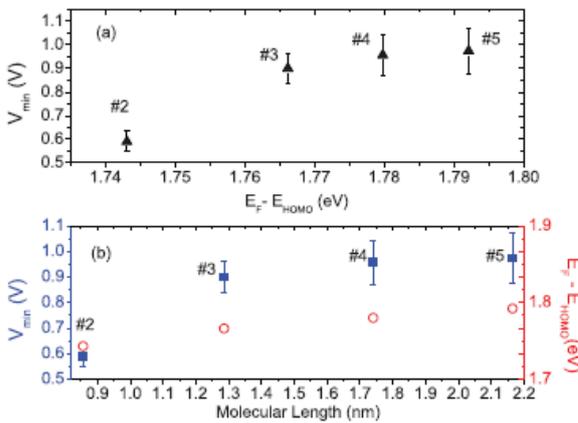


FIG. 4. (Color online) Fowler-Nordheim minimum voltage, V_{\min} , as function of (a) $E_F - E_{\text{HOMO}}$ (solid black triangles) and (b) length of the system (solid blue squares). The numbers on each point correspond to the number of phenyl rings in the molecule. (b) The energy gap (open red circles) between the Fermi level of the CNTs electrodes and the position of the HOMO level of the molecule as a function of the molecular length.

which are not homogenous. As a result, the error bars have different sizes. From the analysis of Fig. 4, one can see that V_{\min} is independent of length for molecules longer than 1.3 nm, i.e., for molecules composed of more than three phenyl rings. The fact that V_{\min} does not depend on the molecular length after a critical length qualitatively agrees with recent experiments.⁴ Figure 4 also reveals that the behavior of V_{\min} as a function of the energy difference between the Fermi energy of the CNTs electrodes and the HOMO energy of the central molecules, $E_F - E_{\text{HOMO}}$, is not strictly linear. The coherent transport model predicts that $V_{\min} \propto E_F - E_{\text{HOMO}}$ provided that $|E_F - E_{\text{HOMO}}| \gg \Gamma$, where Γ is associated with the electronic coupling between the molecule and the electrodes.¹⁴ This condition is not fulfilled in the system under study since, being organic, the electrodes permit a better electronic coupling to the molecular bridge, in contrast to what usually occurs for typical nonorganic (e.g., gold) electrodes. As a result, here the value of Γ is larger than it would be for typical molecular junctions composed of nonorganic electrodes, so the condition $|E_F - E_{\text{HOMO}}| \gg \Gamma$ for the occurrence of a linear relation between V_{\min} and $E_F - E_{\text{HOMO}}$ is not satisfied. On the other hand, the better coupling between the molecular bridge and the electrodes would permit a higher stability of the junction,²⁰ allowing for the application of higher values of the external voltage before a mechanical breakdown of the junction. Finally, it is important to mention that, as the coupling between the central molecules and the electrodes is strong, the *ab initio* calculations are less sensitive to the specific DFT exchange-correlation model used.³⁴ As a result, our results would not be significantly modified by the use of other functional instead of LDA.

IV. GEOMETRICAL DEGREE OF CHIRALITY AND MOLECULAR TRANSPORT

The aim of this section is to investigate if there exists a connection between the geometrical degree of chirality ψ and the transport properties of the oligo-*para*-phenylene attached to CNTs. The strong correlation between ψ and the I - V characteristics of single-molecule junctions composed of PPV²⁵ and biphenyl derivatives¹⁷ was recently unveiled, suggesting that it constitutes a more general trend in molecular electronics. In order to test this hypothesis we employ the chiral index ψ , introduced to determine the degree of chirality of molecules composed of a single atomic species, defined in Ref. 35 according to

$$\psi = Q^{il} B^{jm} \epsilon_{ijk} S^{klm}, \quad (2)$$

with ϵ_{ijk} the Levi-Civita tensor. In Eq. (2) the tensors S , B , and Q are given by

$$S^{klm} = \sum_{\alpha} \left[r_{\alpha}^k r_{\alpha}^l r_{\alpha}^m - \frac{1}{5} (r_{\alpha}^2)^2 (r_{\alpha}^k \delta^{lm} + r_{\alpha}^l \delta^{km} + r_{\alpha}^m \delta^{kl}) \right],$$

$$B^{ij} = \psi_B (e_1^i e_1^j - e_2^i e_2^j) \equiv \psi_B \tilde{B}^{ij}, \quad (3)$$

$$Q^{ij} = \psi_Q \left(e_3^i e_3^j - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right) \equiv \psi_Q \tilde{Q}^{ij}.$$

In Eqs. (3) δ^{ij} is the Kronecker delta, r_{α} is position vector of the atom α relative to the molecular center of mass, and ψ_B and

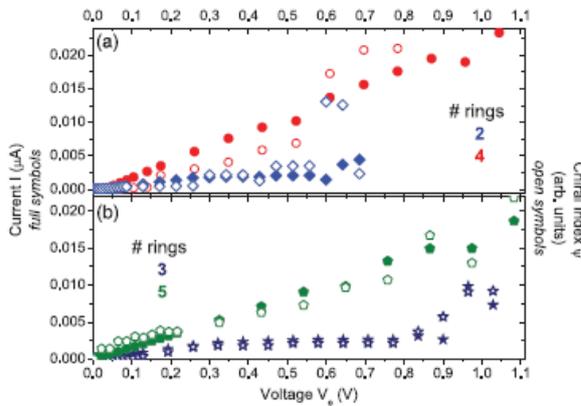


FIG. 5. (Color online) Current (left vertical axis) calculated by the DFT coupled with NEGF (solid symbols) and chiral index ψ (right vertical axis, open symbols) as a function of the external bias voltage for systems composed of n phenyl rings attached to carbon nanotube electrodes with (a) $n = 2$ (lozenges), $n = 4$ (circles) and (b) $n = 3$ (stars), $n = 5$ (pentagons).

ψ_D are the eigenvalues corresponding to the matrices \tilde{B} and \tilde{Q} , respectively. The orthonormal basis of vectors $\{e_1, e_2, e_3\}$ specifies the directions of the principal axis of the molecule. ψ , which depends only on the atomic positions, mathematically provides a measure of how much chiral an arbitrary molecule is. As a chiral measure, ψ is a pseudoscalar invariant under rotations, which guarantees that no rotation of the molecule exists that maps the mirror image of such molecule onto itself. Also, ψ must vanish for achiral configurations, such as bidimensional structures and molecules composed of less than four atoms.³⁵ The definition of chiral indexes for molecules composed of different atomic species exists and takes into account different weight functions that reflect the atomic weight.³⁵ However, for the oligo-*para*-phenylene attached to CNTs, the difference between the values of these indexes and ψ [Eq. (2)], is negligible due to the small atomic weight of the hydrogen relative to the carbon atoms.

In Fig. 5 the geometrical degree of chirality is calculated using the atomic positions and Eq. (2) and compared with the I - V characteristics of molecular junctions containing two to six phenyl rings. It is important to mention that the calculation of ψ probes the geometrical degree of chirality of the whole junction, including the CNTs, which are chiral molecules themselves. However, since CNTs are semi-infinite electrodes, their contribution to ψ remains constant as the applied bias voltage varies. The application of an external voltage V_e induces structural changes in the junction geometry, resulting in a different value of ψ for each value of V_e . From Fig. 5, one can see that the geometrical degree of chirality of the junction increases as the bias voltage is switched on. For molecules composed two phenyl rings, it was demonstrated that the angle between the rings θ is the relevant parameter in determining the value of ψ .¹⁷ For $\theta \approx 0$ the molecule is quasiplanar so ψ reaches its minimal value. As V_e varies, the molecules acquires a large out-of-plane component, the angle between the phenyl rings increases, and hence ψ also

tends to increase. For larger systems, composed of more than two phenyl rings, the dependence of the chiral index on molecular conformation is more complex, as ψ depends on the relative angles between all neighboring phenyl rings. As a result of the variation of the angle between the phenyl rings, the overlap between the π orbitals also varies, affecting the electronic conductance through the junction.²³ Other examples of the interplay between molecular conformation and electronic transport in biphenyl junctions, including the influence of temperature, have been discussed in Ref. 36. Figure 5 reveals that there exists a strong correlation between the current flowing through the molecular junctions and the purely geometrical chiral index ψ , showing that this result applies not only to some specific molecular junctions but also to a broader range of systems. This result confirms our suspicion that the connection between the geometrical degree of chirality and electronic transport properties of single-molecule junctions is a more general trend in molecular electronics, suggesting that transport measurements could be explored to determine the chirality and handedness of molecules, as optical activity measurements. Finally, from Fig. 5, one can see that ψ captures structural modifications in the molecular junction as the external voltage varies that show up in the I - V characteristics. As a result, it is interesting to remark how resonances in transport induces a significant structural and geometrical rearranging of the molecular junction.

V. CONCLUSIONS

In conclusion, we have investigated, by means of a nonequilibrium Green's function method coupled to density functional theory, electronic transport in molecular junctions composed of oligo-*para*-phenylene (with two, three, four, and five phenyl rings) attached to metallic carbon nanotubes electrodes. The FN plot exhibits minima, V_{\min} , that correspond to voltages where an NDR occurs in the current-voltage characteristics. We have found that V_{\min} occurs whenever the tail of a resonant transmission peak enters in the bias window. This result agrees with recent calculations performed within the coherent transport model,¹² hence corroborating the scenario in which this model gives the correct interpretation to TVS. It is important to emphasize that our finding that V_{\min} corresponds to voltages that exhibit NDR, which can be explained only in single-molecule junctions within the coherent transport model, further confirms the applicability of such model to adequately interpret TVS. Furthermore, the fact that the electrodes are organic is at the origin of important differences in the behavior of V_{\min} if compared to the case of molecular junctions composed of nonorganic (e.g., gold) treated so far. In particular, the expected linear behavior between V_{\min} and the energy gap between the electrodes Fermi levels and the HOMO level, observed for junctions with nonorganic contacts,^{4,5} does not occur as a result of a stronger coupling between the molecular bridge and the carbon nanotube electrodes. Finally, we have demonstrated that the strong correlation between a purely geometrical chiral index and the electronic transport properties in single-molecule junctions, recently unveiled in Refs. 17 and 25, also applies for more complex molecular bridges, composed of up to five phenyl rings.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, FAPERJ, VALE/FAPESPA, Rede Nanotubos

de Carbono/CNPq, INCT Nanomateriais de Carbono/CNPq, and ELETRONORTE.

- ¹A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
²N. J. Tao, *Nat. Nanotech.* **1**, 173 (2006).
³K. Moth-Poulsen and T. Bjornholm, *Nat. Nanotech.* **4**, 551 (2009).
⁴J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *ACS Nano* **5**, 827 (2008).
⁵J. M. Beebe, B. S. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026801 (2006).
⁶C. D. Zangmeister, J. M. Beebe, J. Naciri, J. G. Kushmerick, and R. D. van Zee, *Small* **4**, 1143 (2008).
⁷S. H. Choi, B. Kim, and C. D. Frisbie, *Science* **320**, 1482 (2008).
⁸A. Tan, S. Sadat, and P. Reddy, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 013110 (2010).
⁹G. Wang, T. W. Kim, G. Jo, and T. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5980 (2009).
¹⁰S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7158 (2009).
¹¹E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees, and S. J. van der Molen, *Nano Lett.* **9**, 3909 (2009).
¹²M. Araidai and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **81**, 235114 (2010).
¹³J. Chen, T. Markussen, and K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* **82**, 121412R (2010).
¹⁴T. Markussen, J. Chen, and K. S. Thygesen, e-print arXiv:1012.3650v1 (2010).
¹⁵C. B. George, M. A. Ratner, and J. B. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **113**, 3876 (2009).
¹⁶K. H. Khoo, J. B. Neaton, Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nano Lett.* **8**, 2900 (2008).
¹⁷C. A. Brito Silva, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, J. F. P. Leal, J. Del Nero, and F. A. Pinheiro, *Phys. Rev. B* **82**, 085402 (2010).
¹⁸K. Horiuchi, T. Kato, S. Hashii, A. Hashimoto, T. Sasaki, N. Aoki, and Y. Ochiai, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 153108 (2005).
¹⁹P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, and H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11774 (2004).
²⁰X. F. Guo *et al.*, *Science* **311**, 356 (2006).
²¹H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086601 (2005).
²²D. C. Wei, Y. Q. Liu, L. C. Cao, Y. Wang, H. L. Zhang, and G. Yu, *Nano Lett.* **8**, 1625 (2008).
²³L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nature* **442**, 904 (2006).
²⁴P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
²⁵F. A. Pinheiro, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, and J. Del Nero, *Phys. Rev. B* **81**, 115456 (2010).
²⁶A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 2243 (2008); A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho, and J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* **129**, 204701 (2008).
²⁷K. Stokbro, J. Taylor, and M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3674 (2003); J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 138301 (2002); Z. K. Qian, S. M. Hou, R. Li, Z. Y. Shen, X. Y. Zhao, and Z. Q. Xue, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 671 (2008).
²⁸P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); J. M. Soler *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
²⁹J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
³⁰N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
³¹L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
³²E. Artacho *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **215**, 809 (1999).
³³R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957); M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1761 (1986).
³⁴C. Toher, A. Filippetti, S. Sanvito, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146402 (2005).
³⁵A. B. Harris, R. D. Kamien, and T. C. Lubensky, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1745 (1999).
³⁶J. Chen and M. A. Reed, *Chem. Phys.* **281**, 127 (2002).

Anexo C – Artigo 3

Qualis B2 Engenharias IV

Neste anexo, encontra-se o artigo **José Fernando P. Leal, Shirsley J. S. da Silva, Ewerton R. Granhen, Carlos A. B. Silva Junior, Marcos Dionízio Moreira, Carlos A. Achete, Rodrigo B. Capaz and Jordan Del Nero**, “*Properties of Charged Defects on Unidimensional Polymers*”, **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience** **8**, 1–9, 2011. Neste artigo participei como colaborador que foi trabalho de mestrado do José Fernando P. Leal.