

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

Modelamento do Transporte Eletrônico em  
Dispositivos Moleculares

por

Ewerton R. Granhen

**TD 09 / 2013**

PPGEE/ ITEC / UFPA  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2013

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

Modelamento do Transporte Eletrônico em  
Dispositivos Moleculares

por

Ewerton R. Granhen

**TD 09 / 2013**

PPGEE/ ITEC / UFPA  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2013

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

Modelamento do Transporte Eletrônico em  
Dispositivos Moleculares

por

Ewerton R. Granhen

**TD 09 / 2013**

Tese de Doutorado submetida ao programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da  
Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

PPGEE/ ITEC / UFPA  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Granhen, Ewerton Ramos, 1980-  
Modelamento do transporte eletrônico em  
dispositivos moleculares / Ewerton Ramos  
Granhen. - 2013.

Orientador: Jordan Del Nero.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do  
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém,  
2013.

1. Nanotecnologia - materiais. 2. Estrutura  
molecular. 3. Hartree-fock, aproximação de. 4.  
Materiais nanoestruturados. I. Título.

CDD 22. ed. 620.5

---

“MODELAMENTO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM DISPOSITIVOS MOLECULARES”

AUTOR: EWERTON RAMOS GRANHEN

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 29/08/2013

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Jordan Del Nero**

(Orientador – PPGEE/UFPA)

---

**Prof. Dr. Rodrigo Melo Silva de Oliveira**

(Membro – PPGEE/UFPA)

---

**Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa**

(Membro PPGEE– UFRJ)

---

**Prof. Dr. Denille Brito de Lima**

(Membro – FMU)

---

**Prof. Dr. Daniel Palheta Pereira**

(Membro Externo – IFPA)

**VISTO:**

---

**Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes**

(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

# Agradecimentos

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

Agradeço também a minha esposa Daniela S. de O. Granhen pelo carinho, apoio e paciência.

A orientação do Prof. Dr. Jordan Del Nero que me orientou e ajudou a construir os resultados apresentados nessa tese.

Agradeço ao Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA) e colaboradores.

Estendo os agradecimentos aos amigos e a todos que colaboraram direta ou indiretamente nesta minha trajetória de pesquisa.

# Sumário

Lista de Publicações .....	vi
Lista de Símbolos e Abreviações .....	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xii
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
<b>1</b> <b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. História da Nanoeletrônica .....	1
1.2. Dispositivos nanoeletrônicos .....	6
1.3. Objetivos gerais.....	13
<b>2</b> <b>Metodologia .....</b>	<b>15</b>
2.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer .....	17
2.2. O Determinante de Slater .....	18
2.2.1. As Equações de Hartree-Fock.....	22
2.2.2. O Método de Variação Funcional .....	22
2.2.3. Hartree-Fock Restrito.....	30
2.2.4. O método de Hartree-Fock Roothaan.....	35
2.2.5. Método Variacional .....	40
2.3. Cálculo ab initio .....	41
2.4. Cálculo de Não-Equilíbrio .....	42
2.5. Princípios de Espectroscopia Eletrônica .....	53
<b>3</b> <b>Transporte em composto indicador de pH .....</b>	<b>57</b>
3.1. Resultados e Discussões .....	58

3.1.1. Curva característica $q - V$ e $I - V$ .....	59
3.1.2. Espectro de Absorção do Vermelho de Etila .....	61
3.2. Conclusão .....	63
4 Transporte eletrônico em retificador de três terminais com efeito da Resistência Diferencial Negativa.	64
4.1. Nanodispositivos com múltiplos terminais.....	64
4.2. O fenômeno da RDN .....	66
4.3. O Retificador Molecular Controlado (RMC) .....	70
4.4. Modelamento do efeito RDN.....	72
4.5. Resultados e Discussão.....	74
4.5.1. Análise pelos orbitais de fronteira HOMO-LUMO .....	77
4.5.2. Níveis de energia durante o transporte eletrônico .....	80
4.5.3. Comportamento da transmitância durante a RDN.....	81
4.6. Conclusão .....	83
5 Considerações e Perspectivas .....	84
Referências.....	86
Apendice A .....	90
Apendice B .....	92

# Lista de Publicações

- [1] **E. R. Granhen**, D. B. LIMA, F. M. Souza, A.C. Seridonio, J. Del Nero. *Molecular Electronic Device Based on pH Indicator by Equilibrium / Non-Equilibrium Methodology*. Solid-State Electronics, Vol. 54, p. 1613–1616, 2010. **(A1)**
- [2] **E. R. Granhen**, M. A. L. Reis, F. M. Souza, J. Del Nero. *Transport Model of Controlled Molecular Rectifier Showing Unusual Negative Differential Resistance Effect*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 10, p. 1–6, 2010. **(B2)**
- [3] F. A. Pinheiro, S. J. S. Silva, **E. R. Granhen**, J. Del Nero. *Probing molecular chirality via electronic transport*. Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 81, p. 5456-5460, 2010. **(A2)**
- [4] C. A. B Silva JR., S. J. S. Silva, **E. R. Granhen**, J. F. P. Leal, J. Del Nero, F. A. Pinheiro. *Electronic Transport in All-Organic Biphenyl Single-Molecule Junctions with Carbon Nanotubes Electrodes: The Role of Molecular Conformation and Chirality*. Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 82, p. 085402-085406, 2010. **(A2)**
- [5] F. A. Pinheiro, S. J. S. Silva, **E. R. Granhen**, J. Del Nero. *Probing Molecular Chirality via Electronic Transport*. Emmetten, Chapter on International Conference on Molecular Electronics, Vol. I, p. 42-42, 2010.
- [6] J. F. P. Leal, S. J. S. Silva, **E. R. Granhen**, C. A. B Silva JR., M. D. Moreira, C. A. Achete, R. B. Capaz, J. Del Nero. *Properties of Charged Defects on Unidimensional Polymers*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, Vol. 8, p. 541-549, 2011. **(B1)**

# Lista de Símbolos e Abreviações

$\hat{H}$	Hamiltoniano
$\Psi$	Função de onda do elétron
$\phi_i$	Função orbital do elétron $i$
$\psi$	Função de onda eletrônica total da equação de Schrödinger
$\hat{t}_i$	Operador de energia cinética
$\hat{v}_A(N)$	Operador de atração entre os $N$ núcleos e os elétrons
$\hat{v}_i(ee)$	Operador de repulsão eletrônica efetivo
$\xi(S_i)$	Efeito Spin Orbital Molecular – S.O.M
$\hat{J}$	Operador de Coulomb
$\hat{K}$	Operador de troca
$\tau$	Hamiltoniano de acoplamento
$\delta$	Função Delta
$\rho$	Densidade de carga
A	Função Espectral
CI	Configuration interaction – Interação de Configuração.
$c_{vi}$	Coefficiente de uma combinação linear $vi$
$e$	Carga do elétron
$E_0$	Energia fundamental
eV	Elétron-Volt
F	Matriz de Fock
FGNE	Função de Green de Não Equilíbrio
$G$ ou $g$	Função de Green
GFMA	Grupo de Física de Materiais da Amazônia
$h$	Constante de Planck ( $4,135667 \times 10^{-15}$ eV.s)
HF	Hartree-Fock.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
I – V	Corrente elétrica <i>versus</i> tensão elétrica
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> - Diodo Emissor de Luz
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
n	Unidade métrica nano ( $10^{-9}$ )
nm	nanometro.
PM3	Parametric Method 3.
q – V	Acúmulo de carga <i>versus</i> tensão
RDN	Resistência Diferencial Negativa
$R_{iA(AB)}$	Distância entre o elétron $i$ e o Núcleo A (ou entre o núcleo A e B)

$r_{ij}$	Distância entre os elétrons $i$ e $j$
RMC	Retificador Molecular Controlado
RTD	Ressonant Tunnel Diode
S	Matriz de integral de sobreposição
SCR	Silicon Controlled Rectifier
SH	Grupo tiol (Enxofre + Hidrogênio)
T	Probabilidade de transmissão ou transmitância
TRIAC	Triode for Alternating Current, equivalente a dois SCR
u.a	unidade atômica (Campo elétrico)
UV	Ultra Violeta
V	Voltagem ou tensão elétrica
x, y, z,	Coordenadas espaciais
$Z_{A,B}$	Carga nuclear do núcleo A ou B
ZINDO/S-CI	Zener-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy – Configuration Interaction.
$\Gamma$	Taxa de tunelamento de elétron, relacionado diretamente a intensidade de acoplamento entre diferentes sistemas eletrônicos.
$\varepsilon$	Nível de energia eletrônico
$\lambda$	Comprimento de Onda ou termo de perturbação
$\mu$	Unidade métrica micro ( $10^{-6}$ ) ou potencial químico quando presente em equações.

# Lista de Figuras

Figura 1.1: imagem do computador ENIAC passando por manutenção. ....	1
Figura 1.2: (a) O primeiro transistor e (b) William Schockley (sentado), John Bardeen (à esquerda) e Walter Brattain trabalhando no invento do primeiro transistor, nos laboratórios da Bell Telephone.....	2
Figura 1.3: Curva da projeção da Lei de Moore para chips de memória e microprocessadores Intel®, plotada em uma escala semi-logarítmica, que tem o efeito de fazer a curva exponencial não-linear parecer linear. (retirada de [2]) .....	4
Figura 1.4: (I) A imagem de um microscópio de varredura por sonda (STM); (II) Esquema de funcionamento; (III) O Nanoprobe sendo usado para unir e separar um único complexo supramolecular. ....	6
Figura 1.5: Na figura principal, as diferentes curvas I-V para substituintes X no anel benzeno. No canto esquerdo superior, a formula química geral para a molécula quimissorvida no GaAs. Canto direito inferior, micrografia óptica do pad de Au, flutuando no GaAs molecularmente modificado (X=CF <sub>3</sub> ). (adaptado de [5]) .....	7
Figura 1.6: Dependência da altura da barreira eficaz na interface Au/molécula/n-GaAs para os seguintes parâmetros: (a) o momento de dipolo, (b) a diferença de potencial de contato (CPD) entre Au e a superfície modificada n-GaAs. (adaptado de [5]).....	7
Figura 1.7: O diagrama em rede de resistores ilustra as principais resistências envolvidas com a corrente que flui através do dispositivo. (adaptada de [12]) .....	8
Figura 1.8: (a) a imagem por micrografia eletrônica de varredura do transistor, mostrando o eletrodo de porta (vertical) e o eletrodo de fonte e dreno (horizontal). A morfologia granular é devido ao filme fino de pentaceno policristalino. Em (b), curvas características de corrente de dreno vs tensão de dreno-fonte para um transistor com a geometria de (a). (adaptado de [12]).....	9
Figura 1.9: (a) Estrutura molecular do vermelho de metila ( <i>methyl red</i> ) e (b) a curva característica experimental corrente-tensão do diodo Schottky com junção Al/Vermelho de Metila/p-Si (adaptado de [13]). .....	10
Figura 1.10: Curva de distribuição de estados do diodo Schottky Al/vermelho de metila/p-Si (adaptado de [13]). .....	11
Figura 2.1: Sistema de coordenadas molecular (retirado de [25]). .....	16
Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia da versão restrita de Hartree-Fock (RHF).....	31

Figura 2.3: Modelo adotado para descrever o transporte eletrônico do sistema...	42
Figura 2.4: Modelo utilizado para descrever o transporte eletrônico no sistema fonte-dreno com polaridade positiva e negativa aplicada. Entre a fonte e o dreno estão os níveis localizados e a barreira de tunelamento assimétrica provocando uma retificação bi-direcional na curva corrente-tensão. ....	52
Figura 2.5: Ilustração de um determinante singlete de camada fechada. Ilustramos também a posição do orbital ocupado, além do gap, definido como a diferença de energia entre estes orbitais. ....	53
Figura 2.6: Orbitais moleculares formados pela combinação de orbitais atômicos. ....	55
Figura 2.7: Energias relativas de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais. ....	56
Figura 3.1: Vista lateral (acima) e superior (abaixo) para o pictograma da estrutura Vermelho de Etila. Composto investigado neste trabalho como um dispositivo tipo <i>push-pull</i> e com ligação conjugada representada pelo grupo azo.	58
Figura 3.2: Carga acumulada (eixo esquerdo) e corrente (eixo direito) como funções da tensão para para o nano-dispositivo Vermelho de Etila. Ambas, carga acumulada e corrente apresentam comportamento de tunelamento ressonante..	60
Figura 3.3: Deslocamento no espectro de absorção teórico do dispositivo Vermelho de Etila para polaridade 0,0V, 2,6V, -2,3V e -4,3V aplicadas. Os meios H e L o maior orbital molecular ocupado e o menor orbital molecular ocupado, respectivamente. ....	62
Figura 4.1: Portas-lógicas de nanofio (retirado de [48]). ....	66
Figura 4.2: (a) condutância e corrente calculada em função da tensão de polaridade aplicada e $I_p$ como valor da corrente de pico. (b) Transmissão dependente da polaridade aplicada em função da energia. A energia de Fermi é definida em zero na escala da energia (adaptado de [58]). ....	67
Figura 4.3: (a) Característica I-V das estruturas SB, DB e TB; (b) Esquema que explica o mecanismo para a RDN; (c) Orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para as três estruturas investigadas. (adaptado de [59]) ....	68
Figura 4.4: Estruturas do (a) Diodo Molecular (fenil-etinil) e do (b) Diodo Tunel Ressonante (polímero Penta-fenil-bi-metil).....	70
Figura 4.5: Retificador molecular controlado (RMC): O terminal diagonal esquerdo é o terminal de porta ( $T_{GATE}$ ). Os terminais, superior e inferior, são denominados de $T_1$ e $T_2$ , respectivamente que compõem a cadeia principal.....	71
Figura 4.6: Modelo capacitivo descrevendo a estrutura de barreira dupla com uma molécula entre elas. ....	73
Figura 4.7: Carga acumulada (curva em azul) versus tensão de polarização para o RMC. Para comparação, plotamos (a) a corrente (curva em vermelho) para uma junção túnel ressonante com um modelo capacitivo e (b) barreira de tunelamento assimétrico. ....	75

Figura 4.8: Orientações espaciais dos orbitais HOMO e LUMO. (adaptado de [62]) .....	77
Figura 4.9: Orbitais HOMO/LUMO delocalizados ao longo da molécula principal do RMC neutra (retirado de [60])......	79
Figura 4.10: Orbitais HOMO e LUMO localizados ao longo da molécula principal e da molécula gatilho, respectivamente. O RMC possui carga total -1 (retirado de [60])......	80
Figura 4.11: Inversão do caráter doador e aceitador da molécula principal do complexo com carga total nula. Energia de gap $\Delta E_{\text{LUMO}}$ inferior às energias de semicondutores inorgânicos como Si e GaAs (retirado de [60]). .....	80
Figura 4.12: Diagrama de energia do sistema considerado. Quando a tensão de polarização $V_A$ é aplicada, o nível de Fermi do lado direito é deslocado, dando origem a um regime de não-equilíbrio onde uma corrente de tunelamento flui. ..	81
Figura 4.13: (acima) Gráfico 3D do espectro de transmissão $T(E, V)$ em função da energia e tensão de polarização. (abaixo) Gráfico 2D da $T(E, V)$ mostrando, em perspectiva, o efeito RDN ocorrendo em níveis de tensão próximos de 1,0V, devido a repulsão de Coulomb.....	82

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Tipos de radiação juntamente com a energia e o tipo de transição associada. ....	55
Tabela 4.1: Níveis HOMO e LUMO, energia de gap e ângulo de torção dos terminais. (adaptado de [64]) .....	77
Tabela 4.2: Energia (em eV) dos níveis HOMO, LUMO, LUMO+K e gaps [(LUMO + K) – HOMO] do tiristor orgânico, RMC, em função da sua carga total (adaptado de [60])......	78

# Resumo

No presente trabalho, simulamos as propriedades de transporte e espectro de absorção do composto orgânico Vermelho de Etila. Este é o primeiro estudo teórico de um indicador específico de pH utilizado como nanodispositivo, com base na teoria quântica e no modelo de transporte não-difuso. A distribuição de carga ao longo da molécula é determinada através da técnica, *Ab initio*, como uma função de um campo elétrico externo. Baseado em um modelo de multiníveis ressonantes também calculamos a corrente como função da tensão de polarização. O acúmulo de carga e a corrente apresentam comportamento semelhante, como a condução do tipo ressonante e curvas carga-tensão e corrente-tensão assimétricas. Os principais resultados sugerem que o sistema presente poderia funcionar como um transistor molecular bi-direcional. Estendemos esta metodologia de análise para outro dispositivo molecular, mas composto de três terminais. Para este sistema, nossa descoberta principal é a resistência diferencial negativa (RDN) na carga  $Q$  como uma função do campo elétrico externo. Para explicar este efeito RDN, aplicamos um modelo capacitivo fenomenológico, também baseado em um sistema de multiníveis localizados (que podem ser os LUMOs – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – Orbitais moleculares desocupados mais baixos). A capacitância descreve, por efeito de carregamento, a causa do bloqueio de Coulomb (BC) no transporte. Mostramos que o efeito BC dá origem a uma RDN para um conjunto adequado de parâmetros fenomenológicos como: taxa de tunelamento e energia de carregamento. O perfil da RDN obtida nas duas metodologias, *ab initio* e fenomenológica, estão em comum acordo.

Palavras-Chave: Fórmula de Landauer; Função de Green/Mecânica Quântica acopladas; Resistência Diferencial Negativa; Doador – Ligação conjugada – Aceitador

# Abstract

In the present work we simulate the transport properties and absorption spectra of the organic compound ethyl red. This is the first theoretical study of a specific pH indicator utilized as nano-device, based on quantum theory and a non-diffusive transport model. The charge distribution along the molecule is calculated via *Ab initio* technique as a function of an external electric field. Based on a resonant multilevel model we also calculate the current against bias voltage. Both the charge accumulation and the current present similar behavior, like resonant type conduction and asymmetric charge–voltage and current–voltage curves. Our main results suggest that the present system could operate as a bi-directional molecular transistor. We spread this methodology to another molecular device however, with three-terminal. For this system, our main finding is a negative differential resistance (NDR) in the charge  $Q$  as a function of an external electric field. To explain this NDR effect we apply a phenomenological capacitive model based on a quite general system composed of many localized levels (that can be LUMOs of a molecule). The capacitance accounts for charging effects that can result in Coulomb blockade (CB) in the transport. We show that this CB effect gives rise to a NDR for a suitable set of phenomenological parameters, like tunneling rates and charging energies. The NDR profile obtained in both *Ab initio* and phenomenological methodologies are in close agreement.

Key-Words: Landauer formula; Coupled quantum mechanics/Green function; Negative Differential Resistance; Donor–conjugated bridge–acceptor.

# Capítulo 1

## Introdução

Pesquisadores estão tentando construir miniaturas de dispositivos eletrônicos; armazenar informação em menos espaço e desenvolver computadores que executem mais operações com maior velocidade. Este tipo de pesquisa requer o controle de sistemas a nível molecular. Onde as dimensões e as propriedades dos materiais são tratadas na escala nanométrica.

### 1.1. História da Nanoeletrônica

A idéia de miniaturização veio depois da construção do primeiro computador ENIAC (1946), ilustrado na Figura 1.1. Ele pesava mais de 30 toneladas e ocupava o espaço de um andar inteiro de um edifício. Este computador era constituído de 18 mil válvulas.

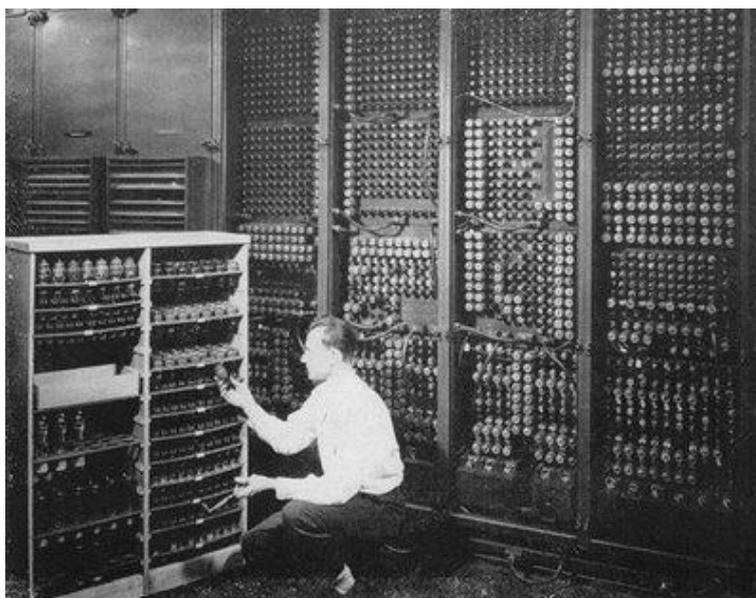


Figura 1.1: imagem do computador ENIAC passando por manutenção.

Thomas Watson, que era o diretor da IBM na ocasião, achava que não haveria mercado para um computador deste porte. Entretanto, em 23 de dezembro de 1947, a indústria eletrônica estava prestes a experimentar uma linha de interesse e desenvolvimento completamente nova, capaz de desmistificar o pensamento de Watson. Foi quando William Schockley, John Bardeen e Walter Brattain demonstraram a função de amplificação do primeiro transistor, nos laboratórios da companhia Bell Telephone [1].

O transistor original está mostrado na Figura 1.2a e as vantagens deste dispositivo de estado sólido de três terminais eram óbvias: menor e mais leve; mais robusto; mais eficiente, além de operar com tensões menores.

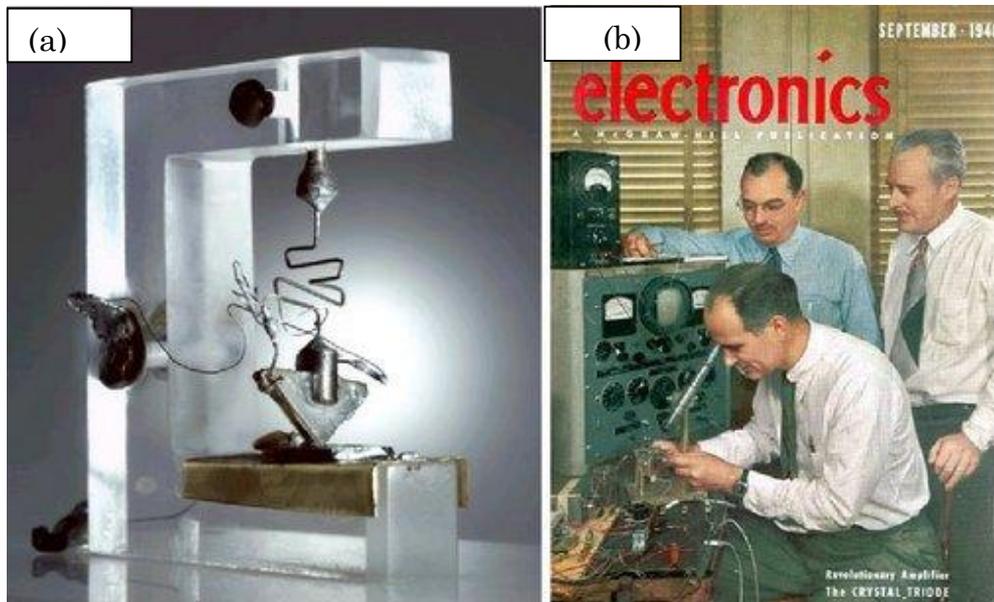


Figura 1.2: (a) O primeiro transistor e (b) William Schockley (sentado), John Bardeen (à esquerda) e Walter Brattain trabalhando no invento do primeiro transistor, nos laboratórios da Bell Telephone.

Este invento rendeu o Nobel a esses pesquisadores (figura 1.2b) em 1956. Com o domínio de alguns dos processos de fabricação de transistores, surgiu o conceito de se fazer um circuito integrado (CI), proposto e patenteado por J. Kilby, da Texas Instruments, em 1958.

Neste mesmo ano, o cientista Japonês Leo Esaki, da Sony Corporation, descobriu o fenômeno de tunelamento, o qual consiste na passagem de elétrons por uma barreira de potencial sem ter energia necessária. As leis que regem esse fenômeno são descritas pela mecânica quântica e não mais pela teoria clássica.

Esse fenômeno permite a exploração de propriedades quânticas e o desenvolvimento de circuitos em dimensões atômicas ou nanométricas.

Em 1959, o físico americano Richard Phillips Feynman proferiu uma palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (Há muito espaço lá em baixo). Esta palestra ocorreu no encontro da *American Physical Society* (Sociedade americana de física), realizado no Instituto de Tecnologia da Califórnia – Caltech.

Feynman afirmava que os princípios da física não falam contra a possibilidade de manipular as coisas átomo por átomo. A barreira na escala nanométrica é a impossibilidade de vê-la.

Ele dizia que seria possível escrever todos os 24 volumes da enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete e bastaria utilizar caracteres 25.000.000 de vezes menores, ou seja, letras com aproximadamente 8nm. Isso seria possível através da manipulação de átomos e moléculas. O discurso de Feynman serviu como um prenúncio da nanotecnologia.

Em paralelo, um grupo da Fairchild desenvolve um processo superior de fabricação de transistores, chamado de processo planar, que foi adaptado logo em seguida por R. Noyce, do mesmo grupo, para fabricação de circuitos integrados. De certa forma, a nanotecnologia já existia como ciência, embora não com esse nome.

Por volta de 1962, foram fabricados os primeiros transistores para fins comerciais. Neste mesmo ano, a Philco dá início à era dos semicondutores no Brasil ao instalar fábricas de diodos e transistores em São Paulo. A partir deste período, a comercialização de CI’s não pára mais de crescer em termos de volume e de densidade de transistores por chip.

Em 1974, o cientista Norio Taniguchi proferiu a palestra intitulada “O Conceito Básico de Nanotecnologia”. O cientista da universidade de Tóquio-Japão cunhou o termo nanotecnologia, durante a conferência Internacional de Engenharia de Produção. Norio foi pioneiro nos trabalhos de processamento de materiais utilizando alta precisão. 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, com tamanho compreendido entre 0,1 e 100 nm.

Nas últimas décadas, tem-se verificado que a capacidade de operação dos microprocessadores dobra a cada 18 meses, ver figura 1.3. No entanto, essa constatação, conhecida como a lei de Moore parece estar se aproximando de um limite físico, uma vez que, a capacidade de processamento está relacionada com a densidade superficial de transistores, ou seja, pelo número de transistores por unidade de área [2].

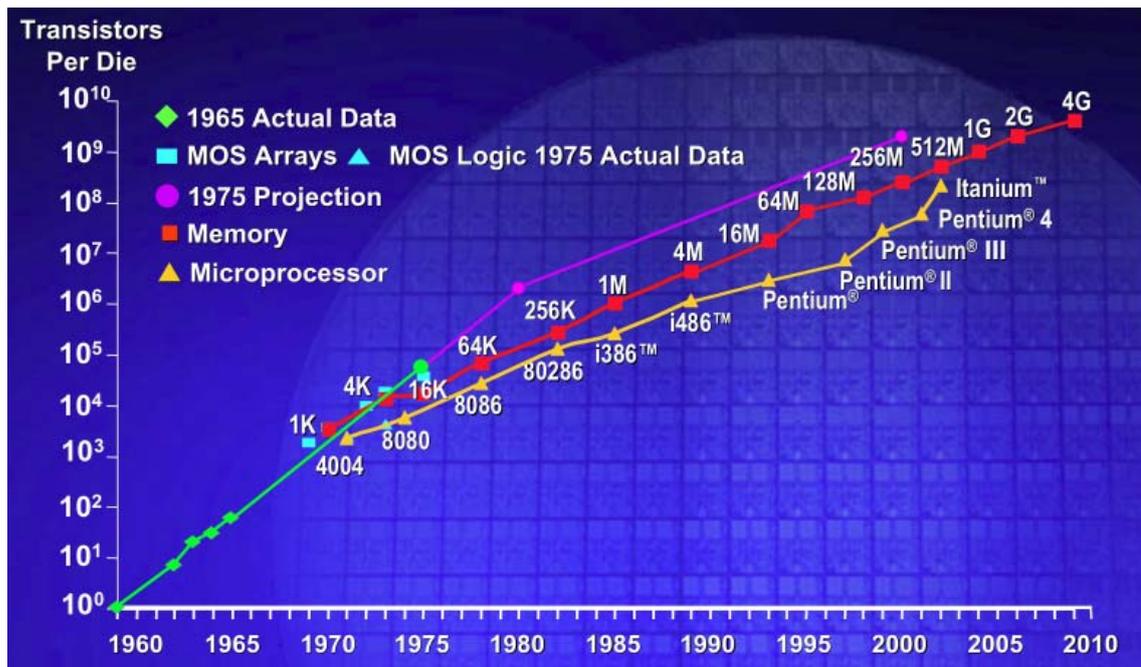


Figura 1.3: Curva da projeção da Lei de Moore para chips de memória e microprocessadores Intel®, plotada em uma escala semi-logarítmica, que tem o efeito de fazer a curva exponencial não-linear parecer linear. (retirada de [2])

Sendo assim, esforços tanto para aumentar a capacidade de processamento quanto para melhorar a eficiência na dissipação (calor produzido) são feitos concomitantemente para evitar danos ao mesmo.

Uma alternativa viável para contornar esse problema surge ainda em 1974, através dos cientistas Arie Aviram e Mark A. Ratner ao publicar o trabalho com o título: Retificadores Moleculares [3]. Os autores propõem a construção de dispositivos moleculares, baseados em moléculas e não mais em componentes convencionais. Surge então a chamada Eletrônica Molecular.

Esta área engloba pesquisas com estruturas atômicas e moleculares que poderão ser usadas na fabricação de dispositivos eletrônicos. O desafio é desenvolver estruturas moleculares que executem chaveamento, amplificação e, em seguida, possam ser combinadas para formar estruturas maiores e estáveis.

Particularmente, o objetivo da nanoeletrônica é prosseguir o desenvolvimento em microeletrônica de ultra-compactação e miniaturização, especialmente para as tecnologias de informação e computação, mas em escalas significativamente menores, permitindo a manipulação de enorme quantidade de informação associada a altas velocidades de processamento, além de lidar eficazmente com a integridade dos sinais e com os problemas de aquecimento gerado por transistores construídos em alta densidade.

Entretanto, para que moléculas sejam utilizadas como dispositivos eletrônicos, é necessário o estudo aprofundado das suas propriedades, tais como a distribuição de carga eletrônica, o efeito do campo elétrico sobre os níveis de energia de seus orbitais, o processo de transporte eletrônico, espectro de absorção, entre outras características.

Para auxiliar as pesquisas neste sentido, em 1981, foi desenvolvido por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, no laboratório da IBM em Zurique (Suíça) um aparelho com capacidade de enxergar átomos, chamado de “Microscópio de Varredura por Tunelamento” (STM), o qual é composto por uma minúscula ponta feita de material condutor que faz a varredura da superfície a ser analisada, sendo que a ponta e o substrato onde se deposita a amostra ficam ligados por um circuito. Aplica-se então uma corrente elétrica no circuito e a ponta do microscópio se aproxima da amostra a uma distância de apenas alguns nanômetros, como pode ser visto na Figura 1.4.

Posteriormente, no ano de 1986, Gerd Binnig inventou uma ponta de microscópio capaz de permitir enxergar coisas de ordem atômica. Junto à ponta, foi acoplado um pequeno pedaço de diamante que contorna os átomos exercendo uma pequena pressão, de forma a não destruir a amostra. Este microscópio ficou conhecido como o “Microscópio de força atômica” (AFM) [4].

Este equipamento possibilita ver os átomos e, além disso, movê-los um a um quando aplicada uma tensão elétrica extremamente alta entre a ponta do microscópio e a amostra, fazendo com que um átomo salte e grude na ponta. Entretanto, se a polaridade for invertida, o átomo volta para baixo com força, ficando encaixado naquele ponto.

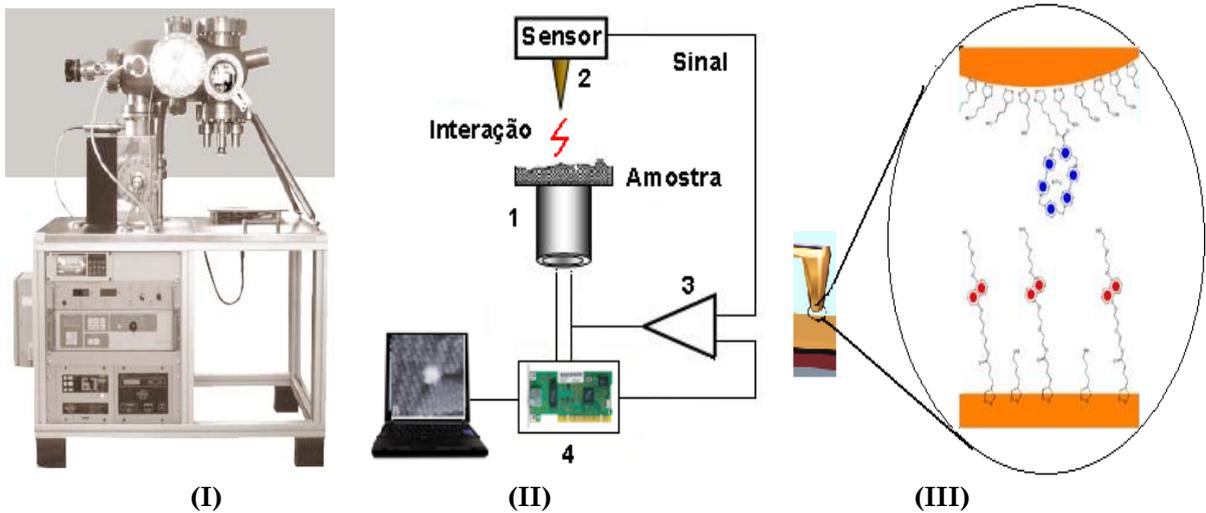


Figura 1.4: (I) A imagem de um microscópio de varredura por sonda (STM); (II) Esquema de funcionamento; (III) O Nanoprobe sendo usado para unir e separar um único complexo supramolecular.

Os esforços feitos na descoberta de técnicas para estudo e manipulação de estruturas em escala nanométrica vêm progredindo a cada dia, permitindo que muitos pesquisadores obtenham resultados mais satisfatórios qualitativamente.

## 1.2. Dispositivos nanoeletrônicos

A utilização de sistemas moleculares para controle de transporte eletrônico entre dois terminais independentes foi proposta mostrando que as moléculas, com diferentes grupos conectados, devem ser cuidadosamente examinadas. Este cuidado se deve à mudança no momento de dipolo molecular provocar um padrão diferenciado nas características elétricas de uma junção metal-semicondutor de um diodo convencional [5].

As curvas características I-V da junção modificada (Au/molécula em n-GaAs) é mostrada na Figura 1.5 e comparada com a curva “bare”, correspondente a amostra que foi imersa em solvente puro, sem adsorção de molécula.

As curvas referentes à junção são semelhantes, exceto pelos substituintes (indicados ao lado de cada curva) no anel benzeno do ácido dicarboxílico, indicado no canto superior esquerdo do gráfico principal da Figura 1.5, quimicamente adsorvido na superfície de n-GaAs.

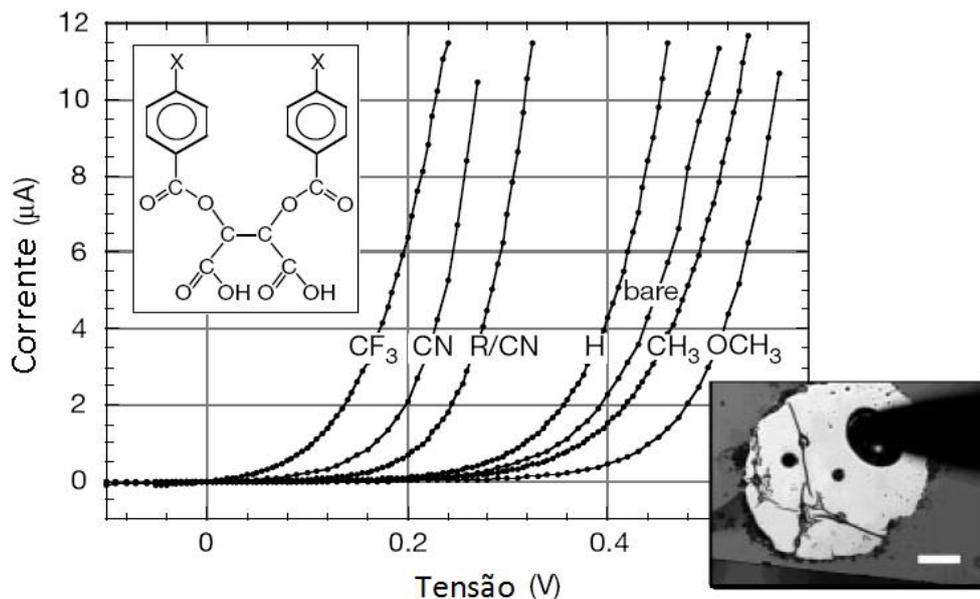


Figura 1.5: Na figura principal, as diferentes curvas I-V para substituintes X no anel benzeno. No canto esquerdo superior, a fórmula química geral para a molécula quimissorvida no GaAs. Canto direito inferior, micrografia óptica do pad de Au, fluando no GaAs molecularmente modificado (X=CF<sub>3</sub>). (adaptado de [5])

Isto mostra qualitativamente que a nanocamada orgânica aumenta a corrente se o dipolo é positivo e a reduz se o dipolo é negativo, comparado a junção não modificada (curva “bare”). Na Figura 1.6, é observado que a altura da barreira de junção é influenciada pelo dipolo da interface do contato GaAs-Au.

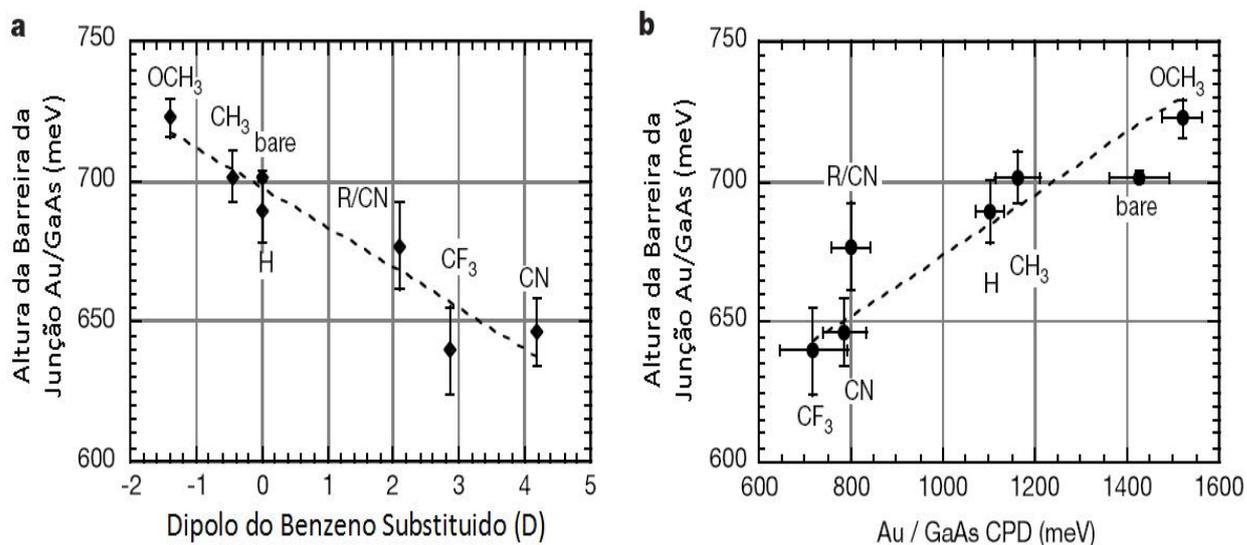


Figura 1.6: Dependência da altura da barreira eficaz na interface Au/molécula/n-GaAs para os seguintes parâmetros: (a) o momento de dipolo, (b) a diferença de potencial de contato (CPD) entre Au e a superfície modificada n-GaAs. (adaptado de [5])

Com este trabalho, Cahen e colaboradores mostram que monocamadas moleculares adsorvidas podem ajustar a altura da barreira efetiva na interface

GaAs-Au, pelo seu efeito de dipolo. Estes resultados também sugerem que é possível ajustar as propriedades de dispositivos eletrônicos por modo de dipolos moleculares, ao invés de transporte de elétrons real através das moléculas.

Além disso, têm sido investigados e propostos sistemas que apresentam retificação molecular balística, ou seja, uma variação da corrente para um mesmo valor de tensão sem que haja perdas ao longo da estrutura molecular, caracterizando um comportamento similar ao de um dispositivo retificador. Para nano-dispositivos de dois terminais com cadeias saturadas e conjugadas [6-15]. Em particular, Zeidan e colaboradores verificaram para uma estrutura molecular helicoidal complexa, um comportamento de nanofios devido ao acoplamento eletrônico em uma ponte conjugada [9].

As moléculas com pontes  $\pi$  e grupos de terminação octopolar foram sintetizadas e investigadas com atenção especial para propriedades ópticas [10]. Doravante, uma mudança de trans para cis que se alterna entre diferentes conformers [11].

Um filme fino orgânico, que opera como transistor de efeito de campo planar em nanoescala [12], foi fabricado sobre um substrato isolante de  $\text{SiO}_2$ , não representado no esquema da sua estrutura mostrado na Figura 1.7.

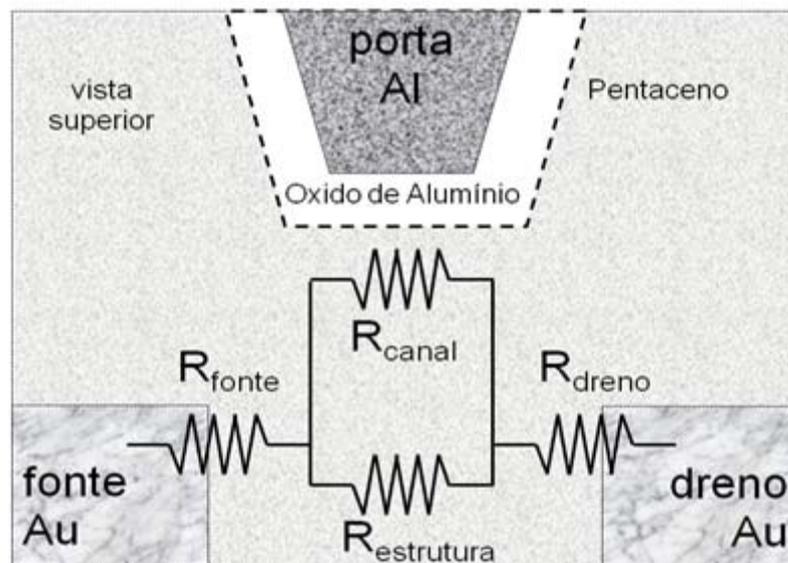


Figura 1.7: O diagrama em rede de resistores ilustra as principais resistências envolvidas com a corrente que flui através do dispositivo. (adaptada de [12])

Na primeira etapa, 100 nm de eletrodos de Al cônico são definidos por litografia de feixe de elétrons e lift-off. O alumínio funciona como a porta, que se

oxidada quando exposto ao ar livre para criar um isolante de porta. A espessura da camada de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  é estimada para estar na faixa de 1-3 nm. As regiões de fonte/dreno, Ti (3 nm)/Au (50 nm), são definidas com estreita proximidade da porta a partir de uma segunda exposição de litografia por feixe de elétrons e lift-off, conforme Figura 1.8a. Uma amostra de 35nm de pentaceno é depositada em cima da estrutura mencionada, apenas com a finalidade de demonstrar a funcionalidade do dispositivo, embora esta arquitetura atenda bem para qualquer semicondutor orgânico ou polimérico.

Alguns conjuntos de eletrodos Ti/Au foram tratados com nitrobenzenotiol antes da deposição de semicondutores. O Nitrobenzenotiol é uma molécula que forma monocamadas auto-montáveis sobre o ouro e foi utilizado para melhorar a qualidade de injeção para semicondutores orgânicos.

Na Figura 1.8b são mostradas as curvas características de corrente de dreno versus tensão de dreno-fonte ( $I_D$ - $V_{DS}$ ) para um transistor com a geometria mostrada na Figura 1.7.

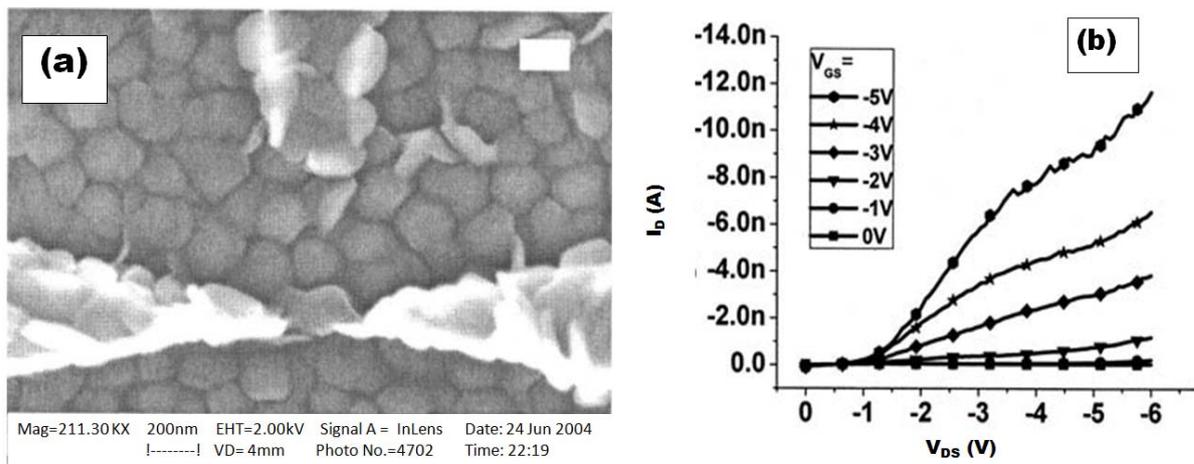


Figura 1.8: (a) a imagem por micrografia eletrônica de varredura do transistor, mostrando o eletrodo de porta (vertical) e o eletrodo de fonte e dreno (horizontal). A morfologia granular é devido ao filme fino de pentaceno policristalino. Em (b), curvas características de corrente de dreno vs tensão de dreno-fonte para um transistor com a geometria de (a). (adaptado de [12])

Nestas curvas observamos o comportamento de um transistor de efeito de campo com modo de acumulação canal  $p$ , mas mostra evidências de injeção limitada do contato restrito com  $V_{DS}$  muito baixo e corrente, sem controle de porta, para  $V_{DS}$  alta.

Foi investigada também a viabilidade do Diodo de Barreira *Schottky* (retificador cuja junção é constituída de um metal e um semiconductor) nanoestruturado utilizando o composto Vermelho de Metila (figura 1.9a) disposto entre um metal e o semiconductor tipo p [13]. Este por sua vez, sob tensão aplicada, passou a fornecer uma corrente elétrica que depende das propriedades semicondutoras do composto (figura 1.9b).

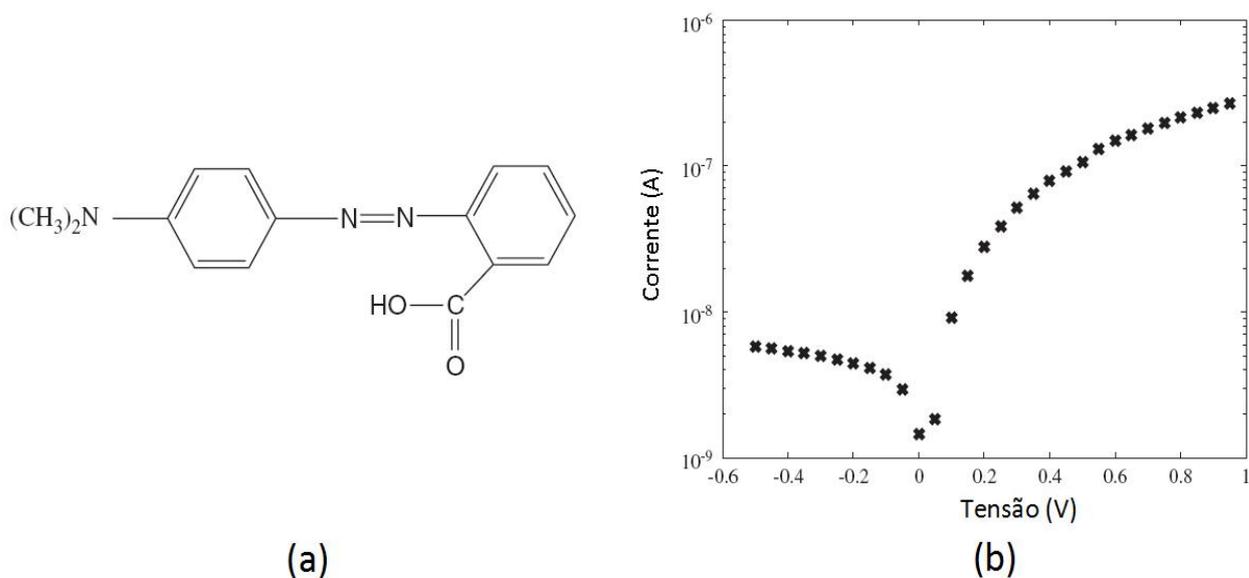


Figura 1.9: (a) Estrutura molecular do vermelho de metila (*methyl red*) e (b) a curva característica experimental corrente-tensão do diodo Schottky com junção Al/Vermelho de Metila/p-Si (adaptado de [13]).

O ácido Vermelho de Metila 2-[4-(dimetilamina)fenilazo]benzóico com a fórmula molecular  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  é um típico composto azo aromático. Este composto é amplamente utilizado como um indicador ácido-base, devido à sua mudança radical de cor com a variação do pH. Sua cor origina de absorbância na região do espectro visível, devido à delocalização dos elétrons nos grupos benzeno e azo formando um sistema conjugado.

O grupo N=N é chamado de azo ou grupo funcional diazina e os grupos R e R' do composto azo são geralmente aromáticos ou alifáticos. Isso ajuda a estabilizar o grupo N=N, tornando-o parte de um sistema delocalizado e alargado. Isto tem o efeito de fazer com que muitos compostos coloridos azo, como sistemas delocalizados ou conjugados, absorvam frequências da luz visível. Devido a sua estrutura conjugada e rica em elétrons  $16\pi$ , o vermelho de metila foi escolhido para formar a camada entre semicondutores e metal.

Neste estudo, a estrutura Al/vermelho metila/p-Si é diretamente formada por adição da solução de vermelho de metila sobre um substrato de silício tipo *p* e, em seguida, é evaporado o solvente. O objetivo foi examinar as propriedades interfaciais da nanoestrutura. Para este fim, os parâmetros elétricos obtidos a partir das características I-V e C-V do diodo foram usados para determinar as propriedades interfaciais. Este estudo revelou que a densidade de estado da interface tem uma tendência de crescimento exponencial que vai da metade do gap até o topo da banda de valência conforme figura 1.10.

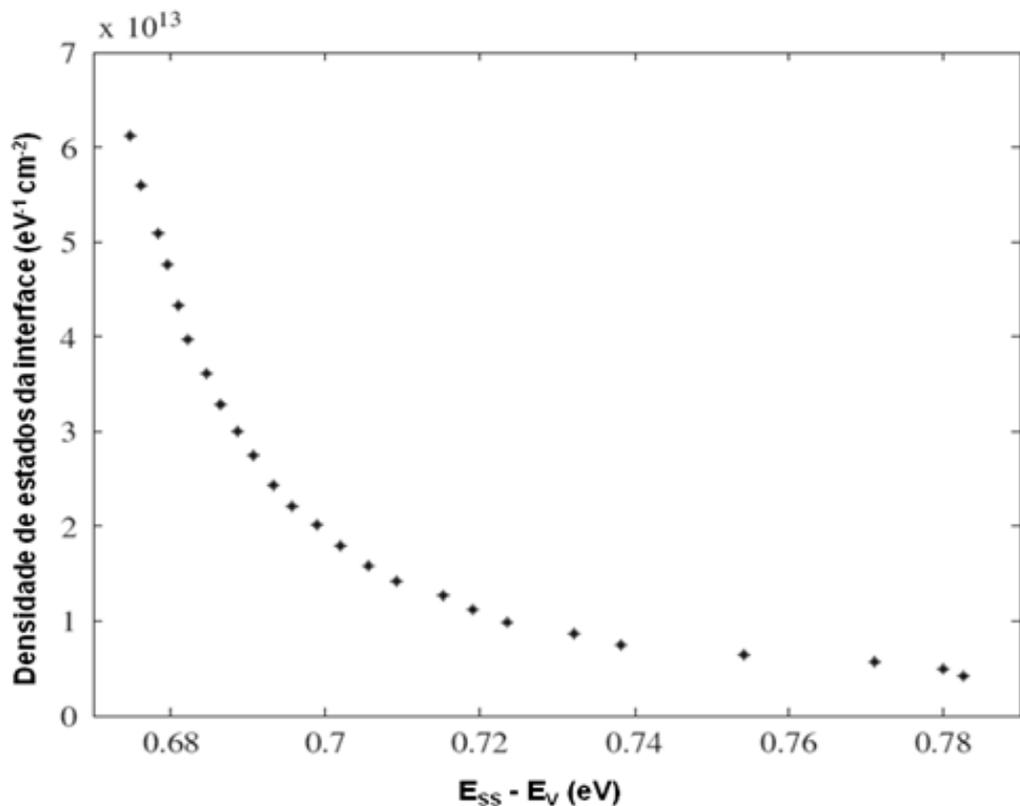


Figura 1.10: Curva de distribuição de estados do diodo Schottky Al/vermelho de metila/p-Si (adaptado de [13]).

A presença da camada de interface, os estados de interface e carga fixa de superfície faz com que as características de polarização direta e reversa do dispositivos Schottky não obedeça as características do diodo Schottky ideal. Portanto, pode-se dizer que o desempenho e a confiabilidade dos dispositivos Schottky dependem da camada de interface [13].

Da mesma forma, vários trabalhos experimentais apontam perspectivas de polímeros conjugados orgânicos usados como dispositivos. Por exemplo, um

Transistor de Efeito de Campo de Ponte- $\pi$  Molecular [14], [15]; os Diodos Emissores de Luz ou LEDs [16], transistores de fio eletroquímico [17], bem como o diodo [18] e as células solares [19].

Entretanto, um problema técnico com polímeros orgânicos conjugados ainda está em aberto: há um desalinhamento do nível de Fermi do contato com os níveis moleculares e uma simbiose entre eles que precisa ser abordada [20].

Em trabalhos anteriores [21-24], foram apontadas aplicações fotônicas de moléculas relativamente pequenas juntamente com técnica sol-gel [21], onde o efeito não-linear de indicadores de pH foi considerado [22-24].

Uma metodologia de alto nível sequencial - Monte Carlo/Mecânica Quântica (s-MC/QM) foi realizada e comparada com medidas experimentais para entender melhor o espectro de absorção eletrônica na região UV-visível do corante vermelho de metila (VM). Este composto foi investigado nas suas formas aniônica, isoeletrônica e ziteriônica em solução aquosa [21].

Como procedimento teórico, tratou-se o sistema soluto-solvente separadamente: com base na simulação clássica de MC criou-se a solução aquosa VM, em seguida, as estruturas de MC foram tratadas por aproximação quântica. Assim, os efeitos do solvente foram investigados, incluindo no cálculo INDO / CI-S inicial, o micro e ainda as primeiras camadas de hidratação. Como foram executados, os espectros de absorção foram caracterizados por uma forte banda colocada na região das mais baixas energias. Para a forma básica, foram calculados comprimentos em  $434,33 \pm 0,09$  e  $436,34 \pm 0,56$  nm correspondentes às micro e primeira camadas de hidratação, respectivamente. Medições experimentais exibem esse comprimento em 431 nm. Sob formas ácidas (isoeletrônica e ziteriônica), calculamos deslocamento para o vermelho em relação ao composto básico. Para a estrutura isoeletrônica, encontramos o máximo de absorção localizada em  $485,80 \pm 0,34$  e  $480,66 \pm 0,67$  nm para a micro e primeira camada, respectivamente. A predição experimental de 513 nm mostra boa concordância com o resultado teórico. Finalmente a forma ziteriônica não obteve uma camada de micro. Portanto, utilizou-se apenas a primeira camada. Os resultados teóricos convergiram para  $502,13 \pm 0,79$  nm em boa concordância com a confirmação experimental de 511 nm.

Estas amostras foram opticamente transparentes e resistentes à quebra de ligação e ataques de corantes químicos, constituindo materiais promissores para utilização em dispositivos ópticos.

### **1.3. Objetivos gerais**

A eletrônica molecular envolve a utilização de materiais orgânicos para a construção de dispositivos eletrônicos, uma vez que materiais inorgânicos já utilizados na fabricação dos mesmos não podem ser miniaturizados a ponto de se tornarem verdadeiramente unidimensionais. Já os materiais orgânicos estão apresentando resultados tão animadores que o campo da eletrônica orgânica já se apresenta como um dos mais promissores para uma nova geração de equipamentos eletrônicos. Diante desta realidade, se faz necessário investigar as propriedades de transporte eletrônico através destas estruturas.

Desta forma, os objetivos gerais da pesquisa são: modelar (i) o efeito de defeitos em nanoestruturas (interação com outras nanoestruturas, eletrodos, grupos funcionais), (ii) moléculas com interesse em dispositivos sob a ação do meio externo (campo elétrico), (iii) o transporte de carga em moléculas; (iv) desenvolver propostas de novos dispositivos em nanoeletrônica (ex. diodos e transistores moleculares); (v) estudar fenômenos físicos que ocorrem tipicamente em sistemas nanoscópicos (como bloqueio de Coulomb).

Esta tese justifica-se dentro do escopo dedicado à investigação de aspectos fundamentais e aplicados inerentes aos nanomateriais, ou seja, ao projeto de materiais utilizando, como “matéria prima”, átomos interligados para a formação de diodos, transistores, capacitores e toda uma série de dispositivos de ordem molecular. O desafio está nas leis que regem estes sistemas (mecânica quântica) que são diferentes das que regem nosso "mundo macroscópico" (mecânica clássica). A diferença entre as teorias clássicas e quânticas é que elas não perdem sua validade, mas passam a se tornar complementares quando cada uma alcança o seu limite.

Os resultados apresentados são teóricos e obtidos via simulação computacional, podendo servir de base para trabalhos experimentais. Uma investigação

preliminar é obtida através da otimização da geometria da molécula via método semi-empírico PM3 (Parametric Method 3). Logo em seguida, um método mais consistente, no caso, *ab initio*, é empregado para otimizar o sistema no seu estado fundamental e depois submetê-lo a ação de campo elétrico externo. 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 acerca das propriedades que regem o transporte eletrônico através da molécula, com ênfase a um modelo de transporte que utiliza o formalismo de Landauer-Büttiker via Função de Green. Ainda neste capítulo serão discutidas metodologias da Química Quântica como a de Hartree-Fock (HF).

No capítulo 3, são mostrados resultados a respeito do **Vermelho de Etila** (*Ethyl Red*), serão analisadas as propriedades indicadoras de transporte eletrônico, como: transferência de carga em função do campo; curva característica corrente-tensão  $I \times V$ ; espectros de absorção. Também serão discutidas propostas de dispositivos nanomoleculares para o dado sistema.

No capítulo 4, o sistema estudado será uma molécula que apresentará características de um dispositivo nanoeletrônico de três terminais. Além da análise feita para o sistema anterior, será realizada uma investigação mais detalhada com relação ao fenômeno da RDN.

Por fim, no capítulo 5, serão feitas as considerações e perspectivas para trabalhos futuros com base nos resultados obtidos nesta tese.

# Capítulo 2

## Metodologia

Será dado início a uma abordagem dos conhecimentos de mecânica clássica e mecânica quântica, para explicar o comportamento de átomos multieletrônicos e, em seguida, encontrar as soluções ou aproximações que melhor se enquadram em nossos objetivos.

Porém, no estudo de processos que acontecem na escala atômica (ou subatômica), a mecânica clássica falha. Nessa teoria, em vez de coordenadas e velocidades, o estado do sistema é descrito por um objeto matemático mais complexo, chamado de função de onda  $\chi$ . A função de onda contém toda a informação que pode ser obtida para o movimento ondulatório das partículas (do elétron).

A equação que descreve sua evolução temporal é a chamada equação de Schrödinger (1926) ou equação de onda. Para cada solução de uma equação de onda do elétron,  $\chi$  em um átomo de hidrogênio corresponde a um nível quantizado de energia e o uso desta solução possibilita determinar as propriedades ondulatórias do elétron naquele nível.

Por isso não há como conhecer simultaneamente, com precisão absoluta, a posição e a velocidade das partículas. Só é possível falar em termos de probabilidade  $|\chi|^2$  de encontrá-las em uma determinada região do espaço. Essa probabilidade é dada por unidade de volume, sendo por isso, chamada densidade de probabilidade. Assim, a probabilidade de encontrarmos a partícula em um pequeno volume  $dV$  em torno do ponto  $r$  é dada por  $\chi^2(r)dr$ .

O ponto inicial para a descrição quântica do sistema utiliza a equação de Schrödinger. Não depende do tempo, como em [25]:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi. \quad (2.1)$$

Esta representação possui diversos termos abreviados. Onde  $\hat{H}$  é o operador diferencial hamiltoniano, que fornece as 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), a descrição completa não relativística do operador é dada por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

A Equação (2.2) aparece na sua forma reduzida, onde as grandezas são expressas em sua unidade atômica. A relação de conversão dessas grandezas é comentada no Apêndice A desta tese. 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. O sistema de coordenadas molecular está representado abaixo, na Figura 2.1.

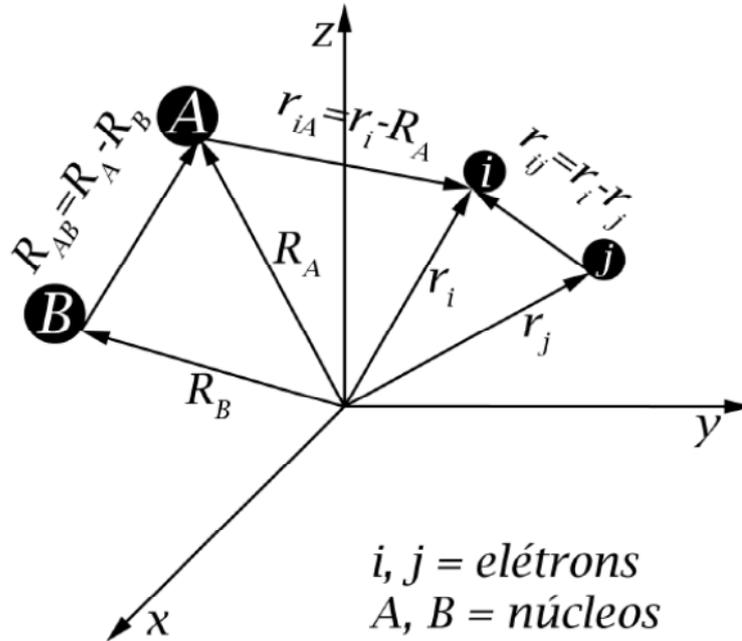


Figura 2.1: Sistema de coordenadas molecular (retirado de [25]).

Sendo que  $Z_{A(B)}$  é o número atômico do núcleo A(B);  $R_{iA(B)}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo A(B);  $R_{AB}$  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.

Nesse momento, a utilização de programas desenvolvidos especificamente para a resolução de problemas que envolvem um grande número de equações, a exemplo, a teoria de orbitais moleculares, que objetiva resolver a equação de Schrödinger por métodos de aproximação. Neste trabalho, utilizou-se os programas científicos Hyperchem e Gaussian, desenvolvidos a partir dos conceitos e definições dos postulados da mecânica clássica e da mecânica quântica. Discutiremos agora, a teoria de Hartree-Fock, um dos métodos utilizados neste trabalho.

## 2.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma primeira simplificação da equação 2.1 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 (ou aproximação Adiabática). Fazendo esta aproximação na Equação 2.2 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:

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

onde  $\hat{H}_{el}$  descreve o movimento dos  $n$  elétrons no campo de  $N$  cargas pontuais, resultando em

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} = E_{el}(R_A) \Psi_{el}(r_i, R_A). \quad (2.4)$$

Em (2.4),  $\Psi$  corresponde a uma função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação (2.1) para um conjunto fixo de coordenadas, ou seja,  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ . Dessa forma, a aproximação de Born-Oppenheimer desacopla o movimento do núcleo do movimento eletrônico.

A energia total para um núcleo fixo deve incluir a repulsão nuclear constante

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

e a solução para a equação de Schrodinger nuclear

$$\hat{H}_{nuc} \Psi_{nuc} = E \Psi_{nuc} = E \Psi_{nuc}(R_A) \quad (2.6)$$

$E$ , que é a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total de (2.1), inclui a energia eletrônica, de vibração, de rotação e translação. A partir de então não será considerado mais o problema vibracional-rotacional, mas apenas o problema eletrônico e o índice  $el$  poderá ser omitido [25].

## 2.2. O Determinante de Slater

A função de onda que descreve de forma apropriada uma única partícula (um elétron) é definida por um spin orbital molecular. Devido a este trabalho tratar de sistemas com muitas partículas (moléculas), nesta seção serão consideradas funções de onda que descrevam cada partícula dentro de um sistema com muitos corpos.

A função de onda para muitos elétrons é denominada produto de Hartree, que é simplesmente o produto de funções de onda spin orbital para cada elétron [25], com um elétron sendo descrito por um orbital  $\chi_i$ , dois elétrons sendo descrito por  $\chi_j$ , e assim por diante, como mostra a equação a seguir:

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N) \quad (2.7)$$

O produto de Hartree é uma autofunção do Hamiltoniano H

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \quad (2.8)$$

com o autovalor  $E$ , o qual é a soma de energia dos spin orbitais que aparecem em  $\Psi^{HP}$

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (2.9)$$

Com a combinação linear apropriada de produtos de Hartree, o princípio de anti-simetria pode ser satisfeito ante um intercambio de coordenadas de dois elétrons. Atendendo ao princípio de anti-simetria, automaticamente o princípio de exclusão de Pauli, que nos diz que duas funções de onda podem ter coordenadas espaciais iguais, mas não podem ter funções de spin iguais, também é satisfeito.

Para ilustrar o que foi dito acima, vamos agora considerar o caso mais simples, envolvendo duas partículas, onde  $x_1$  e  $x_2$  são as coordenadas da partícula 1 e 2, respectivamente. Desta forma, a função de onda para esse sistema será a seguinte:

$$\Psi(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (2.10)$$

Para atender ao princípio de anti-simetria, a função deve satisfazer a seguinte condição:

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (2.11)$$

Com a combinação linear de (2.10) e (2.11), o princípio de exclusão de Pauli é satisfeito, pois é evidente pela equação (2.12), que se dois elétrons ocuparem o mesmo spin orbital as funções de onda desaparecem.

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (2.12)$$

A equação acima pode ser reescrita por um determinante, como mostra (2.13):

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Ao construir a função de onda através de um determinante, podemos observar que todos os elétrons serão colocados em todos os spin orbitais e ao ocorrer a troca de coordenadas desses elétrons, a função de onda troca de sinal, sendo, portanto, anti-simétrica.

Fazendo uma abordagem geral, a função de onda que descreve um sistema molecular com  $N$  elétrons será nada mais que uma sobreposição de todas as permutações possíveis de pares eletrônicos, satisfazendo a condição de anti-simetria. Esta técnica de geração de funções de onda anti-simétricas foi proposta por Slater, por isso é chamado de “determinante de Slater”, sendo escrita pela equação abaixo:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

O primeiro termo a direita corresponde a um fator de normalização,  $\chi(x)$  's são as autofunções de onda eletrônica que descrevem a distribuição espacial e a função spin, chamados de *spin orbitais*.

Existem duas funções de spin possíveis, representadas por  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  que fazem referência ao “spin up ( $\uparrow$ )” e “spin down ( $\downarrow$ )”, respectivamente. Cada uma destas funções é associada a um momento magnético de spin específico,  $\alpha$  corresponde a elétrons com momento de spin igual a  $-\frac{1}{2}\hbar$  e  $\beta$  a  $+\frac{1}{2}\hbar$ , portanto, cada orbital espacial  $\psi(r)$ , pode formar dois diferentes spins orbitais, representados pela equação a seguir:

$$\begin{aligned} \chi(x) &= \psi(r)\alpha(\omega) \\ \chi(x) &= \psi(r)\beta(\omega) \end{aligned} \quad (2.15)$$

sendo que as funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  são ortonormais.

Dependendo do sistema estudado e da precisão requerida, poderá ser utilizado um único determinante ou combinações lineares do determinante de Slater. No método de Hartree-Fock, por exemplo, usa-se um único determinante como aproximação das funções de onda eletrônica.

O método de Hartree-Fock teve sua origem no final da década de 20. Em 1927, Hartree introduziu um procedimento, o qual ele chamou de “método de campo auto-consistente” (SFC), o qual tinha por objetivo calcular aproximações das funções de onda e energia para átomos e íons.

Hartree se baseou em métodos semi-empíricos originados no início da década de 20, os quais eram fundamentados na teoria quântica de Bohr. No modelo atômico de Bohr, a energia de um estado com número quântico principal  $n$  é dado em unidades atômicas como  $E = -1/n^2$ . Com a introdução do “defeito quântico”  $d$  como um parâmetro empírico, resultou em níveis de energia de um átomo bem aproximados pela fórmula  $E = -1/(n+d)^2$ , no sentido que o mesmo deveria reproduzir de maneira bem aproximada os níveis de transição na região do raio-X. A presença do “defeito quântico” foi atribuída a repulsão entre elétrons, o qual não existe em um átomo de hidrogênio isolado. Esta repulsão resultou num quadro de mínima carga nuclear. Posteriormente, introduziram outros potenciais contendo parâmetros empíricos adicionais, objetivando a reprodução de resultados mais similares aos dados experimentais.

Ao propor o “método de Hartree”, ele procurava resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para muitos corpos. Entretanto, muitos dos seus contemporâneos não compreenderam a argumentação por trás da metodologia. Mas em 1928, Slater e Gaunt mostraram que a metodologia de Hartree deveria ser expressa com a aplicação do princípio variacional para uma função de onda, como um produto de funções de onda monoelétrica.

Posteriormente, em 1930, Slater e Fock apontaram que o método de Hartree não respeitava o princípio de anti-simetria das funções de onda. Foi então mostrado que um determinante de Slater, um determinante de orbitais de uma partícula, primeiramente usado por Heisenberg e Dirac, trivialmente satisfazia o princípio de anti-simetria, portanto, sendo uma função de onda adequada para aplicação do princípio variacional.

O método original de Hartree pode então ser visto como uma aproximação para o método “Hartree-Fock”. O método de Fock é baseado fortemente na teoria de grupo e também teve difícil compreensão e aplicação pelos físicos de sua época. Em 1935, Hartree reformulou o método com o propósito de fazer cálculos.

Apesar de ser fisicamente mais preciso, o método de Hartree-Fock foi pouco utilizado até meados de 1950, devido à carência de recursos computacionais, pois mesmo para sistemas pequenos (moléculas pequenas), a solução pelas equações de Hartree-Fock exigiam grandes recursos computacionais, ainda não existentes naquele período.

Nas próximas seções, serão descritas em detalhes as aproximações das equações de Hartree-Fock.

### 2.2.1. As Equações de Hartree-Fock

Como dito na seção anterior, através do método de Hartree-Fock é possível descrever soluções aproximadas para a equação eletrônica de Schrödinger e determinar a energia e a função de onda no estado fundamental para um sistema molecular, através de um único determinante de Slater.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (2.16)$$

Partindo do Hamiltoniano eletrônico fundamental e da função de onda descrita pelo determinante de Slater, pode-se determinar a energia mínima do sistema com a aplicação do método de variação funcional, em outras palavras, para encontrar a melhor aproximação possível é necessário desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, dos spin orbitais, que irão compor o determinante de Slater, o qual é obtido através do princípio variacional, que nos diz qual a melhor função de onda desta forma funcional que minimiza a energia eletrônica do sistema.

### 2.2.2. O Método de Variação Funcional

Dado o operador Hermitiano  $H$ , existe um conjunto infinito de soluções exatas para a equação de Schroedinger, como mostra a equação a seguir:

$$H|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots \quad (2.17)$$

Onde

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots \leq \varepsilon_n \leq \dots \quad (2.18)$$

Para obtenção das equações de Hartree-Fock, é necessário encontrar soluções aproximadas para as equações de autovalor, isto é, encontrar a energia mínima do sistema no estado fundamental. Para este fim, utiliza-se o método variacional, o qual varia sistematicamente os spin orbitais até que  $E_0$  seja mínimo [25].

O princípio variacional afirma que dada uma função de onda normalizada, que satisfaça as condições de contorno apropriadas (usualmente que a onda desapareça no infinito), então o valor esperado da energia é um limite superior para a energia exata no estado fundamental [25]. Desta maneira, ao encontrar a mínima energia do sistema, encontramos também a melhor função de onda.

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (2.19)$$

Onde

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Na equação acima, desde que  $H$  seja um operador Hermitiano, os autovalores  $E_a$  são reais e as autofunções (spin-orbitais) correspondentes são ortonormais, ou seja:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \rightarrow \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (2.21)$$

Utilizando o *método de multiplicadores indeterminados de Lagrange*, o funcional  $L[\chi_z]$  dos orbitais (equação 2.22) pode ser minimizado.

$$L[\chi_z] = E[\chi_z] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} ([a|b] - \delta_{ab}) \quad (2.22)$$

Substituindo (2.20) em (2.22), o funcional  $L[\chi_z]$  pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$L[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.23)$$

Onde  $\varepsilon_{ba}$  são os multiplicadores de Lagrange. Uma vez que  $L$  é real e  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \chi_a \rangle^*$ , esses multiplicadores devem ser elementos de uma matriz hermitiana [25].

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (2.24)$$

A minimização da energia  $E_0$  do sistema é obtida através da minimização de  $L[\chi]$ . Sendo assim, supõe-se que os spin orbitais sofram uma pequena variação, mudando os parâmetros sobre qual  $\chi$  depende (equação 2.25). Desta forma  $L[\chi]$  sofrerá uma variação.

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \quad (2.25)$$

ajustando-se a primeira variação em  $L$  igual a zero, desde que a constante  $\delta_{ab}$  seja nula (ver equação 2.23) [25].

$$\delta L[\chi_z] = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0 \quad (2.26)$$

onde,

$$\delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \quad (2.27)$$

portanto,  $L[\chi]$  pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \delta L[\chi_z] = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b \rangle \\ & + \langle \chi_a \chi_a | \delta\chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \delta\chi_b \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} [\langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Desde que  $L$  seja real e  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \chi_a \rangle^*$ , depois coletando termos e trocando os índices  $L$  pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \delta L[\chi_z] = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} = 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

Utilizando-se as definições do operador de troca (ou de Pauli) e o de Coulomb para reescrever  $\delta L$ , os quais são dados respectivamente por:

$$\begin{aligned} H_b(1)\chi_a(1) &= \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \\ G_b(1)\chi_a(1) &= \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \end{aligned}$$

Sendo assim,  $\delta L$  fica da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \delta L[\chi_z] = & H \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} = 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Sendo  $\delta\chi_a^*(1)$  arbitrário, obtemos a equação de autovalor escrita por:

$$\left[ h(1) + \sum_{b=1}^N G_b(1) - H_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \chi_b(1) \quad a = 1, 2, \dots, N \quad (2.31)$$

A expressão entre colchetes na equação acima é chamada de “operador de Fock”, definido da seguinte maneira:

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N G_b(1) - H_b(1) \quad (2.32)$$

Onde  $h(1)$  é a soma da energia cinética eletrônica e do potencial de atração de Coulomb elétron-núcleo (ver seção 2.2) e a soma dos dois últimos termos é chamado de potencial de Hartree-Fock, o qual faz referência ao potencial médio visto por um elétron  $i$  gerado pela presença dos demais elétrons mostrado na equação a seguir:

$$v^{HF} = \sum_{b=1}^N G_b(\mathbf{1}) - H_b(\mathbf{1}) \quad (2.33)$$

Sendo assim, a equação de Hartree-Fock é escrita pela equação a seguir:

$$f(x_1)\chi_a(x_1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab}\chi_b(x_1) \quad (2.34)$$

Ou em outra notação,

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle \quad (2.35)$$

onde  $\varepsilon$  é o autovalor referente ao spin orbital ótimo  $\chi(x_i)$ .

Para obter a forma canônica da equação de autovalor de Hartree-Fock (equação 2.35), utiliza-se a transformada unitária (equação 2.36). Para este fim, será considerado um novo conjunto de spin orbitais  $\{\chi_a\}$

$$\chi_a = \sum_{b=1}^N \chi_b U_{ba} \quad (2.36)$$

Sendo que  $U_{ba}$  são elementos de uma matriz unitária que obedece a relação abaixo, mantendo o princípio da ortonormalidade:

$$U^+ = U^{-1} \Leftrightarrow UU^+ = 1 \quad (2.37)$$

Agora, defini-se uma matriz  $A$  de forma que:

$$A = \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{1}) & \chi_2(\mathbf{1}) & \cdots & \chi_N(\mathbf{1}) \\ \chi_1(\mathbf{2}) & \chi_2(\mathbf{2}) & \cdots & \chi_N(\mathbf{2}) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{N}) & \chi_2(\mathbf{N}) & \cdots & \chi_N(\mathbf{N}) \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Desde que a função de onda  $\Psi$  seja um determinante normalizado da matriz  $A$  como mostrado a seguir:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(A) \quad (2.39)$$

A partir da equação (2.36), a qual define a transformada unitária, será estabelecida uma matriz  $A'$  a qual corresponde a matriz  $A$ , mas contendo a transformada dos spin-orbitais a  $\chi_a$ .

$$A' = AU = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

$$= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(1) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_N(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi'_1(N) & \chi'_2(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix}$$

Obedecendo a seguinte propriedade:

$$\det(AB) = \det(A)\det(B) \quad (2.41)$$

Desta maneira,  $A'$  pode ser definido como o determinante que contém a transformada dos spin orbitais, podendo ser representado pela expressão abaixo:

$$\det(A') = \det(U)\det(A) \quad (2.42)$$

ou

$$\Psi' = \det(U)\Psi$$

Aplicando a propriedade da equação (2.41) em (2.37), e sabendo que  $U = U^*$  (onde  $U^*$  = transposta conjugada de  $U$ ) obtemos o seguinte resultado [25]:

$$\det(U^+U) = \det(U^+)\det(U) = |\det(U)|^2 = \det(1) = 1 \quad (2.43)$$

Sendo que,

$$\det(U) = e^{i\Psi} \quad (2.44)$$

Portanto, a equação de onda Hartree-Fock pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(A') \quad (2.45)$$

Esta nova função de onda  $\Psi'$  nada mais é que o produto de uma matriz unitária  $U$  pelo determinante de  $A$  (equação 2.38). Desta forma, a única diferença

entre  $\Psi$  e  $\Psi'$  é o fator fase  $e^{i\Psi}$  (ver equação 2.44). Entretanto, para todos os efeitos, a função de onda original com spin-orbitais  $\chi_a$  e a função de onda transformada com spin-orbitais  $\chi'_a$  são consideradas idênticas, pois o fator fase não apresenta significado físico importante, uma vez que para um único determinante da função de onda, qualquer valor esperado é invariante a uma transformação unitária arbitrária de spin-orbitais.

Para demonstrar o que foi dito acima, a equação (2.34) será simplificada e colocada na forma de uma equação de autovalor para um determinado conjunto de spin-orbitais através do uso da invariância de um único determinante a uma transformação unitária dos spin-orbitais. Todavia, primeiramente, será necessário determinar o efeito da transformada unitária no operador Fock e nos multiplicadores de Lagrange. As partes do operador Fock dependentes dos spin orbitais são os operadores de troca e de Coulomb. Desta maneira, a soma da transformada dos operadores de Coulomb é:

$$\begin{aligned}
\sum_{a=1}^N G'_a(1) &= \sum_{a=1}^N \int \chi'_a{}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(2) dx_2 \\
&= \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N U_{ba}^* U_{ca} \int \chi'_b{}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_c(2) dx_2 \\
&= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \left[ \sum_{a=1}^N U_{ba}^* U_{ca} \right] \int \chi'_b{}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_c(2) dx_2
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Sendo que,

$$\sum_{c=1}^N U_{ba}^* U_{ca} = \sum_{a=1}^N U_{ab} U_{ca} = (UU^+)_{cb} \tag{2.47}$$

Desta maneira temos

$$\sum_{a=1}^N G'_a(\mathbf{1}) = \sum_{b=1}^N \int \chi_b'^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \chi_b'(\mathbf{2}) dx_2 \quad (2.48)$$

$$\sum_{a=1}^N G'_a(\mathbf{1}) = \sum_{b=1}^N G_b(\mathbf{1})$$

Através da equação acima, podemos ver que o operador de Coulomb é invariante a uma transformação unitária, da mesma forma pode-se provar que os operadores de troca também são invariantes, levando a concluir que o operador Fock é invariante sob transformação unitária, ou seja:

$$f'(\mathbf{1}) = f(\mathbf{1}) \quad (2.49)$$

Pela multiplicação de (2.35) pelo fator  $\langle \chi_c |$ , mostra-se que os multiplicadores de Lagrange são elementos da matriz do operador Fock.

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \int \chi_c^*(\mathbf{1}) f(\mathbf{1}) \chi_a dx_1 \quad (2.50)$$

onde,

$$f(\mathbf{1}) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{1}) \quad (2.51)$$

Desta forma

$$\begin{aligned} \langle \chi_c | f | \chi_a \rangle &= \int \chi_c^*(\mathbf{1}) \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{1}) \chi_a dx_1 \quad (2.52) \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \int \chi_c^*(\mathbf{1}) \chi_b(\mathbf{1}) \chi_a dx_1 \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \int \chi_c^*(\mathbf{1}) \chi_b(\mathbf{1}) dx_1 \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta_{cb} = \varepsilon_{ca} \end{aligned}$$

Por conseguinte,

$$\begin{aligned}
\varepsilon'_{ba} &= \int \chi_a'^*(\mathbf{l}) f(\mathbf{l}) \chi_b'(\mathbf{l}) \quad (2.53) \\
&= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N U_{ca}^* U_{db} \int \chi_c^*(\mathbf{l}) f(\mathbf{l}) \chi_d(\mathbf{l}) \\
&= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N U_{ca}^* \varepsilon_{cd} U_{db}
\end{aligned}$$

Em notação matricial, temos:

$$\varepsilon'_{ba} = U^+ \varepsilon U \quad (2.54)$$

Na equação (2.22),  $\varepsilon$  é uma matriz hermitiana. Desde que a transformação unitária diagonalize  $\varepsilon$ , portanto, é possível encontrar uma matriz unitária  $U$ . Desta forma, deve existir um conjunto de spin-orbitais  $\{\chi'_a\}$  para os quais a matriz de multiplicadores de Lagrange seja diagonal [25].

$$f|\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a |\chi'_a\rangle \quad (2.55)$$

Este novo conjunto de spin orbitais são chamados de spin orbitais canônicos. Podemos escrever a *equação canônica de Hartree-Fock* da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
f|\chi_a\rangle &= \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (2.56) \\
f(x_1)\chi_a(x_1) &= \varepsilon_a \chi_a(x_1)
\end{aligned}$$

### 2.2.3. Hartree-Fock Restrito

As equações de Hartree-Fock vistas na seção anterior consideram um conjunto geral de spin orbitais  $\chi_i$ . O método de Hartree-Fock restrito é mais específico quanto a forma dos spin orbitais, que são divididos em dois tipos: os spin orbitais restritos, os quais tem a mesma função espacial para funções de spin  $\alpha$  (spin up) e  $\beta$  (spin down) e os não-restritos, os quais tem diferentes funções espaciais para funções de spin. A esta altura, é conveniente distinguir se a molécula ou átomo tem todas as camadas completas. Devido os sistemas moleculares estudados neste trabalho terem as camadas fechadas, foi então utilizada a versão restrita do método de Hartree-Fock (RHF – Restricted Hartree-Fock), onde o estado é

singleto e os orbitais espaciais são ocupados por dois elétrons com funções de spin opostos.

Um conjunto de spin orbitais restritos pode ser representado por:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(r)\alpha(\omega) \\ \psi_j(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.57)$$

E a função de onda restrita no estado fundamental com camada fechada é dada por:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\psi_1\psi_2\psi_2\cdots\psi_a\psi_a\psi_b\psi_b\cdots\psi_{N/2}\psi_{N/2}\rangle \quad (2.58)$$

Nota-se a partir da figura 2.2, que os orbitais espaciais são os mesmos para  $\alpha$  (spin up) e  $\beta$  (spin down) e cada orbital espacial é ocupado por dois elétrons com spins diferentes (indicados pelas setas) de maneira a fechar a camada. O exemplo mostrado na figura é um singleto com spin total igual a zero ( $S=0$ ), onde  $\psi_3$  é o HOMO (do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital) e  $\psi_4$  é o LUMO (do inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

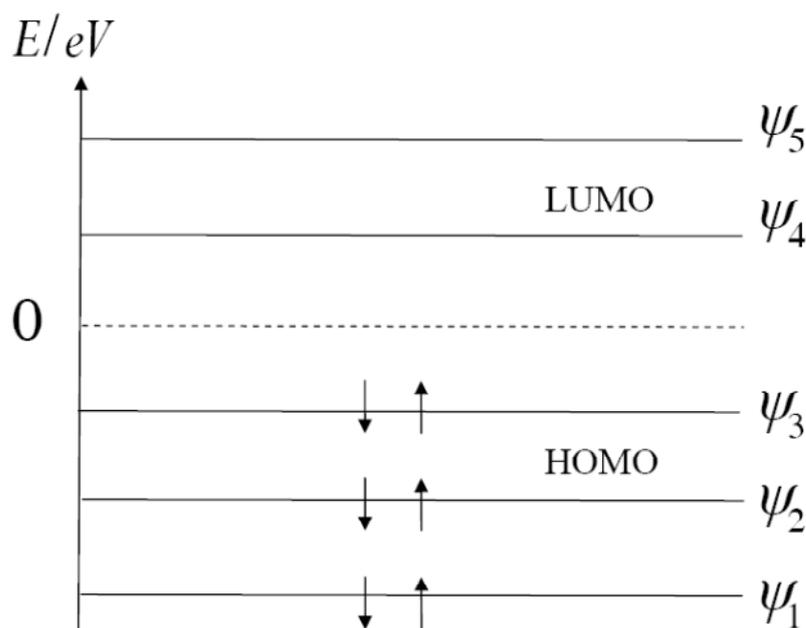


Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia da versão restrita de Hartree-Fock (RHF).

O uso de spin orbitais simplifica a manipulação algébrica e a notação associada com a formulação geral de vários teoremas encontrados em química quântica [25]. Mas por outro lado, a formulação de spin orbital deve ser reduzida a uma

que envolva somente funções e integrais espaciais para simplificação dos cálculos numéricos computacionais. Por este motivo, no método de Hartree-Fock restrito é feita uma conversão de spin orbitais para orbitais espaciais.

Um orbital molecular é definido como uma função de onda que descreve uma única partícula, um elétron, sendo a mesma composta por um orbital espacial e função de spin. Em resumo, um orbital espacial  $\psi_i(r)$  é uma função do vetor posição  $r$  e descreve a distribuição espacial de uma partícula, sendo que  $|\psi_i(r)|^2 dr$  é a probabilidade de achar um elétron num elemento de volume  $dr$ . O conjunto destes orbitais obedece ao princípio da ortonormalidade.

$$\int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr = \delta_{ij} \quad (2.59)$$

Sendo assim, a formulação geral da equação de Hartree-Fock pode ser considerada:

$$f(x_1)\chi_i(x_1) = \varepsilon_i\chi_i(x_1) \quad (2.60)$$

O spin-orbital  $\chi_i(x_1)$  assume ambas as funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , os resultados serão idênticos para as duas funções de spin.

$$\begin{aligned} f(x_1)\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) &= \varepsilon_j\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) \\ f(x_1)\psi_j(r_1)\beta(\omega_1) &= \varepsilon_j\psi_j(r_1)\beta(\omega_1) \end{aligned} \quad (2.61)$$

Multiplicando o lado esquerdo da equação (2.60) por  $\alpha^*(\omega_1)$ , temos:

$$\left[ \int \alpha^*(\omega_1)f(x_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 \right] \psi_j(r_1) = \varepsilon_j\psi_j(r_1) \quad (2.62)$$

onde o operador Fock é dado por:

$$f(x_1) = h(r_1) + \sum_{c=1}^N \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \quad (2.63)$$

Substituindo (2.63) em (2.62), temos:

$$\left[ \int \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \right] \psi_j(r_1) = \left[ \int \alpha^*(\omega_1) h(r_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \right] \psi_j(r_1) \quad (2.64)$$

$$+ \left[ \sum_{c=1}^N \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) d\omega_1 dx_2 \right] \psi_j(r_1) = \varepsilon_j \psi_j(r_1)$$

Agora  $f(r_1)$  como sendo o operador de Fock para sistemas com camada fechada.

$$f(r_1) = \int \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \quad (2.65)$$

Desta forma, a equação de Hartree-Fock (2.63) será reescrita da seguinte maneira:

$$f(r_1) \psi_j(r_1) = h(r_1) \psi_j(r_1) \quad (2.66)$$

$$+ \sum_{c=1}^N \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) d\omega_1 dx_2$$

$$- \sum_{c=1}^N \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) d\omega_1 dx_2$$

$$f(r_1) \psi_j(r_1) = \varepsilon_j \psi_j(r_1)$$

onde o termo  $P_{12}$  é usado para gerar um termo de troca explícito. Uma vez que o sistema é de camada fechada, é importante incluir somatórios que envolvam as funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ .

$$f(r_1) \psi_j(r_1) = h(r_1) \psi_j(r_1) \quad (2.67)$$

$$+ \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha^*(\omega_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha(\omega_2) \psi_c(r_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) d\omega_1 d\omega_2 dx_2$$

$$+ \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta^*(\omega_2) \frac{1}{r_{12}} \beta(\omega_2) \psi_c(r_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) d\omega_1 d\omega_2 dx_2$$

$$- \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha^*(\omega_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha(\omega_1) \psi_c(r_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) d\omega_1 d\omega_2 dx_2$$

$$- \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta^*(\omega_2) \frac{1}{r_{12}} \beta(\omega_1) \psi_c(r_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) d\omega_1 d\omega_2 dx_2$$

$$f(r_1) \psi_j(r_1) = \varepsilon_j \psi_j(r_1)$$

Uma vez que,

$$\int \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 = \int \beta^*(\omega_1)\beta(\omega_1)d\omega_1 = 1 \quad (2.68)$$

e,

$$\int \alpha^*(\omega_1)\beta(\omega_1)d\omega_1 = \int \beta^*(\omega_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 = 0 \quad (2.69)$$

Desta forma, a equação (2.67) pode ser resumida a (2.70)

$$\begin{aligned} f(r_1)\psi_j(r_1) = & h(r_1)\psi_j(r_1) + \left[ 2 \sum_{c=1}^{N/2} \int \psi_c^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c(r_2) dr_2 \right] \psi_j(r_1) \\ & - \left[ \sum_{c=1}^{N/2} \int \psi_c^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_2) dr_2 \right] \psi_c(r_1) \end{aligned} \quad (2.70)$$

onde o segundo e o terceiro termo são considerados como operador de Coulomb e de troca, respectivamente. Desta forma, o operador de Fock é reescrito da seguinte forma:

$$f(\mathbf{1}) = h(\mathbf{1}) + \sum_{c=1}^{N/2} [2J_c(\mathbf{1}) - K_c(\mathbf{1})] \quad (2.71)$$

O operador Fock restrito (para orbitais espaciais) é semelhante ao operador Fock para spin orbitais (equação 2.33) exceto pelo fator 2 aparecer no operador de Coulomb. Por fim, a equação de autovalor espacial de Hartree-Fock para camada fechada é dada por:

$$f(\mathbf{1})\psi_j(\mathbf{1}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{1}) \quad (2.72)$$

onde,

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_{c=1}^{N/2} (2J_{ic} - K_{ic}) \quad (2.73)$$

E por fim, a conversão de spin orbitais para orbitais espaciais da equação de energia no estado fundamental de Hartree-Fock para camada fechada é dada por:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \\
&= 2 \sum_a^{N/2} \langle a | h | a \rangle + \sum_a^{N/2} \langle aa | bb \rangle - \langle ab | ba \rangle \\
&= 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (J_{ab} - K_{ab})
\end{aligned} \tag{2.74}$$

#### 2.2.4. 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 [25], [26]. 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 LCAO (*linear combination of atomic orbitals* – combinação linear de orbitais atômicos). 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  $\phi_i$  pode ser escrito através da expansão:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \psi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \tag{2.75}$$

Onde  $\{\psi_{\mu}(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$

Podemos obter a equação matricial de Hartree-Fock em termos de  $C_{\mu i}$  pela substituição de (2.75) em (2.72), ou seja:

$$f(r_1) \sum_{v=1}^K C_{vi} \psi_v(r_1) = \epsilon_i \sum_{v=1}^K C_{vi} \psi_v(r_1) \tag{2.76}$$

multiplicando a equação (2.76) pelo fator  $\psi_v^*(r_1)$ , temos:

$$\sum_{v=1}^K C_{vi} \int \psi_{\mu}^*(r_1) f(r_1) \psi_v(r_1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K C_{vi} \int \psi_{\mu}^*(r_1) \psi_v(r_1) dr_1 \quad (2.77)$$

Da equação acima, podemos definir duas matrizes:

1ª – Matriz Overlap ( Matriz de Superposição) S:

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 \quad (2.78)$$

Também chamada de Matriz Métrica, é uma matriz Hermitiana  $K \times K$  com a magnitude igual a  $0 \leq S_{\mu\nu} \leq 1$ . Os elementos diagonais dessa matriz são unitários e os elementos fora da diagonal são menores que “um” em magnitude. O sinal dos elementos fora da diagonal dependem do sinal das duas funções de base, a orientação relativa e separação no espaço [25].

2ª – Matriz Fock F:

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(r_1) f(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 \quad (2.79)$$

Também é uma matriz Hermitiana  $K \times K$ , que representa o operador Fock (equação 2.71) com o conjunto de funções de base.

Substituindo (2.71) em (2.79), temos:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int \psi_{\mu}^*(r_1) h(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 + \sum_{c=1}^{N/2} \psi_{\mu}^*(r_1) [2J_c(r_1) - K_c(r_1)] \psi_{\nu}(r_1) \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{c=1}^{N/2} 2\langle \mu\nu | cc \rangle - \langle \mu c | c\nu \rangle \end{aligned} \quad (2.80)$$

onde  $H_{\mu\nu}^{core}$  é a matriz Hamiltoniana de núcleo ou “central” que contém o operador  $h(r_1)$ , o qual é a soma da energia cinética  $T_{\mu\nu}$  e a atração nuclear  $V_{\mu\nu}^{nucl}$  de um elétron (ver equação 2.2).

Desta forma,  $H_{\mu\nu}^{core}$  é dada pela seguinte equação:

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (2.81)$$

Para transformar a equação (2.80) na matriz Fock, é necessário inserir a expansão linear dos orbitais moleculares em termos de dois elétrons. Desta forma, reescreve-se (2.80) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{c=1}^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda c} C_{\sigma c}^* [2\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle - \langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle - \frac{1}{2}\langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.82)$$

Onde  $G_{\mu\nu}$  é o termo de dois elétrons da matriz de Fock, que depende da matriz densidade  $P_{\lambda\sigma}$  e o conjunto de integrais de dois elétrons  $\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle$ , dados respectivamente por:

$$\begin{aligned} P_{\lambda\sigma} &= 2 \sum_{c=1}^{N/2} C_{\lambda c} C_{\sigma c}^* \\ \langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle &= \int \psi_{\mu}^*(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}^*(r_2) \psi_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (2.83)$$

Portanto, a partir das definições acima, podemos escrever a equação matricial de Hartree-Fock da seguinte forma:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad i=1,2,\dots,K \quad (2.84)$$

Que é o mesmo que:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.85)$$

Denominadas “Equações de Roothaan” onde  $C$  é uma matriz  $K \times K$ , da expansão dos coeficientes de  $C_{\mu i}$ , escrita por:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

e  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal das energias dos orbitais  $\varepsilon_i$ , dada por:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

Para colocar as equações de Roothaan na forma usual de matriz de autovalor, as funções de base devem ser ortogonais, para isso é feita uma transformação linear nos conjuntos de funções de base, utilizando uma matriz transformação X (não unitária).

Se temos um conjunto de funções  $\{\psi_\mu\}$  não ortogonais dado por:

$$\int \psi_\mu^*(r) \psi_\mu(r) dr = S_{\mu\mu} \quad (2.88)$$

sendo o conjunto de funções de base transformadas  $\psi'_\mu(r)$  do tipo:

$$\psi'_\mu = \sum_{v=1}^K X_{v\mu} \psi_v \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (2.89)$$

Aplicando o conjunto de funções transformadas (equação 2.89) em (2.88), obtemos um conjunto ortonormal dado por:

$$\begin{aligned}
\int \psi'_\mu{}^*(r)\psi'_\nu(r)dr &= \int \left[ \sum_{\lambda=1}^K X_{\lambda\mu}^* \psi_\lambda^*(r) \right] \left[ \sum_{\sigma=1}^K X_{\sigma\nu} \psi_\sigma(r) \right] dr & (2.90) \\
&= \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K X_{\lambda\mu}^* \int \psi_\lambda^*(r)\psi_\sigma(r)X_{\sigma\nu} dr \\
&= \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} \\
&= \delta_{\mu\nu}
\end{aligned}$$

que pode ser escrita na forma matricial como

$$X^+ S X \quad (2.91)$$

Como S é uma matriz Hermitiana (S=S<sup>+</sup>), então:

$$X = X^+ = S^{-1/2} \quad (2.92)$$

Desta maneira, temos:

$$S^{-1/2} S S^{-1/2} = S^{-1/2} S^{1/2} = S^0 = 1 \quad (2.93)$$

Sendo assim,

$$X^+ S X = 1 \quad (2.94)$$

Que é chamado de ortogonalização simétrica. Considerando agora que um conjunto de funções de base dado pela equação (2.74), então a transformada desse conjunto pode ser escrito da seguinte forma:

$$\phi'_i = \sum_{\mu=1}^K C'_{\mu i} \psi'_\mu \quad (2.95)$$

Substituindo (2.89) em (2.95), temos:

$$\phi'_i = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K C'_{\mu i} X_{\nu\mu} \psi_\nu \quad (2.96)$$

Comparando (2.74) com a equação (2.96) vemos que,

$$C = X C' \quad (2.97)$$

Aplicando (2.97) na equação (2.85), temos:

$$FXC' = SXC'\varepsilon \quad (2.98)$$

Multiplicando a equação pelo fator  $X^+$  resulta em:

$$(X^+FX)C' = (X^+SX)C'\varepsilon \quad (2.99)$$

Sendo

$$F' = (X^+FX) \quad (2.100)$$

Aplicando a definição de ortogonalização simétrica dada em  $X^+SX = 1$ , vemos que a matriz overlap é eliminada, sendo assim, a equação transformada de Roothaan pode ser escrita por:

$$F'C' = C'\varepsilon \quad (2.101)$$

Desta maneira, obtemos a equação na forma de matriz de autovalor canônica, denominada de Equação de Hartree-Fock Roothaan, a qual pode ser resolvida de forma auto-consistente pelo método SFC (Self-Consistent Field), uma vez que existe dependência entre elementos da equação. Por exemplo, podemos usar as equações (2.100), (2.101) e (2.97) para resolver as equações de Roothaan em termos de  $C$  e  $\varepsilon$ . A transformação da equação integro-diferencial de Hartree-Fock em uma equação de autovalor matricial canônica facilita os cálculos, pois como as funções spin-orbitais possuem um comportamento radial oscilante, a resolução das integrais utilizando métodos numéricos seria muito difícil. A introdução das funções de base possibilita a resolução das integrais de forma analítica, simplificando os cálculos.

### 2.2.5. 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 2.101, 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*.

### 2.3. Cálculo *ab initio*

Utilizando o cálculo *ab initio* [14, 15, 27], é possível determinar a carga acumulada em uma região da molécula que sofreu ação de um campo elétrico externo. Esse importante método permite simular o comportamento eletrônico do sistema molecular utilizado neste trabalho, para analisar a viabilidade do mesmo como dispositivo nanoeletrônico. Ele tem sido empregado como estado-da-arte da metodologia derivada de Hartree-Fock contidos no pacote Gaussian [27]. As bases conhecidas, 6-31G \*\* e 6-311G \*\*, fornecem resultados com as mesmas características qualitativas. Isto demonstra que ambos conjuntos podem ser igualmente utilizados no cálculo. Os parâmetros geométricos das estruturas analisadas neste trabalho foram completamente otimizados na presença de um campo elétrico externo, usando um modelo de camada fechada para a equação matricial de Roothaan-Hall,

$$FC = \varepsilon SC \quad (2.102)$$

onde S, C e  $\varepsilon$  são matriz de integral de sobreposição, matriz dos coeficientes na combinação linear de orbitais atômicos e matriz diagonal de energia do orbital, respectivamente. Além disso, a matriz de Fock  $F$  é escrita como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma) \right] + V_{\mu\nu} \quad , \quad (2.103)$$

onde as três parcelas em  $F_{\mu\nu}$  descrevem a energia do núcleo, a interação de Coulomb e de troca (correlação eletrônica), e os campos externos, respectivamente. Os  $(\mu\nu | \lambda\sigma)$  e  $(\mu\lambda | \nu\sigma)$  são duas integrais eletrônicas que podem envolver até quatro diferentes funções de base Gaussiana, tais como  $\phi_\mu, \phi_\nu, \phi_\lambda$  e  $\phi_\sigma$  que podem estar localizados em quatro diferentes centros.

A partir da matriz de Roothaan-Hall pode-se obter a distribuição de carga através do sistema molecular.

## 2.4. Cálculo de Não-Equilíbrio

A fim de se reproduzir na corrente o mesmo comportamento observado no acúmulo de carga, foi usado um composto *toy-model* de vários níveis localizados e acoplado a reservatórios de elétrons à esquerda e direita. Este método é baseado no formalismo da Função de Green de Não Equilíbrio – FGNE. Para isso, o sistema molecular foi dividido em três partes: (i) a fonte, (ii) o dreno, e (iii) uma região central que acopla a fonte e o dreno através de canais de tunelamento localizados, conforme Figura 2.3.

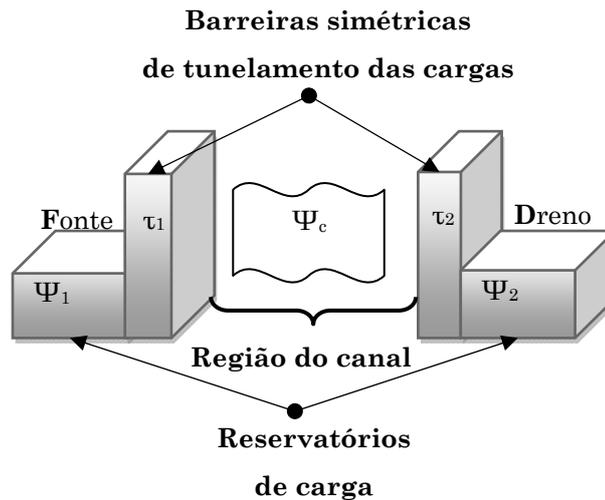


Figura 2.3: Modelo adotado para descrever o transporte eletrônico do sistema.

Aqui, será montado a FGNE para encontrar a densidade de carga. Com isso, determina-se o Hamiltoniano do sistema através de um conjunto de equações auto-consistentes para, em seguida, calcular a corrente de transporte com auxílio da aproximação de Landauer [28].

A equação de Schrodinger para um sistema não perturbado é  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Se for adicionada uma perturbação no sistema do tipo  $\lambda$ , este termo é responsável por tirar o sistema do equilíbrio, podendo representar um campo elétrico externo.

Dando origem a um novo sistema:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + \lambda|\lambda\rangle \quad (2.104)$$

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

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + |\lambda\rangle \quad (2.105)$$

Separando a parte perturbada temos:

$$(E - H)|\Psi\rangle = -|\lambda\rangle \therefore |\Psi\rangle = -(E - H)^{-1}|\lambda\rangle$$

$$(E - H)^{-1} = G(E) \quad (2.106)$$

Onde a equação 2.106 é conhecida como Função de Green. Esta função é o propagador ou resolvente do sistema quando o mesmo é submetido a um agente externo. Logo, a solução do sistema é obtida a partir do conhecimento de  $G(E)$  através de:

$$|\Psi\rangle = -G(E)|\lambda\rangle \quad (2.107)$$

Representando o sistema (canal + contato) da Figura 2.3 na forma matricial para a equação de Schrodinger:

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & H_c & \tau_2 \\ 0 & \tau_2^\dagger & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (2.108)$$

Cujas componentes da matriz são descritas como:

$H_1$  e  $H_2$ , representam o Hamiltoniano dos eletrodos isolados.

$H_c$ , representa o Hamiltoniano da região espalhadora (canal).

$\tau_1$  e  $\tau_2$ , representam o Hamiltoniano de acoplamento.

Da equação 2.108 podemos obter uma equação para  $|\Psi_2\rangle$

$$\begin{aligned}
H_2|\Psi_2\rangle + \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle &= E|\Psi_2\rangle \\
(E - H_2)|\Psi_2\rangle &= \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\
|\Psi_2\rangle &= (E - H_2)^{-1}\tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\
|\Psi_2\rangle &= g_2(E)\tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle
\end{aligned} \tag{2.109}$$

Nota-se que  $g_2$  é a função de Green para o eletrodo 2 isolado. De maneira similar encontra-se uma equação para  $|\Psi_1\rangle$

$$\begin{aligned}
H_1|\Psi_1\rangle + \tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle &= E|\Psi_1\rangle \\
(E - H_1)|\Psi_1\rangle &= \tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \\
|\Psi_1\rangle &= (E - H_1)^{-1}\tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \\
|\Psi_1\rangle &= g_1(E)\tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle
\end{aligned} \tag{2.110}$$

e  $g_1$  é a função de Green para o eletrodo 1 isolado.

Reescrevendo a equação 2.110 para incluir a matriz da função de Green  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ . Dessa maneira, pode-se calcular a função de Green do Canal (região espalhadora).

$$\begin{pmatrix} E - H_1 & -\tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & E - H_c & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^\dagger & E - H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{12} \\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2} \\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \tag{2.111}$$

A partir das equações fornecidas pela segunda coluna da matriz de Green, são obtidos os termos que interessam para a região do canal:

$$(E - H_1)G_{1c} - \tau_1^\dagger G_{cc} = 0 \tag{2i}$$

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

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

Isolando  $G_{1c}$  e  $G_{2c}$  após combinar as equações (2i) e (2iii) reescreve-se em (2ii) para obter:

$$-\tau_1 g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} - (E - H_c) G_{cc} - \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} = I_c \quad (2.112)$$

Após colocar  $G_{cc}$  em evidência, têm-se:

$$G_{cc} = (E - H_c - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (2.113)$$

Onde  $\Sigma_1 = \tau_1 g_1 \tau_1^\dagger$  e  $\Sigma_2 = \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger$  são ditas as auto-energias dos contatos.

Após obter o Hamiltoniano para o sistema inteiro, o próximo passo é separar o canal dos contatos e obter a auto energia  $\Sigma_{1,2}$ , que descreve o efeito dos contatos no canal.

O efeito do condutor, que pode ser obtido através da representação do fluxo dos elétrons entre dois pontos dentro do canal, é a Auto-Energia  $\Sigma_{1,2}$ . A auto-energia pode ser entendida como uma modificação do Hamiltoniano do canal com o condutor. Genericamente a auto-energia é uma matriz  $\Gamma(\varepsilon)$  e pode ser definida como sendo a parte anti-hermitiana da hamiltoniana.

$$\Gamma(\varepsilon) = i[\Sigma - \Sigma^\dagger] \quad (2.114)$$

Esta componente é responsável pelo alargamento no nível de energia e se este nível estiver dentro de alguma ordem de  $1/K\beta T$  do nível de Fermi do eletrodo haverá uma probabilidade do elétron tunelar.

Enquanto que o componente hermitiano

$$\Sigma_H(E) = \frac{1}{2}[\Sigma_{(\varepsilon)} + \Sigma_{(\varepsilon)}^\dagger] \quad (2.115)$$

pode ser conceitualmente visto como uma perturbação do Harmiltoniano  $H_c$  dado por:

$$H_c + \Sigma_{(\varepsilon)} = [H - \Sigma_H(\varepsilon)] - i \frac{\Gamma(\varepsilon)}{2} \quad (2.116)$$

Escreve-se a densidade de estados que é a média do número de estados disponíveis com energia  $E$ , em termos da função de Green.

$$D(E) = \sum_\alpha \delta(E - \varepsilon_\alpha) \quad (2.117)$$

A densidade de estados  $D(E)$  é proporcional à função espectral  $A(E)$  definida como:

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

A densidade de estados pode ser calculada como o traço da função espectral dividido por  $2\pi$ , o traço é a soma de sua diagonal principal [28].

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{T}[A(E)] \quad (2.118)$$

A função espectral é a parte anti-Hermitiana da função de Green, obtida a partir da identidade matemática para a função  $\delta$  (delta). Levando em conta o alargamento, o nível discreto poderá ser substituído por uma densidade de estados generalizados. Para a função espectral, tem-se:

$$\begin{aligned} [A(E)] &= 2\pi\delta(E - \varepsilon_\alpha) = 2\pi \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \left( \frac{\eta}{\eta^2 + t^2} \right) \\ [A(E)] &= \left[ \frac{2\eta}{(E - \varepsilon_\alpha)^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+} \\ [A(E)] &= i \left[ \frac{1}{(E - \varepsilon_\alpha i0^+)} - \frac{1}{(E - \varepsilon_\alpha - i0^+)} \right] = i[G(E) - G^+(E)] \end{aligned} \quad (2.119)$$

Chegando na representação da Função de Green adiantada e retardada. Quando fazemos uma aproximação pela direita (como um pulso no contato 1), a função resposta que percorre todo o sistema será sentida primeiramente no contato 2 (função de Green adiantada) e somente depois chegará no contato 1 (função de Green retardada), sendo que uma é o complexo conjugado da outra.

O infinitesimal  $0^+$  no reservatório gera um alargamento finito no canal e a função espectral  $[A(E)]$  representa a densidade generalizada de estados, além de descrever a natureza do estado eletrônico independentemente de estarem ocupados ou não.

É possível demonstrar [28] a identidade que relaciona  $\Gamma(\varepsilon)$  com  $[A(E)]$ :

$$\begin{aligned} \tau[A(E)]\tau^\dagger &= [\Gamma] \\ [A(E)] &= i[G(E) - G^+(E)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tau[A(E)]\tau^\dagger &= i\tau[G(E) - G^+(E)]\tau^\dagger \\
\tau[A(E)]\tau^\dagger &= i[\tau G(E)\tau^\dagger - \tau G^+(E)\tau^\dagger] \\
\tau[A(E)]\tau^\dagger &= [\Gamma]
\end{aligned} \tag{2.120}$$

Agora, a função de onda do canal precisa ser definida (função resposta  $|\Psi_R\rangle$  na região espalhadora). Considerando o contato 1 isolado, uma determinada energia corresponderá a uma auto-função  $|\Psi_{1,n}\rangle$  que será refletida na borda do contato. Ao se acoplar com o canal (região espalhadora) e com o contato 2. A onda incidente que vem pelo contato 1, gera uma função de onda resposta  $|\Psi_R\rangle$  em todo sistema e se espalha inclusive por ele mesmo, o que permite escrever a função de onda total como  $|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle$ .

Somente os operadores Hamiltonianos da primeira coluna da equação (2.108) atuarão sobre a autofunção  $|\Psi_{1,n}\rangle$ . Mas todos os operadores da equação (2.108) agirão sobre a função de onda resposta  $|\Psi_R\rangle$ , já que existe no sistema todo. Chega-se à expressão para  $|\Psi_R\rangle$

$$\begin{aligned}
H_{Tot}(|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle) &= E(|\Psi_{1,n}\rangle + |\Psi_R\rangle) \\
H_1|\Psi_{1,n}\rangle + \tau_1|\Psi_{1,n}\rangle + H_{Tot}|\Psi_R\rangle &= E|\Psi_{1,n}\rangle - E|\Psi_R\rangle \\
(E - H)|\Psi_R\rangle &= \tau_1|\Psi_{1,n}\rangle \\
|\Psi_R\rangle &= G\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle
\end{aligned} \tag{2.121}$$

E como na região espalhadora só existe  $|\Psi_R\rangle$ . Assim, é possível escrever a função de onda na região espalhadora (canal) como:

$$|\Psi_c\rangle = G_{cc}\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle \tag{2.122}$$

E nesta etapa já definida a função de onda do canal e tendo a função de onda dos eletrodos 1 e 2 isolados, encontra-se a função de onda dos eletrodos 1 e 2 agora acoplados ao sistema (contato + canal).

Para determinar  $|\Psi_2\rangle$  acoplado (contato + canal), será utilizada a igualdade (2.109) para o eletrodo isolado e obtemos:

$$|\Psi_2\rangle = g_2 \tau_2^\dagger |\Psi_c\rangle$$

$$|\Psi_2\rangle = g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 |\Psi_{1,n}\rangle \quad (2.123)$$

E para determinar  $|\Psi_1\rangle$  acoplado ao (contato+canal), considerou-se a equação 2.53, onde nela já está contido o próprio  $|\Psi_{1,n}\rangle$

$$|\Psi_1\rangle = |\Psi_{1,n}\rangle - g_1 \tau_1^\dagger |\Psi_c\rangle$$

$$|\Psi_1\rangle = |\Psi_{1,n}\rangle - g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} \tau_1 |\Psi_{1,n}\rangle$$

$$|\Psi_1\rangle = (1 - g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} \tau_1) |\Psi_{1,n}\rangle \quad (2.124)$$

Agora, será mostrado como a densidade de carga é obtida dentro do formalismo de função Green

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, \mu) |\Psi_{\alpha}\rangle \langle \Psi_{\alpha}| \quad (2.125)$$

Onde a soma é feita em todos os estados ocupados do sistema e envolve uma situação de não-equilíbrio, onde os reservatórios têm potenciais eletroquímicos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  diferentes. O número de elétrons em qualquer nível de energia é dado por uma função de distribuição.

Pode-se definir duas funções de Fermi-Dirac, uma para cada eletrodo que representa a probabilidade de ocupação de um estado com energia  $\varepsilon$ :

$$f(\varepsilon_{\alpha}, \mu_i) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon_{\alpha} - \mu_i / k_B T}}, \quad i = 1, 2 \quad (2.126)$$

Escrevendo-se a densidade de carga na região espalhadora (que contém os estados k) devido à contribuição dos eletrodos 1 e 2, usando as equações densidade de estados e a função de onda na região espalhadora (2.118) e (2.122) respectivamente e fazendo a integral do produto da densidade de estados com a probabilidade de ocupação,

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

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \tau_i |\Psi_{i,k}\rangle \langle \Psi_{i,k} | \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \left( \sum_k D(E) |\Psi_{i,k}\rangle \langle \Psi_{i,k} | \right) \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \frac{a_i}{2\pi} \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger
\end{aligned} \tag{2.127}$$

Na equação (2.127),  $a_i$  representa a função espectral do eletrodo  $i$  isolado. Usando a equação (2.119) será possível simplificar e obter a densidade de carga:

$$\rho_c^i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \tag{2.128}$$

Para obter a densidade total de carga, soma-se sobre os dois eletrodos e considera-se a degenerescência de spin:

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \tag{2.129}$$

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

A corrente [28] é calculada usando: a equação da continuidade que representa a corrente de probabilidade (em uma dimensão, a densidade de corrente se confunde com a corrente, porque o fluxo é tomado num ponto). A probabilidade de encontrar o elétron na região espalhadora seria dada pela densidade de probabilidade:

$$\sum_k \langle \Psi | k \rangle \langle k | \Psi \rangle \tag{2.130}$$

A equação da continuidade tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_k \frac{\partial \langle \Psi | k \rangle \langle k | \Psi \rangle}{\partial t} \\
&= \sum_k \left( \frac{\partial \langle \Psi |}{\partial t} | k \rangle \langle k | \Psi \rangle + \langle \Psi | k \rangle \langle k | \frac{\partial | \Psi \rangle}{\partial t} \right)
\end{aligned} \tag{2.131}$$

Usando a equação de Schrodinger e o operador Hamiltoniano  $H_{Tc} = H_c + \tau_1 + \tau_2$ , com os elementos que levam a função de onda dentro do canal (região espalhadora) tem-se:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{i}{\hbar} \left( \sum_k \langle \Psi | H_{Tc} | k \rangle \underbrace{\langle k | \Psi \rangle}_{|\Psi_c\rangle} + \underbrace{\langle \Psi | k \rangle}_{\langle \Psi_c |} \langle k | H_{Tc} | \Psi \rangle \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \Psi | H_{Tc} | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | H_{Tc} | \Psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \Psi | H_c + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | H_c + \tau_1 + \tau_2 | \Psi \rangle) \\
&= \underbrace{\frac{i}{\hbar} (\langle \Psi_1 | \tau_1^\dagger | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | \tau_1 | \Psi_1 \rangle)}_{-i/e} + \underbrace{\frac{i}{\hbar} (\langle \Psi_2 | \tau_2^\dagger | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | \tau_2 | \Psi_2 \rangle)}_{-i_2/e} \quad (2.132)
\end{aligned}$$

Sendo  $-i/e$  a densidade de corrente na região espalhadora devido ao contato 1 e  $-i_2/e$  a densidade de corrente na região espalhadora devido ao contato 2.

Logo a expressão para a corrente de uma determinada energia é expressa por,

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} (\langle \Psi_j | \tau_j^\dagger | \Psi_c \rangle) - (\langle \Psi_c | \tau_j | \Psi_j \rangle) \quad (2.133)$$

Agora para obter a equação final da corrente, expressamos as componentes da corrente,  $i_j$ , em função de  $|\Psi_{1,n}\rangle$  e depois em termos das matrizes  $G$  e  $\Gamma$ , já definidos.

Utilizando-se as equações (2.124), (2.123) e (2.122). Desse modo a relação para a corrente na região do canal proveniente do eletrodo 1 e acoplada ao eletrodo 2 por  $\tau_2$  é dada por:

$$\begin{aligned}
i_2 &= -\frac{ie}{\hbar} (\langle \Psi_2 | \tau_2^\dagger | \Psi_c \rangle) - (\langle \Psi_c | \tau_2 | \Psi_2 \rangle) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left( \langle \Psi_{1,n} | \underbrace{\tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2^\dagger \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1}_{\tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2^\dagger \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1} | \Psi_{1,n} \rangle - \langle \Psi_{1,n} | \underbrace{\tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1}_{\tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1} | \Psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \langle \Psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 \underbrace{(g_2^\dagger - g_2)}_{\tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1} | \Psi_{1,n} \rangle
\end{aligned}$$

$$= \frac{e}{\hbar} \langle \Psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \Psi_{1,n} \rangle \quad (2.134)$$

Integrando sobre a energia e somando sobre todos os  $n$  considerando também degenerescência de spin, todos os níveis são preenchidos pelo reservatório do eletrodo 1 obedecendo a função de distribuição  $f_1$ :

A expressão para a corrente no eletrodo 2 é dada por:

$$\begin{aligned} I_2 &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(\varepsilon, \mu_1) \sum_{m,n} D(E) \langle \Psi_{1,n} | \tau_1^\dagger | m \rangle \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 \tau_1 | \Psi_{1,n} \rangle \\ &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(\varepsilon, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 \underbrace{\sum_n D(E) | \Psi_{1,n} \rangle \langle \Psi_{1,n} | m \rangle}_{a/2\pi} \\ &= 2 \frac{e}{\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} dE f(\varepsilon, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \underbrace{\tau_1 a \tau_1^\dagger}_{\Gamma_1} | m \rangle \\ I_2 &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(\varepsilon, \mu_1) \text{Tr} G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1 \end{aligned} \quad (2.135)$$

Agora  $I_1$  é obtido com o mesmo procedimento, porém com o sinal invertido. A corrente é obtida finalmente calculando o número líquido de elétrons transferidos entre os eletrodos:

$$\begin{aligned} I &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(\varepsilon, \mu_1) - f(\varepsilon, \mu_2) \text{Tr} (G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1) \\ I &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE [f(\varepsilon, \mu_1) - f(\varepsilon, \mu_2)] T(\varepsilon) \end{aligned} \quad (2.136)$$

Onde  $T(\varepsilon)$  é a transmitância  $\text{Tr}(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1)$ . Assim, a função de Green presente no cálculo da transmissão carrega os efeitos do dispositivo sobre a corrente, enquanto o termo  $\Gamma$  (gama) representa o efeito dos contatos sobre a corrente.

É possível mostrar que  $T(\varepsilon)$  pode ser escrita como

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_i^D(E) \Gamma_i^A(E)}{\Gamma_i^D(E) + \Gamma_i^A(E)} A_i(E),$$

onde  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  dá a taxa de tunelamento entre doador (D) ou aceitador (A) e a molécula e  $A_i(E)$  é a função espectral molecular. Supõe-se que  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  é a energia independente (limite de banda) e  $A_i(E)$  é dada por

$$A_i(E) = \frac{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}{2}\right)^2}$$

que é válido para o modelo não interativo (com múltiníveis de energia) assumido. As quantidades  $\Gamma_i^D$ ,  $\Gamma_i^A$  e  $E_i$  serão tomadas como parâmetros fenomenológicos. Na Figura 2.4, podemos observar um modelo que descreve o transporte eletrônico considerando três níveis localizados.

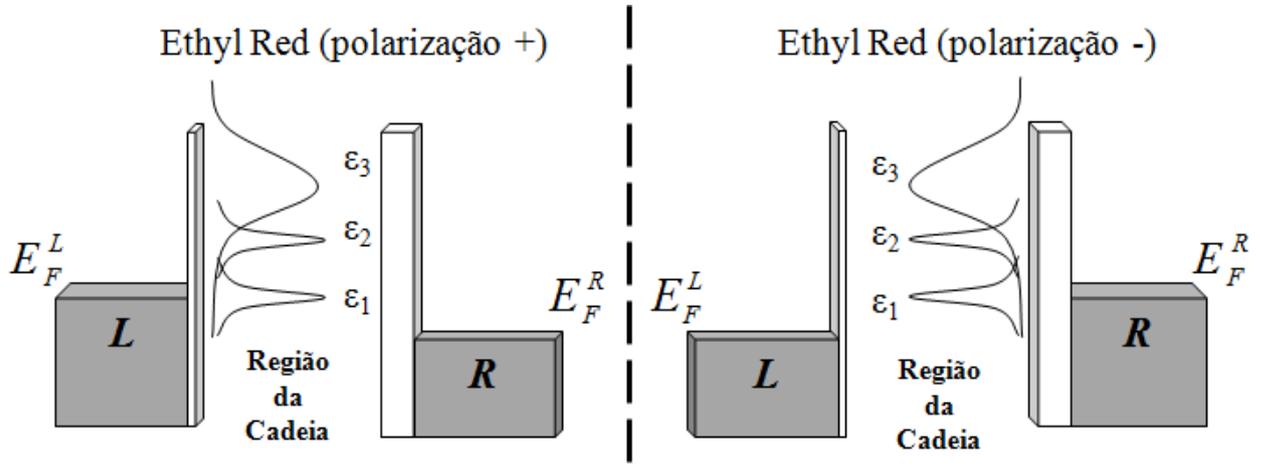


Figura 2.4: Modelo utilizado para descrever o transporte eletrônico no sistema fonte-dreno com polaridade positiva e negativa aplicada. Entre a fonte e o dreno estão os níveis localizados e a barreira de tunelamento assimétrica provocando uma retificação bi-direcional na curva corrente-tensão.

Em particular, o nível  $E_i$  irá mudar com a tensão de polarização seguindo a relação linear

$$E_i = E_i^0 - xeV$$

onde  $V$  é a tensão de polarização, e ( $e > 0$ ) a carga do elétron e  $x$  um parâmetro fenomenológico que representa queda assimétrica da tensão de polarização ao longo do sistema. Os potenciais químicos doador e aceitador estão relacionados com a tensão de polarização como

$$\mu_L = \mu_L^0 \text{ e } \mu_R = \mu_R^0 - eV,$$

onde o índice superior "0" denota as quantidades sem tensão de polarização.

Esse modelo foi aplicado a um dispositivo pertencente a uma família de indicadores de pH conhecidos [29]. A opção para requerer a estrutura Vermelho de Etila rosa, advêm dos recentes resultados experimentais [29].

## 2.5. Princípios de Espectroscopia Eletrônica

A espectroscopia eletrônica refere-se às transições entre estados eletrônicos. Uma transição muito comum nos sistemas tratados nesse trabalho é onde um elétron é promovido do orbital ocupado de mais alta energia, HOMO para o orbital desocupado de mais baixa energia LUMO.

A diferença de energia entre estes orbitais em moléculas orgânicas varia tipicamente entre 1.5 eV e 6 eV, e a transição correspondente dá origem a uma absorção nas regiões ultra-violeta e visível do espectro. Veja a Figura 2.5 para uma ilustração dos orbitais HOMO e LUMO e do gap.

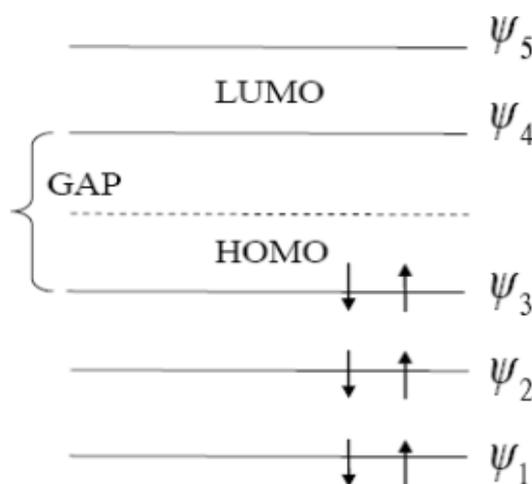


Figura 2.5: Ilustração de um determinante singlete de camada fechada. Ilustramos também a posição do orbital ocupado, além do gap, definido como a diferença de energia entre estes orbitais.

Os orbitais moleculares usualmente são descritos em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos, como é destacado na Seção 2.1. A combinação dos orbitais 1s do hidrogênio atômico, por exemplo, resultam em dois orbitais do hidrogênio molecular – um orbital molecular ligante,  $|\Psi_g\rangle$ , e outro

orbital molecular anti-ligante,  $|\Psi_{\mu}\rangle$ , comumente denotados pelos símbolos  $\sigma_s$  e  $\sigma_s^*$ , respectivamente (Ver Figura 2.6). Os orbitais ligantes formados pela combinação linear dos orbitais atômicos  $2p_x$  e  $2p_y$  são denotados por  $\sigma_p$  e  $\pi_p$ , respectivamente, enquanto que os correspondentes aos orbitais anti-ligantes são denotados por  $\sigma^*p$  e  $\pi^*p$ . Estes símbolos são comumente abreviados como:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ .

Outro tipo de orbital molecular que pode ser analisado é o orbital não-ligante. Um exemplo deste pode ser encontrado nos compostos que contém carbonilas, onde o par de elétrons isolados do oxigênio está acomodado no orbital não-ligante  $2p$ , localizado sobre o átomo de oxigênio. Os elétrons nos orbitais não-ligantes (orbitais  $n$ ) podem ser promovidos para os orbitais  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  de mais alta energia.

A posição relativa dos níveis de energia correspondente aos diversos tipos de orbitais moleculares nas moléculas orgânicas está ilustrada na Figura 2.6. Os possíveis tipos de transições eletrônicas entre estes orbitais estão representadas por linhas verticais. A energia de um orbital não-ligante é geralmente maior que a dos orbitais  $\sigma$  ou  $\pi$ , mas menor que a dos orbitais anti-ligantes. Entretanto, existem casos (como o de moléculas que possuem um alto grau de conjugação) em que a energia do orbital  $\pi$  é maior que a do orbital  $n$ . Nestes casos, é necessário menos energia para promover uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e a banda de absorção correspondente à esta transição irá ocorrer num comprimento de onda maior que a da transição  $n \rightarrow \pi^*$ .

A maioria das espectroscopias de absorção de materiais orgânicos instaurados está baseada em transições de um elétron  $n$  ou  $\pi$  para o estado excitado  $\pi^*$ . Isto se deve principalmente ao fato de que os picos de absorção associados a estas transições se encontram numa região experimentalmente conveniente do espectro (200 – 700 nm). Estas transições precisam de um grupo não saturado presente na molécula para prover os elétrons  $\pi$ .

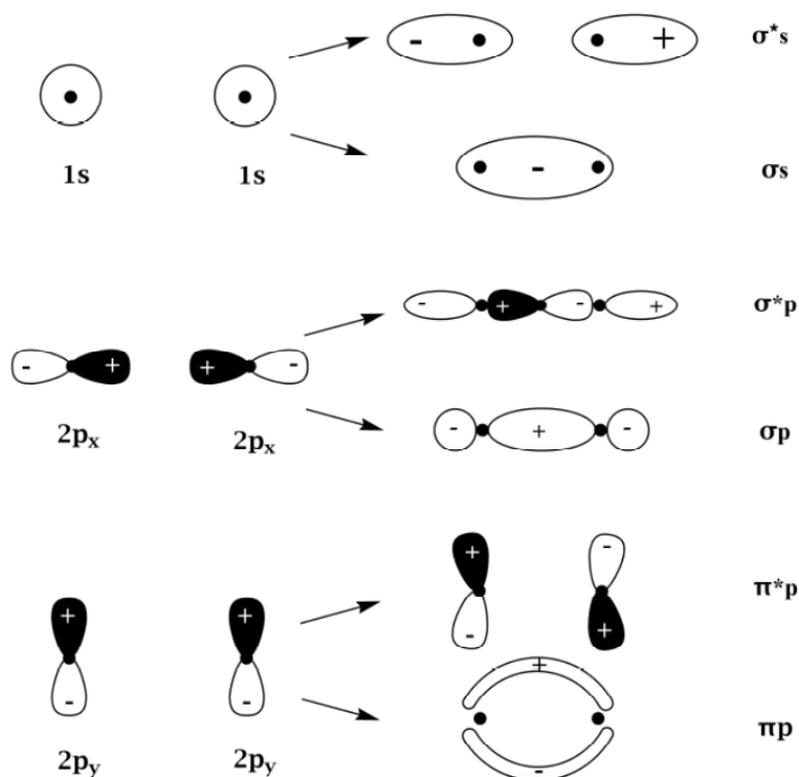


Figura 2.6: Orbitais moleculares formados pela combinação de orbitais atômicos.

O solvente no qual as moléculas de interesse estão dissolvidas tem um efeito importante sobre o espectro de absorção. Picos de absorção resultantes de transições  $n \rightarrow \pi^*$  são, em geral, deslocados para comprimentos de onda mais curtos (deslocamento para o azul), com o aumento da polaridade do solvente.

Tabela 2.1: Tipos de radiação juntamente com a energia e o tipo de transição associada.

Tipo de Radiação	Energia (eV)	Tipo de Transição
Raios Gama	$> 1,2 \times 10^6$	Nuclear
Raios-X	$1,2 \times 10^3 - 1,2 \times 10^6$	Elétrons de carço
Ultravioleta	$3,1 \times 10^3 - 1,2 \times 10^3$	Elétrons de valência
Visível	$1,7 \times 10^3 - 3,1 \times 10^3$	Elétrons de valência
Infravermelho Próximo	$5,0 \times 10^{-1} - 1,7 \times 10^3$	Elétrons de valência Vibração molecular
Infravermelho	$5,0 \times 10^{-2} - 5,0 \times 10^{-1}$	Vibração molecular
Microondas	$1,2 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-2}$	Rotação molecular <i>Flip</i> do elétron
Ondas de Rádio	$< 1,2 \times 10^{-3}$	<i>Flip</i> do elétron no núcleo

Na maioria dos casos, o inverso (isto é, o deslocamento para o vermelho) é visto para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Isto é causado pelas forças de polarização atrativas

entre o solvente e o meio absorvedor, proporcionando a estabilização tanto dos níveis ocupados como dos estados virtuais.

Este efeito é maior para os níveis virtuais e então, a diferença de energia entre os estados virtuais e os ocupados é levemente reduzida, resultando num pequeno deslocamento para o vermelho.

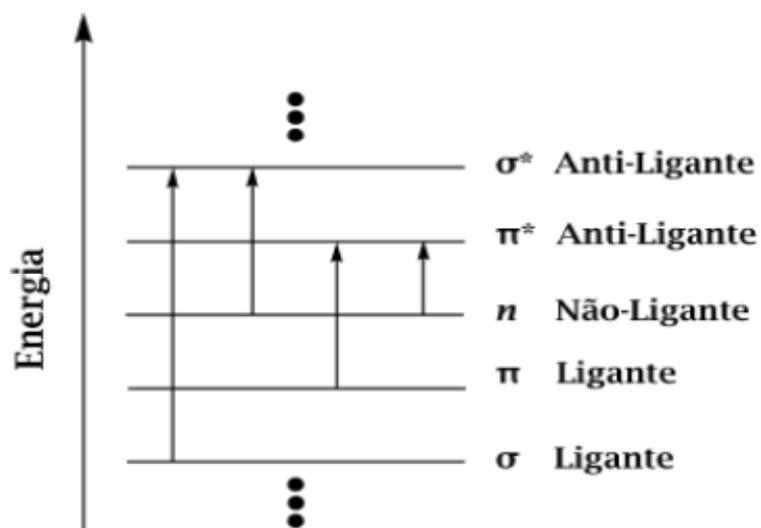


Figura 2.7: Energias relativas de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais.

# Capítulo 3

## Transporte em composto indicador de pH

O Vermelho de Metila é conhecido como um corante fotosensibilizador, que sofre isomerização trans-cis sob luz UV, porém, este efeito de reorientação foto-induzida pode ser reduzido quando esta molécula é agregada em filmes-finos [30], melhorando o seu transporte de carga. Quando inserida em compósitos de matriz polimérica, ela modifica o comportamento eletro-óptico do material, potencializando sua eficiência.

Devido a sua importância como dopante ou na composição de camada ativa em dispositivos orgânicos, resolveu-se estudar outro composto dessa mesma família de indicadores de pH. O objetivo é tentar compreender, em nível quântico, seu mecanismo de separação, transporte de carga elétrica e absorção óptica.

No presente trabalho, propôs-se, especificamente, a modelagem do transporte eletrônico para o dispositivo molecular **Vermelho de Etila** (*Ethyl Red*) [29], encontrado na Figura 3.1. Usando metodologia *ab initio* e derivados de Hartree-Fock (HF), simulou-se a distribuição da carga eletrônica ao longo da estrutura e em função de uma tensão externa aplicada. Em seguida, esta distribuição de carga foi comparada com a corrente obtida através de um modelo fenomenológico (Figura 2.3) baseada em Funções de Green de Não-Equilíbrio.

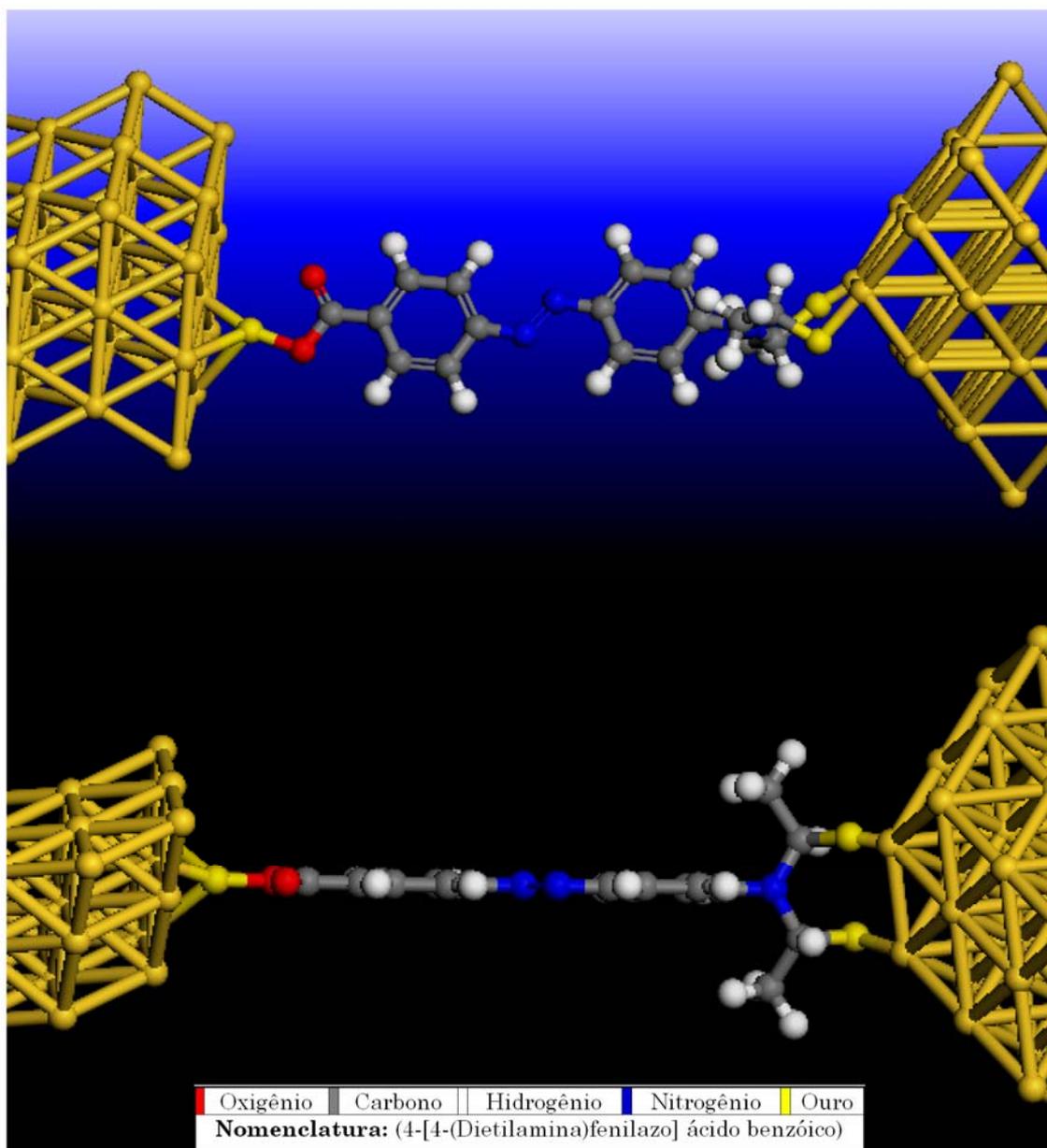


Figura 3.1: Vista lateral (acima) e superior (abaixo) para o pictograma da estrutura Vermelho de Etila. Composto investigado neste trabalho como um dispositivo tipo *push-pull* e com ligação conjugada representada pelo grupo azo.

### 3.1. Resultados e Discussões

Aqui são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação da nanoestrutura do composto vermelho de etila.

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) e espectro de absorção.

### 3.1.1. Curva característica $q - V$ e $I - V$

Para encontrar a geometria mais estável da molécula, no estado fundamental e excitada, foram utilizados os métodos de otimização derivados de Hartree-Fock. 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. 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 à molécula se redistribui ao longo da mesma. Todas as informações acerca 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 para o sistema apresentado na Figura 3.1.

Entretanto, visando obter informações qualitativas mais precisas, adotou-se um modelo baseado em Funções de Green de Não-Equilíbrio [28], que permite obter uma curva  $I-V$  comparável com o resultado obtido para o acúmulo de carga de um sistema em equilíbrio.

A equação de Landauer, mostradas a partir de (2.136), foi resolvida substituindo, de forma recursiva, os parâmetros indicados no canto direito inferior do gráfico da Figura 3.2. Esta solução fornecerá um valor de corrente que melhor se ajusta à curva de acúmulo de carga. Isso permitirá traçar um modelo de transporte eletrônico aproximado para o sistema investigado.

A Figura 3.2 apresenta a acumulação de carga (eixo esquerdo) e a corrente (eixo direito) *versus* tensão para o dispositivo Vermelho de Etila. Entre  $-2,3V$  e  $4,0V$  a corrente e o acúmulo de carga apresentam um comportamento ôhmico (linear).

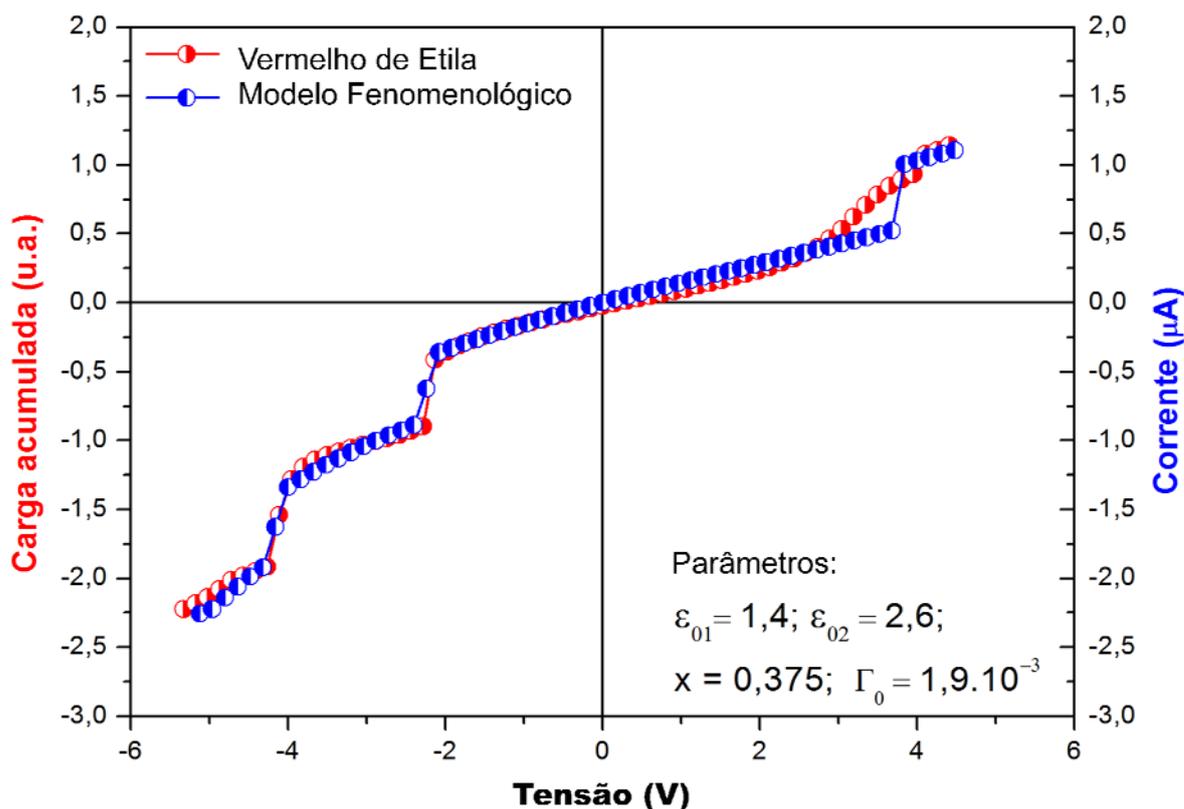


Figura 3.2: Carga acumulada (eixo esquerdo) e corrente (eixo direito) como funções da tensão para o nano-dispositivo Vermelho de Etila. Ambas, carga acumulada e corrente apresentam comportamento de tunelamento ressonante.

No modelo presente, isto vem do alinhamento entre o nível de Fermi emissor e a extremidade do nível mais elevado alargado ( $E_3$  na figura 2.4). Quando o nível estreito  $E_1$  alcança a ressonância em torno de 3,5V para a polaridade positiva e -2V para polaridade negativa, um salto é visto na corrente.

Comportamento semelhante pode ser observado na carga acumulada, o que está relacionado à ligação entre os orbitais moleculares de fronteira delocalizados por toda a molécula. Para polarização inversa, um salto adicional (em -4,3 V) aparece devido ao segundo nível  $E_2$  que alcança a ressonância com o nível de Fermi direito. A assimetria entre as tensões positivas e negativas vem da diferença do lado direito e esquerdo do sistema molecular. Em nosso modelo de transporte, isto é levado em conta através do parâmetro  $x$ , que dá uma queda de tensão de polarização assimétrica ao longo do sistema.

Note que a Figura 3.2 apresenta um acordo qualitativo entre não-equilíbrio (curva em vermelho) e aproximação *ab initio* (curva em azul), sugerindo que o

conhecimento de uma quantidade em equilíbrio pode fornecer certas informações sobre as propriedades de não-equilíbrio do sistema.

Os parâmetros numéricos ajustados para melhor parametrizar o I-V com as curvas q-V são os níveis de energia  $E_0$ , os parâmetros de acoplamento  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  e  $x$ . Estes valores são mostrados no canto inferior direito da Figura 3.2.

Maiti obteve resultado similar para investigação da característica de transporte eletrônico através de moléculas de hidrocarboneto policíclico ligadas a dois eletrodos metálicos [31], [32], molécula de fenilil ligadas com dois eletrodos através de grupo tiol [33], e através de sistemas com ponte molecular [34].

Portanto, as características apresentadas mostram que este sistema molecular tem uma ressonância para  $V > 0$  e duas ressonâncias para  $V < 0$ . Esta característica é típica de um transistor molecular bi-direcional.

### 3.1.2. Espectro de Absorção do Vermelho de Etila

Agora, serão determinados os espectros de absorção na região compreendida entre o ultravioleta, o visível e o Infravermelho (UV-visível-IR). O cálculo pelo método HF, para a interação de configuração, é descrito com maior clareza quando considera as transições ópticas entre os 12 primeiros (ocupados) e os 12 últimos (desocupados) orbitais moleculares.

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 q-V. Geralmente, esses valores de campo são responsáveis por um deslocamento significativo do espectro.

Na Figura 3.3,  $A | H-x \rightarrow L \rangle$  é a representação de uma transição HOMO menos  $x$  para LUMO ponderado por um coeficiente  $A$  da expansão LCAO (*linear combination of atomic orbitals* – combinação linear de orbitais atômicos). Neste gráfico, apresentamos a mudança no espectro de absorção eletrônico, quando o dispositivo está em regime operacional (2,6 V para polarização direta e -2,3 V, -4,3 V para a polarização reversa). A Figura 3.3 mostra duas bandas principais e

elas estão centradas no pico da transição principal do HOMO para o LUMO para comparação (centrada no 0,0V, ou seja,  $0,55 |H \rightarrow L\rangle$ ).

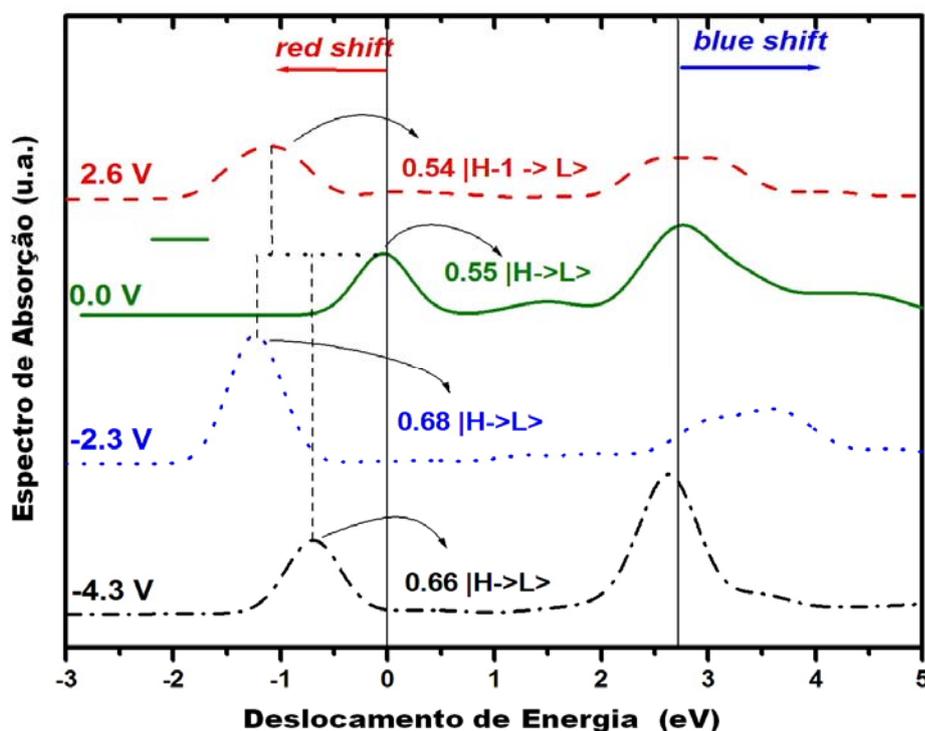


Figura 3.3: Deslocamento no espectro de absorção teórico do dispositivo Vermelho de Etila para polaridade 0,0V, 2,6V, -2,3V e -4,3V aplicadas. Os meios H e L o maior orbital molecular ocupado e o menor orbital molecular ocupado, respectivamente.

Uma análise comparativa da Figura 3.2 e da Figura 3.3 mostra os seguintes aspectos: o comportamento na transição principal ocorre porque no regime balístico o transporte acontece com as energias próximas do nível de Fermi, ou a níveis HOMO-LUMO. Isto é interessante para os sistemas que precisam de resposta de chaveamento rápido e demandam sinais de pulso estático de alta velocidade, permitindo que o composto Vermelho de etila seja usado como um dispositivo de baixa potência em altas frequências, como pHz, por exemplo,  $10^{12}$  vezes maior do que os dispositivos típicos.

O dispositivo molecular sob polaridade direta [Figura 3.2 (2,6V)] e reversa [Figura 3.2 (-2,3V e -4,3V)] mostra uma assinatura proeminente e única: para a polarização reversa ( $eV < 0$ ) um forte deslocamento para o vermelho das transições  $|H \rightarrow L\rangle$  parece igual a 1,25 eV (-2,3V) e 0,68 eV (-4,3 V), resultando em uma diminuição da diferença HOMO-LUMO.

Este fenômeno pode ser bem compreendido observando a corrente para polarização reversa (Figura 3.2). (a) Quando a carga é removida do radical da molécula de etil, ela provoca um aumento (em valores absolutos) da corrente acima do patamar de ressonância, em seguida, uma nova região operacional domina; (b) Quando a tensão chaveia para a operação direta, um deslocamento para o vermelho (igual a 1,10 eV para 2.6V) da transição principal também aparece, mas com transição  $|H-1 \rightarrow L\rangle$ . Para completar, a segunda transição centrada em 2,77 eV sofre um deslocamento para o azul durante o chaveamento direto (2.6V) e deslocamento para o azul (-2.3V) e vermelho (-4.3V) para o chaveamento reverso, respectivamente.

### 3.2. Conclusão

Estudou-se a distribuição de cargas e espectros de absorção de um indicador de pH conhecido, ou seja, a estrutura molecular vermelho de etila. Cálculos de mecânica quântica foram realizados na presença de um campo elétrico externo. O rearranjo de portadores, na presença de um campo elétrico pode ser entendido considerando o sistema como uma junção de doador – ponte  $\pi$  (grupo azo) – aceitador.

Com isso, desenvolveu-se um modelo de tunelamento não interativo para descrever a corrente ou portadores, que foi calculado através da expressão de Landauer para a corrente. As simulações permite-nos apontar algumas regras: (a) a retificação associada com efeitos capacitivos bem específicos mostra um comportamento não-ôhmico, a exemplo de condutores balísticos; (b) as curvas características de carga acumulada-tensão e corrente-tensão, obtidas por simulação de Hartree-Fock e Landauer nos permitiu chegar a um modelo balístico ressonante para nanodispositivos orgânicos (também apoiada previamente por cálculos *ab initio* [35-37]), (c) A resposta de retificação direta foi estabelecida com região operacional a partir de 2,6 V e um comportamento de dupla retificação reversa ocorreu, resultando em duas regiões operacionais a partir de -2,3 V e -4,3 V, respectivamente.

# Capítulo 4

## **Transporte eletrônico em retificador de três terminais com efeito da Resistência Diferencial Negativa.**

O campo da eletrônica molecular tem recebido grande atenção nos últimos anos devido a sua aplicação tecnológica potencial no projeto de dispositivos inovadores com baixo custo e alto desempenho [38]. Por outro lado, um dispositivo molecular representa um sistema único para o estudo de aspectos fundamentais da física, como bloqueio de Coulomb [39], efeito Kondo [40] e fenômeno do spin dependente [41], entre outros.

A principal vantagem da eletrônica molecular (ex. pontos quânticos) comparada à tecnologia de semicondutores é o baixo custo e relativa facilidade na fabricação de compostos. Porém, sua estabilidade e reprodutibilidade permanecem como um desafio que só recentemente começou a ser superado [42].

A geometria padrão dos simples dispositivos moleculares é composta de dois eletrodos metálicos “sanduichando” uma molécula. Para esta configuração, já surgiu na literatura uma riqueza de estudos teóricos que abordam, por exemplo, os problemas de efeitos conformacionais no transporte [43], retificação e a influência sobre o transporte de grupos de ligação entre a molécula e eletrodos [44].

### **4.1. Nanodispositivos com múltiplos terminais.**

Mais recentemente, novas geometrias estão considerando três eletrodos, em vez de apenas dois. Este eletrodo adicional torna o sistema semelhante a

geometria do transistor padrão, com dreno, fonte e porta. Uma revisão extensiva relacionada com DEM (Dispositivo Eletrônico Molecular) foi organizada por Cuniberti e colaboradores, onde foram discutidas as perspectivas em nanodispositivos com mais de dois terminais [45].

Em particular, obras recentes lançaram perspectivas para estruturas orgânicas de cadeia conjugada usadas como dispositivo com três terminais [46-51]. Duas delas, experimentalmente feitas por Lieber e colaboradores [48,49], apresentam uma junção pn a partir de nanofios cruzados. Esta estrutura é disposta em camadas, com característica elétrica controlável e comportamento semelhante ao de um transistor bipolar e portas nano-lógicas [48].

Conforme mostrado na Figura 4.1, da esquerda para a direita, temos: O esquema da porta-lógica construída a partir de uma junção p-n de nanofios cruzado e o circuito eletrônico simbólico; A tensão de saída em relação a quatro possíveis entradas de nível lógico de endereço, onde a entrada lógica 0 é 0V e a entrada lógica 1 é 5V, além da relação saída-entrada ( $V_o-V_i$ ); A tabela verdade experimental para a porta em questão.

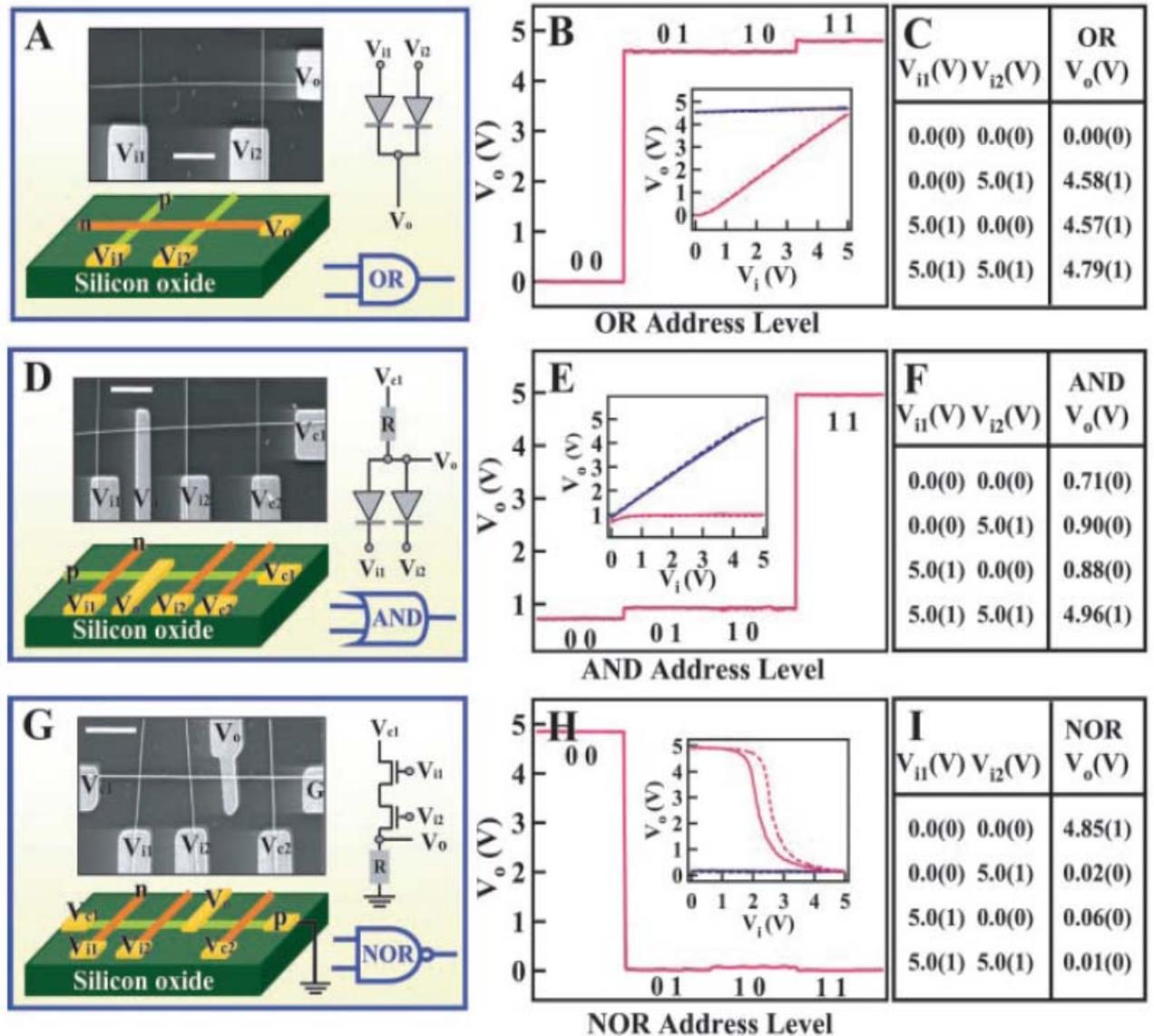


Figura 4.1: Portas-lógicas de nanofio (retirado de [48]).

Neste contexto, polímeros condutores cobertos com moléculas de ciclodextrina foram investigados por meio de simulações de mecânica quântica [50]. Verificou-se que a cadeia polimérica pode ser estabilizada no interior da estrutura molecular, garantindo a realização do DEM.

## 4.2. O fenômeno da RDN

Apesar de todo esse esforço teórico e experimental para melhor compreender e implementar DEM, ainda não é compreendido como a simbiose entre a molécula orgânica e o contato metálico afeta a condução de elétrons. Sendo que este

fenômeno pode resultar, por exemplo, na RDN (Resistência Diferencial Negativa) [52-57] que é a supressão da corrente com o aumento absoluto da tensão.

Recentemente, Pati et al. [58] e Fan et al. [59] propuseram dois novos mecanismos concorrentes para descrever o efeito da RDN no sistema molecular. No primeiro, os autores explicam a RDN como resultado da sobreposição entre os orbitais moleculares de fronteira (OMF). Na figura 4.2a, é mostrada a curva característica da corrente em função da tensão com o efeito RDN, iniciando a partir do valor de pico para a corrente  $I_p$  [58].

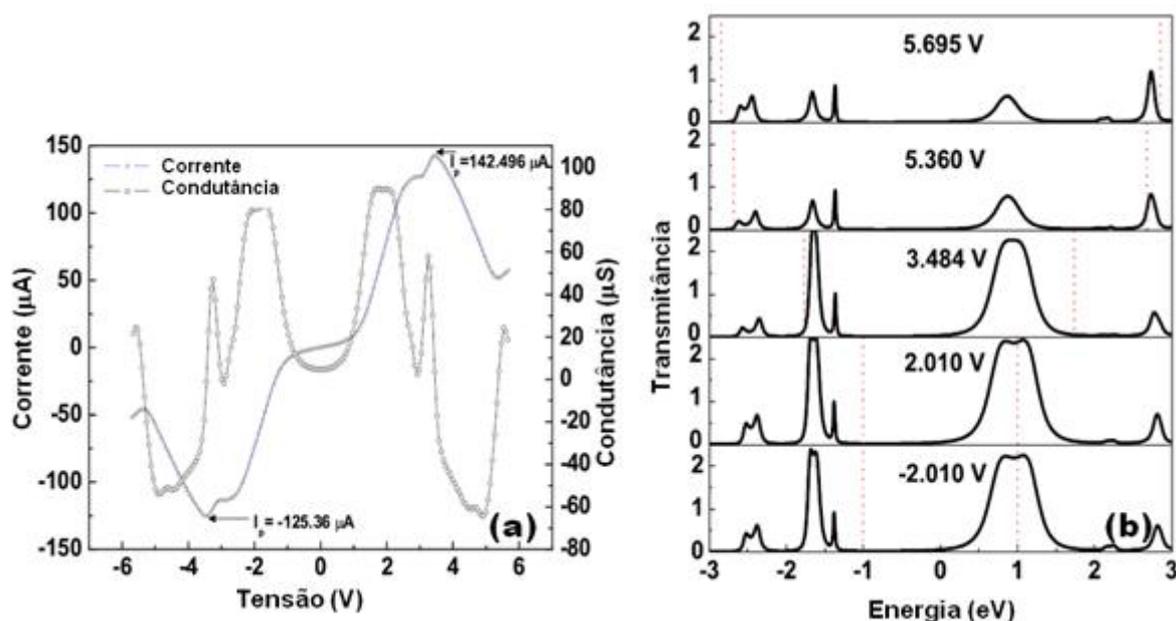


Figura 4.2: (a) condutância e corrente calculada em função da tensão de polaridade aplicada e  $I_p$  como valor da corrente de pico. (b) Transmissão dependente da polaridade aplicada em função da energia. A energia de Fermi é definida em zero na escala da energia (adaptado de [58]).

Para entender a origem da RDN, foi plotada (figura 4.2b) a curva da transmitância em função da energia (em eV), considerando cinco pontos de polaridade aplicada e suas respectivas janelas de potencial químico (indicadas por linhas tracejadas em cada painel). O efeito da RDN pode ser associado a redução da transmitância (3,484 V) no entorno da energia de 1,0 eV, quando comparado com o painel anterior (2,010 V), e observado o aumento da janela de condução.

O surgimento, aumento ou redução de espectros de transmitância para uma dada janela de potencial químico, também caracterizam o nível de contribuição de

orbitais moleculares, como: HOMO's ou LUMO's, para espectros abaixo ou acima do nível de Fermi, respectivamente.

No segundo mecanismo, os cálculos *ab initio* para dispositivos planares, com ligações simples, duplas e triplas foram realizadas, resultando em uma RDN para as duas últimas estruturas [59], conforme indicado na figura 4.3a.

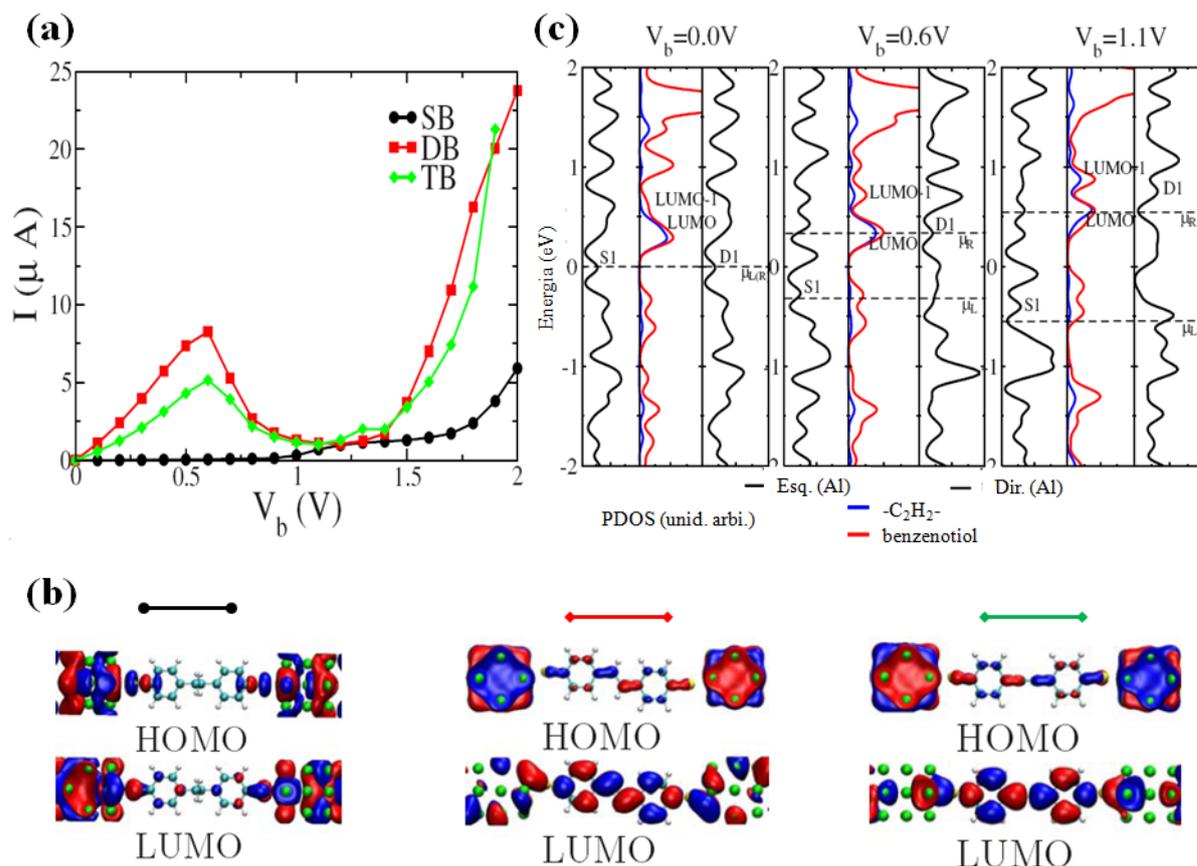


Figura 4.3: (a) Característica I-V das estruturas SB, DB e TB; (b) Esquema que explica o mecanismo para a RDN; (c) Orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para as três estruturas investigadas. (adaptado de [59])

Podemos observar nas figuras 4.3b os estados HOMO e LUMO, sendo que para os orbitais ocupados ocorre uma delocalização para as três estruturas e para os orbitais desocupados, apenas as estruturas DB e TB apresentam delocalização dos estados.

O esquema da figura 4.3c expressa um mecanismo para a RDN, baseado na análise da densidade parcial de estado (do inglês PDOS) da região espalhadora estendida. Nesta figura, a PDOS é apresentada para o -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-, benzenotiol e os átomos de Al dos eletrodos e isso é mostrado para  $V_b=0,0$ ,  $0,6$  e  $1,1\text{V}$ , respectivamente.

O comportamento dos estados de condução dos eletrodos está indicado por S1 (Esquerdo) e D1 (Direito). Esses estados estão localizados dentro de uma faixa estreita de energia abrangendo todo o nível de Fermi, além dos dois primeiros estados de orbitais moleculares desocupados, LUMO e LUMO-1.

Neste esquema, é justificada a RDN ao plotar a situação do aumento da tensão para 0,6V, painel central da Figura 4.3c, onde o estado D1 se desloca para cima, por cerca de 0,3eV, seguindo  $\mu_R$  e se alinha com o LUMO da molécula DB. Ao mesmo tempo, o estado S1 desloca para baixo em energia para alinhar com o estado HOMO. Nesta situação, ambos estados, S1 e D1, estão ressonantes, respectivamente, com o HOMO e LUMO da molécula DB [59].

Trabalhos anteriores [56,57], aplicando cálculos de mecânica quântica de primeiro princípio, revelaram que um dispositivo orgânico de três terminais com molécula, fonte, dreno e porta se comporta como um RMC (Retificador Molecular Controlado), com três dispositivos: TRIAC, SCR e diodo Schottky, em um único circuito integrado, dependendo das condições operacionais. A partir daí, ele poderia ser usado como retificador bidirecional. Subjacente a funcionalidade enorme deste sistema, encontramos uma hibridação  $sp^2$  e  $sp^3$  com grande ângulo diedral (sem estrutura planar).

Uma observação final sobre o sistema discutido em [56,57] é a forte resposta capacitiva, que mostra um aumento para valores menores e maiores do que uma janela de polaridade específica. Isso se transforma em uma poderosa chave de corrente on/off, sem capacitância de depleção sob polarização reversa. Após este resultado da capacitância, aqui propomos uma explicação alternativa para o efeito RDN, com base em uma simples associação de resistores e capacitores, que imitam o efeito de carregamento (Coulomb) da molécula na presença de uma tensão de polarização.

### 4.3. O Retificador Molecular Controlado (RMC)

O sistema aqui estudado, foi proposto inicialmente por M. A. L. Reis [60] e é composto de duas estruturas orgânicas já conhecidas, mostradas na Figura 4.4: A molécula de Fenil-etinil {4-nitro-2,5-bis (4-mercaptofeniletinil) fenilamine} e o polímero Penta-fenil-bi-metil, por apresentarem caráter semiconductor intrínseco.

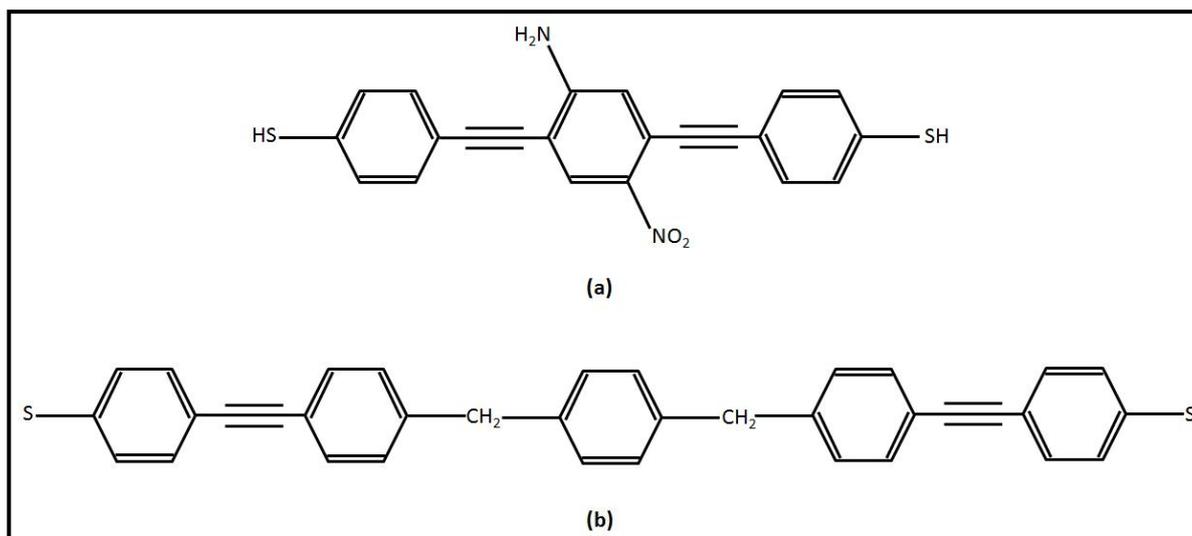


Figura 4.4: Estruturas do (a) Diodo Molecular (fenil-etinil) e do (b) Diodo Tunel Resonante (polímero Penta-fenil-bi-metil).

O composto da figura 4.4a foi caracterizado por Majumder et al. [61], [62], como um Diodo Molecular constituído de três anéis de benzeno interligados por grupos de acetileno. Quando os níveis discretos de energia dos orbitais atômicos desta nanoestrutura permitem um tunelamento ressonante, um intenso transporte eletrônico ocorre devido à presença dos grupos aceitadores e doadores de elétrons, NO<sub>2</sub> e 2CH<sub>3</sub>, respectivamente.

Já o composto da figura 4.4b, é na verdade um importante RTD (*Ressonant Tunnel Diode* – Diodo Túnel Ressonante). Trata-se de um polifenileno com cinco anéis aromáticos, no qual são inseridos dois grupos metilenos alifáticos (CH<sub>2</sub>) que isolam o anel central. Devido à propriedade isolante característica dos grupos alifáticos, cria-se uma barreira de potencial elétrico [63].

Quando alguns elétrons são confinados entre duas barreiras de potencial, seus níveis de energia ficam restringidos quanticamente por essas barreiras, originando os chamados pontos quânticos. Isto é, o tunelamento dos elétrons através da molécula ocorrerá apenas quando a tensão aplicada for suficiente para

alinhar as barreiras, levando-as a um nível energético ressonante. Os grupos metílenos são responsáveis pelo surgimento dessas barreiras de potencial que dão origem ao ponto quântico central na molécula RTD [61], [63].

A partir do conhecimento das propriedades desses dois grupos moleculares citados (Figura 4.4), foi proposta, em caráter teórico, a integração entre esses dois grupos [60], resultando no chamado de RMC.

Sua estrutura passa a ser constituída por um polímero conjugado, que atua como um gatilho ou porta de controle e pelo oligômero, responsável pela retificação bidirecional durante o transporte eletrônico, chamado de molécula principal. Um pictograma deste novo sistema molecular é ilustrado na Figura 4.5

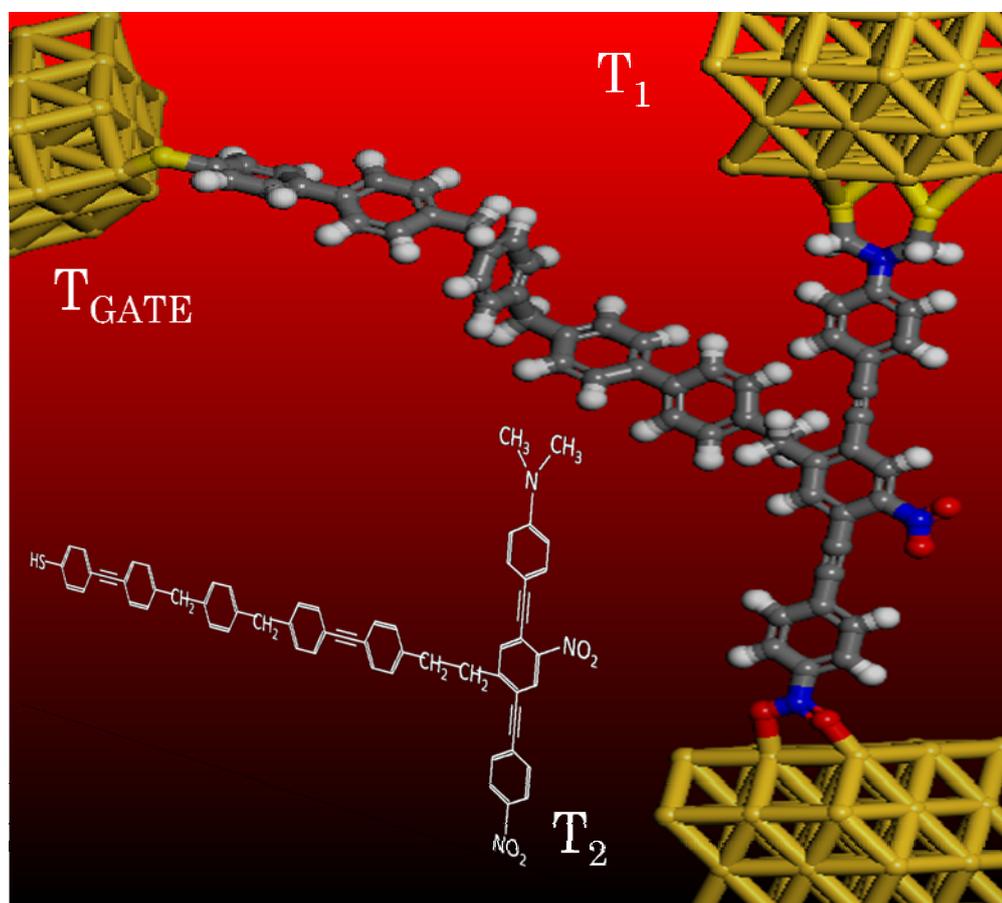


Figura 4.5: Retificador molecular controlado (RMC): O terminal diagonal esquerdo é o terminal de porta ( $T_{GATE}$ ). Os terminais, superior e inferior, são denominados de  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente que compõem a cadeia principal.

O RMC foi projetado com hibridização do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  de elétrons. Para tensão aplicada  $T_1 - T_2$ , foi encontrado um comportamento de retificação bi-

direcional assimétrica. Ligando os terminais  $T_{\text{GATE}} - T_2$ , o RMC apresentou canal de condução com efeito de resistência diferencial negativa.

Neste trabalho, propôs-se analisar a principal descoberta desse sistema, uma RDN para a carga acumulada na molécula em função da tensão aplicada entre os terminais  $T_{\text{GATE}}$  e  $T_2$ , sendo que entre  $T_1$  e  $T_2$  este fenômeno não ocorre.

Curiosamente, a RDN obtida pode ser recuperada em um sistema geral e padrão de não-equilíbrio, composto de muitos níveis localizados (por exemplo, LUMOS de uma molécula), acoplado a uma fonte e um dreno de elétrons. Para este objetivo, no entanto, torna-se importante levar em conta os efeitos de carregamento de forma auto-consistente.

Para tentar explicar este fenômeno, foi proposto nesta tese a combinação da função de Green de não-equilíbrio com um modelo capacitivo fenomenológico, onde obteve-se uma RDN que se adequa muito bem ao resultado *ab initio*, para a carga acumulada  $q$ . Acredita-se que este mecanismo alternativo de RDN em termos de efeitos de Coulomb permite preencher a lacuna evidente na literatura a cerca da RDN nas moléculas, sendo relevante para o emergente campo da eletrônica molecular.

#### 4.4. Modelamento do efeito RDN

A metodologia utilizada é baseada em cálculos de equilíbrio e não-equilíbrio descritos no capítulo anterior. Um ingrediente adicional na formulação proposta desta tese é o cálculo auto-consistente das mudanças de níveis  $E_i$  sobre tensão de polarização externa (ou campo elétrico equivalente). Isto porque aplicou-se um modelo capacitivo que mede o efeito do carregamento na molécula. Isso corresponde a uma espécie de tratamento de campo médio da repulsão elétron-elétron no interior da molécula.

Esta repulsão é responsável, de certa forma, por uma RDN observada no presente sistema. A Figura 4.6 mostra o circuito equivalente de um dispositivo de tunelamento com barreira dupla.

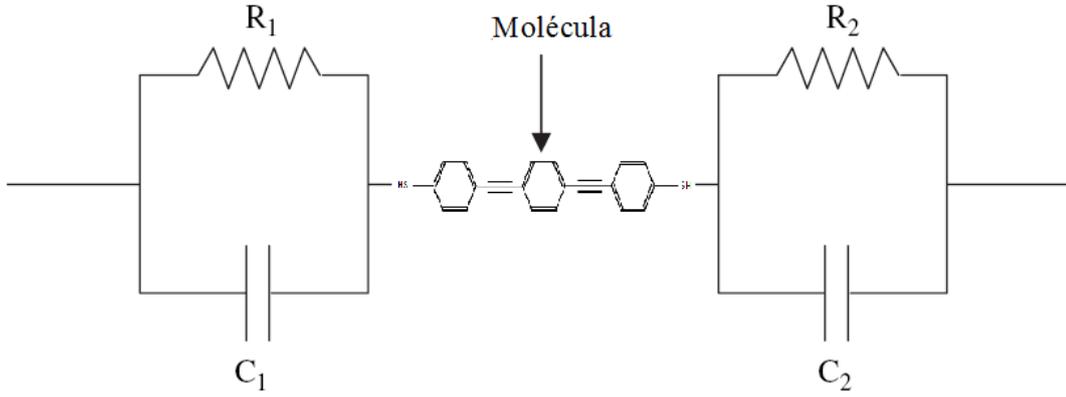


Figura 4.6: Modelo capacitivo descrevendo a estrutura de barreira dupla com uma molécula entre elas.

As associações, à esquerda e direita do tipo resistor-capacitor, correspondem às barreiras dispostas nestas duas extremidades da molécula. Os capacitores correspondem aos efeitos de carregamento do sistema, modelando a carga acumulada e a depleção em torno das barreiras.

A molécula representada poderia ser  $T_{\text{GATE}} - T_2$  ou  $T_1 - T_2$ . Depende de como os dois terminais estejam no estado ligado. As diferenças no comportamento elétrico são medidas por  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$  e  $C_2$  para reproduzir a conformidade com o método *ab initio*.

Para a carga na molécula, nós escrevemos  $Q_M = Q_D - Q_A$ , que resulta

$$Q_M = C_D(V_M - V_D) - C_A(V_A - V_M), \quad (4.1)$$

onde  $C_D$  e  $C_A$  são as capacitâncias do doador e aceitador,  $V_M$  é a queda de tensão na região da molécula e  $V_D$  e  $V_A$  são as tensões externas no doador e no aceitador, respectivamente. Embora sejam conhecidos os parâmetros externos, eles são calculados de forma lógica utilizando a seguinte equação

$$V_M = \frac{Q_M + C_D V_D + C_A V_A}{C_D + C_A}. \quad (4.2)$$

$V_M$  determina as mudanças de níveis de acordo com

$$E_i = E_i^0 - V_M, \quad (4.3)$$

onde está a posição do  $i$ -ésimo nível de tensão, sem polarização. Para determinar a carga acumulada na molécula devido ao transporte de elétrons, usamos a integral,

$$Q_M = e \int \frac{dE}{2\pi} \bar{f}_i(E) A_i(E) - Q_M^0, \quad (4.4)$$

com  $Q_M^0$  sendo a carga molecular em equilíbrio e

$$\bar{f}_i(E) = \frac{f_D(E)\Gamma_i^D + f_A(E)\Gamma_i^A}{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}, \quad (4.5)$$

que é uma função de distribuição de Fermi generalizada. É válido ressaltar que, para determinar  $Q_M$ , temos o conhecimento de  $A_i(E)$ , que também depende de  $Q_M$  através da posição do nível  $E_i$ . Assim, um processo auto-consistente é executado até que uma convergência entre a função espectral e a carga seja encontrada. A seguir, são apresentados os resultados da presente formulação, em comparação com aqueles encontrados através do cálculo *ab initio*.

## 4.5. Resultados e Discussão

A Figura 4.7 mostra a (a) carga acumulada – tensão, bem como (b) a corrente – tensão para a estrutura molecular  $T_{\text{GATE}} - T_2$  e  $T_1 - T_2$ . A fim de entender melhor os resultados *ab initio* de equilíbrio, aplicou-se o cálculo de não-equilíbrio de transportes, derivado do capítulo anterior.

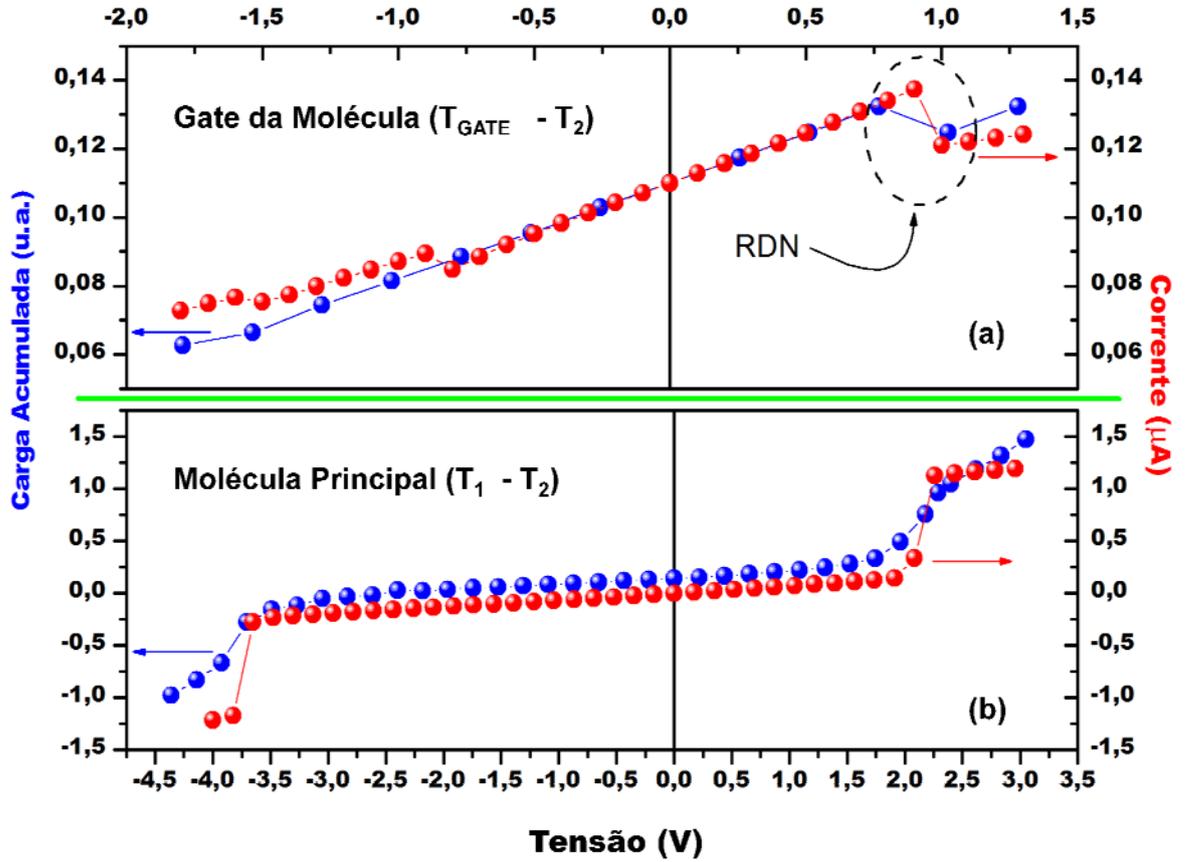


Figura 4.7: Carga acumulada (curva em azul) versus tensão de polarização para o RMC. Para comparação, plotamos (a) a corrente (curva em vermelho) para uma junção túnel ressonante com um modelo capacitivo e (b) barreira de tunelamento assimétrico.

Os parâmetros  $C_D, C_A, \Gamma_i^D, \Gamma_i^A$  e  $E_i^0$  são ajustados para melhor conformidade com os resultados *ab initio* para carga acumulada. Para tensões de polaridade positiva (Figura 4.7a) a corrente aumenta linearmente com  $V$  (até  $V = 1$  Volt), onde é rapidamente reduzida e, em seguida, volta a aumentar com  $V$ . Esta supressão da corrente com o aumento da tensão de polarização caracteriza o efeito RDN [55, 56]. No modelo capacitivo deste trabalho, isto é claramente entendido em termos de carregamento de energia da molécula. Antes de  $V = 1,0$  Volt, todos os níveis moleculares estão acima do potencial químico do emissor, assim, a molécula encontra-se com sua carga de equilíbrio  $Q_M^0$ .

Quando uma tensão de polarização é aplicada, todos os níveis  $E_i$  são empurrados para baixo devido ao valor de tensão externa  $V_M$  em torno da molécula. Para tensões suficientemente altas, o primeiro nível  $E_1$  de ressonância

se equivale com o potencial químico do doador, permitindo os elétrons tunelarem, ressonantemente, na molécula.

Para uma tensão em torno de 1,0 V, observou-se um efeito de resistência diferencial negativa. Esta RDN na curva I-V é relacionada ao bloqueio de Coulomb na molécula, com supressão da corrente para a mesma faixa de tensão de polarização e (b) um comportamento de retificação assimétrica entre os terminais  $T_1 - T_2$ .

Como os elétrons começam a fluir para a molécula, os elétrons adicionais tendem a experimentar uma repulsão de Coulomb para aqueles que já estavam na molécula. Isso se transforma numa supressão (RDN) da corrente, até que a tensão de polarização seja alta o suficiente para fornecer energia adicional para mais elétrons saltarem para o interior da molécula.

Também na Figura 4.7a, para polarização negativa, uma RDN é observada em torno de  $V = -1$  Volt. Isto está relacionado com a desigualdade  $\Gamma_1^D \gg \Gamma_1^A$  adotada na simulação. Fisicamente,  $\Gamma_1^D \gg \Gamma_1^A$  significa que a molécula está mais fortemente acoplada ao doador do que ao grupo aceitador.

Para essa desigualdade particular os elétrons que vêm do lado aceitador ( $V < 0$ ) tendem a sair do túnel da molécula (dentro do grupo doador) muito mais rápido do que a situação  $V > 0$ . Isso faz com que a barreira de Coulomb da corrente seja menos eficiente para a polarização reversa.

Mesmo que o modelo presente recupere a RDN observada nos resultados *ab initio* para  $V > 0$  e forneça uma explicação física razoável para isso, um total acordo entre o modelo fenomenológico e o cálculo *ab initio* é ainda desejável. É realmente uma tarefa difícil ter um acordo completo entre estas duas abordagens, uma vez que o processo *ab initio* trata de muitos efeitos fortemente correlacionados, não incluídos no modelo de transporte adotado aqui. No entanto, o simples modelo capacitivo pode melhor orientar a interpretação dos efeitos observados e fornecer significados físicos.

#### 4.5.1. Análise pelos orbitais de fronteira HOMO-LUMO

Analisando-se separadamente as duas estruturas (Figura 4.4) moleculares que deram origem ao RMC, obteve-se na literatura os seguintes resultados:

Para Majumder et al. [61], [62], o transporte eletrônico do composto da figura 4.3a ocorre somente quando os níveis discretos de energia dos orbitais atômicos apresentam tunelamento ressonante. Isto é observado experimentalmente sob um potencial de 2,48 V e uma energia de gap de 3,06 eV, gerando um pico de corrente de 1nA. Na Figura 4.8, temos a disposição dos orbitais HOMO-LUMO ao longo da molécula.

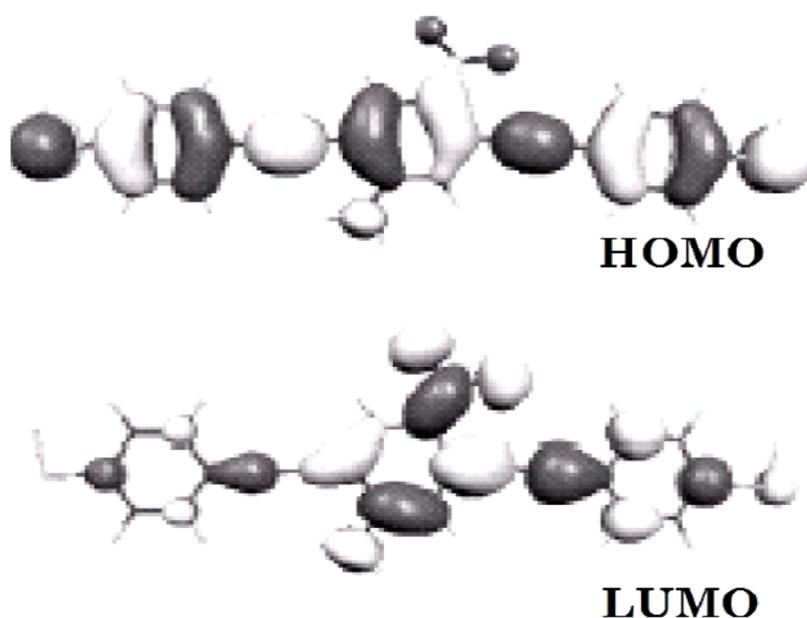


Figura 4.8: Orientações espaciais dos orbitais HOMO e LUMO. (adaptado de [62])

Na tabela 4.1 pode ser observado o valor desta distribuição [64], para diferentes ligantes metálicos ao átomo de enxofre. Para cada valor de carga é verificada a influência do ângulo de torção no gap de cada dispositivo.

Tabela 4.1: Níveis HOMO e LUMO, energia de gap e ângulo de torção dos terminais. (adaptado de [64])

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	TORÇÃO
HS – M – SH	-5,89	-2,83	3,06	96,00°
CuS – M – SCu	-5,81	-2,97	2,84	100,59°
CuS – M – SCu	-5,70	-2,95	2,75	100,59°
AgS – M – SAg	-5,79	-3,23	2,56	102,08°
AgS – M – SAg	-5,67	-3,22	2,43	102,08°
AuS – M – SAu	-6,00	-3,73	2,27	102,26°
AuS – M – SAu	-5,98	-3,77	2,21	102,26°

Foram obtidas as seguintes conclusões: (i) A adição de átomo de ouro à molécula reduz a um nível mais baixo a energia do orbital HOMO, enquanto átomos de Cu e Ag exercem um efeito oposto; (ii) Os níveis HOMO dos contatos metal-molécula tendem a se alinhar aos níveis de Fermi a medida em que o número de átomos metálicos aumentam; (iii) A análise da transferência de carga mostra que ao ligarmos uma molécula com terminal de enxofre (S) a átomos de Cu ou Ag, ocorre uma transferência eletrônica de  $0,40e$ , enquanto que para átomos de ouro  $0,17e$ .

Um estudo do composto da figura 4.4b indica que a probabilidade do tunelamento eletrônico dependerá da diferença entre a energia fornecida aos elétrons (através de um campo elétrico) e os LUMOs, espaçado pelo isolamento do anel central. Isto provoca o que chamamos de ponto quântico, que faz o composto operar como um típico diodo túnel molecular [63].

Agora, voltando para uma análise da diferença dos níveis energéticos dos orbitais HOMO e os de condução LUMO + K (K é o número de níveis energéticos dos orbitais moleculares) do RMC, obtemos a seguinte caracterização:

Poderá ser inferido que o RMC no seu estado fundamental (sem campo aplicado) comporta-se como um material isolante por apresentar uma diferença HOMO/LUMO de energia igual a 6,79 eV [60]. Entretanto, quando o dispositivo apresenta uma carga total  $-1$ , ele passa a ter característica semicondutora, exibindo uma diferença de energia HOMO–LUMO de 1,12 eV. A Tabela 4.2 mostra os níveis de energia e seus respectivos *gaps* em função da carga total do RMC.

Tabela 4.2: Energia (em eV) dos níveis HOMO, LUMO, LUMO+K e gaps [(LUMO + K) – HOMO] do tiristor orgânico, RMC, em função da sua carga total (adaptado de [60]).

CARGA	HOMO	LUMO	LUMO +1	LUMO +2	HL	HL+1	HL+2
0	-8,60	-1,81	-1,12	-0,90	6,79	7,48	7,70
-1	-0,92	0,20	0,74	0,76	1,12	1,66	1,68

Como referência, é possível comparar estes níveis com as bandas de condução e de valência de materiais isolantes e de semicondutores como: Ge, Si e GaAs, cujo

gap de energia fica em torno de 5,00eV, 0,67eV, 1,10eV e 1,49eV, respectivamente.

Na Figura 4.9, os resultados indicam que na molécula principal do RMC o orbital de fronteira HOMO concentra-se ao redor da subunidade doadora de elétrons  $2\text{CH}_3$ . Em contrapartida, o LUMO está mais próximo da subunidade aceitadora  $\text{NO}_2$ , formando um canal de condução eletrônico através da molécula.

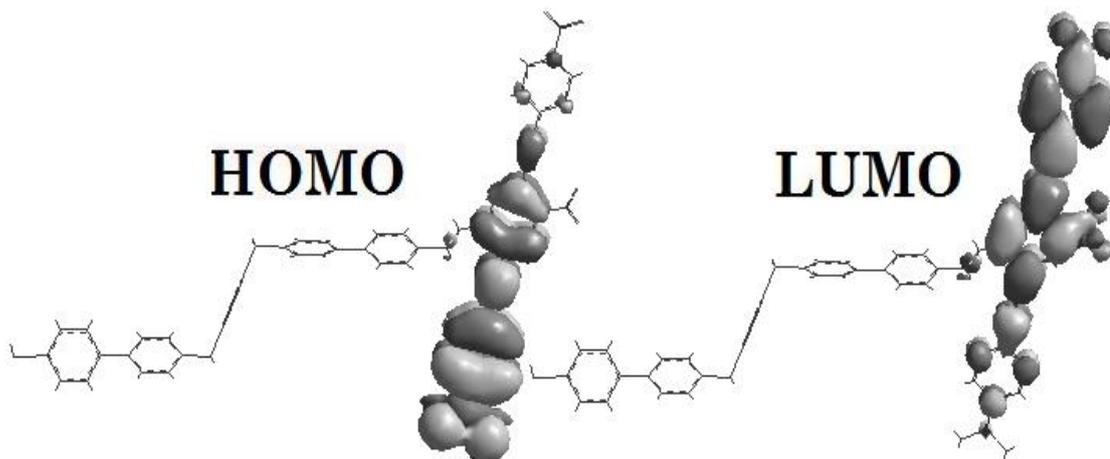


Figura 4.9: Orbitais HOMO/LUMO delocalizados ao longo da molécula principal do RMC neutra (retirado de [60]).

Segundo Ellenbogen et al. [63], um número de mono-subunidade e bi-subunidade de compostos de Polifenil são apropriados para o estudo dos mecanismos de retificação nestas classes de moléculas. Seguindo este procedimento para o complexo molecular carregado eletronegativamente (Figura 4.10), observou-se uma localização mais acentuada dos orbitais de fronteira. Provavelmente devido à separação criada pelas barreiras dos grupos isolantes alifáticos. Este fenômeno sugere uma inversão no transporte de carga da molécula principal para a molécula responsável pelo gatilho [60].

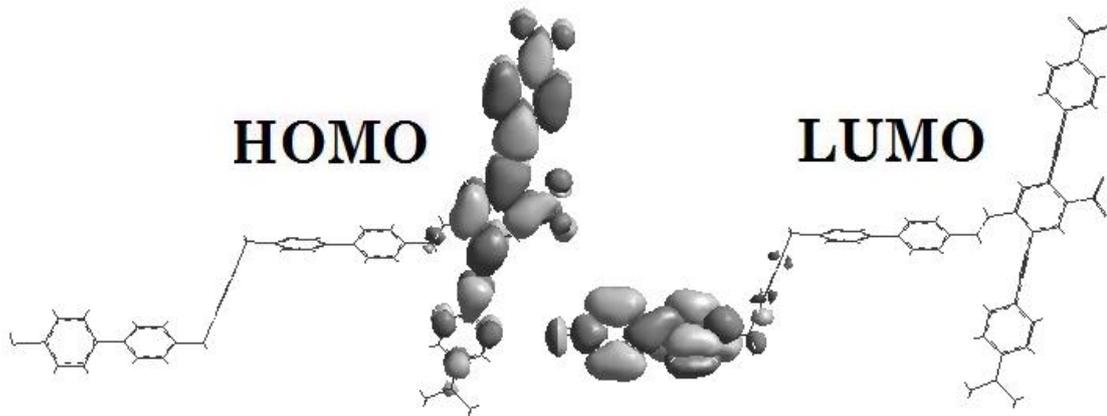


Figura 4.10: Orbitais HOMO e LUMO localizados ao longo da molécula principal e da molécula gatilho, respectivamente. O RMC possui carga total -1 (retirado de [60]).

A diferença de energia dos níveis LUMO+K é usada para estimar o valor do potencial de troca através da molécula e deste modo medir a eficácia da mesma quanto a sua retificação. Entretanto, para ligações químicas D – M – A (doador – molécula – aceitador) presentes em complexos moleculares como o RMC, o potencial de troca é medido entre os níveis de energia do LUMO (doador) e LUMO (aceitador). A Figura 4.11, indica a mudança de caráter do orbital de fronteira LUMO, aceitador, para LUMO+2, doador, de elétrons, ou seja,  $\Delta E_{\text{LUMO}}(\infty) = E_{\text{LUMO}+2} - E_{\text{LUMO}} = 0,91 \text{ eV}$  [60].

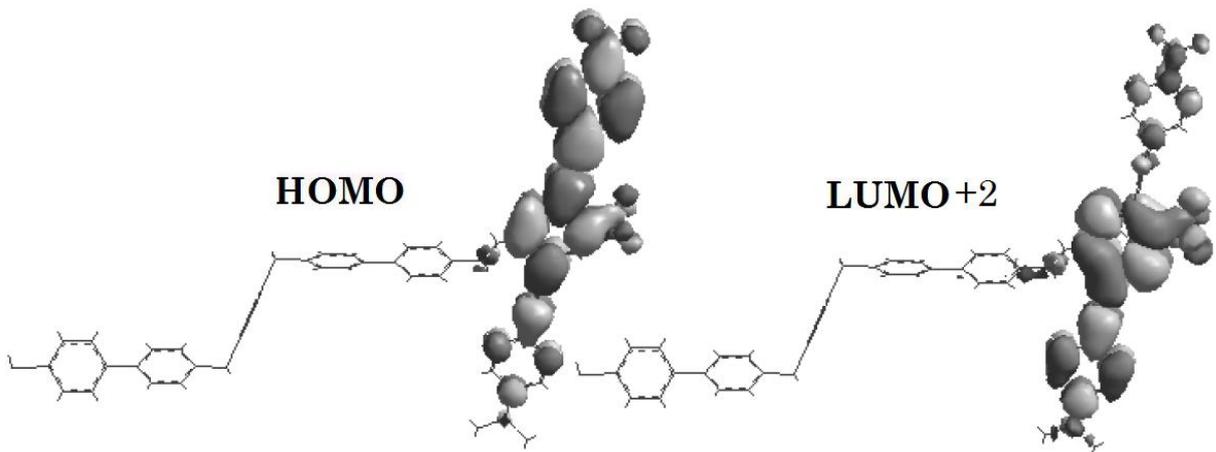


Figura 4.11: Inversão do caráter doador e aceitador da molécula principal do complexo com carga total nula. Energia de gap  $\Delta E_{\text{LUMO}}$  inferior às energias de semicondutores inorgânicos como Si e GaAs (retirado de [60]).

#### 4.5.2. Níveis de energia durante o transporte eletrônico

Na Figura 4.7b nenhum efeito RDN é encontrado e, quando os terminais  $T_1 - T_2$  estão em regime de polarização direta e reversa, ocorre uma retificação

eletrônica que apresenta um fluxo assimétrico e bi-direcional de portadores majoritários [56,57]. Também na Figura 4.12 é apresentado o diagrama de energia para ambos os sistemas considerados.

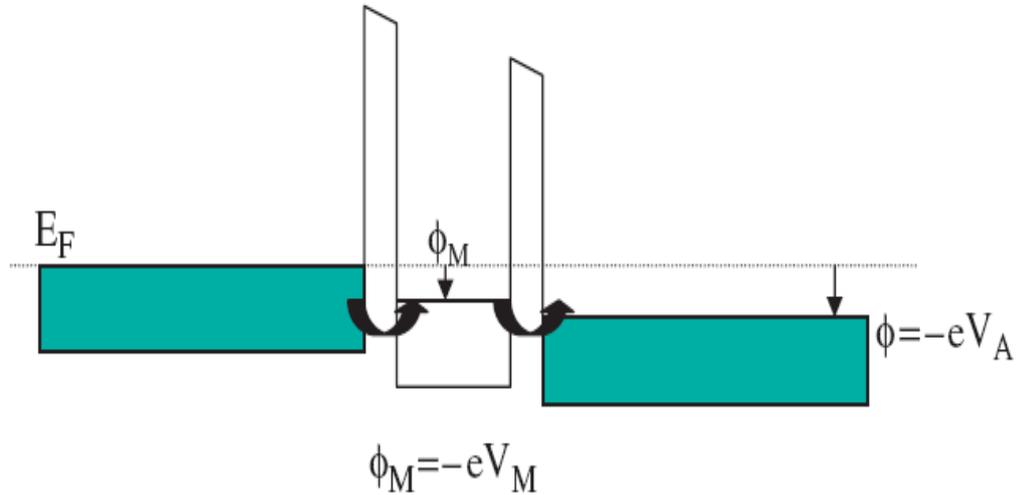


Figura 4.12: Diagrama de energia do sistema considerado. Quando a tensão de polarização  $V_A$  é aplicada, o nível de Fermi do lado direito é deslocado, dando origem a um regime de não-equilíbrio onde uma corrente de tunelamento flui.

O deslocamento  $\phi_M$  do nível molecular é calculado de forma auto-consistente levando em conta o efeito de carregamento via um modelo capacitivo utilizado para descrever o transporte eletrônico nos terminais  $T_1 - T_2$ . Entre esses terminais estão os níveis localizados representando a barreira de tunelamento assimétrica que provoca uma retificação bi-direcional.

#### 4.5.3. Comportamento da transmitância durante a RDN

Para completar, a Figura 4.13 apresenta os espectros de transmissão em função da energia e da tensão aplicada ( $T(E, V)$ ).

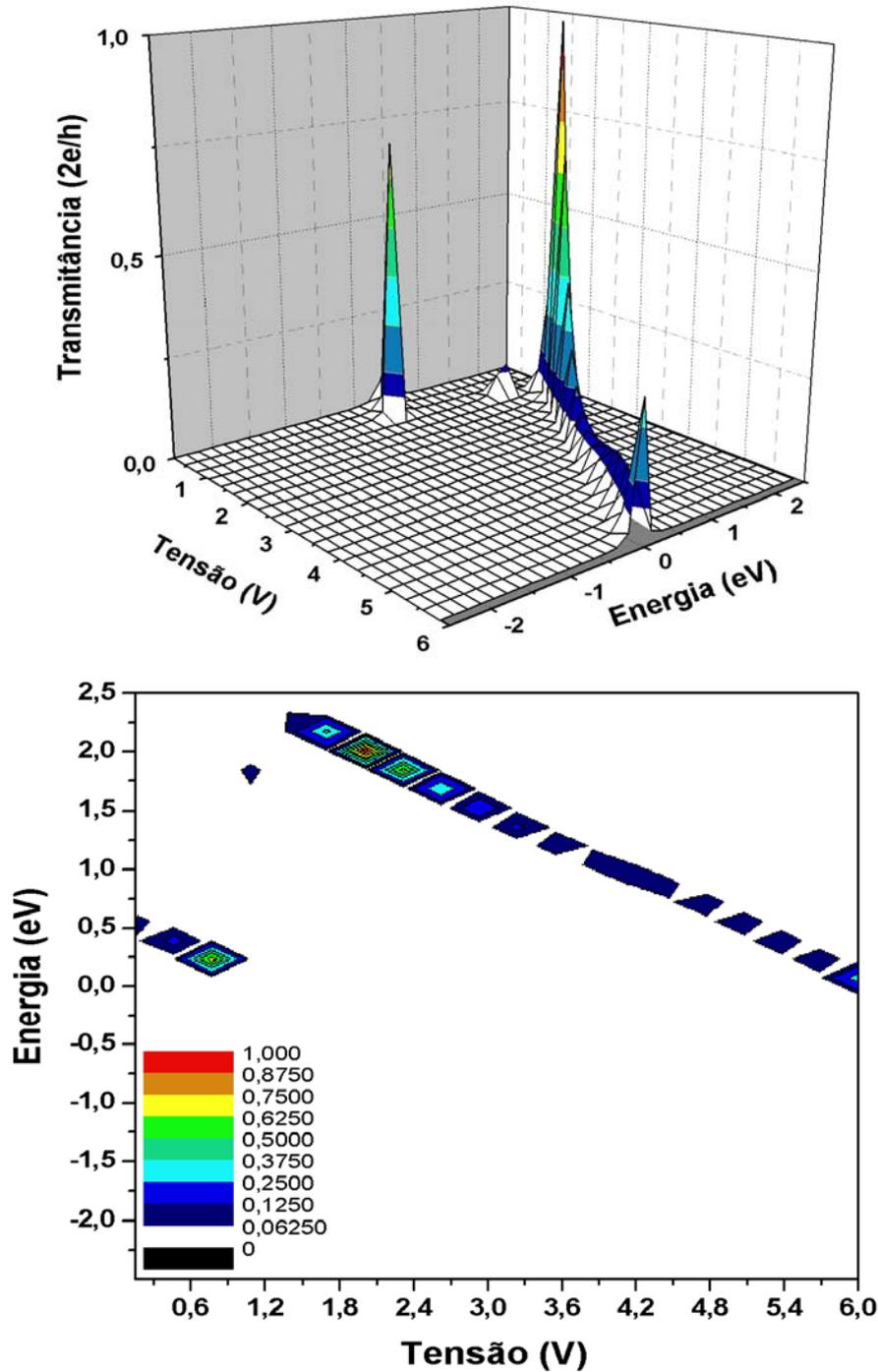


Figura 4.13: (acima) Gráfico 3D do espectro de transmissão  $T(E, V)$  em função da energia e tensão de polarização. (abaixo) Gráfico 2D da  $T(E, V)$  mostrando, em perspectiva, o efeito RDN ocorrendo em níveis de tensão próximos de 1,0V, devido a repulsão de Coulomb.

Existem duas linhas de picos principais e suas alturas e posições são diferentes umas das outras. O primeiro pico acima da energia de Fermi do eletrodo médio quando o sistema não apresenta efeito RDN, e depois a ressonância. Além da mudança na direção de polarização ser sensível a RDN, uma clara retificação foi observada em cada uma delas.

## 4.6. Conclusão

Mostramos um retificador molecular de três terminais projetado com hibridização de elétrons do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Para tensão aplicada  $T_1 - T_2$ , encontramos um comportamento de retificação bidirecional assimétrica. Curiosamente, quando é ligado aos terminais  $T_{GATE} - T_2$ , surgem canais de condução com efeitos RDN. Isso pode ser explicado utilizando um modelo capacitivo com barreira dupla que simula o bloqueio de Coulomb.

Nota-se que um artigo complementar [59] mostra resultado diferente quando a hibridização  $sp^3$  participa da condução. O comportamento inesperado pode estar relacionado com a estrutura não planar na sobreposição dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . Esta possibilidade não foi previamente investigada e, claro, esta nova funcionalidade de transferência de carga depende muito da ressonância molecular e está de acordo com a avaliação anterior [65] e suas referências.

# Capítulo 5

## Considerações e Perspectivas

No terceiro capítulo, foi estudado o transporte eletrônico do composto Vermelho de Etila, utilizado como indicador de pH. Os elementos que sustentaram este estudo correspondem à distribuição de cargas e espectros de absorção. Para modelar o comportamento deste transporte através da molécula, foram adotados cálculos de mecânica quântica (*ab initio*) na presença de um campo elétrico externo. O rearranjo de portadores, na presença deste campo, pode ser entendido considerando um sistema de multiníveis não interativo baseado no formalismo FGNE. Após comparar as duas metodologias, através de suas curvas características, carga acumulada-tensão e corrente-tensão obtidas por simulação, foi possível obter uma boa conformidade entre as mesmas, ou seja, um sistema em equilíbrio emulando um sistema fora do equilíbrio. Assim, esta técnica surge como mais uma importante ferramenta para auxiliar na pesquisa teórica do comportamento eletrônico de possíveis nanodispositivos orgânicos.

Outro fenômeno interessante estudado (visto no quarto capítulo) foi o efeito da resistência negativa ou RDN durante o transporte eletrônico em um nanodispositivo de três terminais. Para descrever este fenômeno, utilizou-se a mesma metodologia aplicada ao Vermelho de Etila, mas com a adaptação do efeito capacitivo que simula o bloqueio de Coulomb. Sendo este fenômeno, um dos responsáveis pelo surgimento da RDN, quando os terminais  $T_{\text{GATE}} - T_2$  são submetidos à presença de um campo elétrico externo, enquanto que seus terminais  $T_1 - T_2$  mostram uma condução bidirecional e retificada, podendo operar como um FET, tanto na polarização direta quanto na polarização reversa.

Transistores convencionais são compostos por três terminais, denominados Fonte, Porta e Dreno. Através da Fonte os elétrons são injetados através do canal em direção ao Dreno, com o controle de corrente sendo feito pelo terminal

denominado porta, o qual fica isolado eletricamente do canal por uma junção de  $\text{SiO}_2$ .

Da mesma forma, podemos propor o desenvolvimento de um transistor de filme fino orgânico (OFET), constituído a partir de semicondutores orgânicos, como o RMC, composto por três terminais com comportamento similar ao de um FET usual. Sendo que no pictograma da figura 4.5 poderíamos ter, ao invés de matriz de contatos de Au, nanotubos de carbono que vêm apresentando características excepcionais para este fim [66].

Como continuidade deste trabalho, precisamos aprofundar nossos estudos na investigação dos defeitos estruturais ocasionados por impurezas substitucionais, que possam influenciar no mecanismo de condução dos sistemas orgânicos [67]. E sem dúvida, melhorar o modelamento de dispositivos orgânicos nanoestruturados.

Pretendemos ainda aplicar as técnicas, até aqui estudadas, com outras moléculas, se possível, com maior complexidade. Além disso, outro fenômeno que começamos estudar e extrair resultados bem interessantes é o da quiralidade molecular durante o transporte eletrônico [68]. A meta será entender e descrever fenomenologicamente esta relação física com outros sistemas moleculares.

# Referências

- [1] R. Boylestad, L. Nashelsky. Electronics Dvices and Circuit Theory. Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos. Prentice-Hall (1996).
- [2] Neil J. Gunther. Moore's Law: More or Less? Disponível em: [http://www.cmg.org/measurement/issues/mit41/m\\_41\\_2.html](http://www.cmg.org/measurement/issues/mit41/m_41_2.html). Acesso em: 07/02/2012.
- [3] A. Aviram, M. A. Ratner. Chem. Phys. Lett. 29, 277 (1974).
- [4] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Ewibel. Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- [5] A. Vilan, A. Shanzer, D. Cahen. Nature 404, 166 (2000).
- [6] A. Nitzan, M. A. Ratner. Science 300, 1384 (2003).
- [7] A. Aviram, M. A. Ratner. Chem. Phys. Let. 29, 277 (1974).
- [8] P. Lugli, C. Erlen, A. Pecchia, F. Brunetti, L. Latessa, A. Bolognesi, G. Csaba, G. Scarpa, A. Di Carlo. Appl. Phys. A 87, 593 (2007).
- [9] T. A. Zeidan, Q. Wang, T. Fiebig, F. D. Lewis. J. Am. Chem. Soc. 129, 9848 (2007).
- [10] F. Xu, Z. Wang, Q. Gong. Opt. Mat. 29, 723 (2007).
- [11] B. C. Das, A. J. Pal. Org. Electr. 9, 39 (2008).
- [12] D. Fine, L. Wang, D. Sharma, A. Dodabalapur. Appl. Phys. Let. 89, 203118 (2006).
- [13] T. Kilicoglu, M. E. Aydin, Y. S. Ocak. Phys. B 388, 244 (2007).
- [14] A. S. Souza, A. G. S. Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, J. Del Nero. J. Phys. Chem. C 112, 12008 (2008).
- [15] A. S. Souza, C. P. de Melo, P. Peixoto, J. Del Nero. Opt. Mat. 29, 1010 (2007).
- [16] Y. Cong, Z. Chen, F. Li, Q. Gong. Opt. Mat. 28, 1084 (2006).
- [17] M. Hamedi, R. Forchheimer, O. Inganas. Nature Mat. 6, 357 (2007).

- [18] S. Sivaramakrishnan, P. J. Chia, Y. C. Yeo, L. L. Chua, P. K. H. Ho. *Nature Mat.* 6, 149 (2007).
- [19] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan. *Nature Mat.* 6, 497 (2007).
- [20] N. B. Zhitenev, A. Sidorenko, D. M. Tennant, R. A. Cirelli. *Nature Nanotech.* 2, 237 (2007).
- [21] S. C. S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, J. Del Nero, S.B.C. Silva, A. Galembeck. *Opt. Mat.* 30, 1432 (2008).
- [22] J. Del Nero, R. E. Araujo, A. S. L. Gomes, C.P. de Melo. *J. Chem. Phys.* 122, 104506 (2005).
- [23] A. Galembeck, S. B. C. Silva, J. A. P. Silva, J. Del Nero. *Opt. Mat.* 24, 637 (2004).
- [24] J. Del Nero, J. A. P. Silva, S. B. C. Silva, A. Galembeck. *Synth. Met.* 135, 157 (2003).
- [25] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Ed. 1<sup>a</sup>. Rev., New York, McGraw-Hill (1989).
- [26] C. C. Roothaan. *J. Rev of Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, et al. *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [28] S. Datta. *Quantum Transport: Atomo to Transistor*. Cambridge University Press, Purdue (2005).
- [29] T. Xu, G. Chen, C. Zhang, Z. Hao, X. Xu, J. Tian. *Opt. Mater.* 30, 1349 (2008).
- [30] M. Kreuzer and E. Benkler. *Phys. Rev. E* 68, 011701 (2003)
- [31] S. K. Maiti. *Phys Lett A* 366, 114 (2007).
- [32] S. K. Maiti. *Org. Electron* 8, 575 (2007).
- [33] S. K. Maiti. *Phys. E* 40, 2730 (2008).
- [34] S. K. Maiti. *J. Nanosci Nanotechnol* 8, 4096 (2008).
- [35] F. Jiang, Y. X. Zhou, H. Chen, R. Note, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Phys Rev B* 72, 155408 (2005).
- [36] Y. Y. Liang, F. Jiang, Y. X. Zhou, H. Chena, R. Note, H. Mizuseki, et al. *J Chem Phys* 127, 084107 (2007).

- [37] F. A. Pinheiro, S. J. S. Silva, E. R. Granhen, J. Del Nero. *Phys Rev B* 81, 115456 (2010).
- [38] W. R. Fahrner. *Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2005).
- [39] M. C. Petty, M. Petty. *Molecular Electronics: From Principles to Practice*. Wiley-Interscience (2007).
- [40] A. C. Seridonio, F. M. Souza, J. Del Nero, I. A. Shelykh. *Physica E* 41, 1611 (2009).
- [41] F. M. Souza, J. Del Nero, J. C. Egues. *J. Supercond. Novel Mater.* 23, 45 (2010).
- [42] P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, L. Edman. *Nature Materials* 8, 672 (2009).
- [43] F. A. Pinheiro, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, J. Del Nero. *Phys. Rev. B* 81, 115456 (2010).
- [44] A. S. Souza, R. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, J. Del Nero. *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2243 (2008).
- [45] G. Cuniberti, G. Fagas, K. Richter. *The Lecture Notes in Physics 680 (Introducing Molecular Electronics)*. Springer, Berlin Heidelberg (2005).
- [46] C. A. Schalley, F. Vogtle, K. H. Dotz. *Topics in Current Chemistry (Molecular Wires and Electronics)*. Springer, Berlin Heidelberg (2005).
- [47] G. A. Mansoori, T. F. George, L. Assoufid, G. Zhang. *Topics in Applied Physics (Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications)*. Springer, Berlin Heidelberg (2007).
- [48] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber. *Science* 294, 1313 (2001).
- [49] Y. Cui, C. M. Lieber. *Science* 291, 851 (2001).
- [50] R. V. Belosludov, A. A. Farajian, Y. Kikuchi, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Comp. Mat. Science* 36, 130 (2006).
- [51] N. L. Rangel, J. M. Seminario. *J. Chem. Phys.* 128, 114711 (2008).
- [52] A. Jalabert, A. Amara, F. Clermidy. *Molecular Electronics Materials, Devices and Applications*. Springer Netherlands (2008).
- [53] V. Mujica, M. Kemp, A. Roitberg, M. Ratner. *J. Chem. Phys.* 104, 7296 (1996).

- [54] S. T. Pantelides, M. Di Ventra, N.D. Lang, e S.N. Rashkeev,. IEEE Trans. Nanotechnol. 1, 86 (2002).
- [55] T. Bohler, J. Grebing, A. Mayer-Gindner, H. v. Lohneysen, E. Scheer,. Nanotechnol. 15, S465 (2004).
- [56] M. A. L. Reis, J. Del Nero. J. Comput. Theor. Nanosci. 5, 567 (2008).
- [57] M. A. L. Reis, A. S. Souza, J. Del Nero. J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 101 (2009).
- [58] R. Pati, M. McClain, A. Bandyopadhyay. Phys. Rev. Lett. 100, 246801 (2008).
- [59] W. Fan, R. Q. Zhang, A. R. Rocha, S. Sanvito. J. Chem. Phys. 129, 074710 (2008).
- [60] M. A. L. Reis. Nano-tiristor Orgânico: Modelagem Teórica das Propriedades Eletro-Ópticas. Diss. Mest. PPGEE – UFPA (2007).
- [61] C. Majunder, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. Jpn. Journal Appl. Phys. 41, 2770 (2002).
- [62] C. Majunder, T. Briere, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. J. Phys. Chem. A 106, 7911 (2002).
- [63] J. C. Ellenbogen, J. C. Love. Proc. IEEE 88, 386 (2000).
- [64] C. Majunder, T. Briere, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. J. of Chem. Phys. Chem. 117, 7669 (2002).
- [65] N.J. Tao. Nat. Nanotechnol. 1, 173 (2006).
- [66] C. A. B Silva JR., S. J. S. Silva, E. R. Granhen, J. F. P. Leal, J. Del Nero, F. A. Pinheiro. Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics. 82, 085402, (2010).
- [67] J. F. P. Leal, S. J. S. Silva, **E. R. Granhen**, C. A. B Silva JR., M. D. Moreira, C. A. Achete, R. B. Capaz, J. Del Nero. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 8, 541, (2011).
- [68] F. A. Pinheiro, S. J. S. Silva, E. R. Granhen, J. Del Nero. Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics. 81, 5456, (2010).

# Apendice A

Considerando a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, no SI temos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = E\phi$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m_e$  é a massa do elétron e  $-e$  é a carga do elétron. Para o caso desta equação ser representada na sua adimensional, nós levamos de um sistema de coordenadas  $r$  para  $\lambda r'$  e obter-mos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = E\phi'$$

A constante na frente do operador da energia cinética e potencial pode então ser fatorado permitindo que escolhamos  $\lambda$  tal que

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_a$$

Onde  $E_a$  é a unidade atômica da energia chamada o Hartree. Resolvendo a eq. Xx para  $\lambda$  nós encontramos

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0$$

Assim,  $\lambda$  é apenas o raio de Bohr  $a_0$  que é a unidade atômica de comprimento chamado um Bohr. Finalmente

$$E_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = E\phi'$$

Se nós chamar-mos  $E' = E/E_a$ , nós obtemos a equação adimensional

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = E' \phi'$$

Que é a equação de na unidade atômica. A solução desta equação para o estado fundamental do átomo de hidrogênio mantendo uma energia  $E'$  igual a  $-0,5$  unidade atômica (u.a) equivale a  $-0,5$  Hartrees. A tabela xx dá o fator de conversão  $X$  entre unidade atômica e unidade SI, tal que o valor SI de qualquer quantidade  $Q$  é relacionada com o seu valor em unidade atômica  $Q'$  por

$$Q = XQ'$$

Tabela: Conversão de unidades atômica para unidades SI

Quantidade física	Fator de conversão X	Valor de X (SI)
Comprimento	$a_0$	$5,2981 \times 10^{-11} \text{m}$
Massa	$m_e$	$9,1095 \times 10^{-31} \text{kg}$
Carga	$e$	$1,6022 \times 10^{-19} \text{C}$
Energia	$E_a$	$4,3598 \times 10^{-18} \text{J}$
Momento angular	$\hbar$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{Js}$
Momento de dipolo eletrônico	$ea_0$	$8,4784 \times 10^{-30} \text{Cm}$
Polarizabilidade eletrônica	$e^2 a_0^2 E_a^{-1}$	$1,6488 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$
Campo elétrico	$E_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5,1423 \times 10^{11} \text{Vm}^{-1}$
Função de onda	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \times 10^{15} \text{m}^{-3/2}$

# Apendice B

## Principais Produções Científicas

### ***Artigo em Periódico Especializado: Engenharia IV (A1)***

*Molecular Electronic Device Based on pH Indicator by Equilibrium / Non-Equilibrium Methodology.*

### ***Artigo em Periódico Especializado: Engenharia IV(B2)***

*Transport Model of Controlled Molecular Rectifier Showing Unusual Negative Differential Resistance Effect.*



Contents lists available at ScienceDirect

Solid-State Electronics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sse](http://www.elsevier.com/locate/sse)

## Molecular electronic device based on pH indicator by *ab initio* and non-equilibrium Green function methodology

Ewerton Ramos Granhen<sup>a</sup>, Denille Brito de Lima<sup>a</sup>, Fabricio Macedo Souza<sup>b</sup>,  
Antonio Carlos Ferreira Seridonio<sup>c</sup>, Jordan Del Nero<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900 Belém, PA, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-346 Niterói, RJ, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 February 2010

Received in revised form 15 July 2010

Accepted 22 July 2010

Available online 14 August 2010

The review of this paper was arranged by Prof. S. Cristoloveanu.

#### Keywords:

Landauer formula

Coupled quantum mechanics/Green function

Push–pull device

Donor–conjugated bridge–acceptor

### ABSTRACT

In the present work we simulate the transport properties and absorption spectra of the organic compound ethyl red. This is the first theoretical study of a specific pH indicator utilized as nano-device, based on first principle quantum mechanics calculations and a non-diffusive transport model. The charge distribution along the molecule is calculated via *ab initio* technique as a function of an external electric field. Based on a resonant multilevel model we also calculate the current against bias voltage. Both the charge accumulation and the current present similar behavior, like resonant type conduction and asymmetric charge–voltage and current–voltage curves. We also find an agreement between the theoretical absorption spectrum and experimental results for the zero-bias regime. Results for absorption spectra in several regimes under forward and reverse bias are analyzed. Our main results suggest that the present system could operate as a bi-directional molecular transistor.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The use of molecular systems to control electronic transport between two independent terminals has been proposed showing that molecules with different attached groups should be carefully addressed due to the change in the molecular dipole moment provoking different pattern in the electrical characteristics [1].

Beside that, it has been investigated and proposed systems presenting ballistic molecular rectification for two-terminal nano-device with saturated and conjugated backbone [2–11]. In particular, for a complex helicoidal molecular structure it was found a nano-wire behavior due to the electronic coupling in a conjugated bridge [5]. Also, molecules with  $\pi$  bridges and octupolar termination groups have been synthesized and investigated with particular attention to the two-photon optical properties [6]. Henceforth, a *trans* to *cis* switching between different conformers [7], thin-film working as field-effect transistors [8], Schottky barrier diode of

methyl red compound [9] and molecular  $\pi$ -bridge field-effect transistor [10,11] have been investigated.

Likewise, several experimental works pointed out perspectives presenting organic conjugated polymers used as device. For instance, LEDs [12], wire electrochemical transistor [13], diode [14] and solar cells [15]. But a technical problem with organic conjugated polymers is still open: There is a misalignment of the contact Fermi level with the molecular levels and symbiosis between them should be addressed [16].

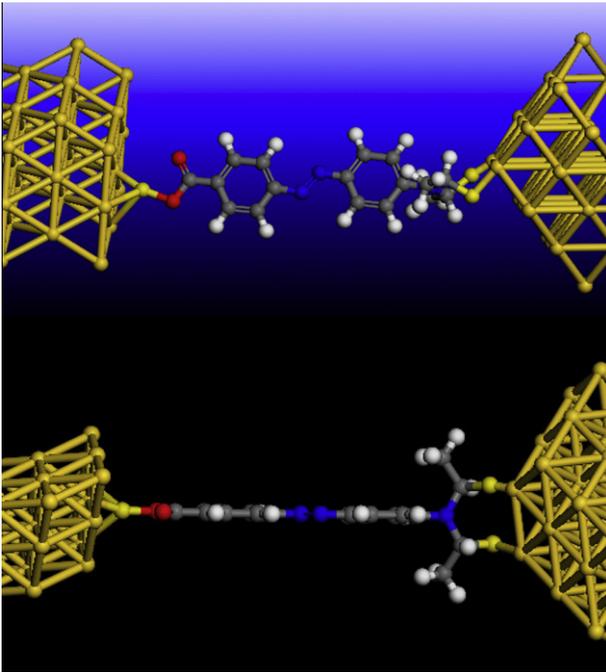
In previous works [17–20] it was pointed out photonic applications of relatively small molecules coupled with sol–gel technique [17], where the non-linear effect of pH indicators was considered [18–20].

In the present work we propose specifically the electronic transport design for ethyl red molecular device [21] [Fig. 1]. Using *ab initio* Hartree–Fock derivative (HF) we simulate the electron charge distribution along the structure as a function of an external voltage. We compare this charge distribution to the current obtained via a phenomenological description based on a resonant tunneling model.

The paper is organized as follows. In Section 2 we present the methodology and the system investigated. In Section 3 we discuss the numerical results and in Section 4 we conclude.

\* Corresponding author.

E-mail address: [jordan@ufpa.br](mailto:jordan@ufpa.br) (J. Del Nero).



**Fig. 1.** (up) Side and (bottom) top view for pictogram of ethyl red structure investigated in this paper working as a push–pull type device with conjugated bonds represented by azo group.

## 2. Methodology

### 2.1. *Ab initio* calculation [10,11,22]

In the *ab initio* calculation we determine the charge accumulated in part of the molecule as a function of an external electric field. It has been employed state-of-art Hartree–Fock derivative methodology contained in Gaussian package [22]. Both the well-known 6-31G\*\* and 6-311G\*\* basis sets provide results with the same qualitative features. This demonstrates that both sets can be equally used in the present calculation. The geometric parameters of the analyzed structures were fully optimized in the presence of an external electrical field, using a closed shell model for the Roothaan–Hall matrix equation,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE},$$

where  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{C}$  and  $\mathbf{E}$  are overlap integral matrix, coefficient matrix in the linear combination of atomic orbitals, and orbital energy diagonal matrix, respectively. Also, the Fock matrix  $\mathbf{F}$  is written as

$$F_{\mu\nu} = \int d\nu\nu_{\mu} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi_{\nu} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\mu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\mu|\nu\sigma) \right] + V_{\mu\nu},$$

where the three terms in  $F_{\mu\nu}$  describe the core energy, the Coulomb and exchange interaction, and the external fields, respectively. The  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  and  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$  are two electronic integrals that may involve up to four different gaussian basis function as  $\phi_{\mu}$ ,  $\phi_{\nu}$ ,  $\phi_{\lambda}$ ,  $\phi_{\sigma}$ .

From the Roothaan–Hall matrix we obtain the charge distribution through the molecular system.

### 2.2. Non-equilibrium calculation

In order to reproduce in the current the same behavior observed in the charge accumulation, we use a toy-model composed of many localized levels coupled to a left and a right electron reservoirs. For that we divide the molecular system in three parts as: (i) source; (ii) drain; and (iii) a central region that couples source and drain via localized tunneling channels.

We define the current leaving the donor or the acceptor side as  $I_{\eta} = -e \langle \dot{N}_{\eta} \rangle$ , where  $e$  is the electron charge ( $e > 0$ ),  $\langle \dots \rangle$  is a thermodynamic average and  $N_{\eta} = \sum_k c_{k\eta}^{\dagger} c_{k\eta}$  is the total number operator for electrons in lead  $\eta$  [donor ( $D$ ) or acceptor ( $A$ )]. The label  $k$  gives a set of quantum numbers for the electrons in the leads, like spin and wavevectors. To calculate the time derivative of the total number operator we use the Heisenberg equation of motion,  $\dot{N}_{\eta} = \frac{i}{\hbar} [H, N_{\eta}]$ , where  $H$  is the total Hamiltonian of the system, which is a sum of four terms,

$$H = H_D + H_A + H_M + H_T.$$

The first and second terms describe the donor and acceptor parts of the system. These terms can be written as

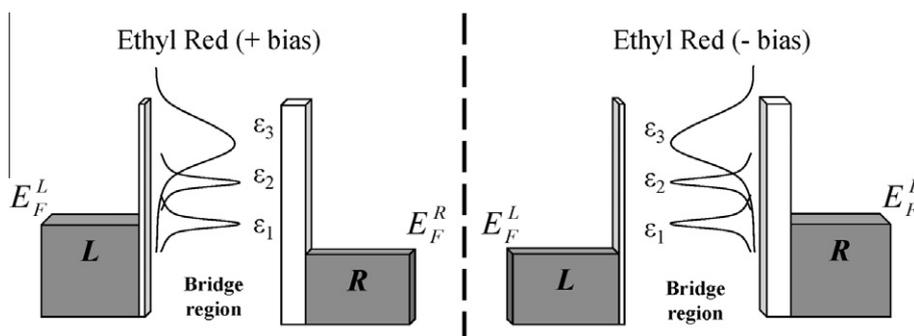
$$H_{\eta} = \sum_k E_{k\eta} c_{k\eta}^{\dagger} c_{k\eta},$$

where  $E_{k\eta}$  is the free-electron energy in lead  $\eta$  and  $c_{k\eta} (c_{k\eta}^{\dagger})$  is the annihilation (creation) operator. The third term corresponds to the central molecular system, which in a simple model is given by

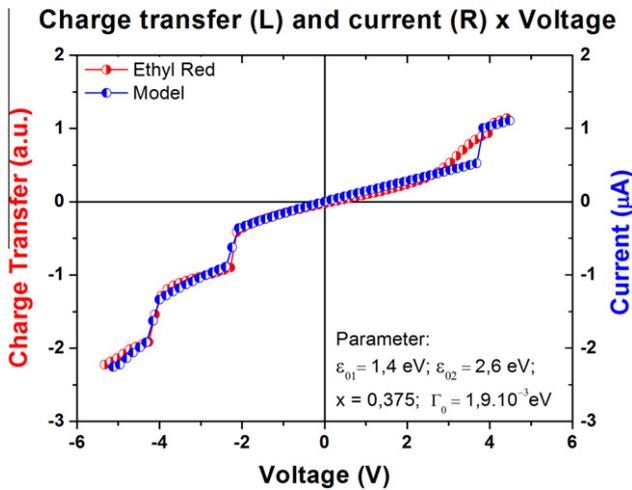
$$H_M = \sum_n E_n d_n^{\dagger} d_n,$$

with  $E_n$  being the molecular levels and  $d_n (d_n^{\dagger})$  the annihilation (creation) operator for electrons in the molecule. The last term accounts for tunneling of electrons from the donor or acceptor into the molecular orbitals. It is given by

$$H_T = \sum_{kn\eta} [t c_{k\eta}^{\dagger} d_n + t d_n^{\dagger} c_{k\eta}],$$



**Fig. 2.** Model utilized to describe the electronic transport in the source–drain system with positive and negative applied bias. Between the source and drain are the localized levels representing asymmetric tunneling barriers provoking a bi-directional rectification in the current–voltage pattern.



**Fig. 3.** Charge accumulated (left axis) and current (right axis) as a function of the voltage for ethyl red nano-device. Both, charge accumulated and current present resonant-tunneling behavior. For the non-equilibrium calculation were chosen parameters in order to better fit the *ab initio* data performed by Hartree-Fock derivative methodology.

with  $t$  being the coupling strength. Using the Hamiltonian inside the Heisenberg equation we find to the current the following result

$$I_{D/A} = \frac{2e}{h} \int dE T(E) [f_{D/A}(E) - f_{A/D}(E)],$$

where  $T(E)$  is the transmission coefficient of the system and

$$f_{D/A}(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_{D/A})/k_B T]},$$

the Fermi distribution function, where  $\mu_{D/A}$  is the donor/acceptor chemical potential,  $k_B$  the Boltzmann constant and  $T$  the reservoir temperature.

It is possible to show that  $T(E)$  can be written as

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_i^D(E) \Gamma_i^A(E)}{\Gamma_i^D(E) + \Gamma_i^A(E)} A_i(E),$$

where  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  gives the tunneling rate between donor ( $D$ ) or acceptor ( $A$ ) and the molecule and  $A_i(E)$  is the molecular spectral function. In what follows we assume that  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  is energy independent (wideband limit) and  $A_i(E)$  is given by

$$A_i(E) = \frac{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}{2}\right)^2},$$

which is valid for the noninteracting model assumed. The quantities  $\Gamma_i^D$ ,  $\Gamma_i^A$ , and  $E_i$  will be taken as phenomenological parameters. In particular, the level  $E_i$  will change with the bias voltage following the linear relation

$$E_n = E_n^0 - x eV$$

where  $V$  is the bias voltage,  $e$  ( $e > 0$ ) the electron charge and  $x$  a phenomenological parameter that accounts for asymmetric drop of the bias voltage along the system. The donor and acceptor chemical potentials are related to the bias voltage as

$$\mu_L = \mu_L^0 \text{ and } \mu_R = \mu_R^0 - eV,$$

where the “0” upper-index denote the quantities without bias voltage. This model was applied to a device belonging to a family of well-known pH indicators [21]. The option to apply for the ethyl red structure rose up because of recent experimental results [21].

### 3. Results and discussions

The ethyl Red is a well-known pH indicator presenting a strong dipole moment and in the presence of external electric field could be considered as a push-pull device represented by a donor- $\pi$  bridge-acceptor were the bridge is the azo group.

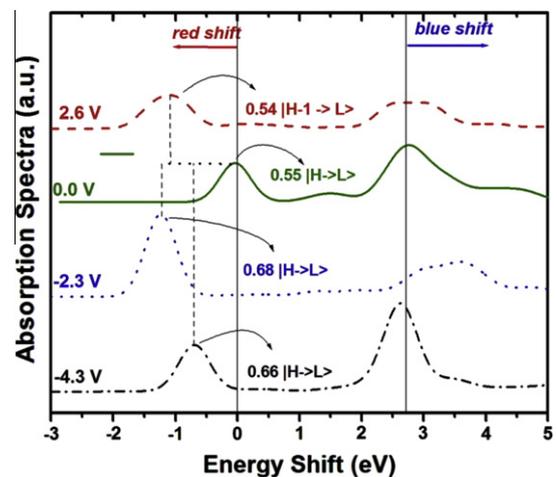
Fig. 3 presents the charge accumulation (left axis) vs. voltage and the current (right axis) vs. voltage for the ethyl red device. In between  $-2.3$  V and  $4.0$  V the current and charge accumulation present an Ohmic (linear) behavior. In the present model this comes from the alignment between the emitter Fermi level and the tail of the broaden higher level ( $E_3$  in Fig. 2). When the narrow level  $E_1$  attains resonance around  $3.5$  V for positive and  $-2$  V for negative bias, a step is seen in the current. Similar behavior can be observed in the charge accumulated, which is related to the match between the frontier molecular orbitals delocalized through all molecule.

For reverse bias one additional step (at  $-4.3$  V) appears due to the second level  $E_2$  that attains resonance with the right Fermi level. The asymmetry between positive and negative voltages comes from the difference in the right and the left part of molecular system. In our transport model this is taken into account via the parameter  $x$ , that gives an asymmetric bias voltage drop along the system. The voltage is assumed to drop fully at both contact-molecule contacts. It is important to mention that this is in sharp contrast to what occurs within a barrier model (Simmons model) of molecular transport, where the voltage drops evenly over the junction.

Note that Fig. 3 presents a qualitative agreement between non-equilibrium (right axis) and *ab initio* (left axis) approaches suggesting that the knowledge of an equilibrium quantity can provide some information about non-equilibrium properties of the system. The numerical parameters adjusted to best fit the  $I$ - $V$  curves are the energy levels  $E_0$ , the coupling parameters  $\Gamma_i^{D/A}(E)$ , and  $x$ . Their values are shown in Fig. 3. Maiti has obtained similar results for the investigation of electronic transport feature through polycyclic hydrocarbon molecules attached with two metallic electrodes [23,24], phenalenyl molecules attached with two electrodes through thiol groups [25], and through molecular bridge systems [26].

Also, the feature presented in Fig. 3 shows that this molecular system has one resonance for  $V > 0$  and two resonances for  $V < 0$ . This behavior is typical of bi-directional molecular transistor.

In Fig. 4 we present the shift in the electronic absorption spectra when the device are in operational regime ( $2.6$  V for forward bias



**Fig. 4.** Shifts in the theoretical absorption spectra of ethyl red device for  $0.0$  V,  $2.6$  V,  $-2.3$  V and  $-4.3$  V applied bias. The  $H$  and  $L$  means the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital, respectively. The  $|H-x \rightarrow L\rangle$  is a representation of a HOMO minus  $x$  to LUMO molecular transition weighted by the  $A$  coefficient of LCAO (linear combination of atomic orbitals) expansion.

and  $-2.3$  V,  $-4.3$  V for reverse bias). The HF methodology accounts for the configuration interaction to give the best description of the UV–Visible–IR optical transitions, including transitions between the first 12 unoccupied to the last 12 occupied molecular orbitals. Fig. 4 shows two main bands and they are centered at peak of the main HOMO to LUMO transition for comparison (centered in the  $0.0$  V, i.e.,  $0.55 |H \rightarrow L\rangle$ ).

A comparative analysis of Figs. 3 and 4 shows the following aspects: the behavior in the main transition occurs because in the ballistic regime the transport happens with energies close to the Fermi level or the HOMO–LUMO levels. It is interesting for systems that needs fast switching response and could be used as a device that works at low potency level with high operational frequencies as PHz, e.g.,  $10^{12}$  times higher than typical devices and demands high-speed static pulse signals.

The molecular device under forward [Fig. 4 (2.6 V)] and reverse [Fig. 4 ( $-2.3$  V and  $-4.3$  V)] bias shows a prominent and unique signature: for reverse bias ( $eV < 0$ ) a strong red shift of  $|H \rightarrow L\rangle$  transitions appears equal to  $1.25$  eV ( $-2.3$  V) and  $0.68$  eV ( $-4.3$  V), thus resulting in a decrease of the HOMO–LUMO gap. This phenomenon could be well understood looking at the current for reverse bias (Fig. 3). (a) When the charge is removed from the ethyl molecular radical, it provokes an enhancement (in absolute values) of the current up to the resonance effect and then new operational region dominate; (b) when the voltage goes to the operational forward switch, a red shift (equal to  $1.10$  eV for 2.6 V) of the main transition also appears but with  $|H - 1 \rightarrow L\rangle$  transition. For completeness, the second transition centered in  $2.77$  eV suffers a blue shift for forward switch (2.6 V) and blue ( $-2.3$  V) and red ( $-4.3$  V) shift for reverse switch, respectively.

#### 4. Conclusion

We studied charge distribution and absorption spectra of a well-known pH indicator, namely, the ethyl red molecular structure. Quantum-mechanic calculations were performed in the presence of an external electric field. The carrier rearrangement in the presence of an electric field can be understood considering the system as donor– $\pi$  bridge (azo group)–acceptor junction. Based on that we developed a noninteracting tunneling model to describe current or carriers, which was calculated via the Landauer expression for the current. The simulations permit us point out a few rules: (a) the rectification appears associated with very specific capacitive effects showing a non-ohmic effect as example of ballistic conductors; (b) the accumulated charge–voltage and current–voltage characteristic obtained by Hartree–Fock and

Landauer simulation permit us to reach a ballistic resonant model for organic nanodevices (also supported by previous *ab initio* calculations [27–29]); (c) a forward directional rectification response was established with operational regions starting at 2.6 V and a reverse double-rectification behavior was accomplished presenting two operational regions starting at  $-2.3$  V and  $-4.3$  V, respectively.

#### Acknowledgements

ERG, and DBL are grateful to FAPESP fellowship. ACFS is grateful to CAPES fellowship. JDN would like to thank Rede Nanotubos de Carbono/CNPq, INCT Nanomateriais de Carbono/CNPq, CNPq, and FAPESP for financial support. FMS is grateful to CNPq and FAPEMIG.

#### References

- [1] Vilan A, Shanzer A, Cahen D. *Nature* 2000;404:166.
- [2] Nitzan A, Ratner MA. *Science* 2003;300:1384.
- [3] Aviram A, Ratner MA. *Chem Phys Lett* 1974;29:277.
- [4] Lugli P, Erlen C, Pecchia A, Brunetti F, Latessa L, Bolognesi A, et al. *Appl Phys A* 2007;87:593.
- [5] Zeidan TA, Wang Q, Fiebig T, Lewis FD. *J Am Chem Soc* 2007;129:9848.
- [6] Xu F, Wang Z, Gong Q. *Opt Mater* 2007;29:723.
- [7] Das BC, Pal AJ. *Org Electron* 2008;9:39.
- [8] Fine D, Wang L, Sharma D, Dodabalapur A. *Appl Phys Lett* 2006;89:203118.
- [9] Kilicoglu T, Aydin ME, Ocak YS. *Physica B* 2007;388:244.
- [10] Saraiva-Souza A, Souza Filho AG, Sumpter BG, Meunier V, Del Nero J. *J Phys Chem C* 2008;112:12008.
- [11] Saraiva-Souza A, de Melo CP, Peixoto P, Del Nero J. *Opt Mater* 2007;29:1010.
- [12] Cong Y, Chen Z, Li F, Gong Q. *Opt Mater* 2006;28:1084.
- [13] Hamed M, Forchheimer R, Inganas O. *Nature Mater* 2007;6:357.
- [14] Sivaramakrishnan S, Chia P-J, Yeo Y-C, Chua L-L, Ho PK-H. *Nature Mater* 2007;6:149.
- [15] Peet J, Kim JY, Coates NE, Ma WL, Moses D, Heeger AJ, et al. *Nature Mater* 2007;6:497.
- [16] Zhitenev NB, Sidorenko A, Tennant DM, Cirelli RA. *Nature Nanotechnol* 2007;2:237.
- [17] Costa SCS, Gester RM, Guimaraes JR, Amazonas JG, Del Nero J, Silva SBC, et al. *Opt Mater* 2008;30:1432.
- [18] Del Nero J, Araujo RE, Gomes ASL, de Melo CP. *J Chem Phys* 2005;122:104506.
- [19] Galembeck A, Silva SBC, Silva JAP, Del Nero J. *Opt Mater* 2004;24:637.
- [20] Del Nero J, Silva JAP, Silva SBC, Galembeck A. *Synth Met* 2003;135:157.
- [21] Xu T, Chen G, Zhang C, Hao Z, Xu X, Tian J. *Opt Mater* 2008;30:1349.
- [22] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 98, revision A.7*. Pittsburgh (PA): Gaussian, Inc.; 1998.
- [23] Maiti SK. *Phys Lett A* 2007;366:114.
- [24] Maiti SK. *Org Electron* 2007;8:575.
- [25] Maiti SK. *Physica E* 2008;40:2730.
- [26] Maiti SK. *J Nanosci Nanotechnol* 2008;8:4096.
- [27] Jiang F, Zhou YX, Chen H, Note R, Mizuseki H, Kawazoe Y. *Phys Rev B* 2005;72:155408.
- [28] Liang YY, Jiang F, Zhou YX, Chena H, Note R, Mizuseki H, et al. *J Chem Phys* 2007;127:084107.
- [29] Pinheiro FA, Silva SJS, Granhen ER, Del Nero J. *Phys Rev B* 2010;81:115456.

# Transport Model of Controlled Molecular Rectifier Showing Unusual Negative Differential Resistance Effect

Ewerton Ramos Granhen<sup>1</sup>, Marcos Allan Leite Reis<sup>1</sup>, Fabrício Macedo de Souza<sup>2</sup>,  
and Jordan Del Nero<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900, Belém-PA, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém-PA, Brazil

We investigate theoretically the charge accumulated  $Q$  in a three-terminal molecular device in the presence of an external electric field. Our approach is based on *ab initio* Hartree-Fock and density functional theory methodology contained in Gaussian package. Our main finding is a negative differential resistance (NDR) in the charge  $Q$  as a function of an external electric field. To explain this NDR effect we apply a phenomenological capacitive model based on a quite general system composed of many localized levels (that can be LUMOs of a molecule) coupled to source and drain. The capacitance accounts for charging effects that can result in Coulomb blockade (CB) in the transport. We show that this CB effect gives rise to a NDR for a suitable set of phenomenological parameters, like tunneling rates and charging energies. The NDR profile obtained in both *ab initio* and phenomenological methodologies are in close agreement.

**Keywords:** Landauer Formula, Coupled Quantum Mechanics/Green Function, Negative Differential Resistance.

## 1. INTRODUCTION

The field of molecular electronics has received growing attention in the last years due to its potential technological application in the design of novel devices with lower cost and higher performance.<sup>1</sup> On the other hand, a molecular device represents a unique system to study fundamental aspects of physics, like Coulomb blockade,<sup>2</sup> Kondo effect<sup>3</sup> spin-dependent phenomena<sup>4</sup> and so on. The main advantage of molecular electronics compared to the semiconductor technology (e.g., quantum dots) is the low cost and relative easy manufacture of the compounds. However, its stability and reproducibility remains a challenge that only recently starts to be overcome.<sup>5</sup>

The standard geometry of single-molecule devices is composed of two metallic electrodes sandwiching a molecule. For this setup a wealth of theoretical studies have emerged in the literature, that address, for instance, to the problems of conformational effects on the transport,<sup>6</sup> rectification and the influence on transport of connecting groups between the molecule and the electrodes.<sup>7</sup> More recently, novel geometries consider three electrodes

instead of only two. This additional electrode makes the system similar to a standard transistor geometry, with source, drain and gate. An extensive review related to molecular electronic device (MED) was organized by Cuniberti et al., where it was discussed perspectives in nanodevices with more than two-terminals.<sup>8</sup> Also, a few prominent reviews considered this system.<sup>9,10</sup>

In particular, recent works launch perspectives for organic conjugated backbone structures used as 3-terminals device.<sup>11–14</sup> Two of them, experimentally made by Lieber and co-workers,<sup>11,12</sup> present a complex nanowire structure with bipolar transistor behavior and nano-logic gates. In this context, conducting polymer covered with cyclodextrin molecules have been investigated using quantum mechanical simulations.<sup>13</sup> It was found that the polymer chain can be stabilized inside the molecular structure, thus supporting the realization of MEDs. In spite of all this theoretical and experimental effort to better understand and implement MEDs, there is still a lack of understanding on how the symbiosis between the organic molecule and the metallic contact affects the electron conduction, resulting, for instance, in negative differential resistance (NRD).<sup>15–20</sup>

\*Author to whom correspondence should be addressed.

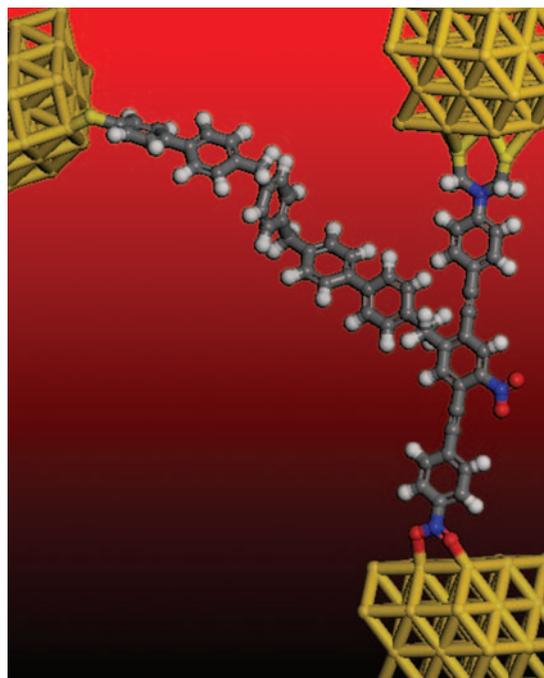
Recently, Pati et al.<sup>21</sup> and Fan et al.<sup>22</sup> have proposed two competitive new mechanisms to describe NDR effect in molecular system. In the first one, the authors explain the NDR as a result of the overlap between frontier molecular orbitals (FMO). In the second, *ab initio* calculations for planar devices with single, double and triple bonds were performed resulting in NDR for the last two structures. They justify the NDR as an alignment between the surface lead states with energies close to the Fermi level and the LUMO's of the molecule.

Previous works<sup>19,20</sup> applying first principle quantum mechanic calculations, revealed that an organic three-terminal device with *molecular source, drain* and *gate* behaves as a controlled molecular rectifier (CMR), with three devices (*TRIAC, SCR* and *Schottky diode*) in one integrated circuit, depending on operational conditions. Henceforth, it could be used as bi-directional rectifier. Underlying the enormous functionality of this system, we find a  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridization with large dihedral angle (no planar structure).

One final remark regarding the system discussed in Refs. [19, 20] is the strong capacitance response, which shows an enhancement for values lower and greater than a specific bias window. This turns into a powerful *on/off* current switcher with no depletion capacitance under reverse bias. Following this capacitance result, here we propose an alternative explanation for NDR effect based on a simple resistor-capacitor association that mimics the charging (Coulomb) effects of the molecule in the presence of bias voltages. A pictogram of the molecular system studied is illustrated in Figure 1. It is composed of three branches with conjugated rings attached with saturated Carbons. The main finding is a NDR like structure in the charge accumulated in the molecule as a function of a bias voltage applied between gate and T1 terminals. When a bias voltage is applied between T1 and T2 no NDR is found.

Interestingly, the NDR obtained can be regained in a general and standard nonequilibrium system, composed of many localized levels (e.g., LUMOs of a molecule) coupled to a source and a drain of electrons. To this aim, though, we need to take into account charging effects in a self-consistent way. Combining nonequilibrium Green function with a phenomenological capacitive model, we obtain a NDR which fits quite well the *ab initio* result for the charge accumulated  $Q$ . We believe that this alternative mechanism of NDR in terms of Coulomb effects allows to bridge the evident gap in the literature regarding NDR in molecules, thus being relevant for the emerging field of molecular electronics.

This work was divided as follows. In Section 2 we discuss the equilibrium and nonequilibrium methodologies. In Section 3 we present and discuss the numerical results, and in Section 4 we make the final remarks.



**Fig. 1.** Pictogram of the controlled molecular rectifier utilized in this work. The diagonal-left terminal is the gate terminal ( $T_{\text{Gate}}$ ). *Top* and *Bottom* terminal are  $T_1$  and  $T_2$  terminals, respectively. Note that the structure is composed by heterogeneous electrons-type, i.e., conjugated rings attached with saturated carbons in the gate molecule ( $sp^3$  and  $sp^2$  electrons participating of conduction process) and conjugated rings attached with triple bonds carbons ( $sp$  bond) in the main molecule.

## 2. METHODOLOGY AND INVESTIGATED SYSTEM

### 2.1. Equilibrium Calculation

The equilibrium methodology is the same previous utilized based on *ab initio* Hartree-Fock and density functional theory methodology contained in Gaussian package<sup>23</sup> and geometric parameters of the analyzed structures were fully optimized including external electrical field in a closed shell model.<sup>19, 20, 24, 25</sup>

### 2.2. Nonequilibrium Calculation

We define the current leaving the donor or the acceptor lead as  $I_\eta = -e\langle \dot{N}_\eta \rangle$ , where  $e$  is the electron charge ( $e > 0$ ),  $\langle \dots \rangle$  is a thermodynamic average and  $N_\eta = \sum_k c_{k\eta}^\dagger c_{k\eta}$  is the total number operator for electrons in lead  $\eta$  [donor (D) or acceptor (A)]. The label  $k$  gives a set of quantum numbers for the electrons in the leads, like spin and wavevectors. To calculate the time derivative of the total number operator we use the Heisenberg equation of motion,  $\dot{N}_\eta = (i/\hbar)[H, N_\eta]$ , where  $H$  is the total Hamiltonian of the system, which is a sum of four terms,

$$H = H_D + H_A + H_M + H_T$$

The first and second terms describe the donor and acceptor parts of the system. These terms can be written as

$$H_{\eta} = \sum_k E_{k\eta} c_{k\eta}^{\dagger} c_{k\eta}$$

where  $E_{k\eta}$  is the free-electron energy in lead  $\eta$  and  $c_{k\eta}(c_{k\eta}^{\dagger})$  is the annihilation (creation) operator. The third term corresponds to the central molecular system, which in a simple model is given by

$$H_M = \sum_n E_n d_n^{\dagger} d_n$$

with  $E_n$  being the molecular levels and  $d_n(d_n^{\dagger})$  the annihilation (creation) operator for electrons in the molecule. The last term accounts for tunneling of electrons from the donor or acceptor into the molecular orbitals. It is given by

$$H_T = \sum_{k\eta} [t c_{k\eta}^{\dagger} d_n + t d_n^{\dagger} c_{k\eta}]$$

with  $t$  being the coupling strength. Using the Hamiltonian inside the Heisenberg equation we find to the current the following result

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

where  $T(E)$  is the transmission coefficient of the system and

$$f_{D/A}(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_{D/A})/k_B T]}$$

the Fermi distribution function, where  $\mu_{D/A}$  is the donor/acceptor chemical potential,  $k_B$  the Boltzmann constant and  $T$  the reservoir temperature.

It is possible to show that  $T(E)$  can be written as

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_i^D(E)\Gamma_i^A(E)}{\Gamma_i^D(E) + \Gamma_i^A(E)} A_i(E)$$

where  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  gives the tunneling rate between donor (D) or acceptor (A) and the molecule and  $A_i(E)$  is the molecular spectral function. In what follows we assume that  $\Gamma_i^{D/A}(E)$  is energy independent (wideband limit) and  $A_i(E)$  is given by

$$A_i(E) = \frac{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}{(E - E_i)^2 + ((\Gamma_i^D + \Gamma_i^A)/2)^2}$$

The quantities  $\Gamma_i^D$ ,  $\Gamma_i^A$ , and  $E_i$  will be taken as phenomenological parameters.

One additional ingredient in our formulation is the self-consistent calculation of the shifts of the levels  $E_i$  under external bias voltage (or equivalently electric field). For that we apply a capacitive model that accounts for charging effects on the molecule. This corresponds to a sort of mean-field treatment of the electron–electron repulsion inside the molecule. This repulsion is responsible to some

extent to a NDR observed in the present system. Figure 2 shows the equivalent circuit of a double-barrier tunneling device. The left and right capacitor–resistor associations correspond to the left and right barriers, respectively, with a molecule in between them. The capacitors account for charging effects in the system. To the charge in the molecule we write

$$Q_M = Q_D - Q_A$$

which gives

$$Q_M = C_D(V_M - V_D) - C_A(V_A - V_M)$$

where  $C_D$  and  $C_A$  are the donor and acceptor capacitances,  $V_M$  is the voltage drop in the molecule region, and  $V_D$  and  $V_A$  are the external voltages in the donor and the acceptor, respectively. While  $V_D$  and  $V_A$  are known external parameters,  $V_M$  is calculated self-consistently, using the following equation

$$V_M = \frac{Q_M + C_D V_D + C_A V_A}{C_D + C_A}$$

From  $V_M$  we determine the shifts of the levels  $E_i$  according to

$$E_i = E_i^0 + V_M$$

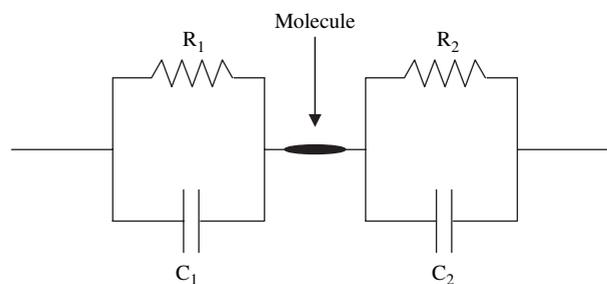
where  $E_i^0$  is the position of the  $i$ -esimo level without bias voltage. To determine the charge accumulated in the molecule due to the electron transport we use the integral,

$$Q_M = e \int \frac{dE}{2\pi} \bar{f}_i(E) A_i(E) - Q_M^0$$

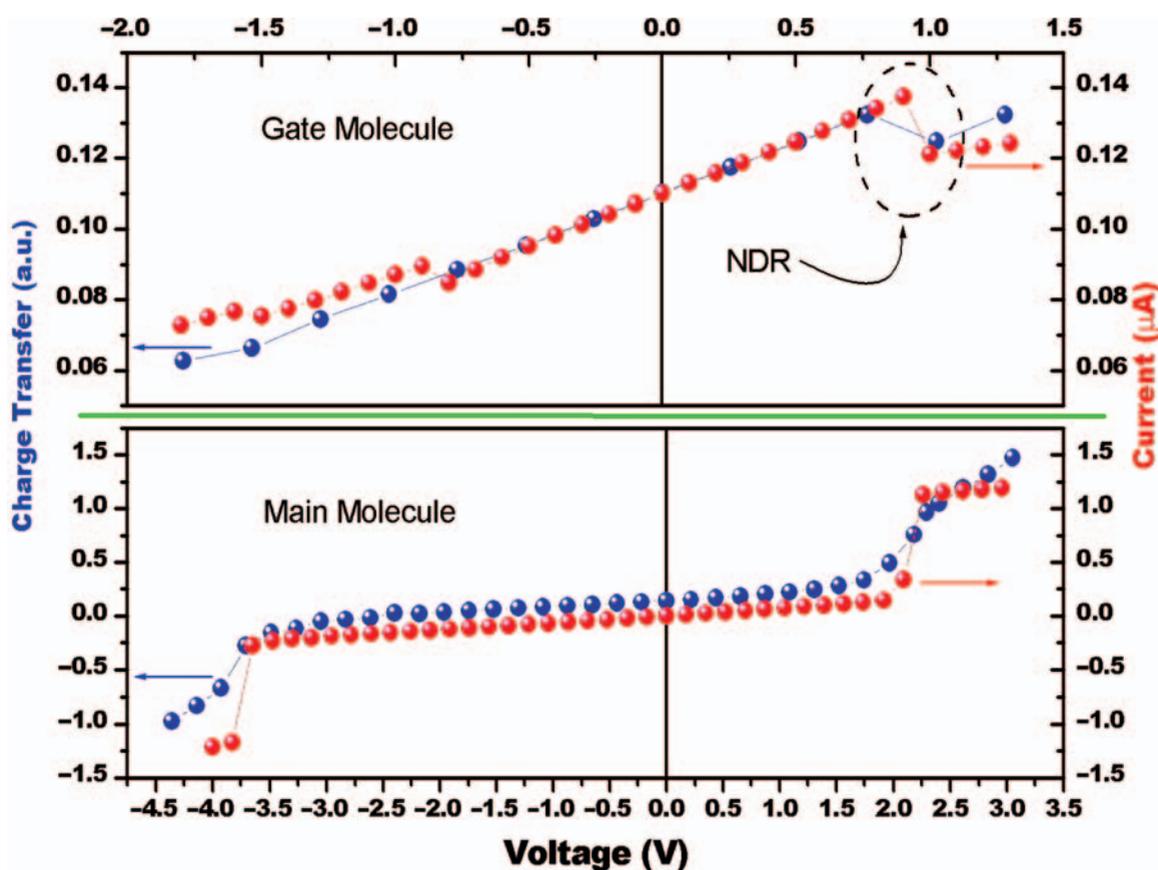
with  $Q_M^0$  being the equilibrium molecular charge and

$$\bar{f}_i(E) = \frac{f_D(E)\Gamma_i^D + f_A(E)\Gamma_i^A}{\Gamma_i^D + \Gamma_i^A}$$

a generalized Fermi distribution function. It is valid to note that to determine  $Q_M$  we need the knowledge of  $A_i(E)$ , which itself depends on  $Q_M$  via the position of the level  $E_i$ . So a self-consistent procedure is performed till a converged spectral function and charge are found. In what follows we present the results of the present formulation, comparing to those found via *ab initio* calculation.



**Fig. 2.** Capacitive model describing the double barrier structure with a molecule in between. The capacitors account for charge accumulation and depletion around the barriers. The molecule represented here could be  $T_{\text{GATE}}-T_2$  or  $T_1-T_2$ . It depends which two terminals are in on state. The differences in the electrical behaviors are weight by  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$  and  $C_2$  to reproduce the *ab initio* findings.



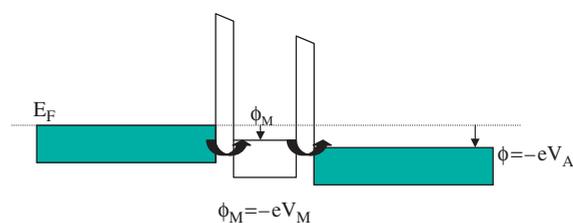
**Fig. 3.** Charge accumulated (dark gray or blue line) versus bias voltage for the system illustrated in Figure 1. For comparison we plot the current (light gray or red line) for a resonant tunnel junction within (top) a capacitive model and (bottom) asymmetric tunneling barriers. (top) Around  $V = 1$  volt we observe a negative differential resistance (NDR) effect. This NDR in the  $I-V$  curve is related to the Coulomb blockade in the molecule, which suppresses the current for some particular bias voltage range and (bottom) an asymmetric rectification behavior between the  $T_1$ - $T_2$  terminals.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 (top [bottom]) shows the charge accumulated-voltage as well as the current-voltage for the  $T_{\text{GATE}}-T_2$  [ $T_1-T_2$ ] molecular structure. In order to better understand the equilibrium *ab initio* results, we apply the transport nonequilibrium calculation derived in the previous section. The adjustable parameters  $C_D$ ,  $C_A$ ,  $\Gamma_i^D$ ,  $\Gamma_i^A$ , and  $E_i^0$  are set to better fit the *ab initio* results. For positive bias voltages (Fig. 3 (top)) the current increases linearly with  $V$  until  $V = 1$  volt, where it is rapidly suppressed and then it keeps increasing with  $V$ . This suppression of the current with increasing bias voltages characterizes the NDR effect.<sup>21,22</sup> In our capacitive model this is clearly understood in terms of the charging energy of the molecule. Before  $V = 1$  volt, all the molecular levels are above the emitter chemical potential, thus the molecule has its equilibrium charge  $Q_M^0$ . When a bias voltage is applied, all the levels  $E_i$  are pushed down due to the external voltage value  $V_M$  around the molecule. For sufficiently high voltages, the first level  $E_1$  attains resonance with the donor chemical potential, thus allowing electrons to resonantly tunnel into the molecule. As the electrons start to flow into the molecule, additional electrons trying to hop into

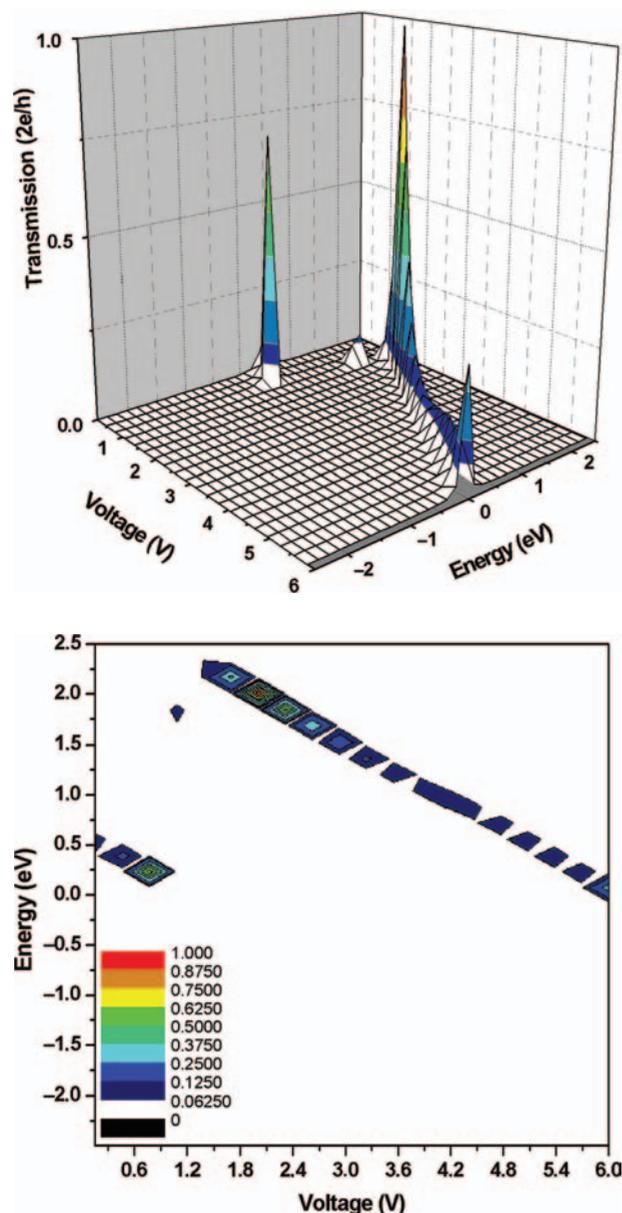
it experience a Coulomb repulsion to those that already lay in the molecule. This turns into a suppression (NDR) of the current till the bias voltage is high enough to provide additional energy to further electrons jump into the molecule.

Also (Fig. 3 (top)), for negative bias, a very fine NDR is observed around  $V = -1$  volt. This is related to the inequality  $\Gamma_1^D \gg \Gamma_1^A$  adopted in the simulation. Physically,



**Fig. 4.** Energy diagram of the system considered. When a bias voltage  $V_A$  is applied the Fermi level of the right side is shifted, giving rise to a nonequilibrium regime where a tunneling current flows. The shift  $\phi_M$  of the molecular levels is calculated self-consistently taken into account charging effects via a capacitive model utilized to describe the electronic transport in the  $T_1$ - $T_2$  terminals. Between the  $T_1$  and  $T_2$  are the localized levels representing asymmetric tunneling barriers provoking a bi-directional rectification.

$\Gamma_1^D \gg \Gamma_1^A$  means that the molecule is stronger coupled to the donor than to the acceptor group. For this particular inequality the electrons coming from the acceptor side ( $V < 0$ ) tends to tunnel out the molecule (into the donor group) much faster than the corresponding  $V > 0$  situation. This makes the Coulomb suppression of the current much less efficient for the reverse bias. Even though the present model recover the NDR observed in the *ab initio* results for  $V > 0$ , and provide a reasonable physical explanation for that, a full agreement between the phenomenological model and the full *ab initio* calculation is still desirable. It is indeed a formidable task to have a complete



**Fig. 5.** (Top) 3D chart of transmission spectra  $T(E, V)$  as a function of energy and bias voltage. (Bottom) bar code of  $T(E, V)$  showing in perspective the NDR effect happens around 1.0V due the Coulomb repulsion.

agreement between these two approaches since the *ab initio* procedure accounts for many strongly correlated effects, not included in the transport model adopted here. However, the simple capacitive model can better guide the interpretation of the effects observed and provide physical insights.

In Figure 3 (bottom) no NDR effect is found and when  $T_1$ - $T_2$  terminals is on under reverse and forward bias occurs electronic rectification presenting asymmetric bi-directional majority carrier flux.<sup>19,20</sup> Also in Figure 4 is presented the energy diagram for the both considered systems.

For completeness, Figure 5 presents the transmission spectra as a function of energy and applied voltage ( $T(E, V)$ ). There are two lines of main peaks. Their heights and locations are different from each other. The first peak above the average electrode Fermi energy when the system doesn't present NDR effect, and after the resonance. Also the shift in the bias direction is sensitive within NDR, clear rectification was observed for them.

#### 4. CONCLUSION

We have showed a three-terminal molecular rectifier designed with  $sp^3$ ,  $sp^2$  and  $sp$  hybridization type of electrons. For  $T_1$ - $T_2$  applied voltage we found a asymmetric bi-directional rectification behavior. Interestingly, when is turned on the  $T_{\text{GATE}}$ - $T_2$  terminals presenting conduction channels with NDR effect. This can be explained with a capacitive model with double barrier. Note that a complementary paper<sup>22</sup> shows different result when  $sp^3$  hybridization participates of the conduction. Our unexpected behavior could be related with the no-planar structure and the overlap of  $\sigma$  and  $\pi$  orbitals. This possibility was not previously investigated and, of course, this new feature of charge transfer highly depends of molecular resonances and it is in agreement with previous review<sup>26</sup> and reference therein.

**Acknowledgment:** Ewerton Ramos Granhén, and Marcos Allan Leite Reis are grateful to *FAPESPA*, and *CNPq* fellowship, respectively. Jordan Del Nero would like to thank *CNPq*, *FAPESPA*, *INCT/Nanomateriais de Carbono*, and *CAPES-DAAD* and for financial support.

#### References and Notes

1. W. R. Fahrner (ed.), *Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2005).
2. M. C. Petty and M. Petty, *Molecular Electronics: From Principles to Practice*, Wiley-Interscience (2007).
3. A. C. Seridonio, F. M. Souza, J. Del Nero, and I. A. Shelykh, *Physica E* 41, 1611 (2009).
4. F. M. Souza, J. Del Nero, and J. C. Egues, *J. Supercond. Novel Mater.* (2009), Accepted.

5. P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, and L. Edman, *Nat. Mater.* 8, 672 (2009).
6. F. A. Pinheiro, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, and J. Del Nero, (2009), Submitted.
7. A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2243 (2008).
8. The Lecture Notes in Physics 680 (Introducing Molecular Electronics), edited by G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter, Springer, Berlin Heidelberg (2005).
9. C. A. Schalley, F. Vogtle, and K. H. Dotz (eds.), *Molecular wires and electronics*, Topics in Current Chemistry, Springer, Berlin Heidelberg (2005).
10. G. A. Mansoori, T. F. George, L. Assoufid, and G. Zhang (eds.), *Molecular building blocks for nanotechnology: From diamondoids to nanoscale materials and applications*, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin Heidelberg (2007).
11. Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, and C. M. Lieber, *Science* 294, 1313 (2001).
12. Y. Cui and C. M. Lieber, *Science* 291, 851 (2001).
13. R. V. Belosludov, A. A. Farajian, Y. Kikuchi, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Comp. Mat. Science* 36, 130 (2006).
14. N. L. Rangel and J. M. Seminario, *J. Chem. Phys.* 128, 114711 (2008).
15. A. Jalabert, A. Amara, and F. Clermidy, *Molecular Electronics Materials, Devices and Applications*, Springer, Netherlands (2008).
16. V. Mujica, M. Kemp, A. Roitberg, and M. Ratner, *J. Chem. Phys.* 104, 7296 (1996).
17. S. T. Pantelides, M. Di Ventra, N. D. Lang, and S. N. Rashkeev, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 1, 86 (2002).
18. T. Bohler, J. Grebing, A. Mayer-Gindner, H. V. Lohneysen, and E. Scheer, *Nanotechnol.* 15, S465 (2004).
19. M. A. L. Reis and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 567 (2008).
20. M. A. L. Reis, A. Saraiva-Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 101 (2009).
21. R. Pati, M. McClain, and A. Bandyopadhyay, *Phys. Rev. Lett.* 100, 246801 (2008).
22. W. Fan, R. Q. Zhang, A. R. Rocha, and S. Sanvito, *J. Chem. Phys.* 129, 074710 (2008).
23. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
24. A. Saraiva-Souza, A. G. Souza Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J. Del Nero, *J. Phys. Chem. C* 112, 12008 (2008).
25. D. B. de Lima and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 563 (2008).
26. N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.* 1, 173 (2006).

Received: 5 August 2009. Accepted: 28 January 2010.