



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS UNIDIMENSIONAIS
(POLIACETILENO, POLIAZINA E POLIAZOETENO) ATRAVÉS DE
CÁLCULOS ESPECTROSCÓPICOS E TRANSPORTE ELETRÔNICO

Belém-Pará

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Caracterização de Polímeros Unidimensionais
(Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno) Através de
Cálculos Espectroscópicos e Transporte Eletrônico**

José Fernando Pereira Leal
Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Belém-Pará
2010

Caracterização de Polímeros Unidimensionais (Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno) Através de Cálculos Espectroscópicos e Transporte Eletrônico

José Fernando Pereira Leal

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Banca Examinadora

Prof. Dr. Jordan Del Nero (Orientador)

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini (Membro Externo)

Prof. Dr. Petrus Agrippino de Alcantara Junior (Membro Interno)

Belém-Pará

2010

Resumo

Caracterização de Polímeros Unidimensionais (Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno) Através de Cálculos Espectroscópicos e Transporte Eletrônico

José Fernando Pereira Leal

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Neste trabalho é apresentado um estudo teórico da base neutro e bipolaron e estados excitados de moléculas a partir de polímeros isoeletrônicos compostos pelo Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno. Os resultados obtidos, utilizando metodologias DFT e *ab initio*, revelam que uma boa descrição dos defeitos pode ser importante na investigação da transição isolante-metal de polímeros quasi-unidimensional indicando um comportamento metálico em torno do nível de Fermi, como mecanismo de condutividade dos polímeros. Este resultado é consistente com dados experimentais e não faz menção a metodologia Su-Schrieffer-Heeger (SSH). E mais, os resultados são consistentes com características importantes como nanodispositivo e podem ser resumidos como: (i) poderia ser usado como retificador molecular uni-direcional com uma geometria conformacional com vantagem de pequeno acoplamento, (ii) a função de Green de não-equilíbrio presente na simulação poderia corrigir de tal maneira os Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno sem corrente de porta, (iii) com base nas propriedades das ligações tipo (σ/π), pode ser utilizada para projetar dispositivos com aplicações em eletrônica molecular.

Belém-Pará

2010

*Abstract***Caracterização de Polímeros Unidimensionais
(Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno) Através de
Cálculos Espectroscópicos e Transporte Eletrônico**

José Fernando Pereira Leal

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Abstract da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

In this work is presented a theoretical investigation of the neutral and bipolaronlike ground and excited states of molecules and polymers isoelectronic composed by Polyacetylene, Polyazine and Polyazoethene. The results obtained, utilizing DFT and *ab initio* methodologies, reveal that a very good defects description can be important in the investigation of insulator-metal transition of quasi-unidimensional polymers indicating metallic behavior around the Fermi level as mechanism of conductivity of polymers. This result is consistent with experimental data and do not anticipate by Su-Schrieffer-Heeger (SSH) methodology. These results are consistent with significant features as a nanodevice and can be summarized as: (i) it could be used as single directional molecular rectifier with a conformational geometry with small lead coupling; (ii) our non-equilibrium green function simulation present that Polyacetylene, Polyazine and Polyazoethene could rectified without gate current; (iv) based on properties of bonds type (σ/π), it can be utilized to design devices with applications in molecular electronics.

Belém-Pará

2010

*“A minha mãe Maria do Socorro, ao meu pai José Fernando,
a minha irmã Fernanda e a minha querida noiva Márcia Ieda.”*

*"...o tempo não é algo que possa voltar para trás,
portanto, plante seu jardim e decore sua alma,
em vez de esperar que alguém lhe traga flores ..."*

William Shakespeare (c. 1564-1616)

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelos cuidados e oportunidades concedidas e, também, às pessoas que foram importantes para esta conquista:

1. Aos meus pais José Fernando Leal e Maria do Socorro Pereira Leal, e também, a minha irmã Fernanda do Socorro Pereira Leal a qual tenho grande estima e cuidado;
2. À minha noiva Márcia Ieda pelos momentos de apoio, carinho e amor;
3. Ao meu orientador professor Jordan Del Nero pela chance de trabalhar neste projeto de pesquisa;
4. Aos colegas de Grupo de Pesquisa Carlos Alberto, Ewerton, Shirley, Alexandre e Vicente pelo apoio e ajuda no trabalho;
5. Ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará pelas condições estruturais e corpo docente;
6. E FAPESPA e VALE pelo suporte financeiro.

Lista de Figuras

- 1 Representações dos orbitais híbridos sp e $2p_z$ para o átomo de carbono. p.5
- 2 Representações dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo σ (a) e π (b) entre átomos de carbono para o eteno. Os átomos em azul simbolizam os carbonos e os em branco representam os hidrogênios. p.6
- 3 Diagrama de energia de um material semiconductor. p.7
- 4 Representação de um sistema heterocíclico com a presença de heteroátomos de enxofre. Nos anéis com caráter aromático, as ligações "*simples*" estão entre os átomos de carbono β ; enquanto, anéis com característica quinóide apresentam suas ligações "*duplas*" (assinaladas com elipse) entre átomos de carbono β p.8
- 5 Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional no Politiofeno de estado fundamental não degenerado. No centro é visto uma única carga associada à formação de um pólaron positivo. p.8
- 6 Representação de uma estrutura bipólaron do Politiofeno, onde apresenta suas bandas de condução (BC) e Bandas de valência (BV) desocupadas. p.9
- 7 Representação esquemática do sistema para o cálculo de transporte eletrônico utilizado. p.38
- 8 Regime de conformação química das estruturas PA (I), PAZ (II) e PAE (III). p.46
- 9 O espectro da densidade eletrônica dos estados π (DOS) para os polímeros (a) PA, (b) PAZ e (c) PAE sem qualquer tipo de defeitos. As setas indicam a posição do último nível ocupado (HOMO). p.48
- 10 O espectro da densidade eletrônica dos estados π (DOS) para polímeros os correspondente aos PA, PAZ e PAE com defeitos como bipólaron. As setas indicam a posição dos níveis de Fermi (nível HOMO). p.49
- 11 Os coeficientes das expansão quadrática para os últimos estados moleculares ocupados em (a) PA, (b) PAZ e (c) PAE. p.50

12	Espectros de Absorção UV-vis Simulados das cadeias do PA(I), PAZ(II) e PAE(III) por cálculos INDO/S-CI.	p. 51
13	Espectros de Absorção UV-vis simulados das cadeias PA(I ⁺⁺), PAZ(II ⁺⁺) e PAZ(III ⁺⁺) com defeitos como bipólarons por cálculos INDO/S-CI.	p. 52
14	Espectros de Fluorescência das cadeias PA(I), PAZ(II) e PAE(III) por cálculos DNdM-INDO/S-CI.	p. 54
15	Espectros de Fluorescência das cadeias PA(I ⁺⁺), PAZ(II ⁺⁺) e PAE(III ⁺⁺) com defeitos bipólaron por cálculos DNdM-INDO/S-CI.	p. 54
16	Espectros de Fosforescência das cadeias PA(I), PAZ(II) e PAE(III) por cálculos DNdM-INDO/S-CI.	p. 56
17	Espectros de Fosforescência das cadeias PA(I ⁺⁺), PAZ(II ⁺⁺) e PAE(III ⁺⁺) com defeitos como bipólaron por cálculos DNdM-INDO/S-CI.	p. 58
18	Configurações totalmente relaxadas para as moléculas PA, PAZ e PAE adsorvidas sobre a superfície de silício coberta por hidrogênio. Em (a) e (b) observa-se duas posições para unir as moléculas e são apresentadas as distâncias médias com a superfície de silício.	p. 59
19	Corrente como uma função da voltagem até 4.0 V para os nanodispositivos PA(I), PAZ(II) e PAE(III) apresentando comportamento não-linear. Estas ressonâncias ocorrem quando um estado E_{left} da ponte corresponde à energia de Fermi E_{right} esquerda ou à direita.	p. 60

Lista de Tabelas

1	Principais transições de absorção eletrônica UV-Vis, determinado por cálculos INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado fundamental.	p. 52
2	Principais transições de absorção eletrônica UV-Vis, determinado por cálculos INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado bipólaron.	p. 53
3	Principais transições de Fluorescência eletrônicas UV-Vis, determinado por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado bipólaron.	p. 55
4	Principais transições de Fluorescência eletrônicas UV-Vis, determinado por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado bipólaron.	p. 55
5	Principais transições de Fosforescência eletrônicas UV-Vis determinados por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseados na otimização da geometria do estado fundamental.	p. 57
6	Principais transições de Fosforescência eletrônicas UV-Vis determinados por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseados na otimização da geometria bipólaron.	p. 57
7	Energia de ligação para posição (a) e posição (b) (Figura 18).	p. 59

Sumário

Introdução	p. 1
1 Nanoestruturas Com Propriedades Condutoras	p. 3
1.1 Nanomateriais	p. 3
1.1.1 Origem dos Polímeros condutores	p. 4
1.2 Polímeros Conjugados	p. 5
1.3 Defeitos Conformacionais	p. 7
1.3.1 Pólaron	p. 7
1.3.2 Bipólaron	p. 9
1.4 Dispositivos Unimoleculares	p. 9
1.5 Estruturas Investigadas	p. 11
1.6 Objetivos	p. 11
2 Metodologia	p. 13
2.1 Formalismo Teórico	p. 13
2.2 Método de Hartree-Fock	p. 15
2.2.1 O Funcional Energia Eletrônico	p. 17
2.2.2 Método de Hartree-Fock Restrito	p. 20
2.2.2.1 As Equações Canônicas de Hartree-Fock	p. 20
2.2.3 Método de Hartree-Fock-Roothaan	p. 23
2.3 Método de Interação de Configurações (CI)	p. 27
2.4 Bases e Aproximações	p. 28

2.5	Teoria do Funcional da Densidade-DFT	p. 29
2.5.1	Considerações Preliminares	p. 29
2.5.2	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	p. 31
2.5.3	O Método de Kohn-Sham	p. 32
2.5.3.1	Orbitais e Sistemas não-interagentes	p. 33
2.5.3.2	As Equações de Kohn-Sham	p. 34
2.5.4	Aproximação para o Funcional de Troca e Correlação- $E_{XC}(\rho)$	p. 36
2.6	Função de Green de Não-Equilíbrio-NEGF	p. 37
2.6.1	Representação Esquemática do Sistema	p. 37
2.6.2	Sistema de Não-Equilíbrio	p. 38
2.6.3	Densidade de Carga	p. 42
2.6.4	Corrente Elétrica	p. 43
2.7	Descrição dos Métodos	p. 45
3	Resultados e Discussões	p. 48
3.1	Densidade de Estados - DOS	p. 48
3.2	Espectro de Absorção-UV Visível	p. 50
3.3	Espectros de Fluorescência e Fosforescência	p. 53
3.4	Propriedades de Transporte Eletrônico	p. 58
	Considerações Finais	p. 61
	Referências	p. 63
	Apêndice A - Artigo 1	p. 67
	Apêndice B - Artigo 2	p. 77

Introdução

Nos últimos anos, a busca por materiais condutores eficientes tem estimulado os estudos teóricos e experimentais sobre as propriedades dos polímeros conjugados.¹⁻³ Estes materiais apresentam propriedades mecânicas bastante interessantes (em muitos casos) e seus processamentos podem ser pouco dispendiosos tecnologicamente. Quanto a sua aplicação, diversos tipos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos já foram demonstrados como: LEDs, transistores, optoacopladores, fotodiodos, triodos, reguladores de voltagem e até mesmo laser.⁴

Um outro aspecto importante é analisar esses dispositivos sob efeito de dopagem de carga (defeito de carga), visto que, nesse processo a condutividade elétrica desses materiais pode mudar drasticamente. Em particular, a compreensão das mudanças nas propriedades eletrônicas causado por defeitos é uma tarefa crucial para esses sistemas. Neste sentido, inúmeros trabalhos foram desenvolvidos visando estudar a transição isolante-metal causada por defeito induzidos em estruturas poliméricas como, por exemplo, o poliacetileno (PA).⁵⁻⁷ Seguindo a mesma linha de investigação, similares transições isolante-metal têm sido encontrado para policarbonitrila (PC)⁸ e poliazina (PAZ)⁹ (polímeros isoeletrônicos ao PA), nos termos de doping e/ou inclusão de defeitos. E mais, copolímeros de PA e PC,¹⁰ e de PAZ e PC,¹¹ e do copolímero PA e PAZ¹² com defeitos tipo neutro e bipolaron, também foram investigados. De Moura et al.¹³ examinaram a natureza dos estados eletrônicos em um modelo tight-binding unidimensional com as energias localizadas, exibindo a longa distância correlacionada e amplitudes esperadas não aleatórias, o que provoca uma transição isolante-metal como de Anderson.¹⁴

Nos trabalhos citados anteriormente foram apontadas várias metodologias específicas para polímeros isoeletrônicos unidimensional e no presente trabalho propõe-se, especificamente, o design de transporte eletrônico com base em fundamentos anteriores, atualizados, como metodologias estado da arte para design do dispositivo.

De forma a concretizar o objetivo do trabalho, analisaram-se as mudanças na densidade de estados (DOS) dos polímeros PA, PAZ, e PAE (poliazoteno) em seus estados puros e defeito tipo bipolaron, utilizando a metodologia baseada na tight binding (para DOS) juntamente com as metodologias *ab initio* e Teoria do Funcional da Densidade para a otimização das geometrias, análise da interação dos oligômeros e a interação com a superfície de silício. E mais, calcularam-se

seus espectros de absorção para as excitações simples e os espectros de fluorescência e fosforescência para os estados excitados (primeiro singleto e primeiro tripleto). Já os cálculos de transporte eletrônico foram feitos através do método da Função de Green de Não-Equilíbrio combinado com a Teoria do Funcional da Densidade. Além disso, utilizaram-se apenas a função de onda e transporte eletrônico para a confirmação da transição isolante-metal sob a ionização ao nível de Fermi. Finalmente, o principal objetivo é entender a transição isolante-metal e a interação dos oligômeros com a superfície de silício para design de dispositivo eletrônico molecular.

1 Nanoestruturas Com Propriedades Condutoras

1.1 Nanomateriais

Sua produção se dá por dois métodos físico-químicos que possibilitam determinar estruturas com propriedades especiais mediante a manipulação intencional de átomos e moléculas. O primeiro chamado procedimento “*de baixo para cima*” baseado na tentativa de produção do material utilizando seus componentes mais básicos via deposição lenta e controlada dos átomos sobre uma superfície bastante polida e regular. Neste processo um grande número de átomos depositados se organiza de forma espontânea formando estruturas bem definidas de tamanho nanométricos. Além desse, há outra possibilidade de fabricar nanomateriais a partir de uma amostra maior eliminando seu excesso. Esse procedimento é chamado “*de cima para baixo*” e se vale de técnicas de litografia, onde ocorrem várias etapas de corrosão química seletiva, bastante precisa na preparação de materiais mediante um bloco macroscópico do material.^{15,16}

Exemplo desses avanços está na nanoeletrônica: armazenamento e processamento de informações. Uma delas foi a redução das dimensões dos dispositivos de memória dos computadores que antes de 1985 possuíam tamanho mais ou menos 1 μm . Posteriormente, em meados de 1995, o tamanho do chip Pentium reduziu-se acerca de um terço de micrômetro, aproximadamente 330 nm. E gradativamente, a tendência é que as dimensões continuem diminuindo chegando à 100 nm. Entretanto, recentemente foi apresentado o menor transistor criado no mundo, formado por uma folha de grafeno (dez átomos de carbono de comprimento - 1 nm) com a espessura de um átomo de carbono. Os resultados são surpreendentes haja vista que os chips mais modernos são constituídos por transistores de 45 nm.¹⁷

Uma outra aplicação é alteração nas propriedades mecânica dos materiais tornando-os mais resistentes, fortes e leves. De uma forma geral as propriedades mecânicas dos materiais estão fortemente ligadas ao tamanho e à disposição espacial dos grãos dessas estruturas. Em particular, os nano-tubos de carbono se apresentam com propriedades mecânicas notáveis, sendo mais resistentes e mais leves do que o aço.

Em outro âmbito, as nanoestruturas possuem propriedades interessantes a serem exploradas comercialmente. É o caso das nanopartículas que apresentam dimensões reduzidas e ao serem incorporadas aos polímeros levam à materiais conhecidos como nanocompósitos. Esses materiais são muitas vezes transparentes e têm propriedades mecânicas superiores à dos plásticos convencionais. Espera-se que, em curto prazo, os nanocompósitos estejam substituindo os copos e garrafas descartáveis usados atualmente.³⁰ Isto é, a produção de materiais a base de nanocompósitos é mais barato e os nanocompósitos são mais biodegradáveis que os plásticos usuais.

Assim como as propriedades ópticas, as propriedades magnéticas dos nanomateriais dependem da dimensão de suas nanopartículas. O ferro é um desses exemplos. Ele é um material magnético usado para fazer ímãs permanentes, entretanto, suas nanopartículas de tamanho menor que 10 nm deixam de apresentar caráter magnético. Essas contribuições possibilitarão a fabricação controlada de filmes metálicos extremamente finos, com espessura igual a 1 nm, ou menor.¹⁵ Portanto, nanomateriais em sistemas orgânicos são constituídos por sistemas moleculares orgânicos que possibilitam o avanço de técnicas de síntese orgânica capazes de criar moléculas com fins específicos.

1.1.1 Origem dos Polímeros condutores

Ocorreu em meados dos anos 50 com a idéia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros.¹⁹⁻²³ Os polímeros (condutores) são classificados em dois grandes grupos: No primeiro, chamados de “polímeros condutores extrínsecos”, necessitam da adição de cargas condutoras em seus sistemas; no segundo, conhecido como “polímeros condutores intrínsecos”, a corrente elétrica é transmitida sem a necessidade da incorporação de cargas condutoras. O estudo dessa última classe de polímeros vem se intensificando (propriedades físicas como, por exemplo, a condutividade elétrica), por causa de suas diversas aplicações.

Só em meados da década de 70, uma classe de polímeros com considerável caráter condutor de eletricidade foi preparada, muito embora, a proposta da criação de dispositivo orgânico com alta condutividade elétrica, comparado à dos metais, já tenha sido sugerida a mais de meio século. Sua descoberta aconteceu acidentalmente por Hideki Shirakawa no laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976.

Um exemplo desses esforços foi a sintetização do poliacetileno que mais tarde, pelo processo de dopagem, adquiriu propriedades condutoras semelhantes à do cobre metálico à temperatura

ambiente. De posse desses resultados foi inquestionável a boa capacidade condutora dos polímeros, abrindo espaço para a sintetização de outros com mesmas especificidades.²¹ E devido suas propriedades elétrica, magnética e óptica de metais e semi-metais, geralmente são conhecidos por “metais sintéticos”. Por outro lado, o mais adequado seria chamá-los de “polímeros conjugados” pois suas cadeias são formadas por ligações conjugadas. Assim, o conjunto de estados estendidos por suas cadeias, favorece o transporte eletrônico no sistema.

Atualmente, moléculas de cadeias de polifenilenos, trans-poliacetilenos e metilenos ganham destaque nos estudos de dispositivos moleculares orgânicos. Os polifenilenos envolvem cadeias orgânicas de anéis aromáticos (fórmula molecular: C_6H_6) enquanto os trans-poliacetilenos formam cadeias carbônicas insaturadas. Já os metilenos são cadeias carbônicas saturadas e como os trans-poliacetilenos podem ser classificados como Nanofios Orgânicos (*ONW - Organic Nanowire*).²⁴

1.2 Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados apresentam em sua cadeia principal átomos de carbonos, cuja formação geométrica é tal que os elétrons de valência podem ser melhor representados por orbitais hibridizados do tipo sp^2 .²⁵ Esta configuração apresenta três orbitais híbridos sp , cujos lóbulos principais são coplanares e um outro orbital puro que não se mistura com os outros três, chamado $2p_z$, com seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais, como mostra a Figura (1)¹.

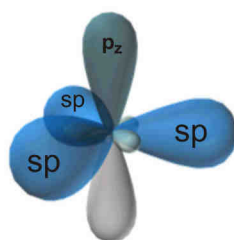


Figura 1: Representações dos orbitais híbridos sp e $2p_z$ para o átomo de carbono.

Esta perpendicularidade gera estados eletrônicos moleculares com energias muito diferentes: (i) quando os estados eletrônicos são gerados a partir de uma base $2p_z$, os estados são conhecidos como estados π ; (ii) quando os estados eletrônicos são gerados mediante uma base de orbitais

¹Fonte: www.energiasul.com.br/.../quimica333hibridizacao%20do%20carbono.ppt

híbridos sp , os estados são denominados como estados σ . Resumidamente, os estados π são gerados por ligações dos orbitais $2p_z$ entre os átomos de carbonos (ligações insaturadas) e, os estados σ , por ligações do tipo coplanar híbrida sp^2 , entre os átomos de carbono (ligações saturadas). A figura (2a) representa as ligações do tipo σ : ligações mais localizadas sendo mais fortes do que as ligações tipo π .

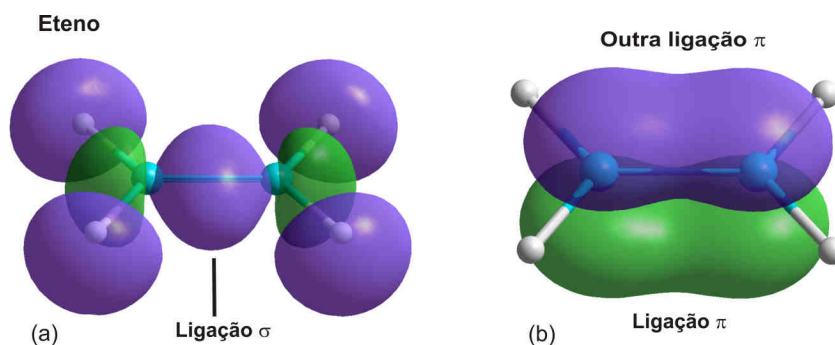


Figura 2: Representações dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo σ (a) e π (b) entre átomos de carbono para o eteno. Os átomos em azul simbolizam os carbonos e os em branco representam os hidrogênios.

Já as ligações do tipo π formam um orbital molecular estendido por toda estrutura molecular constituindo o sistema π (Figura 2b) devido ao recobrimento dos orbitais $2p_z$ de átomos vizinhos, gerando o conceito de comprimento da conjugação, que é a extensão do sistema π , sendo ela responsável pela condutividade eletrônica. Assim, a energia dos estados eletrônicos moleculares π é maior do que as do tipo σ . Com isso, os orbitais $2p_z$ contribuem de forma significativa nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros.

Quando a cadeia de um dado polímero conjugado é bastante longa, ela apresenta orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dando origem as bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda todos os estados eletrônicos desocupados. Estas bandas são conhecidas como banda de valência (HOMO - highest occupied molecular orbital) e banda de condução (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) vistas na figura (3). A diferença entre as energias do nível LUMO e nível HOMO é denominada de lacuna de energia (gap) do semiconductor.

E mais, a absorção de um fóton transfere elétron da banda de valência para a banda de condução, num polímero conjugado, e conseqüentemente, isso implica numa redistribuição da densidade eletrônica e uma relaxação da cadeia (ou segmento de cadeia) polimérica, que corresponde a um forte acoplamento elétron-fônon. Como consequência, se o elétron retornar à banda de valência, o fará de um nível energeticamente mais baixo e emitirá um fóton de energia menor

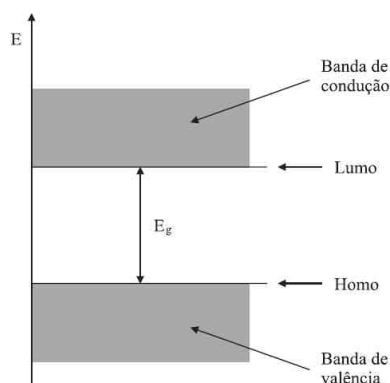


Figura 3: Diagrama de energia de um material semiconductor.

que a daquele absorvido.⁴

1.3 Defeitos Conformacionais

Há uma forma de alterar drasticamente a condutividade elétrica dos polímeros conjugados, através do processo de dopagem. Neste processo, o dopante não se aloja na estrutura molecular e, sim, passa a interagir com a macromolécula ocasionando numa dopagem intersticial. Isto é, nesta região de interação há uma mudança nas ligações da estrutura polimérica acarretando numa deformação estrutural. Esta deformação pode ser produzida por campo eletromagnético gerado entre polímero e dopante podendo, ocasionalmente, ocorrer até transferência de carga entre dopante e o polímero.

Por exemplo, ao se dopar um sistema heterocíclico, os comprimentos das ligações entre os átomos dos anéis são modificadas na região onde se encontra o dopante e o anel desta região. Isto implica na mudança do caráter aromático desse anel para caráter quinóide, vista na figura (4).

Estas deformações provocadas na estrutura polimérica devido a presença de dopante causa um defeito na regularidade das repetições dos monômeros no polímero. Tais defeitos são conhecidas como defeitos conformacionais.²⁶ Há vários tipos de defeitos conformacionais, entretanto, serão discutidos apenas os tipos Pólaron e Bipólaron.

1.3.1 Pólaron

Ao se dopar um polímero conjugado formado por monômeros heterocíclicos como, por exemplo, o Politiofeno (PT), o defeito conformacional gerado, necessariamente, armazena carga trans-

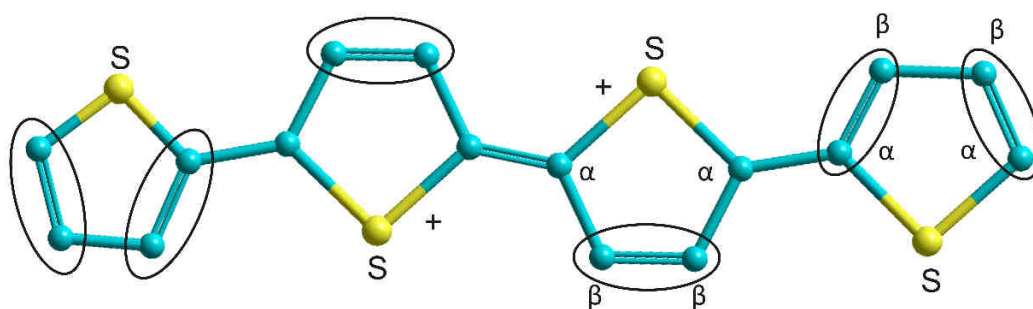


Figura 4: Representação de um sistema heterocíclico com a presença de heteroátomos de enxofre. Nos anéis com caráter aromático, as ligações "simples" estão entre os átomos de carbono β ; enquanto, anéis com característica quinóide apresentam suas ligações "duplas" (assinaladas com elipse) entre átomos de carbono β .

ferida entre dopante e polímero. Para este caso, o polímero não apresenta simetria estrutural e suas ligações σ e π não podem ser alternadas sem gasto de energia. Com isso, para um único defeito tipo pólaron surgem dois estados de defeitos (rasos): um próximo ao fundo da banda de condução e outro próximo ao topo da banda de valência (figura 5).

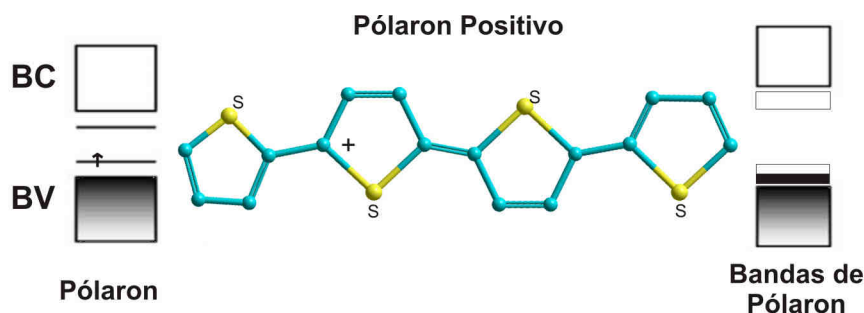


Figura 5: Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional no Polítiofeno de estado fundamental não degenerado. No centro é visto uma única carga associada à formação de um pólaron positivo.

Quando a concentração de dopantes é aumentada (tipo p), por exemplo, aumenta-se a quantidade de defeitos conformacionais que se interagem e geram duas bandas de defeitos: uma completamente desocupada e outra semi-preenchida (no caso do pólaron positivo), podendo ou não, gerar uma transição isolante-metal. Um outro aspecto peculiar é na região onde se encontra o defeito conformacional, o anel é deformado e a estrutura polimérica na região do dopante deixa de apresentar um caráter aromático e passa a apresentar um caráter quinóide pela inversão da dimerização (ou seja, hove uma inversão na conjugação) no anel.

1.3.2 Bipólaron

Neste tipo de defeito conformacional, cada dopante (tipo p), por exemplo, contribui com duas cargas positivas (dois buracos) para a estrutura do polímero. Isto faz com que a banda de defeito junto ao topo da banda de valência e junto a base da banda de condução sejam desocupadas, conforme a figura (6).

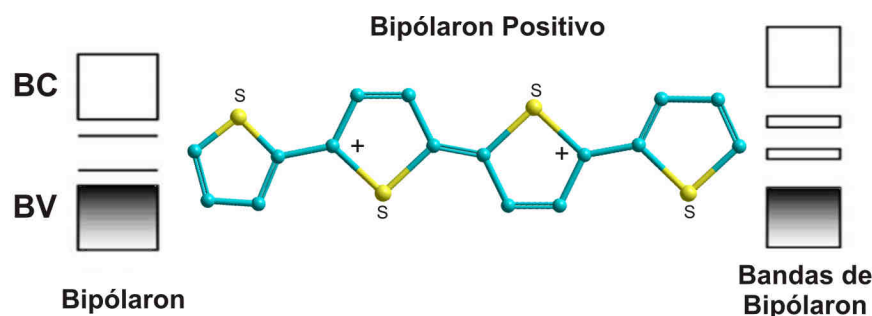


Figura 6: Representação de uma estrutura bipólaron do Politiófeno, onde apresenta suas bandas de condução (BC) e Bandas de valência (BV) desocupadas.

Uma diferença entre os defeito tipo Pólaron e Bipólaron se encontra no *spin*. Enquanto, o defeito conformacional tipo Bipólaron não apresenta *spin*, o defeito conformacional tipo pólaron apresenta. Por outro lado, os defeitos conformacionais do tipo polarônicos apresentam estados de defeitos (rasos), próximos às bandas de condução e valência, já os defeitos conformacionais bipolarônico apresentam estados de defeitos (profundos) são localizados próximos ao centro do *gap*.

1.4 Dispositivos Unimoleculares

Antes de discorrer sobre os dispositivos unimoleculares em sistemas orgânicos é bom compreender seu contexto na nanoeletrônica molecular, isto é, moléculas isoladas em dispositivos eletrônicos.

A nanoeletrônica molecular teve seu início no trabalho publicado por Aviram & Ratner²⁷ em 1974 cuja proposta era construir moléculas com propriedades retificadoras pela combinação de grupos de moléculas aceitadoras (tipo-p) e doadoras (tipo-n) através de ponte alifática sob efeito de campo elétrico externo. Esses sistemas funcionariam a partir do transporte de elétrons via orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) e os desocupados de mais baixa energia (LUMO). Os elétrons efetuariam sucessivos tunelamentos da fonte ao dreno.

O mecanismo de transporte dos elétrons se daria: um elétron do HOMO (localizado na parte doadora da molécula) tunelaria elasticamente para o ânodo e simultaneamente outro elétron tunelaria elasticamente do cátodo para o LUMO (localizado na parte aceitadora da molécula). Em seguida, o elétron da parte aceitadora (LUMO) tunelaria inelasticamente para a parte doadora (HOMO) da molécula. Quando a polarização do campo elétrico externo é invertida, o processo ocorreria: um tunelamento elástico de um elétron do cátodo para o LUMO (localizado na parte doadora da molécula), enquanto que, no mesmo instante, outro elétron sofreria tunelamento elástico do HOMO (localizado na parte aceitadora) para o ânodo, em seguida, haveria o tunelamento inelástico do elétron da parte doadora para a aceitadora da molécula.

Um mecanismo alternativo foi proposto por Ellenbogen & Love,²⁸ nele o transporte de elétrons ocorreria somente via orbitais moleculares desocupados. Nesse contexto, um elétron tunelaria elasticamente do cátodo para o LUMO (localizado na parte aceitadora da molécula); este elétron então tunelaria inelasticamente pela barreira de potencial ‘gerada’ pela ligação para outro orbital desocupado (LUMO+n) localizado na parte doadora da molécula e, por fim, tunelaria elasticamente para o ânodo.

Em ambas as propostas os dispositivos moleculares com caráter retificador apresentam uma semelhança: a assimetria da molécula. Tal característica restringe o número de moléculas capazes de serem implementadas como dispositivos funcionais retificadores. Portanto, é necessário identificar dentre essas, quais moléculas são mais promissoras.

De modo geral, as moléculas com propriedades retificadoras podem ser dispostas em três tipos:^{29,30}

- **Moléculas ‘D-ponte σ -A’:** A ponte que conecta a parte doadora e aceitadora da molécula é do tipo σ . Essa ponte forma ligações saturadas (ou localizadas) criando uma relativa separação entre a parte aceitadora e doadora da molécula, pois, as ligações σ não formam os canais de condução;
- **Moléculas ‘D-ponte π -A’:** Nesse tipo de ponte, a parte doadora e aceitadora está conectada por um sistema de conjugação π , ou seja, ligações insaturadas (duplas ligações e simples alternadas) de modo que o sistema fica fortemente acoplado;
- **Moléculas que apresentam apenas sistema conjugado com ausência de grupos doador e aceitador.** Para essas moléculas a presença dos orbitais moleculares (canais de condução) pouco adianta para o transporte de elétrons, devido, sua simetria. Com isso, os efeitos de retificação são manifestados se houver uma quebra dessa simetria, isto

pode ser feito, através da disposição das moléculas de forma assimétrica entre os eletrodos externos.

Um dispositivo molecular efetivamente funcional precisa ser analisado num conjunto completo eletrodo-molécula-eletrodo e não de forma isolada. Nesse ponto, é importante destacar alguns avanços no campo da nanoeletrônica molecular como: células solares, sensores, diodos emissores de luz (LEDs) e dispositivos unimoleculares.³¹

Já os dispositivos unimoleculares, os nanotubos, pontos quânticos e moléculas são candidatos em potencial para a montagem de nanofios, diodos e transistores. Experimentalmente, já é possível montar nanotransistores cuja fonte (eletrodo negativo) e o dreno (eletrodo positivo) estejam conectados através de um ponto quântico ou nanopartícula. No entanto, a produção de pontos quânticos regulares, de mesmo tamanho e com alta reprodutibilidade, re-presenta ainda um grande desafio.¹⁹

1.5 Estruturas Investigadas

Os polímeros conjugados usados neste trabalho foram: Poliacetileno (PA), Poliazina (PAZ) e Poliazoeteno (PAE). O PA apresenta condutividade elétrica muito alta, sob dopagem, sendo superior a 12 ordens de grandezas de diferença entre o isolante e o metal. Já PAZ é um polímero conjugado pertencente à mesma classe de materiais que o PA e pode ser entendida através de uma dupla repetição do átomo de nitrogênio (N) no lugar do átomo de carbono e hidrogênio (CH). A PAZ é isoeletrônico do PA e tem como vantagem uma maior estabilidade devido a presença de nitrogênio.³² Por fim, o PAE mostra uma estrutura um tanto semelhante ao PAZ exceto pela substituição de um átomo de carbono (C) por um de nitrogênio (N).

1.6 Objetivos

O presente trabalho busca investigar algumas propriedades importantes das estruturas PA, PAZ e PAE em seus estados puros e de defeitos tipo bipólaron mediante cálculos: (i) da densidades de estados (DOS), através de metodologia baseada em tight binding em conjunto com *ab initio* e Teoria do Funcional da Densidade; (ii) dos espectros de absorção para excitações simples e dos espectros de fluorescência e fosforescência para estados excitados (primeiro singleto e primeiro tripleto) e (iii) de transporte eletrônico via método da Função de Green de não-equilíbrio combinada a Teoria do Funcional da Densidade (apenas para os estados neutros). A partir de

alguns desses cálculos pode-se caracterizar a transição isolante-metal dos sistemas e, através dos outros, compreender a conexão entre os oligômeros e a superfície de silício (111) para design de dispositivo eletrônico molecular.

2 Metodologia

2.1 Formalismo Teórico

A proposta é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística para o caso de “ n ” partículas onde a função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ dependeria das coordenadas de todas as partículas. E a partir desta solução, pretende-se estudar o comportamento de estruturas moleculares mediante a construção de suas funções de ondas.

Por outro lado, há uma imensa dificuldade em resolver essa equação para o caso multieletrônico analiticamente, uma vez que o operador Hamiltoniano assume forma complexa e sua aplicação na função de onda não é trivial. Em outras palavras, faz-se necessário resolvê-la através de cálculo de estrutura eletrônica. Então, a equação para um sistema de muitos corpos arbitrário constituído de “ N ” núcleos e “ n ” elétrons é descrita por,

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

Na equação (2.1), \hat{H} é o Operador Hamiltoniano que permite obter informações sobre a energia total do sistema e é constituído por outros dois operadores (Operador Energia Cinética e Operador Energia Potencial), como se pode ver abaixo,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}, \quad (2.2)$$

que, substituído na equação (2.1) assume a representação dada pela equação (2.3) no formalismo ondulatório de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + \hat{V}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Assim, o Hamiltoniano para o caso de muitos corpos (elétrons e núcleos) em unidades atômicas assume a forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN}, \quad (2.4)$$

onde,

$$\begin{aligned}\hat{T}_N &= - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} && \text{(Operador Energia Cinética dos Núcleos)} \\ \hat{T}_e &= - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} && \text{(Operador Energia Cinética dos Elétrons)} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} && \text{(Operador Energia Potencial Elétron-Elétron)} \\ \hat{V}_{Ne} &= - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} && \text{(Operador Energia Potencial Núcleo-Elétron)} \\ \hat{V}_{NN} &= - \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} && \text{(Operador Energia Potencial Núcleo-Núcleo)}\end{aligned}$$

com,

$$\begin{aligned}M_A &= \text{Massa do Núcleo A} \\ Z_A &= \text{A carga do Núcleo A} \\ R_{iA} &= \text{A distância entre o elétron i e o Núcleo A} \\ R_{AB} &= \text{A distância entre os Núcleos A e B} \\ r_{ij} &= \text{A distância entre os elétrons i e j.}\end{aligned}$$

E, substituindo tais operadores na equação (2.4), define-se o operador Hamiltoniano para um sistema multieletrônico:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.5)$$

A partir da equação (2.5) se aplicará a primeira aproximação conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer cuja finalidade, entre outras, é reduzir sua forma para um melhor tratamento matemático.

A aproximação Born-Oppenheimer consiste em duas observações importantes. A primeira assume a equação de Schrödinger separável em uma parte eletrônica e outra nuclear. Na segunda, a parte eletrônica do Hamiltoniano é simplificada levando o termo correspondente à energia cinética dos núcleos à zero. Isso porque os elétrons são menos massivos (1840 vezes menos) do que os prótons acarretando por sua vez uma velocidade desprezível aos núcleos se comparada com a velocidade dos elétrons. Portanto, pode-se reescrever a equação de Schrödinger apenas com a parte eletrônica:

$$\hat{H}_{Eletr} \Phi_{Eletr} = E_{Eletr} \Phi_{Eletr}. \quad (2.6)$$

Agora \hat{H}_{Eletr} é o Hamiltoniano eletrônico, E_{Eletr} é a energia eletrônica do sistema e Φ_{Eletr} é a função de onda eletrônica (depende somente das coordenadas dos elétrons). E o Hamiltoniano eletrônico dado pela equação (2.7) e a energia total do sistema pela equação (2.8) são explicitados por,

$$\hat{H}_{Eletr} = - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}}, \quad (2.7)$$

$$E_{Total} = E_{Eletr} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.8)$$

A (2.8) representa a energia total do sistema para núcleos fixos e, seu segundo termo, a energia de repulsão eletrostática entre os núcleos. Esta energia de repulsão é uma constante no sistema.

Para a maioria dos fenômenos de interesse, executam-se cálculos com geometria molecular em equilíbrio, na busca de configurações nucleares que minimizam a energia molecular da estrutura. Isto quer dizer, o uso de rotina (no caso, computacional) que resolva a equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares diferentes de tal forma que sua solução convirja para um valor com menor energia. Por esse motivo, adota-se aproximação de Born-Oppenheimer, para simplificar os cálculos matemáticos na resolução da equação de Schrödinger original.³³

Essa aproximação também permite soluções que consideram o movimento nuclear, mas, para isso, a influência eletrônica se comportaria a semelhança de um potencial dependente das posições nucleares. Mas, neste trabalho não será desconsiderado o movimento nuclear das moléculas, já que, o objetivo é caracterizar o transporte eletrônico das estruturas analisadas.

Por fim, o capítulo visa desenvolver a equação (2.6) via métodos quânticos de cálculo de estrutura eletrônica de equilíbrio (Hartree-Fock e DFT) e de não-equilíbrio (Função de Green).

2.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock teve seu início na década de 20. Mas, foi em 1927, que Hartree propôs um procedimento denominado “Método Campo Auto-Consistente”(SCF) que prima o cálculo das aproximações das funções de onda e a energia para átomos e íons. A idéia por trás é reduzir um problema de “ n ” elétrons (multieletrônico) para um caso de um único elétron (monoeletrônico) sob a influência de um campo médio gerado pelos demais. Ou seja, num primeiro momento os elétrons do átomo devem ser tratados como se seus movimentos fossem

independentes dos outros. Então, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser separada num conjunto de equações, uma para cada elétron, de tal forma que pode ser resolvida sem demasiada dificuldade, porque cada equação depende apenas das coordenadas de um único elétron.²⁴

A sugestão é dividir os termos de repulsão eletrônicos da equação (2.7) em componentes monoelétrôni-co, pois, sabe-se que a equação de Schrödinger pode ser resolvida para o caso monoelétrônico exatamente. Desta forma, o Hamiltoniano eletrônico pode ser reescrito como a soma dos operadores de um elétron. As soluções da equação se dariam pela separação de variáveis da função de onda e, essas soluções, seriam o produto de funções de um elétron, ou seja,

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1^{(1)} \otimes \psi_2^{(2)} \otimes \dots \otimes \psi_n^{(n)}. \quad (2.9)$$

A função Ψ é conhecida como Orbital Molecular (O.M.) e o produto das funções ψ é denominado *produto de Hartree* que mais tarde será integrado o termo de Spin. A representação de ψ indica que os elétrons são independentes entre si e os orbitais moleculares dependem unicamente das coordenadas de cada elétron.

Em conseqüência, a aproximação gera um conjunto de n equações diferenciais lineares com o operador \hat{H}_{Eletr} reescrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{Eletr} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}}. \quad (2.10)$$

onde na equação (2.10) o termo $\hat{h}(\mu)$ é o operador Hamiltoniano para uma partícula do μ -ésimo elétron sob a influência do campo dos núcleos fixos visto na equação (2.11). E $\frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}}$ é o termo da energia potencial dos μ e ν -ésimos elétrons. Abaixo é definido o termo $\hat{h}(\mu)$.

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_{A=1}^n \frac{1}{r^{\mu A}} \quad (2.11)$$

Já os termos da equação (2.11) são: $\frac{\nabla_{\mu}^2}{2}$ se refere a energia cinética do μ -ésimo elétron, e $\sum_{A=1}^n \frac{1}{r^{\mu A}}$ a energia potencial coulombiana da interação elétron-núcleo.

Os cálculos realizados na próxima seção foram feitos no sistema de camada fechada, já que parte do trabalho foi desenvolvido neste campo de atuação.

2.2.1 O Funcional Energia Eletrônico

Este funcional³⁴ indica as possíveis energias que o sistema assumirá. Com isso, uma primeira expressão para a função energia eletrônica seria:

$$E = \langle \Phi_{Elet} | \hat{H}_{Elet} | \Phi_{Elet} \rangle. \quad (2.12)$$

Essa expressão é oriunda da equação (2.6) após ser multiplicada pela esquerda por $\langle \Phi_{Elet} |$ e supondo também as funções Φ_{Elet} ortogonais. Ou seja, $\langle \Phi_{Elet} | \Phi_{Elet} \rangle = 1$. E mais, substituindo a equação (2.10) na equação (2.12), tem-se (simplificando a notação $\Phi_{Elet} \rightarrow \Phi$):

$$E = \langle \Phi | \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) | \Phi \rangle + \langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \Phi \rangle. \quad (2.13)$$

Daqui por diante será introduzido um outro conceito muito importante no cálculo de estrutura eletrônica: O Determinante de Slater. Ele garante que na troca de pelo menos dois de seus elétrons, em relação as suas coordenadas, o *Princípio de Exclusão de Pauli* continue válido. Para isso, a função de onda que descreve sistemas de muitos elétrons, tem que ser anti-simétrica necessariamente.

Antes de continuar o estudo sobre o determinante de Slater, será necessário um aprofundamento no conceito sobre Orbital Molecular. Ele será definido da forma mais geral como: $\varphi_i(\vec{r}^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$. Onde (x^μ, y^μ, z^μ) são as coordenadas do elétron e φ_i o estado eletrônico.

Ao integrar a função do Spin, ela se chamará de Spin-Orbital Molecular (S.O.M.) definido por,

$$\Psi_i(q^\mu) = \psi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \otimes \eta(S^\mu), \quad (2.14)$$

com,

$$\eta(S^\mu) = \begin{matrix} \alpha(\mu) \\ \beta(\mu). \end{matrix}$$

Para equação spinorial acima, os dois termos correspondem aos elétrons com spin $\alpha(\mu)$ “para cima” e spin $\beta(\mu)$ “para baixo” são “variáveis de spin” definidas para simplificar as deduções futuras. Os termos são funções somente das coordenadas espaciais de um elétron.

Então, a função de onda total de n elétrons é constituída por um produto de funções anti-

simétricas (spin-orbitais) que satisfazem o *Princípio de Exclusão de Pauli*. Dada por,

$$\Phi = \frac{1}{(n!)^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} P_i \{ \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_n^{(n)} \}. \quad (2.15)$$

Com Φ sendo a função de onda total para n elétrons e P_i , o operador da i -ésima permutação dos índices n e p_i o número de troca para que a μ -ésima permutação resulte nos termos originais do determinante.²⁶

Por fim, é possível determinar o valor esperado de energia do sistema (assumindo as funções de Hartree normalizadas), para isso, será usado um sistema de *camada fechada* ($2n$ elétrons) como fora dito anteriormente. Este sistema assume partículas em um mesmo estado quântico espacial, contudo, com diferentes spins. Da equação (2.13), chega-se:

$$E = \langle \Phi | \sum_{\mu=1}^{2n} \hat{h}(\mu) | \Phi \rangle + \langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \Phi \rangle. \quad (2.16)$$

A equação (2.16) será separada em dois termos cujos respectivos resultados serão apresentados nas expressões (2.17) e (2.18), ou seja,

$$\langle \Phi | \sum_{\mu=1}^{2n} \hat{h}(\mu) | \Phi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{2n} h_i,$$

com,

$$h_i = \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{h}(\mu) \varphi_i^{(\mu)} d\tau^\mu. \quad (2.17)$$

E,

$$\langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \Phi \rangle = \sum_{\substack{i,j \\ i > j}}^{2n} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.18)$$

onde,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^{*(\mu)} \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^{(\mu)} \varphi_j^{(\nu)} d\tau^{\mu\nu}, \quad (2.19)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^{*(\mu)} \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^{(\nu)} \varphi_j^{(\mu)} d\tau^{\mu\nu}. \quad (2.20)$$

Das expressões (2.19) e (2.20) se segue,

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^* = \langle ij | ij \rangle = (ii | jj). \quad (2.21)$$

$$K_{ij} = K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^* = \langle ij | ji \rangle = (ij | ji). \quad (2.22)$$

e, $J_{ii} = K_{ii}$.

A equação (2.19) é a integral de Coulomb entre as densidades eletrônicas $|\varphi_i|^2$ e $|\varphi_j|^2$; já a equação (2.20) é a integral de Troca e não possui análogo clássico. Destas expressões se obtêm os Operadores de Coulomb e de Troca.

A partir da definição da integral de Coulomb pode-se chegar ao Operador de Coulomb $\hat{J}_j^{(\mu)}$.

$$\hat{J}_j^{(\mu)} \left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle = J_j \left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle. \quad (2.23)$$

E realizando cálculos simples de BraKet, encontra-se o operador de Coulomb,

$$\hat{J}_j^{(\mu)} \left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle = \left(\int \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_j^{(\nu)} d\tau^\nu \right) \left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle. \quad (2.24)$$

Agora se definirá o Operador de Troca $\hat{K}_j^{(\mu)}$ a partir de sua equação de autovalor,

$$\hat{K}_j^{(\mu)} \left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle = K_j \left| \varphi_j^{(\mu)} \right\rangle. \quad (2.25)$$

E similarmente ao caso anterior, tem-se o operador de Troca,

$$\hat{K}_j^{(\mu)} \left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle = \left(\int \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^{(\nu)} d\tau^\nu \right) \left| \varphi_j^{(\mu)} \right\rangle. \quad (2.26)$$

É perceptível que ao se aplicar o Operador de Troca no estado $\left| \varphi_i^{(\mu)} \right\rangle$ resulta no autovalor K_j e o estado é alterado de i para j , mostrando assim, o papel do Operador de Troca.

Outro comentário importante é que esses Operadores são hermitianos e permitem reescrever as integrais de Coulomb J_{ij} dado pela equação (2.19) e Troca K_{ij} dado pela equação (2.20), respectivamente,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{J}_j^{(\mu)} \varphi_i^{(\mu)} d\tau^\mu, \quad (2.27)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{K}_j^{(\mu)} \varphi_i^{(\mu)} d\tau^\mu. \quad (2.28)$$

Por fim, substituindo as equações (2.17) e (2.18) na equação (2.16), encontra-se:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{2n} h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{2n} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.29)$$

Que é chamada de função Energia do Hamiltoniano Eletrônico. Esta expressão pode ser

reescrita usando $\frac{N}{2}$ funções espaciais $\varphi(\vec{r})$ diferentes, com cada uma delas associadas a um par (α, β) de spins (configuração de camada fechada), em vez de elétrons $2n$.³⁴ Portanto, a função revela os possíveis estados de energia que dois elétrons podem assumir, no mesmo estado espacial, mas spinorialmente diferente.

$$E = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.30)$$

2.2.2 Método de Hartree-Fock Restrito

A metodologia de Hartree-Fock Restrito trabalha com spin-orbitais restritos, os quais possuem a mesma função espacial para funções spinoriais α (spin up) e β (spin down). Ou seja, os sistemas moleculares estudados trabalham com dois elétrons ocupando o mesmo estado espacial com diferente parte spinorial.

2.2.2.1 As Equações Canônicas de Hartree-Fock

Nesta seção serão obtidas as equações canônicas de Hartree-Fock cujas soluções são spin-orbitais moleculares. Para isso, aplica-se-á método variacional no funcional energia eletrônica com fins de se determinar o Operador de Fock e a energia do estado fundamental para um sistema de camada fechada.

Então, dado a equação de Schrödinger (2.6) com o operador Hamiltoniano representado pela

$$\hat{H}_{Elet} = \sum_{\mu=1}^{\frac{N}{2}} \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{\frac{N}{2}} \frac{1}{r^{\mu\nu}}, \quad (2.31)$$

e considerando uma classe de funções constituídas por monodeterminantes visto na equação (2.15) com spin-orbitais moleculares a determinar.

O funcional é dado por,

$$E[\Phi] = \int \Phi^* \hat{H}_{Elet} \Phi d\tau, \quad (2.32)$$

e substituindo a equação (2.31) na equação (2.32), como foi feito na seção anterior, resulta no funcional da energia eletrônica. Agora será considerado uma classe de funções e configurações

de sistema de camada fechada que considera o número de funções espaciais $\frac{N}{2}$, ou seja,

$$E_{[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{\frac{N}{2}}]} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{i,j}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.33)$$

com a soma feita nos orbitais moleculares ocupados.

Para se obter as equações de Hartree-Fock deve-se minimizar a energia da equação (2.33), sujeita ao vínculo de que os orbitais moleculares permaneçam ortogonais, isto é,

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau - \delta_{ij} = 0. \quad (2.34)$$

Para contornar esse problema de condição de vínculo, é necessário aplicar a *técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange*. O método consiste em minimizar o funcional da equação (2.35),

$$L_{[\varphi_1, \dots, \varphi_{\frac{N}{2}}]} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_{ij} \left(\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau - \delta_{i,j} \right), \quad (2.35)$$

onde os coeficientes ε_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. Os funcionais L e E serão iguais se os spin-orbitais forem ortogonais. Então, o último somatório na equação (2.35) é igual a zero.

O funcional L é minimizado da seguinte forma:

$$\delta L = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \delta h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_{ij} \left(\int \delta(\varphi_i^* \varphi_j) d\tau - \delta(\delta_{i,j}) \right), \quad (2.36)$$

mas, a variação do termo $\delta(\delta_{ij}) = 0$ e substituindo a forma integral de h_i vista na equação (2.17) e dos operado-

res de Coulomb (2.27) e de Troca (2.28) na equação (2.36) e, em seguida, desenvolvendo as variações da δ nos estados i e j , chega-se,

$$\begin{aligned} \delta L = & 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \int (\delta \varphi_i^*) \left[\left\{ \hat{h} + \sum_j^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i - \sum_j^{\frac{N}{2}} \varphi_j \varepsilon_{ji} \right] d\tau + \\ & + 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \int (\delta \varphi_i) \left[\left\{ \hat{h}^* + \sum_j^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* - \sum_j^{\frac{N}{2}} \varphi_j^* \varepsilon_{ij} \right] d\tau, \end{aligned} \quad (2.37)$$

e assim, aplicando a condição de extremo ($\delta L = 0$) na equação (2.37) encontra-se:

$$\left\{ \hat{h} + \sum_j^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i = \sum_j^{\frac{N}{2}} \varphi_j \varepsilon_{ji}, \quad (2.38)$$

$$\left\{ \hat{h}^* + \sum_j^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* = \sum_j^{\frac{N}{2}} \varphi_j^* \varepsilon_{ij}. \quad (2.39)$$

E fazendo o complexo conjugado da equação (2.39) e em seguida subtraindo da equação (2.38) tem-se

$$\sum_j \varphi_j (\varepsilon_{ij}^* - \varepsilon_{ji}) = 0; \quad (2.40)$$

e, desde que as φ_j são linearmente independentes, segue que

$$\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^* \quad (2.41)$$

Portanto, a matriz $\bar{\varepsilon} = [\varepsilon_{ij}]$ é hermitiana. As expressões do operador de Fock e as equações de condição para os melhores orbitais moleculares são definidos pelas equações (2.42) e (2.43), respectivamente:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (2.42)$$

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j^{\frac{N}{2}} \varphi_j \varepsilon_{ji}, \quad (2.43)$$

ou, na representação matricial:

$$\hat{F}\bar{\varphi} = \bar{\varphi}\bar{\varepsilon}. \quad (2.44)$$

A matriz $\bar{\varepsilon}$ é hermitiana, então há uma matriz unitária e diagonal com elementos reais. Em fim, conclui-se que os orbitais moleculares satisfazem a equação,

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n = \frac{N}{2} \quad (2.45)$$

conhecida como *equação canônica de Hartree-Fock*. Portanto, seu valor esperado de energia ε_i é dado por,

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_j \left(2\langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle \right), \quad (2.46)$$

mas, os termos da equação (2.46) corresponde aos termos das equações (2.17), (2.27) e (2.28).

Assim,

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.47)$$

A equação de autovalor (2.45) mostra como o operador de Fock atua nos estados φ_i . Ele gera um conjunto de autovalores reais (devido a sua hermiticidade) e as autofunções relacionadas aos respectivos autovalores são mutuamente ortogonais. Estas soluções estão no estado fundamental, onde os n autovalores devem ser os menores possíveis, se não, os resultados serão de estados excitados. Além disso, as n autofunções φ_i são denominadas de orbitais moleculares do estado fundamental e as demais autofunções de \hat{F} são conhecidas como estados virtuais.³⁴

2.2.3 Método de Hartree-Fock-Roothaan

O método também é conhecido como *Combinação Linear de Orbitais Atômicos*, proposto por Hall e posteriormente por Roothaan, independentemente. Esse método introduz um conjunto de funções de base espaciais conhecidas, a fim de mostrar que as equações de Hartree-Fock poderiam ser convertidas em um conjunto de equações algébricas.²⁴ Mas, esse tipo de recurso é inviável para sistemas atômicos muito grande, pois, o grande número de elétrons tornaria o problema bastante complicado. Daí, a grande importância dos cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria de orbitais moleculares em que φ_i 's são escritos como combinação linear de orbitais atômicos dados *a priori*. Então,

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^s C_{ki} \chi_k(\vec{r}). \quad (2.48)$$

onde k é o número de funções base do conjunto, χ_k representa o k -ésimo orbital atômico (assumindo seus conjuntos de orbitais normalizados) e φ_i , o i -ésimo orbital molecular.

A partir disso, a abordagem do problema será simplificada utilizando a notação matricial,

$$\bar{\chi} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_s), \quad \bar{C}_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{si} \end{bmatrix}, \quad \bar{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{s1} & C_{s2} & \dots & C_{sn} \end{pmatrix}, \quad (2.49)$$

onde s é o número de orbitais atômicos (χ_k) linearmente independentes, implicando que $s \geq n = \frac{N}{2}$.

O objetivo a partir daqui é construir os melhores (LCAO-MO)¹ para os estados fundamentais em configuração de camada fechada.³⁴ Para isso, é importante definir um conjunto de coeficientes C_{ki} capaz de fornecer a mínima energia para o funcional visto na equação (2.33).

Então das equações (2.17) e (2.48), segue que

$$h_i = \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i d\tau = \int \left(\sum_{k=1}^s \chi_k C_{ki} \right)^* \hat{h} \left(\sum_{q=1}^s \chi_q C_{qi} \right) d\tau, \quad (2.50)$$

e depois de alguns desenvolvimentos, chega-se a,

$$h_i = \sum_{k=1}^s \sum_{q=1}^s C_{ki}^* C_{qi} h_{kq}, \quad (2.51)$$

com,

$$\bar{h} = h_{kq} = \int \chi_k^* \hat{h} \chi_q d\tau, \quad (2.52)$$

que é conhecida como *matriz Hamiltoniana de caroço*², ou núcleo, que contém o operador $h(r_1)$, o qual é a soma da energia cinética T_{kq} e atração nuclear V_{kq} de um elétron como na equação (2.11). Isto é,

$$H_{kq} = T_{kq} + V_{kq}.$$

Na forma matricial, a equação (2.51) fica:

$$h_i = \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i. \quad (2.53)$$

Semelhantemente, se for dado o mesmo tratamento para a integral de Coulomb dada pela equação (2.27), chega-se numa forma compacta e posteriormente em sua forma matricial,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{J}_j \varphi_i^{(\mu)} d\tau^\mu = \sum_{k=1}^s \sum_{q=1}^s C_{ki}^* \left[\int \chi_k^{*(\mu)} \hat{J}_j \chi_q^{(\mu)} d\tau^\mu \right] C_{qi},$$

$$\bar{J}_j = J_{kq} = \int \chi_k^{*(\mu)} \hat{J}_j \chi_q^{(\mu)} d\tau^\mu = \sum_{rp}^s C_{rj}^* C_{pj}(kq|rp), \quad (2.54)$$

$$J_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i. \quad (2.55)$$

¹Sigla em inglês para *Linear Combination of Atomic Orbital - Molecular Orbital*.

²Elétrons das camadas internas + núcleo.

De maneira similar, a integral de Troca vista na equação (2.28) é dada por,

$$K_{ij} = \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{K}_j \varphi_i^{(\mu)} d\tau^\mu = \sum_{k=1}^s \sum_{q=1}^s C_{ki} \left[\int \chi_k^{*(\mu)} \hat{K}_j \chi_q^{(\mu)} d\tau^\mu \right] C_{qi},$$

$$\bar{K}_j = K_{kq} = \int \chi_k^{*(\mu)} \hat{K}_j \chi_q^{(\mu)} d\tau^\mu = \sum_{rp}^s C_{rj}^* C_{pj}(kp|rq), \quad (2.56)$$

$$K_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{K}_j \bar{C}_i. \quad (2.57)$$

Como os φ'_i s formam um conjunto completo ortogonal, obtém-se:

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \bar{C}_i^\dagger \bar{S} \bar{C}_j = \delta_{ij},$$

onde \bar{S} é a matriz de sobreposição ou também conhecida como matriz métrica. É uma matriz Hermitiana quadrada de magnitude $0 \leq S_{\mu\nu} \leq 1$.³⁴

Isto é, os elementos fora da diagonal principal são menores que “um” e os seus sinais depende do sinal das duas funções de base. E seus elementos são dados por:

$$S_{kq} = \int \chi_k^* \chi_q d\tau. \quad (2.58)$$

Para se alcançar o objetivo desta seção, é necessário recorrer ao método variacional e os multiplicadores indeterminados de Lagrange. Então, substituindo as equações (2.53), (2.55), (2.57) e (2.58) na expressão do funcional vista na equação (2.35), encontra-se um novo funcional dependente dos \bar{C}_i que está sujeito a equação (2.58) :

$$L_{[\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_i]} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} \left(2\bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i - \bar{C}_i^\dagger \bar{K}_j \bar{C}_i \right) - \sum_{i,j}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_{ij} \left(\bar{C}_i^\dagger \bar{S} \bar{C}_j - \delta_{i,j} \right), \quad (2.59)$$

e aplicando a variação neste funcional, tem-se:

$$\delta L = 2\delta \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} \delta \left(2\bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i - \bar{C}_i^\dagger \bar{K}_j \bar{C}_i \right) - \sum_{i,j}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_{ij} \delta \left(\bar{C}_i^\dagger \bar{S} \bar{C}_j - \delta_{i,j} \right). \quad (2.60)$$

Os passos seguintes são semelhantes aos realizados na equação (2.58). E levando em consideração a hermiticidade das matrizes \bar{h} , \bar{J}_j e \bar{K}_j , e definido o operador de Fock na base matricial dos orbitais moleculares (*Operador de Hartree-Fock-Roothaan*)(HFR), tem-se:

$$\delta L = 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left\{ \bar{F} \bar{C}_i - \sum_j^{\frac{N}{2}} \bar{S} \bar{C}_j \varepsilon_{ij} \right\} + 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} (\delta \bar{C}_i) \left\{ \bar{F}^* \bar{C}_i^* - \sum_j^{\frac{N}{2}} \bar{S}^* \bar{C}_j^* \varepsilon_{ji}^* \right\}, \quad (2.61)$$

onde,

$$\bar{F} = \bar{h} + \sum_j^{\frac{N}{2}} (2\bar{J}_j - \bar{K}_j). \quad (2.62)$$

A equação (2.62) é conhecida como matriz de Fock e pode ser representada por duas outras formas que serão mostradas abaixo. A primeira, basta substituir nesta as expressões (2.52), (2.54) e (2.56). E, posteriormente, reagrupam-se os termos através da equação (2.42). E chega-se na

$$F_{kq} = \int \chi_k^{*(\mu)} \hat{F} \chi_q^{(\mu)} d\tau^\mu. \quad (2.63)$$

A segunda é quando substituídas as equações (2.52), (2.54) e (2.56) na equação (2.62) resulta na:

$$F_{kq} = h_{kq} + \sum_j^{\frac{N}{2}} \sum_{rp}^s C_{rj}^* C_{pj} [2\langle kq|rp \rangle - \langle kp|rq \rangle], \quad (2.64)$$

e assumindo $P_{rp} = 2 \sum_j^s C_{rj}^* C_{pj}$, a equação (2.64) fica,

$$F_{kq} = h_{kq} + \sum_{rp}^s P_{rp} \left[\langle kq|rp \rangle - \frac{1}{2} \langle kp|rq \rangle \right],$$

onde o segundo termo da equação acima mostra uma dependência da matriz densidade (ou matriz população) P_{rp} e do conjunto de integrais de dois elétrons $\langle kq|rp \rangle$ e $\langle kp|rq \rangle$.

Mas aplicando a condição de extremo $\delta L = 0$ na equação (2.61) resulta nas

$$\bar{F} \bar{C}_i = \sum_j^{\frac{N}{2}} \bar{S} \bar{C}_j \varepsilon_{ij}, \quad e \quad \bar{F}^* \bar{C}_i^* = \sum_j^{\frac{N}{2}} \bar{S}^* \bar{C}_j^* \varepsilon_{ji}^*. \quad (2.65)$$

A equação (2.65) pode ser reescrita de uma forma mais geral,

$$\bar{F} \bar{C} = \bar{S} \bar{C} \bar{\varepsilon}, \quad (2.66)$$

com \bar{C} dado pela equação (2.49) e $\bar{\varepsilon}$ uma matriz diagonal das energias dos orbitais $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ji}$.

Assim, tem-se um conjunto de equações:

$$\sum_k^s (F_{kq} - \varepsilon_i S_{kq}) C_{ki} = 0. \quad (2.67)$$

Esta equação apresenta peculiaridades que permitem aplicar técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos Orbitais Moleculares, através

$$\det |F_{kq} - \varepsilon_i S_{kq}| = 0. \quad (2.68)$$

As n soluções encontradas na equação (2.66) indicam os autovalores de mais baixa energia (o estado fundamental da molécula).

Comentários importantes precisam ser feitos sobre a equação (2.66). O primeiro se refere a dependência da matriz de Fock \bar{F} com a matriz dos coeficientes da combinação linear \bar{C} de maneira que esta equação matricial se resolva via método autoconsistente.³⁴ E o segundo, indica que na maioria dos casos, o conjunto de funções de base não é ortogonal, implicando que a matriz \bar{S} não é diagonal e isso dificulta os cálculos. Uma forma de contornar essa dificuldade é aplicar uma transformação linear sobre o conjunto de funções de base. Isto é, expandir os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções de base. Realizando essas mudanças na equação (2.66) resulta:

$$\bar{F}'\bar{C}' = \bar{C}'\bar{\varepsilon}, \quad (2.69)$$

que é a equação matricial, na forma canônica, de Hartree-Fock-Roothaan mais simplificada. Ela pode ser resolvida pelo método auto-consistente SCF (*Self-consistent Field*), uma vez que há relação de dependência entre os elementos da equação.

Há um ganho considerável ao se transformar a equação de Hartree-Fock para a forma matricial. Esse ganho, visualiza-se no custo computacional para se resolver a equação. Se analisado com mais detalhes a equação de Hartree-Fock vista na equação (2.45) depende da resolução de integrais, que por sua vez, também dependem das funções spin-orbitais com comportamento radial oscilante e são difíceis de serem resolvidos mesmo para métodos numéricos sofisticados. Então, a introdução das funções de base simplifica os cálculos das integrais, sendo possível resolvê-las de forma analítica.

2.3 Método de Interação de Configurações (CI)

A energia de Hartree-Fock fornece cerca de 99% da energia do sistema, no entanto, o resíduo de 1% é de fundamental importância para os cálculos das propriedades eletrônicas de algumas moléculas. A deficiência apresentada pela aproximação está em tratar a correlação eletrônica de uma forma média, ou autoconsistente. Isto é, no método Hartree-Fock cada partícula se move num campo médio.³⁴

Desta forma se percebe que o método de interação de configuração (CI) visa sistematizar os cálculos de energia de correlação para sistemas multieletrônicos. Uma maneira é dispor do princípio variacional para minimizar a energia de correlação, em decorrência, permitiria que elétrons ocupassem um número maior de orbitais, e determinasse, assim, as energias e funções

de onda com maior exatidão. Isto possibilitaria que diferentes energias pudessem ser usadas para construir funções de onda.

E mais, as energias obtidas pelo método de Hartree-Fock apresentam intrinsecamente um erro de correlação. Essa energia é a melhor possível para o caso específico de um único determinante.

Assim sendo, para solucionar o problema é essencial definir a energia de correlação como a diferença entre a energia oriunda do método de Hartree-Fock restrito E_{HF} e a energia exata E_0 não-relativística do sistema. Ou seja,

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}. \quad (2.70)$$

O método CI descreve um sistema multieletrônico como sendo uma combinação linear eletrônica de um conjunto de spin-orbitais, obtidos pelo método de Hartree-Fock (determinantes de Slater) e os coeficientes da expansão (parâmetros variacionais). As quantidades de determinantes a ser usada na combinação linear depende do número de estados totais e a quantidade de elétrons.

Em fim, esse método permite analisar sistemas em estados excitados, mas há a possibilidade desses estados serem infinitos, portanto, será definido um espaço específico que visará a melhor compreensão. Isto é, definir um número N elétrons no sistema para $2K > N$ funções spin-orbitais usadas, com a finalidade de determinar o número de elementos distintos da combinação.^{24,34}

2.4 Bases e Aproximações

Quando se trabalha com cálculo de energia e outras propriedades de sistemas de muito átomos é conveniente selecionar um conjunto de funções de base que represente com maior precisão e eficiência (com menor número de termos possíveis) os orbitais moleculares dos átomos presentes no sistema. Geralmente, as funções de base utilizadas são as tipo Gaussian e do tipo Slater.²⁴

Uma análise mais detalhada revela uma diferença em seus comportamentos para r . Enquanto a função de Slater tem sua inclinação para o infinito quando $r \rightarrow 0$, por sua vez a função do tipo Gaussian apresenta um inclinação nula, para o mesmo comportamento em r . Por outro lado, a análise do comportamento das funções de base para $r \rightarrow \infty$ mostram que a função do tipo Gaussian decai mais rapidamente do que a do tipo Slater.

No contexto do cálculo de estrutura eletrônica, as funções de base do tipo Slater descrevem com melhor precisão as características dos orbitais moleculares φ_i , bem como, precisa de um número menor de funções de base Slater para descrever a expansão das funções de base φ_i .

Nos cálculos numéricos, as funções de base STO (Slater Type Atomic Orbital) possuem inúmeras vantagens, mas, no que diz respeito à eficiência no cálculo das integrais de dois elétrons ($kq|rp$) e ($kp|rq$), as funções GTO (Gaussian Type Atomic Orbital) são melhores. Então, é conveniente procurar um conjunto de funções GTO que, ao mesmo tempo, preserve a eficiência de solucionar as integrais de dois elétrons e descreva similarmente o comportamento de uma função de Slater. Para isso, é necessário utilizar uma combinação linear de funções Gaussianas. Desta forma, obtêm-se um conjunto de funções de base denominada *Funções Gaussianas Contraídas*. E nesse conjunto são selecionados os coeficientes que melhor reproduzem o comportamento das funções de Slater otimizadas.

Das funções otimizadas, extraem-se os coeficientes da combinação das funções STO-NG, em que N representa o número de funções Gaussianas primitivas utilizadas na contração. Em fim, a metodologia de funções STO-NG utiliza a contração de um conjunto N de Gaussianas primitivas para cada função de base, em que os coeficientes e expoentes são selecionados de forma a alcançar resultados similares aos de Slater.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade-DFT

A teoria foi proposta por Hohenberg, Kohn e Sham em 1964, onde o objeto fundamental de investigação é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e não a função de onda $\Phi^{34,35}$ como descrita na teoria de Hartree-Fock. Ela visa resolver a equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística em função da densidade eletrônica com somente 3 variáveis (diferente da HF que usa $3N$ variáveis para a função de onda).

Assim, esta seção se propõe a descrever sucintamente a Teoria do Funcional da Densidade.

2.5.1 Considerações Preliminares

Neste primeiro momento, é importante ressaltar que as considerações iniciais do problema se dão de forma semelhante a abordagem desenvolvida na Teoria de Hartree-Fock. Isto é, pretende-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística para um sistema multieletrônico com n elétrons e N núcleos. Então, usando a aproximação Born-Oppenheimer,

o Hamiltoniano eletrônico é definido como,

$$\hat{H}_{Elet} = - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v(r_i), \quad (2.71)$$

onde,

$$v(r_i) = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}}, \quad (2.72)$$

e, $v(r_i)$ é o potencial externo resultante da interação entre os elétrons e a distribuição nuclear. Já os outros termos da equação (2.71) são, respectivamente, o Operador Energia Cinética dos elétrons (\hat{T}_e) e o Operador Energia Potencial de repulsão entre os elétrons (\hat{V}_{ee}).

Com o operador Hamiltoniano eletrônico pode-se escrever a equação de autovalor para o problema,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Elet} \Phi_{Elet} &= E_{Elet} \Phi_{Elet}, \\ \left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + v(r_i) \right] \Phi_{Elet} &= E_{Elet} \Phi_{Elet}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Para simplificar as expressões, mudar-se-á a função $\Phi_{Elet} \rightarrow \Phi$. Com isto, pode-se definir a energia total do sistema para um estado $|\Phi\rangle$ como,

$$E_{Total} = \langle \Phi | \hat{H}_{Elet} | \Phi \rangle + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.74)$$

O próximo passo, será definir a densidade eletrônica do sistema que corresponde ao objetivo fundamental da DFT. Assim,

$$\rho(\vec{r}) = N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \Phi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (2.75)$$

de onde, tem-se um sistema de 3 graus de liberdade em vez de 3N graus de liberdade como se tinha no HF.

Para se resolver o problema será necessário utilizar dois teoremas importantíssimos dentro da Teoria do Funcional da Densidade. Estes Teoremas são conhecidos como *Teoremas de Hohenberg-Kohn*. Hohenberg e Kohn mostraram que se pode usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés de N e v .

2.5.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi proposta em 1964 com os trabalhos de Hohenberg e Kohn,³⁶ e neles, estão todos os fundamentos que dão sustentabilidade para a teoria. Assim, para facilitar a compreensão, será apresentado uma síntese de suas idéias e implicações.

Teorema 1: *O potencial externo v sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade.*

De uma outra forma, o Teorema enuncia que não pode existir dois potenciais externos diferentes, atuantes sobre o sistema, de tal modo, que resultaria na mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

Com esta proposição pode-se definir a energia completa no estado fundamental com referência a densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 . Com isso, a equação (2.73) fica,

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0]. \quad (2.76)$$

A equação (2.76) pode ser separada em dois termos, um considerado como universal (no sentido que independe de N , Z_A e R_{AB}) e o outro dependente do sistema (energia potencial de atração núcleo-elétron). Estes dois termos podem ser visualizados na equação (2.77), respectivamente,

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{Termo Universal}} + \underbrace{\int \rho_0(\vec{r})v d\vec{r}}_{\text{Dependene do Sistema}}. \quad (2.77)$$

Reagrupando esta última equação, pode-se considerar um novo termo que independe do sistema, chamado de *Funcional de Hohenberg-Kohn* (F_{HK}) $[\rho_0]$ definida logo abaixo,

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})v d\vec{r} + F_{HK}. \quad (2.78)$$

Ao se analisar o Funcional de Hohenberg-Kohn, percebe-se que dentre todas as funções de onda geradoras de densidade eletrônica, ele fornece aquela com mais baixa energia para o sistema. O F_{HK} é representado por,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle. \quad (2.79)$$

Observações importantes sobre este funcional ainda necessitam ser discutidas. Em primeiro lugar, as representações matemáticas explícitas dos funcionais energia cinética $T[\rho]$ e interação

elétron-elétron E_{ee} não são conhecidas, pois se fossem, não se necessitaria resolver a equação de Schrödinger aproximadamente, já que para esta situação sua solução seria exata. Em segundo lugar, o que se sabe mesmo é a forma exata da parte Coulombiana clássica $J[\rho]$, ou seja,

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (2.80)$$

onde, E_{ncl} é a contribuição *não clássica* da interação elétron-elétron que leva em consideração os efeitos de correção de auto-interação, Troca e Correlação Coulombiana. E ainda se sabe pouco sobre os funcionais $T[\rho]$ e $E_{ncl}[\rho]$, por isso, são considerados um desafio dentro da teoria.

Teorema 2: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho_0(r)$.*

Ele afirma que mediante o uso do princípio variacional, a energia encontrada para o sistema é a menor possível. Isto é,

$$E_0[\rho] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]. \quad (2.81)$$

A interpretação da equação (2.81) mostra que para uma densidade de teste $\tilde{\rho}$ com condições de contorno $\tilde{\rho} \geq 0$ e $\int \tilde{\rho} dr = N$, associado a um potencial externo \tilde{E}_{ee} , a energia obtida através da equação (2.76), representa um valor superior à verdadeira energia do estado fundamental E_0 . Além disso, E_0 só será resultado, se e somente se, for inserido exatamente a densidade do estado fundamental na equação (2.77). A prova da desigualdade vista na equação (2.81) é feita usando o princípio variacional.

O resultado desejado, após o princípio variacional, é,

$$\langle \Phi | \tilde{H} | \Phi \rangle = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v d\vec{r} \quad (2.82)$$

$$= E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.83)$$

Ela mostra que para uma densidade de teste $\tilde{\rho}(\vec{r})$, onde o seu Hamiltoniano é dado por \tilde{H} , sua função de onda $\tilde{\Phi}$ é gerada pelo verdadeiro potencial externo.

2.5.3 O Método de Kohn-Sham

O Tratamento feito a seguir se baseou no segundo maior artigo publicado sobre a Teoria Moderna do Funcional da Densidade escrito por Kohn e Sham,³⁷ cerca de um ano após as contribuições dadas por Hohenberg e Kohn.³⁶ Nele, seus autores, sugeriram uma maneira alternativa

de representar o funcional universal $F_{HK}[\rho]$ de forma aproximada. Ou seja, introduziram a idéia de sistema referencial não-interagente (isto é, funções de onda de um elétron), tal que a maior parte da energia cinética poderia ser calculada com boa precisão.

Este método foi necessário, pois, não se tinha um modelo que descrevesse a contribuição cinética $T[\rho]$ com boa aproximação. Além disso, deixava algumas questões em aberto, como por exemplo, as propriedades do gás homogêneo de elétrons poderiam ser usadas no estudo teórico de sistemas não homogêneos, tais como sólido.

2.5.3.1 Orbitais e Sistemas não-interagentes

Para uma melhor compreensão será necessário revisitar o conceito de *Determinante de Slater* Φ_{SD} , vista no método de Hartree-Fock, para N orbitais. Este determinante apresenta duas interpretações. Na primeira, ele é a verdadeira função de onda de N elétrons do método de HF e, na segunda, uma função de onda exata para um sistema fictício de N elétrons não-interagentes (elétrons que se comportam como férmions sem carga, e conseqüentemente, não interagem uns com os outros através de repulsão Coulombiana), que se movem sob um potencial efetivo V_{HF} . Para este tipo de função de onda, a energia cinética pode ser expressa exatamente por,

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Xi_i | \nabla^2 | \Xi_i \rangle, \quad (2.84)$$

onde Ξ_i são orbitais de Hartree-Fock e escolhidos de tal forma que seu valor esperado de energia seja o mínimo. De posse dessa conceito, o próximo passo é relacioná-lo como a DFT para férmions não-interagentes, com fins, de calcular a fração de energia cinética do sistema interagente.

Em vista disso, sabe-se que as funções de onda exatas para um sistema de férmions não-interagentes são dadas pelo determinantes de Slater (para o caso de sistemas não degenerados). Com isso, pode-se definir um sistema de referencial não-interagente, através de um Hamiltoniano em que é explícito o potencial efetivo $V_S(\vec{r})$,

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i), \quad (2.85)$$

esta expressão é válida para um Hamiltoniano que não contém nenhuma interação elétron-elétron. E conseqüentemente, a função de onda do estado fundamental é representada por um determinante de Slater (mudando a notação para uma melhor simplificação: $\Xi \rightarrow \phi$), tem-se,

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det}(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N), \quad (2.86)$$

onde os orbitais ϕ_i , são determinados por,

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.87)$$

com o operador de um elétron de Kohn-Sham dado por,

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}). \quad (2.88)$$

Estes orbitais são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham, ou simplesmente orbitais de KS. A relação de este sistema fictício com aquele que realmente interessa, está na escolha do potencial efetivo V_S , de modo que a densidade resultante da soma dos módulos quadráticos dos orbitais $\{\phi_i\}$, seja exatamente igual a densidade do estado fundamental do sistema real dos elétrons interagentes,

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\phi_i(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (2.89)$$

2.5.3.2 As Equações de Kohn-Sham

A questão agora era encontrar uma melhor representação para energia cinética do sistema referencial não-interagente. Então, Kohn e Sham utilizaram uma maneira aproximada para calcular esta energia, de tal modo que fosse a mais próxima possível da exata. Assim, sugeriram uma expressão para a energia cinética exata do sistema referencial não-interagente, semelhante a equação (2.84), com mesma densidade do sistema real e interagente,

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (2.90)$$

mesmo utilizando esta representação para a energia cinética do sistema referencial não-interagente, ela não é igual a energia cinética do sistema interagente, mesmo se compartilhassem da mesma densidade, isto é, $T_S \neq T$. Logo, Kohn-Sham representaram isso, através de uma separação do funcional $F[\rho]$ como,

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (2.91)$$

onde E_{XC} , é conhecido como *Energia de Troca e Correlação* dada por,

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.92)$$

Da equação (2.92) percebe-se que a parte residual da energia cinética está incluída em T_C e adicionada na contribuição eletrostática não-clássica. Ou seja, a energia de troca e correlação

é um funcional que contém todos os termos desconhecidos que não podem ser calculados exatamente. E ele não somente contém a parte não-clássica da correção dos efeitos de auto-interação (troca e correlação oriundo das contribuições da energia potencial do sistema), mas também, uma parte pertencente à energia cinética do sistema. Por outro lado, T_S é um funcional que ainda não apresenta uma dependência explícita da densidade vista na equação (2.90), mas, dos orbitais KS .

Agora precisa-se definir V_S de modo que proporcione um determinante de Slater que caracterize exatamente a mesma densidade do sistema real. Esta questão é resolvida quando se escreve a expressão da energia cinética do sistema interagente em termos da separação descrita na equação (2.91) destacando a dependência dos orbitais como indicado nas equações (2.89) e (2.90),

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
&+ E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \tag{2.93}
\end{aligned}$$

Quando se analise a equação (2.93), percebe-se que o termo de troca e correlação ($E_{XC}[\rho]$) continua a não apresentar uma forma explícita.

Assim como foi utilizado no método HF, utilizar-se-á, também aqui, o princípio variacional para se conhecer em que condições se devem ter os orbitais ϕ_i para que se tenha a menor energia com o vínculo $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Os cálculos resultam,³⁴

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \right] \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \tag{2.94}$$

O resultado entre parênteses da equação (2.94) é bem semelhante ao da equação (2.88) do sistema não interagente, isto é,

$$V_S \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}}, \tag{2.95}$$

ou,

$$V_S \equiv V_{eff} = V_{Hartree}(\vec{r}_2) + V_{XC}(\vec{r}_1) - V_{ext}, \quad (2.96)$$

onde, $V_{Hartree}$ é um funcional de ρ relativo à aproximação de Hartree (campo médio sentido pelos elétrons), V_{XC} é o termo permuta-correlação proveniente da energia de troca e correlação, definida como a derivada do funcional $E_{XC}(\rho)$, ou seja,

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}, \quad (2.97)$$

e V_{ext} é o potencial atração elétron-núcleo (potencial externo). Se as formas exatas de E_{XC} e V_{XC} fossem conhecidas, a estratégia de Kohn-Sham forneceriam a energia exata do sistema.

De posse das contribuições da equação (2.96), pode-se obter V_S que inserido nas equações de uma partícula, determinará os orbitais e, conseqüentemente, a densidade do estado fundamental através da equação (2.93). E mais, V_{eff} e os orbitais também dependem da densidade, portanto, as equações de Kohn-Sham precisam ser resolvidas de maneira auto-consistente.

Até aqui, nenhum tipo de aproximação foi feito, e a princípio, o método de Kohn-Sham é desenvolvido exatamente. Assim, as aproximações só ocorrerão quando se decidir qual será a forma dos funcionais energia de troca-correlação e, conseqüentemente, o potencial correspondente a esta energia. Portanto, o objetivo da teoria moderna do funcional da densidade é encontrar melhores aproximações para os funcionais de troca e correlação. A seguir, será apresentado a noção da aproximação do funcional de Troca e Correlação usado neste trabalho.

2.5.4 Aproximação para o Funcional de Troca e Correlação- $E_{XC}(\rho)$

Há algumas aproximações para o funcional de troca e correlação usados na metodologia DFT³⁵ como, por exemplo: LDA (do inglês *Local-Density Approximation*), LSDA (do inglês *Local-Spin-Density Approximation*), GGA (do inglês *Generalized-Gradiente Approximation*) e Aproximação Híbrida. Prezando pela objetividade, serão feitos comentários breves sobre a aproximação do funcional de Troca e Correlação usado neste trabalho.

Neste trabalho, usou-se a aproximação para o funcional híbrido B3LYP (ou Becke3LYP) (onde o número 3 indica que funcional possui três parâmetro) com os orbitais de Kohn-Sham expandidos com o conjunto de base 6-31G. Esta aproximação é uma das mais populares aplicadas a grandes sistemas contendo metais de transição. Sua forma é dada por,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP}, \quad (2.98)$$

onde o termo E_X^{HF} é dado pela equação (2.99) e o termo E_C^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair no procedimento LSDA. Os valores das constantes obtidos pelo ajuste com os valores experimentais das energias de atomizações moleculares são: $a_0 = 0,20$, $a_X = 0,72$ e $a_C = 0,81$. No sistema de camada fechada, o termo de troca pode ser definido como,

$$E_X = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \phi_i^{KS}(1) \phi_j^{KS}(2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_j^{KS}(1) \phi_i^{KS}(2) \rangle. \quad (2.99)$$

Como se pode perceber o funcional híbrido da equação (2.98) mistura o funcional de troca E_X visto na equação (2.99) corrigido pelo gradiente e as fórmulas para a energia de correlação E_C . E mais, o termo de troca nas equações de KS pode ser definido da mesma maneira em que se define o termo de troca nas equações de HF, exceto que os orbitais HF são substituídos pelos orbitais de KS.

2.6 Função de Green de Não-Equilíbrio-NEGF

Este próximo método foi utilizado em conjunto com o DFT para os cálculos das propriedades de transporte coerente de elétrons do sistema, onde os processos são não-dissipativos. Ele também se mostra vantajoso, pois, consegue calcular as matrizes de densidade do sistema de forma auto-consistente para situações de condição de contorno aberta, descrito tanto para o equilíbrio ou não-equilíbrio de sistemas. Por fim, o formalismo se embasará no esquema proposto por Landauer e objetivará os cálculos de condutância e corrente para sistemas fora do equilíbrio.³⁸

2.6.1 Representação Esquemática do Sistema

O sistema é dividido em três regiões conhecidas como: eletrodo 1 (fonte), região espalhadora e eletrodo 2 (dreno) - Figura 7. Estes eletrodos estão num equilíbrio local, mas, globalmente, encontram-se fora do equilíbrio (potenciais químicos diferentes entre si) mediante a aplicação de uma diferença de potencial ($\mu_1 - \mu_2 = qV$). Em consequência disso, a fonte injeta elétrons para dentro da região espalhadora e o dreno retira esses elétrons, criando um fluxo de corrente no circuito externo. Logo abaixo, é mostrado a representação esquemática do sistema teórico.

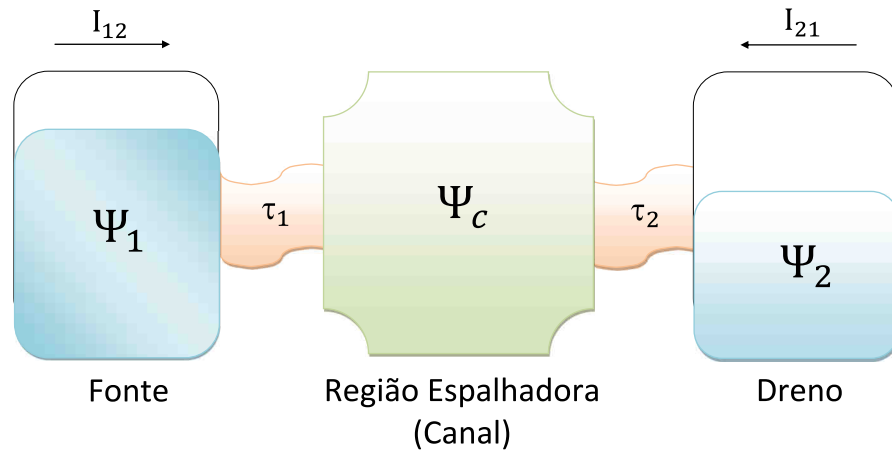


Figura 7: Representação esquemática do sistema para o cálculo de transporte eletrônico utilizado.

2.6.2 Sistema de Não-Equilíbrio

Uma melhor forma de abordar o sistema da figura (7) é descrevê-lo através de cálculo matricial, isto é, busca-se um tratamento matemático capaz de facilitar na resolução da equação de Schrödinger. Assim, a equação leva em consideração os subespaços dos contatos (eletrodos) e da região espalhadora. A sua forma matricial é dada por,

$$\begin{bmatrix} \hat{H}_1 & \hat{\tau}_1^\dagger & 0 \\ \hat{\tau}_1 & \hat{H}_c & \hat{\tau}_2 \\ 0 & \hat{\tau}_2^\dagger & \hat{H}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix}, \quad (2.100)$$

onde \hat{H}_1 e \hat{H}_2 são os operadores Hamiltonianos dos eletrodos 1 e 2, \hat{H}_c é o operador Hamiltoniano da região espalhadora e $\hat{\tau}_1$ e $\hat{\tau}_2$ são os operadores hamiltonianos de acoplamento entre os eletrodos e a região espalhadora.

Uma forma alternativa para resolver o problema da figura (7) é através da Função de Green, pois a partir desse conceito pode-se calcular a resposta do sistema ao se introduzir uma perturbação ν (independente do tempo) na equação de Schrödinger que descreve o sistema. Com isso, será possível calcular o estado do sistema perturbado sem resolver o problema de autovalor, isto é,

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle + \nu |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle + |\nu\rangle, \quad (2.101)$$

rearranjando os termos de tal forma que,

$$|\Psi\rangle = -G(E)|\nu\rangle, \quad (2.102)$$

onde, $G(E)$ é a função de Green do sistema perturbado dado por,

$$G(E) = (EI - \hat{H})^{-1}. \quad (2.103)$$

De posse desse resultado pode-se voltar a equação (2.100) e se determinar a igualdade para $|\Psi_2\rangle$,

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 |\Psi_2\rangle + \hat{\tau}_2^\dagger |\Psi_c\rangle &= E |\Psi_2\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= g_2(E) \hat{\tau}_2^\dagger |\Psi_c\rangle, \end{aligned} \quad (2.104)$$

onde, $g_2(E)$ é a função de Green do eletrodo 2 isolado. Um outro resultado similar é encontrado a $|\Psi_1\rangle$,

$$|\Psi_1\rangle = g_1(E) \hat{\tau}_1^\dagger |\Psi_c\rangle, \quad (2.105)$$

neste caso, $g_1(E)$ é a função de Green do eletrodo 1 isolado.

Assim, reescrevendo a equação (2.100) de modo que se possa incluir em sua estrutura a matriz das funções de Green do sistema e, a partir dela, calcular a função de Green do canal (região espalhadora) sem a necessidade de resolver a função de Green do sistema inteiro. Isto é,

$$\begin{bmatrix} EI - \hat{H}_1 & -\hat{\tau}_1^\dagger & 0 \\ -\hat{\tau}_1 & EI - \hat{H}_c & -\hat{\tau}_2 \\ 0 & -\hat{\tau}_2^\dagger & EI - \hat{H}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{12} \\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2} \\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix}. \quad (2.106)$$

Através do produto entre as matrizes dos operadores e da função de Green da equação acima, pode-se facilmente encontrar um conjunto de equações. E destas, destacam-se as que relacionam os elementos da função de Green envolvendo os contatos (acoplamento). Ou seja,

$$(EI - \hat{H}_1)G_{1c} - \hat{\tau}_1^\dagger G_{cc} = 0, \quad (2.107)$$

$$-\hat{\tau}_1 G_{1c} + (EI - \hat{H}_c)G_{cc} - \hat{\tau}_2 G_{2c} = I, \quad (2.108)$$

$$(EI - \hat{H}_2)G_{2c} - \hat{\tau}_2^\dagger G_{cc} = 0. \quad (2.109)$$

Isolando os termos G_{1c} e G_{2c} , das equações (2.107) e (2.108), e respectivamente substituindo

seus resultados na (2.109), encontra-se a equação (2.110),

$$G_{cc} = (EI - \hat{H}_c - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1}, \quad (2.110)$$

onde $\Sigma_1 = \hat{\tau}_1 g_1 \hat{\tau}_1^\dagger$ e $\Sigma_2 = \hat{\tau}_2 g_2 \hat{\tau}_2^\dagger$ são as auto-energias dos contatos.

A auto-energia apresenta um significado físico interessante que pode ser visto quando transformada para coordenadas temporais mediante uma Transformada de Fourier. Neste novo espaço, observa-se que sua parte real provoca um deslocamento nos auto-valores, enquanto a parte imaginária fica responsável pelo tempo de vida do estado. Por outro lado, voltando ao espaço das energias, esse processo produz um alargamento da densidade de estados. Portanto, pode-se definir a matriz de alargamento $\Gamma(E)$ como a parte anti-hermitiana da auto-energia da seguinte forma,

$$[\Gamma(E)] = i [\Sigma(E) - \Sigma^\dagger(E)]. \quad (2.111)$$

A partir desse formalismo, pode-se relacionar a densidade de estados em termos das funções de Green, através da

$$D(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}), \quad (2.112)$$

onde a soma é feita sobre todos os auto-valores de energia.

Uma outra matriz muito importante é conhecida como função espectral,

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E[I] - [H]), \quad (2.113)$$

e através dela, pode-se redefinir a densidade de estados (2.112) como o traço dessa nova matriz,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} Tr [A(E)], \quad (2.114)$$

onde, $D(E)$ é uma matriz diagonal se suas auto-funções forem as auto-funções de $[H]$. Assim como o traço de uma matriz é invariante por mudança de base, esta equação é sempre válida.

Então, para transformar a representação da densidade de estados vista na equação (2.114) para o formalismo das funções de Green será necessário o uso de uma relação matemática com fins de expressar a função δ como uma Lorentziana no limite que o parâmetro η vai a zero, ou seja,

$$[A(E)]_{\alpha\alpha} = 2\pi\delta(E - \epsilon_{\alpha}) = \left[\frac{2\eta}{(E - \epsilon_{\alpha})^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+} = i [G(E) - G^\dagger(E)]_{\alpha\alpha}, \quad (2.115)$$

onde,

$$G(E) = \frac{1}{E - \epsilon_\alpha + i0^+} \quad e \quad G^\dagger(E) = \frac{1}{E - \epsilon_\alpha - i0^+}. \quad (2.116)$$

A nova representação da função espectral encontrada na equação (2.115) apresenta o conceito da função de Green Adiantada $G(E)$ e Retardada $G^\dagger(E)$, onde uma é o complexo conjugado da outra. E estas funções de Green são levemente diferente das que foram definidas na equação (2.103), contudo, para efeito de simplificação, os cálculos serão desenvolvidos usando a definição da equação (2.103).

Agora é possível mostrar que a matriz de alargamento se relaciona com a matriz da função espectral a partir da equação (2.115),

$$\begin{aligned} [A(E)] &= i [G(E) - G^\dagger(E)] \\ \tau [A(E)] \tau^\dagger &= i [\hat{\tau} G(E) \hat{\tau}^\dagger - \hat{\tau} G^\dagger(E) \hat{\tau}^\dagger] = [\Gamma], \end{aligned} \quad (2.117)$$

onde, $\hat{\tau}$ e $\hat{\tau}^\dagger$ são as matrizes genéricas de acoplamento e os termos da equação (2.117) são definidos semelhantemente as da equação (2.110).

A partir dessas novas definições pode-se analisar o sistema investigado com maior clareza. Assim, levando em consideração o contato 1 completamente isolado, para uma determinada energia, tem-se as auto-funções $|\psi_{1,n}\rangle$ que serão completamente refletidas na fronteira do contato. E, acoplado-se a este contato, o canal e o contato 2, a sua onda incidente gera uma função de onda resposta no sistema todo $|\psi_R\rangle$ que se espalha inclusive pelo contato 1. Desta forma a função de onda total do sistema pode ser dada por $|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle$. A equação para esse sistema fica,

$$\hat{H}^* (|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle) = E (|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle), \quad (2.118)$$

onde \hat{H}^* é o Hamiltoniano de todo o sistema. Analisando com mais detalhes essa equação, percebe-se que somente os operadores da primeira coluna da equação (2.100) atuarão sobre $|\psi_{1,n}\rangle$, pois, este é definido para o eletrodo 1; por outro lado, todos os operadores agirão sobre $|\psi_R\rangle$, já que este existe no sistema todo. Portanto, pode-se obter a expressão para $|\psi_R\rangle$, como,

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 |\psi_{1,n}\rangle + \hat{\tau}_1 |\psi_{1,n}\rangle + \hat{H} |\psi_R\rangle &= E |\psi_{1,n}\rangle + E |\psi_R\rangle \\ |\psi_R\rangle &= G \hat{\tau}_1 |\psi_{1,n}\rangle, \end{aligned} \quad (2.119)$$

com $G = (EI - \hat{H}^*)^{-1}$ e usando o fato de $\hat{H}_1 |\psi_{1,n}\rangle = E |\psi_{1,n}\rangle$. Assim, na região espalhadora só

se tem $|\psi_R\rangle$,

$$|\psi_c\rangle = G_{cc}\hat{\tau}_1 |\psi_{1,n}\rangle. \quad (2.120)$$

Para se definir $|\psi_2\rangle$ basta usar a relação (2.104), isto é,

$$|\psi_2\rangle = g_2\hat{\tau}_2^\dagger G_{cc}\hat{\tau}_1 |\psi_{1,n}\rangle. \quad (2.121)$$

E finalmente, pode-se definir $|\psi_1\rangle$ considerando a relação (2.105) e o próprio fato de que nele há $|\psi_{1,n}\rangle$, então,

$$|\psi_1\rangle = |\psi_{1,n}\rangle + g_1\hat{\tau}_1^\dagger |\psi_c\rangle = (1 + g_1\hat{\tau}_1^\dagger G_{cc}\hat{\tau}_1) |\psi_{1,n}\rangle. \quad (2.122)$$

Para sistemas fora do equilíbrio, o maior interesse é determinar as matrizes densidade de carga e corrente.

2.6.3 Densidade de Carga

A matriz densidade de carga pode ser definida como,

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\epsilon_{\alpha}, \mu) |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|, \quad (2.123)$$

onde a soma é realizada sobre todos os estados α do sistema com número de ocupações $f(\epsilon_{\alpha}, \mu)$ (ou funções de Fermi-Dirac). Esta matriz é facilmente calculada no equilíbrio a partir da função espectral, contudo, fora do equilíbrio, é necessário fazer algumas observações.

Para sistemas fora do equilíbrio tem-se dois potenciais químicos a serem considerados: eletrodo 1 (μ_1) e eletrodo 2 (μ_2). Por isso, é necessário definir duas funções de Fermi-Dirac, f_1 e f_2 , respectivamente, referentes aos eletrodos 1 e 2, dados por,

$$f_i(\epsilon_{\alpha}, \mu_i) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu_i)} + 1}, \quad i = 1, 2, \quad (2.124)$$

onde, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B é constante de Boltzmann.

Com isso, na região espalhadora, tem-se uma contribuição para a densidade de carga oriunda dos eletrodos 1 e 2. Portanto, usando as equações (2.120) e (2.114) e adotando E como variável

contínua (limite termodinâmico), pode-se escrever a densidade de carga na região espalhadora (que contém os k estados) provocada pelo eletrodo i como,

$$\begin{aligned}\rho_c^i &= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) f(E, \mu_i) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \\ &= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \hat{\tau}_i |\psi_{i,k}\rangle \langle \psi_{i,k}| \hat{\tau}_i^\dagger G_{cc}^\dagger \\ &= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \left(\hat{\tau}_i \frac{a_i}{2\pi} \hat{\tau}_i^\dagger \right) G_{cc}^\dagger,\end{aligned}\quad (2.125)$$

onde, $a_i = 2\pi \sum_k D(E) |\psi_{i,k}\rangle \langle \psi_{i,k}|$ e representa a função espectral do eletrodo i isolado; já γ é a degenerescência de Spin. A expressão entre parênteses da equação (2.125) pode ser simplificada usando a equação (2.117), de maneira que,

$$\rho_c^i = \frac{\gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger. \quad (2.126)$$

Para se obter a densidade de carga total do sistema, é necessário somar sobre os dois eletrodos e considerar a degenerescência de Spin ($\gamma = 2$), desta forma,

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger. \quad (2.127)$$

2.6.4 Corrente Elétrica

A outra grandeza de interesse é a corrente elétrica que atravessa o sistema. Para isso, será necessário considerar a região espalhadora como estacionária (princípio da conservação da carga), assim, fica mais simples manipular a equação da continuidade desta região. Então, para uma função de onda arbitrária, formada por uma combinação de ψ_1 , ψ_2 e ψ_c , a probabilidade de encontrar um elétron na região espalhadora será dada por $\sum_k \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle$, onde a soma é feita em todo o subespaço k da região espalhadora. A equação da continuidade fica,

$$\begin{aligned}0 &= \sum_k \frac{\partial \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle}{\partial t} \\ 0 &= \sum_k \left(\frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} |k\rangle \langle k| \psi \rangle + \langle \psi | k \rangle \langle k| \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} \right).\end{aligned}\quad (2.128)$$

Assumindo a equação de Schrödinger dependente do tempo, e utilizando apenas os operadores

Hamiltonianos associados a região espalhadora (funções de onda dentro da região espalhadora), isto é, $\hat{H}_c^* = \hat{H}_c + \hat{\tau}_1 + \hat{\tau}_2$, tem-se,

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi | \hat{H}_c^* \underbrace{\sum_k |k\rangle \langle k|}_{|\psi_c\rangle} \psi - \sum_k \underbrace{\langle \psi | k\rangle \langle k|}_{\langle \psi_c|} \hat{H}_c^* | \psi \rangle \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \left(\underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\tau}_1^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \hat{\tau}_1 | \psi_1 \rangle}_{-\frac{i_1}{e}} \right) + \frac{i}{\hbar} \left(\underbrace{\langle \psi_2 | \hat{\tau}_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \hat{\tau}_2 | \psi_2 \rangle}_{-\frac{i_2}{e}} \right).
\end{aligned}$$

Nesta última equação, $-\frac{i_1}{e}$ é a densidade de corrente elétrica na região espalhadora devido ao contato 1 e $-\frac{i_2}{e}$ é a densidade de corrente elétrica proveniente do eletrodo 2. Desta forma, a corrente elétrica em uma determinada energia é expressa por,

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_j | \hat{\tau}_j^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \hat{\tau}_j | \psi_j \rangle \right). \quad (2.129)$$

O próximo passo será calcular a expressão para a corrente final do sistema. Para isso, será necessário calcular as componentes i_j vista na equação (2.129) em função de $|\psi_{1,n}\rangle$ expressando-as em termos das matrizes G e Γ . Desta forma, usando-se as equações (2.117), (2.120) e (2.121) pode-se encontrar a corrente na região espalhadora proveniente do eletrodo 1 e acoplado ao eletrodo 2 por τ_2 dado por,

$$i_2 = \frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_{1,n} | \hat{\tau}_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \hat{\tau}_1 | \psi_{1,n} \rangle \right). \quad (2.130)$$

Integrando a equação (2.130) sobre a energia e somando todos os estados n , como também, considerando a degenerescência de Spin, e sabendo que os níveis estão preenchidos pelo reservatório do eletrodo 1, isto é, obedecem a distribuição f_1 , a expressão para a corrente no eletrodo 2 é dada por,

$$I_2 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_1) Tr \left(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1 \right), \quad (2.131)$$

onde: $\Gamma_1 = (\hat{\tau}_1 a_1 \hat{\tau}_1^\dagger)$ e a_1 é a função espectral do eletrodo 1 isolado.

Da mesma forma desenvolvida para o I_2 pode ser feita para o I_1 , cujo resultado difere apenas de um sinal,

$$I_1 = -\frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_2) \text{Tr} \left(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1 \right). \quad (2.132)$$

Por fim, a corrente total que passa pelo sistema é dado pela soma de I_1 e I_2 que é conhecida como equação de Landauer, escrita como,

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] T(E), \quad (2.133)$$

onde $T(E)$ é conhecida como *transmitância* ou *função de transmissão*. E sua expressão é dada por,

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - \varepsilon_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}\right)^2}. \quad (2.134)$$

A transmitância pode ser entendida como uma permeabilidade da região espalhadora ao fluxo de elétrons com energia E vindos dos eletrodos. Ela é diretamente proporcional à condutância do sistema e inversamente proporcional à resistência. E mais, sua medida é dada em unidades de $G_0 = \frac{2e^2}{h} = \left(\frac{51.6}{\mu\Omega}\right)^{-1}$.

2.7 Descrição dos Métodos

As geometrias dos oligômeros acetileno, azina e azoeteno foram totalmente otimizadas usando métodos da Teoria do Funcional Densidade (DFT) implementados no pacote Gaussian.³⁹ Na figura 8 são representadas as conformações químicas estruturais para os oligômeros trabalhados nesta dissertação.

A combinação do funcional de troca e correlação e o conjunto de base utilizados nos cálculo foram B3LYP/6-31G*.⁴⁰⁻⁴³ Além disso, consideram-se os oligômeros com 40 unidades em ordem, a fim de ter uma boa descrição dos defeitos localizados, sem os efeitos de final de cadeia. Por fim, os critérios de convergência adotados nos cálculos de otimização de geometria foram bastante sensíveis.

Para o cálculo da Densidade de Estado (DOS) usou-se a metodologia tight binding com geometrias retiradas dos cálculos DFT, tanto para as cadeias puras como com defeitos. E mais, usou-se cadeias lineares de 10^5 átomos. Para as cadeias com defeito, escolheu-se uma concentração de defeitos de 5%. Por outro lado, devido à configuração planar das moléculas, não há mistura de orbitais σ - π e, portanto, adotou-se uma base tight-binding com um orbital

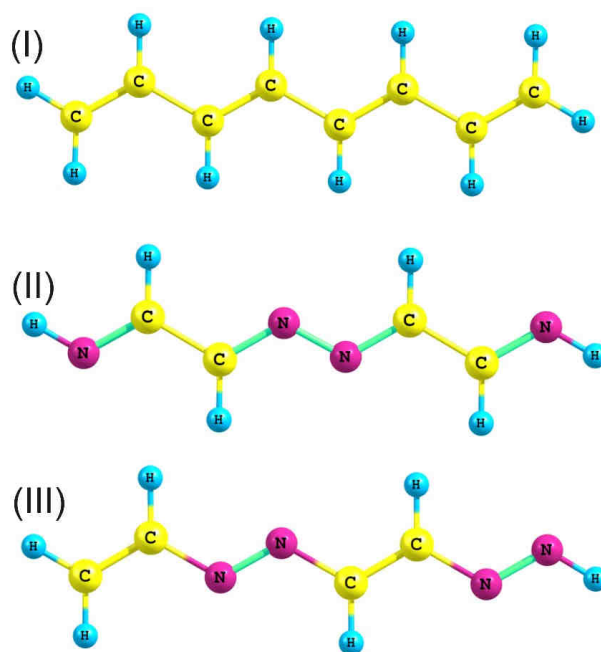


Figura 8: Regime de conformação química das estruturas PA (I), PAZ (II) e PAE (III).

por sítio ($2p_z$ para orbitais de carbono e nitrogênio) e interações de primeiros vizinhos. Todos os parâmetros ajustáveis foram otimizados para reproduzir os gaps das bandas eletrônicas do PA, PAZ, PAE. Este procedimento foi utilizado com sucesso em diversos trabalhos.⁴⁴⁻⁴⁷ O DOS é obtido utilizando a técnica *Negative Factor Counting*.^{8-11,48,49} Os autovetores associados aos autovalores de interesse foram obtidos utilizando o método *Inverse Interaction*.

Para calcular o espectro de absorção se utilizou o método INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction) desenvolvido por Zener et al.,⁵⁰⁻⁵³ pois esta metodologia foi especificamente parametrizada para descrever as linhas UV-visível de compostos orgânicos. Todos os cálculos de espectroscopia, incluindo os de excitações simples, utilizaram uma média de até 250 configurações (defeitos tipo neutro e bipólaron). Por outro lado, o pacote ZINDO foi adaptado para considerar a geometria dos estados excitados (primeiro singleto e primeiro tripleto) na descrição dos processos de fluorescência e fosforescência (DNdM-INDO/S-CI).^{54,55} Para calcular os espectros ópticos, deve-se levar em conta a partir dos primeiros 10 UMOS (Unoccupied Molecular Orbitals) aos últimos 10 OMOS (Occupied Molecular Orbitals) e adotar uma variação dos parâmetros γ de Mattaga-Nishimoto-Forster (isto é, para os átomos N, C, H, O e S).

A fim de investigar as propriedades de transporte eletrônico, foi utilizado o método da Função de Green de Não-Equilíbrio combinada com a Teoria do Funcional da Densidade (NEGF/DFT), e os detalhes dessa descrição das simulações é amplamente divulgado.⁵⁶⁻⁶¹

As investigações da superfície de silício hidrogenada mais polímeros isoeletrônico foram realizadas através de simulações *ab initio* DFT utilizando o código SIESTA.⁶² Orbitais do tipo de Kohn-Sham foram ampliados em um conjunto de função de polarização Double- ζ (DZP), conforme proposto por Niklewski-Sankey,⁶³ confinado por um potencial definido através do parâmetro de troca de energia e esse valor foi de 20 meV. O potencial devido à interação elétron-íon foi substituído por um pseudopotencial não conservado na proposta Troullier-Martins,⁶⁴ e as energias de troca e correlação foram determinadas pela aproximação do gradiente generalizado (GGA), incluindo a parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof.⁶⁵ As integrais do espaço recíproco foram substituídas por somatórios de mais de seis pontos especiais, determinados de acordo com o método Monkhorst-Pack.⁶⁶ A superfície era representada por células unitárias de dimensões $13.5 \times 13.5 \times 40.5 \text{ \AA}^3$ (contendo 120 + 24 átomos de silício e hidrogênio, respectivamente).

Os resultados dos métodos empregados para os sistemas são vistos e discutidos no próximo capítulo.

3 Resultados e Discussões

3.1 Densidade de Estados - DOS

A Figura (9) mostra a densidade de estados (DOS) para (a) PA, (b) PAZ e (c) PAE em seu estado puro. As setas indicam a posição do último estado HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) em cada caso. Os resultados indicam um comportamento semicondutor ¹ para as cadeias puras, onde aparecem duas bandas de energia para PA, quatro bandas de energia para PAZ e quatro bandas de energia para PAE. E para cadeias totalmente dimerizadas, os gaps de energia HOMO-LUMO são iguais a 1.2 eV, 2.0 eV e 2.4 eV para o PA, PAZ e PAE, respectivamente.

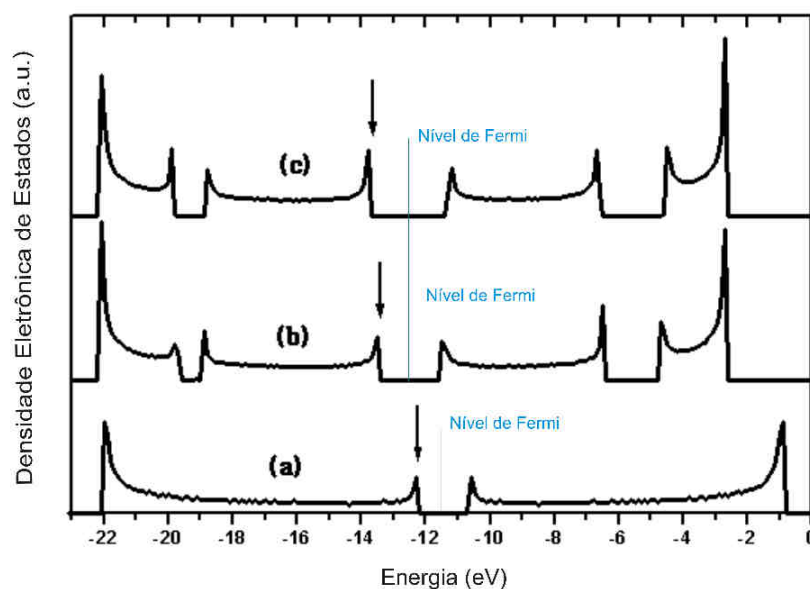


Figura 9: O espectro da densidade eletrônica dos estados π (DOS) para os polímeros (a) PA, (b) PAZ e (c) PAE sem qualquer tipo de defeitos. As setas indicam a posição do último nível ocupado (HOMO).

¹Para um semicondutor a magnitude da banda proibida de energia tem que ser menor ou da ordem de 3 eV. (Fonte: www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap02.pdf)

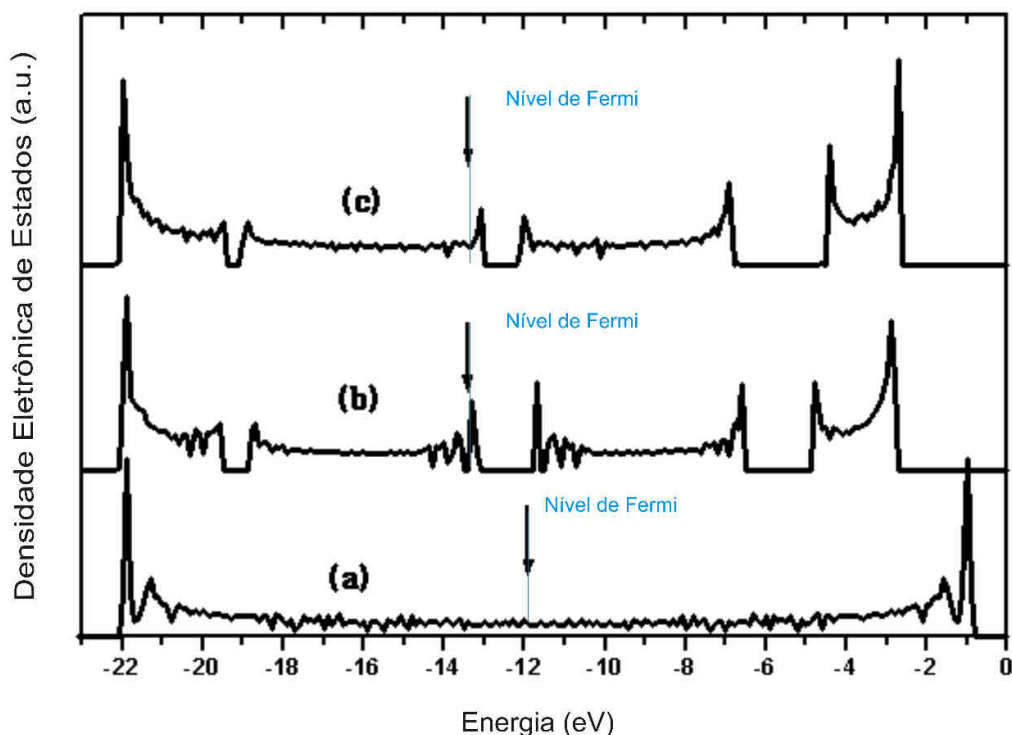


Figura 10: O espectro da densidade eletrônica dos estados π (DOS) para polímeros os correspondente aos PA, PAZ e PAE com defeitos como bipólaron. As setas indicam a posição dos níveis de Fermi (nível HOMO).

Para os sistemas carregados (bipólaron) mostrados na Figura 10, a DOS mostra os gaps de energia HOMO-LUMO (Peierls) para uma configuração desordenada de defeitos como bipólarons em uma concentração de 5% para o polímero PA (Figura 10(a)). As setas indicam o nível de Fermi. As figuras 10(b) e 10(c) mostram, para PAZ e PAE, um comportamento diferente em relação ao PA. Como se pode perceber, para PA há o desaparecimento do gap de energia HOMO-LUMO, indicando o caráter condutor do sistema. Já para PAZ o nível de Fermi se encontra no meio da banda de defeitos e para PAE, o nível de Fermi está dentro da banda de valência.

Naturalmente, esta não é uma condição suficiente para produzir um comportamento metálico: é também necessário verificar se os estados eletrônicos no nível de Fermi são estendidos e não localizados. Isso é mostrado na Figura (11), onde são traçados os coeficientes quadráticos da função de onda correspondentes aos estados para os três polímeros ao nível de Fermi. Dos resultados, verifica-se que os últimos estados moleculares ocupados permanecem estendidos para todos os sistemas investigados, sendo PAZ o de menor delocalização. Assim, confirma-se o comportamento metálico dos sistemas analisados das figuras 9 e 10 .

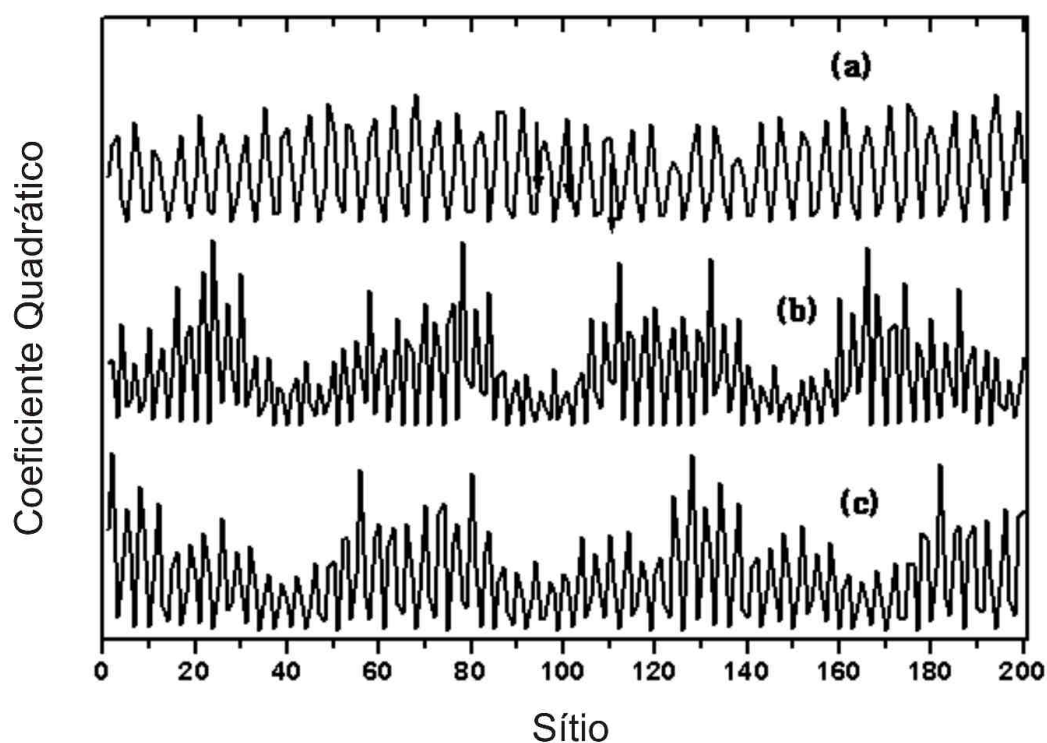


Figura 11: Os coeficientes das expansão quadrática para os últimos estados moleculares ocupados em (a) PA, (b) PAZ e (c) PAE.

Estes resultados não são previstos pelo conhecido Hamiltoniano de Su-Schrieffer-Heeger (SSH)⁶⁷ e o teorema de localização de Anderson, mas uma modificação do cálculo SSH indica a corroboração dos cálculos apresentados aqui.⁶⁸⁻⁷¹

3.2 Espectro de Absorção-UV Visível

Para o cálculo dos espectros de absorção óptica de PA, PAZ e PAE identificaram-se as principais transições ópticas por seus oscillator strengths (o.s.) e calcularam-se os correspondentes espectros teóricos UV-Vis, ampliando cada uma dessas transições por uma função Gaussiana ponderada devidamente normalizada para as forças de oscilador (oscillator strengths) calculadas.

As Figuras (12) e (13) mostram os espectros de absorção resultantes de três polímeros em suas configurações puras (neutras) e bipólaron, respectivamente. Para PA, a primeira transição óptica aparece em 456 nm (2.72 eV) e é essencialmente uma transição de HOMO para LUMO ($|H \rightarrow L\rangle$), com uma largura o.s. indicada na Tabela (1)). Há mais uma banda adicional centrada em 348 nm (3.56 eV) e corresponde a uma mistura de transições $|H \rightarrow L + 2\rangle$, $|H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$ e $|H - 2 \rightarrow L\rangle$. Para a PAZ, a linha de absorção mais importante corresponde às transições $|H \rightarrow L\rangle$ e $|H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$ centrada em 346 nm (3.58 eV), enquanto a banda próxima de 296 nm (4.19 eV) tem contribuições para as transições $|H \rightarrow L\rangle$, $|H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$ e $|H - 2 \rightarrow L\rangle$. Finalmente, o comportamento do PAE mostra certa semelhança com o PA, mostrando uma linha de absorção corresponde à transição $|H \rightarrow L\rangle$ a 414 nm (3.00 eV) e uma banda próxima de 328 nm (3.78 eV), com contribuições de transições $|H \rightarrow L\rangle$, $|H \rightarrow L + 2\rangle$ e $|H - 2 \rightarrow L\rangle$.

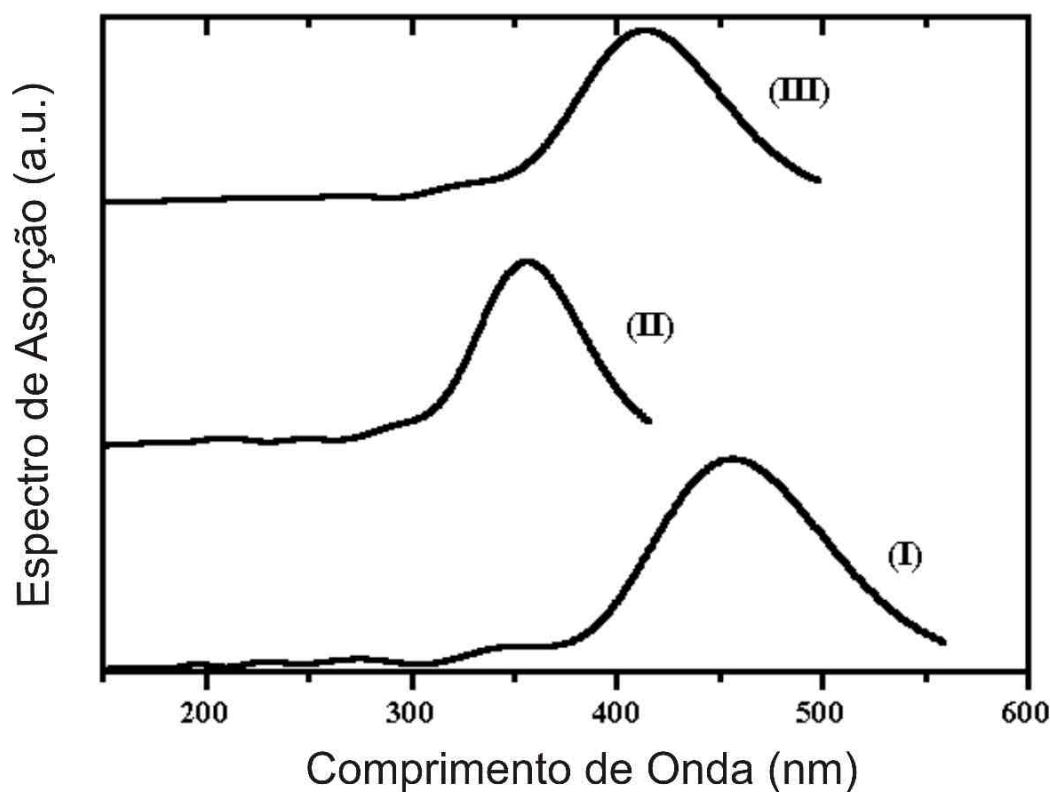


Figura 12: Espectros de Absorção UV-vis Simulados das cadeias do PA(I), PAZ(II) e PAE(III) por cálculos INDO/S-CI.

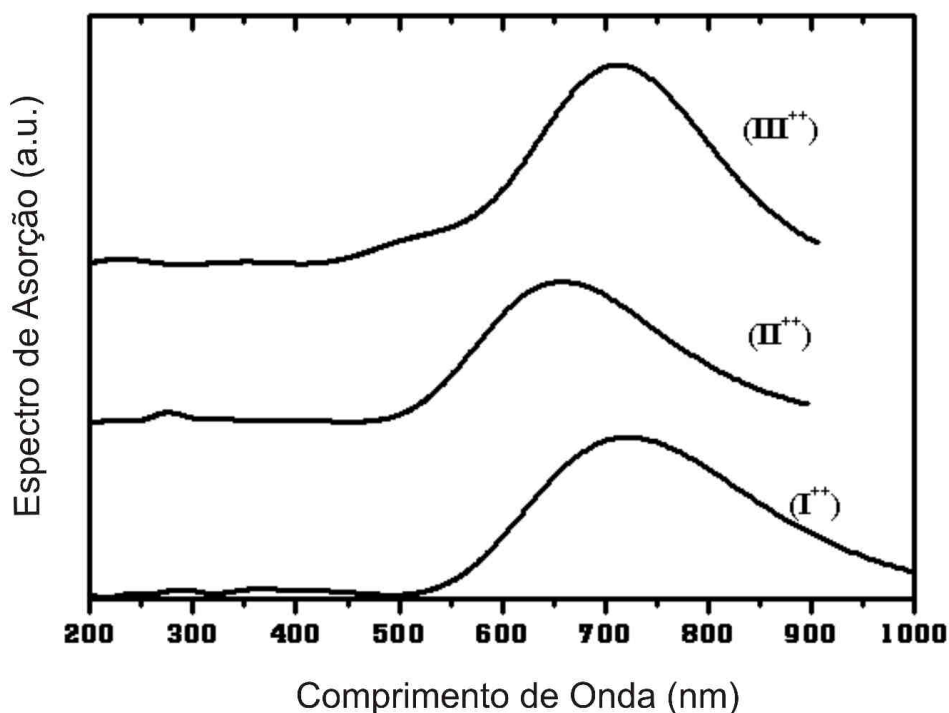


Figura 13: Espectros de Absorção UV-vis simulados das cadeias PA(I⁺⁺), PAZ(II⁺⁺) e PAZ(III⁺⁺) com defeitos como bipólarons por cálculos INDO/S-CI.

Tabela 1: Principais transições de absorção eletrônica UV-Vis, determinado por cálculos INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado fundamental.

Molécula	$\lambda(\text{nm})$	O.S.	Principais Transições (Absorção)
PA (I)	456	7.11	$0.58 H \rightarrow L\rangle$
	348	0.80	$-0.41 H \rightarrow L + 2\rangle$ $-0.35 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$ $-0.35 H - 2 \rightarrow L + 1\rangle$
PAZ (II)	356	6.18	$0.56 H \rightarrow L\rangle$ $-0.32 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
	296	0.67	$-0.40 H \rightarrow L\rangle$ $0.34 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$ $-0.34 H - 2 \rightarrow L\rangle$
PAE (III)	414	5.72	$-0.54 H \rightarrow L\rangle$
	328	0.58	$-0.40 H \rightarrow L\rangle$ $-0.33 H \rightarrow L + 2\rangle$ $-0.35 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$

Analisando com mais detalhes a tabela (1), percebe-se que os três espectros são semelhantes quanto as principais transições. Entretanto, há diferenças quanto à natureza da transição observada para o PAZ com relação a PA e ao PAE, sugerindo que a PAZ tem uma característica

diferente em termos de comportamentos eletrônicos para sistemas poliméricos, por exemplo, esse caráter poderia ser compreendido pela função de onda dos orbitais de fronteiras das moleculares.

A figura (13) e Tabela (2) mostram os espectros de absorção e as principais transições das moléculas com defeito bipólaron positivo. Um desvio para o vermelho é observado para todas as moléculas em comparação com o caso puro. A forma das bandas aparentemente continua a mesma, mas, na análise da principal transição de absorção visto na Tabela (2) um comportamento diferente é observado. Para a molécula PA^{++} a linha de absorção mais importante corresponde a uma mistura de transições $|H \rightarrow L\rangle$ e $|H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$ de ≈ 723 nm (1.72 eV) e a banda em 363 nm (3.42 eV) tem um pequeno o.s., com a principal contribuição de $|H \rightarrow L + 2\rangle$. A banda em 291 nm (4.26 eV) tem essencialmente contribuições $|H \rightarrow L + 4\rangle$ e $|H - 1 \rightarrow L + 3\rangle$. As moléculas PAZ^{++} e PAE^{++} mostram um comportamento semelhante ao PA^{++} para o pico mais intenso.

Tabela 2: Principais transições de absorção eletrônica UV-Vis, determinado por cálculos INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado bipólaron.

Molécula	λ (nm)	O.S.	Principais Transições (Absorção)
PA^{++} (I^{++})	723	6.93	$0.52 H \rightarrow L\rangle$ $-0.38 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
	363	0.33	$0.55 H \rightarrow L + 2\rangle$
	291	0.34	$0.43 H \rightarrow L + 4\rangle$ $0.41 H - 1 \rightarrow L + 3\rangle$
PAZ^{++} (II^{++})	659	6.09	$0.57 H \rightarrow L\rangle$ $-0.34 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
	274	0.33	$0.42 H - 3 \rightarrow L + 1\rangle$
PAE^{++} (III^{++})	712	7.01	$0.52 H \rightarrow L\rangle$ $-0.24 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
	230	0.27	$0.40 H \rightarrow L + 3\rangle$ $-0.35 H - 3 \rightarrow L + 1\rangle$

3.3 Espectros de Fluorescência e Fosforescência

Os resultados dos cálculos dos espectros de fluorescência e fosforescência das moléculas PA, PAZ e PAE são apresentados nas figuras (14) e (15) (fluorescência) e as figuras (16) e (17) (fosforescência).

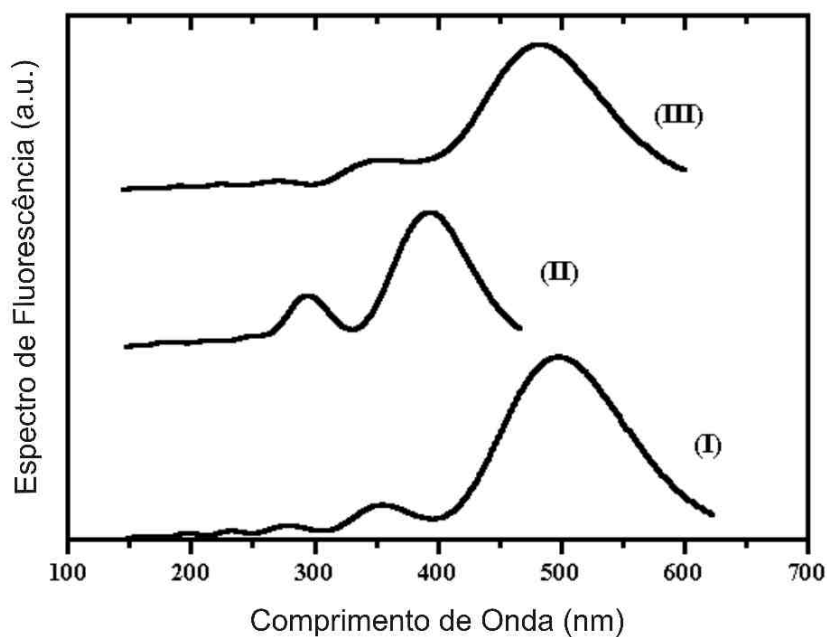


Figura 14: Espectros de Fluorescência das cadeias PA(I), PAZ(II) e PAE(III) por cálculos DNdM-INDO/S-CI.

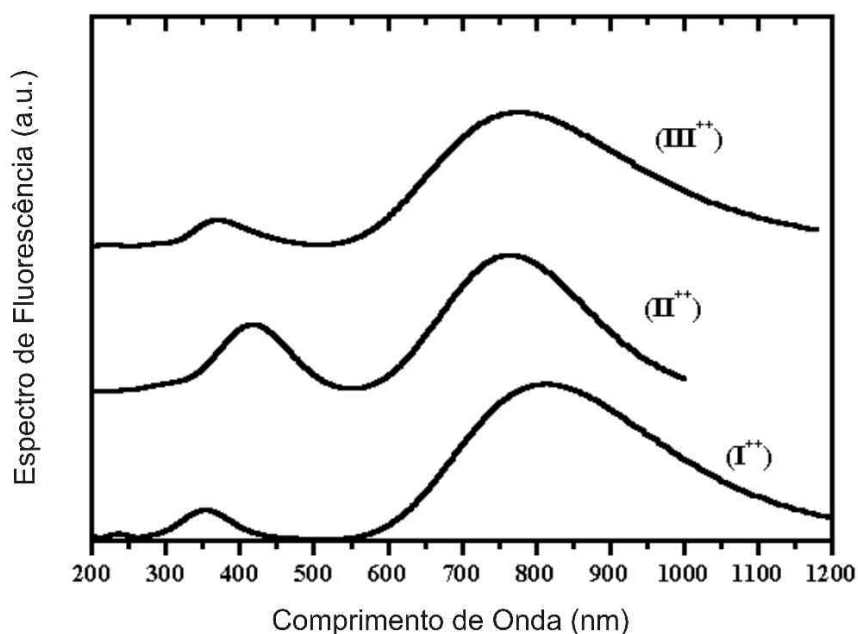


Figura 15: Espectros de Fluorescência das cadeias PA(I⁺⁺), PAZ(II⁺⁺) e PAE(III⁺⁺) com defeitos bipólaron por cálculos DNdM-INDO/S-CI.

Para todas as três moléculas puras (figura 14) as bandas mais intensas correspondem essen-

cialmente às transições $|L \rightarrow H\rangle$, perto de 498 nm (2.49 eV) para a PA, perto de 393 nm (3.16 eV) para PAZ e 483 nm (2.57 eV) para o PAE, como mostrado também na Tabela (3). Estas transições têm desvio para o vermelho de 42 nm (PA), 47 nm (PAZ) e 69 nm (PAE) com relação ao principal pico de absorção. Isto se dá pelo aparecimento de uma conjugação mais extensiva da molécula no estado excitado.

Tabela 3: Principais transições de Fluorescência eletrônicas UV-Vis, determinado por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado bipólaron.

Molécula	$\lambda(\text{nm})$	O.S.	Principais Transições (Fluorescência)
PA (I)	498	6.53	$-0.61 L \rightarrow H\rangle$
	354	1.20	$-0.39 L + 2 \rightarrow H\rangle$ $0.37 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
PAZ (II)	393	4.84	$0.64 L \rightarrow H\rangle$
	294	1.84	$-0.33 L + 2 \rightarrow H\rangle$ $0.40 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
PAE (III)	483	5.19	$0.63 L \rightarrow H\rangle$
	389	0.62	$0.36 L + 1 \rightarrow H\rangle$
			$-0.33 L \rightarrow H - 1\rangle$ $-0.35 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
	343	0.86	$-0.38 L + 2 \rightarrow H\rangle$ $-0.32 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$

As bandas de fluorescência das moléculas PA, PAZ e PAE, na presença de um defeito como bipólaron são apresentados na Figura (15). Como no caso puro, o pico principal é composto essencialmente pela transição LUMO a HOMO ($|L \rightarrow H\rangle$) na região 800 nm (1.55 eV) (ver Tabela 4). Novamente, há um perceptível desvio para o vermelho semelhante às bandas de absorção.

Tabela 4: Principais transições de Fluorescência eletrônicas UV-Vis, determinado por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseado na otimização da geometria do estado bipólaron.

Molécula	$\lambda(\text{nm})$	O.S.	Principais Transições (Fluorescência)
PA(++ (I ⁺⁺))	813	7.47	$-0.67 L \rightarrow H\rangle$
	366	1.03	$-0.40 L \rightarrow H - 2\rangle$
	334	0.65	$0.33 L \rightarrow H - 2\rangle$
PAZ(++ (II ⁺⁺))	414	4.45	$-0.66 L \rightarrow H\rangle$
	292	2.27	$-0.41 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$ $-0.32 L + 2 \rightarrow H - 2\rangle$
PAE++ (III ⁺⁺))	790	6.42	$-0.63 L \rightarrow H\rangle$
	380	0.99	$0.40 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$

A Figura (16) mostra os espectros de fosforescência das três moléculas em seu estado puro. Nestes resultados, ocorre um desvio para o vermelho provocado por uma variação da conjugação das moléculas.

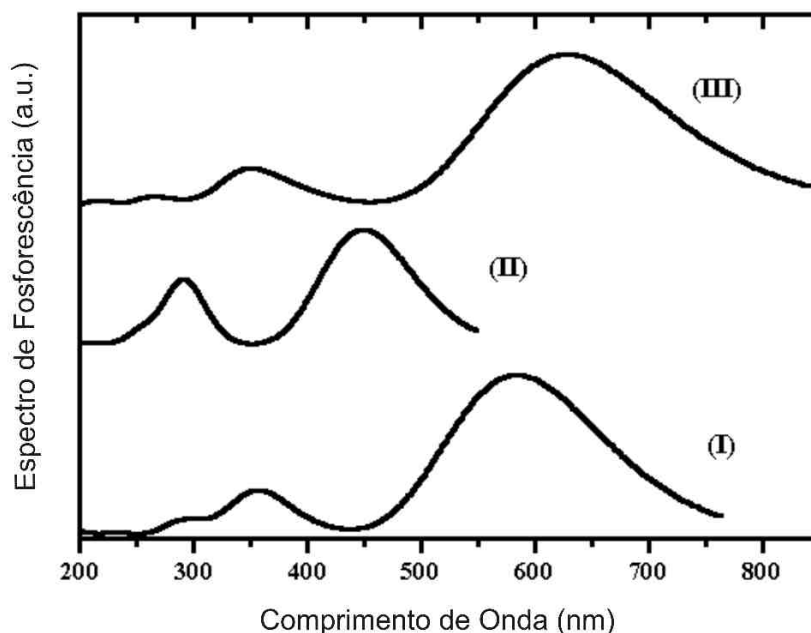


Figura 16: Espectros de Fosforescência das cadeias PA(I), PAZ(II) e PAE(III) por cálculos DNdM-INDO/S-CI.

A molécula PA tem apenas átomos de carbono (os átomos de hidrogênio não participam da discussão porque seu efeito sobre a cadeia dos átomos pode ser ignorado), com isso, espera-se um desvio para o vermelho visto na Figura (16)(I) devido a interação mais intensa entre os átomos vizinhos. Esse comportamento não é o mesmo para PAZ e PAE (moléculas compostas por átomos de carbono e nitrogênio), porque a modificação das ligações é provocada de forma distinta através de um tipo diferente de ligação dupla, em outras palavras, para a PAZ a dupla ligação é entre átomos de carbono e nitrogênio e para PAE a ligação dupla é entre os átomos do mesmo tipo ($C = C$ e $N = N$), provocando o aumento da conjugação entre eles e um desvio para o vermelho mais acentuado.

A Tabela (5) mostra as principais transições de fosforescência para as espécies apresentadas na Figura (16). Semelhante ao caso da fluorescência, os resultados indicam a transição $|L \rightarrow H\rangle$ para a banda principal. Note-se que as transições principais têm apenas níveis de energia fechados para HOMO e LUMO ($|H - 2\rangle$ para $|L + 2\rangle$) indicando uma característica típica de um sistema com alto grau de conjugação.

Tabela 5: Principais transições de Fosforescência eletrônicas UV-Vis determinados por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseados na otimização da geometria do estado fundamental.

Molécula	$\lambda(\text{nm})$	O.S.	Principais Transições (Fosforescência)
PA (I)	584	5.85	$-0.66 L \rightarrow H\rangle$
	357	1.58	$-0.39 L + 2 \rightarrow H\rangle$ $-0.38 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
	290	0.53	$0.34 L \rightarrow H - 2\rangle$ $0.33 L + 2 \rightarrow H - 2\rangle$
PAZ (II)	449	4.17	$0.68 L \rightarrow H\rangle$
	292	2.30	$0.33 L + 2 \rightarrow H\rangle$ $0.41 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$ $-0.34 L + 2 \rightarrow H - 2\rangle$
	253	0.43	$-0.42 L \rightarrow H - 2\rangle$
PAE (III)	628	5.45	$0.67 L \rightarrow H\rangle$
	388	0.45	$0.35 L \rightarrow H - 1\rangle$ $-0.39 L + 2 \rightarrow H - 1\rangle$
	348	0.88	$-0.38 L + 2 \rightarrow H\rangle$ $-0.35 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$

Os espectros de fosforescência das cadeias com defeitos bipolaron são apresentados na Figura (17) e as transições correspondentes são apresentadas na Tabela (6). Aparentemente, em contraste com os resultados obtidos pela fosforescência de moléculas a partir da Figura (16), aqui pode se ver um comportamento semelhante para todas as curvas, mas esses resultados enfatizam a discussão anterior, mostrando que os defeitos dos sistemas quasi-unidimensional têm um efeito semelhante (Figura (13)) com defeito e um pequeno desvio para o vermelho também é previsto para a banda dominante em todos os casos com uma transição $|L \rightarrow H\rangle$ (detalhes na Tabela 6).

Tabela 6: Principais transições de Fosforescência eletrônicas UV-Vis determinados por cálculos derivados DNdM-INDO/S-CI baseados na otimização da geometria bipolaron.

Molécula	$\lambda(\text{nm})$	O.S.	Principais Transições (Fosforescência)
PA++ (I++)	847	7.77	$0.67 L \rightarrow H\rangle$
	462	0.48	$0.34 L + 1 \rightarrow H\rangle$ $-0.35 L \rightarrow H - 1\rangle$ $-0.32 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
	399	1.40	$0.38 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
PAZ++ (II++)	776	6.55	$0.68 L \rightarrow H\rangle$
	331	0.54	$0.46 L \rightarrow H - 2\rangle$
	276	0.57	$-0.41 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$
PAE++ (III++)	812	6.60	$0.65 L \rightarrow H\rangle$
	348	0.98	$-0.69 L + 1 \rightarrow H - 1\rangle$

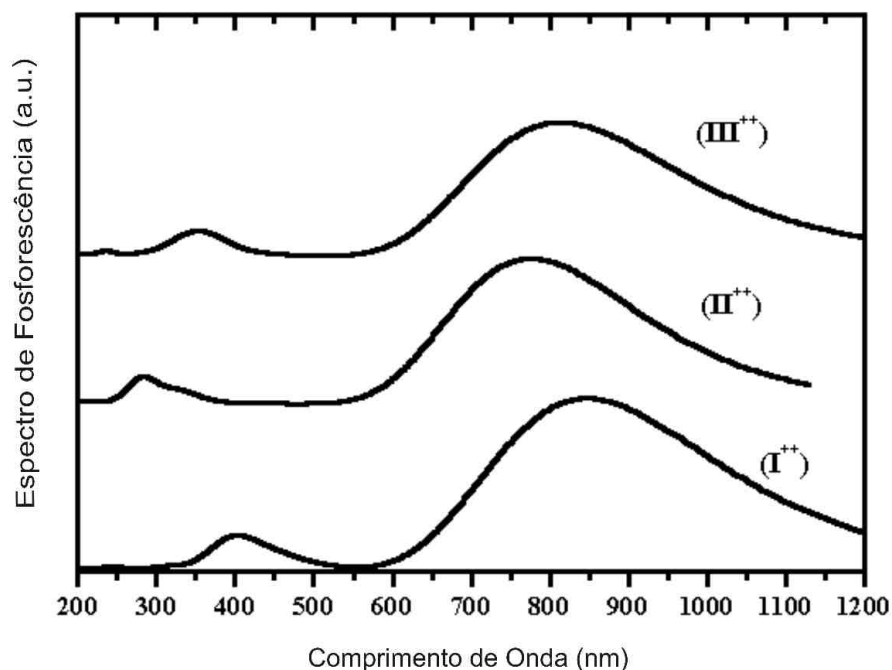


Figura 17: Espectros de Fosforescência das cadeias PA(I⁺⁺), PAZ(II⁺⁺) e PAE(III⁺⁺) com defeitos como bipólaron por cálculos DNdM-INDO/S-CI.

3.4 Propriedades de Transporte Eletrônico

Na metodologia de cálculos de transporte, considera-se um fraco acoplamento entre as moléculas e os eletrodos, caso contrário, o regime de forte acoplamento modificaria a geometria da molécula, causando uma perturbação nas suas propriedades eletrônicas.⁷²⁻⁷⁵ Experimentalmente, o fraco acoplamento pode ser obtido, por exemplo, através da inserção de um filme ultrafino de NaCl entre as moléculas e um substrato metálico⁷⁶ ou por um processo de adsorção de moléculas na superfície de silício hidrogenado,⁷⁷ resultando em um fraco acoplamento entre eles. A fim de investigar se essa estratégia, em particular, resultaria em um acoplamento eletrônico fraco para as moléculas, considerou-se cálculos *ab initio* DFT para PA, PAZ e PAE adsorvidos em uma superfície hidrogenada de Si (111), como mostrado na Figura (18). Para o cálculo de transporte eletrônico nas moléculas, adotou-se dois regimes particulares de otimizações de geometria visto nas figuras (a) e (b) para cada caso.

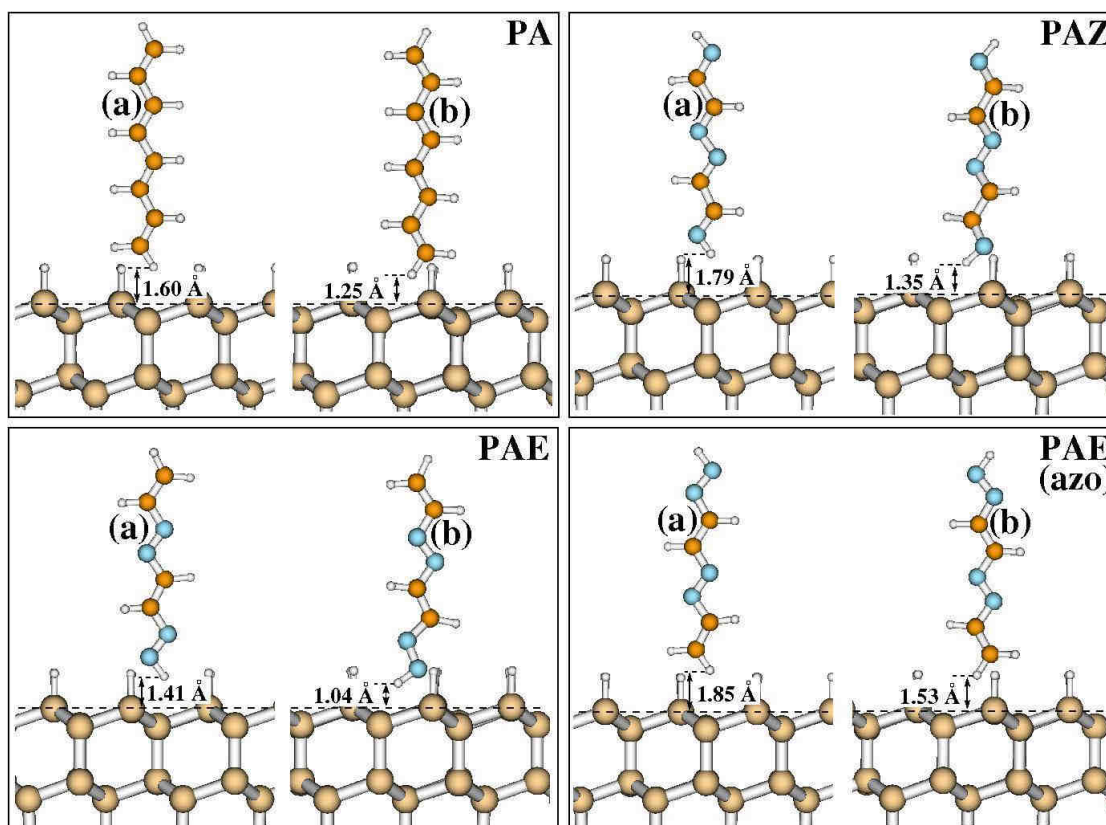


Figura 18: Configurações totalmente relaxadas para as moléculas PA, PAZ e PAE adsorvidas sobre a superfície de silício coberta por hidrogênio. Em (a) e (b) observa-se duas posições para unir as moléculas e são apresentadas as distâncias médias com a superfície de silício.

A menor distância entre o átomo de hidrogênio da molécula e a rede de silício foram encontradas: (i) para PA, na situação (a) de 1.60 Å e na situação (b) de 1.25 Å; (ii) para PAZ, na situação (a) de 1.79 Å e na situação (b) de 1.35 Å; (iii) para PAE, na situação (a) de 1.41 Å e na situação (b) de 1.04 Å; e (iv) para PAE (azo), na situação (a) de 1.85 Å e na situação (b) de 1.53 Å. Estas distâncias foram relacionadas com a energia de ligação (E_b) e a transferência de carga natural de todos os sistemas (Tabela 7).

Tabela 7: Energia de ligação para posição (a) e posição (b) (Figura 18).

Molécula	Transf. de Carga (e^-)		Energia E_b (eV)	
	Posição (a)	Posição (b)	Posição (a)	Posição (b)
PA	0.057	0.064	0.38	0.60
PAZ	0.038	0.002	-0.02	-0.03
PAE	0.046	0.073	0.20	0.41
PAE(azo)	0.059	0.067	0.13	0.28

Como experimentalmente esperado, os resultados da simulação de E_b apresentam valores consistentes indicando pequena repulsão para PA, PAE em relação à superfície. O PAE tem duas posições para conectar com a superfície: (i) o C_2H_3 com E_b superior (ii) grupo N_2H (azo) apresentando efeito inverso na transferência de carga entre eles. O PAZ dá E_b negativo mostrando pequena atração e podem conectar-se a superfície. Esta atração é provocada por um giro na molécula, semelhante a conformação *cis*.⁷⁸

As propriedades de transporte eletrônico das três moléculas são entendidas a partir da análise das respectivas curvas I-V mostrados na Figura (19). Até 0.7 V, todos os sistemas apresentam um comportamento quase ôhmico (linear) resultante do alinhamento entre o nível de Fermi do terminal doador e o nível molecular mais alto ocupado.⁷²⁻⁷⁶ A primeira região de ressonância surge próximo de 1.6 V, então, as curvas características da corrente passam a apresentar um comportamento não-linear e, em seguida, entorno de 3.5 V, atingem um segundo nível eletrônico de ressonância visto no gráfico da corrente.⁷⁷⁻⁸¹ O comportamento das assimetrias das estruturas devido ao nitrogênio pode ser esperado para valores de alta tensão. A assimetria entre I e II/III vem da diferença na constituição atômica do sistema molecular acrescentado com a transferência de carga natural da superfície da molécula.

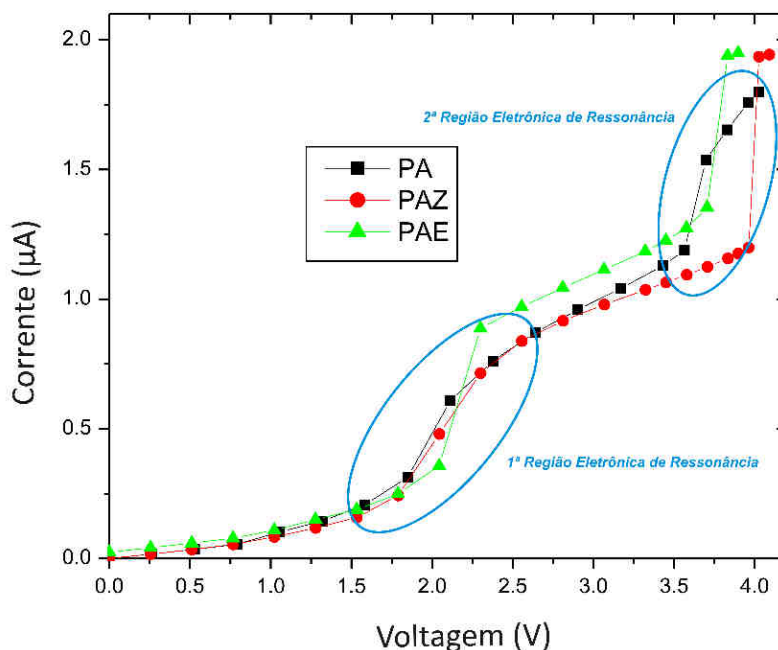


Figura 19: Corrente como uma função da voltagem até 4.0 V para os nanodispositivos PA(I), PAZ(II) e PAE(III) apresentando comportamento não-linear. Estas ressonâncias ocorrem quando um estado E_{left} da ponte corresponde à energia de Fermi E_{right} esquerda ou à direita.

Considerações Finais

Neste trabalho foram investigados vários resultados teóricos para três moléculas poliméricas quasi-unidimensionais nos seus estados puros e de defeitos tipo bipólaron, durante pesquisa desenvolvida no Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará. Dentro os objetivos, propôs-se investigar a transição isolante-metal desses polímeros com base em metodologia DFT / ab initio e compreender como os polímeros interagiriam com uma superfície de silício. Além disso, a metodologia tight binding foi empregada para estudar o efeito dos polímeros baseados em resultados ab initio. As propriedades analisadas foram: Densidade de estados (DOS), espectros de absorção para excitações simples, espectros de emissão (fluorescência e fosforescência) para o primeiro estado excitado e cálculo de corrente através do método da função de Green de não-equilíbrio.

Os dispositivos quasi-unidimensionais analisados são polímeros isoeletrônicos compostos pelo Poliacetileno (PA), Poliazina (PAZ) e Poliazoeteno (PAE). Suas cadeias moleculares são formadas por átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Exceção para o PA, cuja cadeia é formada apenas por átomos de carbono e hidrogênio. Dentre os orbitais que contribuem significativamente para a condutividade elétrica nestes sistemas encontram-se os orbitais π que estão estendidos sobre toda a estrutura indicando fortemente o caráter semicondutor (no caso dos polímeros neutros). Por outro lado, ao se dopar os polímeros ocorre uma mudança nas ligações acarretando numa deformação estrutural que pode até transferir cargas entre o dopante e o polímero (defeito conformacional). No caso de defeitos tipo bipólaron, os orbitais π permaneceram estendidos sobre todos os sistemas, com menor delocalização para o PAZ, indicando que mudaram de caráter semicondutor para metálico. Estes resultados são consistentes com dados experimentais e que não foram previstos na metodologia de Su-Schrieffer-Heeger (SSH).

As simulações desenvolvidas para confirmar estes resultados foram obtidas através da densidade de estados para os polímeros puros e com defeitos tipo bipólaron. Com a introdução destes defeitos há o desaparecimento do gap de energia apenas para o PA. Para o PAZ o nível de Fermi deslocou-se para o meio da banda de defeito. No PAE o nível de Fermi ficou dentro da banda de valência. Estes resultados, isoladamente, não são suficientes para produzir um comportamento metálico. Então, analisou-se a localização dos estados eletrônicos no nível de Fermi através dos

coeficientes quadráticos da função de onda e concluiu-se que os orbitais permaneciam estendidos para todos os sistemas.

Outros cálculos foram realizados com o intuito de complementar as informações vistas anteriormente. Destes, os espectros de absorção para excitações simples foram obtidas através de cálculos INDO\S-CI para polímeros com e sem defeitos tipo bipólaron. Para o caso puro, os três espectros são semelhantes nas principais transições apresentando desvio para o vermelho, sendo que PAZ difere na natureza da transição em relação a PA e ao PAE, sugerindo que PAZ tem característica diferente quanto ao comportamento eletrônico para sistemas poliméricos. Já no caso com defeito bipólaron, todos os sistemas apresentaram comportamentos semelhantes para as principais transições. Quanto aos espectros de fluorescência e fosforescência (primeiro singlete e primeiro tripleto excitado) foram desenvolvidos através de cálculos DNdM-INDO\S-CI e os espectros apresentaram também desvios para o vermelho e suas principais transições ocorrem de forma semelhante.

Na metodologia de cálculo de transporte considerou-se um fraco acoplamento entre as moléculas e os eletrodos. Para estas condições, os cálculos foram feitos através de método *ab initio* DFT em PA, PAZ e PAE adsorvidos em uma superfície hidrogenada de Si (111). Os resultados mostraram uma pequena repulsão para os sistemas, exceto para PAZ que apresentou uma fraca energia de ligação com possibilidade de conectar-se com a superfície de silício. Isto foi provocado principalmente pelo giro que a cadeia molecular de PAZ efetuou, semelhante à conformação *cis*. As propriedades de transportes eletrônico das três moléculas foram entendidas a partir de suas curvas indicativas de corrente (I-V) e verificou-se que o comportamento assimétrico das estruturas é oriundo da presença de nitrogênio nas cadeias (PAZ e PAE) moleculares ocasionando numa possível transferência de carga natural dos sistemas para a superfície de silício.

As diferenças identificadas nas espectroscopias e nas simulações de transporte eletrônico parecem ter origem nas alternâncias das conjugações devido à posição de carbono e nitrogênio na estrutura e natureza das ligações (σ ou π). O conhecimento adquirido a partir desses cálculos levou a descrever o transporte eletrônico desses sistemas. A partir dos resultados acima, acredita-se que, pelo menos em princípio, seria possível explicar como a transição isolante-metal ocorre em polímeros quasi-unidimensionais por diferentes modificações na conjugação, bem como as principais diferenças no transporte para estes sistemas isoeletrônicos. Este trabalho é importante para apoiar as evidências de condutividade de dispositivos unimoleculares não convencionais.

Como perspectiva, espera-se investigar diferentes dispositivos moleculares com o intuito de generalizar os resultados obtidos neste trabalho.

Referências

- [1] C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani (Eds.), *Nanoscience, Nanotechnologies Nanophysics*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2007**).
- [2] S. N. Karmakar, S. K. Maiti, J. Chowdhury (Eds.), *Physics of Zero One-Dimensional Nanoscopic Systems*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2007**).
- [3] J. Del Nero, F. M. Souza, R. B. Capaz, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 503 (**2010**).
- [4] I. A. Hummelgen, L.S. Roman, J. R. Lima, *Polímeros* 8, 55 (**1998**).
- [5] F. C. Lavarda, D. S. Galvao, B. Laks, *Synth. Met.* 51, 169 (**1992**).
- [6] F. C. Lavarda, D. S. Galvao, B. Laks, *Phys. Rev. B* 45, 3107 (**1992**).
- [7] D. A. Buzatu, F. T. Nguyen, S. N. Reddy, J. A. Darsey, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 1, 99 (**2004**).
- [8] J. Del Nero, B. Laks, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* 394, 209 (**1997**).
- [9] J. Del Nero, R. Custodio, B. Laks, *Synth. Met.* 84, 423 (**1997**).
- [10] A. A. Araujo, J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.* 101, 365 (**1999**).
- [11] S. Tenenbaum, B. Laks, *Synth. Met.* 102, 1222 (**1999**).
- [12] J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.* 84, 869 (**1997**).
- [13] F. A. B. F. de Moura, M. L. Lyra, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3735 (**1998**).
- [14] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (**1958**).
- [15] *III Escola de Inverno de Física*. Disponível em: <http://www.ufsm.br/pgfisica/mc2.pdf>.
Capturado em: 04/05/2008.
- [16] *Ciência Viva*. Disponível em: http://www.cienciaviva.org.br/arquivo/cdebate/012nano/nanotecnologia_e_nanobioecnologia.pdf.
Capturado em: 05/05/2008.
- [17] *Inovação Tecnológica*. Menor Transistor do Mundo é criado com grafeno. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?010110080619>.
Capturado em: 16/05/2008.
- [18] *Com Ciência*. Nanociência e Nanotecnologia: setor privado internacional é grande investidor. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano07.htm>.
Capturado em: 05/04/2008
- [19] R. A. Zoppi, M. A. De Paoli, *Química Nova* 16, 560 (**1993**).
- [20] L. H. C. Mattoso, *Química Nova* 19, 388 (**1996**).

- [21] M. R. Ribas, *Dissertação de Mestrado*. PPGQ, UFPR, **2004**.
- [22] C. K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (**1977**).
- [23] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* 37, 402 (**1998**).
- [24] D. B. Lima, *Dissertação de Mestrado*. PPGEE, UFPA, **2008**.
- [25] M. Alonso, E. J. Finn, *Física*. AD Dilson Wesley Longman LTDA (**1999**).
- [26] J. L. Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18, 309 (**1985**).
- [27] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 29, 277 (**1974**).
- [28] J. C. Ellenbogen, J. C. Love, *Proc. IEEE* 88, 3 (**2000**).
- [29] S. Roth, S. Blumentritt, M. Burghard, E. Cammi, D. Carroll, S. Curran, G. Düsberg, K. Liu, J. Muster, G. Philipp, T. Rabenau, *Synth. Met.* 94, 105 (**1998**).
- [30] A. C. L. Moreira, *Dissertação de Mestrado*. PPGF, UFPE, **2007**.
- [31] H. E. Toma, K. Araki, *Ciência Hoje* 37, 24 (**2005**).
- [32] J. Del Nero, *Dissertação de Mestrado*. IFGW, UNICAMP, **1995**.
- [33] C. A. B. Silva Jr, *Dissertação de Mestrado*. PPGF, UFPA, **2006**.
- [34] S. Canuto, A. Fazzio, J. D. Vianna, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, **2004**.
- [35] N. H. Morgon, K. Coutinho (Eds), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, **2007**.
- [36] P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, B864 (**1964**).
- [37] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (**1965**).
- [38] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to transistor*. pages Cambridge University, Cambridge, 2005.
- [39] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (**1998**).
- [40] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (**1993**).
- [41] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105, 9982 (**1996**).
- [42] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (**1988**).
- [43] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (**1980**).
- [44] J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.* 101, 440 (**1999**).
- [45] S. C. S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, J. Del Nero, S. B. C. Silva, A. Galembeck, *Opt. Mater.* 30, 1432 (**2008**).
- [46] J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, C. A. B. Siva Jr, C. P. de Melo, B. Laks, J. Del Nero, *Mater. Sci. Eng. C* 28, 1076 (**2008**).

- [47] J. Del Nero, B. Laks, *J. Mol. Model.* 7, 354 (2001).
- [48] J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.* 84, 1127 (1997).
- [49] R. Doretto, J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.* 101, 178 (1999).
- [50] J. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 32, 111 (1973).
- [51] J. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 42, 223 (1976).
- [52] A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 53, 21 (1979).
- [53] J. D. Head, M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* 131, 359 (1986).
- [54] J. Del Nero, C. P. de Melo, *Opt. Mater.* 21, 455 (2003).
- [55] J. Del Nero, C. P. De Melo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374, 555 (2002).
- [56] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3674 (2003).
- [57] J. Taylor, M. Brandbyge, K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* 89, 138301 (2002).
- [58] Z. K. Qian, S. M. Hou, R. Li, Z. Y. Shen, X. Y. Zhao, Z. Q. Xue, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 671 (2008).
- [59] D. B. Lima, M. A. Reis, F. M. Souza, J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 563 (2008).
- [60] A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. Reis, F. M. Souza, J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2243 (2008).
- [61] A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho, J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* 129, 204701 (2008).
- [62] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- [63] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1999).
- [64] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [65] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [66] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [67] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1695 (1979).
- [68] A. Yamashiro, A. Ikawa, H. Fukutome, *Synth. Met.* 85, 1061 (1997).
- [69] P. Phillips, L. Cruz, *Synth. Met.* 65, 225 (1994).
- [70] D. S. Galvao, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo, M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* 63, 786 (1989).
- [71] F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvao, B. Laks, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1267 (1994).
- [72] J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. Don Tilley, A. Majumdar, R. A. Segalman, *Nano Lett.* 9, 3406 (2009).
- [73] J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. Don Tilley, R. A. Segalman, A. Majumdar, *Nano Lett.* 9, 1164 (2009).

-
- [74] K. Baheti, J. A. Malen, P. Doak, P. Reddy, S.-Y. Jang, T. Don Tilley, A. Majumdar, R. A. Segalman, *Nano Lett.* 8, 715 (2009).
- [75] S. Y. Quek, H. J. Choi, S. G. Louie, J. B. Neaton, *Nano Lett.* 9, 3949 (2009).
- [76] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovi, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* 94, 026803 (2006).
- [77] A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, C. Joachim, *Nano Lett.* 9, 144 (2009).
- [78] A. Abdurahman, A. Shukla, M. Dolg, *Chem. Phys.* 257, 301 (2000).
- [79] M. A. L. Reis, J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 567 (2008).
- [80] M. A. L. Reis, A. Saraiva-Souza, J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 101 (2009).
- [81] D. B. Lima, J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1445 (2008).

Apêndice A - Artigo 1

Neste apêndice, encontra-se o artigo *Properties of Charged Defects on Unidimensional Polymers* aceito para publicação no *JOURNAL OF COMPUTATIONAL AND THEORETICAL NANOSCIENCE*. Aqui, suas figuras e tabelas foram suprimidas, pois são utilizadas nesta dissertação. Na tabela (A.1), encontram-se as correlações de figuras e tabelas do artigo contidas na dissertação (todas estão localizadas no capítulo 3):

Tabela A.1: Correlação entre as figuras e tabelas contidas no artigo/dissertação.

Artigo		Dissertação	
Figura	Tabela	Figura	Tabela
1		8	
2		9	
3		10	
4		11	
5	1	12	1
6	2	13	2
7	3	14	3
8	4	15	4
9	5	16	5
10	6	17	6
11	7	18	7
12		19	

Properties of Charged Defects on Unidimensional Polymers

José Fernando P. Leal ¹, Shirsley J. S. da Silva ¹, Ewerton R. Granhen ², Carlos A. B. Silva Junior ², Marcos Dionízio Moreira ³, Carlos A. Achete ^{3,4}, Rodrigo B. Capaz ^{3,5},
Jordan Del Nero ^{3,6,*}

¹ *Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA 66075-110 Brazil*

² *Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA
66075-900 Brazil*

³ *Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e
Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ 25250-020, Brazil*

⁴ *Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal
do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brazil*

⁵ *Instituto de Física, Universidade Federal Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-972,
Brazil*

⁶ *Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA 66075-110 Brazil*

Keywords: Polyacetylene, Polyazine, Polyazoethene, Density of States Spectra, Wavefunction, Electronic Transport.

(April.09.2010)

15:20

* *E-mail:* jordan@ufpa.br

Abstract

In this work is presented a theoretical investigation of the neutral and bipolaronlike ground and excited states of molecules and polymers isoelectronic composed by Polyacetylene, Polyazine and Polyazoethene. The results obtained, utilizing DFT and *ab initio* methodologies, reveal that a very good defects description can be important in the investigation of insulator-metal transition of quasi-unidimensional polymers indicating metallic behavior around the Fermi level as mechanism of conductivity of polymers. This result is consistent with experimental data and do not anticipate by Su-Schrieffer-Heeger (SSH) methodology.

Our results are consistent with significant features as a nanodevice and can be summarized as: (i) it could be used as single directional molecular rectifier with a conformational geometry with small lead coupling; (ii) our non-equilibrium green function simulation present that Polyacetylene, Polyazine and Polyazoethene could rectified without gate current; (iv) based on properties of bonds type (π/σ), it can be utilized to design devices with applications in molecular electronics.

1. Introduction

In the last few years, the search for efficient conductor materials has stimulated theoretical and experimental studies on the properties of conjugated polymers¹⁻³. In particular, understanding the changes in electronic properties caused by defects is a crucial task for these systems. In polyacetylene (PA), the prototype of conjugated polymers, an insulator-metal transition caused by defect-induced disorder defects has been found⁴⁻⁶. Following the same line of investigation, similar insulator-metal transitions have been found for polycarbonitrile (PC)⁷ and polyazine (PAZ)⁸, two isoelectronic polymers to PA, under doping and/or inclusion of defects. Copolymers of PA and PC⁹, of PAZ and PC¹⁰, and of PA and PAZ copolymer¹¹ with neutral, charged and bipolaron-type defects, have also been investigated. De Moura et al.¹² examined the nature of electronic states in a tight-binding one-dimensional model with the on-site energies exhibiting long-range correlated disorder and nonrandom hopping amplitudes, which causes an Anderson-like insulator-metal transition. In addition, several other contributions in the literature¹³⁻¹⁹ are dedicated to the analysis of the nature of the insulator-metal transition.

In these previous works it was pointed out several specific methodologies for isoelectronic unidimensional polymers and in the present work we propose specifically the electronic transport design based on previous grounds updated as well state-of-art methodologies for device design.

In order to realize our goal we analyze the changes in the density of states (DOS) of PA, PAZ, and PAE (polyazoethene) polymers using methodology based on tight binding (for DOS) coupled with *ab initio* and density functional theory methodologies for geometry optimization and the analysis of the interaction of oligomers and interaction

with surfaces. Also, we have just accomplished the wavefunction and electronic transport for the confirmation of insulator-metal transition under ionization at the Fermi level. Finally, a step forward for understanding the connection of oligomer plus surface to design a molecular electronic device, the main goal of understand the insulator-metal transition.

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 present a summary and conclusion.

The scheme of the chemical conformation in the PA, PAZ and PAE structures are shown in Figure 1.

2. Methodology

The geometries of azine, azoethene and acetylene oligomers were fully optimized using Density Functional Theory (DFT) methods implemented in the Gaussian package²⁰. We use the B3LYP/6-31G* combination of exchange-correlation functional and basis set²¹⁻²⁴. We found it is necessary to consider oligomers with 40 units in order to have a good description of the localized defects without the chain-end effects. We adopted very tight convergence criteria for all geometry optimization calculations.

For the calculation of density of state (DOS), we use the tight binding methodology with geometries taken from the DFT calculations, both for the pristine and defective chains. We use linear chains of 10^5 atoms. For defective chains, we choose a 5% defect concentration. Due to the planar configuration of the molecules, there is no σ - π mixing and therefore we adopt a tight-binding basis with one orbital per site ($2p_z$ carbon and nitrogen orbitals) and first-neighbor interactions. All adjustable parameters were optimized to reproduce the π -band electronic gaps of PA, PAZ, PAE. This procedure has been successfully utilized in several works²⁵⁻²⁸. The DOS is obtained by utilizing the Negative Factor Counting technique^{7-10,29,30}. The eigenvectors associated with the eigenvalues of interest were obtained using the Inverse Interaction Method.

To calculate the absorption spectra, we used the INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap / Spectroscopic - Configuration Interaction) method developed by Zener et al.³¹⁻³⁴ because this methodology was specifically parametrized to describe the UV-visible lines of organic compounds. All the calculations included single excitations, with an average number of up to 250 configurations. We adapt the ZINDO package to consider the geometry of excited states (first singlet and first triplet) in the description of the fluorescence and phosphorescence processes^{36, 37}. To compute the optical spectra, we take into account from the first 10-UMOs (Unoccupied Molecular Orbitals) to the last 10-OMOs (Occupied Molecular Orbitals) and adopted a variation of the Mattaga-Nishimoto-Forster γ parameters.

In order to investigate the electronic transport properties, we employ the nonequilibrium Green's function method combined with the density functional theory NEGF/DFT, and details of the description of NEGF/DFT simulations have been extensively described³⁸⁻⁴³.

The investigations of hydrogenated silicon surface plus the isoelectronic polymers were done through *ab initio* DFT simulations using the SIESTA code⁴⁴. Orbitals of Kohn-Sham type were expanded in a double- ζ plus a polarization function set (DZP) as proposed by Niklewski-Sankey⁴⁵, confined by a potential defined through the energy-shift parameter and this value was 20 meV. The potential due the ion-electron interaction was replaced by a norm-conserving pseudopotential in the Troullier-Martins proposal⁴⁶, and the exchange and correlation energies were determined by generalized gradient approximation (GGA) including the parametrization of Perdew-Burke-Ernzerhof⁴⁷. The reciprocal space integrals were replaced by summations over six special points, determined according to the Monkhorst-Pack method⁴⁸. The surface was represented by unit cells of dimensions $13.5 \times 13.5 \times 40.5 \text{ \AA}^3$ (containing 120 + 24 silicon and hydrogen atoms, respectively).

3. Results and Discussion

Figure 2 shows the density of states (DOS) for (a) PA, (b) PAZ and (c) PAE in their pristine state. The arrows indicate the Fermi level position at the HOMO state (highest occupied molecular orbital) in each case. The results indicate, as it is well known, a semiconductor behavior for pristine chains showing a two, four and four bands for PA, PAZ and PAE polymers, respectively. For fully-dimerized chains, the HOMO-LUMO energy gaps are equal to 1.2 eV, 2.0 eV and 2.4 eV for PA, PAZ and PAE, respectively.

For charged (bipolaron) systems, shown in Figure 3, the DOS shows the HOMO-LUMO (Peierls) energy gap vanishes for a disordered configuration of bipolaronlike defects in a 5% concentration described for PA polymer (Figure 3(a)). Again, the arrows indicate the Fermi level. Figures 3(b) and 3(c) show, for PAZ and PAE, a different behavior with respect to PA. There is no vanishing of HOMO-LUMO energy gap but the Fermi level is in the middle of the defect band for PAZ and inside of valence band for PAE. Of course, this is not a sufficient condition to produce metallic behavior: it is also necessary to verify if the electronic states at the Fermi level are extended and not localized. This is shown in Figure 4, where the squared coefficients of the wavefunction corresponding to the states at the Fermi level are plotted for the three polymers. As it can see the less delocalized is the PAZ but remains extended state.

These results are not predicted by the well-known Su-Schrieffer-Heeger (SSH) Hamiltonian⁴⁹ and Anderson localization theorem⁵⁰ but a modification of SSH calculation indicate corroborate the calculations presented here⁵¹⁻⁵⁴. Also Sun et al.⁵⁵ recently reported the behavior of polaron and bipolaron dynamics provoked by an electric field showing that the polaron and bipolaron can scatter into an excited polaron and it can emit a photon decaying for a ground polaron state.

For the calculation of the optical absorption spectra for PA, PAZ and PAE, we identify the main optical transitions by their oscillator strengths (o.s.) and compute the corresponding theoretical UV-Vis spectra by broadening each of these principal transitions by a suitably weighted Gaussian function normalized to the calculated

oscillator strengths. Figure 5 shows the resulting absorption spectra for the 3 polymers in their pristine configurations.

For PA, the first optical transition appears at 456 nm (2.72 eV) and it is essentially a HOMO to LUMO ($|H \rightarrow L\rangle$) transition with a large o.s. (Table 1). There is one more additional band centered in 348 nm (3.56 eV) and it corresponds to a mixing of $|H \rightarrow L+2\rangle$, $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$ and $|H-2 \rightarrow L\rangle$ transitions. For the PAZ, the most important absorption line corresponds to the $|H \rightarrow L\rangle$ and $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$ transitions centered at 346 nm (3.58 eV), while the band near 296 nm (4.19 eV) has contributions from the $|H \rightarrow L\rangle$, $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$ and $|H-2 \rightarrow L\rangle$ transitions. Finally, the behavior of PAE shows some similarity with PA, showing an absorption line corresponds to the $|H \rightarrow L\rangle$ transition at 414 nm (3.00 eV) and a band near 328 nm (3.78 eV) with contributions from the $|H \rightarrow L\rangle$, $|H \rightarrow L+2\rangle$ and $|H-2 \rightarrow L\rangle$ transitions. Therefore, although all three spectra are similar, there are differences regarding the nature of the main transition observed for PAZ with respect to PA and PAE, suggesting that PAZ has a different feature in terms of electronic behavior for polymeric systems, e.g., this feature could be understood by the wavefunction of frontiers molecular orbitals.

Figure 6 and Table 2 show the absorption spectra and main transitions of the molecules with positive bipolaron charge defect. A red shift is observed for all molecules compared to the pristine case. The shape of the bands apparently remains the same but on analysis of principal absorption transition (Table 2) a different behavior is observed. For PA^{++} molecule the most important absorption line corresponds to a mixture of $|H \rightarrow L\rangle$ and $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$ transitions at ≈ 723 nm (1.72 eV) and the band at 363 nm (3.42 eV) has a small o.s., with main contribution from $|H \rightarrow L+2\rangle$. The band at 291 nm (4.26 eV) has mainly $|H \rightarrow L+4\rangle$ and $|H-1 \rightarrow L+3\rangle$ contributions. The PAZ^{++} and PAE^{++} molecules show a similar behavior as PA^{++} for the most intense peak.

We have also calculated the fluorescence and phosphorescence spectra of PA, PAZ and PAE molecules. The results are displayed in Figures 7 and 8 (fluorescence) and Figures 9 and 10 (phosphorescence). For all three pristine molecules (Figure 7) the most intense bands corresponds essentially to the $|L \rightarrow H\rangle$ transitions, near 498 nm (2.49 eV) for PA, near 393 nm (3.16 eV) for PAZ and 483 nm (2.57 eV) for PAE, as shown also in Table 3. These transitions have red shifts with respect to the main absorption peak of 42 nm, 47 nm and 69 nm, for PA, PAZ and PAE respectively, caused by a more extensive conjugation of molecule on excited state.

The fluorescence bands of PA, PAZ and PAE molecules in the presence of a bipolaronlike defect are presented in Figure 8. As in the pristine case, the main peak is composed essentially by the LUMO to HOMO ($|L \rightarrow H\rangle$) transition in the 800 nm (1.55 eV) region (Table 4). Again, there is a noticeable red shift with respect to the absorption bands.

Figure 9 shows the phosphorescence spectra for the three molecules in their pristine state. In general idea, it has red shift provoked by a variation of molecules conjugation. The PA molecule has only carbon atoms (Please, note that the hydrogen atoms does not participate of the discussion because his effect over the backbone of atoms can be ignored) and a red shift is expected and presented (Figure 9 (I)) by more intensive hopping between the neighbor atoms. This behavior is not the same for PAZ and PAE (as obviously it knows, composed by Carbon and Nitrogen atoms) because the modification of bonds is different provoked by a different kind of double bond, in another

way, for PAZ the double bond is between Carbon and Nitrogen atoms and for PAE the double bond is between atoms of the same type (C=C and N=N) provoking the increase of conjugation among them and a red shift more emphasized. The Table 5 shows the principal transitions of phosphorescence for the species presented in Figure 9. Similar to the fluorescence case, the results indicate a $|L \rightarrow H\rangle$ transition for the main band. Note that the main transitions have only energy levels close to HOMO and LUMO (from $|H-2\rangle$ up to $|L+2\rangle$) showing a typical characteristic of a system with high degree of conjugation.

The phosphorescence spectra of chains with bipolaronlike defects are presented in Figure 10 and the correspondent transitions are shown in Table 6. Apparently in contrast to the results obtained by the phosphorescence of molecules from Figure 9, here it can be seen a similar behavior for all curves but these results emphasized the previous discussion showing that defects of the quasi-unidimensional systems has a similar effect (Figure 3) under defect and a small red shift is also predicted for the dominant band in all cases with a $|L \rightarrow H\rangle$ transition (details in Table 6).

In our methodology for transport calculations, it is assumed a small coupling between the molecules and the leads. In the strong-coupling regime, the lead modifies the geometry of the molecule causing a perturbation on the molecular electronic properties⁵⁶⁻⁵⁹. Experimentally, the small coupling can be obtained, for instance, by the insertion of an ultrathin *NaCl* film between molecules and a metallic substrate⁶⁰ or by an adsorption process of molecules on hydrogenated silicon surface⁶¹ resulting in a small coupling between them. In order to investigate if this particular strategy would result in a small electronic coupling for the molecules we are considering, we perform *ab initio* DFT calculations of PA, PAZ and PAE adsorbed on a hydrogenated Si(111) surface, as shown in Figure 11. For each molecule, we observe that two particular arrangements result from geometry optimizations, show as panels (a) and (b) in each case.

The lowest distance, between the hydrogen atom of the molecule and the silicon network, was found and related with the binding energy (E_b) and the *natural* charge transfer of all systems (Table 7). As experimentally expected, the simulation results of E_b show consistent values indicating small repulsion of PA, and PAE from surface. The PAE has two positions to connect with the surface: (i) the C_2H_3 with higher E_b than (ii) N_2H (azo) group presenting inverse effect in the charge transfer between them. The PAZ gives negative E_b showing small attraction as clip-alligator to the surface provoked mainly by a twist of molecular backbone as *cis* conformation⁶².

The electronic transport properties of the three molecules are understood from the analysis of the respective I-V curves, shown in Figure 12. Up to 0.7 V, all systems present an almost ohmic (linear) behavior resulting from the alignment between the Fermi level of donor lead and the tail of broaden higher level⁵⁶⁻⁶⁰. When a narrow level becomes resonant (just after 1.6 V) a step for second level is seen in the current⁶¹⁻⁶⁵. The behavior of structures asymmetry due the Nitrogen can be expected for high voltage values. The asymmetry between I and II / III comes from the difference in the atomic constitutive of the molecular system added with the natural charge transfer surface plus molecule.

4. Summary and Conclusions

In this work it has been investigated the ground state, and first excited states to perform the absorption, and emission (fluorescence and phosphorescence) spectra of neutral and bipolaronslike defect in quasi-unidimensional molecules based on quantum mechanics calculations including electronic correlation (CI) effects. Also, tight binding methodology was employed to study the effect of polymer grounded in the *ab initio* findings. Finally, the symbiosis of these 1D systems with a surface with low coupling was presented as well the non-equilibrium methodology to design the performance of these molecular devices.

The differences identified in the spectroscopic and the electronic transport simulations seem to have origin in the conjugation changes due the position of carbon and nitrogen in the structure and the nature of bonding (σ or π). The knowledge acquired from these calculations improved us to describe the electronic transport of these systems. From the above results it believes that, at least in principle, it could be possible to explain how the insulator metal transition occurs on quasi-unidimensional polymers by different modifications on the conjugation as well as the main differences in the transport for these isoelectronic systems. This work is important for supporting the evidences behind the high conductivity of non-conventional unidimensional devices.

Acknowledgments

JFPL, SJSS, ERG, CABSJR and MDM are grateful to *FAPESPA*, *CNPq*, *FAPESPA*, *FAPESPA*, and *FAPERJ* fellowship, respectively. JDN and RBC would like to thank *CNPq*, *FAPERJ*, *INCT/Nanomateriais de Carbono* for financial support. Also, JDN would like to thank *FAPESPA* for financial support.

References

1. C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani (Eds.), *Nanoscience, Nanotechnologies and Nanophysics*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2007**).
2. S. N. Karmakar, S. K. Maiti, and J. Chowdhury (Eds.), *Physics of Zero and One-Dimensional Nanoscopic Systems*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2007**).
3. J. Del Nero, F. M. Souza, and R. B. Capaz, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7**, 503 (**2010**).
4. F. C. Lavarda, D. S. Galvao, and B. Laks, *Synth. Met.* **51**, 169 (**1992**).
5. F. C. Lavarda, D. S. Galvao, and B. Laks, *Phys. Rev. B* **45**, 3107 (**1992**).
6. D. A. Buzatu, F. T. Nguyen, S. N. Reddy, and J. A. Darsey, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **1**, 99 (**2004**).
7. J. Del Nero, and B. Laks, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **394**, 209 (**1997**).

8. J. Del Nero, R. Custodio, and B. Laks, *Synth. Met.* 84, 423 (1997).
9. A. A. Araujo, J. Del Nero, and B. Laks, *Synth. Met.* 101, 365 (1999).
10. S. Tenenbaum, and B. Laks, *Synth. Met.* 102, 1222 (1999).
11. J. Del Nero, and B. Laks, *Synth. Met.* 84, 869 (1997).
12. F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3735 (1998).
13. F. A. B. F. de Moura, M. D. Coutinho, E. P. Raposo, and M. L. Lyra, *Phys. Rev. B* 66, 014418 (2002).
14. P. Carpena, P. Bernaola-Galvan, P. C. Ivanov, and H. E. Stanley, *Nature* 418, 955 (2002).
15. K. Sohlberg, and N. Vedova-Brook, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 1, 256 (2004).
16. N. Matsunaga, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 3, 957 (2006).
17. V. N. Prigodin, F. C. Hsu, J. H. Park, O. Waldmann, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 78, 035203 (2008).
18. L. G. Kaake, and X. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 112, 16174 (2008).
19. W. Liu, Y. Li, Z. Sun, D.S. Liu, and S.J. Xie, *Phys. Lett. A* 372, 4315 (2008).
20. 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).
21. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (1993).
22. J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke *J. Chem. Phys.* 105, 9982 (1996).
23. A. D. Becke *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
24. S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
25. J. Del Nero, and B. Laks, *Synth. Met.* 101, 440 (1999).
26. S. C. S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, J. Del Nero, S. B. C. Silva, and A. Galembeck, *Opt. Mater.* 30, 1432 (2008).
27. J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, C. A. B. Siva Jr, C. P. de Melo, B. Laks, and J. Del Nero, *Mater. Sci. Eng. C* 28, 1076 (2008).
28. J. Del Nero, and B. Laks, *J. Mol. Model.* 7, 354 (2001).
29. J. Del Nero, and B. Laks, *Synth. Met.* 84, 1127 (1997).
30. R. Doretto, J. Del Nero, and B. Laks, *Synth. Met.* 101, 178 (1999).
31. J. Ridley, and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 32, 111 (1973).
32. J. Ridley, and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 42, 223 (1976).
33. A. D. Bacon, and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 53, 21 (1979).
34. J. D. Head, and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* 131, 359 (1986).
35. E. Clementi, and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* 38, 2628 (1963).
36. J. Del Nero, and C. P. de Melo, *Opt. Mater.* 21, 455 (2003).
37. J. Del Nero, and C. P. De Melo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374, 555 (2002).
38. K. Stokbro, J. Taylor, and M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3674 (2003).
39. J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* 89, 138301 (2002).
40. Z. K. Qian, S. M. Hou, R. Li, Z. Y. Shen, X. Y. Zhao, and Z. Q. Xue, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 671 (2008).
41. D. B. Lima, M. A. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 563 (2008).
42. A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2243 (2008).
43. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho, and J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* 129, 204701 (2008).
44. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
45. O. F. Sankey, and D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1999).
46. N. Troullier, and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
47. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
48. H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
49. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1695 (1979).

50. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).
51. A. Yamashiro, A. Ikawa, and H. Fukutome, *Synth. Met.* 85, 1061 (1997).
52. P. Phillips, and L. Cruz, *Synth. Met.* 65, 225 (1994).
53. D. S. Galvao, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo, and M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* 63, 786 (1989).
54. F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvao, and B. Laks, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1267 (1994).
55. Z. Sun, Y. Li, K. Gao, D. S. Liu, Z. An, and S. J. Xie, *Org. Electr.* 11, 279 (2009).
56. J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. Don Tilley, A. Majumdar, and R. A. Segalman, *Nano Lett.* 9, 3406 (2009).
57. J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. Don Tilley, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Nano Lett.* 9, 1164 (2009).
58. K. Baheti, J. A. Malen, P. Doak, P. Reddy, S.-Y. Jang, T. Don Tilley, A. Majumdar, and R. A. Segalman, *Nano Lett.* 8, 715 (2009).
59. S. Y. Quek, H. J. Choi, S. G. Louie, and J. B. Neaton, *Nano Lett.* 9, 3949 (2009).
60. J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* 94, 026803 (2006).
61. A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim, *Nano Lett.* 9, 144 (2009).
62. A. Abdurahman, and A. Shukla, M. Dolg *Chem. Phys.* 257, 301 (2000).
63. M.A.L. Reis, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 567 (2008).
64. M.A.L. Reis, A. Saraiva-Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 101 (2009).
65. D. B. Lima, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1445 (2008).
66. D. Q. Andrews, G. C. Solomon, R. H. Goldsmith, T. Hansen, M. R. Wasielewski, R. P. Van Duyne, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. C* 112, 16991 (2008).
67. X. Q. Deng, J. C. Zhou, Z. H. Zhang, G. P. Tang, and M. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* 95, 103113 (2009).
68. A. Landau, L. Kronik, and A. Nitzan, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 535 (2008).
69. M. Luisier, and A. Schenk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1031 (2008).
70. S. J. S. Silva, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 490 (2009).
71. A. Saraiva-Souza, A. G. Souza Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J. Del Nero, *J. Phys. Chem. C* 112, 12008 (2008).
72. S. U. Lee, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. C* 111, 15397 (2007).

Apêndice B - Artigo 2

Neste apêndice, encontra-se o artigo *Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality* publicado no *PHYSICAL REVIEW B* 82, 085402 (2010). Este trabalho é fruto de colaborações no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará.

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

C. A. Brito Silva, Jr.,¹ S. J. S. da Silva,² E. R. Granhen,¹ J. F. P. Leal,² J. Del Nero,^{3,4,5} and F. A. Pinheiro⁵

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

²*Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil*

⁴*Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 25250-020 Duque de Caxias, RJ, Brazil*

⁵*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

(Received 8 July 2010; published 2 August 2010)

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

DOI: [10.1103/PhysRevB.82.085402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085402)

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

I. INTRODUCTION

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

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

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

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

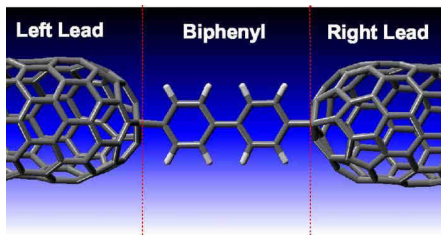


FIG. 1. (Color online) Model geometry for DFT+NEGF calculations consisting of a biphenyl derivative bridging the gap between single-wall metallic carbon nanotubes.

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

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

II. TRANSPORT CALCULATIONS AND METHODOLOGY

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

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

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

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

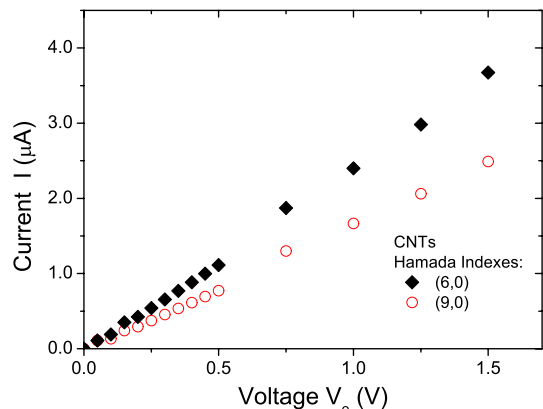


FIG. 2. (Color online) Current-voltage characteristics of individual capped carbon nanotubes used as electrodes, calculated by means of the DFT coupled with NEGF method. CNTs with Hamada indexes (6,0) (black diamonds) and (9,0) (open red circles) were considered.

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

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

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

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

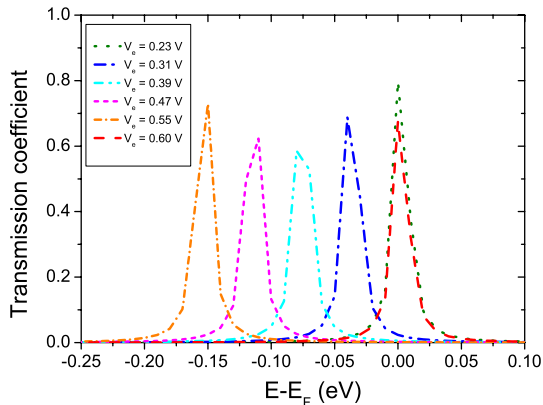


FIG. 3. (Color online) Electrical transmission coefficient as a function of energy for different values of the external applied voltage V_e .

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

III. RESULTS AND DISCUSSION

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

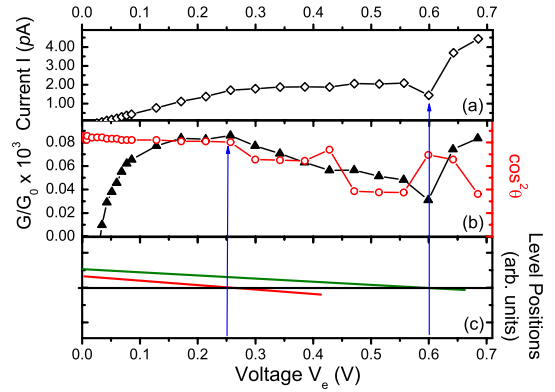


FIG. 4. (Color online) (a) Current-voltage characteristics; (b) conductance (full black triangles), in units of the conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$, and the square of the cosine between the phenyl rings $\cos^2 \theta$ (open red circles), multiplied by a constant, as a function of the external bias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

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

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

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

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

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

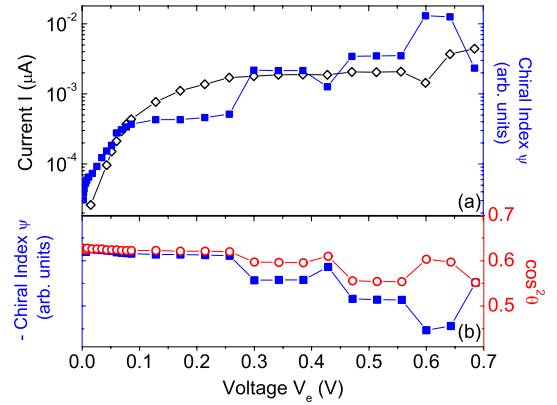


FIG. 5. (Color online) (a) Current (open black diamonds) and chiral parameter ψ (full blue squares) as a function of the external applied voltage V_e . (b) Cosine squared of the angle between the two phenyl rings $\cos^2 \theta$ (open red circles) and $-\psi$ as a function of V_e .

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

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

IV. CONCLUSIONS

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

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

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

ACKNOWLEDGMENTS

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

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