



Universidade Federal do Pará  
Instituto de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

# Simulação de Transporte Eletrônico em Dispositivos Unimoleculares Baseados em Indicadores de pH

por

Ewerton R. Granhen

Belém/Pa

2009

Ewerton Ramos Granhen

# Simulação de Transporte Eletrônico em Dispositivos Unimoleculares Baseados em Indicadores de pH

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Pará para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Belém/Pa

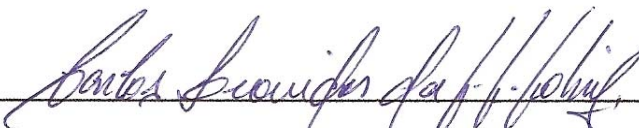
2009

Membros da comissão julgadora da Dissertação de Mestrado de **Ewerton Ramos Granhen**, apresentada e aprovada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, da Universidade Federal do Pará, em 03 / 02 / 2009.



---

Prof. Dr. Jordan Del Nero  
Departamento de Física – UFPA  
(Orientador)



---

Prof. Dr. Carlos Leonidas da Silva Souza Sobrinho



# Dedicatória

Aos meus pais, irmão e à minha amada  
Daniela.

# Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, a meus pais, Joaquim Granhen e Raimunda Granhen, pela confiança e incentivo depositados durante toda minha vida. Meu irmão, Edney Granhen, pelo exemplo de pesquisador e orientação a mim conferida, sempre que possível.

Agradeço também a minha namorada Daniela Oliveira pelo carinho, apoio e paciência. Inclusive durante a revisão textual desta dissertação conferida por ela.

A orientação do Prof. Dr. Jordan Del Nero – compartilhada pelo Prof. Dr. Fabrício M. Souza e a companheira de mestrado Denille B. de Lima que me ajudou a construir parte dos resultados apresentados nessa dissertação.

Agradeço ao Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA) e aos colaboradores Prof. Dr. Danilo e Prof. Dr. Edney, pois sem o envolvimento deles este trabalho não teria sido iniciado.

Estendo os agradecimentos aos amigos conquistados nessa fase: Thiago, Rui, Getúlio, Williams, Luciana, Kellen entre outros. Agradeço ao Prof. Dr. Ivan pelo apoio no início do mestrado. Agradeço à Eletronorte pelo apoio financeiro durante parte do curso. Finalmente, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente nesta minha trajetória acadêmica.

# Epígrafe

Onde a natureza termina de produzir suas formas, ali o homem começa, com coisas naturais e com a ajuda da própria natureza, criar infinitas variedades de forma.

Leonardo Da Vinci

# Resumo

Nas últimas décadas, diversos pesquisadores têm tentado empregar moléculas em dispositivos eletrônicos de nanoescala. Por este motivo, diferentes parâmetros eletro/ópticos, que regem o transporte eletrônico em moléculas orgânicas, precisam ser analisados. Neste trabalho foi desenvolvido um estudo de transporte de carga para o composto Vermelho de Propila, popularmente utilizado como indicador de pH. A motivação para estudá-lo resulta de sua estrutura constituída por subunidades doadora-aceitadora, acopladas via grupo *azo* (N=N), uma característica bem conhecida em retificadores moleculares. A metodologia utilizada para tratar o sistema em equilíbrio é baseada em métodos de Mecânica Molecular e Hartree-Fock. Sendo que, para simular o sistema em não-equilíbrio, foi empregado o formalismo de Landauer-Büttiker. Através desses métodos, as curvas características do sistema molecular foram traçadas e comparadas. O resultado da comparação permitiu explicar os fenômenos que regem o transporte eletrônico na nanoestrutura. Além disso, foram analisados os efeitos de contatos metálicos, ligados a molécula na presença de campo elétrico externo.

Palavras-Chave: Vermelho de Propila, Landauer-Büttiker, Retificador Molecular Transporte Eletrônico.

# Abstract

In recent decades, several researchers have tried employ molecules in electronic devices of nanoscale. For this reason, different electro / optical parameters, governing the electronic transport in organic molecules, need to be analyzed. In this work was developed a charge transport study to the composed propyl red, popularly used as pH indicator. The motivation to study it results from its structure formed of donor-acceptor subunits, coupled via azo group ( $N = N$ ), a well known feature in molecular rectifiers. The methodology used to treat the system in equilibrium is based on Molecular Mechanics and Hartree-Fock methods. However, another method, based on the Landauer-Büttiker formalism, to non-equilibrium system was employed. Through these methods, the feature curves of molecular system were drawn and compared. The result of comparison lowed explain the phenomena that govern the electronic transport in nanostructure. Besides that, was analyzed the effects of metal contacts, connected on molecules in presence of external electric field.

**Key-Words:** Propyl Red, Landauer-Büttiker, Molecular Rectifier, Electronic Transport.



# Lista de Publicações

GRANHEN, E. R.; SOUZA, F. M.; DEL NERO, J. Electro/Optical Properties study of Molecule Propyl Red through Quantum Calculus for Application as Molecular Device. Amazonian Symposium on Physics – ASP, 2008.

Disponível em: [http://www2.ufpa.br/ppgf/ASP2008\\_arquivos/poster17.pdf](http://www2.ufpa.br/ppgf/ASP2008_arquivos/poster17.pdf).

# Lista de Símbolos e Abreviações

$m_e^*$	Massa efetiva do elétron
$\hat{H}$	Hamiltoniano
$\Psi$	Função de onda do elétron
$\phi$	Função orbital
$\chi_k$	Função de base k
$\Gamma$	Taxa de tunelamento de elétron, relacionado diretamente a intensidade de acoplamento entre diferentes sistemas eletrônicos.
$\varepsilon$	Energia ou nível de energia
$\sigma_0$	Tensão intrínseca do material semiconductor
$\varphi$	Permissividade do semiconductor
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\mu$	Unidade métrica micro ( $10^{-6}$ ) ou potencial químico quando presente em equações.
AFM	Atomic Force Microscope
CI	<i>Configuration interaction</i> . Interação de Configuração. É utilizado para calcular de forma sistemática a energia de correlação eletrônica de um sistema multieletrônico.
CNDO	Complete Neglect Differential Overlap. Baseado na aproximação ZDO.
e	Carga (elétrons)
E	Campo elétrico
e x E	Acúmulo de carga <i>versus</i> campo elétrico
eV	Elétron-Volt
G	Condutância ou Quanta de condutância ( $G_0$ )
GFMA	Grupo de Física de Materiais da Amazônia
h	Constante de Planck ( $4,135667 \times 10^{-15}$ eV.s)
HEM	Hybrid Electronic Materials
HF	Hartree-Fock.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.

INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap.
IxV	Corrente elétrica <i>versus</i> Tensão elétrico
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
M	Molécula isolada (no caso, Vermelho de Propila)
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MBFET	Molecular $\pi$ -Bridge Field Effect Transistor
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap. Baseado em modificações da aproximação INDO
MM+	Método de Mecânica Molecular
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap. Baseado em modificações da aproximação INDO
n	Unidade métrica nano ( $10^{-9}$ )
N <sub>A</sub>	Concentração de aceitadores (semicondutores)
N <sub>D</sub>	Concentração de doadores (semicondutores)
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap.
nm	nanometro.
NTC	Nanotubos de Carbono
OLEDS	Organic Light-Emitting Diode
ONW	Organic Nanowire.
PM3	<i>Parametric Method 3</i> . “Reparametrização” do método semi-empírico AM1.
R	Radical de uma molécula (quando aparece em: O=CR–OH) ou Distância do núcleo quando presente em equações.
SH	Grupo tiol (Enxofre + Hidrogênio)
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscope
T	Probabilidade de transmissão
u.a	Unidade Atômica (Campo elétrico)
V	Vtagem ou tensão elétrica
ZINDO/S-CI	Zerner-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy – Configuration Interaction
ZDO	Zero Differential Overlap.

# Lista de Figuras

Figura 1.1: Fórmulas moleculares (superior), esquema de organização (médio) e imagem do STM com interface de solução líquida (inferior) para o mono, bi e tri bloco de construção funcional (da esquerda para a direita) [27].....	6
Figura 1.2: Equipamento MBE utilizado em técnicas de self-assembly.....	7
Figura 1.3: (I) A imagem de um microscópio de varredura de sonda (SPM); (II) Esquema de funcionamento; (III) O Nanoprobe sendo usado para unir e separar um único complexo supramolecular. ....	8
Figura 1.4: Composto Vermelho de Propila – <i>Propyl Red</i> com o grupo O=CR–OH (a) na posição <i>para</i> e (b) na posição <i>orto</i> . ....	11
Figura 2.1: Modelo adotado para descrever o transporte eletrônico no sistema D- $\pi$ -A . Em (I), os níveis localizados são acoplados a uma fonte e um dreno via barreiras de tunelamento simétricas. Outro formato, incluindo barreiras assimétricas e um dos níveis alargado, pode ser visto em (II). No gráfico (III) são associados diferentes comportamentos de curvas IxV, através de cores, à peculiaridades do modelo, tanto para polaridade de tensão direta (IV) quanto reversa (V). ....	19
Figura 3.1: Molécula Vermelho de Propila (D – conjugação- $\pi$ – A), com estado fundamental otimizado pelo método de Mecânica Molecular, disposta nos seguintes estágios: (a) Molécula isolada (M); (b) Ligada ao grupo tiol (HS-M-SH); (c) Conectada ao eletrodo de alumínio através do átomo de enxofre (AlS-M-SAl). ....	32
Figura 3.2: Gráfico referente ao acúmulo de carga <i>vs</i> campo elétrico externo. A curva apresenta ainda dois pontos de ressonância $-11.10^{-3}$ u.a e $22.10^{-3}$ u.a, respectivamente. ....	33
Figura 3.3: Gráfico acúmulo de carga <i>vs</i> campo elétrico contendo apenas pontos de saturação. ....	34
Figura 3.4: Gráfico carga <i>vs</i> campo elétrico contendo dois pontos de saturação - $7.10^{-3}$ u.a e $6.10^{-3}$ u.a, respectivamente. ....	35
Figura 3.5: Gráfico comparativo de acúmulo de carga <i>vs</i> campo elétrico para todos os estágios. ....	36
Figura 3.6: Espectro de absorção UV-visível do Vermelho de Propila para valores de campo nulo e associados a ressonância. ....	37
Figura 3.7: Espectro de absorção para HS – M – SH para pontos de saturação...	37

Figura 3.8: Variação dos quatro primeiros orbitais de fronteira (HOMO & LUMO) em função do campo elétrico, para cada estágio em que a molécula foi submetida. ....	39
Figura 3.9: (a) Campo elétrico de uma junção pn polarizada reversamente; (b) campo elétrico de um capacitor de duas placas. ....	40
Figura 3.10: Gradiente de concentração de elétrons e lacunas injetados para dois valores de tensão de polarização direta $v_{d2} > v_{d1}$ . Quando $v_d$ é aumentado de $v_{d1}$ a $v_{d2}$ , um incremento de carga $\Delta Q$ flui através da junção PN em resposta ao incremento de tensão $\Delta v_d = (v_{d2} - v_{d1})$ . ....	41
Figura 3.11: Capacitância diferencial em função do campo elétrico aplicado a molécula de vermelho de propila sujeita aos seguintes estágios: (a) isolada; (b) conectada ao grupo tiol (SH); (c) conectada ao eletrodo de Al. ....	42
Figura 3.12: Gráficos $I \times V$ e acúmulo de carga em função da tensão após o modelamento para o estado D – $\pi$ conjugado – A (M). ....	44
Figura 3.13: Gráficos $I \times V$ e acúmulo de carga em função da tensão após o modelamento para o seguinte estado: HS – M - SH. ....	45
Figura 3.14: Gráficos $I \times V$ e acúmulo de carga em função da tensão após o modelamento para o estado ALS – M – SAL. ....	45
Figura 3.15: Comparativo entre curvas características do dispositivo molecular com um diodo usual: (a) e $x$ V do Propyl red; (b) $I \times V$ do Diodo [58]. ....	46

# Sumário

Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
Lista de Publicações.....	viii
Lista de Símbolos e Abreviações .....	ix
Lista de Figuras .....	xi
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Nanotecnologia.....	1
1.2. Eletrônica molecular.....	2
1.3. Técnicas de nanofabricação .....	5
1.3.1. Síntese Química .....	5
1.3.2. Autoconstrução (self-assembly) .....	6
1.3.3. Montagem Posicional .....	7
1.4. Características da nanoestrutura utilizada.....	9
1.4.1. Grupo doador e aceitador.....	9
1.4.2. Grupo azo .....	10
1.4.3. Grupo tiol (SH) e o eletrodo de Al.....	10
1.5. Objetivo .....	11
<b>2 Do Modelo à Metodologia Quântica .....</b>	<b>13</b>
2.1. Transporte eletrônico pela molécula.....	13
2.2. Formalismo de Landauer-Büttiker .....	15
2.3. Modelando do transporte eletrônico.....	16
2.4. Fundamentação Quântica .....	20
2.4.1. Aproximação de Born-Oppenheimer .....	20
2.4.2. Aproximação para N-elétrons.....	21

2.4.3. O método de Hartree-Fock Roothaan.....	24
2.4.4. Método Variacional .....	27
2.5. Métodos Semiempíricos .....	27
<b>3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>30</b>
3.1. Curva característica e $\chi$ E .....	33
3.1.1. Vermelho de Propila .....	33
3.1.2. Vermelho de propila com grupo tiol (SH).....	34
3.1.3. Vermelho de propila com eletrodo (SAI).....	34
3.1.4. Gráfico comparativo .....	35
3.2. Espectro de Absorção do Vermelho de Propila .....	36
3.3. Variação dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO .....	38
3.4. Curva de capacitância diferencial.....	40
3.5. Modelamento pela fórmula de Landauer.....	43
<b>4 Conclusões Gerais e Perspectivas.....</b>	<b>47</b>
<b>Referências.....</b>	<b>49</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Nanotecnologia

Nanotecnologia é descrita como a arte e a ciência de construir dispositivos complexos e estruturas com precisão atômica [1], [2]. O prefixo “nano” simboliza a escala nanométrica (nm), que equivale à bilionésima parte de um metro ( $10^{-9}$  m) ou aproximadamente 10 diâmetros atômicos. Em geral, os termos nanociência e nanotecnologia são usados para designar estudos sobre estruturas sintetizadas artificialmente por uma variedade de métodos físicos, químicos e mecânicos [3], [4] com tamanho compreendido entre 0,1 e 100 nm.

Duas maneiras possíveis de criar estruturas em nanoescala são:

- Bottom Up
- Top Down

O modo conhecido como top down (confecção de pequenas estruturas a partir de blocos maiores) utiliza a litografia, como método de fabricação, para criar estruturas cada vez menores, até alcançar a escala nanométrica. O modo bottom up é o modo de fabricação de nanomateriais que utiliza subunidades pequenas (átomos ou moléculas) para construir estruturas maiores.

A síntese de estruturas em nanoescala usa uma variedade de métodos, como:

Deposição de vapor químico ou físico, condensação de gás, precipitação química, reações de aerosol, modelamento biológico, processamento de blocos precursores (atrito mecânico, cristalização do estado amorfo, separação de fase), e da natureza (sistemas biologicamente imitados) [5]-[7].

Pesquisadores estão tentando construir miniaturas de dispositivos mecânicos; armazenar informação em menos espaço e desenvolver computadores que



executem mais operações em menos tempo e espaço. Este tipo de engenharia requer controle destas questões a nível molecular. Alguns avanços nesse sentido podem ser listados a seguir:

Um famoso experimento realizado por Don Eigler e Erhard Schweizer, em 1990, na IBM<sup>TM</sup>. Eles moveram átomo de xenônio em uma superfície de níquel para escrever o logo da empresa utilizando uma ponta de Microscópio de força atômica (AFM – *Atomic force microscope*) [8]. Uma simples rotação em velocidade de uma molécula em forma de hélice, dentro de um entrelaçado supramolecular, foi observada com um Microscópio de varredura por tunelamento (STM – *Scanning tunneling microscope*) [9]. Tais hélices moleculares podem conduzir ao desenvolvimento de dispositivos nanomecânicos.

Nanotubos de carbono (NTC) em combinação com outros materiais têm seu potencial elevado, podendo se tornar parte de um novo tipo de circuito integrado. NTCs exibem propriedades condutivas, sua síntese é simples e podem fazer um papel dual com metal e material semicondutor em eletrônica molecular [10].

A capacidade de manipular a matéria em nanoescala traz benefícios em diversas áreas, tais como produção de materiais mais resistentes e leves, desenvolvimento de medicamentos mais eficazes, criação de chips de computadores mais rápidos, avanço na tecnologia de informação e comunicação, etc. Tantos benefícios atraem interesse e investimentos de diferentes campos, incluindo da medicina, militar, da indústria aeroespacial, da computação entre outros.

Estas realizações mostram as possibilidades da nanotecnologia e a necessidade do controle a nível molecular. A seguir, serão discutidas a importância e contribuições desta subárea da Nanotecnologia, a eletrônica molecular, principal foco deste trabalho.

## **1.2. Eletrônica molecular**

A eletrônica molecular é uma área que engloba pesquisa com estruturas atômicas e moleculares que poderão ser usadas na fabricação de dispositivos eletrônicos. Nesta área, o desafio é desenvolver estruturas moleculares que

executem chaveamento, amplificação e, em seguida, possam ser combinadas para formar estruturas maiores e estáveis [11], processo conhecido como bottom-up. Pois ao contrário de nanoestruturas construídas a partir de sólidos volumosos (processo top-down), as moléculas já estão presentes na natureza em escala nanométrica.

Imagine um fio no qual a presença ou ausência de um único átomo determina sua condutividade elétrica ou um sistema de moléculas em que um processo de reconhecimento biomolecular permita novos caminhos para condutividade. Agora combine este sistema molecular com os materiais semicondutores inorgânicos tradicionais e metais de tal modo que possa endereçar às trilhas condutivas de uma maneira eletronicamente útil (i.e. retificação).

Estas combinações e uma recepção de outros sistemas de metal-molécula-semicondutor igualmente diversos são os componentes fundamentais de um material eletrônico híbrido (HEM – *hybrid electronic materials*), por outro lado é conhecido como uma estrutura eletrônica molecular. Estes sistemas orgânico-inorgânicos sem dúvida estão abrindo portas para possibilidades antes inconcebíveis na área da eletrônica de nano escala [12].

Em 1997 Sander J. Tans et al. [13] relatam medidas de transporte elétrico realizadas em estruturas de nanotubos de single-wall, confirmando seu comportamento como um condutor elétrico bastante resistente.

Hagen Klauk [14] demonstrou um circuito orgânico com consumo de energia bastante reduzido, usado num dielétrico de porta de monocamada auto-ajustável e dois semicondutores moleculares aero-estáveis (pentacene and hexadecafluorocopperphthalocyanine,  $F_{16}CuPc$ ) diferentes.

Tem-se o surgimento dos Diodos emissores de luz orgânicos (OLEDS – *organic light-emitting diode*), já utilizados em telas para televisores, celulares e painéis. Os OLEDs são LEDs (light-emitting diode) com um filme orgânico que lhes dão a eletroluminescência. Em relação às telas de cristal líquido (LCD – liquid crystal display), os OLEDs não precisam de iluminação traseira (back light) e sua cor varia com o potencial elétrico aplicado [15].

O Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA) trouxe contribuições importantes para a comunidade científica, como algumas que serão listadas:

Trabalhos realizados com compostos indicadores de pH já vem sendo estudados. As propriedades eletrônicas da solução de metil laranja foi analisada sobre diferentes condições de pH [16]. A comparação dos resultados teóricos e experimentais sugeriram que até com baixo pH, quando a probabilidade de isomerização cis-trans é aumentada, a conformidade trans da molécula de metil laranja deveria dominar os espectros não-lineares deste composto.

Uma molécula da família do pyridinium betaines com estrutura D-ponte-A foi investigada [17] para um número  $n$  de duplas ligações na conexão da cadeia conjugada. Usando-se diversos métodos quânticos para análise de transporte eletrônico concluiu-se que se tratava do modelamento de um Transistor de Efeito de Campo  $\pi$ -conjugado Molecular (MBFET – Molecular  $\pi$ -Bridge Field Effect Transistor).

Dispositivos moleculares compostos por um sistema push–pull, com Doador–Ponte–Aceitador, foram analisados [18], [19]. Ao aplicar-se, com sucesso, uma regra de transporte eletrônico para derivados de alkanethiol [19], identificou-se uma resposta de retificação bidirecional (com duas regiões operacionais).

Foi mostrado em um recente trabalho, com contribuição significativa para a área de nanoeletrônica, o projeto de um dispositivo orgânico de três terminais [20]. Estudos mais detalhados sobre este nanodispositivo revelaram um comportamento similar a dispositivos semicondutores usuais (TRIAC, SCR e diodo de Schottky).

Um trabalho de investigação do transporte eletrônico para uma família de nanofio orgânico (ONW - *nanowire organic*) serviu para elaborar uma regra de projeto de nanodispositivos metal -molécula-metal e melhorar a eficiência da condutividade destes materiais [21].

Muitos trabalhos promissores foram feitos na eletrônica molecular, mas grandes desafios ainda existem. Por exemplo, apenas a geometria de dispositivos simples é teoricamente compreendida, enquanto que os mais complexos ainda necessitam ser estudados. Além disso, reações químicas podem ocorrer durante o transporte elétrico através da molécula.

É com base nesse histórico científico que este presente trabalho é motivado. Na seção seguinte são focados métodos de fabricação em bottom-up para aplicação em eletrônica molecular.

### **1.3. Técnicas de nanofabricação**

Embora este trabalho não utilize experimentalmente essas técnicas, o autor achou relevante colocá-las, com o objetivo de mostrar o que se dispõe atualmente para tornar possível o sistema aqui investigado. Além disso, nenhuma discussão sobre eletrônica molecular pode ignorar os métodos que fizeram a pesquisa na área possível e importante.

Aqui as principais técnicas comentadas ou citadas usam processo bottom-up, pois seriam as mais adequadas para o sistema tratado neste trabalho. O processo de fabricação envolve a construção de estruturas átomo a átomo ou molécula a molécula e pode ser dividido em três categorias:

- Síntese química,
- Autoconstrução e
- Montagem posicional

Nas duas primeiras manipulam-se conjuntos ou aglomerados de moléculas ou partículas através de processos naturais. Na última técnica, os átomos ou moléculas são deliberadamente colocados um a um.

#### **1.3.1. Síntese Química**

A síntese de produtos químicos é um método de produzir materiais, tais como as moléculas ou as partículas, que podem ser usadas diretamente como produtos na sua forma desordenada, ou como blocos de construção em materiais com estrutura organizada e bem definida, produzidos segundo as técnicas esboçadas nas seções abaixo. Este tipo de processo baseia-se na mudança de fase de uma dada substância (denominada precursor) seguida de uma reação química que possibilita a formação de nanopartículas ou nanomateriais.

A capacidade de produzir ou manipular é extremamente importante para a produção de nanomateriais: Misturar partículas à escala nanométrica, antes destas se aglomerarem, permitirá que novos materiais sejam criados.

### 1.3.2. Autoconstrução (self-assembly)

A autoconstrução é uma técnica de produção em que os átomos ou moléculas se arranjam nas estruturas desejadas de escala nanométrica, através de interações físicas ou químicas entre as várias unidades. Embora este tipo de processos ocorra na natureza há milhares de anos, a sua aplicação na indústria é relativamente recente.

Um exemplo de aplicação para a eletrônica molecular pode ser o usado por Martin [22], [23] que demonstrou a retificação molecular sugerida por Aviram e Ratner [24]. Mais recentemente Charra e colaboradores descobriram, utilizando técnicas de self-assembly, uma nova unidade molecular, que agia como um grupo funcional ligante, capaz de formar clips intermoleculares de superfície-auxiliar forte [25], [26]. Abaixo pode ser visto uma figura que ilustra a técnica de self-assembly.

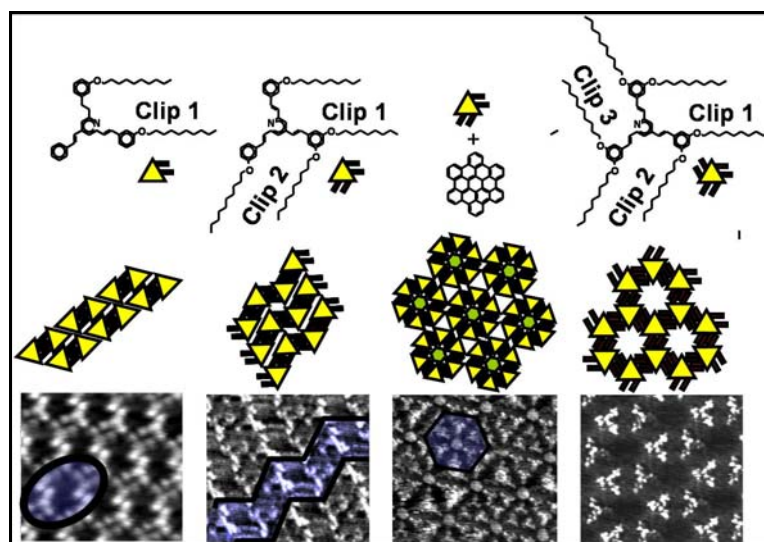


Figura 1.1: Fórmulas moleculares (superior), esquema de organização (médio) e imagem do STM com interface de solução líquida (inferior) para o mono, bi e tri bloco de construção funcional (da esquerda para a direita) [27].

Ainda na categoria de autoconstrução tem-se a técnica Molecular Beam Epitaxy (MBE). Na MBE, os elementos constituintes da nanoestrutura são convertidos em feixes moleculares e, posteriormente, depositados sobre um substrato cristalino para formar várias camadas epitaxiais finas. Esta deposição sobre o substrato é obtida através da desaceleração dos íons antes destes atingirem o mesmo (para evitar que os aglomerados de átomos sejam desintegrados), caso contrário haveria uma deposição forçada.

Quando as substâncias se ligam ao substrato, elas formam uma estrutura fixa, determinada pelas propriedades de ambos. Se for controlada a quantidade, o tipo de átomos e moléculas que se depositam no substrato será possível criar estruturas diferentes. Um instrumento utilizado com essa função é o MBE, que possibilita, por exemplo, a produção controlada de cristais de alta qualidade com uma espessura de poucos átomos.

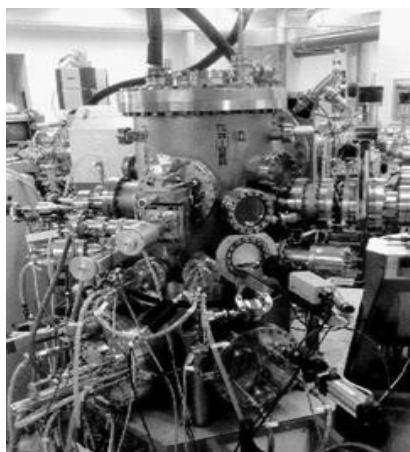


Figura 1.2: Equipamento MBE utilizado em técnicas de self-assembly.

### 1.3.3. Montagem Posicional

A última técnica bottom-up é a montagem posicional, na qual átomos, moléculas ou agregados de átomos são deliberadamente manipulados e posicionados um a um. Aqui são utilizadas técnicas como a microscopia por varredura de sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy) para trabalhos em superfícies ou pinças ópticas em espaço livre. Esse conjunto de instrumentação disponível é também conhecido como Nanosondas.

Essas Nanosondas proporcionam resultados visuais e palpáveis em tempo real, pois aumentaram o senso de contato com o sistema experimental em nanoescala;

algo essencial para o progresso da eletrônica molecular. Trabalhos que discutem um pouco mais sobre Nanosondas podem ser encontrados em [28]-[30].

É possível construir cadeias atômicas usando a microscopia de varredura por tunelamento, como mostra a figura 1.3 (III). Lá, a ponta é colocada em contato com a superfície e então lentamente retirada, de forma que um fio atômico pequeno seja formado na região de contato [31].

Nesta figura pode ser visto além do equipamento (I) utilizado no experimento como seu esquema de funcionamento (II) que consiste de um Nanoprobe que é constituído basicamente por um sistema de varredura da amostra (1), geralmente por meio de um elemento piezoelétrico, de um sensor (2), de um medidor do sinal do sensor (3) incorporado numa malha de realimentação para o ajuste fino da aproximação da amostra ao sensor. Um computador de controle (4) que atua sobre o sistema de varredura, recolhe os dados do medidor de sinal e converte-os em imagem.

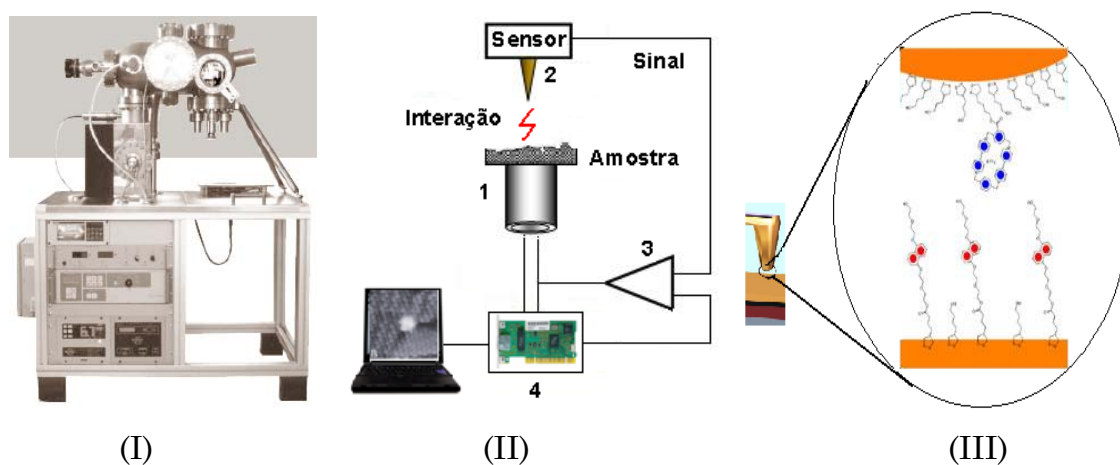


Figura 1.3: (I) A imagem de um microscópio de varredura de sonda (SPM); (II) Esquema de funcionamento; (III) O Nanoprobe sendo usado para unir e separar um único complexo supramolecular.

A utilidade e importância da microscopia por varredura estão ligadas à sua capacidade de caracterizar e medir com precisão a nível atômico, mas não voltada ainda para produção em escala. Por fim, essas são algumas das técnicas utilizadas na construção de nanodispositivos.

## 1.4. Características da nanoestrutura utilizada

Aviram e Ratner [24] demonstraram teoricamente a possibilidade de uma molécula orgânica funcionar como um diodo retificador molecular. Desde então, uma série de experimentos realizados por químicos, físicos e engenheiros têm mostrado que substituindo polifenílenos e pequenas moléculas orgânicas obtêm-se, corrente elétrica chaveada e armazenamento de informação. Moléculas aromáticas como benzeno e polifenílenos tem conjugação- $\pi$ , pela qual os elétrons podem fluir facilmente. Tipicamente, para mostrar propriedades de retificação na escala molecular, uma molécula deve ter aproximadamente as propriedades de um diodo retificador de estado sólido com junção p-n [32].

### 1.4.1. Grupo doador e aceitador

É possível obter subunidades moleculares tipo p (aceitador) e tipo n (doador) substituindo no anel benzeno, pois este apresenta boa estabilidade química, grupos funcionais aceitadores ou doadores de elétrons. Então, um retificador molecular poderia ser construído combinando estas duas subunidades moleculares, doadora e aceitadora ao anel aromático. Os grupos funcionais doadores podem ser:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ . Enquanto que os grupos funcionais aceitadores são:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ .

Para um dispositivo atuar como um diodo retificador ou transistor é necessário controlar o fluxo de elétrons para obter as propriedades eletrônicas desejadas. No caso de uma molécula de benzeno substituída por um grupo elétron-aceitador, a densidade de elétrons- $\pi$  no anel de benzeno é reduzida, considerando que para a substituição de um grupo elétron-doador, a densidade de elétrons- $\pi$  é aumentada.

Sabe-se que o efeito da densidade de elétron reflete diretamente na estrutura eletrônica das moléculas correspondentes. Conseqüentemente, a compreensão dos níveis de energia de orbitais moleculares discretos é necessário para manipular o transporte de elétron pela molécula.

No caso do doador substituído no benzeno, o nível de energia ocupado (HOMO – highest occupied molecular orbital) e desocupado (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) apresentam aumento por causa de maior repulsão de elétron-



elétron, em contrapartida, no caso de grupos aceitadores substituídos no benzeno, o nível de energia do HOMO e LUMO apresentam diminuição devido a uma relativa redução da densidade de elétrons.

As moléculas, doadora e aceitadora, podem ser conectadas por uma cadeia alifática, como metileno (- CH<sub>2</sub> -) ou dimetileno (- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> -), que agirá como um espaçador promovendo uma barreira de potencial para o transporte de elétrons de uma extremidade a outra da nanoestrutura [32].

#### 1.4.2. Grupo azo

Neste trabalho, em particular, a cadeia responsável por estabelecer a barreira de potencial para o transporte eletrônico será o *grupo azo* (-N=N-). Este grupo quando ligado a sistemas aromáticos passa a apresentar características de corante reativo, um produto bastante usado na indústria têxtil para colorir fibras [33].

A razão pela qual os compostos azos são intensamente coloridos deve-se, em geral, ao fato da ligação diazenodiila, -N=N-, fazer conjugação com dois anéis aromáticos. Esta conjugação fornece um sistema estendido de deslocamento de elétrons  $\pi$  e permite absorção de luz na região do visível [33].

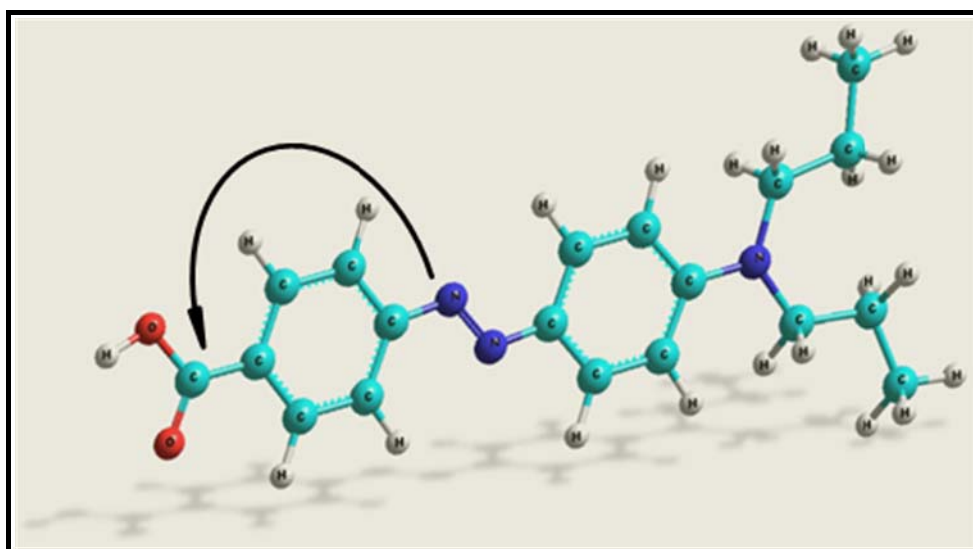
Por esses motivos o grupo azo não poderá ser alterado na molécula a fim de manter o caráter corante e sensível a luz da molécula de Vermelho de Propila.

#### 1.4.3. Grupo tiol (SH) e o eletrodo de Al

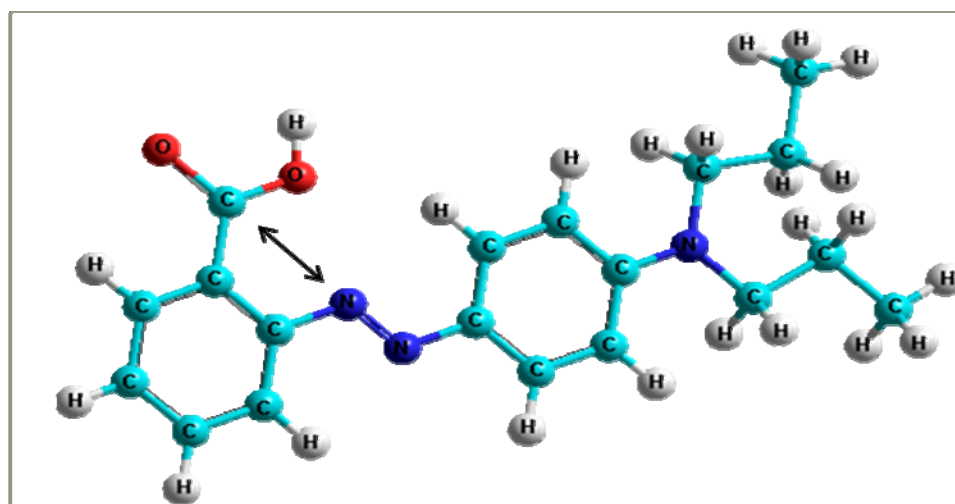
Deve-se ter em mente que moléculas isoladas não podem constituir dispositivos retificadores (ou outros quaisquer) usuais, sem que seja estabelecida sua conexão com eletrodos, que podem ser constituídos de átomos de ouro (Au) ou de alumínio (Al). Só que esta ligação não pode ser direta, mas mediante um grupo chamado tiol (-SH). Para o sistema deste trabalho não foi diferente, nas extremidades da molécula conectou-se o grupo tiol com o objetivo de estabelecer a ligação com o eletrodo de Alumínio (Al).

## 1.5. Objetivo

Este trabalho tem o objetivo de analisar o comportamento eletrônico do composto orgânico Vermelho de Propila (4-[4-(Dipropilamina)fenilazo] ácido benzóico). Como pode ser visto na Figura 1.4, o ácido carboxílico (O=CR–OH) encontra-se na posição *para*, diferente da usual *orto* [34].



(a)



(b)

Figura 1.4: Composto Vermelho de Propila – *Propyl Red* com o grupo O=CR–OH (a) na posição *para* e (b) na posição *orto*.

Algumas justificativas para essa mudança são: (i) Obter o melhor fluxo possível de elétrons pelo nanodispositivo, uma vez que os contatos metálicos deverão se conectados nas extremidades do grupo aceitador e doador; (ii) evitar

deformações precipitadas na geometria da molécula e (iii) qualquer reação química ou física entre o eletrodo e o grupo ligante (N=N) devido a proximidade.

Para a molécula da Figura 1.4a, serão analisadas as propriedades indicadoras de transporte eletrônico, como: transferência de carga em função do campo; curva característica corrente-tensão  $I \times V$ ; energia dos orbitais moleculares e espectro de absorção.

Os resultados apresentados são teóricos e obtidos via simulação computacional, podendo servir de base para trabalhos experimentais. A otimização da geometria e simulação de transporte eletrônico do composto utiliza método semi-empírico PM3 (Parametric Method 3). Em seguida é feita a obtenção do espectro de absorção através do método ZINDO/S-CI (Zerner-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy – Configuration Interaction).

No capítulo 2 são elucidados alguns conceitos físicos a cerca das propriedades que regem o transporte eletrônico através da molécula, com ênfase a um modelo de transporte que utiliza o formalismo de Landauer-Büttiker. Ainda neste capítulo serão discutidas metodologias da Química Quântica como a de Hartree-Fock (HF), Métodos semi-empíricos e a Técnica de Configuração de Interação (CI).

No capítulo 3 são mostrados resultados a respeito do Vermelho de Propila. Serão analisados os espectros de absorção UV-visível, variações dos níveis de energia dos orbitais HOMO-LUMO e curvas de transferência de carga e corrente em função da tensão para o sistema isolado e com adição de eletrodos. E ainda serão discutidas propostas de dispositivos nanomolecular para o dado sistema.

Por fim, no capítulo 4, serão feitas as conclusões e perspectivas com base nos resultados obtidos.

# Capítulo 2

## Do Modelo à Metodologia Quântica

A modelagem molecular [35] permite a visualização gráfica e na representação da geometria de uma molécula através de um conjunto de técnicas computacionais que aliam métodos de química teórica a dados experimentais. Com esses métodos teóricos pode-se avaliar e prever certas características de interesse que, no caso, é o transporte eletrônico.

Os três principais métodos teóricos computacionais utilizados no cálculo das propriedades moleculares são classificados em empíricos (mecânica molecular), semiempíricos e *ab initios* (com pouca simplificação, mas que não será utilizado). O modelo e os métodos mais relevantes para este trabalho serão discutidos com mais detalhes a seguir.

### 2.1. Transporte eletrônico pela molécula

Quando os elétrons se movimentam em um material, eles se espalham por impurezas, por fônons e por outros defeitos da rede. Normalmente, o espalhamento de outros elétrons é desprezado [36]. Os espalhamentos são decorrentes da resistência elétrica oferecida pelo material. Em componentes eletrônicos de tamanho normal, a resistência  $R$  é proporcional ao comprimento  $L$  do dispositivo obedecendo, assim, à lei de Ohm para a corrente  $I$  e tensão  $V$  [37], [38].

A lei de ohm é perfeitamente avaliada quando o espalhamento é considerado uniformemente distribuído no material. Um dispositivo mais longo tem espalhamento maior, capaz de destruir o movimento de drift de um grupo de elétrons. Se o dispositivo for reduzido, o número de espalhamento diminui. Nesta

dissertação o dispositivo investigado possui dimensão molecular, por isso, será desprezado o espalhamento de impureza. Neste regime, a lei de Ohm não se aplica e outras teorias devem ser adotadas.

As propriedades de transporte eletrônico em nanodispositivos podem ser caracterizadas pelo comprimento de onda de De Broglie, pelo caminho livre médio e o comprimento de fase de relaxação do elétron. Nos demais dispositivos que possuem dimensões superiores a molecular a lei de Ohm volta a ser adotada.

O comprimento de onda de De Broglie é equivalente ao do elétron no nível de Fermi, ou seja, no maior nível de energia ocupado com temperatura zero. Porém, se o tamanho do dispositivo for da mesma ordem deste comprimento de onda, o fenômeno da mecânica quântica surgirá como, por exemplo, elétrons que exibirão espectro de energia discreto. O livre caminho médio do elétron é o percurso que ele dispõe para se mover, sem que mude o seu momento linear após o espalhamento. Em uma colisão típica, um elétron perde apenas uma parte do momento, enquanto que, o livre caminho médio é maior que a distância entre as colisões individuais.

O comprimento de fase de relaxação é a distância média permitida para o elétron se mover antes que sua fase original seja destruída. Como no caso do caminho livre médio, uma única colisão destrói apenas uma parte da fase. Para afetar a fase do elétron, as colisões devem ser inelásticas, de forma que o comprimento de fase de relaxação seja maior que o caminho livre médio.

Se o tamanho do dispositivo for menor que o comprimento de fase de relaxação, ondas de elétrons passaram a interferir e os fenômenos de mecânica quântica surgiram. Este é o caso em uma nanoestrutura típica, pelo menos como uma primeira aproximação. Neste trabalho foi focado apenas o transporte coerente de elétrons e ignorado os efeitos inelásticos.

Em nanoestruturas bidimensionais o comprimento de fase de relaxação é usualmente grande e o comprimento de onda de De Broglie de um elétron é comparável ao tamanho do dispositivo.

## 2.2. Formalismo de Landauer-Büttiker

Considere um fio bidimensional de comprimento  $L$  entre dois eletrodos grandes ou reservatórios eletrônicos bastante próximos. Os estados dos elétrons do fio, dispostos na direção perpendicular, são quantizados. Sua densidade por unidade de comprimento correspondente a um determinado estado perpendicular no intervalo de momento entre  $k$  e  $k + dk$  e spin  $\sigma$  é

$$n_\sigma(k)dk = \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} f_\sigma(k)dk = \frac{1}{2\pi} f_\sigma(k)dk, \quad (2.1)$$

onde  $f_\sigma(k)$  é a função distribuição de Fermi e  $k$  é a projeção do vetor de onda ao longo da direção do fio. Para reduzir a tensão de polarização, os eletrodos estão aproximadamente no equilíbrio e têm nível de Fermi quase localizado como função de distribuição  $f_{R\sigma}(k)$  e  $f_{L\sigma}(k)$  para a carga da direita e esquerda, respectivamente. Em contrapartida a região do fio não tem o nível de Fermi bem definido. A corrente de elétrons transportada por um estado perpendicular, também conhecido como modo de condução, é

$$I = \sum_\sigma \int_0^\infty e v_\sigma(k) n_\sigma(k) dk = \sum_\sigma \int_0^\infty e \frac{\hbar k}{m_e^*} \left( \frac{f_{L\sigma}(k)}{2\pi} - \frac{f_{R\sigma}(k)}{2\pi} \right) dk, \quad (2.2)$$

em que  $v(k)$  corresponde à velocidade do elétron ao longo do fio e  $m_e^*$  a massa efetiva do elétron. No limite da temperatura zero a distribuição de Fermi é a função degrau, assim, a equação 2.2 tem a forma

$$I = \sum_\sigma \int_{\sqrt{2m_e^*\mu_R}/\hbar}^{\sqrt{2m_e^*\mu_L}/\hbar} e \frac{\hbar k}{m_e^*} \frac{1}{2\pi} dk = \sum_\sigma \frac{e^2}{h} \frac{\mu_L - \mu_R}{e} = \sum_\sigma \frac{e^2}{h} V_{LR}, \quad (2.3)$$

onde  $\mu_{L/R}$  é o potencial químico da carga e seu valor relativo depende da tensão de polarização  $V_{LR}$  tal que  $\mu_L - \mu_R = eV_{LR}$ . Da equação 2.3 deduz-se que a condutância de um modo condutor é

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}. \quad (2.4)$$

Também chamado *quanta de condutância* que é a condutância máxima de um único modo condutor com dois estados de spin. Na prática, um modo não é necessariamente condutor completamente, porque elétrons podem se espalhar no nanodispositivo e de suas conexões para os eletrodos. A probabilidade para um elétron atravessar o dispositivo no modo de condução  $i$  (modo este que está abaixo do nível de Fermi) é indicada por  $T_{\sigma,i}$ . Agora a condutância total do fio tem a forma

$$G = \sum_{\sigma,i} \frac{e^2}{h} T_{\sigma,i}. \quad (2.5)$$

Esta equação 2.5 é a chamada fórmula de Landauer para a condutância [39], [40]. Büttiker [41] generalizou essa equação para a probabilidade de transmissão entre um número qualquer de reservatórios. Ela revela que a condutância de um fio muito fino torna-se finita até mesmo para valores reduzidos de comprimento  $L$ . A condutância aumenta para o infinito, indicando uma resistência nula, se o dispositivo for grande o suficiente para que o número de modos condutores seja infinito.

Porém, um número bastante grande de modos de condutância significa um dispositivo grande, que é de longe considerado um nanodispositivo. Esse fenômeno é visto em muitos sistemas, por exemplo, em fios quânticos e em cadeias atômicas que foram modeladas neste trabalho (ver capítulo 3).

### 2.3. Modelando do transporte eletrônico

Como a metodologia deste modelo foi discutida na seção anterior, aqui será enfatizado apenas o uso da fórmula de Landauer-Büttiker para construção da curva característica  $I \times V$ , que irá modelar o sistema de transporte eletrônico de equilíbrio[40]:

$$I = \frac{2e}{h} \int d\varepsilon [\mu_L(\varepsilon) - \mu_R(\varepsilon)] T(\varepsilon). \quad (2.6)$$

Onde  $e$  é a carga do elétron em módulo ( $e > 0$ ),  $h$  é a constante de Plank,  $\mu_{L/R}$  potencial químico no nível de Fermi para o lado esquerdo (Left) ou Direito (Right)

da junção molecular e  $T(\varepsilon)$  o coeficiente de transmissão dependente da energia  $\varepsilon$  obtido por:

$$T(\varepsilon) = \frac{\Gamma^L(\varepsilon)\Gamma^R(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2 + \left(\frac{\Gamma^L(\varepsilon) + \Gamma^R(\varepsilon)}{2}\right)^2}. \quad (2.7)$$

Ou para um sistema com muitos níveis localizados e acoplados a reservatórios (que neste sistema específico será o grupo doador e aceitador).

$$T(\varepsilon) = \sum_l \frac{\Gamma_0^L \Gamma_0^R}{(\varepsilon - \varepsilon_l)^2 + \left(\frac{\Gamma_0^L + \Gamma_0^R}{2}\right)^2}. \quad (2.8)$$

Em que  $\Gamma_0^{L/R}$  é a taxa de tunelamento de elétron entre a esquerda/direita e a região central (a molécula). O somatório engloba todos os níveis localizados.

Na expressão (2.8), as taxas  $\Gamma_0^L$  e  $\Gamma_0^R$  foram consideradas independentes de  $\varepsilon$ . Por fim, o transporte de elétrons deve ocorrer quando a diferença entre os potenciais químicos for dada por  $\mu_L - \mu_R = eV_{LR}$ , levando a [17], [19]

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{0l} - xeV_{LR}. \quad (2.9)$$

Onde  $\varepsilon_{0l}$  corresponde ao nível de energia  $l$  sem excitação,  $V_{LR}$  a tensão entre doador e aceitador e  $x$  a assimetria da queda de tensão do sistema. Este último, também é responsável pelos efeitos de retificação vistos nas curvas IxV.

Os valores para  $\varepsilon_{0l}$  e  $x$  podem mudar de acordo com o arranjo em que o sistema se encontra. Em particular, esses ajustes foram feitos para a molécula nos estágios isolada e conectada a eletrodos.

Os pontos de ressonância que dão origem aos degraus na curva IxV ocorrem quando  $\varepsilon_l = \mu_L$  ou  $\varepsilon_l = \mu_R$ , para polaridade positiva ou negativa, respectivamente. Já a amplitude desses degraus é ajustada através do valor de  $\Gamma_0^{L/R}$ . Uma possível inclinação na curva pode ser associada a um overlap entre níveis de condução. Essa sobreposição de níveis é obtida tornando o  $\Gamma_l^{L/R}$  tantas vezes maior que  $\Gamma_0^{L/R}$  quanto se queira a inclinação da curva IxV.



Na Figura 2.1, é mostrado um esquema do modelo de transporte eletrônico, no qual níveis localizados (ou canais de condução) aparecem conectados a reservatórios de elétrons (no caso, uma fonte e um dreno de elétrons) através de barreiras, que podem ser simétricas ou assimétricas. Quando o sistema é submetido a um campo elétrico, tornando seus níveis equivalentes ao potencial químico de Fermi, os elétrons da fonte começam a tunelar através da barreira e do canal de condução estabelecido.

No gráfico (III) da Figura 2.1, diferentes características do modelo podem ser associadas a um comportamento da curva  $I \times V$ . Por exemplo, para um único nível separado por barreiras de igual (ou diferente) espessura pode ocorrer ressonâncias simétricas (ou assimétricas). Quando um nível é alargado, de forma que haja uma sobreposição ao canal de condução, a curva da corrente passa a ter, além das ressonâncias, uma inclinação proporcional a esse overlap.

Neste contexto, o nível de conformidade, quantitativa e/ou qualitativa, obtido entre um sistema de equilíbrio e outro de não-equilíbrio é bastante significativo. Isso poderá ser comprovado nos gráficos dos resultados do capítulo 3. Na figura abaixo, é mostrado um esboço do comportamento físico do sistema associado à curva  $I \times V$ .

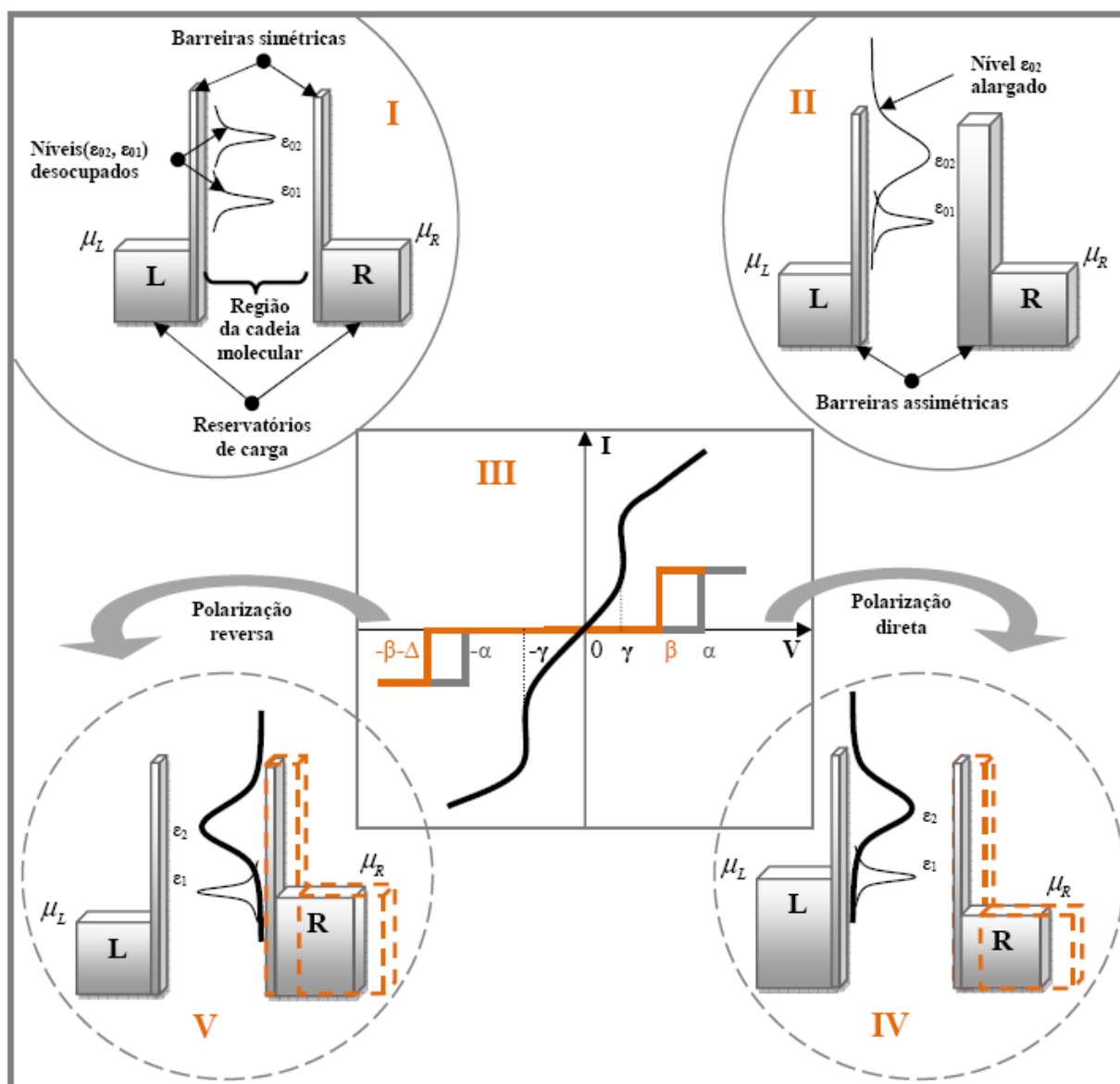


Figura 2.1: Modelo adotado para descrever o transporte eletrônico no sistema D- $\pi$ -A . Em (I), os níveis localizados são acoplados a uma fonte e um dreno via barreiras de tunelamento simétricas. Outro formato, incluindo barreiras assimétricas e um dos níveis alargado, pode ser visto em (II). No gráfico (III) são associados diferentes comportamentos de curvas IxV, através de cores, à peculiaridades do modelo, tanto para polaridade de tensão direta (IV) quanto reversa (V).

## 2.4. Fundamentação Quântica

O ponto inicial para a descrição quântica do sistema utiliza a equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo, ela é escrita como [42]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.10)$$

Esta representação possui diversos termos abreviados. O termo  $\hat{H}$  é conhecido como operador hamiltoniano, um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema e  $\Psi$  a função de onda. Para um sistema molecular arbitrário, constituído por  $N$  núcleos (representados por letras maiúsculas) e  $n$  elétrons (representados por letras minúsculas), sua descrição completa não relativística é dada por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.11)$$

O primeiro termo corresponde ao operador de energia cinética dos núcleos e o segundo, ao operador de energia cinética dos elétrons. Os três últimos termos correspondem aos operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.

Sendo que  $Z_A$  é a carga nuclear do núcleo  $A$ ;  $R_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ;  $R_{AB}$  a distância entre o núcleo  $A$  e o núcleo  $B$  e,  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . A aplicação desse operador Hamiltoniano ao sistema molecular possui solução exata somente para o caso diatômico, sendo que para o restante dos casos este é um problema matematicamente intratável.

### 2.4.1. Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma primeira simplificação da equação de Schrödinger consiste em separá-la em uma parte eletrônica e outra nuclear. Para isso, considera-se que o movimento dos núcleos seja lento em relação ao movimento dos elétrons devido à grande diferença entre suas massas, permitindo que estes se ajustem

instantaneamente a qualquer mudança de posição dos núcleos. Conseqüentemente, o movimento do elétron é determinado fazendo as distâncias  $R_{AB}$  constantes.

Esta aproximação é chamada Aproximação de Born-Oppenheimer. A influência dessa aproximação na Equação 2.11 é que o primeiro termo é desprezado enquanto que a última parcela pode ser considerada constante. Tornando esta, sem efeito para a autofunção do operador. Os termos restantes do Hamiltoniano são:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

Resultando em

$$\hat{H}_{el}\psi = E_{el}\psi \quad (2.13)$$

Em que  $\psi$  corresponde a uma função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas. Dessa forma a aproximação de Born-Oppenheimer desacopla o movimento do núcleo do movimento eletrônico.

#### 2.4.2. Aproximação para N-elétrons

Mesmo considerando-se a simplificação da equação 2.13, a equação de Schrödinger só pode ser resolvida de forma exata em sistemas monoelétrônicos. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos, devem-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam, ao menos, uma solução aproximada da mesma.

Uma vez realizada a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos, serão feitas considerações apenas sobre a solução da equação de Schrödinger para a componente eletrônica. O problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsão intereletrônica.

Na verdade, se este termo pudesse ser subdividido em componentes monoelétrônicas, a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo  $2n$  elétrons seria dada por uma série de expressões semelhantes à equação 2.13,

sendo uma para cada elétron. Em outras palavras, ter-se-ia um conjunto de  $2n$  equações do tipo:

$$(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai}(Ne) + \hat{v}_i(ee))\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.14)$$

Sendo  $\hat{t}_i$  o operador de energia cinética;  $\hat{v}_{Ai}(Ne)$  o termo de atração de todos os  $N$  núcleos; e  $\hat{v}_i(ee)$  um operador de repulsão eletrônica efetivo, todos referentes ao  $i$ -ésimo elétron. As funções  $\phi_i$ , chamadas de *funções orbitais*, corresponderiam a funções monoelétrônicas, representando o  $i$ -ésimo elétron com energia  $\varepsilon_i$ . Assim, a energia eletrônica total deste sistema de  $2n$  elétrons seria dada pela soma de todas as  $\varepsilon_i$ , ou seja:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i \quad (2.15)$$

Enquanto que a função de onda total,  $\psi(1,2,\dots,n)$ , seria dada pelo produto de todas as funções monoelétrônicas:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{2n-1}(2n-1)\phi_{2n}(2n) \quad (2.16)$$

A função de onda escrita na forma da equação 2.16 é conhecida pelo nome de *produto de Hartree* e sugere que a função que descreve um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons. Em outras palavras, a função de onda corresponderia ao que se chama de *modelo de partículas independentes*.

Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron, ou seja, se as coordenadas cartesianas estiverem sendo utilizadas para descrever o sistema, as funções orbitais corresponderão a:

$$\begin{aligned} \phi_1(1) &= \phi_1(x_1, y_1, z_1) \\ \phi_2(2) &= \phi_2(x_2, y_2, z_2) \\ &\vdots \\ \phi_{2n}(2n) &= \phi_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}) \end{aligned}$$

Em um trabalho pioneiro, Douglas R. Hartree sugeriu que a equação de Schrödinger poderia ser resolvida, de forma adequada e aproximada, conforme sugerido acima. Para isso, desenvolveu uma expressão para o termo de repulsão eletrônica efetivo. Segundo Hartree, se em um sistema contendo dois elétrons, for colocado o elétron 1 em uma determinada posição do espaço, sua energia potencial de repulsão em relação ao campo médio produzido em todo o espaço pelo elétron 2 será:

$$\hat{v}_1(ee) = \int \frac{\phi_2 \phi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (2.17)$$

Assim, se for considerado que o sistema possui um número qualquer de elétrons, a energia de repulsão do  $i$ -ésimo elétron em relação a todos os outros será:

$$\hat{v}_i(ee) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j \phi_j}{r_{ji}} d\tau_j \quad (2.18)$$

Esta definição permite utilizar a equação 2.14 para obter informações sobre a energia, bem como sobre a distribuição eletrônica em um sistema qualquer. Ao iniciar a solução da equação de Hartree, parte-se de um conjunto de funções orbitais aproximadas, que utiliza o resultado da equação 2.14 como função tentativa, chegando-se a novas soluções para esta equação e assim sucessivamente. Com esse procedimento, as equações de Hartree são consideradas **auto-consistentes**, ou seja, elas geram soluções que são utilizadas para refinar os próprios resultados.

Deve-se observar ainda que o somatório apresentado na equação 2.18 ocorra sobre todos os elétrons diferentes de  $i$ , de modo que quando estiver sendo considerada a repulsão intereletrônica sobre um elétron  $j$ , este levará em consideração a interação entre todos os outros elétrons, incluindo o elétron  $i$ . Desta forma, quando a energia eletrônica total do sistema for computada através das energias  $\epsilon_i$ , a repulsão intereletrônica estará sendo contada em dobro. Portanto, para determinar corretamente a energia eletrônica total através do método de Hartree deve-se utilizar a seguinte equação:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{2n} \hat{v}_i(ee) \quad (2.19)$$

### 2.4.3. O método de Hartree-Fock Roothaan

Uma solução que se tornou amplamente difundida e aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas, de qualquer sistema imaginável, foi o método proposto por Roothaan [43], [44]. Ele sugeriu que as funções utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos.

Este método ficou conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – linear combination of atomic orbitals). Sua sugestão foi utilizar essas combinações através das equações de Hartree-Fock. Genericamente, orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma auto-consistente, como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

Inicialmente deve-se considerar que um orbital atômico ou molecular  $\phi$  pode ser escrito através da expansão:

$$\phi = \sum_{k=1}^m c_{ik} \chi_k \quad (2.20)$$

Na qual  $c_{ik}$  corresponde a coeficientes de combinação linear que representarão os orbitais  $\phi$  como mistura de  $m$  funções de base  $\chi_k$  previamente escolhidas. Cada orbital atômico ou molecular terá seu próprio conjunto de coeficientes que apresentará propriedades características daquele orbital.

Para simplificar a notação, a equação 2.14 será reescrita como:

$$\hat{F}\phi = \varepsilon_i\phi \quad (2.21)$$

Onde o operador de energia de Fock foi substituído por  $\hat{F}$ . A equação 2.21 indica que cada orbital atômico ou molecular será representado por uma equação de autovalores.

Substituindo-se a equação 2.20 na equação 2.21, tem-se:

$$\hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (2.22)$$

A solução desta equação consiste em determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados, além das respectivas energias. Considerando-se que há um conjunto de  $m$  funções do tipo  $\chi$ , inicia-se o processo de solução multiplicando-se a equação acima por cada uma das funções  $\chi_k$  e integrando-se sobre todo o espaço de variáveis. Isto criará um conjunto de  $m$  equações do tipo:

$$\int \chi_l \hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k d\tau = \int \chi_l \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k d\tau \quad (2.23)$$

Esta equação pode ser rearranjada para:

$$\sum_k c_{ik} \left( \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \left( \int \chi_l \chi_k d\tau \right) \quad (2.24)$$

ou empregando-se uma notação simplificada para as integrais entre parênteses, como:

$$\sum_k c_{ik} \hat{F}_{lk} = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} S_{lk} \quad (2.25)$$

onde

$$\hat{F}_{lk} = \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \quad (2.26)$$

e

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (2.27)$$

Sendo que  $F_{lk}$  corresponde à integral de energia para as funções  $\chi_k$  e  $\chi_l$  enquanto,  $S_{lk}$  é denominada de *integral de recobrimento* e corresponde a uma medida da sobreposição das funções  $\chi_k$  e  $\chi_l$ .



A equação 2.25 pode ser rearranjada para:

$$\sum_k c_{ik} (\hat{F}_{lk} - \varepsilon_i S_{lk}) = 0 \quad (2.28)$$

Uma solução não trivial pode ser obtida através do uso de determinantes, considerando-se apenas o orbital  $k$  e agrupando as  $m$  equações que envolvem este orbital da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{mk} \end{pmatrix} = 0 \quad (2.29)$$

A solução para Equação 2.29 pode ser obtida se o determinante da matriz for igual a zero:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.30)$$

Desta forma, determinam-se os valores de  $\varepsilon_k$  que serão substituídos em 2.29 para obter os coeficientes da combinação linear do respectivo orbital molecular. Este processo é repetido até que os mesmos apresentem convergência para um valor previamente escolhido.

A equação 2.29 pode também ser escrita de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (2.31)$$

Ou, se todas as equações referentes aos orbitais moleculares forem agrupadas em uma única equação [42], [44] tem-se:

$$FC = \varepsilon SC \quad (2.32)$$

Esta equação apresenta características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes, para determinar os coeficientes de combinação linear e as

energias dos orbitais moleculares. Popularmente esta representação matricial é também denominada de *equação secular*.

Através da solução da equação 2.32, obtém-se  $m$  diferentes orbitais moleculares, que são organizados em ordem crescente de energia e escolhem-se os  $n$  orbitais de menor energia. Através de suas especificações, pode-se determinar a energia eletrônica total do sistema, além do valor de qualquer propriedade de interesse.

#### 2.4.4. Método Variacional

A definição do operador de Fock leva em consideração a distribuição eletrônica e conseqüentemente todos os orbitais ocupados, mais precisamente, a interação entre os elétrons de cada orbital com relação ao campo médio dos demais orbitais ocupados. Entretanto, uma demonstração rigorosa utiliza uma ferramenta extremamente importante denominada de *ajuste variacional*.

Através deste ajuste percebe-se que os coeficientes de combinação linear são obtidos em função da minimização da energia eletrônica total do sistema. Em outras palavras, ao resolver-se a equação 2.29 estão sendo escolhidos os coeficientes de combinação linear das funções de base que minimizam a energia eletrônica total do sistema.

Estes não são os únicos parâmetros que podem ser ajustados para que a energia eletrônica seja mínima. Existem outros parâmetros incorporados em uma dada função de base, que está sendo utilizada. Quaisquer destes ajustes, que levam a energia eletrônica a um mínimo, correspondem à aplicação do *método variacional*.

### 2.5. Métodos Semiempíricos

Os métodos *ab initio*, quando incluem correlação de elétron, requerem um tenso esforço computacional. Isto faz com que o controle sobre moléculas grandes seja limitado. Métodos semiempíricos empregam alguns elementos semelhantes à computação *ab initio*, exceto algumas integrais, que são ignoradas e substituídas por parâmetros correlacionados com resultados experimentais.

Os principais métodos semiempíricos utilizam dois tipos de aproximação. Na primeira delas os elementos de matriz da Hamiltoniana efetiva para um elétron são dados por valores empíricos ou semiempíricos, parametrizados, que correlacionam o resultado dos cálculos aos dados experimentais existentes.

Na segunda, ocorre uma aproximação matemática, onde alguns termos relativos às integrais de superposição são desprezados. Essas aproximações são compensadas pela introdução de parâmetros compatíveis com dados experimentais (empíricos).

Métodos semiempíricos podem ser entendidos como a composição de alguns métodos *ab initio* e mecânica molecular. Esses métodos começam com aproximações de HF e LCAO resultando nas equações Roothaan-Hall (Equações 2.22 e 2.30). Um conjunto de base mínima é obtido através de Orbital tipo Slater (STO – Slater-type orbital). As equações de Roothaan-Hall são resolvidas em um modelo de campo auto-consistente, porém, nem todos os elementos das integrais são resolvidos [43].

Uma característica comum dos métodos descritos a seguir é que em todos eles as integrais de superposição, que envolvem dois elétrons em átomos diferentes, são desprezadas (ZDO – zero differential overlap). O primeiro método a surgir, o Método de Hückel, despreza completamente as integrais com dois elétrons. Em seguida, veio o Método de Huckel Estendido, em que alguns efeitos das interações elétron-elétron foram incluídos através de parametrizações. Posteriormente, foram desenvolvidos os métodos CNDO (complet neglect of differential overlap), INDO (intermediate neglect of differential overlap), MINDO (modified intermediate neglect of differential overlap), NDDO (Neglect of diatomic differential overlap) e MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) [45], [46].

Varias melhorias foram feitas e novos métodos foram incluídos no pacote como AM1 (Austin Model 1) [47] e PM3 (Parametric Method 3) [48], que são os mais utilizados atualmente, principalmente na reprodução de geometria de equilíbrio experimental e calor de formação de compostos orgânicos. O método AM1 resulta de uma modificação no MNDO [11], cuja função que descreve a repulsão entre os caroços atômicos foi alterada e novos parâmetros foram introduzidos. Essas mudanças produziram previsões mais precisas de barreiras de ativação para

muitas reações, bem como uma melhoria de 40% nas previsões do calor de formação de moléculas, se comparadas ao MNDO.

O método PM3 é uma reparametrização do AM1, nele, um número muito maior de parâmetros representativos de dados experimentais foram obtidos. A literatura que compara a eficiência desses dois métodos [49]-[51] é vasta, porém não há consenso a respeito de qual deles reproduz melhor as geometrias e barreiras moleculares.

Cada método possui particularidades, que lhe tornam útil no propósito de comparação, explicação ou predição de tendências no composto investigado. Por isso, o pesquisador é quem deve analisar o método mais indicado na investigação de um dado conjunto de moléculas, bem como de suas propriedades de interesse.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

Neste capítulo é apresentado em detalhes os resultados obtidos a partir da simulação da nanoestrutura do composto vermelho de propila. Um composto geralmente utilizado como indicador de Ph, característica encontrada em outras moléculas já estudadas [16], [34]. Visando obter resultados com uma estabilidade mais elevada, o grupo carboxílico (O=CR–OH) foi colocado na posição *para*, ao contrário da usual *orto*, conforme mencionado no capítulo 1.

Para esta molécula foram analisadas as propriedades de transporte eletrônico, cujos indicadores adotados foram curva de acúmulo de carga (ou corrente) em função do campo elétrico (ou tensão), espectro de absorção e variação de níveis de energia HOMO-LUMO.

Para encontrar a geometria mais estável da molécula, no estado fundamental e excitada, foram utilizados os métodos semiempíricos MM+, PM3 e ZINDO/S-CI [52]-[54] através do programa Hyperchem. Após a otimização geométrica, referente ao estado fundamental do sistema, aplica-se um campo elétrico externo na direção x do espaço em que a molécula se encontra. Em seguida, torna-se a otimizar a estrutura utilizando-se o método PM3. Este procedimento é repetido para valores gradativos de campo, tanto positivo quanto negativo, até que ocorra o rompimento da nanoestrutura.

A cada interação, a carga inerente a molécula se redistribui ao longo da mesma. Todas as informações a cerca dessa redistribuição sucessiva de carga são armazenadas e contabilizadas para as duas metades da molécula, a fim de gerar as curvas de acúmulo de carga *versus* campo elétrico, gráfico de variações dos orbitais de fronteira (HOMO–LUMO) dos sistemas apresentados na Figura 3.1.

Além disso, serão determinados os espectros de absorção na região compreendida entre o ultravioleta e o visível (UV–visível). A construção desses espectros será feita otimizando-se (com método ZINDO/S-CI) as estruturas relacionadas com valores de campo, que proporcionam pontos de saturação na curva  $\epsilon \times E$ . Geralmente, esses valores de campo são responsáveis por um deslocamento significativo do espectro.

A molécula, vermelho de propila, foi submetida a três estágios diferentes para observar seu possível comportamento como nanodispositivo eletrônico:

- Vermelho de Propila (molécula isolada M);
- HS – M – SH (molécula + grupo tiol);
- AlS – M – SAl (molécula + átomo ligante de Enxofre + eletrodo de Alumínio).

Essas estruturas são mostradas na Figura 3.1.

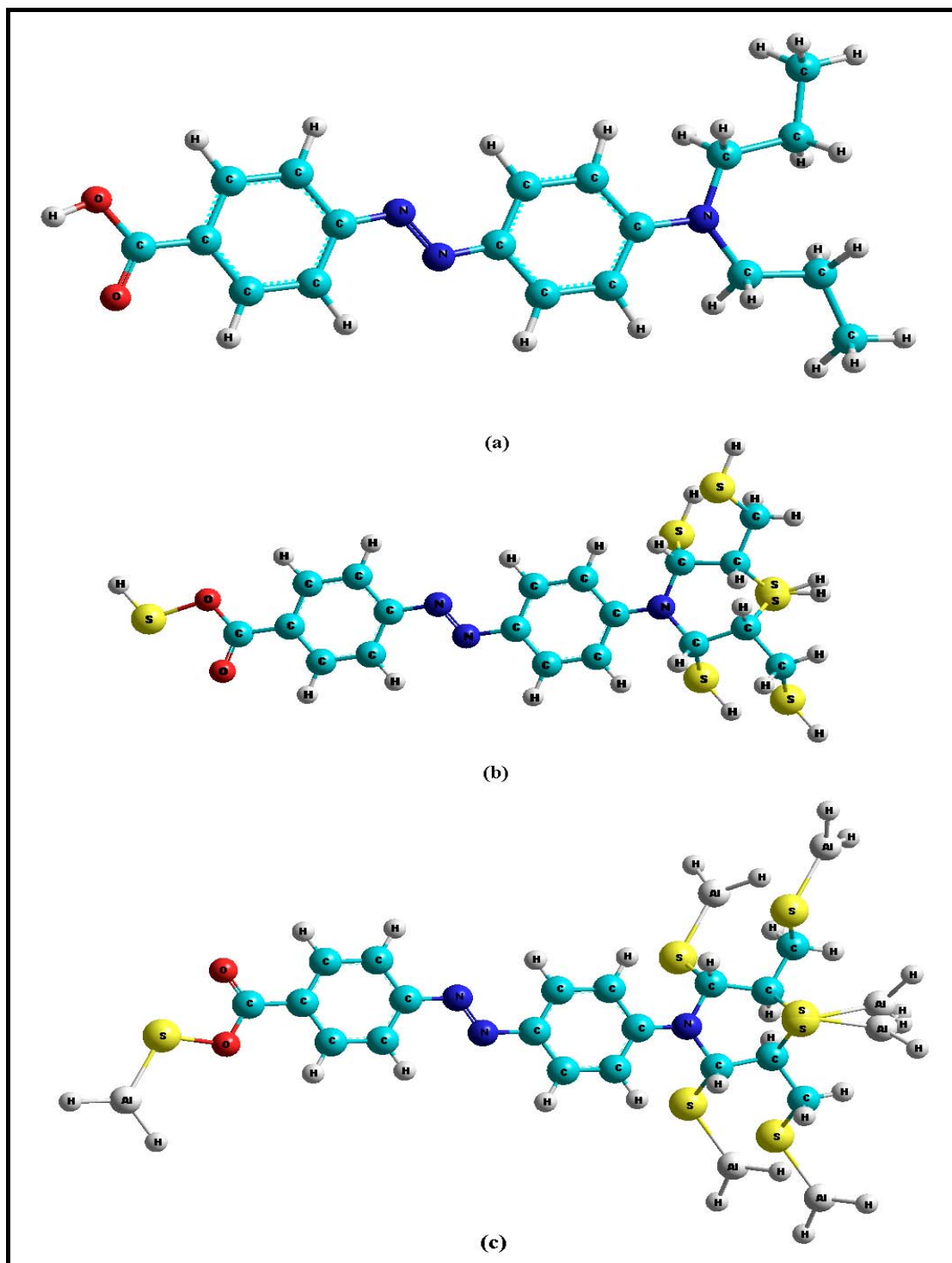


Figura 3.1: Molécula Vermelho de Propila (D – conjugação- $\pi$  – A), com estado fundamental otimizado pelo método de Mecânica Molecular, disposta nos seguintes estágios: (a) Molécula isolada (M); (b) Ligada ao grupo tiol (HS-M-SH); (c) Conectada ao eletrodo de alumínio através do átomo de enxofre (AlS-M-SAl).

### 3.1. Curva característica e x E

O composto Vermelho de Propila é, a princípio, analisado de forma isolada e submetido a uma polarização direta (campo positivo) e reversa (campo negativo) de um campo elétrico. O resultado obtido é uma localização de cargas que sugere um fluxo de corrente positiva e negativa, respectivamente. Diante deste quadro, construiu-se a curva e x E (mostrada na figura 3.2) para a unidade aceitadora (Esquerda) e doadora (Direita).

#### 3.1.1. Vermelho de Propila

O sistema isolado apresentou dois pontos de ressonância, ou seja, o efeito do emparelhamento dos níveis de energia entre a ponte  $\pi$  e a extremidade da molécula. Essas ressonâncias ocorrem para os valores de campo  $-11 \cdot 10^{-3}$  u.a e  $22 \cdot 10^{-3}$  u.a. Sendo que o primeiro ocorre com uma transição suave.

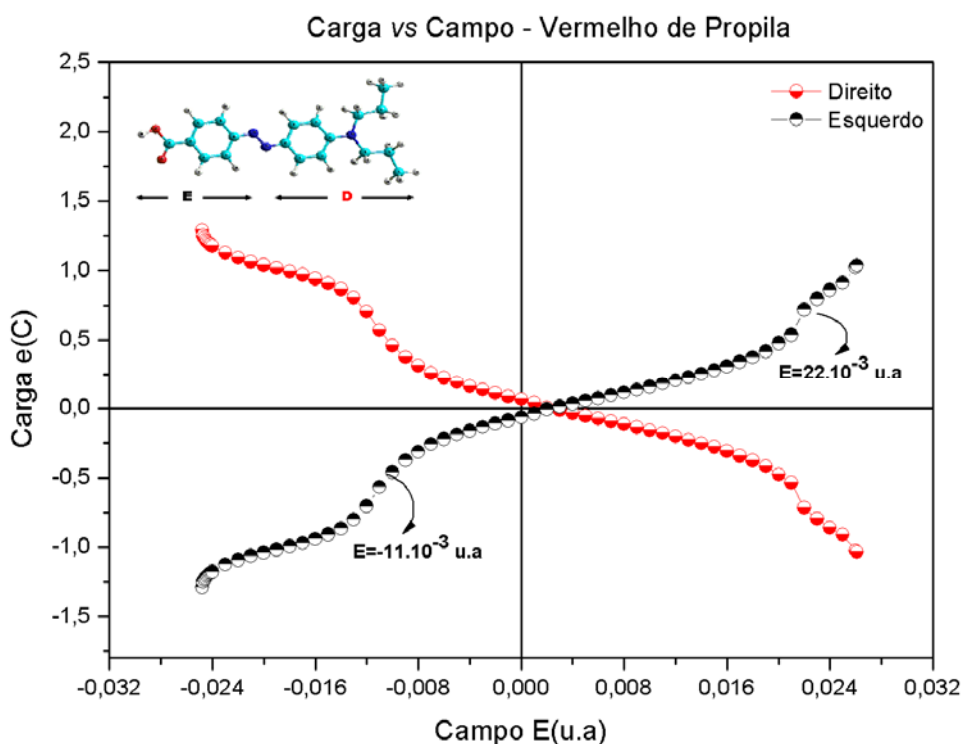


Figura 3.2: Gráfico referente ao acúmulo de carga *vs* campo elétrico externo. A curva apresenta ainda dois pontos de ressonância  $-11 \cdot 10^{-3}$  u.a e  $22 \cdot 10^{-3}$  u.a, respectivamente.



### 3.1.2. Vermelho de propila com grupo tiol (SH)

Neste estágio foi acrescentado ao Vermelho de Propila o átomo ligante de Enxofre (S), que tem a função de estabelecer a ligação entre a molécula e o eletrodo (ex: Al ou Au). Como a simulação é feita em camada fechada, o enxofre será ligado ao hidrogênio constituindo o chamado grupo tiol (SH).

Por inspeção, na curva  $e \times E$  da figura 3.3 não são identificados pontos de ressonância, mas apenas uma subida abrupta nos extremos da curva, caracterizando apenas uma saturação da tensão. Esta subida não chega a caracterizar uma ressonância completa, pois antes disso a molécula se rompe.

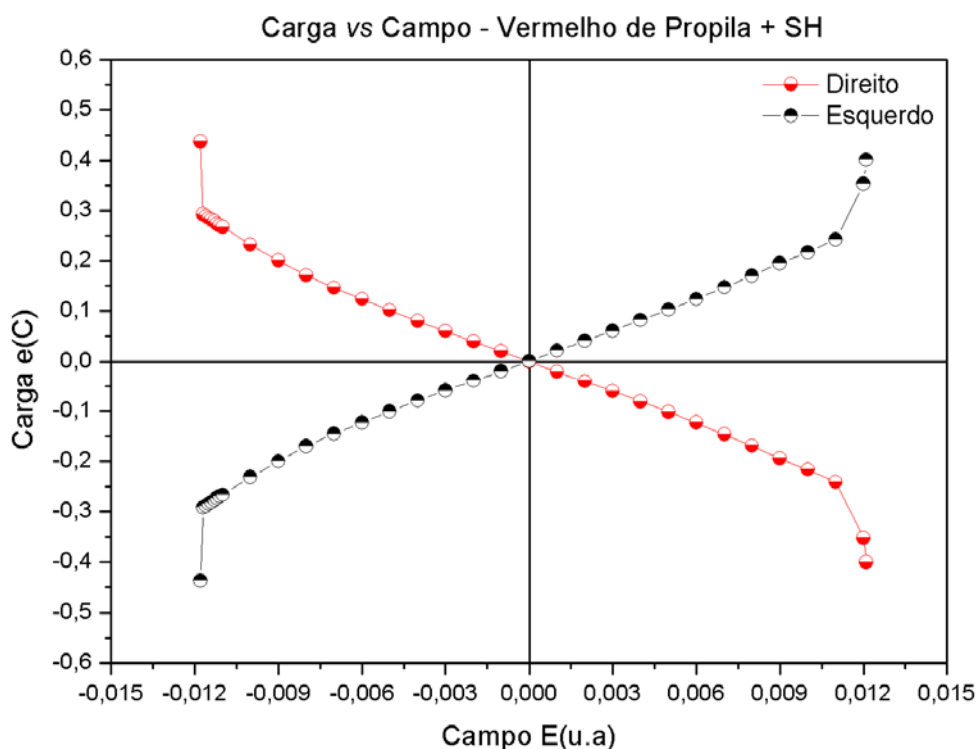


Figura 3.3: Gráfico acúmulo de carga *vs* campo elétrico contendo apenas pontos de saturação.

### 3.1.3. Vermelho de propila com eletrodo (SAI)

No último estágio foi estabelecida a estrutura de um nanodispositivo (molécula + átomo ligante + eletrodo) usual para a nanoeletrônica. Com o acréscimo do eletrodo, que tem a função de estabelecer conexão da molécula com as demais estruturas do circuito. Agora, o tunelamento de elétrons ocorre do eletrodo para a molécula e desta para o eletrodo da outra extremidade.

O sistema, nesse momento, passa a exibir dois pontos de saturação, sendo que um ocorre para  $-7.10^{-3}$  u.a e outro para  $6.10^{-3}$  u.a. Ainda percebe-se um comportamento linear no intervalo compreendido entre ambos os pontos de saturação, além de uma redução na faixa de condução em relação ao estágio anterior. O gráfico que representa este comportamento é visto na figura 3.4.

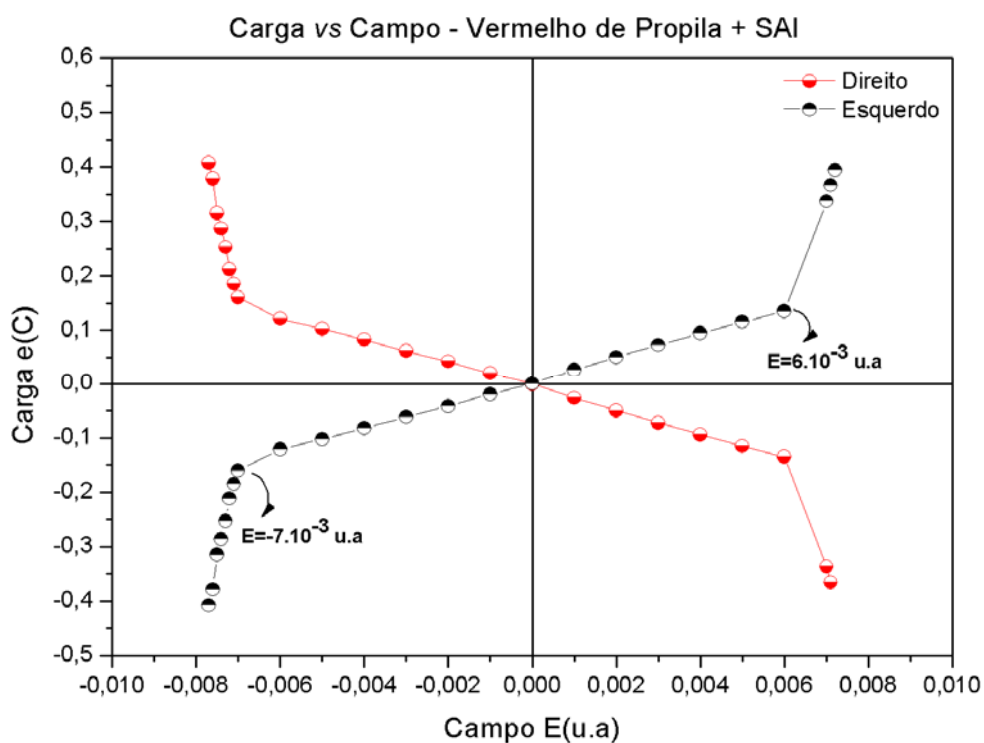


Figura 3.4: Gráfico carga vs campo elétrico contendo dois pontos de saturação  $-7.10^{-3}$  u.a e  $6.10^{-3}$  u.a, respectivamente.

### 3.1.4. Gráfico comparativo

A seguir é possível visualizar um gráfico comparativo das curvas de acúmulo de carga entre os diferentes estágios. Tornando mais evidente o efeito da redução da faixa de condução da molécula, na medida em que os eletrodos são adicionados. Durante a polarização reversa a curva assimétrica de cor preta exibe um comportamento similar a de um transistor (figura 3.5).

Na presença do eletrodo a curva passa a ter um comportamento simétrico, mas agora, assemelha-se a de um diodo retificador (ou retificador molecular). Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento da densidade eletrônica do sistema, causado pela adição dos átomos de enxofre e posteriormente de alumínio. Além desta, outras causas ainda são objetos de pesquisas na comunidade científica.

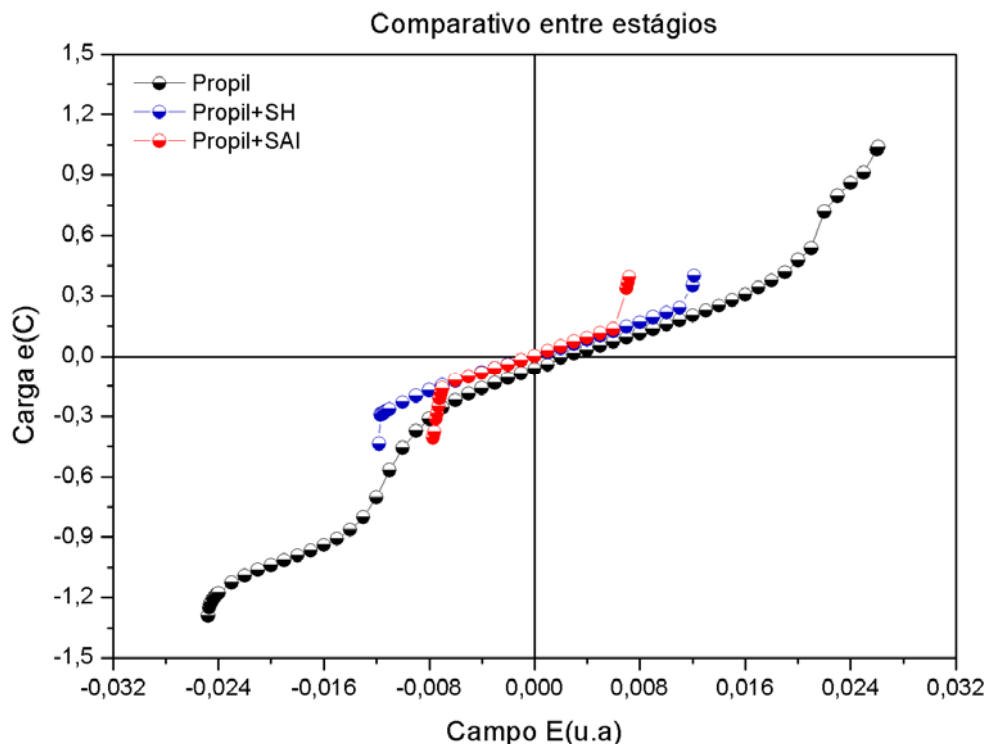


Figura 3.5: Gráfico comparativo de acúmulo de carga vs campo elétrico para todos os estágios.

### 3.2. Espectro de Absorção do Vermelho de Propila

Esses espectros são obtidos, através do método ZINDO/S-CI, para as estruturas correspondentes ao valor de campo que proporcionou pontos de ressonância ou saturação na curva  $e \times E$ . Geralmente nesses pontos há um deslocamento significativo no espectro de absorção se comparado com o estado não excitado.

Na curva de espectro de absorção, mostrada na figura 3.6, buscou-se analisar as transições ópticas nas regiões do UV – Visível – IR da nanoestrutura isolada. Os espectros correspondem a valores de campo destacados nas figuras 3.2 e 3.3

A curva de cor preta corresponde ao espectro do estado fundamental (campo nulo) da molécula que apresenta uma banda em torno de 354 nm, enquanto que as curvas em vermelho e azul (para valores de campo correspondentes aos pontos de ressonância) apresentam deslocamento (Red Shift) de 559 nm ( $E = -11.10^{-3}$  u.a) e 447 nm ( $E = 22.10^{-3}$  u.a), respectivamente.

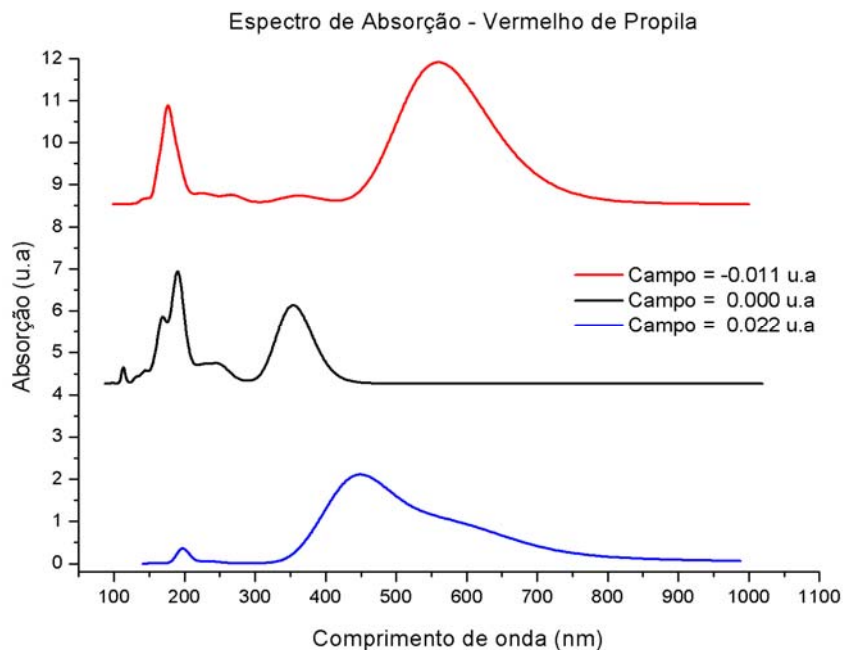


Figura 3.6: Espectro de absorção UV-visível do Vermelho de Propila para valores de campo nulo e associados a ressonância.

Na figura 3.7, tem-se o espectro de absorção para o composto conectado ao grupo tiol. Agora, é possível observar um deslocamento acentuado para o vermelho (Red Shift) e um alargamento no espectro visível (quando comparado com o espectro do estado fundamental ou campo nulo) para os valores de campo  $-10 \cdot 10^{-3}$  e  $11 \cdot 10^{-3}$ .

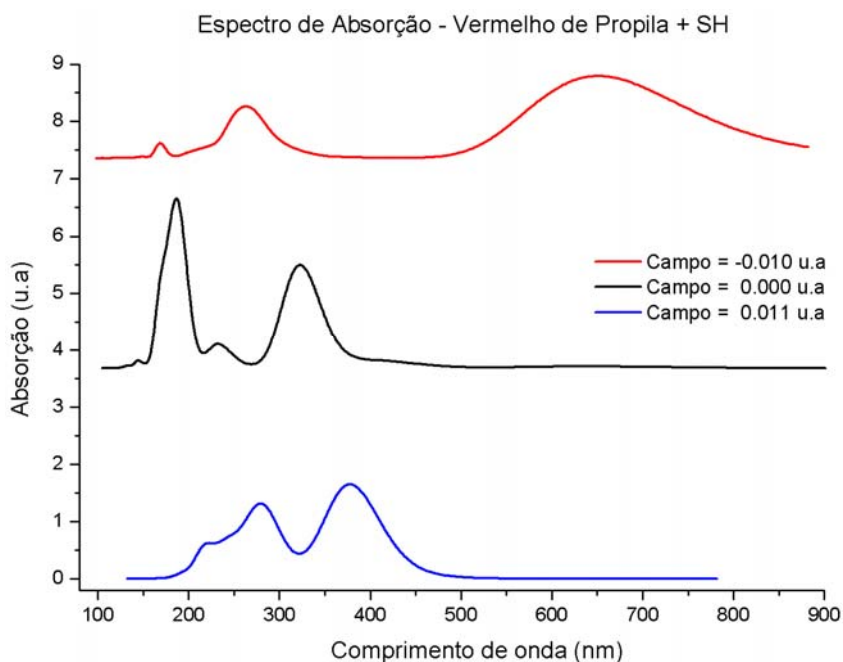


Figura 3.7: Espectro de absorção para HS – M – SH para pontos de saturação.

Os deslocamentos das bandas (com relação ao estado fundamental) são ratificados através das curvas de níveis HOMO-LUMO que serão detalhadas logo a seguir.

### 3.3. Variação dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO

É possível associar as mudanças de inclinação na curva  $e \times E$  às variações dos níveis de Fermi da estrutura molecular. O comportamento desses níveis de energia, quando sujeitos a aplicação de um campo, é similar a de um dispositivo semiconductor.

Os semicondutores intrínsecos possuem as chamadas bandas de valência e de condução, mas que a nível molecular são quantizadas e tratadas como HOMO e LUMO. Nesta escala é mantida apenas a banda proibida, cuja largura define um material como condutor, isolante ou semiconductor.

Segundo [29], [55], um semiconductor extrínseco é aquele que apresenta diferença entre suas cargas positivas e negativas, por meio de dopagem ou desequilíbrio térmico. Geralmente, após a dopagem, o gap de energia desses materiais sofre um estreitamento ou pelo aumento da banda de valência ou redução da banda de condução, permitindo o tunelamento de elétrons de uma para outra. Na molécula do tipo D – conjugação  $\pi$  – A, observa-se algo similar nos orbitais de fronteira, quando a mesma é submetida à aplicação de um campo elétrico externo.

Sendo o campo negativo, os orbitais HOMO se elevam em relação ao LUMO até que este nível de energia alcance um canal ressonante (com ausência de elétrons) para o elétron tunelar pelas barreiras presentes ao longo da molécula ou dela para o reservatório (ou eletrodo).

Para um campo positivo, os orbitais LUMO reduzem seu nível em relação ao HOMO até que este entre em ressonância com outro nível ocupado, e deste, ocorra o tunelamento de elétrons.

Nas curvas da figura 3.8, são destacadas as variações dos quatro primeiros níveis de cada orbital de fronteira HOMO- $i$  e LUMO- $i$  (com  $i = 0, 1, 2$  e  $3$ ), sendo um gráfico para cada estágio em que a molécula foi submetida. Em todos os

gráficos observou-se que a ressonância ocorre quando o gap entre os orbitais de fronteira é menor, isto explica um intenso acúmulo de carga a partir desses pontos.

Como era de se esperar, a faixa de condução equivale ao da curva  $E$  e  $x$  mostrada anteriormente. E para melhor visualizar a variação do comportamento da curva  $HL$  x  $E$  em cada estágio a escala foi preservada.

### Energia vs Campo do HOMO & LUMO - Vermelho de Propila

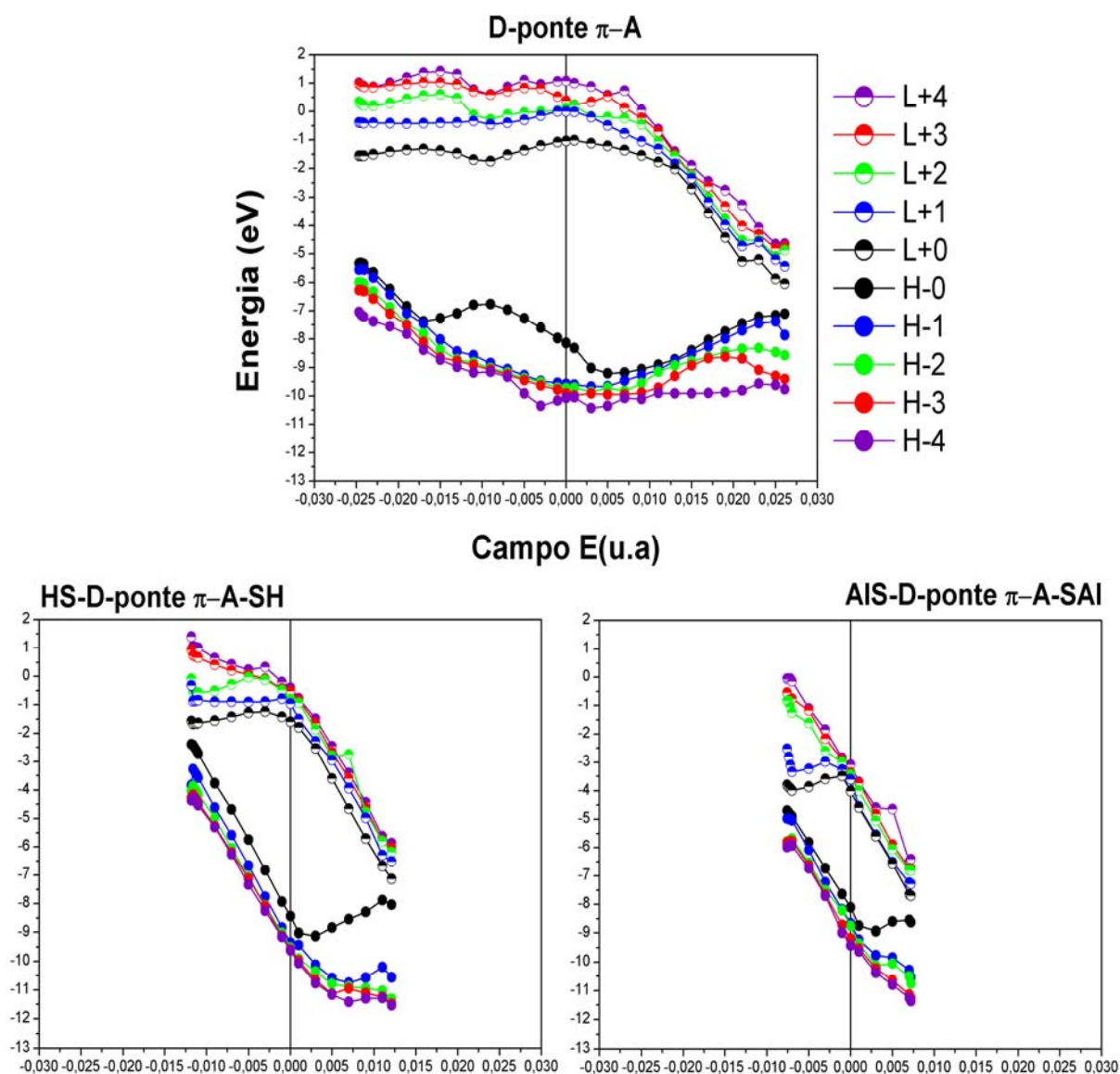


Figura 3.8: Variação dos quatro primeiros orbitais de fronteira (HOMO & LUMO) em função do campo elétrico, para cada estágio em que a molécula foi submetida.

### 3.4. Curva de capacitância diferencial

Para uma molécula formada de unidades moleculares dopada de lacunas e de elétrons, ou seja, com unidades doadoras e aceitadoras espaçadas por uma ligação de conjugação  $\pi$ , temos que avaliar o efeito capacitivo durante o fluxo de portadores na molécula. Este efeito é compreendido quando se faz analogia ao semiconductor de junção pn de dois terminais. Um dispositivo sob polarização reversa exibe um campo elétrico que se estende das cargas fixas de íons positivos, sobre o lado do tipo n, para as cargas fixas dos íons negativos, sobre o lado do tipo p, como mostrado na Figura 3.9a. Este campo se parece com aquele do capacitor de duas placas simples da Figura 3.9b, no qual um campo elétrico se origina sobre a carga positiva da placa direita e termina sobre a carga negativa da placa esquerda [55].

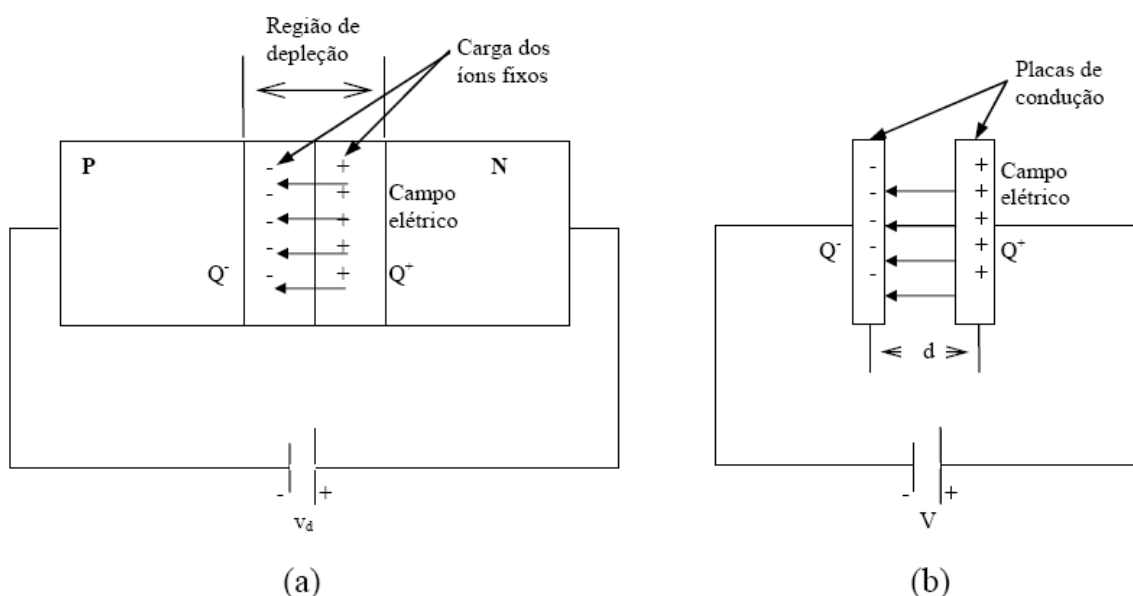


Figura 3.9: (a) Campo elétrico de uma junção pn polarizada reversamente; (b) campo elétrico de um capacitor de duas placas.

É possível mostrar que, para uma junção pn a mudança  $\Delta Q$  em  $Q_+$  e  $Q_-$  (carga total sobre o lado direito e esquerdo, respectivamente) por unidade de mudança  $\Delta v$  é dada por

$$\frac{\Delta Q}{\Delta v_d} = C_j = A \left( \frac{e\phi}{2} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \right)^{1/2} (\sigma_0 - v_d)^{1/2}. \quad (3.1)$$

Sendo  $A$ , área da seção reta da junção;  $v_d$  a tensão de polarização reversa aplicada;  $\varphi$  a permissividade do semiconductor,  $e$  a carga do elétron e  $\sigma_0$  a tensão intrínseca do material semiconductor. Sob polarização direta a capacitância interna, chamada de capacitância de carga de armazenamento ou de difusão, se torna mais significativa se comparada com a de depleção. O fluxo de corrente ocorre quando lacunas são injetadas por  $v_d$  do lado p para o lado n da junção e, elétrons são injetados do lado n para o lado p.

Estas cargas injetadas acumulam-se em gradientes de concentração de portadores que decaem fora da região de depleção e geram fluxo de corrente de difusão. Um aumento da tensão externa aplicada ao diodo e o aumento subsequente no fluxo de corrente através da junção deve ser acompanhado por um aumento nas inclinações destes gradientes de concentração conforme mostrado na figura 3.10.

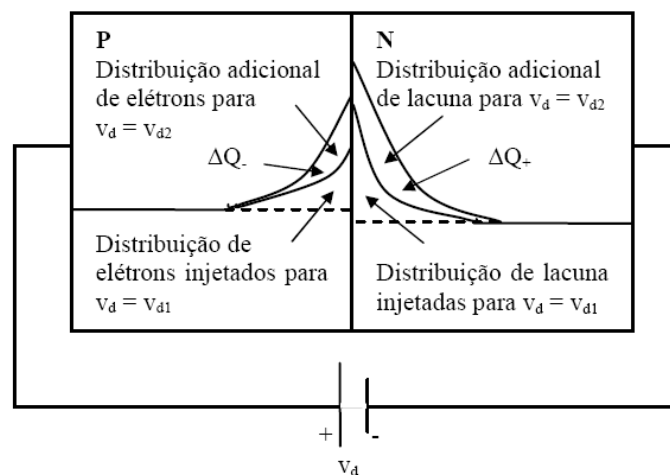


Figura 3.10: Gradiente de concentração de elétrons e lacunas injetados para dois valores de tensão de polarização direta  $v_{d2} > v_{d1}$ . Quando  $v_d$  é aumentado de  $v_{d1}$  a  $v_{d2}$ , um incremento de carga  $\Delta Q$  flui através da junção PN em resposta ao incremento de tensão  $\Delta v_d = (v_{d2} - v_{d1})$ .

O fluxo incremental de carga pode ser modelado por uma capacitância de difusão  $C_d$  equivalente definida por:

$$C_d = \frac{\Delta Q}{\Delta v_d} \approx k_d i_D. \quad (3.2)$$

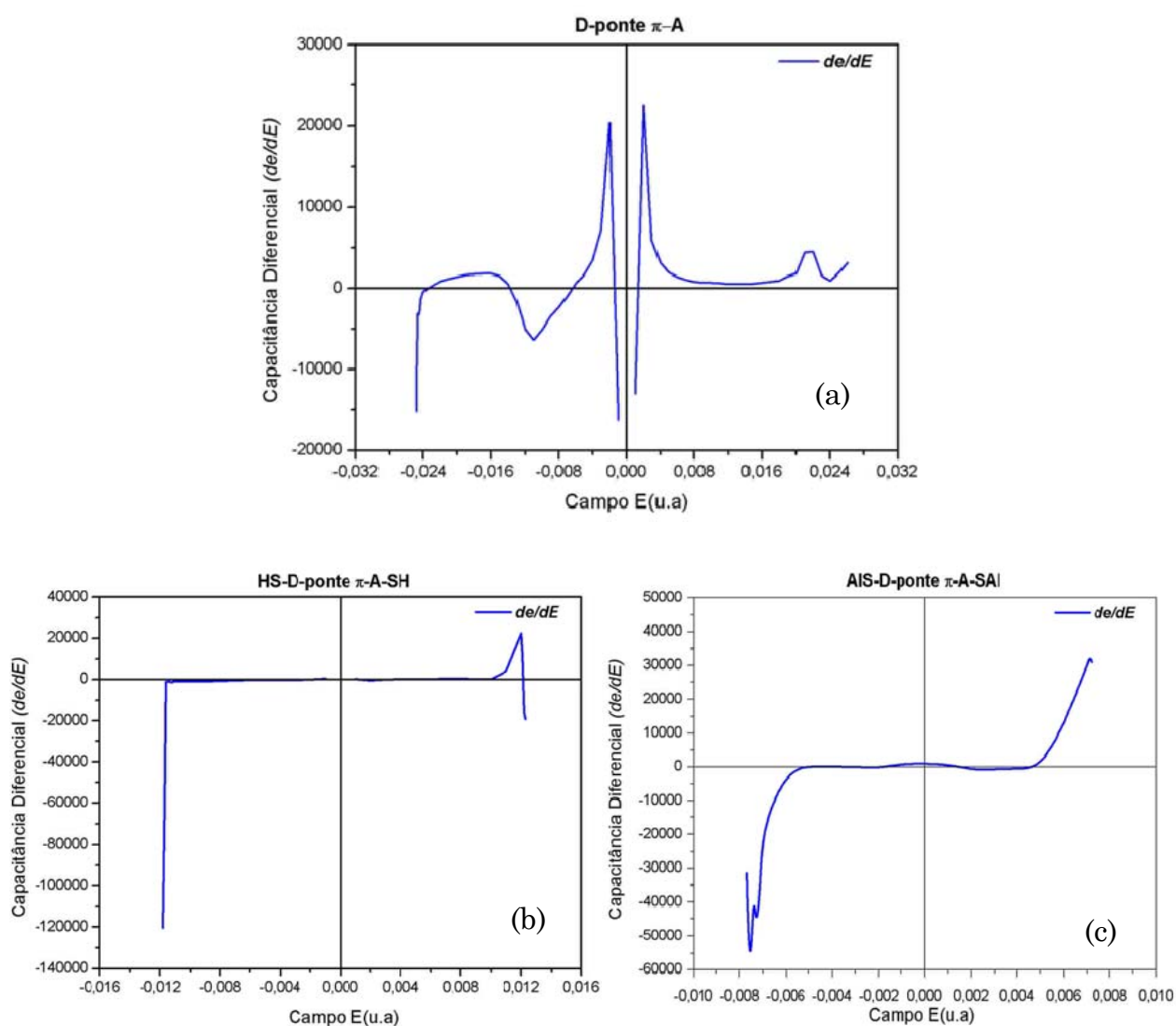
Sabe-se que esta é uma forma de representar a característica capacitiva em dispositivos usuais e que em nanoestrutura é diferente, embora os conceitos



sejam preservados. Além disso, esses conceitos ainda podem ser usados para validar a descrição do comportamento da carga na interface molécula-eletrodo [56]. Na figura 3.11 têm-se os gráficos da capacitância diferencial obtida a partir da derivada da curva de acumulo de carga em função do campo elétrico aplicado.

Figura 3.11: Capacitância diferencial em função do campo elétrico aplicado a molécula de

### ***Capacitância Diferencial vs Campo – Vermelho de Propila***



vermelho de propila sujeita aos seguintes estágios: (a) isolada; (b) conectada ao grupo tiol (SH); (c) conectada ao eletrodo de Al.

Entende-se que cada pico da curva indica a difusão de carga através de um novo canal de condução estabelecido pela molécula, ou seja, pontos de ressonância. A capacitância diferencial é nula no trecho em que a curva de

acumulo de carga varia linearmente com o campo aplicado. No caso em que ocorre subida ou descida acentuada tem-se apenas o efeito da capacitância de difusão, indicando que houve um crescimento abrupto do acumulo de carga em função do campo.

No gráfico (a), da figura 3.11, observa-se vales, subida e descida da curva tanto sob polaridade reversa quanto direta. Já no gráfico (b) ocorre um vale sob polarização direta e uma descida acentuada sob polarização reversa, enquanto que, para ambas as polaridades, o gráfico (c) apresenta uma subida e descida acentuada, pois neste trecho a transferência de carga também aumenta indefinidamente.

### 3.5. Modelamento pela fórmula de Landauer

Até então foi possível obter informações importantes com relação ao transporte de carga através de uma molécula. Mas, visando obter informações qualitativas mais precisas, adotou-se um modelo baseado em funções de Green de não-equilíbrio, em que permite obter uma curva  $I \times V$  comparável com o resultado obtido para o acumulo de carga de um sistema em equilíbrio.

A equação de Landauer foi resolvida utilizando os parâmetros indicados em cada gráfico. Esta solução fornecerá um valor de corrente que melhor se ajuste a curva de acumulo de carga. Isso permitirá traçar um modelo de transporte eletrônico aproximado para o sistema investigado.

No sistema da figura 3.12, é possível observar que o grupo aceitador apresenta um acúmulo de carga para  $V = 0$ , caracterizando um sistema zwitterionic. Quando submetido a uma tensão negativa ocorre um ponto de ressonância acentuada para um valor em torno de  $-1,98$  V. Porém, para tensão positiva em torno de  $3,79$  V, a ressonância volta a ocorrer, mas com amplitude reduzida.

Primeiramente, para valores de tensão compreendidos dentro desse intervalo ( $-1,98 < V < 3,79$ ) a junção entre os grupos D e A é bastante forte e permite a passagem direta de elétrons entre os mesmos. O overlap entre níveis de condução pode ser outra explicação para este fato que se repete nos demais sistemas.

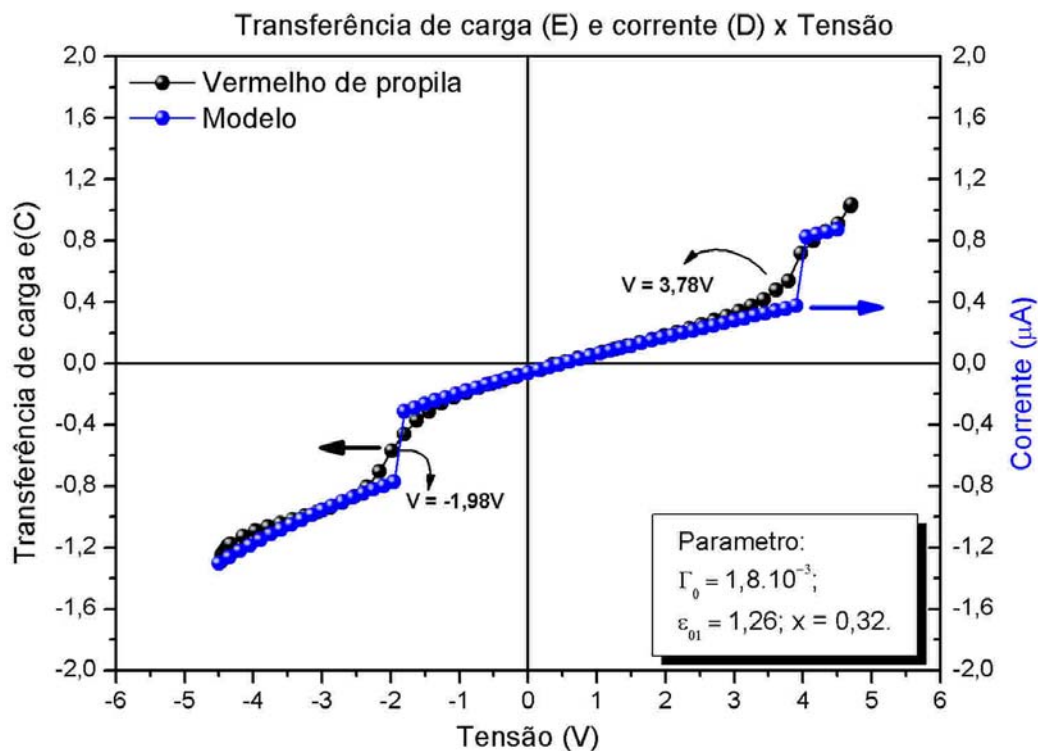


Figura 3.12: Gráficos IxV e acumulo de carga em função da tensão após o modelamento para o estado D –  $\pi$  conjugado – A (M).

O tunelamento ressonante ocorre de forma assimétrica (pois  $x = 0,32$ ), provavelmente devido às barreiras, entre o canal e os grupos D e A, possuírem espessuras diferentes. A diferença entre as amplitudes das ressonâncias se deve ao acoplamento mais forte em um dos lados do canal de condução.

Os dois últimos sistemas (figuras 3.13 e 3.14) apresentam comportamento similar entre si. Em ambos é notado um forte acoplamento no intervalo limitado pelos pontos em destaque, com as mesmas conseqüências mencionadas para o primeiro. Em seguida, sob tensão de polarização superior a este intervalo, a corrente aumenta (ou reduz, para polaridade reversa) abruptamente sem atingir um nível ressonante, pois a molécula se rompe antes. A sobreposição de níveis localizados pode influenciar na inclinação acentuada das curvas IxV.

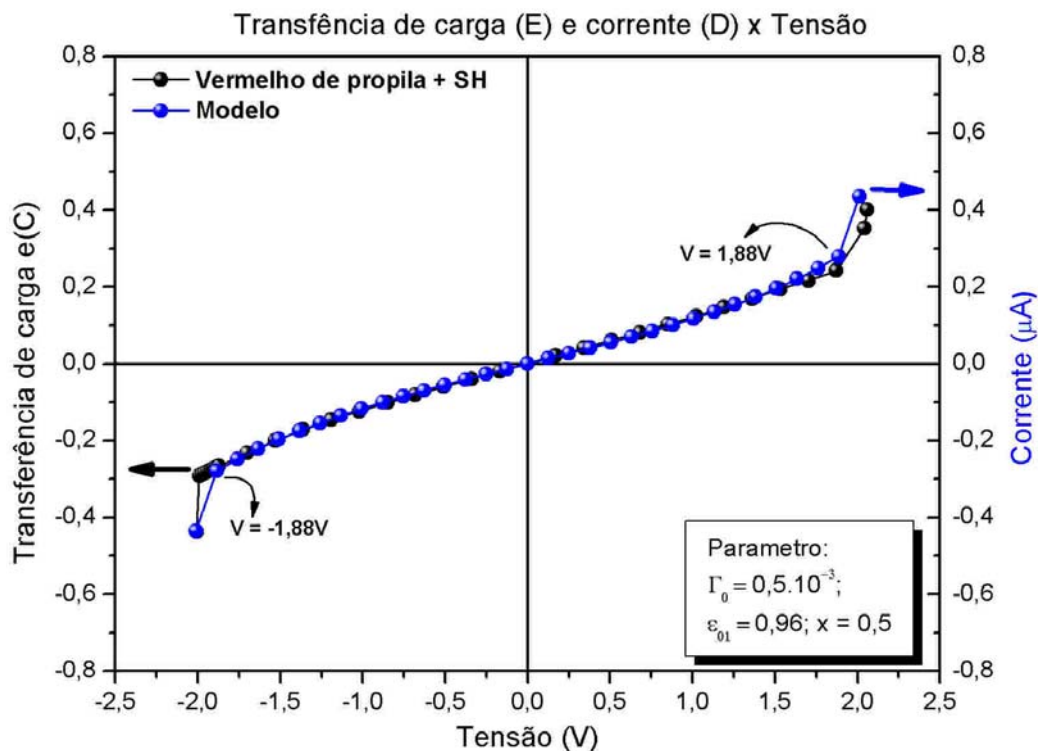


Figura 3.13: Gráficos IxV e acumulo de carga em função da tensão após o modelamento para o seguinte estado: HS – M - SH.

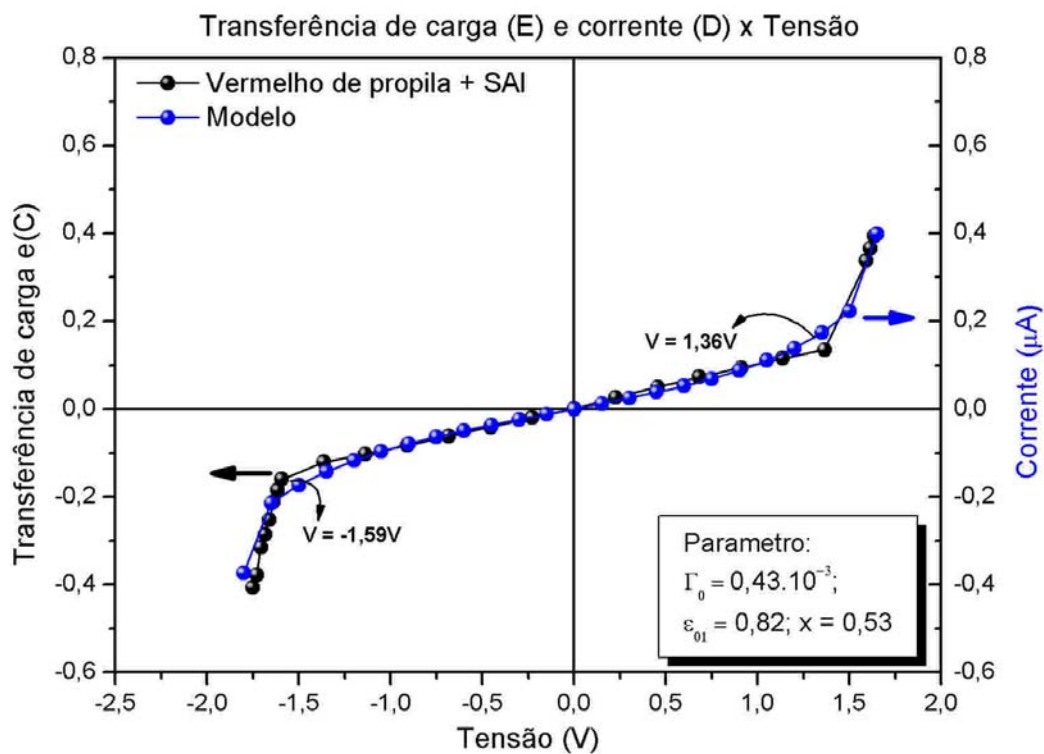


Figura 3.14: Gráficos IxV e acumulo de carga em função da tensão após o modelamento para o estado AIS – M – SAI.

Um comportamento praticamente simétrico também é notado entre as duas últimas estruturas, sendo  $x = 0,5$  e  $x = 0,53$  para o 2º e o 3º sistema, respectivamente. Também é possível destacar-se dois fenômenos interessantes no comportamento dos sistemas estudados: (a) Houve uma redução de  $\Gamma_0$  (taxa de tunelamento de elétrons) e (b) Uma mudança de caráter assimétrico para simétrico no sistema, indicada pela variação de  $x$  (0,32; 0,50; 0,53).

Outro destaque curioso, diz respeito à conformidade dos resultados obtidos com o cálculo de não-equilíbrio (corrente) para o de equilíbrio (transferência de carga). Isto indica que um cálculo de equilíbrio pode também fornecer informações de um sistema de não-equilíbrio.

Quando o nanodispositivo é acoplado a eletrodos e polarizado de forma direta ou reversa o comportamento é semelhante ao de um diodo sob tensão positiva, com exceção do aparecimento de uma corrente de fuga no início da condução:

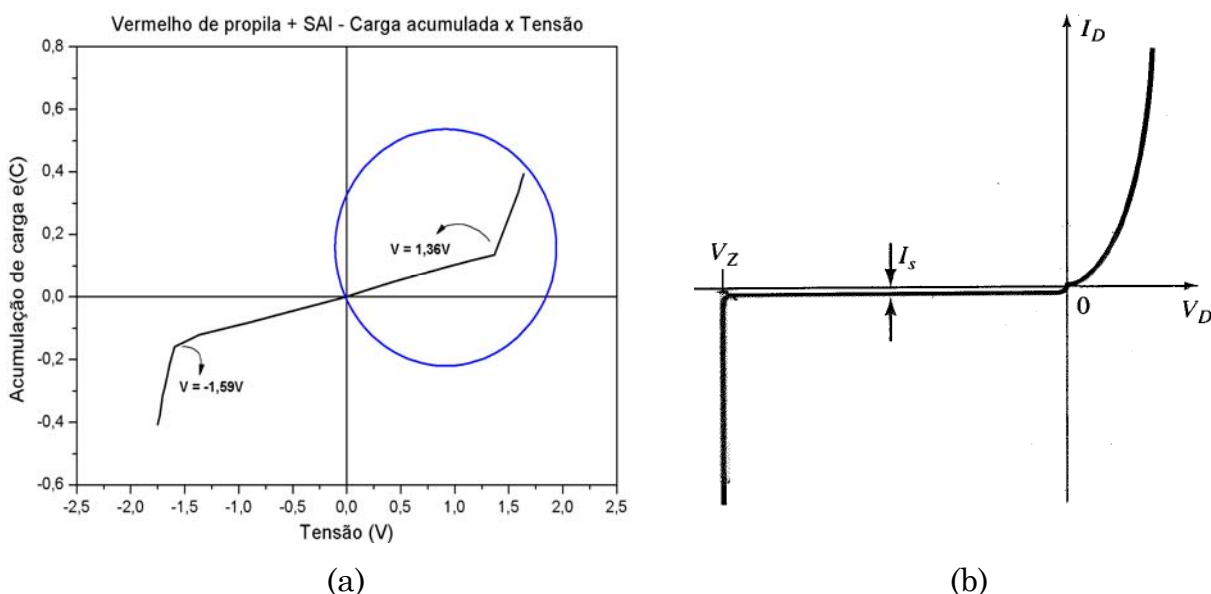


Figura 3.15: Comparativo entre curvas características do dispositivo molecular com um diodo usual: (a) e x V do Propyl red; (b)  $I \times V$  do Diodo [58].

A corrente de fuga cresce linearmente até um dado valor da tensão. Daí em diante, a corrente aumenta indefinidamente.

# Capítulo 4

## Conclusões Gerais e Perspectivas

Nesta dissertação, um estudo teórico foi desenvolvido para a estrutura eletrônica do Vermelho de propila, composto usualmente utilizado como indicador de pH. A molécula foi analisada em diferentes estágios (M, M+SH e M+SAl), que permitiram observar sua funcionalidade como possível nanodispositivo.

No primeiro momento simularam-se três indicadores de transporte eletrônicos como: curva de acumulo de carga em função do campo aplicado a molécula; gráfico de variação dos orbitais de fronteira  $|HOMO - i|$  e  $|LUMO + i|$  (com  $i = 0, \dots, 3$ ) em função do campo elétrico; e espectro de absorção teórico que descreve a transição óptica do UV – visível – IR. Nestas simulações destacam-se os seguintes pontos:

A molécula, quando em estágio isolada e submetida a campo nulo, apresentou característica zitterionic, ou seja, presença de carga polarizada. Análises recentes [57] confirmam que a conjugação  $\pi$  não isola suficientemente os grupos D e A para manter os orbitais moleculares localizados no doador ou no aceitador.

Em vez disso, os orbitais são delocalizados por quase toda unidade molecular. A retificação observada nessas moléculas pode ser atribuída à posição assimétrica do LUMO e HOMO com relação ao nível de Fermi do metal e ao perfil assimétrico do potencial eletrostático que cruza o sistema. Ainda neste estágio, a curva de transferência de carga exibe dois pontos de ressonância, tanto para polarização direta quanto reversa.

Para os dois últimos estágios (com grupo SH e em seguida SAl) observou-se não só uma redução gradativa da faixa de condução eletrônica, como a substituição de pontos ressonantes por saturação. A partir desses pontos a corrente aumenta até atingir o rompimento da molécula.

Um importante reforço para a compreensão do transporte eletrônico da nanoestrutura, sem dúvida, veio da comparação das curvas  $I \times V$  com a de acúmulo de carga vs Tensão (V) obtidas por HF e fórmula de Landauer – Büttiker. Esse modelo mostrou que o sistema tende a aproximar-se do caráter simétrico à medida que os estágios evoluem. Isso se deve a um overlap dos níveis localizados logo acima do nível ressonante; seguido de uma redução do acoplamento entre a fonte e o dreno da molécula D – ponte  $\pi$  (grupo azo) – A. A partir das características analisadas, conclui-se que este sistema poderia agir como um Transistor de Efeito de Campo de Ponte- $\pi$  Molecular ou como um retificador molecular.

Um nanodispositivo como esse, poderia ser aplicado na indústria de telecomunicações para desenvolver equipamentos que executem amplificação, retificação, filtragem, enfim, processamento de sinais. Sendo que este equipamento teria um tamanho bastante reduzido (se comparado aos que são utilizados atualmente), com uma precisão e velocidade muito maior.

Para trabalhos futuros, pretende-se aprimorar os cálculos quânticos aqui descritos, incorporando parâmetros associados a defeitos provenientes do meio externo para que se possa modelar o transporte eletrônico de outras nanoestruturas. Há também o interesse de se aprofundar a investigação dos defeitos estruturais ocasionados por impurezas substitucionais, pela presença de um grupo doador-aceitador e ainda de um cristal de ouro ou alumínio funcionando como eletrodos, que possam influenciar no mecanismo de condução dos sistemas orgânicos de modo satisfatório.

# Referências

- [1] CRANDALL, B. C. **Nanotechnology: molecular speculations on global abundance**. MIT Press, Cambridge, Ed. B.C. Crandall. Ill, Mass., 1996.
- [2] DURAN, N.; MATTOSO, L. H.C. e MORAIS, P. de C. **Nanotecnologia – Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**. Ed. Artliber, 2006.
- [3] CHEN, W.H.; NISHIKAWA, M.; TAN, S.D.; YAMAMURA, M. A.; SATAKE; Kobuke, Y. **Tetracyanoresorcin[4]arene ion channel shows Ph dependent conductivity change**. Chem. Commun., Vol. 5(7), pp. 872–873, 2004.
- [4] LEIVA, D.R.; VAICHERE, A. M.; MIRANDA, M. D.; COIMBRÃO, D.; ISHIKAWA, T.T.; W.J. Botta F. **Mecano-Síntese de Pós Nanoestruturados à Base de MgH<sub>2</sub>**. XVII CEBECIMat, pp. 6656-6664 de 15-19 Novembro de 2006.
- [5] SHIPWAY, A. N.; WILLNER, I. **Nanoparticles as structural and functional units in surface-confined architecture**. Chem. Commun., Vol. 20, pp. 2035-2045, 2001
- [6] LINK, S., EL-SAYED, M. A. **Size and Temperature dependent of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles**. J. Phys. Chem. B, Vol. 103, pp. 4212-4217, 1999.
- [7] PARAK, W. J.; GERION, D.; PELLEGRINO, T. ZANCHET, D.; MICHEEL, C.; WILLIAMS, S.; BOURDREAU, R; LE GROS, M.ALARABELL, C.A. ALIVISATOS, A. P. **Biological Applications of colloidal nanocrystals**. Nanotechnology, Vol. 14, R15-R27, 2003.
- [8] EIGLER, D. M.; SCHWEIZER, E. K. **Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope**. Nature, Vol. 344(6266), pp. 524–526, 1990.
- [9] GIMZEWSKI, J. K.; JOACHIM, C.; SCHLITTLER, R. R.; LANGLAIS, V.; TANG, H.; JOHANNSEN, I. **Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing**. Science, Vol. 281(5376), pp. 531–533, 1998.



- [10] KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; CHO, K.; DAI, H. **Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors**. Science, Vol. 287, n. 622, pp. 622-625, 2000.
- [11] GOLDHABER-GORDON, D.; MONTEMERLO, MICHAEL S.; LOVE, J. C.; OPITECK, G. J.; ELLENBOGEN, J. C. **Overview of Nanoelectronic Devices**. IEEE, Vol. 85, n. 4, pp. 521-540, 1997.
- [12] LIU, Z.; YASSERI, A. A.; LINDSEY, J. S.; BOCIAN, D. F. **Molecular Memories That Survive Silicon Device Processing and Real-World Operation**. Science, Vol. 302, pp. 1543-1545, 2003.
- [13] TANS, S. J.; DEVORET, M. H.; DAI, H. J.; THESS, A.; SMALLEY, R. E.; GEERLIGS, L. J.; DEKKER, C. **Individual Single-Wall Carbon Nanotubes as Quantum Wires**. Nature, Vol. 386, pp. 474-477, 1997.
- [14] KLAUK, H.; ZSCHIESCHANG, U.; PFLAUUM, J.; HALIK, M. **Ultralow-power organic complementary circuits**. Nature, Vol. 445, pp. 745-748, 2007.
- [15] TOMA, H. **Nanotecnologia: Asa de borboleta, flor de Lótus e bilhões de dólares em perspectiva**.  
Disponível em: <http://www.telebrasil.org.br/convergencia/artigos.asp>.  
Acesso em: 18 Abr. 2008.
- [16] DEL NERO, J.; ARAUJO, R. E.; GOMES, A. S. L.; DE MELO, C. P. **Theoretical and Experimental Investigation of the Hyperpolarizabilities of Methyl Orange**. Journal of Chemical Physics, Vol. 122, n. 104506, pp. 1-6, 2005.
- [17] SARAIVA-SOUZA, A.; GESTER, R.M.; REIS, M.A.; SOUZA, F.M.; DEL NERO, J. **Design of a Molecular  $\pi$ -Bridge Field Effect Transistor (MBFET)**. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. Vol. 5, pp. 2243-2246, 2008.
- [18] SARAIVA-SOUZA, A.; DE MELO, C.P.; PEIXOTO, P.; DEL NERO, J. **A New Class of Push-Pull Molecules for Molecular Electronics**. Optical Materials, Elsevier. Vol. 29, pp. 1010-1013, 2007.
- [19] LIMA, D.B.; REIS, M.A.; SOUZA, F.M.; DEL NERO, J. **A General Rule for Nanoelectronic Push-Pull Devices Based on Source –  $\sigma$  Bridge – Drain**, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. American Scientific Publishers. Vol. 5, pp. 563–566, 2008.
- [20] REIS, M.A.; DEL NERO, J. **Design of a Three-Terminal NanoDevice: Controlled Molecular Rectifier**, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. Vol. 5, pp. 567-570, 2008.

- [21] LIMA, D. B.; DEL NERO, J. **Fundamental Rules to Construct Highly Integrated Organic Nanowires as Nanodevices.** Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. Vol. 5, pp. 1445-1449, 2008.
- [22] MARTIN, A. S.; SAMBLES, J. R.; ASHWELL, G. J. **Molecular rectifier.** Phys. Rev. Lett. Vol. 70, pp. 218–221, 1993.
- [23] SAMBLES, J. R.; MARTIN, A. S. **Molecular rectification.** Phys. Scr. Vol. T49B, pp. 718–720, 1993.
- [24] AVIRAM, A.; RATNER, M. A. **Molecular Rectifiers.** Chem. Phys. Lett. Vol. 29, pp. 277-283, 1974.
- [25] CHARRA, F.; COUSTY, J. **Surface-Induced Chirality in a Self-assembly Monolayer of Discotic Liquid Crystal.** Phys. Rev. Lett. Vol. 80, pp. 1682–1685, 1998.
- [26] SCHULL, G.; DOUILLARD, L.; FIORINI-DEBUISSCHERT, C.; CHARRA, F. **Single-Molecule Dynamics in a Self-assembly 2D Molecular Sieve.** Nano Lett. Vol. 6, pp. 1360–1363, 2006.
- [27] SCHULL, G.; ARRIGONI, C.; ARFAOUI, I.; HUARD, A.; DOUILLARD, L.; FIORINI-DEBUISSCHERT, C.; CHARRA, F. **Rational design of building blocks for hierarchical molecular self-assembly.** IRAMIS, Disponível em:  
[http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_visu.php?id\\_ast=819](http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=819).  
Acesso em: 17/08/2008.
- [28] LYDING, J. **UHV-STM Nanofabrication: Progress, technology, spinoffs and challenges.** IEEE, Vol. 85, issue 4, pp. 589-600, abr. 1997.
- [29] TIPPLE, P. A. **Physics for Scientists and Engineers – Optics and Modern Physics.** 3<sup>a</sup> ed. Vol. 4, 1995.
- [30] MATSUMOTO, K. **STM-AFM nano-oxidation process to room temperature operated single electron transistor and other devices.** IEEE, Vol. 85, issue 4, pp. 612-628, abr. 1997.
- [31] SMIT, R. H. M.; UNTIEDT, C.; RUBIO-BOLLINGER, G.; SEGERS, R. C.; VAN RUITENBEEK, J. M. **Observation of a Parity Oscillation in the Conductance of Atomic Wires.** Phys. Rev. Lett. Vol. 91, pp. 076805(1-4), 2003.
- [32] MAJUMDER, C.; MIZUSEKI, H.; KAWAZOE, Y. **Molecular Scale Rectifier: Theoretical Study.** J. Phys. Chem. A, Vol. 105, pp. 9454-9459, 2001.
- [33] CATANHO, M.; MALPASS, G.; MOTHEO, A. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** Quím. Nova, Vol. 29, n. 5, São Paulo. 2006.

- [34] COSTA, S. C. S; GESTER, R.M.; GUIMARÃES, J. R.; AMAZONAS, J. G.; DEL NERO, J.; SILVA, S. B. C.; GALEMBECQ, A. ARAUJO. **The Entrapment of Organic Dyes into sol-gel Matrix: Experimental Results and Modeling for Photonic Applications**. Optical Materials, Elsevier, Vol. 30, pp. 1432-1439, 2008.
- [35] LEACH, A. R. **Molecular Modeling Principles and Practice**. 2<sup>a</sup> ed, Prentice-Hall, 2001.
- [36] ASHCROFT, N. W. and MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, USA, 1976.
- [37] BOYLESTAD, R. L. **Introductory Circuit Analysis**. 8<sup>a</sup> ed., Prentice-Hall, 1997.
- [38] DORF, R. C. **The Electrical Engineering Handbook**. 3<sup>a</sup> ed. Vol. 6, CRC Press, 2006.
- [39] NITZAN, A. **Electron transmission through molecules and molecular interfaces**. Annu. Rev. Phys. Chem., Vol. 52, pp. 681-750, 2001.
- [40] DATTA, S. **Electronic Transport in Mesoscopic Systems**. Cambridge University Press, New York, 1996.
- [41] BÜTTIKER, M. **Four-Terminal Phase-Coherent Conductance**. Phys. Rev. Lett., Vol. 57, pp. 1761-1764, 1986.
- [42] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1<sup>a</sup> ed. rev., New York, McGraw-Hill, 1989.
- [43] MULLER, M. **Fundamentals of Quantum Chemistry – Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations**. Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [44] ROOHTAAN, C. C. J. **New Developments in Molecular Orbital Theory**. Rev of Mod. Phys., Vol. 23, pp. 69-89, 1951.
- [45] DEWAR, M. J. S.; MCKEE, M. L. **Ground States of Molecules. 41. MNDO Results for Molecules Containing Boron**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 99, pp. 5231-5241, 1977.
- [46] DEWAR, M. J. S.; RZEPA, H.S. **Ground States of Molecules. 45. MNDO Results for Molecules Containing Beryllium**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 100, pp. 777-784, 1978.
- [47] DEWAR, M. J. S.; ZOEIBISH, E.G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. **AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 107, pp. 3902-3909, 1985.

- [48] STEWART, J. J. P. **Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications.** *J. Comp. Chem.*, Vol. 10, pp. 221-264, 1989.
- [49] HILMERSSON, G.; ARVIDSSON, P. I.; DAVIDSSON, O.; HAKANSSON, M. **Toward Solution-State Structure. A Li, H HOESY NMR, X-ray Diffraction, Semiempirical (PM3, MNDO), and ab Initio Computational Study of a Chiral Lithium Amide.** *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, pp. 8143-8149, 1998.
- [50] KARELSON, M.; KATRITZKY, A. R.; ZERNER, M. C. **AM1, PM3, and MNDO Calculations of Radical Formation Energies in the Gas Phase and in Solution.** *J. Org. Chem. (J. Am. Chem. Soc.)*, Vol. 56, pp. 134-137, 1991.
- [51] SCHRÖDER, S.; DAGGETT, V.; KOLLMAN, P. **A Comparison of the AM1 and PM3 Semiempirical Models for Evaluating Model Compounds Relevant to Catalysis by Serine Proteases.** *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113, pp. 8922-8925, 1991.
- [52] HEAD, J.D.; ZERNER, M.C. **An approximate Hessian for molecular geometry optimization.** *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 131, pp. 359-366, 1986.
- [53] EDWARDS, W.D.; ZERNER, M.C. **A generalized restricted open-shell Fock operator.** *Theoretica. Chimica. Acta.*, Vol. 72, pp. 347-361, 1987.
- [54] STEWART, J.J.P. **Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method.** *J. Comput. Chem.* Vol. 10, pp. 209-220, 1989.
- [55] HORENSTEIN, M. N. **Microelectronic Circuits and Devices.** New Jersey, Prentice-Hall, 1996.
- [56] REIS, M. A.; SARAIVA-SOUZA, A.; DEL NERO, J. **Capacitive Effects in a Three-Terminal Organic Nano-Device.** *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, Vol. 6, pp. 1-5, 2008.
- [57] KORNILOVITCH, P.E.; BRATKOVSKY, A.M.; WILLIAMS, R. S. **Current rectification by molecules with asymmetric tunneling barriers.** *Physical Review B*, Vol. 66, pp. 165436(1-11), 2002.
- [58] BOYLESTAD, R.; NASHELSKY, L. **Electronic Devices and Circuit Theory.** Prentice-Hall, 1998.
- [59] GRANHEN, E. R.; SOUZA, F. M.; DEL NERO, J. **Electro/Optical Properties study of Molecule Propyl Red through Quantum Calculus for Application as Molecular Device.** *Amazonian Symposium on Physics – ASP*, 2008.  
Disponível em: [http://www2.ufpa.br/ppgf/ASP2008\\_arquivos/poster17.pdf](http://www2.ufpa.br/ppgf/ASP2008_arquivos/poster17.pdf).