



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

ESTUDO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS BASEADAS EM
CAROTENOIDES E TÉTRADES COM FULERENO C60

VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

TD 04/2013

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

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

VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

ESTUDO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS BASEADAS EM
CAROTENOIDES E TÉTRADES COM FULERENO C60

TD 04/2013

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

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

VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

ESTUDO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS BASEADAS EM
CAROTENOIDES E TÉTRADES COM FULERENO C60

Tese submetida à Banca
Examinadora do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica da UFPA para a
obtenção do Grau de Doutor
em Engenharia Elétrica

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

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

Aleixo, Vicente Ferrer Pureza, 1982-
Estudo do transporte eletrônico em
nanoestruturas baseadas em carotenoides e
tétrades com fulereno c60 / Vicente Ferrer
Pureza Aleixo. - 2013.

Orientador: Jordan Del Nero.

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

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

CDD 22. ed. 620.5

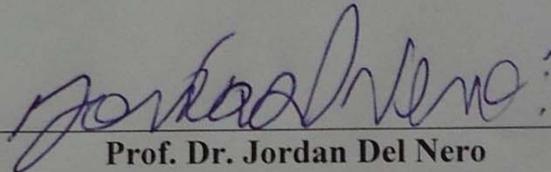
**“ESTUDO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS BASEADAS EM
CAROTENOIDES E TÉTRADES COM FULERENO C60”**

AUTOR: VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

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

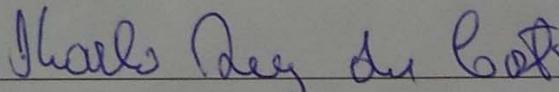
APROVADA EM: 09/04/2013

BANCA EXAMINADORA:



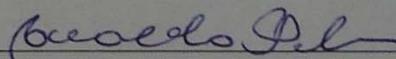
Prof. Dr. Jordan Del Nero

(Orientador – PPGEE/UFPA)



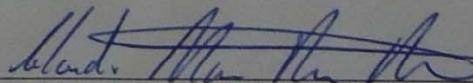
Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa

(Membro – PPGEE/UFPA)



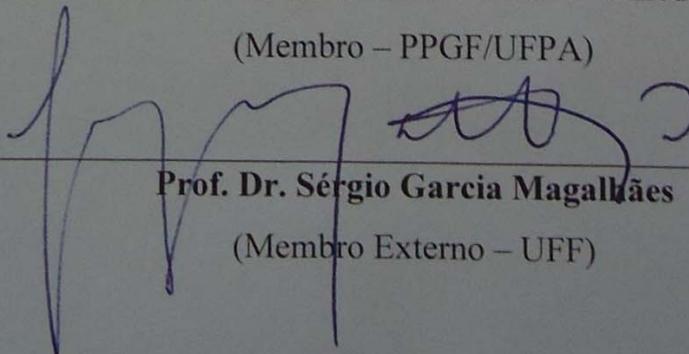
Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes

(Membro – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

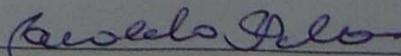
(Membro – PPGF/UFPA)



Prof. Dr. Sérgio Garcia Magalhães

(Membro Externo – UFF)

VISTO:



Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes

(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

Dedico a Deus.

“E tudo o que pedires em oração, crendo, o recebereis”.

(Mateus 21: 22)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado tudo que tenho, o que conquistei e o que ainda não conquistei.

Aos meus pais Vicente Ferrer e Maria Izabel, pelas orações, amor, carinho, amizade..., para comigo.

A minha esposa Carla Aleixo pelo amor, companheirismo e infinitas qualidades que me auxilia a todo instante.

Aos meus irmãos Max (em família), Victor (em família) e Viviane (em família), pelo incentivo e orgulho que tenho deles.

Aos meus tios Manoel Aleixo e Rosa Maria pelo grande apoio durante esta batalha.

Ao restante da minha família pela ajuda que me deram sem medir esforços.

Ao Professor Dr. Jordan Del Nero, pela amizade e orientação científica.

As minhas amigas Aldilene Saraiva e Aucilene Saraiva no qual as considero muito.

Aos colegas de pesquisa Carlos (Alemão), Shirsley, José Fernando, Ewerton e Alexandre Sampaio (Alex) pela amizade e discussões que contribuíram para formação das ideias presente neste trabalho.

A Elaine pelo seu pelo seu caráter prestativo.

Ao professor Jaime Urban, por toda ajuda fornecida durante está primeira fase.

E aos demais que não me recordo meus agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SIGLAS	XV
ENTIDADES FINANCIADORAS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 – Fulereo e Semicondutores	3
1.1 A descoberta e Características dos fulerenos	3
1.2 Dispositivos semicondutores:	6
1.3 Os Modelos de: Millikan-Lauritsen (ML) e Fowler-Nordheim (FN):	9
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	15
2.1 A Mecânica Quântica e o Método de Hartree-Fock (HF)	15
2.2 Funções de Green Fora do Equilíbrio (NGEF)	29
2.2 Teoria do Funcional Densidade (DFT)	36
Capítulo 3 – Resultados e discussões	39
3.1 Transporte Eletrônico e aplicação dos modelos de ML e FN em nanofios de carbono	26
3.2 Fulereo	62
3.3 Tétrades C60 com quatro terminais.	68
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	90
REFERÊNCIAS	92
Anexo I	99
Anexo II	100

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 1 – Fulereo e Semicondutores	Pg.
<i>Fig. 1.1. Representação de uma molécula de C60, chamada buckminsterfulereno.</i>	3
<i>Fig. 1.2: curvas de transporte assimétrico para respectivas estruturas apresentadas [2].</i>	5
<i>Fig. 1.3: Exemplos de hetero-estruturas Si/Ge core-shell: poço quântico, fio quântico e ponto quântico, respectivamente.</i>	8
<i>Fig.1.4: Diagrama referente ao tunelamento eletrônico em função ao campo elétrico aplicado [29].</i>	12
<i>Fig. 1.5: (a) Gráfico FN para a emissão eletrônica do Si tipo p; (b) ilustração das curvas relativas às diferentes fontes de emissão de elétrons no semicondutor [31].</i>	13
 Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	
<i>Fig. 2.1: Um acoplamento molecular em eletrodos metálicos com uma aplicação de potencial elétrico externo V. A polarização conduz uma corrente elétrica do eletrodo esquerdo ao eletrodo direito. Devido à polarização aplicada, os eletrodos têm potenciais eletroquímicos diferentes, μ_L, μ_R. Os estados eletrônicos na molécula se tornam delocalizados e os níveis moleculares alargam nas ressonâncias.</i>	31
 Capítulo 3 – Resultado e Discussões	
<i>Fig. 3.1: Modelo esquemático que explana qualitativamente o a inflexão na curva de FN, onde E_L e E_R correspondem a energia de Fermi dos eletrodos as esquerda e direita respectivamente, V_{min} o potencial de inflexão. As regiões hachuradas são correspondentes as barreiras triangular, trapezoidal e retangular correlacionadas as equações (3.1), (3.2) e (3.3) respectivamente.</i>	42
<i>Fig. 3.2: Modelo esquemático que explana qualitativamente o a inflexão na curva de FN, onde E_F^E e E_F^D correspondem a energia de Fermi dos eletrodos as esquerda e direita respectivamente, V_{min} o potencial de inflexão.</i>	43
<i>Fig. 3.3: Fórmula estrutural molecular correspondente ao carotenóide (I), (II), (III) e (IV) com cinco, sete, nove e onze conjugações π respectivamente.</i>	45

- Fig. 3.4: Espectros de absorção para o carotenóide (I) quando submetido a um campo elétrico de intensidade 0.005u.a. nas direções x, y e z.* 46
- Fig. 3.5: Orbitais Moleculares de Fronteira sem a presença de campo elétrico externo (a) LUMO e (b) HOMO.* 47
- Fig. 3.6: Orbitais Moleculares de Fronteira na presença de campo elétrico externo de intensidade 0.005u.a. na direção x (a) LUMO e (b) HOMO.* 48
- Fig. 3.7: Curvas características de carga acumulada no sistema carotenóide (I), (II), (III) e (IV) em função dos modelos para as regiões de carga acumulada.* 50
- Fig. 3.8: (a) Características de corrente e acumulo de carga em função da voltagem (b) condutância para os carotenóides (I), (II), (III) e (IV) (c) níveis localizados em função da voltagem.* 53
- Fig. 3.9: Condutância x carotenoides I, II, III e IV para vários valores de tensão.* 54
- Fig. 3.10: Corrente e Voltagem obtidos via DFT e NEGF.* 56
- Fig. 3.11 Curvas características das funções logarítmicas para (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim obtidas através da aproximação de NEGF-HF.* 58
- Fig. 3.12: Curvas características das funções logarítmicas para (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim obtidas através da aproximação de NEGF-DFT.* 58
- Fig. 3.13: Coeficiente de Transmissão elétrico no nível HOMO em função da energia para os diferentes valores de polarização (Volts) para o carotenóide (I), (II), (III) e (IV) obtidos via NEGF-HF.* 61
- Fig. 3.14: Coeficiente de Transmissão em função da energia para os diferentes valores de polarização (Volts) para o carotenóide I obtidos via NEGF-DFT.* 62

- Fig. 3.15: (a) Transferência eletrônica por foto indução (b) formação dos radicais de pares eletrônicos.* 63
- Fig. 3.16: Díade de Fulereo-Porfirinas.* 65
- Fig. 3.17: Díades de Fulereo-TTF.* 66
- Fig. 3.18: Junções entre sais de guanidina e ácidos carboxílicos.* 67
- Fig. 3.19: Estrutura molecular da tétrade de C60 com três terminais de TTF e um de fenil-propanodinila.* 69
- Fig. 3.20: Correlação dos grupos doadores e aceitadores com os terminais estudados.* 70
- Fig. 3.21: (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “x”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1 e 3 em função do potencial elétrico aplicado em “x”.* 71
- Fig.3.22: Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 2, 3, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “y”.* 73
- Fig. 3.23: Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 2, 3, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “z”.* 73
- Fig. 3.24: Estrutura molecular da tétrade de C60 com quatro terminais de fenil-propanodinila.* 75
- Fig. 3.25: Correlação do grupo aceitador com os terminais estudados.* 76
- Fig. 3.26: (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “x”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 3 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “x”.* 77

Fig. 3.27 (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 3 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “y”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “y”.

78

Fig. 3.28: (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 3 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “z”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “z”.

79

Fig. 3.29: (a) Características de Carga-Voltagem (círculos e triângulos vermelhos) e Corrente-Voltagem (linha azul) (b) condutância em unidades da condutância quântica (c) posição dos níveis em função da tensão externa. As setas verticais pretas indicam a posição do início e fim da ressonância.

82

Fig. 3.30: Coeficiente de transmissão elétrico em a função da energia para valores diferentes de tensão aplicada no Terminal 4

85

Fig. 3.31: (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim para polarização direta (quadrados) e polarização reversa (círculos hachurados) do C60-(TTF)₃-FPP para o terminal 2 com potencial aplicado em x.

86

Fig. 3.32: (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim para polarização direta (quadrados) e polarização reversa (círculos hachurados) do C60-(FPP)₄ para o terminal 4 com potencial aplicado em x. Considerando $V' = V + 2.37V$ e $I' = I + 1.08\mu A$.

89

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

TABELA 3.1: Parâmetros numéricos usados para ajustar as curvas de corrente e voltagem 55

TABELA 3.2: Parâmetros numéricos usados para ajustar as curvas de transporte eletrônico (I-V) baseados no formalismo de Green para o terminais 4. 84

LISTA DE SIGLAS

DFT	<i>Teoria do Funcional da Densidade</i>
CI	<i>Configuration of interaction</i>
FN	<i>Fowler-Nordheim</i>
CRF	<i>Repulsão de caroço</i>
DZ	<i>Double zeta</i>
FETs	<i>Field transistor</i>
FPP	<i>Fenil-propanodinitila</i>
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>
HF	<i>Hartree-fock</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
INDO	<i>Intermediate neglect of differential overlap</i>
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i>
LDA	<i>Local density approximation</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
LSD	<i>Local spin density</i>
LSD-SIC	<i>Local spin density- self interaction correction</i>
MNDO	<i>Modified neglect of diatomic overlap</i>
NDDO	<i>Neglect of diatomic differential overlap</i>
NEGF	<i>Funções de Green Fora do Equilíbrio</i>
OMFs	<i>Orbitais moleculares de fronteira</i>
ORHF	<i>Open-shell restricted Hartree-Fock method</i>
o.s.	<i>Força do oscilador</i>
ML	<i>Millikan-Lauritsen</i>
PH	<i>Produto de Hartee</i>
SCF	<i>Self consistent field</i>
(SN)_x	<i>Polinitreto de enxofre</i>
STO	<i>Slater type orbital</i>
TFD	<i>Thomas-Fermi-Dirac</i>
TTF	<i>Tetratiofulvaleno</i>
VS	<i>Tensão de saturação</i>
ZDO	<i>Zero differential overlap approximation</i>
ZINDO/S	<i>Zerner-intermediate neglect of differential overlap/spectroscopy</i>

Agradecimentos:

UFPA – Universidade Federal do Pará

ITEC – Instituto de tecnologia

PPGEE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

FAPESPA – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará

CENAPAD/UNICAMP – Centro Nacional de Processamento de Alto
Desempenho

UFPA/CAMTUC/FEE – Universidade Federal do Pará / Campus de Tucuruí /
Faculdade de Engenharia Elétrica

RESUMO

Neste Trabalho é apresentado um estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula de fulereno C60 com junções em quatro terminais baseados em grupos doadores de elétron – tetratiofulvaleno (TTF) – e grupos aceitadores de elétrons – fenil-propanodinila (FPP) e dispositivos moleculares baseados em derivados dos Carotenoides. O mecanismo de transporte investigado para os derivados dos Carotenoides foram utilizados para o melhor entendimento das curvas de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML) para os sistemas baseados em fulereno C60. Em todos os casos foi possível confirmar que a análise empírica de Millikan-Lauritsen (ML) também é suficiente para descrever em todos os aspectos a espectroscopia de voltagem de transição (TVS). Para estudar os sistemas, foram feitas otimizações de geometria sistematicamente e observado uma transferência eletrônica calculada por métodos derivados de Hartree-Fock e Teoria do Funcional Densidade (DFT). Os resultados apresentados mostram um estudo detalhado do rearranjo de carga molecular para a estrutura, que sob a ação de um campo elétrico externo apontou que o transporte de carga está diretamente ligado ao tipo de junção que esse sistema é submetido de forma que a voltagem aplicada é intensa o bastante para criar um potencial de saturação nos sistemas em estudo: fulereno C60 com três terminais de tetratiofulvaleno e um terminal de fenil-propanodinila (C60-(TTF)₃-FPP); fulereno C60 com quatros terminais de fenil-propanodinila (C60-(FPP)₄). Os resultados mostram que se tem um retificador molecular que pode trabalhar corretamente como um retificador macroscópico.

Palavras-Chaves: Hartree-Fock; retificador molecular; Espectroscopia de Voltagem de Transição.

ABSTRACT

In this work it is presented a theoretical study on the electronic structure of a fullerene molecule (C60) with junctions in four terminals based on groups electron donors, tetrathiafulvalene (TTF) – and groups acceptors of electrons – fenilpropanodinilla (FPP) and molecular devices based on Carotenoid derivatives. The transport mechanism investigated for the carotenoids derivatives were utilized for better understanding of Fowler-Nordheim (FN) and Millikan-Lauritsen (ML) plots for the systems based in fullerene C60. In all cases it was possible to confirm that the Millikan-Lauritsen (ML) analysis empirical is also sufficient to describe all aspects the transition voltage spectroscopy (TVS). To study this class of systems, optimize the geometry systematically and observe the electronic transfer calculated by Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT). The results show through a detailed analysis of the molecular charge rearrangement due to an external electric field shows that the charge transport is directly on to the type of junction that this system is submitted of form that the applied voltage suffices to create a saturation potential in the systems in study: fullerene C60 with three terminals of tetrathiafulvalene and one terminal of fenilpropanodinilla (C60-(TTF)₃-FPP); fullerene C60 with four terminals of fenilpropanodinilla (C60-(FPP)₄). The particularity observed in C60-(FPP)₄ is the disposal of the structure to operate with rectifying character for the electronic transport in the presence of orthogonal electric field to terminal data. The results show that we have a Molecular rectifier that works as a macroscopic rectifier.

Key-words: Hartree-Fock; molecular rectifier; Transition Voltage Spectroscopy.

Introdução

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos usando sistemas moleculares que apresentam as características e as propriedades intrínsecas de materiais semicondutores é uma das últimas metas a serem alcançadas pelas vastas pesquisas em nanociências e sua aplicabilidade em nanotecnologia. No entanto, para acompanhar os recentes avanços, é necessário entender substancialmente a forma de transporte eletrônico e obter o controle da transferência de cargas nestas estruturas moleculares em uma escala nanométrica.

Com intuito de entender tais características serão apresentadas pesquisas com fulereno C60 utilizado ora como Doador de elétrons e ora como o canal de condução sendo responsável pelo fluxo eletrônico. Os dispositivos moleculares em estudo, por sua vez, apresentam em seus terminais grupos funcionais doadores e aceitadores de elétrons, acoplados estrategicamente em quatro regiões simétricas no fulereno C60, que sob a aplicação de um campo elétrico externo são capazes transportar elétrons pela estrutura apresentando a função análoga de dispositivos como diodos retificadores ou transistores, no entanto, a um nível molecular.

Sistemas baseados em grupos carotenoides também foram estudados a fim de se possa obter o entendimento necessário dos resultados obtidos via funções de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML).

Logo este trabalho é um estudo teórico de estrutura eletrônica, e sustenta-se nas seguintes motivações: confirmação que as análises empíricas de Millikan-Lauritsen (ML) também podem conter as mesmas descrições presentes na Espectroscopia de Voltagem de Transição (TVS) para sistemas nanoestruturados; detalhamento do transporte eletrônico em sistemas baseados em grupos carotenoides; a proposta um novo sistema formados a partir do fulereno C60 conectado a com grupos funcionais eletrônicos (Terminais) que mostram o detalhamento do transporte eletrônico evidenciando o caráter para o canal de condução e barreira no transporte do o fulereno C60 distribuído. A estrutura deste trabalho se da seguinte forma:

O Capítulo I fará um resgate histórico referente ao estudo do fulereno e modelos de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML) apresentando suas características gerais e uma revisão nos princípios físicos inerente aos dispositivos semicondutores.

O capítulo II abordará a fundamentação teórica utilizada, bem como sua ligação com o entendimento de novos materiais. Utilizando cálculos via métodos quânticos que abrangem a metodologia de Hartree-Fock (HF), equações matriciais de Roothaan e Técnica de Configuração de Interação (CI), Teoria do Funcional Densidade (DFT) e Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF).

O Capítulo III apresentará os resultados obtidos, o comportamento das estruturas moleculares propostas frente a Campos Elétricos Externos, traduzindo curvas Q-V, I-V via metodologia de Hartree-Fock, Funções de Green fora do equilíbrio e DFT, o estudo da condutância, assim como o coeficiente de transmissão apresentado nos terminais acoplados ao fulereno C60 e aos sistemas carotenoides.

As conclusões e perspectivas farão análise dos resultados obtidos via simulação computacional, cujas previsões teóricas servem de base e corroborações para futuros trabalhos experimentais.

Capítulo 1

Fulereo e Semicondutores

1.1 – A descoberta e Características dos fulerenos

Os compostos com 60 e com 70 átomos de Carbono foram descobertos quando três pesquisadores observavam que ao aquecer o grafite com laser e vaporizando em uma atmosfera de gás Hélio [1] um gás formava composto com algumas dezenas de átomos de carbono, entre eles os compostos com 60 e com 70 átomos de Carbono, sendo que a molécula de C₆₀ era a mais abundante e com forma até então desconhecida.

Baseado nas figuras geodésicas do arquiteto estadunidense Richard Buckminster Fuller, foi suposto que a forma aproximada do fulereo C₆₀ de uma esfera, com 20 faces em formato hexagonal e 12 faces em formato pentagonal, semelhante ao formato de uma bola de futebol. Os pesquisadores também imaginaram que esta estrutura poderia abrigar átomos em seu interior. Em sua publicação na revista *Nature* [1] Kroto et. al. sugeriam alguns nomes para a molécula, entretanto o nome escolhido, em homenagem ao arquiteto, foi buckminsterfullerene, ou buckminsterfulereo em português. (Figura 1.1);



Fig. 1.1. Representação de uma molécula de C₆₀, chamada buckminsterfulereo.

Após onze anos os pesquisadores H. W. Kroto, R. F. Curl e R. E. Smalley ganharam o Nobel de Química pela descoberta desta molécula, pois em 1990 Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos e Hoffinan comprovaram que além da estrutura da molécula de C₆₀ ser conforme a proposta inicial, a molécula possuía também outras características, como por exemplo a possibilidades de ser dopada com um átomo e o mesmo poder ficar dentro de sua estrutura, mostrando assim, a existência dos *fulerenos* (*fullerenes* na língua inglesa), uma nova classe dos alótropos de Carbono.

Desde a sua descoberta, as propriedades dos fulerenos têm sido bastante estudadas. Hoje, existem varias técnicas de se fazer fulerenos e o preço depende do grau de pureza exigida. Uma das técnicas consiste quando o carbono é vaporizado por algum método (laser ou arcos volático) e o vapor condensado numa atmosfera inerte, por exemplo, o gás Helio, este vapor condensado pode formar estruturas com algumas dezenas e até com milhares de átomos de carbono. Sendo que a C₂₀ e a C₂₄ são as menores moléculas que podem ser formadas, respectivamente. As moléculas mais estáveis são as que o número de carbonos é 60 multiplicado por algum número quadrado, formando a série que começa pela C₆₀ (60×1^2), continua com a C₂₄₀ (60×2^2), a C₅₄₀ (60×3^2) e assim por diante.

Os fulerenos são moléculas de carbono que apresentam algum tipo de simetria esférica ou cilíndrica, e são divididos em *buckyballs* (nanobolas, ou simplesmente fulerenos) e *buckytubes* (ou nanotubos, nanotubos em português).

O nanotubo é outro tipo de fulereno, comparando as representações do C₅₄₀ e do nanotubo de carbono, o nanotubo é um fulereno com centenas de átomos de Carbono, com simetria cilíndrica. Ele foi descoberto através de uma experiência no laboratório da NEC, no Japão, pelo pesquisador S.Iijima, onde deixou os eletrodos de grafite separados no momento em que uma descarga elétrica faiscava entre eles, ao final verificou-se a formação de um depósito sobre o cátodo, o eletrodo positivo. Ao analisar o material depositado no microscópio, observou tubos cilíndricos de diâmetros com valores nanométricos que estavam empacotados e os cantos de cada cilindro eram fechados por fulerenos. Esses tubos normalmente costumam ter um diâmetro entre 8nm a 15nm e dez a vinte camadas de carbono, e seu comprimento pode ir de alguns nanômetros até alguns micrômetros.

A molécula C60 possui duas importantes características que a torna objeto de muitas pesquisas: a capacidade de armazenar átomos em seu interior e por ser o fulereno que menos reage com a água. Sua estrutura eletrônica, estados vibracionais e reatividade química com átomos e moléculas têm sido investigadas experimentalmente e teoricamente.

A estrutura do C60 se assemelha à do diamante quando comprimido a altas pressões, e se torna duas vezes mais denso. A aparência dos fulerenos até então, assemelha-se a uma bola de futebol, devido ao fato de sua estrutura apresentar 12 faces pentagonais e 20 hexagonais, nenhuma face pentagonal sendo adjacente à outra.

O fulereno também desempenha um papel importante no que tange conformações eletrônicas em sua estrutura, apresentando características peculiares normalmente observado em dispositivos semicondutores usuais. Devido uma combinação excessiva de elétrons π em sua estrutura este sistema apresenta uma propensão retificadora de corrente dependendo da configuração das hetero-junções em sua estrutura. A figura 1.2, demonstram exemplos e curva de retificação de corrente quando este sistema experimentalmente é submetido a uma tensão externa [2].

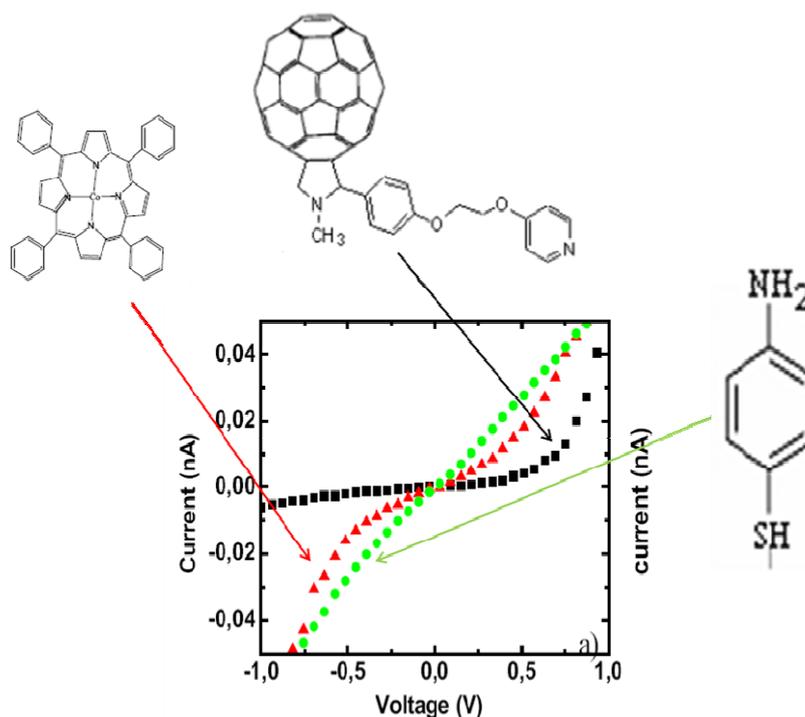


Fig. 1.2: curvas de transporte assimétrico para respectivas estruturas apresentadas [2].

1.2 – Dispositivos semicondutores:

Dispositivos eletrônicos a base de Si dominam completamente a indústria semicondutora, contudo nos últimos anos dispositivos eletrônicos e circuitos semicondutores propostos a base de Carbetto de Silício (SiC) cristalino vêm sendo desenvolvidos em larga escala contornando problemas com altas temperaturas, gerados devido alta potência e frequência responsáveis pela eficiência do material [2,3]. O SiC possui condutividade térmica e campo elétrico de ruptura elevados devido às fortes ligações químicas Si-C que produzem fônons de altas frequências e energias (>10 meV). Estas características são necessárias para aplicações em áreas como: indústria aeronáutica e automotiva, telecomunicações, distribuição de energia, exploração de poços petrolíferos, entre outras. A vantagem mais significativa do SiC é possuir o SiO_2 como seu óxido nativo, uma vez que, na tecnologia do Si, pode ser usado como porta dielétrica em estruturas MOS, como camada passivadora ou como máscara em processos de fabricação [3]. Muitas vantagens operacionais do SiC ainda não podem ser largamente utilizadas, devido o fato das técnicas de crescimento dos cristais de SiC ainda está passando por processo de desenvolvimento. Este processo de desenvolvimento compromete a fabricação de dispositivos comercialmente confiáveis. O desempenho dos MOSFET SiC é principalmente afetada pela estrutura interfacial SiO_2/SiC que exibe níveis indesejáveis de densidade de estados interfaciais, cargas fixas no óxido, captura de cargas, tunelamento através do óxido e espalhamento das cargas no canal condutivo, devido a rugosidades na interface [4,5,6,7,8,9]. Estes problemas afetam fortemente a mobilidade das cargas no canal condutivo deixando-a muito abaixo dos valores especulados teoricamente para o SiC e estruturas obtidas em dispositivos baseados em Si. Estes defeitos de interfaciais estão relacionados com a presença de carbono no SiC, que faz a química da oxidação do SiC ser mais complicada do que a do Si. Há evidências que átomos de carbono se libertam durante a oxidação térmica e fiquem próximo da interface $SiO_2=SiC$ como átomos isolados ou agrupados. Outra fonte possível de defeitos são aqueles devido ao próprio óxido, como níveis de energia dentro do gap do SiC [4].

Os estados na interface SiO_2/SiC apresentam dois problemas: (i) não podem ser passivados com hidrogênio, e (ii) seu comportamento elétrico é bastante diferente dos defeitos conhecidos (centros Pb) na interface (iii) SiO_2/Si . A baixa mobilidade dos 4H-SiC MOSFET é devida a densidade de defeitos próximo ao fundo da banda de condução. Estes estados estão energeticamente localizados a uma distância fixa da banda de valência e são especialmente nocivos ao 4H-SiC, perdendo boa parte de seus efeitos em outros politipos com menor gap de energia [10]. Contudo, resultados recentes mostram que o annealing (tratamento térmico para diminuir estados interfaciais) usando óxido nítrico (NO) diminui a densidade de estados interfaciais em uma ordem de magnitude, e aumenta significativamente a mobilidade no canal condutivo de MOSFET's 4H-SiC [11,12,13]. Além disso, Schörner et. al. [14] demonstrou que este processo pode ser integrado aos processos padrões de fabricação de dispositivos MOSFET de alta potência. Problemas à parte, a evolução da tecnologia de dispositivos baseados em SiC pode ser dividida em três etapas: (i) demonstração de protótipos, (ii) escalonamento (tentativa de construir dispositivos que sejam competitivos com os de Si) e (iii) produção comercial. Muitos tipos de dispositivos baseados em SiC apresentam performances muito superiores aos dispositivos de Si. Estes incluem retificadores cuja capacidade de bloqueio de voltagens atinge 19 kV, transistores MOSFET de alta potência e transistores de junção bipolar (BJT), cuja performance pode atingir duas ordens de magnitude em relação àqueles fabricados com Si. Vários destes dispositivos encontram-se na fase de escalonamento. Contudo, apenas uma classe de dispositivo, os diodos Schottky, encontram-se atualmente em limitada produção comercial [15].

A busca por micro-circuitos cada vez mais integrados, que consumam menos energia e que necessitem de custos de produção mais baixos, sempre motivou a indústria microeletrônica a reduzir cada vez mais as dimensões dos dispositivos produzidos. Conseqüentemente, as dimensões do cristal utilizado no dispositivo também é reduzido. Quando dimensões de um cristal são reduzidas até algumas dezenas ou centenas de distâncias interatômicas, novas propriedades surgem devido aos efeitos quânticos induzidos pelo confinamento dos portadores de carga. As estruturas assim obtidas são chamadas de estruturas de baixa dimensionalidade, sendo bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero-dimensionais (0D) quando o movimento dos portadores de carga fica quantizado, respectivamente, em uma, duas ou três direções

(ver figura 1.3).

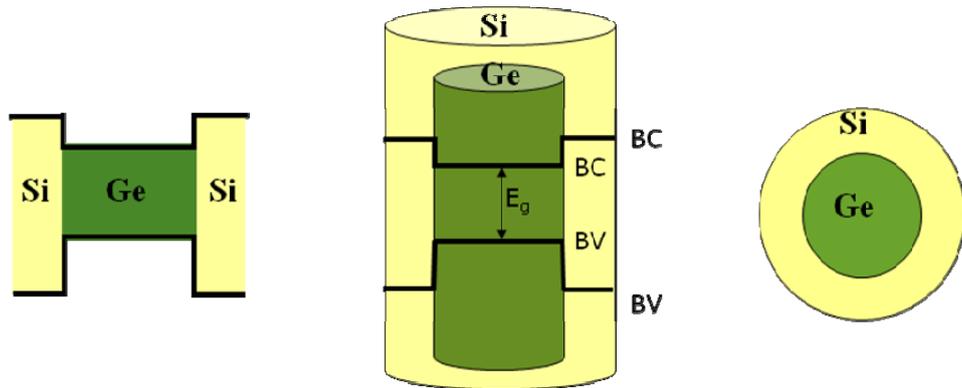


Fig. 1.3: Exemplos de hetero-estruturas Si/Ge core-shell: poço quântico, fio quântico e ponto quântico, respectivamente.

Em particular, neste trabalho, há o interesse em estruturas unidimensionais conhecidas como fios quânticos, onde elétrons e buracos estão confinados bi-dimensionalmente, tendo somente uma dimensão livre, sendo que tais estruturas têm sido muito usadas em sistemas opto-eletrônicos e sensores biológicos, onde se requer um forte confinamento [16,17,18]. Muitos grupos têm usado várias técnicas de crescimento para sintetizar fios quânticos compostos de dois materiais semicondutores, formando vários tipos de fio: *core-shell* (isto é, um fio de um material coberto por uma camada de outro material), *core-multishell* (um fio de um material coberto por uma seqüência de camadas de outros materiais), e fios com hetero-estruturas longitudinais [19,20,21].

A utilização de softwares que simulam dispositivos semicondutores contribui de forma significativa para o desenvolvimento de estudos em Nanotecnologia, trazendo maior velocidade e menor custo de desenvolvimento. A Nanotecnologia Computacional permite a simulação de processos químicos e físicos gerando resultados que podem orientar a direção de pesquisas experimentais, fazendo com que os caminhos que se podem percorrer diminuam, focalizando os esforços em caminhos mais promissores.

O desenvolvimento de circuitos que utilizam dispositivos semicondutores na nano escala é um caminho extremamente promissor na Nanotecnologia. A possibilidade de se criar circuitos nesta escala pode aumentar em muitas ordens de grandezas o poder

de processamento dos equipamentos eletrônicos [22]. A possibilidade de implementação de lógica nestes dispositivos permitirá a criação de circuitos muito pequenos, mais rápidos e mais baratos, além de consumirem menos energia. A fabricação destes dispositivos ainda é um desafio na comunidade científica, visto que a interconexão em grande escala entre dispositivos na nano escala com o mundo macroscópico ainda é muito complicado. Contudo, a utilização de softwares que simulem o comportamento desses dispositivos é de grande utilidade para o desenvolvimento da Nanotecnologia. Isto porque a exatidão e a repetitividade em nano escala são muito difíceis de serem obtidas, visto que o comportamento dos dispositivos semicondutores na nano escala pode variar de elemento para elemento devido o processo de fabricação ainda ser pouco desenvolvido.

O potencial tecnológico de materiais semicondutores em nano escala foi reconhecido em função de sua variedade de propriedades elétricas, óticas e magnéticas. É provável que em um futuro próximo, materiais semicondutores em nano escala, materiais orgânicos como corantes e polímeros condutores passem a competir com os materiais inorgânicos no setor eletrônico, principalmente pelo baixo custo produção, disponibilidade e pela variedade de propriedades e aplicações. Além disso, métodos de processamento e de fabricação de filmes ultrafinos, sensores orgânicos dispositivos eletrônicos e vastos materiais nano estruturados, vêm sendo desenvolvidos paralelamente para que as propriedades destes materiais possam vir a ser exploradas futuramente em escala comercial.

1.3 – Os Modelos de: Millikan-Lauritsen (ML) e Fowler-Nordheim (FN):

Desde a descoberta do processo do transporte eletrônico através de um material sob a ação de um campo elétrico externo a comunidade científica vem tornando intensos os trabalhos de compreensão dos mecanismos físicos que sustentam tal fenômeno, assim como a exploração de seus potenciais de aplicações com uma das principais motivações voltadas para Lei de Gordon Moore [23]. Como ponto de partida,

a aplicação de um campo elétrico para extrair elétrons de um material foi evidenciado inicialmente por R. W. Wood em 1897 [24], no entanto em 1922 o grupo de Millikan do *Norman Bridge Laboratory of Physics* [25], do instituto de tecnologia da Califórnia e o de Glossling da *General Electric Company* [26] em Londres, tornou experimental as leis quantitativas que governavam a extração de elétrons dos metais por um campo elétrico externo mediante os estudos da função trabalho do material, no entanto também procuravam compreender a emissão eletrônica através de resultados experimentais de corrente e voltagem (i xV) dados em maneiras diferentes relacionados em uma linha reta nas regiões onde a corrente aumentava subitamente (ponto de ruptura) em um pequeno intervalo de potencial elétrico nos resultados do i xV. Millikan propôs que uma nova descrição para o sistema de coordenadas adotando $\ln(i)xV$, no entanto, os gráficos gerados não condiziam a uma reta [25]. Sendo que em 1923 Schottky [27] sugeriu que tal linearidade na proposta de Millikan não se dava devido a uma indução-térmica muito fraca provocada pela diminuição da barreira de potencial em intervalos de campo elétrico muito curto e que caso esse efeito ocorresse o sistema de coordenadas $\ln(i)xV^{-1/2}$, seria o mais adequado de retas nos pontos de ruptura. Mesmo com a explanação de Schottky compatível com a observação experimental somente na dependência muito fraca com a temperatura, não foi possível a obtenção de retas no sistema cartesiano que relacionavam o aumento abrupto da corrente em intervalos pequenos de potencial elétrico, o que foi justificado em 1926 quando Millikan, Eyring [25] e Gossling [26] observaram experimentalmente que a corrente de emissão com exceções de casos específicos não era afetada por temperaturas até 1500° K dando assim uma relação independente entre o que definiram de “campo-corrente” aos térmions e a corrente-termoiônica. Baseado nas propostas de Millikan e Schottky, Lauritsen [28] obteve a descoberta que o sistema de coordenada baseado em $\ln(i)xV^1$ rendiam boas linhas retas tendo alcançado de forma empírica fórmula de acordo com a Eq. (1.1):

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{B}{V}\right), \quad (1.1)$$

sendo I e V a corrente e voltagem respectivamente e I_0 , B constantes, que foi

publicado em 1928 por Millikan e Lauritsen (ML) [28].

Tomando conhecimento dos resultados publicados de ML, Fowler e Nordheim (FN) [29] expressaram críticas na forma na forma generalista que justificavam o comportamento da corrente em função do campo aplicado e propuseram uma teoria complementar no qual previa que a emissão eletrônica era devido ao campo elétrico aplicado no sistema tendo como consequência o tunelamento induzido dos portadores minoritários dos estados ocupados, de acordo com as estatísticas de Fermi-Dirac, com a faixa de condução do metal. Para FN as justificativas de ML são totalmente válidas para sua teoria que iniciam a partir do trabalho de Oppenheimer para o átomo de hidrogênio em um campo elétrico externo no qual detalha a emissão eletrônica não levando em consideração a matéria em campos elétricos intensos [29]. Dessa forma a teoria de FN para um elétron na superfície do metal tendo como função trabalho de superfície uma barreira de potencial finita \mathbf{W} , pode ser escrita resolvendo a equação de Schrödinger unidimensional. Eq. (1.2) e (1.3):

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2 (W - j + Fx)y = 0 \quad (x > 0), \quad (1.2)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2 W y = 0. \quad (x < 0). \quad (1.3)$$

Onde ϕ é a altura da barreira descrita na Fig. 1.4, \mathbf{F} o campo elétrico e $\kappa^2 = 8\pi^2 m/h^2$. Tomando que para ψ e $d\psi/dx$ são condição de continuidades destas funções para $x = 0$ e que $x > 0$ para ψ indica que os elétrons progridem somente para a direita (Fig. 1.4).

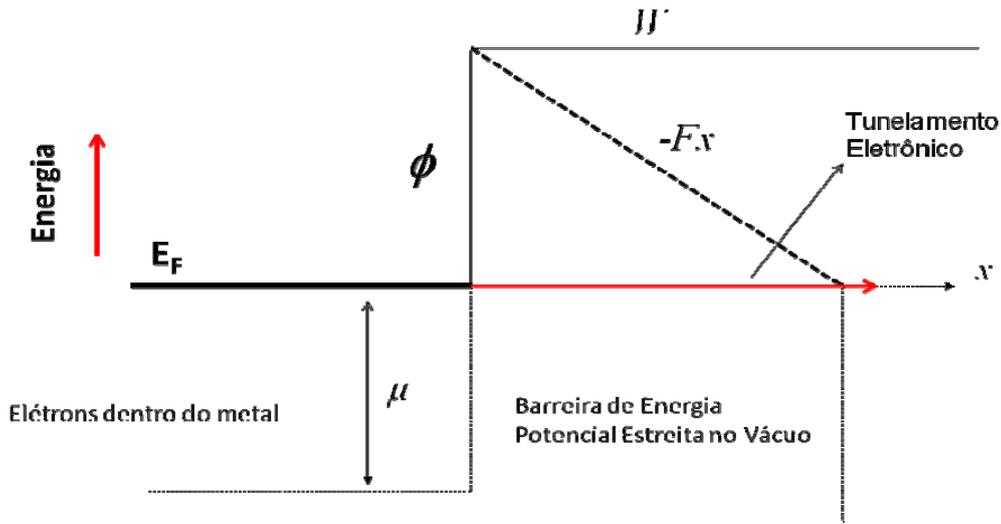


Fig.1.4: Diagrama referente ao tunelamento eletrônico em função ao campo elétrico aplicado [29].

Utilizando as aproximações das funções Bessel's, a normalização de W segundo a teoria de Sommerfeld's do número de elétrons incidente por unidade de área e a função de distribuição eletrônica estatísticas de Fermi-Dirac a fórmula da corrente derivada por FN é de acordo com a Eq. (1.4) [29]:

$$I = 6.2 \times 10^{-6} \frac{\mu^{1/2}}{(\chi + \mu) \chi^{1/2}} F^2 \exp\left(\frac{-2 \times 10^8 \chi^{5/2}}{F}\right). \tag{1.4}$$

Onde χ é a função trabalho termodinâmica e μ é o parâmetro de distribuição eletrônica da função de distribuição de Fermi-Dirac.

A Eq.(1.4) permite caracterizar a corrente fornecida pelo dispositivo em função da tensão aplicada entre os eletrodos de forma que graficamente é observado a linearidade no sistema cartesiano de $\ln(i/V^2)xV^{-1}$ para a emissão eletrônica na

superfície do metal.

Diferente de um metal as características da emissão eletrônica sob a ação de um campo elétrico externo em um semiconductor dependem do tipo de dopagem que o mesmo é submetido. Semicondutores de efeito campo (FE) com dopagem do tipo n a exemplo, apresentam características análogas aos metais em larga escala de emissão eletrônica sob a ação de campos elétricos mais intensos sob polarização direta, obedecendo à teoria de FN neste intervalo de emissão eletrônica, no entanto a um outro exemplo, um semiconductor FE com dopagem do tipo p sob polarização reversa na presença de um campo elétrico externo, podem apresentar características diferenciadas de emissão eletrônica que a dos metais, que tornam relevantes as curvas traçadas em um gráfico segundo a teoria de FN (Fig. 1.5) podendo apresentar em alguns casos até três regiões distintas dependendo do potencial aplicado [31].

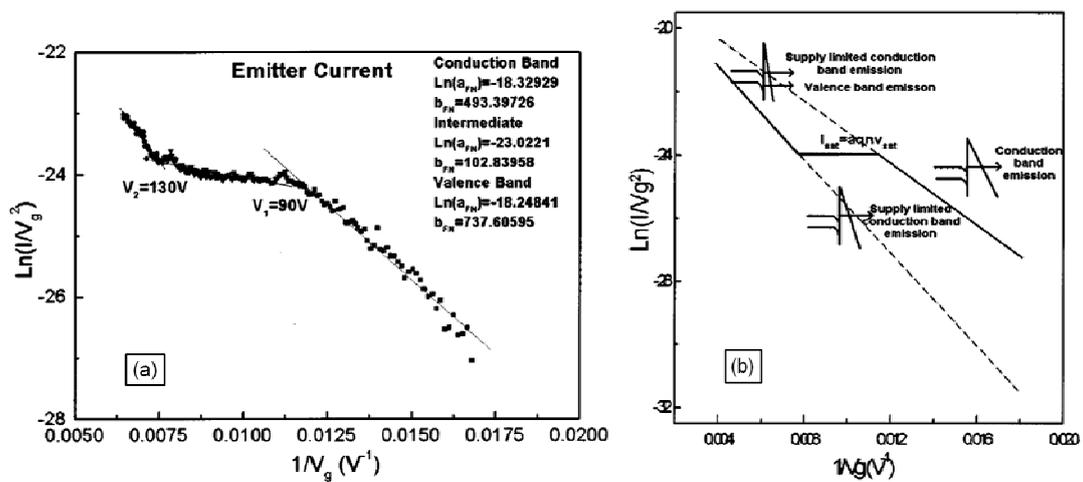


Fig. 1.5: (a) Gráfico FN para a emissão eletrônica do Si tipo p; (b) ilustração das curvas relativas às diferentes fontes de emissão de elétrons no semiconductor [31].

A Fig. 1.5(a) descreve o comportamento da emissão eletrônica em um dispositivo FE fabricado em substratos de Si com dopagem do tipo p. As diferenças nas curvas indicam que a emissão eletrônica pode ocorrer tanto na banda de valência, posteriormente seguido por uma região intermediária de saturação de corrente, quando na banda de condução do dispositivo (Fig. 1.5(b)). Na maioria dos dispositivos de FE a medida que o potencial elétrico se torna mais intenso uma saturação de corrente e a emissão eletrônica na banda de valência passam a ser mais evidenciadas pois o fornecimento de elétrons pela banda de condução é limitado pela baixa concentração de elétrons nesta região [31].

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

2.1 A Mecânica Quântica e o Método de Hartree-Fock

O interesse em conhecer e descrever a distribuição eletrônica em moléculas e em sólidos torna imprescindível a utilização das propriedades fundamentais de Mecânica Quântica nesses sistemas. A principal razão para se estudar as bases da Mecânica Quântica encontra-se no fato de que os elétrons e os núcleos são partículas que, por sua vez, não podem ser descritas qualitativa ou quantitativamente pela Mecânica Clássica.

Portanto, as leis quânticas vêm ajudar a entender teoricamente as propriedades existentes na interação de elétrons e núcleos na formação da matéria. Muito sofisticadas, estas leis fornecem resultados cada vez mais eficazes e espetaculares, mas dão um tratamento matemático muito complexo, dificultando um entendimento mais sólido das teorias quânticas, conduzindo a equações estritamente complicadas, apesar de bem conhecidas pela Matemática.

Essas teorias não dão resultados exatos para sistemas atômicos e moleculares, no entanto oferecem aproximações satisfatórias das informações necessárias de suas estruturas eletrônicas. Sucintamente, pode-se afirmar que a equação de Schrödinger é a ferramenta principal para explicar tais sistemas com grande complexidade, de forma bastante peculiar.

Na verdade, abordando a equação de Schrödinger, o estudo em Mecânica Quântica se restringe aos aspectos mais simples, ou seja, estudar átomos de um único elétron, o hidrogênio nesse caso. Isso remete à importância histórica de o átomo de hidrogênio, por ter sido o primeiro sistema que Schrödinger tratou em sua teoria quântica.

Assim sendo, essa teoria embasada no átomo de hidrogênio possui relevância histórica e intrínseca porque fornece os fundamentos para o tratamento da Mecânica Quântica dos átomos monoelétrônicos, uma vez que se adapta precisamente aos aspectos dos átomos de muitos elétrons. Afinal, é muito mais difícil aplicar a Mecânica Quântica de Schrödinger a tais átomos do que aplicá-la a átomos monoelétrônicos, sabendo-se que o átomo de hidrogênio, por conter apenas um elétron, é o único que admite solução exata.

No entanto, a maior parte do trabalho para átomos multieletrônicos foi desenvolvida por Douglas Rayner Hartree e Egil Hylleraas, em 1928, que elaboraram cálculos de propriedades atômicas propondo a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas de muitos elétrons. Apesar de obterem êxito, essa abordagem necessitava de uma maior consistência física. Em 1930, Vladimir Fock publicou os primeiros cálculos empregando funções de onda assimétricas, hoje conhecido e difundido como o método Hartree-Fock (HF), o qual se tornou o método padrão para o estudo de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas e outros [31].

Por sua vez, o tratamento quântico de sistemas moleculares é mais fácil do que se poderia supor. Uma das razões para isso se relaciona aos avanços tecnológicos, em especial os da simulação computacional associada a métodos quânticos diretamente relacionados ao estudo teórico de sistemas nanométricos, pela qual se obtém informações correspondentes à teoria de Schrödinger por métodos de aproximação [32], principalmente dados experimentais como transporte eletrônico, níveis de energia e espectroscopia, tornando possível a caracterização desses sistemas moleculares. Logo, neste capítulo, serão abordados de que forma simplificada os formalismos matemáticos para aproximações de Hartree-Fock que explicam o comportamento das moléculas que serão analisadas.

A proposta por Schrödinger, que descreve a função de onda e o comportamento de todas as partículas de um sistema (representada pela autofunção Ψ) que se encontram sob influência de um campo de forças especificado pelo operador de energia potencial \hat{V} , partindo da **Eq. 2.1 e 2.2**.

$$E = T + V \quad (2.1)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

O operador hamiltoniano \hat{H} considera todas as interações entre as partículas em unidades atômicas e possui a forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Cada termo da **Eq. (2.3)** será respectivamente a energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a atração coulombiana entre elétrons e núcleos, a repulsão coulombiana entre núcleos e repulsão coulombiana entre elétrons.

Logos hamiltoniano descreverá unicamente os movimentos eletrônicos. A consideração adotada é definida através da aproximação de Born-Oppenheimer [33]. Assim, de acordo com a **Eq. (2.3)** o segundo termo pode ser desprezado, enquanto que o penúltimo termo que se refere à repulsão entre os núcleos é considerado constante, então tem que conforme a **Eq. (2.4)**:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

Desta forma escrever-se a equação de Schrödinger unicamente em termos do comportamento eletrônico será.

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (2.5)$$

A aproximação dada pela **Eq. (2.4)** permite obter as soluções para a **Eq. (2.5)**, onde considera-se que os elétrons movem-se com maior rapidez que os núcleos.

De acordo com o princípio de Exclusão de Pauli [34], uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada \vec{r} de dois elétrons quaisquer. Assim, a função de onda exata para o problema de N elétrons deve não apenas satisfazer à equação de Schrodinger, mas também ser anti-simétrica. Seja um orbital $\psi(\vec{r})$, que possui uma interpretação estática usual, de forma que $|\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\vec{r}$ em torno de \mathbf{r} . Para cada orbital é possível formar dois orbitais de *spin* $X(\vec{r})$ diferentes:

$$X(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\mathbf{w}) \\ \psi(\vec{r})\beta(\mathbf{w}) \end{cases}, \quad (2.6)$$

Dessa forma, obterá um produto de orbitais de *spin*, chamado de produto de Hartree (PH) representados por funções de ondas individuais,

$$\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N) = X_i(\vec{x}_1) \cdot X_j(\vec{x}_2) \dots X_k(\vec{x}_n). \quad (2.7)$$

Levando em conta o princípio de *Pauli*, será representada a função de onda ψ em termos de uma combinação linear dos que satisfazem a equação de Schrödinger, o chamado *Determinante de Slater*. A aproximação de Hartree-Fock possibilita descrever o estado fundamental do sistema através de um único determinante de Slater, sendo assim:

$$\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} X_i(\vec{x}_1) & X_j(\vec{x}_1) & \dots & X_k(\vec{x}_1) \\ X_i(\vec{x}_2) & X_j(\vec{x}_2) & \dots & X_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_i(\vec{x}_N) & X_j(\vec{x}_N) & \dots & X_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

É conveniente introduzir uma notação para o determinante de Slater normalizado que deixe submetida à inclusão do fator de normalização e apresente os elementos da diagonal do determinante (**Eq. (2.9)**):

$$|\Psi_0\rangle = |X_1 X_2 \dots X_N\rangle. \quad (2.9)$$

As funções $X_a(\mathbf{I})$ estão associadas aos estados eletrônicos ocupados, e são determinadas pelas equações de Hartree-Fock, dadas por:

$$h(\mathbf{I})X_a(\mathbf{I}) + \sum_{b \neq a}^N \left[\int d\vec{x}_2 \frac{|X_b(\mathbf{2})|^2}{r_{1,2}} \right] X_a(\mathbf{I}) - \sum_{b \neq a}^N \left[\int d\vec{x}_2 \frac{X_b^*(\mathbf{2})X_a(\mathbf{2})}{r_{1,2}} \right] X_b(\mathbf{I}) = \varepsilon_a X_a(\mathbf{I}) \quad (2.10)$$

onde:

$$h(\mathbf{I}) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1,2}}. \quad \text{sendo: } A = 1, \dots, M \quad (2.11)$$

Os termos da **Eq. (2.11)** estão relacionados respectivamente à energia cinética e à interação de uma única partícula com os íons. Sendo que, na **Eq. (2.10)**, o penúltimo e o último termo correspondem à interação elétron-elétron.

De acordo com a **Eq. (2.10)** serão definidos, respectivamente, os operadores de Coulomb e de Troca com a intenção de se obter uma nova expressão em termos de autovalores [33].

$$j_b(\mathbf{1})X_a(\mathbf{1}) = \left[\int d\bar{x}_2 \frac{X_b^*(\mathbf{2})X_b(\mathbf{2})}{r_{1,2}} \right] X_a(\mathbf{1}), \quad (2.12)$$

$$k_b(\mathbf{1})X_a(\mathbf{1}) = \left[\int d\bar{x}_2 \frac{X_b^*(\mathbf{2})X_a(\mathbf{2})}{r_{1,2}} \right] X_b(\mathbf{1}). \quad (2.13)$$

Fisicamente, o operador de Coulomb (**Eq. (2.12)**) representa o potencial local médio entre duas densidades de carga, enquanto que o operador de troca (**Eq. (2.13)**) está relacionado às alterações que ocorrem nas energias associadas aos efeitos de correlação entre spins [33].

Introduzindo os operadores de Coulomb e de Troca na **Eq(2.10)** obtém-se uma equação de autovalor na forma:

$$\left[h(\mathbf{1}) + \left(\sum_{b \neq a} j_b(\mathbf{1}) - \sum_{b \neq a} k_b(\mathbf{1}) \right) \right] X_a(\mathbf{1}) = \varepsilon_a X_a(\mathbf{1}). \quad (2.14)$$

Correlacionando a **Eq(2.10)** com a **Eq(2.15)** irá obter que $\left(\sum_{b \neq a} j_b(\mathbf{1}) - \sum_{b \neq a} k_b(\mathbf{1}) \right) = 0$. Eliminando essa restrição sobre o somatório, terá uma equação de autovalor para apenas uma partícula na forma,

$$f(\mathbf{I})X_a(\mathbf{I}) = \left[h(\mathbf{I}) + \sum_b^N (j_b(\mathbf{I}) - K_b(\mathbf{I})) \right] X_a(\mathbf{I}) = \varepsilon_a X_a(\mathbf{I}), \quad (2.15)$$

sendo $f(\mathbf{I})$ é o operador de Fock. Pode-se concluir que mesmo o operador de Troca sendo um termo não local, o operador de Fock depende dos estados eletrônicos $X_a(\mathbf{I})$.

Como nem todos os sistemas são de camada fechada é necessário generalizar o formalismo para acomodar situações nas quais uma molécula possui um ou mais elétrons não emparelhados. As abordagens mais usadas em sistemas de camada aberta empregam orbitais restritos e irrestritos. O trabalho terá enfoque ao método restrito (*Open-Shell Restricted Hartree-Fock Method – ORHF*), no qual todos os elétrons menos os explicitamente necessários para formar as camadas abertas, encontram-se em camadas fechadas. A vantagem deste procedimento é que a função de onda obtida é autofunção do operador de *spin*.

Clemens Roothaan sugeriu que as funções utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representam orbitais atômicos, ou seja, Roothaan propôs expandir orbitais espaciais como uma combinação linear de funções de base de um elétron conforme a **Eq. (2.16)**. Este método ficou conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO*).

$$\psi_a = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \phi_{\nu}. \quad (2.16)$$

Substituindo a expansão **Eq. (2.16)** na **Eq.(2.15)** referente à equação de Hartree-Fock e levando em conta a correspondência da **Eq. (2.8)**:

$$f(\mathbf{I}) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \phi_{\nu}(\mathbf{I}) = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \phi_{\nu}(\mathbf{I}), \quad (2.17)$$

Multiplicando por ϕ_{μ}^* e integrando sobre todo o espaço tem-se:

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) f(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1}) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1}) d\mathbf{r}_1 . \quad (2.18)$$

Onde os elementos da matriz overlap \mathbf{S} e de Fock \mathbf{F} são dados respectivamente por:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1}) d\mathbf{r}_1 , \quad F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) f(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1}) d\mathbf{r}_1 . \quad (2.19)$$

Dessa forma obtém:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu a} = \varepsilon_a \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu a} , \quad (2.21)$$

Escrita na forma matricial tem-se a equação Roothaan:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} . \quad (2.22)$$

Esta equação apresenta características que permitem aplicar técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais moleculares. A representação matricial da **Eq.(2.22)** é conhecida como equação secular sendo \mathbf{C} , \mathbf{F} , \mathbf{S} , e \mathbf{E} matrizes quadradas.

Como os elementos das matrizes dependem uns dos outros, ou seja, os coeficientes são utilizados para o cálculo dos orbitais e desta forma calcular os elementos da matriz de Fock. Isto leva a um método autoconsistente (SCF, *Self Consistent Field*) que será estudado com mais detalhes a diante. O procedimento de cálculo é repetido até que os coeficientes atinjam certa tolerância numa interação repetida, isto é, convergindo para um valor correto.

Apesar do sucesso do método de Hartree-Fock em muitas aplicações, o mesmo possui limites. Por exemplo, a ordem prevista para os potenciais de ionização é incorreta e a abordagem restrita é incapaz de descrever a dissociação de moléculas em

fragmentos de camada aberta. Embora o método de Hartree-Fock irrestrito produza melhores resultados para tais dissociações, as curvas de energia potencial obtidas não são tratadas com muito cuidado. Para melhorar o método de Hartree-Fock é necessário obter a energia de correlação E_{corr} , definida como a diferença entre a energia não-relativística exata E_0 e a energia de Hartree-Fock (E_{HF}) no limite em que a base usada atinge completeza:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} . \quad (2.23)$$

Como a energia de Hartree-Fock é um limite superior para a energia exata, a energia de correlação é negativa.

A fim de obter a energia de correlação, vários aperfeiçoamentos do método de Hartree-Fock foram desenvolvidos. O primeiro dele é o método de interação de configuração (*Configuration Interaction* - CI), cuja idéia básica é diagonalizar o hamiltoniano de N elétrons numa base de determinantes de Slater usando o método variacional. A partir de um conjunto de $2K$ orbitais de *spin* é possível construir $\binom{2K}{N}$ determinantes de Slater de N elétrons. Infelizmente, mesmo para moléculas pequenas e tamanhos moderados para a base de orbitais, o número de determinantes de Slater é gigantesco. É necessário separar a função de onda na tentativa de usar apenas uma fração de todos os possíveis determinantes de N elétrons.

É conveniente descrever as funções de N elétrons especificando como elas diferem da função de onda de Hartree-Fock para o estado fundamental, $|\Phi\rangle$. Funções que diferem de $|\Phi\rangle$ por n orbitais de spin são chamados de determinantes n -uplamente excitados. A matriz CI completa é a matriz do hamiltoniano na base de todas as possíveis funções de N elétrons formadas substituindo de nenhum até os orbitais de spin em $|\Phi\rangle$.

Então, serão construídos outros determinantes de Slater que representam as configurações do conjunto de orbitais moleculares vazios em substituição aos ocupados. Dessa forma, são obtidos os determinantes mono-excitado $|\Phi_a^r\rangle$, quando um elétron

ocupa o spin-orbital \mathbf{X}_a no estado fundamental e avança para outro spin-orbital \mathbf{X}_r que estava desocupado. Pode-se fazer a mesma aplicação para um estado duplamente excitado $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$, no qual dois elétrons ocupam spin-orbitais \mathbf{X}_a e \mathbf{X}_b avançam respectivamente para spin-orbitais \mathbf{X}_r e \mathbf{X}_s . E assim sucessivamente para as demais excitações. Com isso, a função *CI exata* pode ser escrita através da **Eq.(2.24)**.

$$|\Phi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.24)$$

O termo $|\Phi_0\rangle$ está relacionado com a configuração do estado de Hartree-fock. Os coeficientes C 's são determinados por cálculo variacional a partir do valor esperado da energia do sistema $E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ com a condição $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, sendo que o valor mínimo para as energias corresponde ao estado fundamental do sistema. Com isso, o conjunto de equações escrita na forma matricial é,

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (2.25)$$

Onde H é a matriz do operador Hamiltoniano, C a matriz dos coeficientes da expansão e E a matriz diagonal com os autovalores energia, cujo menor valor corresponde ao estado fundamental do sistema. A expansão para a **Eq.(2.24)** é dita como *CI completo* (*Full-CI* ou *FCI*), mas pode ser denominada *CI Truncado*, quando o número de excitações for limitado. A energia fornecida pelo *FCI* aproxima-se do valor exato por intermédio do número de funções de base tender ao infinito. Porém, devido à complexidade e o número expressivo das funções de base, é preciso retornar ao enunciado de Pople [36,37] na qual define que a expansão para a **Eq.(2.24)** é construída tal que $|\Phi\rangle$ contenha a simetria eletrônica e simetria de spin corretas, de maneira que o *CI completo* possa ser aplicado a qualquer tipo de sistema. Desta forma a primeira aproximação para o FCI, considera unicamente os determinantes de Slater por representarem as excitações simples, resultando na expressão para a função de onda:

$$|\Phi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle \quad (2.25)$$

Excitações simples não alteram ou fornecem correções a energia *SCF* do estado fundamental, segundo o teorema de Brillouin [34,37], configurações mono-excitadas $|\Phi_a^r\rangle$ não interagem com a configuração do estado $|\Phi_0\rangle$. Assim, o efeito de correlação só poderá ser incluído no cálculo *CI* a partir de excitações duplas. Embora as excitações simples não interajam com as excitações duplas, que por sua vez não interajam com o estado de referência, não se deve tomar o uso total do teorema de Brillouin de desconsiderar as excitações simples, pois se sabe da sua importância em outras propriedades como o momento de dipolo, no qual é entendido como um operador de uma partícula [36]. Outra propriedade é o espectro eletrônico que faz uso dos níveis mais baixos de estados excitados. Deve-se frisar que as excitações simples não influenciam diretamente na energia de correlação do estado fundamental, mas atuam indiretamente, pois interagem com excitações duplas que interagem com o estado de referência; a contribuição das configurações simples está na importância da determinação da função de onda, pois há elementos da matriz de Fock não nulos entre as configurações duplas e simples.

Logo, determina-se qual dos orbitais “ocupados” e “desocupados” deverão ser considerados na construção das interações de configurações. A determinação da energia através do método Hartree-Fock está vinculada aos elétrons de valência, sendo assim, as configurações consideradas no *CI* devem estar relacionadas aos orbitais moleculares de mais alta energia, ou seja, os determinantes de Slater são obtidos através da substituição dos orbitais moleculares de maior energia pelos orbitais *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), que correspondem aos orbitais ocupados, enquanto que os orbitais de menor energia são substituídos pelo *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), que correspondem aos orbitais desocupados. Sendo que, a energia do HOMO está relacionada à “retirada” do elétron da última camada de valência, a qual determina o potencial de ionização. Por outro lado, a energia LUMO está relacionada com a facilidade com que a molécula pode “receber” um elétron.

Os métodos *ab initio* são técnicas de Química Quântica onde a obtenção da energia e da função de onda de um sistema procede por meio de cálculos que não envolvem nenhum dado experimental. O resultado deste tipo cálculo não é puramente correto devido à utilização de um conjunto de aproximações. No entanto, os métodos *ab*

Initio utilizam um conjunto de funções de base que quanto mais próximo do conjunto, melhor serão representados os orbitais moleculares e mais precisos serão os cálculos. Por outro lado, o custo computacional cresce de forma considerável com o aumento do conjunto de base.

À medida que o número de átomos aumenta em um sistema molecular, aumenta a complexidade das interações entre seus átomos, pois para os métodos *ab Initio* o número de integrais correspondentes a correlação eletrônica (**Eq. (2.26)**) torna-se muito grande.

$$(\mu\nu / \lambda\sigma) \equiv \left\langle \phi_\mu \phi_\lambda \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_\nu \phi_\sigma \right\rangle. \quad (2.26)$$

Por esta razão, a fim de tornar os cálculos menos complexos, mais rápidos e eficientes do ponto de vista computacional, foram desenvolvidas simplificações nas equações de Hartree-Fock com o objetivo de tratar de forma aproximada resultados para sistemas de “maior porte”.

Os métodos aproximativos utilizam conjunto de bases responsáveis pela resolução aproximada de sistemas extensos, como os sistemas orgânicos são constituídos por um grande número de átomos. Nesta seção, serão enfatizados os conjuntos de bases utilizados pelos métodos *ab initio*. No entanto, a escolha adequada das funções de base $\{\phi_\mu\}$ deve representar satisfatoriamente os orbitais moleculares Ψ_a através de um menor número possível de termos.

Os tipos de base mais empregados em moléculas são funções de Slater:

$$\phi_\mu^{FS}(\vec{r} - \vec{R}_A, \zeta) = N_\mu P_\mu(x, y, z) \exp\left[-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_A|\right] \quad (2.27)$$

e funções gaussianas:

$$\phi_\mu^{FG}(\vec{r} - \vec{R}_A, \zeta) = N_\mu P_\mu(x, y, z) \exp\left[-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2\right] \quad (2.28)$$

A função $P_\mu(x, y, z)$ é um polinômio que especifica o caráter da função de base (s, p, d, f, etc.). Para representar as características dos diversos tipos de orbital, é possível escrever estes polinômios em forma pura ou cartesiana. Por exemplo, uma representação pura do orbital d exige cinco funções (5D): d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 . Na representação cartesiana empregam-se seis funções (6D): d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_x^2 , d_y^2 , d_z^2 , que não representam um orbital d puro, mas exibem contaminação de orbital do tipo s .

As funções de base são centradas no núcleo de coordenadas \vec{R}_A [38]. Os termos ζ e α relacionam-se ao “tamanho” das funções. A maior diferença entre os dois tipos de base ocorre em $r = 0$ e para grandes valores de r . Em $r = 0$, a derivada da função de Slater é finita e a derivada da função gaussiana é zero. Para r grande, a gaussiana decai bem mais rápido que a função de Slater.

Bases de Slater são mais adequadas para o cálculo de funções de onda eletrônicas. As características qualitativas de um orbital molecular são capturadas com maior precisão pelas funções de Slater que pelas funções gaussianas, sendo necessárias menos funções do primeiro tipo para uma boa expansão. Contudo, as integrais necessárias ao cálculo de Hartree-Fock tornam-se mais simples de resolver numa base gaussiana. Tendo em mente que o custo computacional do método Hartree-Fock cresce com o tamanho da base.

A fim de reduzir a incompatibilidade das funções gaussianas com a natureza dos orbitais moleculares, empregam-se combinações lineares dessas funções, as quais são chamadas de contrações:

$$\phi_\mu^{FGC}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{i=1}^L d_{i\mu} \phi_i^{FG}(\vec{r} - \vec{R}_A, \alpha_{i\mu}) \quad (2.29)$$

Onde L , $d_{i\mu}$ e $\alpha_{i\mu}$ são, respectivamente, o comprimento, os coeficientes e os expoentes da contração. Escolhendo corretamente esses parâmetros é possível aproximar satisfatoriamente os orbitais atômicos e moleculares de Hartree-Fock. Um procedimento que é muito observado é ajustar um orbital de Slater (*Slater Type Orbital* – STO) a uma combinação linear de $L = 1, 2, 3, \dots$ funções gaussianas primitivas. O procedimento STO-NG ajusta N primitivas gaussianas para cada função de Slater.

Conjunto de base mínimo contém o menor número de funções de base necessárias para descrever cada átomo (um STO para cada orbital atômico de cada átomo). Por exemplo: funções do átomo de carbono que possui a forma normalizada para $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Estes conjuntos mínimos empregam orbitais atômicos de tamanho fixo. O conjunto de base STO-3G é um conjunto mínimo (embora não o menor) que usa três primitivas gaussianas (3G) por função. Pode-se aumentar um conjunto de base aumentando o número de funções de base por átomo. Conjuntos de base como *split* de valência, como 3-21G e 6-31G, possuem duas (ou mais) funções de Slater aproximadas para cada orbital de valência, cada uma delas com tamanho (ζ) próprio. Por exemplo, o átomo de carbono pode ser representado nesse tipo de base como $1s$, $2s$, $2s'$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $2p'_x$, $2p'_y$, $2p'_z$; onde orbitais com e sem a marcação (') diferem apenas no tamanho. Similarmente, conjuntos de base com *split* triplo de valência, como o 6-311G, usam três funções contraídas de tamanhos distintos para cada tipo de orbital de valência.

Os conjuntos de base zeta duplo (*double zeta* – DZ) são obtidos substituindo cada STO de um conjunto de base mínimo por dois STOs que diferem no parâmetro ζ para todas as camadas, tanto internas como de valência. Acrescentando mais STOs, têm-se conjuntos de base zeta triplos (TZ), zeta quádruplos (QZ), etc.

Os conjuntos de base com *split* de valência duplo ou triplo por vezes são chamados de conjuntos de base zeta duplo ou triplo de valência.

Quando ocorre formação de uma molécula, os orbitais atômicos sofrem deformação e seus centros de carga são deslocados, produzindo certa polarização. Com o intuito de descrever este fenômeno, acrescentam-se STOs com números quânticos azimutais l maiores que o valor máximo de l na camada de valência do átomo no estado fundamental. Diz-se que qualquer base com esta característica é uma base polarizada.

Conjuntos de base com polarização acrescentam funções tipo d aos STOs dos átomos de carbono e f aos metais de transição. Em alguns casos, somam-se funções p aos átomos de hidrogênio. Dois conjuntos bastante utilizados na literatura são o 6-31G* (ou 6-31G(d)), apontando o acréscimo de funções tipo d para descrever átomos mais

pesados que o hidrogênio) e 6-31G** (ou 6-31G(d,p), que adiciona funções p aos átomos de hidrogênio, além de funções d aos átomos pesados).

Funções de base difusas são versões aumentadas das funções do tipo s e p que permitem aos orbitais ocupar uma região maior do espaço. Conjuntos de base desse tipo são importantes no caso de sistemas onde os elétrons se encontram relativamente longe do núcleo: moléculas com pares solitários, ânions e outros sistemas com carga negativa não desprezível, sistemas em estados excitados, sistemas com baixas potências de ionização, etc.

O conjunto de base 6-31+G(d) é equivalente ao conjunto 6-31G(d) para átomos pesados, diferindo apenas pela presença de funções difusas. A versão 6-31++G(d) também acrescenta funções difusas aos átomos de hidrogênio, o que poucas vezes faz alguma diferença nos cálculos.

Com o avanço na capacidade de processamento dos computadores, trabalhar com conjuntos de base cada vez maiores tornou-se viável. Várias bases agora incluem múltiplas funções de polarização por átomo e três ou mais valores de ζ . Por exemplo, o conjunto 6-31G($2d$) soma duas funções d por átomo pesado ao invés de apenas uma, entanto, o conjunto 6-31++G($3df, 3pd$) possui três conjuntos de funções de valência, funções difusas tanto para átomos pesados como para os hidrôgenios e múltiplas funções de polarização: três funções d e uma função f para átomos pesados e três funções p e uma função d para átomos de hidrogênio. Tais conjuntos são apropriados para estudar as interações entre elétrons em métodos de correlação, mas não são necessários em cálculos de Hartree-Fock.

Alguns conjuntos de base especificam diferentes conjuntos de funções de polarização para átomos pesados, dependendo da linha da tabela periódica na qual estes se localizam. O conjunto de base 6-31+($3df, 2df, p$) aloca três orbitais d e um f para átomos a partir da segunda linha da tabela periódica, dois orbitais d e um orbital f para átomos pesados na primeira coluna e um orbital p para os átomos de hidrogênio.

2.2 Funções de Green Fora do Equilíbrio (NGEF)

O formalismo baseado na função de Green fora do equilíbrio é bastante complexo. Este trabalho não tem como objetivo estudá-lo detalhadamente, portanto, nessa seção, pretende-se dar, apenas, uma idéia de como ele funciona para que no capítulo 3 seja possível comparar os resultados obtidos com os alcançados via Hartree-Fock.

Embora a redução da equação de Schrödinger para muitos-corpos apresenta uma simplificação formidável da equação de um elétron, a solução desta equação não é tão trivial. A comunidade científica vem se dedicando a abordar este problema e seus esforços conduziram a um número de métodos bem sucedidos na resolução da exata equação Schrödinger. Entretanto, a maioria dos métodos exigem uma geometria simples do sistema, isto é, o sistema deve ser isolado (uma molécula) ou periódico (um cristal).

Um dispositivo molecular não é nem isolado nem periódico. Consiste em dois eletrodos semi-infinitos acoplados em uma região da molécula, chamado de sistema aberto; porque a molécula pode trocar partículas com os eletrodos.

A Fig. 2.1 apresenta um exemplo de dispositivo molecular formado por eletrodos de ouro e um grupo carotenóide. O sistema é dividido em três regiões; eletrodo esquerdo, eletrodo direito e região de interação (carotenóide). Nas regiões do eletrodo o potencial aplicado para o movimento do elétron é orientado por um Hamiltoniano. Geralmente, a região da interação consiste na interseção da molécula em algumas camadas das superfícies do eletrodo.

Os eletrodos esquerdos e os eletrodos direitos são reservatórios do elétron com potenciais químicos, μ_R e μ_L . Os dois potenciais químicos são diferentes devido a uma polarização aplicada da tensão, V_b .

$$\mu_L - \mu_R = eV_b a. \quad (2.30)$$

A diferença nos potenciais eletroquímicos é ajustado acima do estado estacionário do fluxo eletrônico do eletrodo da direita ao eletrodo da esquerda. O

sistema está em um estado de desequilíbrio e a distribuição do elétron não pode ser descrita por uma única Função de Fermi. Para determinar a densidade eletrônica é preciso calcular todos os estados eletrônicos alterados correlacionados a cada estado do reservatório esquerdo ou direito a fim de se determinar o preenchimento de cada estado.

Para cada estado eletrônico alterado é obtida energias, ε , que definem as soluções para funções de onda do eletrodo da esquerda e da direita, $\psi_{k_L}(\varepsilon), \psi_{k_R}(\varepsilon)$. Estes são os chamados de estados de dispersão. Os estados de dispersão podem ser calculados de uma maneira similar como usado para calcular o coeficiente de transmissão de uma barreira potencial quadrática. Primeiramente, calcula-se através das funções de onda de Bloch para o eletrodo da esquerda e o eletrodo direito, e subseqüentemente estas soluções são usadas como condições de limite de harmonização para a equação de Schrödinger da região da interação.

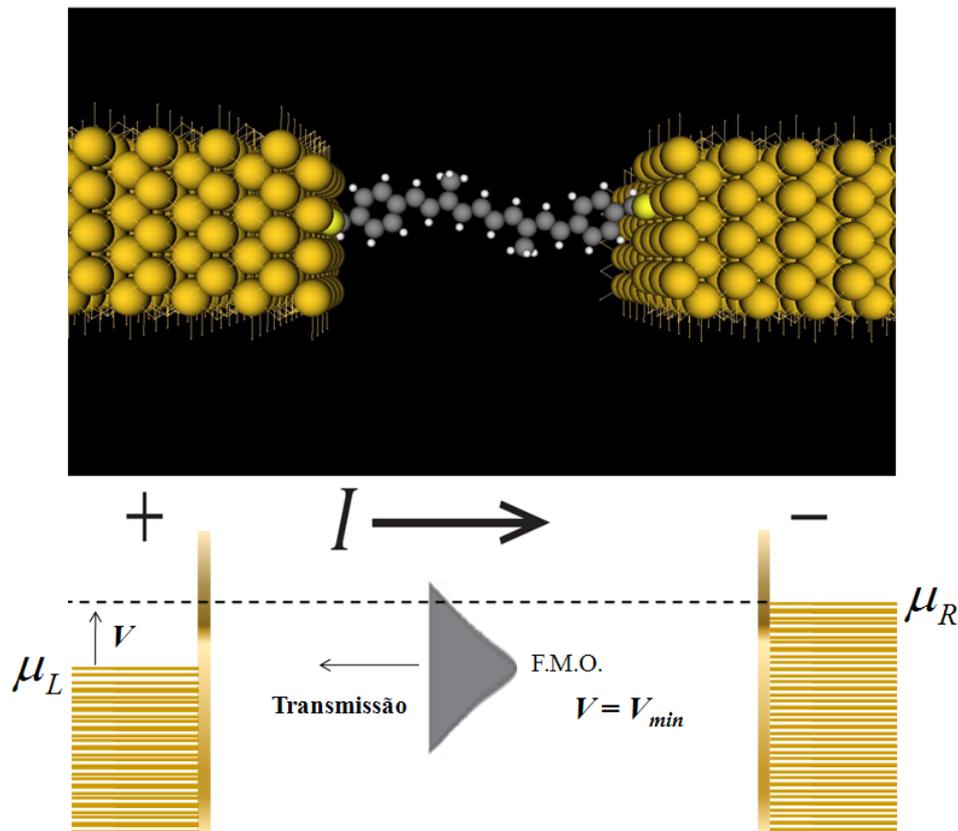


Fig. 2.1: Um acoplamento molecular em eletrodos metálicos com uma aplicação de potencial elétrico externo V . A polarização conduz uma corrente elétrica do eletrodo esquerdo ao eletrodo direito. Devido à polarização aplicada, os eletrodos têm potenciais eletroquímicos

diferentes, μ_L, μ_R . Os estados eletrônicos na molécula se tornam delocalizados e os níveis moleculares alargam nas ressonâncias.

Uma vez que os estados de dispersão são calculados, a densidade eletrônica pode ser determinada por:

$$n(r) = \sum_{k_L, k_R} \left[|\psi_{k_L}|^2 n_F(\varepsilon_{k_L} - \mu_L) + |\psi_{k_R}|^2 n_F(\varepsilon_{k_R} - \mu_R) \right]. \quad (2.31)$$

Onde n_F é a função de distribuição de Fermi. k_L, ε_{k_L} são os índice radial e energia de dispersão dos estados do eletrodo esquerdo, respectivamente. k_R, ε_{k_R} as quantidades correspondentes para o eletrodo direito.

O procedimento padrão em métodos de estrutura eletrônica para sistemas isolados ou periódicos é transformar a equação de Schrödinger para um elétron em um problema de valor de matriz própria que possa ser resolvido com os pacotes padrões da álgebra linear.

A transformação é obtida escrevendo as funções de onda ψ como uma combinação linear de funções de base de acordo com a (**Eq. 2.16**). Para um sistema molecular, o Hamiltoniano será finito e a solução conseqüentemente trivial. Para uma estrutura periódica é preciso somente modelar uma parte finita do sistema, que é repetido para gerar o sólido inteiro. Dessa forma, o Hamiltoniano será finito e a solução trivial.

Para um sistema aberto a redução do tamanho do sistema é menos óbvia. A estratégia é separar o sistema do eletrodo e das regiões centrais, que podem ser resolvidos separadamente. Dessa forma, o operador Hamiltoniano é expandido em uma base ajustada com escala finita e separa a matriz do Hamiltoniano do eletrodo e da região de dispersão. Assim, o Hamiltoniano total escreve-se como:

$$H = \begin{pmatrix} \bar{H}_{LL} & \bar{H}_{LI} & 0 \\ \bar{H}_{IL} & \bar{H}_{II} & \bar{H}_{IR} \\ 0 & \bar{H}_{RI} & \bar{H}_{RR} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Onde \bar{H}_{LL} , \bar{H}_{II} e \bar{H}_{RR} correspondem o Hamiltoniano do eletrodo esquerdo, região da interação e eletrodo direito, respectivamente. \bar{H}_{LI} e \bar{H}_{IR} são os elementos de matriz que envolvem a região da interação e os eletrodos.

Para determinar as energias auto-consistente é preciso calcular a função Green de não equilíbrio, \bar{G}_{LL}^{-0} , dos eletrodos. Para que, o Hamiltoniano dos eletrodos seja semi-infinito, \bar{G}_{LL}^{-0} não pode ser obtido pela inversão simples da matriz. Entretanto, nos casos onde o Hamiltoniano do eletrodo é periódico, existe algoritmos muito eficientes para obter \bar{G}_{LL}^{-0} . Dessa forma, escreve-se o Hamiltoniano do eletrodo como blocos periódicos, $\bar{H}_{L_1L_1} = \bar{H}_{L_2L_2} = \dots$ onde o tamanho de cada bloco é tal, que somente os blocos vizinhos interagem,

$$\bar{H}_{LL} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \\ & \bar{H}_{L_3L_3} & \bar{H}_{L_3L_2} & & & & \\ & \bar{H}_{L_2L_3} & \bar{H}_{L_2L_2} & \bar{H}_{L_2L_1} & & & \\ & & & & \bar{H}_{L_1L_2} & \bar{H}_{L_1L_1} & \\ & & & & & & \ddots \end{pmatrix}. \tag{2.33}$$

O Hamiltoniano de cada bloco, de $\bar{H}_{L_1L_1}$ e da matriz de acoplamento, $\bar{H}_{L_1L_2}$, pode ser obtido através do cálculo de diagonalização do sistema para o eletrodo. Dessa forma, pode-se usar uma série de aproximações para a função Green:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{L_1L_1}^{-0[0]} &= \left[(\varepsilon + i\delta_+) \bar{S}_{L_1L_1} - \bar{H}_{L_1L_1} \right]^{-1} \\ \bar{G}_{L_1L_1}^{-0[1]} &= \left[(\varepsilon + i\delta_+) \bar{S}_{L_1L_1} - \bar{H}_{L_1L_1} - \bar{H}_{L_1L_2} \bar{G}_{L_2L_2}^{-0[0]} \bar{H}_{L_2L_1} \right]^{-1} \\ \bar{G}_{L_1L_1}^{-0[2]} &= \left[(\varepsilon + i\delta_+) \bar{S}_{L_1L_1} - \bar{H}_{L_1L_1} - \bar{H}_{L_1L_2} \bar{G}_{L_2L_2}^{-0[1]} \bar{H}_{L_2L_1} \right]^{-1} \end{aligned} \tag{2.34}$$

Estes cálculos iniciais são usados como a entrada. Começando com uma

suposição inicial da densidade eletrônica é possível construir o Hamiltoniano da região da interação e utilizando a função Green é possível calcular a densidade de eletrônica através das equações (2.35, 2.36, 2.37, 2.38) e desse modo fechar o ciclo auto-consistente.

$$D_{ij} = \int_{-\infty}^{\pi} \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ij}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.35)$$

$$\hat{\rho}^R(\varepsilon) = -\hat{G}(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\bar{R}} \hat{G}^{\dagger}(\varepsilon). \quad (2.36)$$

$$\hat{D}^{eq} = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\rho}(\varepsilon) n_F(\varepsilon - \mu_L) d\varepsilon, \quad (2.37)$$

$$\hat{D}^{neq} = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\rho}^R(\varepsilon) [n_F(\varepsilon - \mu_R) - n_F(\varepsilon - \mu_L)] d\varepsilon. \quad (2.38)$$

Com o Hamiltoniano auto-consistente pode-se obter uma boa descrição da estrutura eletrônica do dispositivo molecular. Utiliza-se, agora, o Hamiltoniano auto-consistente para calcular o transporte coerente eletrônico através do dispositivo. O transporte coerente é carregado pelos estados da região de dispersão, que são funções próprias do Hamiltoniano com um impulso k do cristal definitivo no sentido do transporte dentro dos eletrodos. Para cada estado de dispersão será definido o coeficiente de transmissão, Tk , como,

$$Tk = \sum_k t_{kk'}^{\dagger} t_{kk'}. \quad (2.39)$$

Onde $t_{kk'}$ é a fração da onda que propaga através do dispositivo para a parte que flui com o transporte no cristal “ k' ”.

Dessa forma, a corrente eletrônica é dada por:

$$I = \frac{e}{V} \sum_k v_k T_k n_F(\varepsilon_k - \mu_L) + \frac{e}{L} \sum_{-k'} v_{-k'} T_{-k'} n_F(\varepsilon - k' - \mu_R). \quad (2.40)$$

Dessa forma $v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k}$ a velocidade de grupo dos elétrons; T_k , o coeficiente de transmissão e n_F , o nível Fermi, asseguram a inclusão somente das contribuições dos estados ocupados do elétron.

Transformando a soma em uma integral:

$$\sum_k \rightarrow 2x \frac{V}{2\pi} \int dk. \quad (2.41)$$

É obtido:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [T_L(\varepsilon) n_F(\varepsilon - \mu_L) - T_R(\varepsilon) n_F(\varepsilon - \mu_R)]. \quad (2.42)$$

Onde $T_L(\varepsilon) = \sum_k T_k \delta_{\varepsilon k = \varepsilon}$ é o coeficiente de transmissão de todos os elétrons que vão da esquerda para a direita com energia ε . T_R é a quantidade que corresponde os elétrons irem da direita para a esquerda [39].

Desde que o Hamiltoniano tenha simetria reversa é possível obter $T_L = T_R = T(\varepsilon)$ ($T_L \neq T_R$) é obtido através uma corrente diferente quando o sistema está funcionando de forma reversa, assim quebrando a simetria de reversão na dependência do tempo). Usando, esta relação é possível chegar em:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon T(\varepsilon) [n_F(\varepsilon - \mu_L) - n_F(\varepsilon - \mu_R)] \quad (2.43)$$

Das funções Green pode-se diretamente calcular os coeficientes de transmissão usando os seguintes resultados da teoria de NEGF.

$$T(\varepsilon) = T_R \left[\text{Im} \hat{\Sigma}_L(\varepsilon) \hat{G}^\dagger(\varepsilon) \text{Im} \hat{\Sigma}_R(\varepsilon) \hat{G}^\dagger(\varepsilon) \right]. \quad (2.44)$$

2.3 Teoria do Funcional Densidade

Os métodos apresentados até o momento, consistem em descrever um sistema de muitos elétrons através de processos aproximativos que torna o problema significativamente mais simples, como na teoria de Hartree-Fock [40] onde o principal objetivo na utilização destes métodos é prever quantitativamente ou tendências qualitativas das propriedades moleculares, assim como explicar a natureza da ligação química, dentre outras. O fundamento principal dessa metodologia é usar uma função de onda total ψ de N elétrons, capaz de descrever o sistema. No entanto, existe uma certa limitação computacional, sendo que uma maneira para se reduzir essa limitação seria diminuir o número de coordenadas do sistema [42].

Em 1964 a solução exata, para essa problemática, foi dada por Hohenberg e Kohn [43], sendo conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (*do inglês, Density Functional Theory ou DFT*), que emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos, ao descrever as propriedades de sistemas moleculares, no estado fundamental [44]. Com esse trabalho, Walter Kohn, foi laureado com o prêmio Nobel de Química em 1998 [45].

A principal vantagem do DFT está no ganho computacional, em relação à velocidade e espaço em memória; o esforço computacional a partir do funcional densidade aumenta na ordem de n^3 em relação aos métodos HF [33]. Uma outra característica inerente ao DFT é possuir o hamiltoniano bem definido, que a princípio não é necessário inserir ajustes aos parâmetros ou determiná-los empiricamente.

O método DFT consiste em se definir uma função de onda ψ , que contém as informações de um determinado sistema e transferir estas informações para a densidade eletrônica $\rho(r)$, cuja função é descrever a distribuição de carga em uma molécula. Esta por sua vez deve ser adotada como o “*observável*” mecânico-quântico.

Desde a Teoria de Drude que foi possivelmente a primeira tentativa de se usar a densidade eletrônica como objeto único na descrição de sistemas eletrônicos; posteriormente, o modelo de Thomas-Fermi que proporcionou uma sensível melhora ao

modelo apresentado por Drude-Sommerfeld, chegando ao modelo de Thomas-Fermi-Dirac, entre outros. Até aos conceitos modernos formulados por Hohenberg e Kohn para estados não degenerados, o DFT recebeu várias implementações nos últimos anos desenvolvidas por muitos pesquisadores, como: o desenvolvimento de equações auto-consistentes que incluem os efeitos de troca e correlação apresentado por Kohn e Sham; as generalizações feitas por Levy e Lieb que incluem estados degenerados.

Como já discutido o hamiltoniano \mathbf{H} pode ser dividido em partes distintas, de forma que a energia é descrita a partir de uma função de onda. Analogamente é possível obter uma forma para a energia em função da densidade eletrônica. Inicialmente tem-se,

(2.45)

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr + \sum_A \int \rho(r) v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr$$

Esta equação corresponde ao funcional de energia exato da densidade eletrônica de Thomas-Fermi-Dirac, onde os termos da equação correspondem à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial Coulombiano e à energia de troca, respectivamente. Por outro lado o DFT pode ser resolvido numericamente obtendo-se a solução da equação variacional

$$\delta\{E_{TFD}[\rho] - \mu N(\rho)\} = 0 \quad (2.46)$$

Embora se tenha uma equação que descreva um sistema a partir de sua densidade, segundo a **Eq. (2.45)**, o ultimo termo desta que representa a energia de troca ou *exchange* $E_x[\rho]$ (parte quântica), não possui uma expressão analítica, sendo necessário se obter uma solução aproximada para este termo.

Assim uma das alternativas mais simples para se conhecer o termo da energia de troca é conhecida como LDA (*Local Density Approximation*), que é uma representação simplificada par o potencial de troca com caráter local [33], onde se assume que localmente há uma pequena variação da densidade, ou seja, cada região da molécula

comporta-se como um o gás uniforme de elétrons.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.47)$$

onde ε_{xc} é a energia de *exchange*-correlação por cada partícula de um gás uniforme. De modo que esse termo pode ser dividido de acordo com suas contribuições para o *exchange* e correlação como,

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (2.48)$$

Outra aproximação que procura corrigir o potencial LDA, é o GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que fornece um erro de apenas 1% para a energia de troca [33],

$$E_{XC}^{GGA} = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) dr \quad (2.49)$$

f_{XC}^{GGA} é uma função que pode ser separada em duas contribuições distintas, como no caso anterior:

$$f_{XC}^{GGA} = f_X^{GGA} + f_C^{GGA} \quad (2.50)$$

Existem várias aproximações cujo objetivo é encontrar uma solução para o termo de *exchange* e correlação, dentre os quais podemos ainda citar, o LSD (*Local Spin Density*), LSD-SIC (*Local Spin Density- Self Interaction Correction*), na referência [33] recebem um tratamento mais aprofundado. Desse modo, a Teoria do Funcional da Densidade se apresenta como uma quantidade observável da densidade eletrônica possibilitando obter propriedades importantes que estavam à luz do empirismo. De acordo com Kohn, DFT é uma linguagem conveniente e universal para a teoria de estrutura eletrônica, a qual ajuda substancialmente a unificar a química orgânica, a inorgânica, química de superfície e a ciência dos materiais.

Capítulo 3

Resultados e discussões

3.1 – Transporte Eletrônico e aplicação dos modelos de ML e FN em nanofios de carbono

Com base no modelo clássico da energia potencial e na teoria de tunelamento quântico a função empírica de ML e a teoria de FN foram desenvolvidas para calcular a corrente de elétrons que atravessam uma barreira de potencial sob a ação de um campo elétrico de um campo elétrico uniforme. Em ambos os casos as funções logarítmicas podem ser usadas preferencialmente no estudo da emissão de corrente fornecida pelo dispositivo submetido a um potencial elétrico. No entanto por razão históricas tornou-se habitual o uso das funções de FN como ferramenta de análise do tunelamento eletrônico para as curvas i xV . No entanto para Forbes [46] a teoria de FN não só complementa a descrição empírica de ML para a emissão eletrônica sob a ação de um campo elétrico externo, como confirma que o formalismo simplificado de ML pode substituir as descrições da função logarítmica de FN. Dessa forma o presente estudo tem como motivação apresentar através dos resultados i xV de sistemas poliméricos, que as funções logarítmicas empíricas de ML também permitem a descrições para o tunelamento quântico em eletrônica molecular que será discutido de forma mais detalhada a diante.

Com a finalidade de melhorar o desempenho em dispositivos eletrônicos semicondutores, a comunidade científica vem empregando uma variedade de arquiteturas que vão da microeletrônica a nanoeletrônica, trata-se do desenvolvimento de retificadores moleculares que sob dopagem química podem vir a adquirir propriedades elétricas dos metais. E ainda, sob ação de campo elétrico externo

apresenta comportamento equivalente ao de dispositivos usuais, mas com inúmeras vantagens como, por exemplo, tamanho extremamente reduzido e intensa resposta ótica em regime não-linear. Dentro desse contexto em 1974 Aviram e Ratner [47] sugeriram que uma única molécula com grupo doador de elétrons interligado por uma região no qual definiu como espaçador (canal de condução) a uma outra região aceitadora de elétrons poderia se comportar como diodo quando colocados entre dois eletrodos. Os elétrons podem ser facilmente transferidos do cátodo (doador) para o ânodo (aceitador). O princípio de funcionamento deste dispositivo é análogo ao introduzido por Schockley em 1945 [48], mas abrangendo a manipulação da função de onda eletrônica para os eletrodos metálicos estendendo através do grupo doador – espaço – aceitador, em vez do transporte a uma densidade do material semiconductor. Por esse motivo, os fenômenos relacionados ao transporte dos portadores minoritários das interfaces do eletrodo ao sistema molecular e o transporte dos mesmos nos orbitais moleculares tem sido é tomado como grande importância, pois não definem somente as propriedades elétricas no sistema, como o transporte eletrônico, mas também suas características quando submetido a um potencial elétrico.

O modelo unidimensional proposto por FN discutido anteriormente só será válido em escala reduzida, se for desenvolvido um modelo específico que considere uma barreira de potencial assimétrica, pois no modelo unidimensional de FN a dimensão correlacionada a um sistema molecular se aproxima da largura da barreira de potencial. Por este motivo em 1963 Simmons [49] derivou uma fórmula teórica (Eq. 3.1) para a corrente através de uma barreira generalizada, sua teoria é aplicada ao problema da barreira retangular estudada por Sommerfeld e Bethe [50] e Holm [51], no qual é obtido expressões mais exatas para as tensões altas e pequenas.

(3.1)

$$I = \frac{qA}{4\pi^2\hbar d^2} \left\{ \left(\phi - \frac{qV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\phi - \frac{qV}{2}} \right) - \left(\phi + \frac{qV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\phi + \frac{qV}{2}} \right) \right\}.$$

Onde A é a área da junção, d a largura da barreira de potencial, ϕ a altura da barreira de potencial, m_e a massa efetiva do elétron, V a tensão diagonal aplicada e q a carga eletrônica. Em junções moleculares a largura da barreira de potencial

corresponde ao comprimento molecular e a altura da barreira pode ser aproximada pela energia deslocada entre o nível de Fermi do eletrodo e o orbital molecular mais próximo. Dessa forma a Eq. (3.1), descreve uma barreira trapezoidal quando a polarização aplicada é menor que a altura da barreira de potencial, no entanto a uma polarização nula a barreira é retangular e a Eq. (3.1) se reduz a Eq. (3.2):

$$I \propto V \exp\left(\frac{-2d\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}\right) \quad (3.2)$$

Logo o $\ln(I/V^2)$ é proporcional a $\ln(I/V)$. Quando a polarização é aplicada e excede a altura da barreira de potencial as transições da barreira trapezoidal se tornam triangular e a dependência da corrente-voltagem pode ser escrita conforme a Eq. (3.3).

$$I \propto V^2 \exp\left(\frac{-4d\sqrt{2m_e\phi^3}}{3\hbar qV}\right) \quad (3.3)$$

A Eq. (3.3) resulta na proporcionalidade, $\ln(I/V^2) \propto -1/V$. Dessa forma a Eq. (3.3) exibirá um crescimento logarítmico no regime de polarização pequenas. Quando a polarização aplicada está perto da altura da barreira de potencial é observado uma inflexão na curva $\ln(I/V^2) \times 1/V$ causando uma transição para o crescimento logarítmico na forma linear. Esta transição corresponde à tensão necessária para mudar a forma da barreira de potencial de trapezoidal para triangular, no qual é definido de potencial mínimo de inflexão (V_{\min}) [52]. Dessa forma em um regime de polarização alta pode apresentar características para as transições eletrônicas entre os orbitais moleculares de fronteira (tunelamento direto), que caracterizam as regiões de saturação de corrente, ou tunelamento descrito por FN, que para um sistema molecular corresponde ao emparelhamento dos orbitais moleculares. O comportamento total da

curva de FN no que correlaciona à tensão diagonal aplicada, é mostrada na Fig. 3.1 juntamente com o pictograma da barreira de tunelamento.

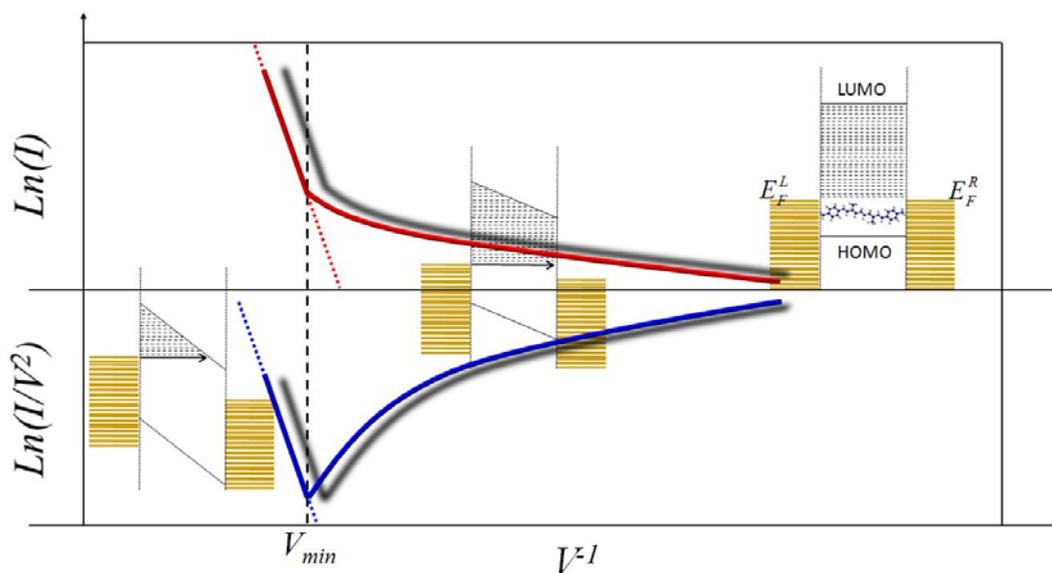


Fig. 3.1: Modelo esquemático que explica qualitativamente a inflexão na curva de FN, onde E_F^E e E_F^D correspondem a energia de Fermi dos eletrodos as esquerda e direita respectivamente, V_{\min} o potencial de inflexão. As regiões hachuradas são correspondentes as barreiras triangular, trapezoidal e retangular correlacionadas as equações (3.1), (3.2) e (3.3) respectivamente.

No entanto, Huisman e colaboradores [53] apontaram incompatibilidades ao modelo de Simmons em alguns sistemas onde a voltagem não depende de “ d ”, eq. (3.3), eles mostraram dentro do trabalho de Beebe e colaboradores para um conjunto de alcanotióis que para este sistema o V_{\min} não diminuía para determinadas geometrias na proporção $1/d$. Dessa forma Huisman atribui que este transporte incompatível ao modelo de Simmons estava dentro do *modelo de transporte molecular corente*, onde o V_{\min} não ocorre devido a transição de tunelamento direto de barreiras e sim quando uma certa quantidade do nível em ressonância da região espalhadora equivale aos níveis de Fermi dos eletrodos. Ou seja, como esboçado na Fig. 3.2 e analisando da direita para

a esquerda. Primeiramente os níveis moleculares ocupados (HOMO) estão localizados abaixo e os níveis moleculares desocupados (LUMO) acima da energia de Fermi do metal. Posteriormente dentro da abordagem coerente de Landauer, conforme já discutido no capítulo 2, o transporte pela junção eletrodos e região espalhadora é descrita por uma função de transmissão que depende explicitamente da energia e dos potenciais eletroquímicos de cada eletrodo, que passam a se tornarem variantes entre si permitindo o transporte eletrônico em regime de saturação. Por último, mediante a uma tensão adequada suficiente para que ocorra o cruzamento dos níveis moleculares com os níveis dos eletrodos, o transporte molecular pode ser alcançado através do tunelamento eletrônico ressonante entre estes níveis, permitindo caracterizar o V_{min} nesta faixa de tensão.

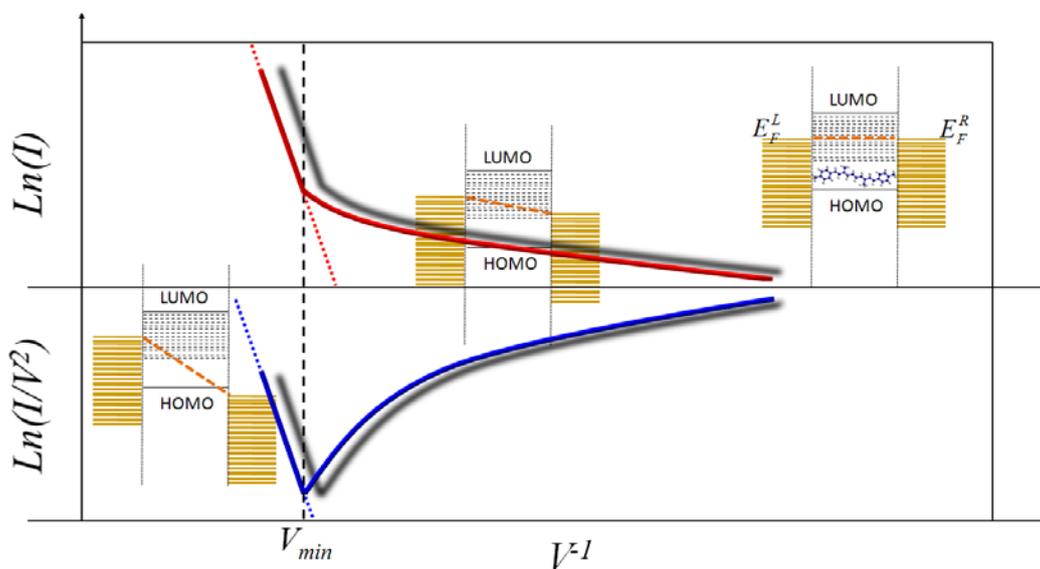


Fig. 3.2: Modelo esquemático que explica qualitativamente a inflexão na curva de FN, onde E_F^E e E_F^D correspondem a energia de Fermi dos eletrodos as esquerda e direita respectivamente, V_{min} o potencial de inflexão.

Geralmente quando considerada as propriedades elétricas de várias classes de materiais, é consenso assumir que os metais inorgânicos e os semicondutores são mais aptos para aplicações que requerem materiais com alta condutividade elétrica, e que por outro lado, os polímeros possuem aplicações que demandam excelentes propriedades de

um isolante. Entretanto, esta estreita visão quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica vem sendo modificada rapidamente com os novos materiais poliméricos com propriedades variadas, seja elétricas ou ópticas, essas propriedades são previamente observadas somente nos sistemas inorgânicos. Dentro deste contexto há um número grande número de artigos focados no comportamento das propriedades elétricas em sistemas moleculares poliméricos que discutem o modelo do tunelamento FN. Dentre eles o estudo do mecanismo de injeção de portadores minoritários nas interfaces do Al (*Alumínio*) e o ITO (*indium tin oxide*) no sistema MEH-PPV – *poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)* [54, 55]. Tais resultados mostram que a descrição da corrente elétrica neste sistema não dependia da temperatura e sim da tensão aplicada, denotando que a corrente era controlada pelo mecanismo de injeção dos portadores minoritários por tunelamento na interface do polímero com o Al obedecendo o modelo de FN.

Logo o presente trabalho apresenta como ferramenta motivadora partindo da proposta de Forbes [46], já discutido anteriormente, que o formalismo empírico de ML pode também substituir as descrições da função logarítmica de FN em eletrônica molecular, tendo como confirmação o detalhamento do estudo teórico do transporte auto-consistente de elétrons para sistemas poliméricos da família dos carotenoides.

Um dos objetivos para a ampliação do conhecimento em eletrônica molecular está no projeto voltado a criação de circuitos em nanoescala baseados em características de corrente-voltagem não lineares em moléculas sob a ação de uma diferença de potencial [56]. A habilidade de propor componentes moleculares articula-se nos fundamentos de compreensões dos mecanismos de transporte de carga em sistemas baseados em grupos doadores e aceitadores de elétrons submetidos a campos elétricos externos [39]. Embora esses materiais estejam somente nos primeiros estágios de desenvolvimento, devido a dificuldade de síntese e elaboração de determinados materiais, o potencial de utilidade dos polímeros em dispositivos que requerem respostas eletro-ópticas especiais são de considerável importância. A maioria desses novos materiais condutores são polímeros conjugados, ou seja, que apresentam alternância de ligações carbono simples e carbono duplas (C-C e C=C), caracterizados por apresentarem estados eletrônicos altamente delocalizados. O que revela a utilização

extensiva do poliacetileno da família dos carotenóides, como doadores de elétrons em sistemas moleculares, no qual exibem o transporte eletrônico na estrutura e nas interfaces dos eletrodos sob foto ou eletro estimulação [57, 58] e também por atuar na fotossíntese como um “canal” eletrônico [59, 60].

Dessa forma o presente trabalho apresentará como estudo o detalhamento teórico da estrutura eletrônica do carotenoide tendo com espinha dorsal o poliacetileno com cinco, sete, nove e onze ligações π na conjugação, onde cada uma das extremidades terminam com um anel de benzeno acoplado a um grupo tiol através de uma junção de metileno (Fig. 3.3), que para este trabalho serão tratados como carotenoide I, II, III e IV, onde para todos é observado um potencial de investigação extenso devido ao seu papel em processos transferência eletrônica de carga quando submetido a um campo elétrico externo.

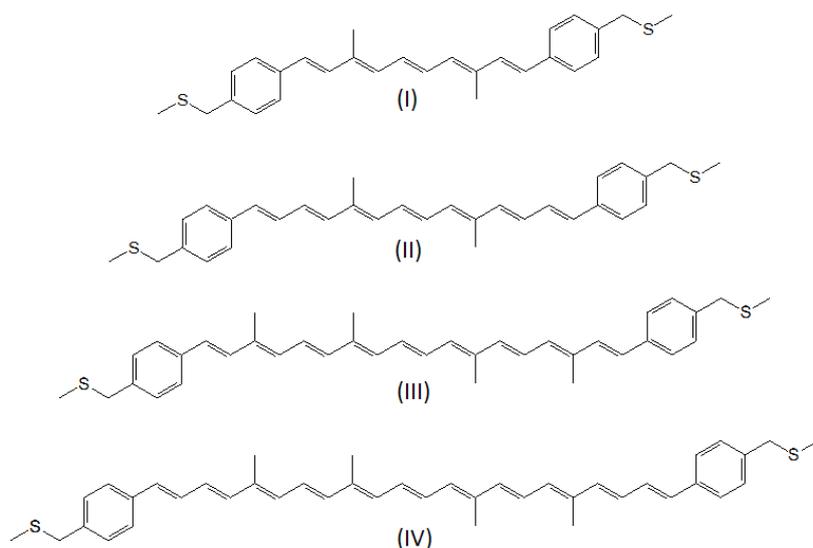


Fig. 3.3: Fórmula estrutural molecular correspondente ao carotenoide (I), (II), (III) e (IV) com cinco, sete, nove e onze conjugações π respectivamente.

No estudo desses sistemas foram feitas otimizações de geometria sistemática via cálculos de Mecânica Molecular baseados em métodos derivados de Hartree-Fock HF/6-

31G, que foi aplicado para a determinação para a estrutura eletrônica e ZINDO/S-CIS (que utilizam 220 configurações em média) e DFT para o carotenoide (I). Espera-se descrever de forma detalhada o transporte eletrônico tanto na região do Doador[Aceitador] como na região que forma o “canal de condução” (espaço), que para o carotenoide, tal canal é atribuído ao orbital π , delocalizado em grande parte da estrutura molecular.

Acredita-se que os OMFs (orbitais moleculares de fronteiras) HOMOs (distribuição de energia nos níveis ocupados) e os LUMOs (distribuição de energia nos níveis desocupados) desempenham um papel importante no que diz respeito ao transporte de carga e que deve haver uma transferência de elétrons foto-induzida. Para tal fator a recorrência da obtenção do espectro de absorção e dos OMFs vem como uma das propostas a favorecer um pré-indicativo da possível disposição do sistema ao transporte eletrônico em uma dada direção de campo elétrico externo (Fig. 3.4, 3.5 e 3.6).

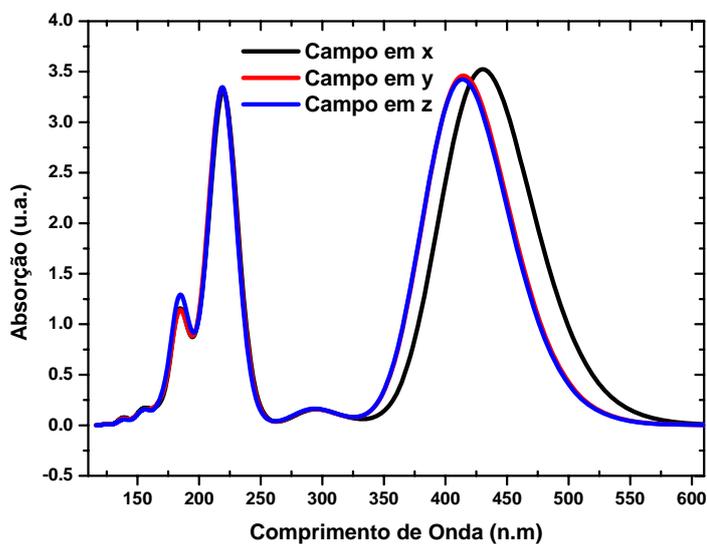


Fig. 3.4: Espectros de absorção para o carotenoide (I) quando submetido a um campo elétrico de intensidade $0.005 u.a.$ nas direções x , y e z .

Para o melhor entendimento do comportamento retificador da estrutura do carotenoide (I) foi recorrido o cálculo do espectro de absorção do sistema quando submetido a um valor de campo elétrico de 0.005u.a. nas direções x, y e z. Tal análise tem como finalidade justificar uma possível disposição do transporte eletrônico ser mais efetivo em uma dada direção, dessa forma se pode observar que na direção x o sistema sofre um desvio para o vermelho (Fig. 3.4), onde dotado de 4 bandas (picos) em que a principal banda de absorção se encontra na região de comprimento de onda igual a 430.4 nm e que a transição eletrônica intensa para os OMFs é no nível $|H \rightarrow L\rangle$ e seu respectivo peso estatístico de ∓ 0.622493 correspondendo a probabilidade para a transição ocorrer e com força do oscilador igual a 2.2065u.a..

O estudo da distribuição dos OMFs sem a presença de campo elétrico externo mostra uma dada delocalização dos orbitais HOMO e LUMO em praticamente toda a estrutura (Fig. 3.5). Sendo que o caráter assimétrico dos OMFs do sistema é obtido à medida que a estrutura é submetida a um campo elétrico externo na direção x (Fig. 3.6).

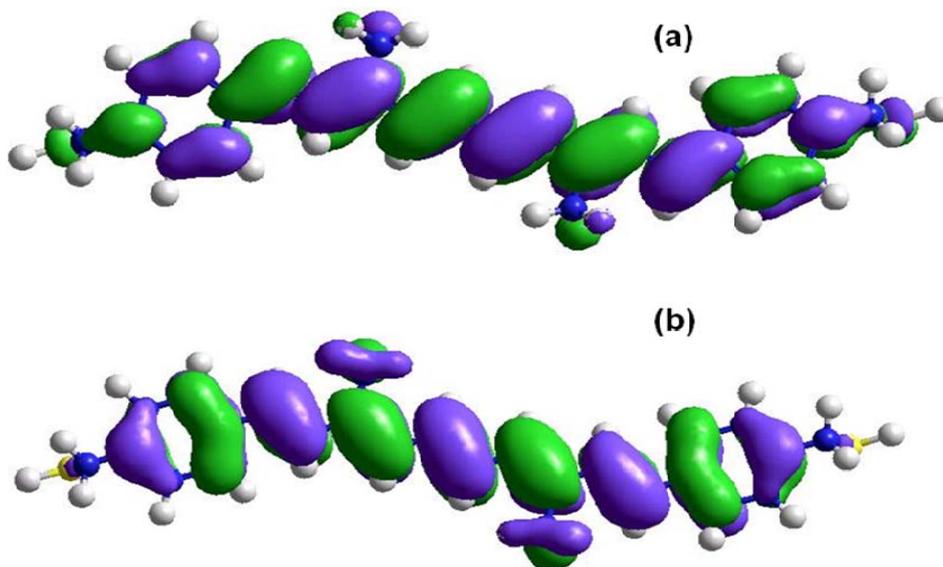


Fig. 3.5: Orbitais Moleculares de Fronteira sem a presença de campo elétrico externo (a) LUMO e (b) HOMO.

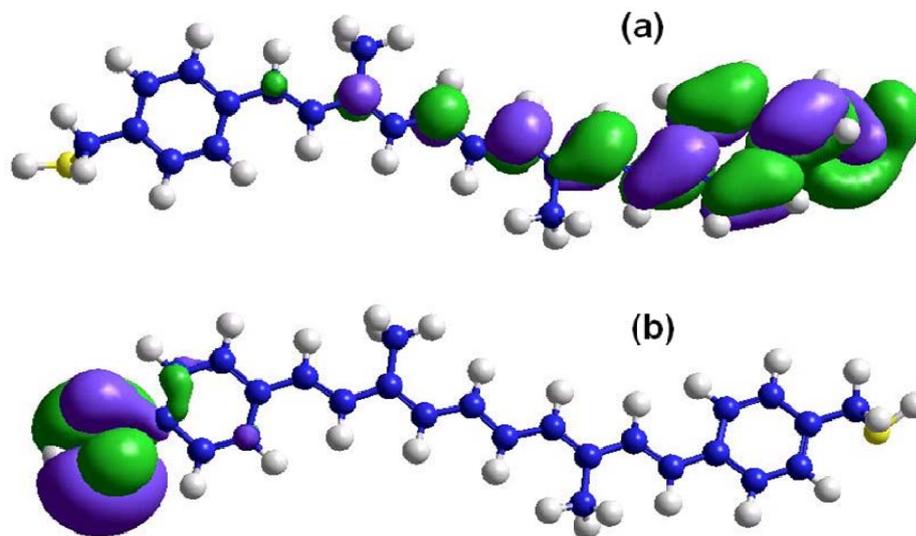


Fig. 3.6: Orbitais Moleculares de Fronteira na presença de campo elétrico externo de intensidade $0.005u.a.$ na direção x (a) LUMO e (b) HOMO.

O foco para a análise dos orbitais moleculares da fronteira, em particular HOMO e LUMO, fornece informações complementares a respeito do transporte eletrônico na molécula, no entanto é importante mencionar que tal análise nem sempre fornece a tendência real do fluxo eletrônico [39], a exemplo o que é observado na Fig. 3.5 onde é encontrado uma distribuição delocalizada dos OMFs, que em uma primeira análise não revelam nenhum fluxo eficaz dos elétrons na molécula. O que em contrapartida a assimetria dos OMFs e a tendência do fluxo eletrônico só poderão ser observados quando o sistema sofrer um conjunto de polarizações no qual serão apresentados adiante e que para a Fig. 3.6 corresponde a 1.2 Volts.

O maior interesse é saber como esta estrutura se comporta frente a uma Força Externa e de que forma a emissão eletrônica é descrita através dos modelos baseados na teoria de Hartree-Fock (HF), Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF) e a Teoria do Funcional Densidade (DFT). Sabendo que um potencial elétrico ao atuar sobre um átomo ou uma molécula, causa um deslocamento das cargas positivas e negativas que rompe o cancelamento exato das mesmas, o surgimento de características análogas aos

dispositivos semicondutores usuais possivelmente se torna evidente a um nível molecular, somente se for produzido nesta escala às propriedades de uma junção p-n através do acoplamento de regiões com características doadoras com regiões com características aceitadoras de elétrons.

Com objetivo de descrever minuciosamente o transporte eletrônico nos sistemas, foi necessário a contagem de carga em regiões simétricas no “canal de condução” (pontes poliênicas) assim como em toda a ponte poliênica, dessa forma são atribuídos modelos em função desta contagem onde os modelo 1, 2(Grupo), 2(Pontes) e 3, que respectivamente correspondem a contagem para metade da cadeia poliênica + grupo Aceitador, somente o grupo Aceitador, metade da cadeia poliênica até a conexão ao grupo Aceitador e toda a cadeia poliênica apresentados na Fig. 3.3.

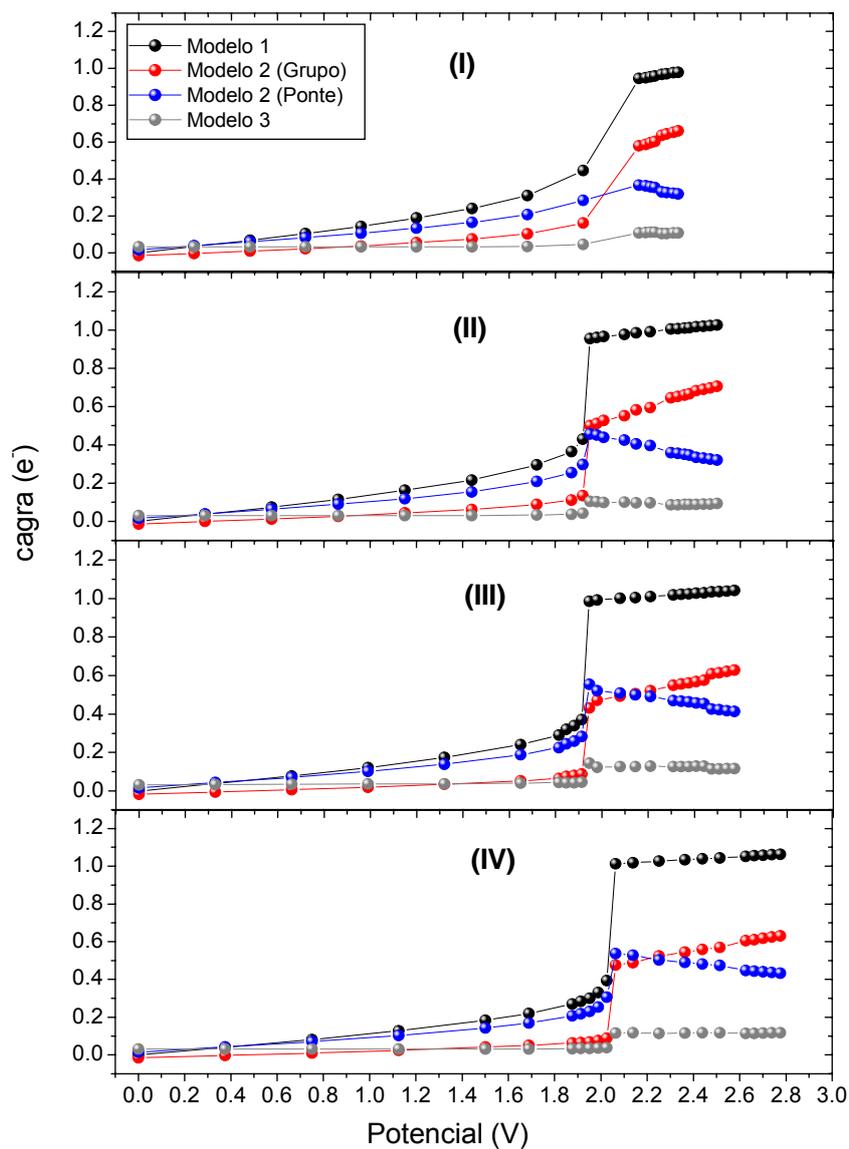


Fig. 3.7: Curvas características de carga acumulada no sistema carotenoide (I), (II), (III) e (IV) em função dos modelos para as regiões de carga acumulada.

De posse de uma geometria otimizada foram realizados cálculos de energia com geometria fixa, onde a molécula foi submetida a um campo elétrico externo aproximadamente ao longo da ponte conjugada (direção x) permitindo assim a criação de um momento de dipolo elétrico e o efeito combinado da polarização de todos os

átomos no qual são responsáveis pelas propriedades elétricas no sistema. Dado a configuração simétrica da estrutura, o efeito de polarização devido ao campo elétrico aplicado permite com que a carga eletrônica seja acumulada em uma das extremidades da molécula e esgotada em outra na mesma proporção fazendo assim com que seja necessário apenas a polarização direta no sistema.

Um estudo detalhado do rearranjo de carga molecular, sob a ação de um potencial elétrico mostra que o transporte de carga no sistema independe do tamanho da ponte poliênica, para as estruturas em estudo. Diante desse comportamento incomum, verifica-se que as estruturas dos carotenoides (I), (II), (III) e (IV) para o modelo 1 e modelo 2 (Grupo) apresentam a primeira região de saturação aproximadamente entre os valores de potencial elétrico correspondentes a 0 Volt à 1.9 Volts e posteriormente regiões de operação seguidas de ressonâncias, que demonstra uma forte semelhança a um retificador. Os sistemas apresentam uma característica particular no qual para diferentes conformações estruturais os pontos de ruptura atuam em intervalos curtos variando de 1.91 Volts à 2 Volts e posteriormente seguido por uma outra região de saturação. Percebe-se para o modelo 2 (Ponte) que o acúmulo de carga sofre mudança de regime exatamente nas bandas de operação do sistema, que demonstra a faixa no qual ocorre o tunelamento ressonante dos portadores minoritários do canal de condução para a região considerada aceitadora de elétrons. O modelo 3 mostra o arranjo e o rearranjo da distribuição de carga espacial sob polarização direta em todo o canal de condução respectivamente antes e após ter sofrido uma instabilidade vibracional acentuada (*push-pull*) devido o emparelhamento dos orbitais moleculares na região de ressonância.

Para ganhar informações adicionais no comportamento físico do transporte eletrônico no sistema em estudo é preciso considerar que um dispositivo molecular é nem isolado nem periódico. Consiste em dois elétrodos semi-infinitos acoplados em uma região da molécula. No qual é chamado de sistema aberto, porque a molécula pode trocar partículas com os elétrodos.

A Fig. 2.1 mostra um pictograma de um dispositivo molecular formado por elétrodos de ouro e o grupo carotenoide (I). O sistema é dividido em três regiões,

elétrodo esquerdo, elétrodo direito e na região da interação (carotenoide). Geralmente a região da interação consiste na interseção da molécula em algumas camadas das superfícies do elétrodo, onde os eletrodos são considerados como fonte e dreno acoplados a níveis de energias (molécula) afim de que os eletrodos esquerdos e direitos funcionem como reservatórios de elétrons com potenciais químicos distintos a polarização da tensão aplicada V .

Logo é usado o formalismo baseado na função de Green fora do equilíbrio (NEGF) para determinar a densidade eletrônica de todos os estados eletrônicos alterados correlacionados a cada estado do reservatório esquerdo ou direito a fim de se determinar o preenchimento de cada estado através do cálculo das funções de onda de Bloch obtendo a expressão para a corrente de deriva no sistema conforme discutido no capítulo 2. Dessa forma se fez uso do modelo 1, pelo objetivo de parametrizar toda a parte simétrica do transporte eletrônico na molécula, sendo estudado o carotenoide (I), (II), (III) e (IV) (Fig. 3.8) mediante a premissa para a carga acumulada dos demais sistemas se encontrarem aproximadamente em mesmo intervalo de potencial elétrico (Fig. 3.7).

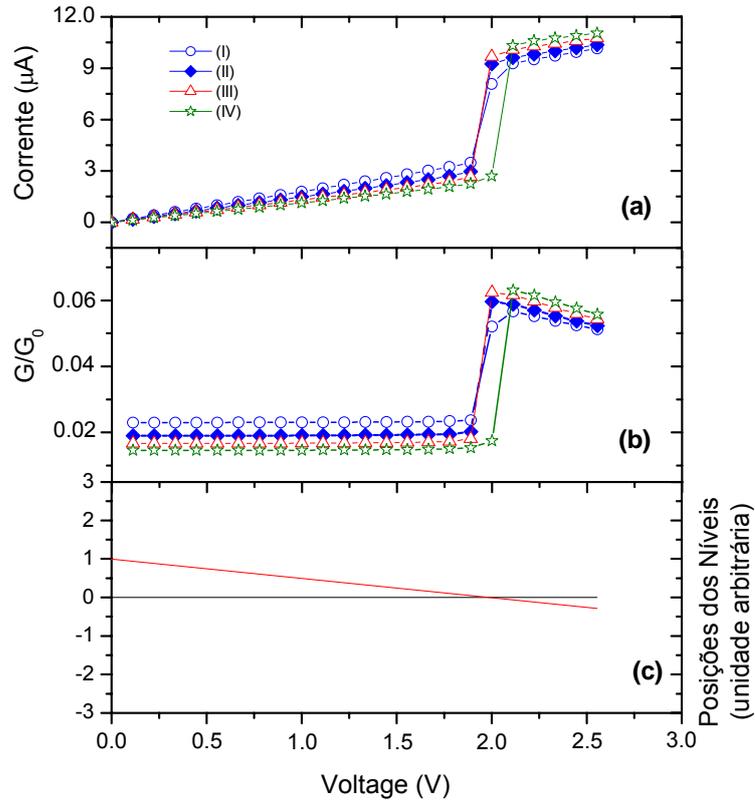


Fig. 3.8: (a) Características de corrente e acumulo de carga em função da voltagem (b) condutância para os carotenóides (I), (II), (III) e (IV) (c) níveis localizados em função da voltagem.

A Fig. 3.8 (a) mostra as curvas para o acúmulo de carga (círculos azuis) obtidas via HF através dos cálculos *ab initio* e da corrente de deriva do sistema via NEGF através da fórmula de Landauer (linha preta). Dessa forma é possível mostrar como um cálculo teórico fora do equilíbrio de corrente para o modelo 1 do carotenóide (I), (II), (III) e (IV) pode recuperar características similares para cálculos dentro do equilíbrio para a acumulação da carga. Isto sugere que o conhecimento de uma quantidade do equilíbrio possa fornecer informações sobre o desequilíbrio e de outras propriedades do sistema. A Fig. 3.8 (b) apresenta os parâmetros de condutâncias para os carotenóides (I), (II), (III) e (IV) para o modelo 1, sendo $G_0 = 2e^2/h$. Percebe-se que a medida com

que o sistema aumenta o número de pontes a condutância diminui até atingir o potencial de ressonância, aproximadamente incomum para todas as estruturas o que corroboram com os resultados granjeados por Stuart M. Lindsay [61] e colaboradores conforme apresentado na Fig. 3.9 para o valor de tensão de 1.44 Volts.

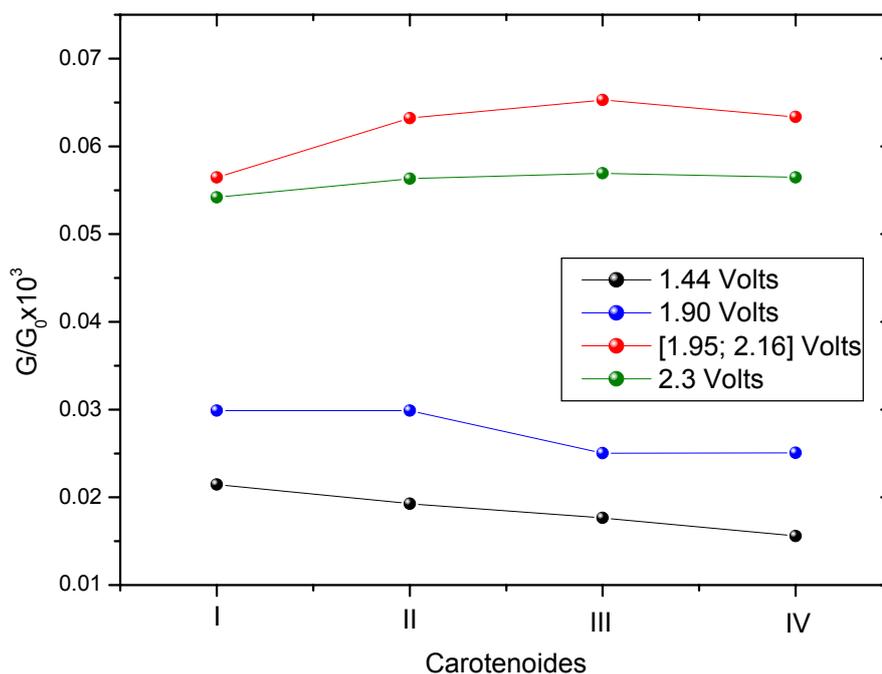


Fig. 3.9: Condutância x carotenoides I, II, III e IV para vários valores de tensão.

Esta característica para a condutância justifica as similaridades tanto para o acúmulo de carga quanto ao potencial de ressonância a medida que a estrutura aumenta o número de conjugações π , que por sua vez pode explicar que este comportamento para a transferência de carga eletrônica efetiva no sistema é necessário não apenas existir relativa localização do HOMO e LUMO em partes opostas da

molécula (Fig. 3.6), mas também que ocorra certo recobrimento (“overlap”) entre eles [39]. Assim, após a localização dos OMFs aumentando o tamanho da ponte conjugada na estrutura, ocorre uma maior localização dos mesmos em partes opostas da molécula, logo o recobrimento entre esses orbitais diminui, à medida que π aumenta, e eventualmente torna-se pequeno suficiente afim se reduzir a eficiência da transição HOMO→LUMO, fazendo com que as transições não contribuam significativamente para uma separação de carga na molécula a medida que são adicionados conjugações π no sistema [61]. Os resultados da Fig. 3.8 (c) mostram que os níveis de ressonância só ocorrem quando o nível da região espalhadora (linha verde) corresponde ao nível de Fermi do eletrodo da esquerda (linha preta) e conseqüentemente o transporte é estabelecido pelo tunelamento de elétrons do primeiro contato para os estados eletrônicos da molécula e finalmente para segundo contato denotado no cruzamento dos níveis de energia. Os parâmetros para os níveis de energia, parâmetros de acoplamentos e x foram ajustados a fim de viabilizar as comparações das curvas I-V e Q-V, conforme a TABELA 3.1.

TABELA 3.1: Parâmetros numéricos usados para ajustar as curvas de corrente e voltagem

Significado Físico	Quantidade/Valores
Taxas de tunelamento entre os níveis do doador/aceitador.	$\Gamma_0 = 1.90 \text{ meV}$
	$\Gamma_1^D = 1.2\Gamma_0, \Gamma_1^A = 1.2\Gamma_0$
	$\Gamma_2^D = 241\Gamma_0, \Gamma_2^A = 241\Gamma_0$
Níveis de Energia	$E_1^0 = 1.03, E_2^0 = 9.55 \text{ eV}$
Parâmetro assimétrico de potencial	$x=0.5$

O procedimento seguinte mostra a análise do transporte eletrônico molecular após a otimização da geometria do carotenoide (I) via HF e posteriormente introduzida na região central entre dois eletrodos de ouro como ilustrado na Fig. 2.1. As duas superfícies de ouro (Au) (3x3) (isto é, cada camada que consiste em nove átomos do ouro) com periodicidades em condições limites foram usadas para modelar os eletrodos da direita e da esquerda. Neste modelo há três camadas de ouro em cada eletrodo. A região espalhadora foi acoplada aos eletrodos através do finque dos átomos de enxofre (S) presente em cada extremidade da estrutura a uma distância de 2.35 \AA da superfície do Au. O transporte eletrônico deste sistema foi investigado usando a Teoria do Funcional Densidade (DFT) com conjuntos de bases *double- ζ* com polarização (DZP), no qual combinou os primeiros princípios das funções de Green Fora do Equilíbrio através da fórmula Landauer para obtenção da corrente de deriva através da estrutura apresentadas na Fig. 3.10.

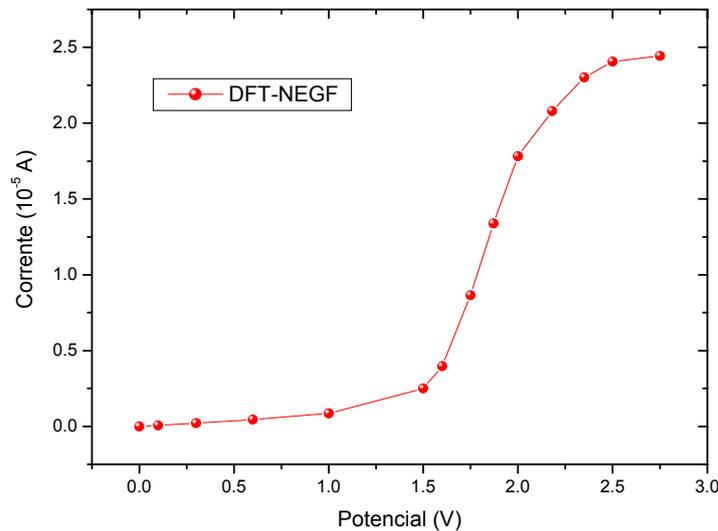


Fig. 3.10: Corrente e Voltagem obtidos via DFT e NEGF.

As características de retificação presentes na Fig. 3.10 confirmam qualitativamente as curvas de corrente-voltagem apresentadas na Fig. 3.8 obtidas através das NEGF via métodos de HF. É evidente que tanto as correntes quanto o potencial de ruptura no sistema via NEGF-DFT sejam maiores e menores respectivamente dos que foram obtidos através das NEGF-HF. A grande diferença deve ser atribuída devido às diferentes forças do acoplamento molécula-eletrodo, pois sabe-se que a força de acoplamento afeta o recobrimento dos estados eletrônicos do eletrodo e da molécula logo a transferência eletrônica entre a molécula e o eletrodo é mais eficiente através da análise via NEGF-DFT [62].

De posse dos resultados para corrente-voltagem via NEGF-HF para o carotenoide (I), (II), (III) e (IV); e NEGF-DFT resultados numéricos forma obtidos para as curvas de FN e ML (Fig. 3.11 e 3.12) de modo que tanto para a teoria de tunelamento quântico de FN e o modelo empírico de ML permitam mostrar a validade de tais considerações a emissores eletrônicos com diâmetro de pontas em escala atômica.

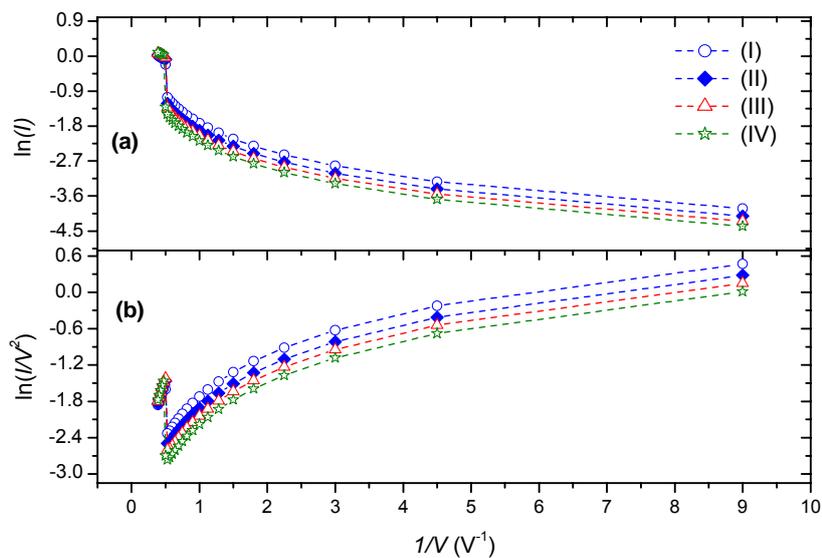


Fig. 3.11 Curvas características das funções logarítmicas para (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim obtidas através da aproximação de NEGF-HF.

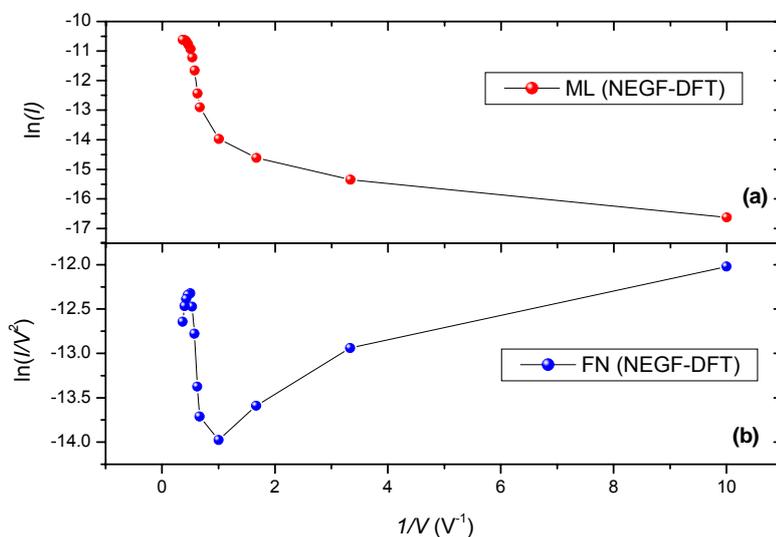


Fig. 3.12: Curvas características das funções logarítmicas para (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim obtidas através da aproximação de NEGF-DFT.

Conforme os cálculos teóricos apresentados para a corrente de deriva no sistema molecular, pode-se aferir que para este caso, o sistema com variações nas ligações π é melhor descrito pelo modelo coerente para o transporte eletrônico, no qual já fora discutido anteriormente. Logo um dos passos importantes para a compreensão da física envolvida no processo, é a investigação da inflexão nas curvas de FN para o tunelamento ressonante do elétron, as Fig. 3.11 e 3.12 demonstram correlações importantes entre os resultados logarítmicos entre as curvas de FN e ML. Percebe-se que o potencial de inflexão (V_{\min}) se ajusta para o mesmo parâmetro tanto para as curvas de FN quanto de ML para cada método empregado na obtenção da corrente deriva que atravessa a molécula, de modo que o V_{\min} para NEGF-HF e NEGF-DFT são respectivamente 0.50 V^{-1} e 0.66 V^{-1} . A transição entre o regime do sistema sem ação de um potencial elétrico externo para os primeiros valores de tensão que descrevem a região de saturação, análogo a transição da barreira retangular para a barreira trapezoidal descrito por FN no modelo de Simmons, pode ser observado nas curvas de ML através do crescimento logarítmico mediante a amplificação da tensão diagonal na qual a estrutura é submetida, que conforme já discutido tal comportamento se dá com o decréscimo logarítmico para as curvas de FN. De acordo com o modelo de FN o tunelamento ressonante do elétron deve ocorrer quando a polarização é intensa o bastante afim de que haja uma transição na barreira de potencial formando uma barreira triangular, no qual para o modelo de transporte molecular coerente, tal polarização deve permitir o emparelhamento dos orbitais moleculares de fronteira criando uma região de ressonância, que surge exatamente nas vizinhanças do V_{\min} formando domínios de retas nas funções logarítmicas no sistema cartesiano o que é observado tanto nas Fig. 3.11(a) e 3.12(a) quanto nas Fig. 3.11(b) e 3.12(b). Uma das principais considerações para o modelo de tunelamento descrito por FN é a descrição do tamanho da barreira de potencial triangular de acordo com as contribuições de Simmons na qual ocorre o tunelamento eletrônico, tal valor para a barreira pode ser obtida através do coeficiente angular das retas formadas no sistema cartesiano de FN de acordo com a Eq. 3.3. Os coeficientes angulares das regiões de retas para cada método teórico nas Fig. 3.11 e 3.12 apresentam diferenças praticamente desprezíveis

tendo valores de aproximadamente em unidades arbitrárias (unid. arbi.) -23.73 unid. arbi., para NEGF-HF e -9.60 unid. arbi. para NEGF-DFT, ou seja, tal inclinação descrita por FN e ML representa não somente o campo elétrico na polarização do sistema e sim igualmente a distribuição dos níveis moleculares que normatizam a distribuição espacial das barreiras de tunelamento.

Do ponto de vista de tunelamento eletrônico em sistemas moleculares é possível prever que as descrições obtidas através do modelo de ML são corretas. Vale ressaltar também que neste trabalho foram considerados duas importantes abordagens através dos métodos de HF e DFT com as atribuições das NEGF que permitem o mesmo significado qualitativo para a corrente que atravessa a molécula em função de uma polarização externa. Logo o modelo ressonante associa o emparelhamento dos OMF's em níveis moleculares discretos no qual o aumento na corrente com a polarização torna-se significativamente mais intensa mostrando o pico ressonante em função da transmissão em torno do nível de Fermi o que conduz ao comportamento na curva de inflexão de ML e FN via NEGF-HF para o carotenoide (I), (II), (III) e (IV) (Fig. 3.13); e NEGF-DFT para o carotenoide (I) (Fig. 3.14).

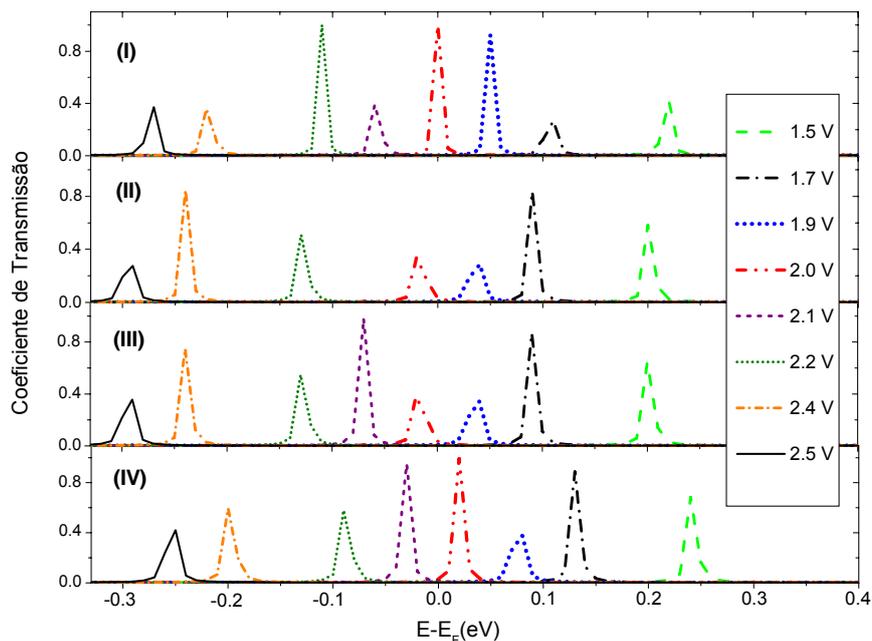


Fig. 3.13: Coeficiente de Transmissão elétrico no nível HOMO em função da energia para os diferentes valores de polarização (Volts) para o carotenoide (I), (II), (III) e (IV) obtidos via NEGF-HF.

A figura 3.13 descreve a probabilidade de transmissão em função das energias dos níveis para as respectivas regiões de voltagens das janelas de ressonâncias. Estes resultados nos confirmam que os picos de transmissão nas vizinhanças do nível de Fermi indicam uma diminuição na banda de energia (Gap) entre os Orbitais Moleculares de Fronteira permitindo que os estados eletrônicos vazios LUMO's possam ser acessados por um número excessivo de portadores minoritários em relação em um curto intervalo de voltagem.

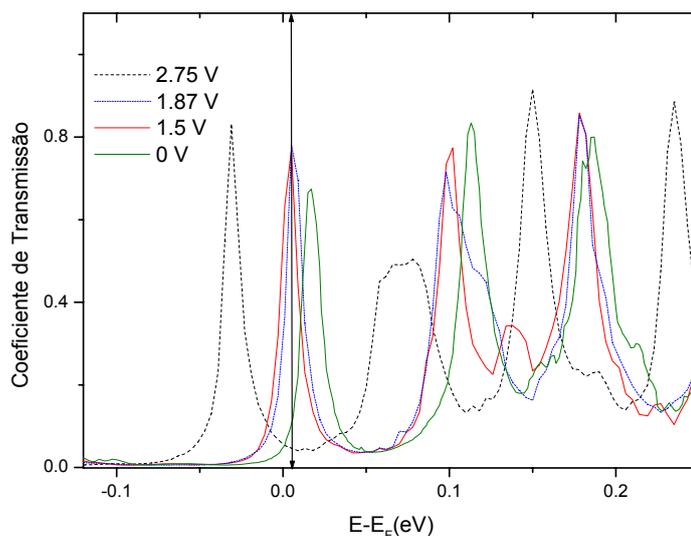


Fig. 3.14: Coeficiente de Transmissão em função da energia para os diferentes valores de polarização (Volts) para o carotenoide I obtidos via NEGF-DFT.

As funções de transmissão dadas na Fig. 3.14 são empregadas para descrever o comportamento das curvas de FN e ML em relação aos níveis moleculares logrados via NEGF-DFT. A linha vertical denota o limite mais baixo para o V_{\min} correlacionado ao valor de tensão 1.5 Volts. As características apresentadas nas curvas da Fig. 3.14 implicam que a aproximação dos picos para o mais baixo nível de energia realça fortemente a probabilidade do tunelamento do elétron do eletrodo esquerdo através dos níveis eletrônicos da molécula para o eletrodo direito.

3.2 – Fulereo

Nos últimos anos, a comunidade científica vem empregando metodologias diferentes para funcionalização dos fulerenos, assim como os tipos diferentes de

interações supramoleculares para construir uma variedade de arquiteturas moleculares muito interessantes com aplicações eficientes, como características elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas que são desenvolvidos com intuito de facilitar o tratamento de sistemas complexos. Por isso a compreensão das propriedades físicas desses materiais é importante no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e óptoeletrônicos.

A pesquisa sobre os sistemas do doador-aceitador envolvendo fulerenos atrai muita atenção, porque podem ser usados como sistemas fotossintéticos artificiais para transformar a luz na energia química [63].

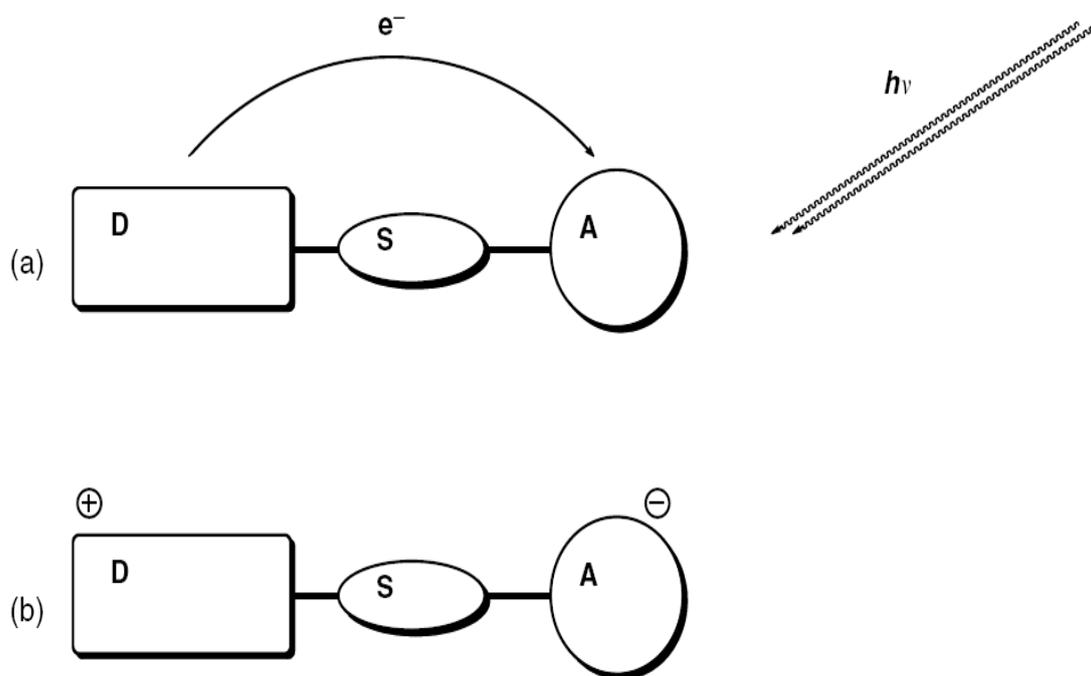


Fig. 3.15: (a) Transferência eletrônica por foto indução (b) formação dos radicais de pares eletrônicos.

Os sistemas mais simples, conhecidos como díades, podem ser descritos como o resultado de duas unidades, de um doador de elétron (D) e de um aceitador do elétron (A) ligados com interações covalentes ou não-covalentes definidos como espaçador (S). Após uma foto-estimulação ou na presença de um campo elétrico externo, a

transferência de cargas é induzida entre as duas unidades que conduzem a um estado carregado-espaço onde a energia seja armazenada (Fig. 3.15) [64].

Uma característica importante levada em consideração é a eficiência do estado carregado-espaço da seguinte forma: o estado excitado deve apresentar tempo suficiente a fim de ser convertido em energia química [65]. Para aumentar tais eficiências em sistemas envolvendo cadeias cíclicas de fulerenos, podem ser usadas unidades com combinações elétron-aceitador (terminais), não somente por causa da afinidade do elétron ao grupo aceitador, mas igualmente devido à delocalização elevada do elétron no π -sistema tridimensional e sua pequena energia de reorganização [66,67]. Conseqüentemente, a seleção dos terminais (ou do espaçador) é muito importante, pois controla a distância, a orientação, e o acoplamento eletrônico entre as duas unidades, e assim a transferência do elétron e a taxa de recombinação de carga. Dependendo da natureza do terminal, covalente ou não-covalente, em ambos a transferência do elétron e da recombinação de carga pode ocorrer através da ligação ou através do espaço.

Transferência eletrônica ocorre facilmente entre os fulerenos e os heterociclos que absorvem a luz na região visível do espectro, por exemplo, sistemas representados com junções em porfirinas [68].

Na literatura as díades de porfirinas tiveram investigações consideráveis, com arquiteturas constituídas de espaçadores através de ligações covalentes e sigmas perto ou distantes do fulereno a exemplo (fig. 3.16) [69, 70].

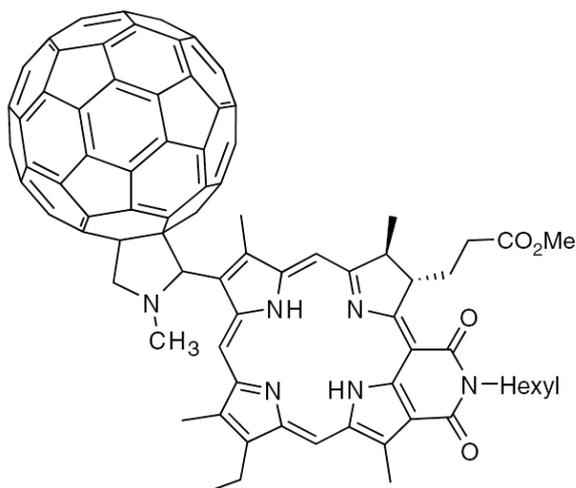


Fig. 3.16: Díade de Fulereo-Porfirinas.

Na fig. 3.16 uma junção dipolar composta por $C_2HN(CH_3)$ é usado como o espaçador para formar a arquitetura a fim de carregar a porfirina através do fulereno. Estes sistemas mostraram as vidas relatadas nas díades entorno de $230 \mu s$ em $25^\circ C$ e são destaques experimentalmente por sua simplicidade e eficácia no transporte eletrônico por foto- ou eletro-estimulação [71].

Sistemas Doador-Aceitador podem ser confeccionados usando doadores de elétrons nanofotoativos como ferroceno ou tetratiofulvaleno (TTF) [72]. Neste caso a unidade do fulereno passa obter funcionalização aceitadora de elétrons através da excitação no seu estado fundamental por meio de campo elétrico externo ou por foto-estimulação apenas no fulereno como discutido anteriormente [73].

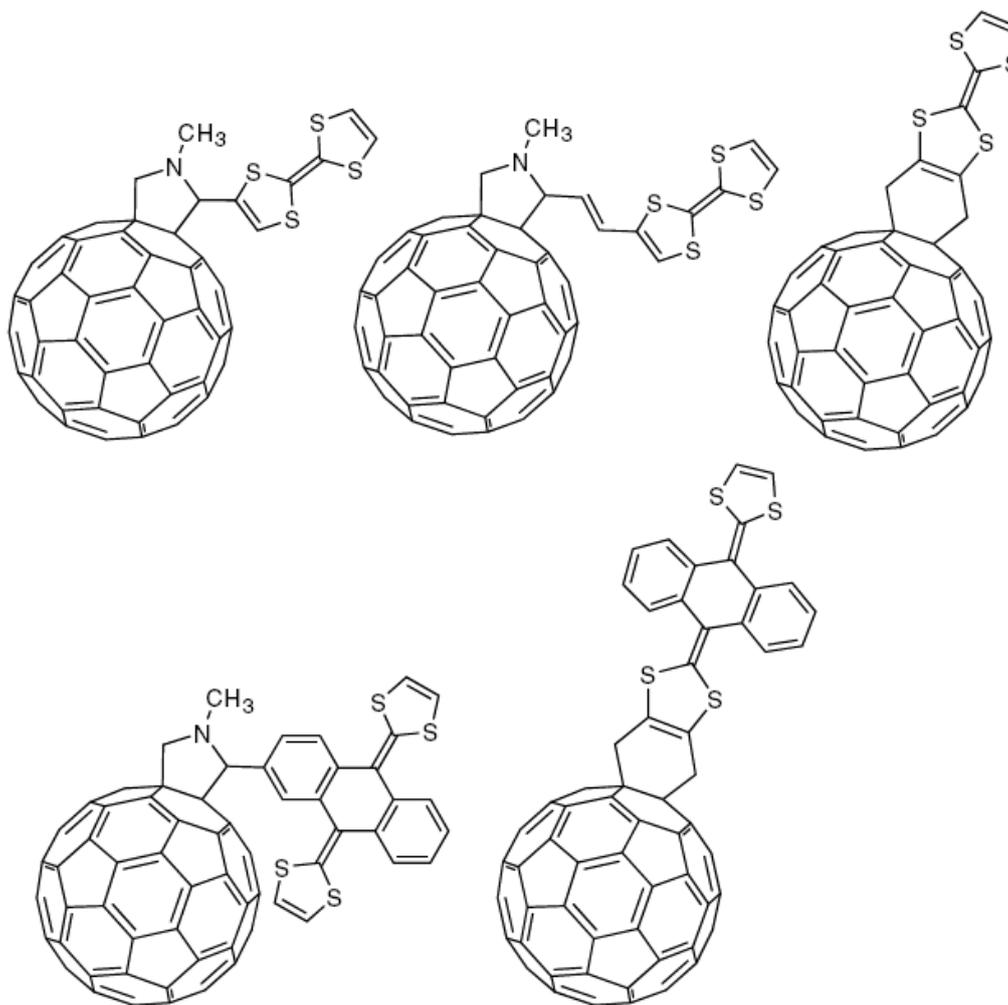


Fig. 3.17: Díades de Fulereo-TTF.

Os primeiros estudos dos sistemas da Fig. 3.17 do ponto de vista experimental foram feitas através da cicloadição 1,3-dipolar (onde o composto orgânico apresenta um sistema de três átomos com ligações π entre si e 4 elétrons delocalizados no mesmo). Usando regiões que contenham cargas negativas, normalmente um carbânion apropriado da azometina é feito a junção com uma unidade TTF como o doador de elétrons permitindo que o sistema apresente características semicondutoras de elétrons a um nível molecular [74].

Uma variedade de díades supramoleculares de C₆₀-TTF foram montadas com

junções entre sais de guanidina e ácidos carboxílicos formando um sistema doador-doador-aceitador com grupos espaçadores funcionais diferentes, no qual a transferência eletrônica intramolecular ocorre entre as duas unidades doadoras com a unidade aceitadora (Fig. 3.18).

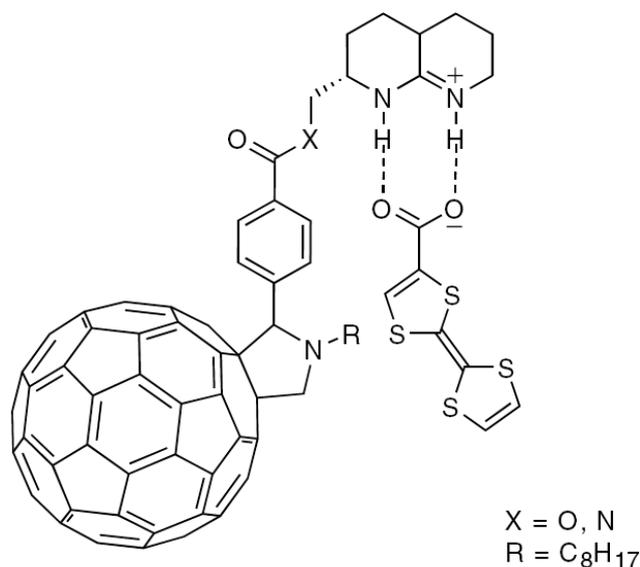


Fig. 3.18: Junções entre sais de guanidina e ácidos carboxílicos.

Sistemas mais complicados que carregam mais de duas unidades eletroativas são chamados de tríades, tétrades, pentades, hexades, etc., dependendo do número de unidades eletroativas que podem trabalhar ambos como doadores e aceitadores. O objetivo é construir para estados carregados-espacos com uma combinação estável por meio de uma série de distâncias curtas e de eventos eficientes de transferência do elétron.

Uma variedade de tríades e tétrades que indicam combinações de fulerenos com porfirinas, Zn-porfirinas e ferroceno foram sintetizadas e estudadas por Imahori e colaboradores. No qual investigaram tríades e tétrades com um único terminal de

junção ao fulereno formados por Zn-porfirinas e ferroceno, que quando submetidos à foto-irradiação, duas transferências consecutivas do elétron ocorreram, primeiramente da porfirina ao C60 e então do ferroceno a porfirina. Pela combinação de dois sistemas foi relatada uma tétrade relativamente longa, que mostraram vários espaçadores carregados por grupos doadores e aceitadores como um produto de uma sequência de eventos consecutivos de transferência eletrônica.

Entretanto, o estudo dos fulerenos, de novos materiais e dispositivos semicondutores na nano escala possui um ciclo muito complexo. A criação em laboratório de materiais, bem como dos dispositivos que utilizam estes materiais, envolve processos demorados e caros, limitando a velocidade de evolução de tecnologias que se baseiam nesses estudos. A utilização de ferramentas computacionais inteligentes para alavancar esses estudos é um dos grandes recursos que pesquisadores na Nanotecnologia possuem.

Dessa forma, o presente trabalho apresenta uma nova proposta o estudo teórico de novos sistemas de tétrades não mais com funcionalização de um terminal de junção ao fulereno C60 para o transporte eletrônico e sim tétrades com quatro terminais de junções de grupos espaçadores acoplados a grupos doadores e aceitadores, a fim de contribuir para compreensão das propriedades físicas desses materiais ainda não sintetizados tendo como principal importância o desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos.

3.3 – Tétrades C60 com quatro terminais.

A primeira proposta é baseada em uma tétrade formada pela junção de três terminais com grupos espaçadores conectados ao TTF e um espaçador conectado a um grupo fenil-propanodinila (FPP) (Fig. 3.19).

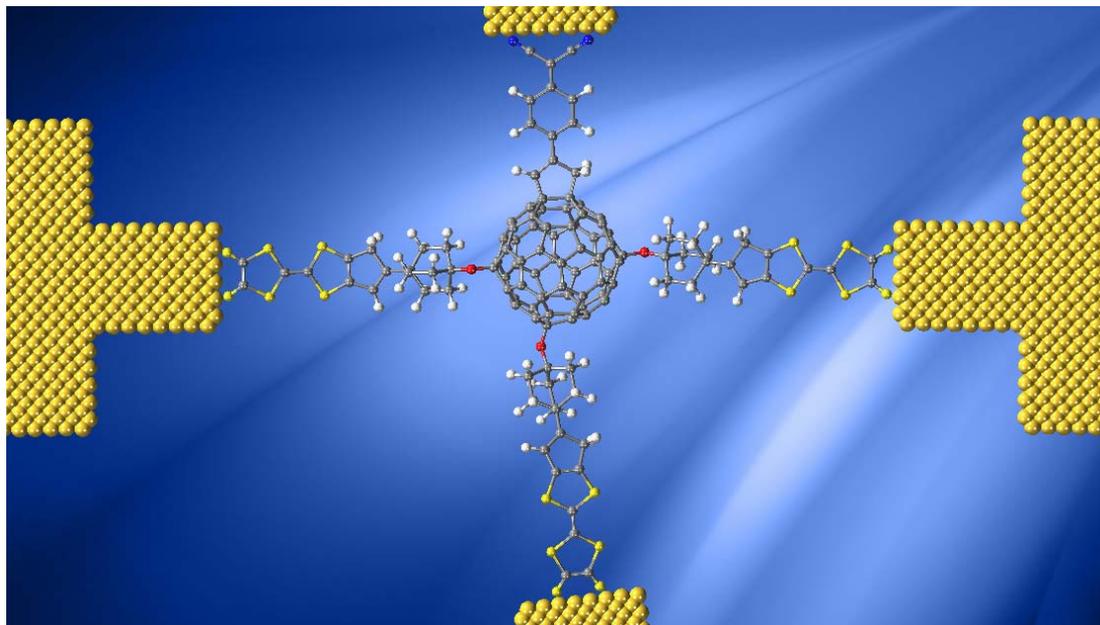


Fig. 3.19: Estrutura molecular da tétrede de C60 com três terminais de TTF e um de fenil-propanodinitrila.

A proposta para o sistema da Fig. 3.19 está em atribuir uma combinação de três grupos doadores de elétrons (TTF) interligados por grupos espaçadores através de pontes σ , a fim de que se possa obter a condução de entre pólos de centros assimétricos e isolantes permitindo que elétrons venham ser injetados do grupo Doador ao fulereno C60. De outra forma a presença de pontes π nos espaçadores que conectam o grupo aceitador (fenil-propanodinitrila) faz com que o processo de condução com características retificadoras venha ser baseado na evidência de que elétrons são “injetados” através da junção. Ou seja, o primeiro sistema em estudo permite o conjunto de combinações que podem amplificar através dos terminais TTF a característica doadora do fulereno C60, de modo que haja o transporte auto-consistente de elétrons análogo aos dispositivos semicondutores usuais (no entanto a um nível molecular) ao grupo aceitador de fenil-propanodinitrila.

De forma esquemática o modelo descrito na Fig. 3.19, no qual neste trabalho

será chamado de C60-(TTF)₃-FPP, pode ser representado da seguinte forma:

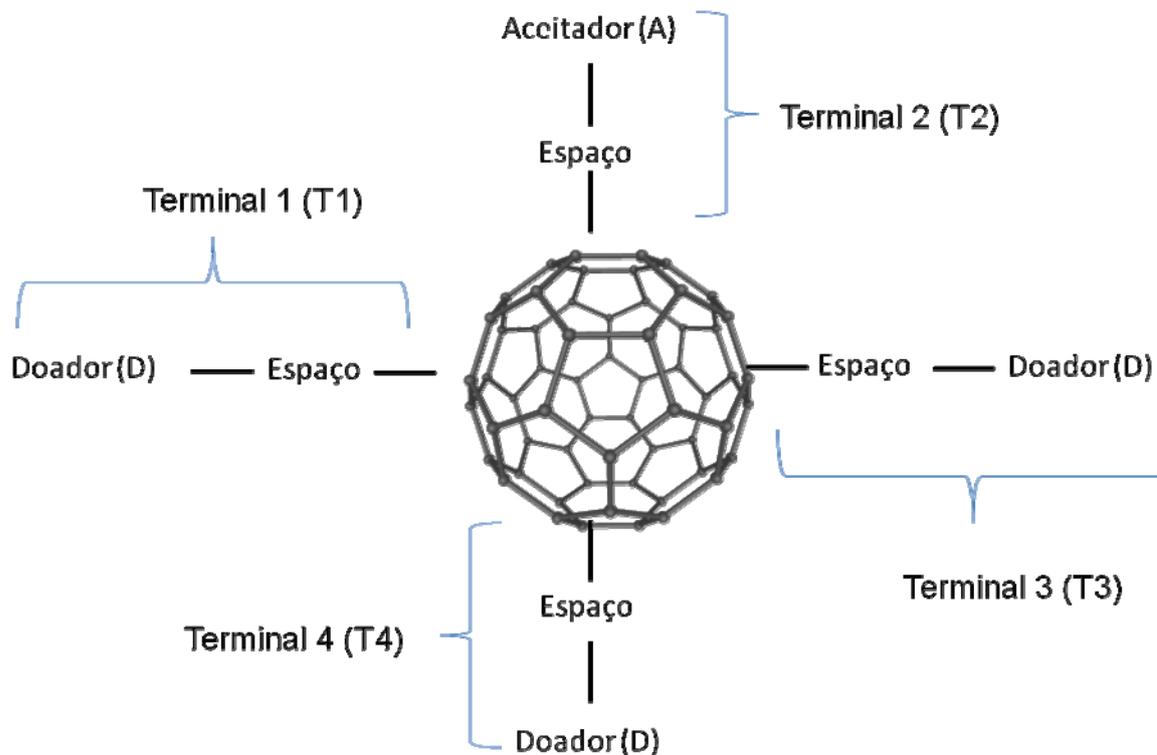


Fig. 3.20: Correlação dos grupos doadores e aceitadores com os terminais estudados.

Para descrição da estrutura eletrônica da molécula de C60-(TTF)₃-FPP, foram realizados cálculos de otimização com geometria fixa através de mecânica molecular pelo campo de força (CF) MM+, com objetivo de obter as propriedades estruturais e conformacionais da molécula e via método HF com função de base 6-311G(d,p).

De posse da geometria otimizada foi possível obter características estruturais do sistema como o calor de formação de aproximadamente 1255.91 kcal/mol, comprimento da estrutura do Terminal 1 (T1) ao Terminal 3 (T3) e do Terminal 2 (T2) ao Terminal 4 (T4) de 3.67 nm e 3.2 nm respectivamente.

Posteriormente, a molécula foi submetida a um campo elétrico externo na direção “x” (Terminal 2 e terminal 4), “y” (perpendicular ao plano dos terminais) e “z” (Terminal 1 e Terminal 3) de intensidade variável em ambos os sentidos, em seguida, foi realizada a contagem de carga nos quatro terminais e na estrutura do fullereno C60 obtendo-se o correspondente análogo a corrente de deriva no sistema. Tais resultados

são apresentados nas figuras 3.21 (a) e (b), 3.22 e 3.23.

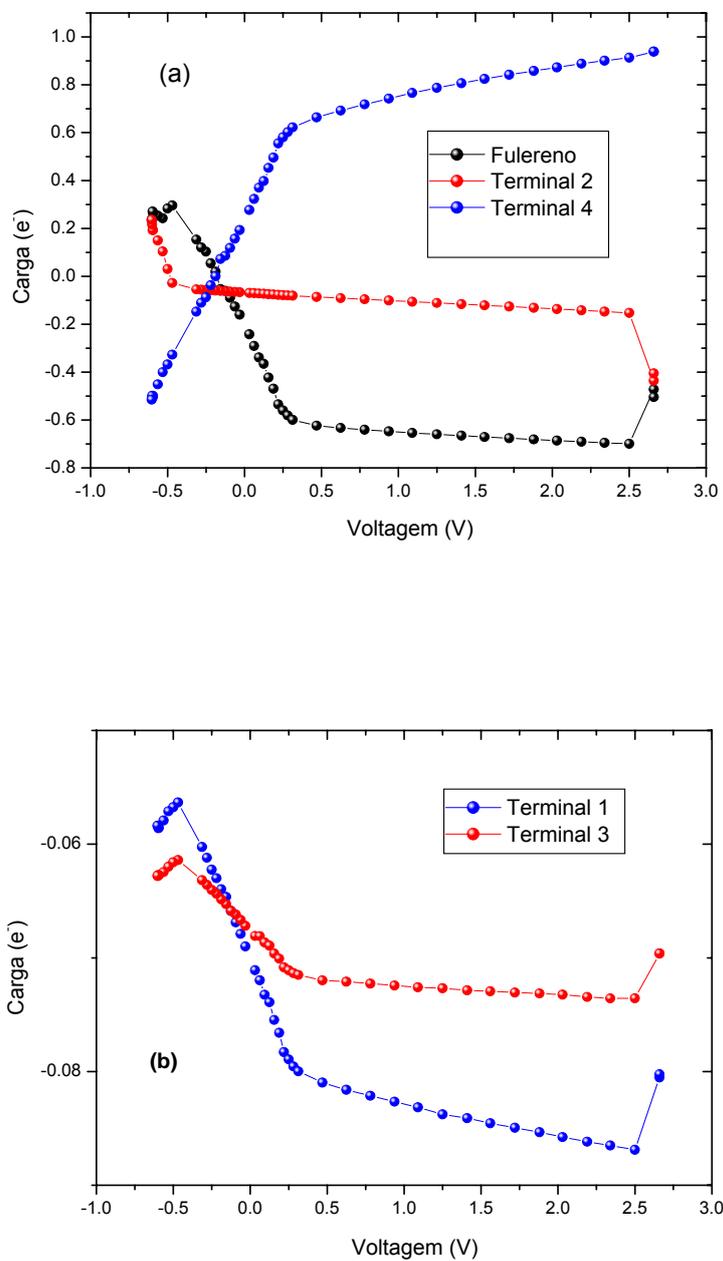


Fig. 3.21: (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fullereno em função do potencial elétrico aplicado em “x”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1 e 3 em função do potencial elétrico aplicado em “x”.

Analisando as curvas Q-V (Fig. 3.21 (a) e (b)) para o sentido de campo elétrico aplicado ao eixo x, verifica-se que, o acúmulo de carga no terminal 4 se dá na ordem de dez vezes o valor positivo obtido para o terminal 1 e 3 a uma intensidade de potencial elétrico entorno de 0.32 Volts, o que corresponde aos pontos de ruptura dos terminais 1, 3, 4 e ao fulereno. A intensidade do acúmulo de carga para este caso é justificado pela direção de aplicação do campo elétrico externo, o que não se observa para o sistema que será apresentado a seguir.

Para o mesmo valor de potencial elétrico (0.32 Volts) a banda de operação do sistema nos terminais 1 e 3 apresenta um aumento de carga à medida que o potencial elétrico diminui, no entanto o terminal 2 possui uma região de saturação entre os valores de potencial elétrico correspondentes a -0.47 Volts à 2.5 Volts. De acordo com a Fig. 3.21(a), o acúmulo de carga pode justificar a disposição no transporte eletrônico ser mais efetivo do terminal 4 ao fulereno e vice-versa, analogamente do fulereno ao terminal 2 para valores de potencial elétrico acima de 2.5 Volts.

Tendo em vista a conformação estrutural do sistema em um espaço quântico bidimensional, é importante a análise do transporte eletrônico na estrutura molecular para campos elétricos externos aplicados nas direções “y” e “z” de acordo com os terminais discutidos anteriormente (Fig. 3.22 e Fig. 3.23).

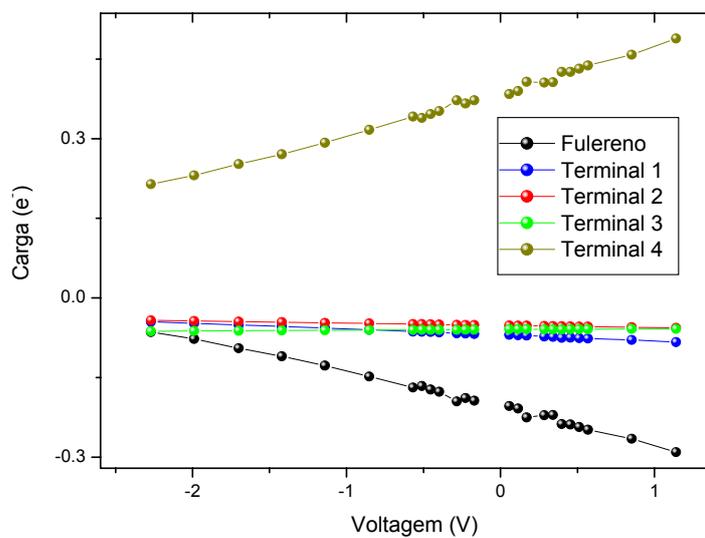


Fig.3.22: Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 2, 3, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “y”.

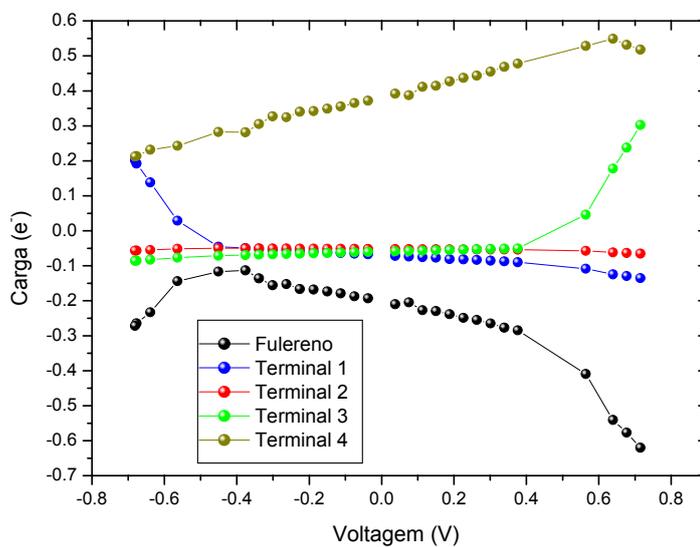


Fig. 3.23: Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 2, 3, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “z”.

Analisando a Fig. 3.22, para valores de campo elétrico externo aplicado na direção “y”, observa-se que os resultados referentes às curvas Q-V possuem características similares de um resistor ôhmico a nível macroscópico, o que explica a idéia de que, para existir retificação é preciso reproduzir em escala molecular as propriedades de uma junção p-n (doador-aceitador), análogo aos dispositivos semicondutores.

No entanto, para o campo elétrico orientado na direção “z” observa-se a contribuição do transporte eletrônico do fulereno ao terminal 1 e 3 para valores de potencial elétrico menor que -0.41 Volts e maiores que 0.37 Volts respectivamente (Fig. 3.23). Verifica-se que, para esta direção o sistema torna-se mais sensível a intensidade do campo elétrico aplicado, o que pode ser acarretado por fatores correlacionados à instabilidade vibracional acentuada na estrutura (*push-pull*) devido a vários fatores como comprimento da estrutura, peso molecular e as ligações atômicas presentes nos grupos espaçadores e no TTF [39].

A partir do estudo detalhado do transporte eletrônico na estrutura de C60-(TTF)₃-FPP, podem-se descrever características que confirmam o caráter doador do fulereno C60 à medida que foi observado o transporte entre o C60 e os demais terminais. Verificou-se também, o caráter retificador reverso para o transporte eletrônico a nível molecular apresentado no terminal 2.

Desta forma, o presente trabalho apresenta um novo sistema tétrede composto de quatro terminais formados por um grupo espaçador e uma estrutura de FPP, o qual será chamado de C60-(FPP)₄ (Fig. 3.24).

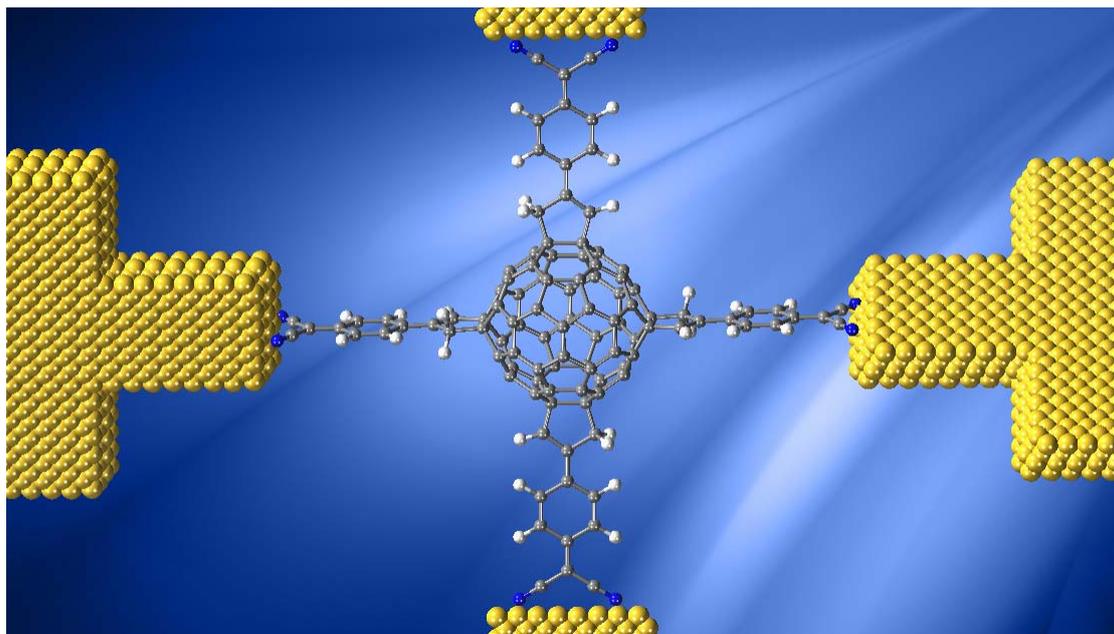


Fig. 3.24: Estrutura molecular da tétrede de C60 com quatro terminais de fenilpropanodínila.

O objetivo para este sistema é reproduzir um conjunto de combinações que permitam características retificadoras no transporte eletrônico em todos os terminais, fazendo com que a molécula opere em todas as direções de campo aplicado diretamente em cada terminal. Nesse caso, a estrutura de fulereno C60 em contrapartida ao sistema anterior será o canal de condução acoplado simultaneamente via regiões “espaçadores” a quatro unidades aceitadoras, representada esquematicamente conforme a figura 3.25.

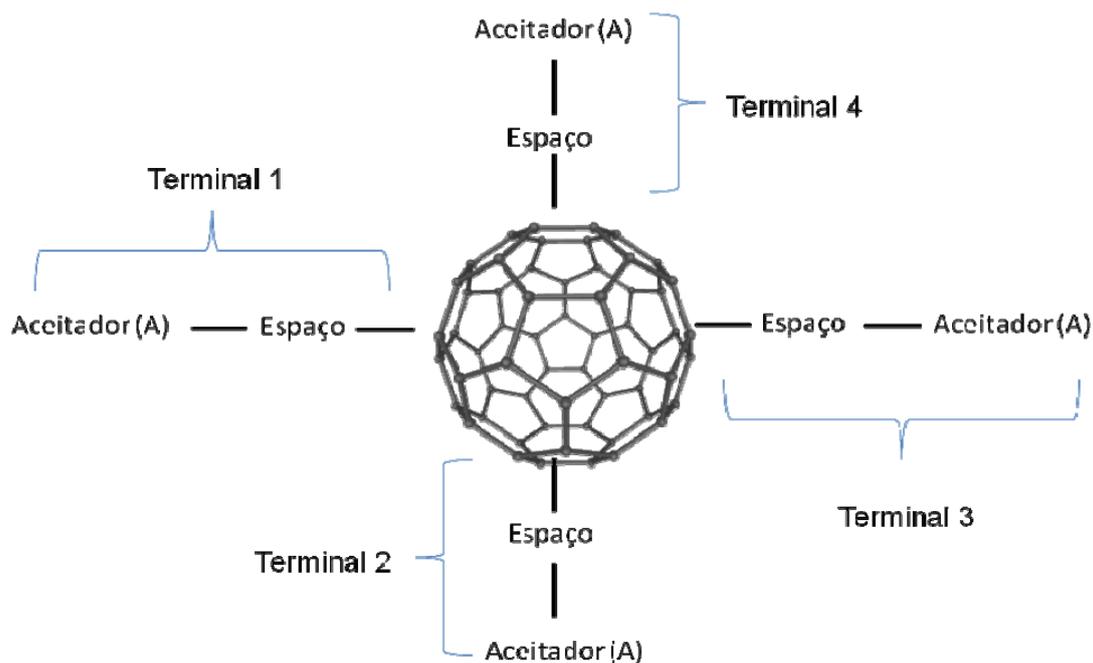


Fig. 3.25: Correlação do grupo aceitador com os terminais estudados.

Para a estrutura $C60-(FPP)_4$ foram realizados cálculos de otimização com geometria fixa através de mecânica molecular MM+ e via método HF com função de base 6-311G(d,p). O sistema apresentou aproximadamente 1483.63 kcal/mol para o calor de formação. O comprimento entre os terminais 2 e 4, 1 e 3 é aproximadamente 2.48 nm entre si, devido à simetria. O sistema também foi submetido a um campo elétrico externo na direção “x” (Terminal 2 e terminal 4), “y” (perpendicular ao plano dos terminais) e “z” (Terminal 1 e Terminal 3), no qual foram feitos os mesmos procedimentos da estrutura $C60-(TTF)_3-FPP$. Os resultados são apresentados na seguinte forma:

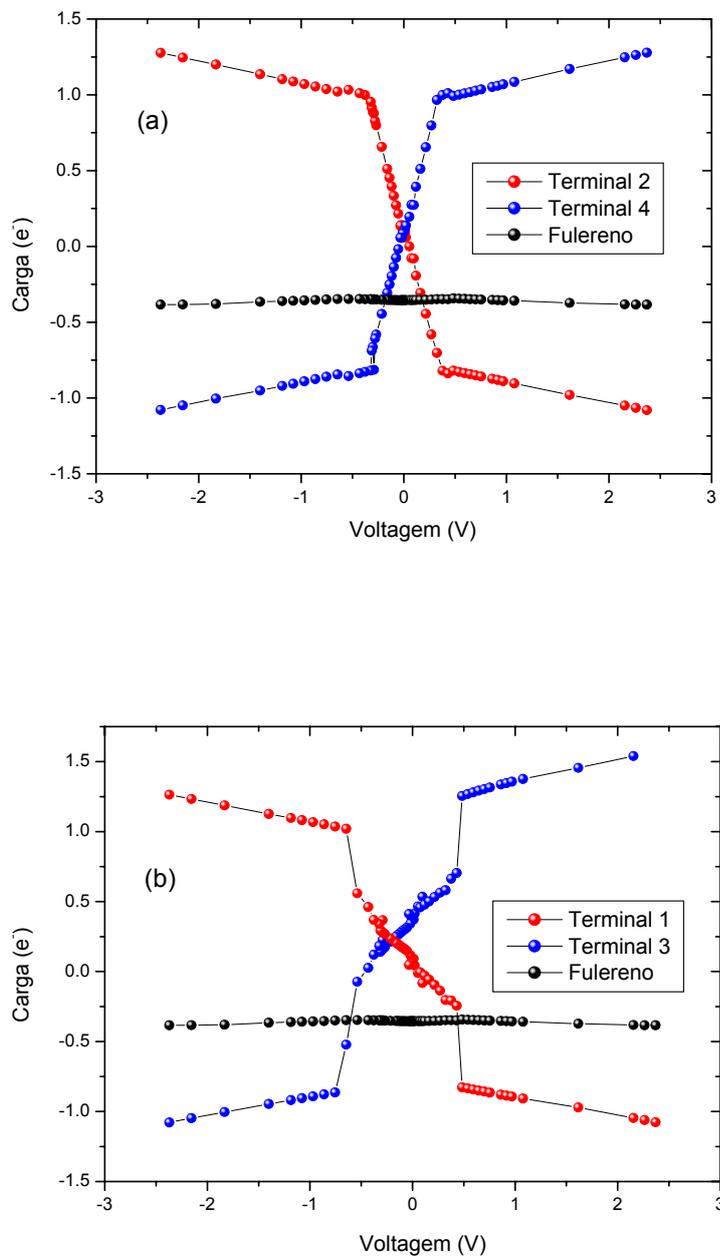


Fig. 3.26: (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “x”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 3 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “x”.

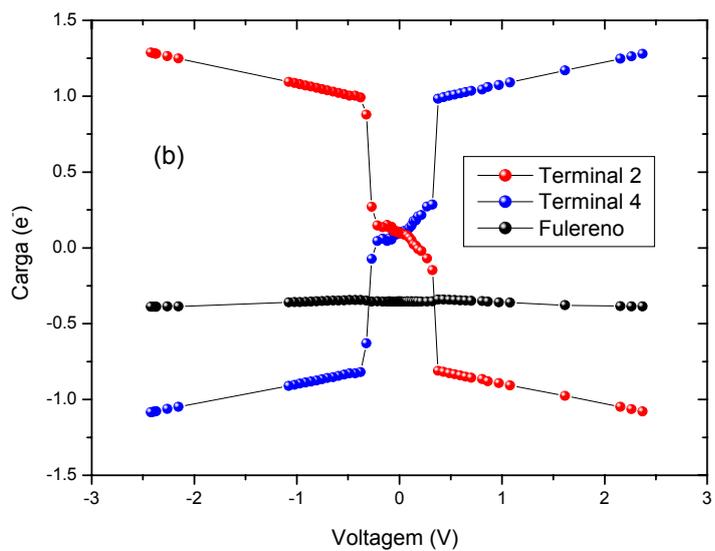
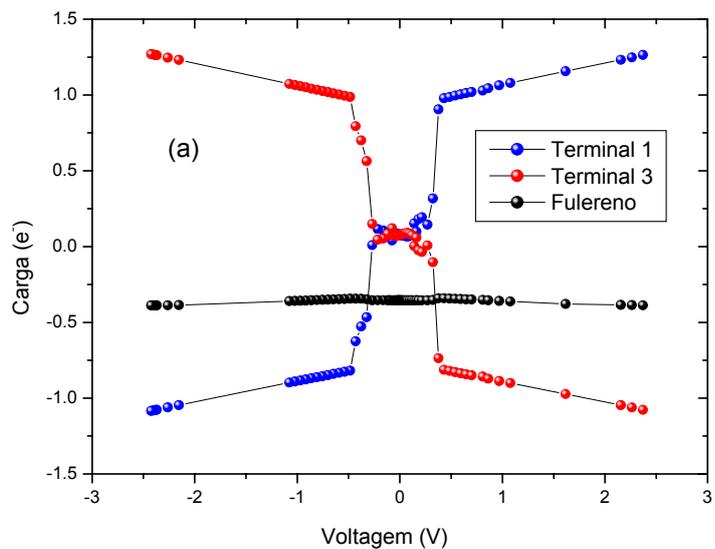


Fig. 3.27 (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 3 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “y”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “y”.

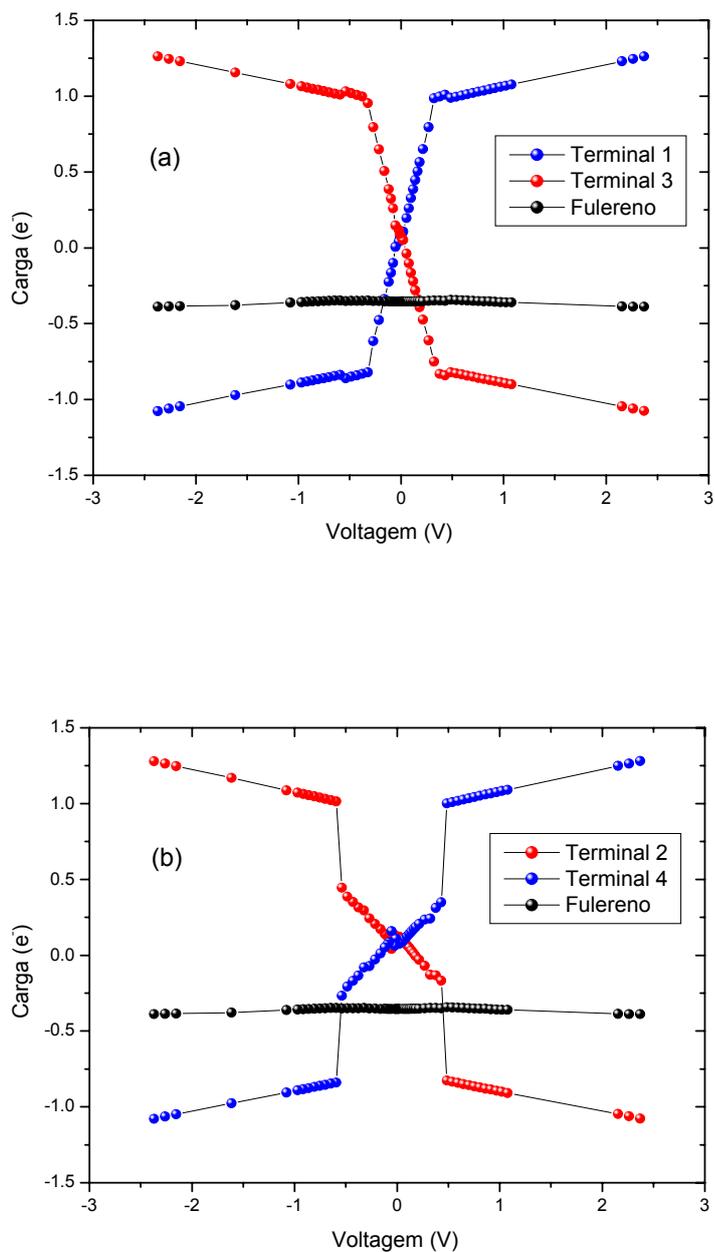


Fig. 3.28: (a) Curvas características de carga acumulada nos terminais 1, 3 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “z”; (b) Curvas características de carga acumulada nos terminais 2, 4 e fulereno em função do potencial elétrico aplicado em “z”.

O interesse agora é estudar a polarização do $C_{60}-(FPP)_4$ via sua distribuição eletrônica de carga, usando o efeito combinado da polarização de todos os átomos como

responsável pelas propriedades elétricas do sistema. No entanto, para o campo elétrico positivo a carga é acumulada em um dado Terminal e esgotada no Terminal simétrico em relação ao C60, assim gerando uma polarização na molécula; para campo elétrico negativo o fluxo eletrônico é invertido.

Conforme as figuras 3.26 a 3.28, o modelo C60-(FPP)₄ sugere um dispositivo molecular simulando quatro terminais denominados fonte (D) e dreno (A) que operam simultaneamente sob a ação de um campo elétrico externo aplicado em qualquer direção, onde o fulereno C60 funciona como canal ativo para o transporte de carga no sistema. Diante deste comportamento incomum, verifica-se que a estrutura de C60-(FPP)₄ sob determinadas intensidades de Campo Elétrico, a voltagem aplicada na estrutura é intensa o bastante para criar um potencial de saturação para este sistema, evidenciando regiões de saturação e operação, normalmente presente nos FETs macroscópicos.

Analisando as Figuras 3.26 (a) e 3.28 (a), verifica-se semelhanças no acúmulo de carga, fato este justificado pela configuração simétrica do C60-(FPP)₄. Desta forma, tanto para os terminais 4 e 1 sob a ação de campo elétrico externo nas direções “x” e “z” respectivamente, a primeira região de saturação está no intervalo de aproximadamente -2.36 Volts a -0.32 Volts, sendo que a segunda região inicia a partir de 0.32 Volts. Tanto para os terminais 2 e 4 para aplicação campo do elétrico externo na direção “x” e os terminais 1 e 3 para o campo elétrico em “z”, a combinação do grupo espaçador com o grupo FPP permite o transporte a partir do ponto de ruptura direto e reverso no intervalo de tensão]-0.32V, 0.32V[até posteriormente apresentar uma barreira para o mesmo (saturação). Ou seja, os níveis de energia sofrem alteração na presença de campo elétrico externo, contudo, o transporte ocorrerá quando houver o emparelhamento dos orbitais moleculares ocupados com os orbitais moleculares desocupados da estrutura [39].

Para os terminais das figuras 3.26 (b), 3.27 (a) (b) e 3.28 (c) mesmo com a aplicação do campo elétrico ortogonal em relação aos seus sentidos, verifica-se o surgimento de regiões de ressonância ou pontos de ruptura para os valores de tensão: -0.75 Volts e 0.43 Volts no terminal 3 , -0.53 Volts e 0.43 Volts no terminal 1, ambos

com a direção do campo elétrico externo em “x”; nos terminais 1, 2, 3 e 4 aproximadamente -0.21 Volts e 0.32 Volts todos com a direção do campo elétrico externo em “y”; no terminal 4 de -0.53 Volts e 0.43 Volts ambos com a direção do campo elétrico externo em “z”. O emparelhamento dos orbitais moleculares ocupados com os desocupados justifica também os pontos de ressonância destas figuras que demonstra a evidência inopinada do tunelamento dos portadores minoritários ocasionado pela delocalização elevada de elétrons π na estrutura do fulereno, que para este sistema intensifica as propriedades doadoras e aceitadoras dos terminais.

De posse dos resultados via Hartree-Fock foi desenvolvida através de uma formulação baseada na função de Green fora do equilíbrio (NEGF), a descrição do transporte através dos níveis localizados acoplados a um doador e a um aceitador de elétrons. Esta aproximação teórica permite ganhar uma informação adicional e uma interpretação física desobstruída dos efeitos de retificação. Uma das vantagens desse formalismo é que ele permite obter matrizes densidade de maneira auto-consistente para situações dentro ou fora do equilíbrio e para condições de contorno abertas, ou seja, para sistemas infinitos. O sistema que se pretende tratar é formado por uma região espalhadora ou interação (C60-(FPP)₄) ligada a dois contatos (emissor), um representando uma fonte e outro representado o dreno, apresentado de forma esquemática na Fig. 3.24. Cada um desses contatos está em equilíbrio local, porém são mantidos em potenciais químicos distintos por uma voltagem aplicada V . Esse desequilíbrio faz com que a fonte fique emitindo elétrons para molécula e o dreno retirando elétrons, fazendo com que uma corrente flua no circuito molecular.

O sistema C60-(FPP)₄, como discutido anteriormente, apresenta um tratamento unidirecional simétrico no que se refere ao transporte eletrônico e como a vizinhança desses resultados em condições análogas, mas em dimensão ortogonal divergente, são relativamente próximos, se fez uso do estudo das propriedades obtidas via função de Green fora do equilíbrio para o terminais 4 tendo como referência o campo elétrico externo aplicado na direção “x”, apresentados nas Fig. 3.29.

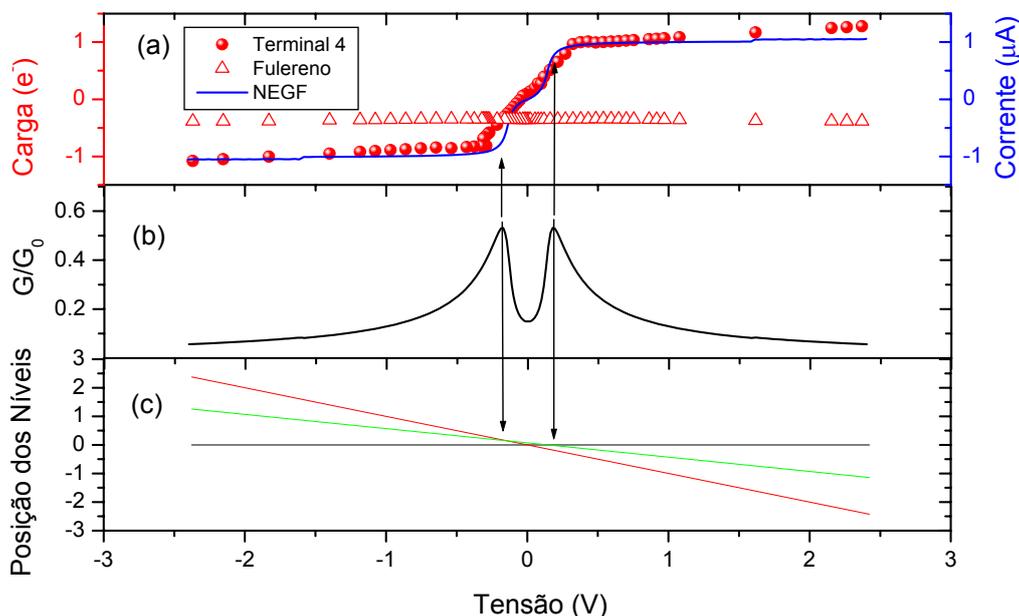


Fig. 3.29: (a) Características de Carga-Voltagem (círculos e triângulos vermelhos) e Corrente-Voltagem (linha azul) (b) condutância em unidades da condutância quântica (c) posição dos níveis em função da tensão externa. As setas verticais pretas indicam a posição do início e fim da ressonância.

Estes resultados (Fig. 3.29 (a)) revelam que uma quantidade de equilíbrio como a acumulação de carga Q pode fornecer informações de quantidades fora do equilíbrio como a corrente I . As curvas I - V foram geradas considerando níveis de energia de larguras diferentes acopladas ao doador e ao aceitador via barreiras de tunelamento assimétricas. As diferenças nas larguras podem ser compreendidas analisando que alguns níveis mais elevados estão mais perto da parte superior das barreiras de tunelamento.

Para os resultados correspondentes a condutância no sistema (Fig. 3.29 (b)) é possível notar o confinamento eletrônico na eminência e no decorrer do transporte eletrônico. Para o terminal 4 é perceptível uma certa superposição dos picos devido ao

transporte resistivo entre as regiões de saturação desse terminal. Os picos na condutância desse sistema se devem a um fenômeno conhecido como bloqueamento de Coulomb, no qual, a carga distribuída no sistema está quantizada e seus níveis de energia são discretos. A posição destes níveis, relativo ao nível de Fermi, pode ser controlada mediante aplicação de um potencial elétrico, logo, a condutância destes sistemas no regime de bloqueamento de Coulomb, apresenta picos agudos mediante as regiões de saturação e ressonância do transporte.

De acordo com os resultados referentes aos níveis de ressonâncias (Fig. 3.29 (c)) estes só ocorrem quando o nível de energia verde, $(E_0 - xV)$ do terminal corresponde ao mesmo nível de energia de Fermi do lado esquerdo (preto) e direito (vermelho) do eletrodo, o que dependerá do sinal da voltagem. Este resultado confirma que os estados eletrônicos moleculares são acessados durante o processo de transporte, de forma que, a corrente é determinada pelo fluxo eletrônico no eixo principal da molécula. Conseqüentemente, o transporte é estabelecido pelo tunelamento de elétrons do primeiro contato para os estados eletrônicos da molécula e finalmente para segundo contato denotado no cruzamento dos níveis de energia. Os parâmetros numéricos apropriados para os níveis de energia E_n^0 , parâmetros de acoplamentos $\Gamma_n^{L/R}$ e x foram ajustados a fim de viabilizar as comparações das curvas $I-V$ e $Q-V$, conforme a TABELA 3-2.

TABELA 3.2: Parâmetros numéricos usados para ajustar as curvas de transporte eletrônico (I - V) baseados no formalismo de Green para o terminal 4.

Significado Físico	Quantidade/Valores	Terminal
Taxas de tunelamento entre os níveis do doador/aceitador.	$\Gamma_0 = 0.14$ meV	Terminal 4
	$\Gamma_1^D = 1.2\Gamma_0, \Gamma_1^A = 1.05\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = 248\Gamma_0, \Gamma_2^A = 16\Gamma_0$	
Níveis de Energia	$E_1^0 = 0.8, E_2^0 = 0.07$ eV	
Parâmetro assimétrico de potencial	$x = 0.5$	

Para caracterizar o transporte eletrônico através da junção esquematizada na Fig. 3.24, será apresentado o coeficiente de transmissão $T(E, V)$ em função da energia “E” para diversos valores de Tensão “V” aplicada na estrutura, Fig. 3.30. Tais parâmetros do coeficiente de transmissão são calculados via Funções de Green fora do Equilíbrio a partir dos dados utilizados para fitar as curvas alcançadas via Hartree-Fock. É importante enfatizar que aplicação da tensão externa causa mudanças estruturais na geometria molecular de modo que cada valor de tensão aplicada corresponda a uma conformação molecular diferente.

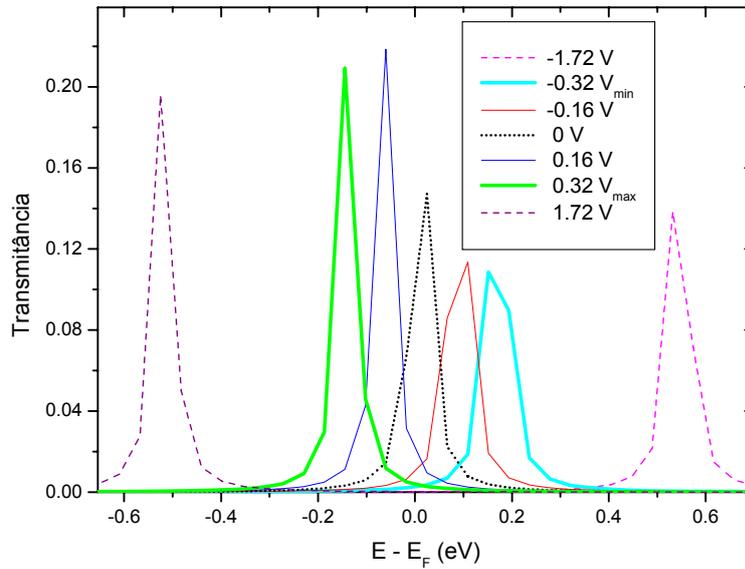


Fig. 3.30: Coeficiente de transmissão elétrico em a função da energia para valores diferentes de tensão aplicada no Terminal 4

A Fig. 3.30, revela que as larguras das ressonâncias na transmissão não variam significativamente com a tensão permitindo um indicativo para propriedades de transporte de junção sejam melhores descritos através do modelo de transporte coerente baseado em níveis moleculares [74]. Para a faixa de tensão na região de ressonância os picos de transmissão apresentam energias em torno da energia de Fermi.

Beebe *et al.* através de estudos experimentais de transporte em alcanotióis, aferiu a necessidade da análise do V_{\min} nas curvas de FN de acordo com a assimetria do sistema [52]. Em seu trabalho, Beebe relacionou o modelo de tunelamento por barreiras de Simmons, que em sua interpretação o V_{\min} é obtido quando há transição da barreira de tunelamento trapezoidal para a barreira triangular em função da polarização direta e reversa. Logo mediante a dependência da polarização aplicada no sistema e conforme sua assimetria, é necessário o entendimento do V_{\min} tanto para a polarização direta quando reversa. Posteriormente Huisman *et al.* mostrou que sistemas onde o V_{\min} não ocorre através do tunelamento de barreiras e sim através do tunelamento ressonante,

seja entre dos níveis moleculares de fronteira HOMO-LUMO em um sistema dentro do equilíbrio, ou pelo emparelhamento dos níveis de Fermi do eletrodo ao nível HOMO[LUMO] da região espalhadora em um sistema fora do equilíbrio, o V_{\min} também apresentará, em função da assimetria do potencial elétrico externo aplicado na estrutura, descrições tanto para polarização direta quanto para polarização reversa [53]. Dessa forma o FN e ML do C60-(TTF)₃-FPP para o terminal 2 sob potencial elétrico aplicado x (entre os terminais 2 e 4) pode ser descrito a partir da Fig. 3.31.

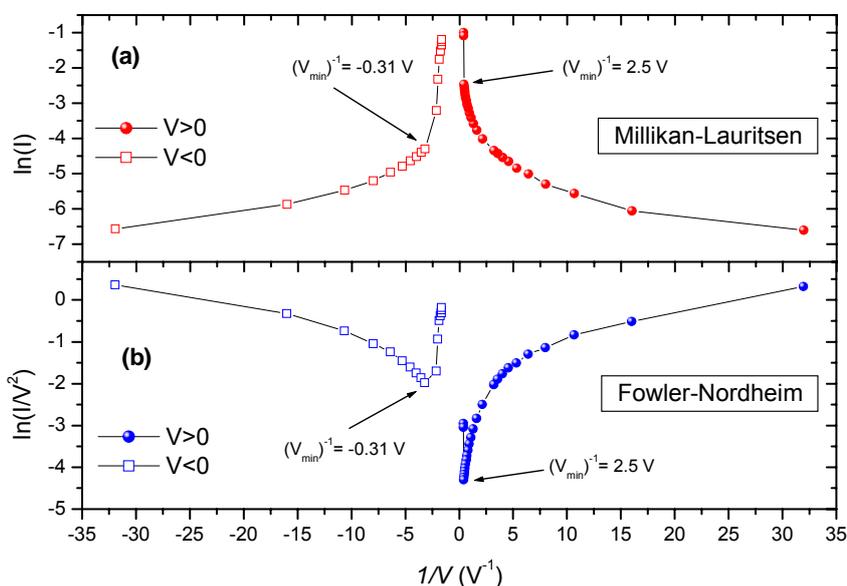


Fig. 3.31: (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim para polarização direta (quadrados) e polarização reversa (círculos hachurados) do C60-(TTF)₃-FPP para o terminal 2 com potencial aplicado em x .

A Fig. 3.31 mostra esquematicamente como o V_{\min} é afetado pelo aumento e queda de tensão assimétrica no qual o Terminal 2 do C60-(TTF)₃-FPP é submetido. Vale enfatizar que este terminal sofre polarização direta a partir de valores de tensão menores que zero, que por sua vez é justificado a partir da orientação do campo elétrico externo no qual é submetido o sistema. É possível também observar na Fig.3.31 que o

V_{\min} é o mesmo descrito tanto pelas curvas de FN quanto nas de ML e sua mudança com a polaridade demonstra a importância na determinação das regiões de saturação do Terminal 2 para o C60-(TTF)₃-FPP que inicia a partir de 0 Volt, conforme observado na Fig. 3.21 (a), o que demonstra que para o Terminal 2 no intervalo de tensão de -0.31 Volts à 2.5 Volts, no qual o Fulereo C60 atua como barreira ao transporte eletrônico.

No entanto para o sistema C60-(FPP)₄ conforme a Fig. 3.29 (a) percebe-se que o Fulereo C60 opera como canal de condução permitindo com que a região de operação do C60-(FPP)₄ sob potencial elétrico aplicado entre os terminais 2 e 4 (campo em x) inicie a partir de 0 Volt e posteriormente entrar em regime de saturação sob polarização direta e reversa respectivamente a partir de 0.32 Volts e -0.32 Volts. Mesmo o sistema apresentado assimetria do Terminal 4 com relação ao restante da estrutura, devido ao caráter de condução do Fulereo no C60-(FPP)₄ faz com que a proposta de Beebe para obtenção do V_{\min} para polarização direta e reversa se torne insuficiente na obtenção da inflexão e pontos de sela na curva de FN e ML respectivamente, que por sua vez é justificado pela região de operação atuar a partir das vizinhanças de 0 Volt. Diante dessa situação para sistemas com estas características para o transporte eletrônico e assimetria, o logo é apresentado uma nova proposta para obtenção das curvas de FN e ML, Fig. 3.32.

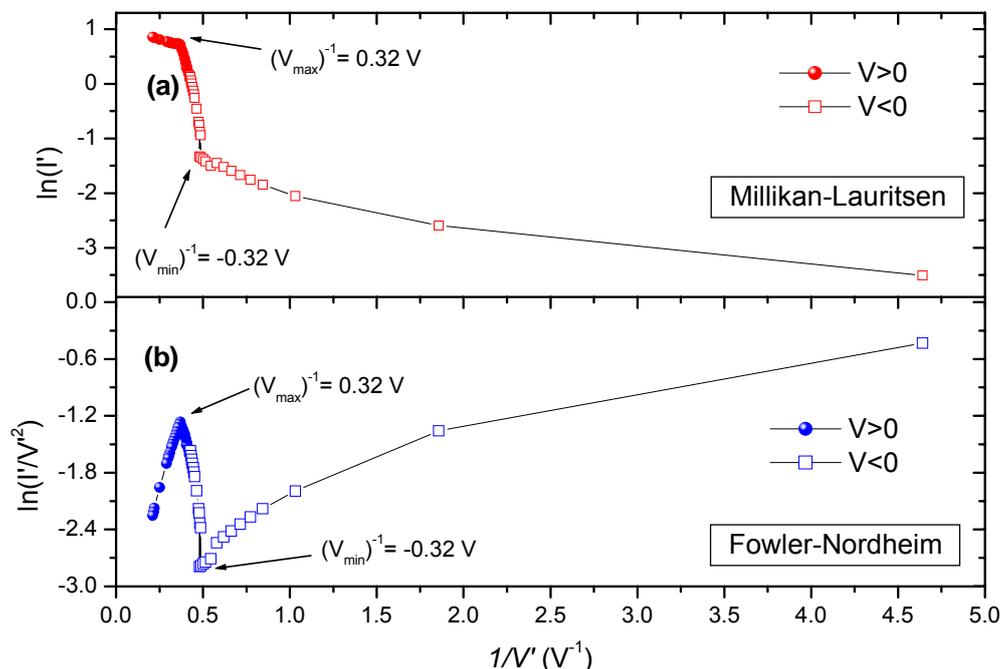


Fig. 3.32: (a) Millikan-Lauritsen e (b) Fowler-Nordheim para polarização direta (quadrados) e polarização reversa (círculos hachurados) do $C60-(FPP)_4$ para o terminal 4 com potencial aplicado em x . Considerando $V' = V + 2.37V_e$ e $I' = I + 1.08\mu A$.

A obtenção das curvas de ML e FN da Fig. 3.32 para o Terminal 4 do $C60-(FPP)_4$, se dá através da consideração de que todo o transporte eletrônico no sistema pode ser descrito por uma única polarização em único sentido para a corrente, ou seja, considerando que o ponto de origem na curva $I \times V$ da Fig. 3.29 (a) para o terminal 4 passe a ser um dos pontos da extremidade. É importante destacar que esta consideração para o Terminal 4 do $C60-(FPP)_4$, para a obtenção das curvas de ML e FN, é necessário devido o sistema apresentar uma dada polarização interna entre este terminal e o restante da estrutura o suficiente o bastante a ponto de que o transporte eletrônico em função de um potencial externo não inicie em um regime de saturação.

A partir das informações apresentadas neste trabalho, é possível demonstrar que

moléculas orgânicas contendo fulerenos C60 são consideradas promissoras para o desenvolvimento de diodos moleculares [75]. A interação peculiar dos terminais formados por grupo Doador – Tetratiofulvaleno e o grupo Aceitador – fenilpropanodinila permite não só uma nova prospecção de tétrades com a proposta de quatro terminais, mas também a descrição detalhada via transporte eletrônico do duplo caráter (Doador e Canal de Condução) do fulereno C60 em função do tipo de contato (terminais) e da conformação molecular de sua geometria. Verificou-se através da proposta apresentada dois novos dispositivos nanoeletrônico, podendo ser apropriadamente explorado de forma experimental ou teórico para o desenvolvimento de dispositivos moleculares mais eficientes.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, através de cálculos quânticos via Hartree-Fock, foram apresentados vários resultados no que tange o estudo detalhado do transporte auto-consistente de elétrons em estruturas moleculares formadas a partir do fulereno C60 e Carotenoides.

Os sistemas analisados tomaram como base, tétrades, no entanto com uma nova proposta. A junção de quatro terminais formados por uma região espaçadora que fornecerá ao sistema uma barreira assimétrica para o tunelamento de elétrons, permitindo assim, o surgimento de regiões de ressonância no sistema. E grupos doadores baseado na estrutura de tetratiofulvaleno e grupos aceitadores representados pela estrutura fenil-propanodinila.

Análise detalhada do transporte eletrônico em sistemas baseados em carotenoides e tétrades com fulereno C60 permitiram não só um embasamento das correspondências entre os modelos de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML) em nanoeletrônica, mas também um novo tratamento de como estes modelos devem ser trabalhados quando existir regiões de operação sob potencial elétrico externo aplicado muito pequeno, que para este trabalho, foi no momento que o a combinação dos terminais permitiram características de canal de condução do fulereno.

Analisando as curvas correspondente ao acúmulo de carga para sistemas constituídos a partido do fulereno C60, foi possível notar que as características para o transporte de carga, estão diretamente ligadas ao tipo de junção que esse sistema é submetido. No que é apresentado para a estrutura C60-(TTF)₃-FPP, os terminais TTF tendem a amplificar o caráter doador fulereno C60, no entanto, é notado barreiras para o transporte através do C60 para alguns valores de tensão aplicada na estrutura. Já para a estrutura C60-(FPP)₄, o fulereno C60, se porta como o canal de condução para o transporte assimétrico ressonante de cada terminal, normalmente presente em FETs, no entanto a um nível molecular.

Outra particularidade observada no sistema C60-(FPP)₄ é a disposição da

estrutura operar com caráter retificador ressonante para o transporte eletrônico na presença de campo elétrico ortogonal a um dado terminal.

Os demais resultados como, coeficiente de transmissão, dentre outros, servem como uma importante e indispensável ferramenta na descrição do transporte nesta estrutura tanto para o fulereno quanto aos carotenoides.

De tal forma o presente trabalho apresentou um estudo teórico de um sistema complexo e com um alto custo computacional de um novo dispositivo nanoeletrônico que pode operar com características retificadoras mediante a ação de um campo elétrico aplicado. No entanto estes resultados tendem a estender os conhecimentos destes efeitos no estudo de uma nova proposta, ainda mais complexa, voltado para sistemas baseados em héxades com 6 terminais de junção e maiores detalhamentos dos modelos de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML) em nanoestruturas.

Referências

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smaelly, *Nature*, 318, 162 (1985).
- [2] F. Matino, V. Arima, G. Maruccio, R. J. Phaneuf, R. D. Sole, G. Mele, G. Vasapollo, R. Cingolani, and R. Rinaldi, *Journal of Physics: Conference Series* 61, 795 (2007).
- [3] S. Dimitrijević, *Microelectronic Engineering* 83, 123 (2006).
- [4] S. Dimitrijević and P. Jamet, *Microelectronics Reliability* 43, 225 (2003).
- [5] Weber et al, *Microelectronics Engineering* 22, 253 (1993).
- [6] H. Matsunami, Fellow, T. kimoto and H. Yano, *IEICE Transactions on Electronics E86-c,1943* (2003).
- [7] M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and H. Itoh, *Applied Surface Science* 216, 365 (2003).
- [8] K. Fukuda, W. J. Cho, K.Arai, S. Suzuki, J. Senzaki and T. Tanaka, *Applied Physics Letters* 77, 866 (2002).
- [9] S. Suzuki, H. Shinsuke, R. Kosugi, J. Senzaki, W.-J. Cho and K. Fukuda, *Journal of Applied Physics* 92, 6230 (2002).
- [10] R. Schörner, P. Friedrichs, D. Peters and D. Stephani, *Electron Device Letters, IEEE* 20, 241 (1999).

-
- [11]G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, M. Di Ventura, S. T. Pantelides, L. C. Feldman and R. A. Weller, *Applied Physics Letters* 76, 1713 (2000).
- [12]G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, R. K. Chanana, R. A. Weller, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, O. W. Holland, M. K. Das and J. W. Palmour, *Electron Device Letters, IEEE* 22, 176 (2001).
- [13]C.-Y. Lu, J. A. Cooper Jr., G. Y. Chung, J. R. Williams, K. McDonald and L. C. Feldman, *Materials Science Forum* 389, 997 (2001).
- [14]R. Schörner, P. Friedrichs, D. Peters, D. Stephani, S. Dimitrijević and P. Jamet, *Applied Physics Letters* 80, 4253 (2002).
- [15]J. A. Cooper Jr. and A. Agarwal, *Proceedings of the IEEE* 90, 956 (2002).
- [16]Y. Cui, Q. Wei, H. Park e Charles M. Lieber, *Science* 293, 1289 (2001).
- [17]E. A. Muljarov, E. A. Zhukov, V. S. Dneprovskii e Yasuaki Masamoto *Physical Review B* 65, 7420 (2000).
- [18]M. H. Degani e O. Hipólito, *Physical Review B* 35, 9345 (1987).
- [19]L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, e C. M. Lieber, *Nature* 420, 57 (2002).
- [20]H.-J. Choi, J. C. Johnson, R. He, S.-K. Lee, F. Kim, P. Pauzauskie, J. Goldberger, R. J. Saykally, e P. Yang, *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 8721 (2003).
- [21]J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.-J. Choi e P. Yang, *Nature*

-
- 422, 599 (2003).
- [22] L. Yu, I. Oleynik, M. A. Kozhushner, e V. S. Posvyanskii, *Physical Review Letters* 96, 096803 (2006).
- [23] G. E. Moore, *Electronics Magazine*, 38, 8 (1965).
- [24] R. W. Wood, *Physical Review* 5, 1 (1897).
- [25] R. A. Millikan and C. F. Eyring, *Physical Review* 27, 51 (1926).
- [26] B. S. Gossling, *Philosophical Magazine* 1, 609 (1926).
- [27] W. Schottky, *Zeitschrift fur Physik* 14, 63 (1923).
- [28] R. A. Millikan and C. C. Lauritsen, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 14, 45 (1928).
- [29] R. H. Fowler e L. Nordheim, *The Royal Society* 119, 173 (1928).
- [30] M. Ding, H. Kim e Akintunde I. Akinwande, *Applied Physics Letters*, 75, 6, (1999).
- [31] A. Saraiva-Souza, A. G. S. Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J. Del Nero, *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 12008 (2008).
- [32] Sanyasi Sitha, K. Bhanuprakash, e B.M. Choudary. *Synthetic metals*, 148, 227-235, (2005).
- [33] A. Szabo, N.S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Structure Theory*, Editora Dover, New York, (1996).

-
- [34] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey. (1996).
- [35] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23, 23-69, (1951).
- [36] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [37] R.L. Doretto. *Estrutura Eletrônica de Polímeros Tri-heterocíclicos Baseados em Furano e Tiofeno*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, (2000).
- [38] R. M. Metzger. *Materials Science and Engineering*, C 3, 277-285, (1995).
- [39] A. Saraiva-Souza, Fabricio Macedo de Souza, Vicente F. P. Aleixo, Eduardo Costa Girão, Josué Mendes Filho, Vincent Meunier, Bobby G. Sumpter, Antônio Gomes Souza Filho, Jordan Del Nero, *The Journal of Chemical Physics*, 129, 204701, (2008).
- [40] A. Saraiva-Souza, C. P. Melo, P. Peixoto, and J. Del Nero, *Optical Materials* 29, 1010 (2007).
- [41] S. J. S. Silva, and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6, 490 (2009).
- [42] M. A. Reis, A. Saraiva-Souza, and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6, 101 (2009).
- [43] A. G. Marinopoulos et. al., *Applied Physics* 78, 1157 (2004).
- [44] J. F. P. Leal, S. J. S. Silva, E. R. Granhen, C. A. B. Silva Junior, M. D. Moreira, C. A. Achete, R. B. Capaz, and J. Del Nero, *Journal of*

-
- Computational and Theoretical Nanoscience 8, 541 (2011).
- [45] Acessado em 01/02/2013: <<http://www.nobelprize.org/>>.
- [46] R. G. Forbes, *Journal of Applied Physics* 105, 114313 (2009).
- [47] S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* 131, 7158 (2009).
- [48] V. V. Samedov, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 59, 3189 (2012).
- [49] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* 34, 1793 (1963).
- [50] A. Sommerfeld and H. Bethe, in *Handbuch der Physik*, edited by H. Geiger and K. Scheel (Springer-Verlag, Berlin), Vol. 24, p. 333 (1933).
- [51] R. Holm, *Journal of Applied Physics* 22, 5 (1951).
- [52] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *Physical Review Letters* 97, 026801 (2006).
- [53] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. Wees, e S. J. Molen, *Nano Letters* 9, 3909 (2009).
- [54] D. Braun e A. J. Heeger, *Applied Physics Letters* 58, 1982 (1991).
- [55] I. D. Parker, *Journal of Applied Physics* 75, 1656 (1994).
- [56] N. J. TAO, *Nature* 1, 174 (2006).
- [57] T. A. Moore et. al. *Nature* 307, 630 (1984).
- [58] A. Osuka, H. Yamada, S. Shinoda, K. Nozak e T. Ohno, *Chemical Physics*

-
- Letters 238, 37 (1995).
- [59] J. S. Vrettos, D. H. Stewart, J. C. de Paula e G. W. Brudvig, *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 6403 (1999).
- [60] P. Faller, A. Pascal e A. W. Rutherford, *Biochemistry* 40, 6431 (2001).
- [61] S. M. Lindsay et. al., *Journal of the American Chemical Society* 127, 1385 (2005).
- [62] S. Yuan, S. Wang, Q. Mei, Q. Ling, L. Wang, e W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 9033 (2011).
- [63] . Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki, *Nature (Scientific Reports)* 2, 600 (2012).
- [64] S. Acharya, H. Song, J. Lee, P. S. Kwon, J. Lee, G. Yogendranath, Y. H. Kim, Y. H. Jang, T. Lee, S. Samal, and J. S. Lee, *Organic Electronics* 10, 85 (2009).
- [65] C. L. Wang, W. B. Zhang, R. M. V. Horn, Y. Tu, X. Gong, S. Z. D. Cheng, Y. Sun, M. Tong, J. Seo, B. B. Y. Hsu, and A. J. Heeger, *Advanced Materials* 23, 2951 (2011).
- [66] D. Yu, K. Park, M. Durstock, and L. Dai, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 1113 (2011).
- [67] A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Brkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, and T. Wandlowski, *Nano Letters* 10, 156 (2010).
-

- [68] T. Nishino, T. Ito and Y. Umezawa, Proceedings of the National Academy of Sciences 102, 5661 (2005).
- [69] H. Isobe, T. Homma and E. Nakamura, Proceedings of the National Academy of Sciences 104, 14895 (2007).
- [70] I. Mayer. Obtenção e Propriedades de Meso Tetra(Piridil) Porfirinas Supermoleculares e dos Nanomateriais Obtidos por Montagem Eletrostática Camada por Camada. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, (2005).
- [71] D. M. Guldi, Chemical Society Reviews, 31, 22, (2002).
- [72] D. M. Guldi, Pure and Applied Chemistry, 75, 1069, (2003).
- [73] F. D'Souza, Journal of the American Chemical Society 130, 14263 (2008).
- [74] M. Araidai, and M. Tsukada, Physical Review B 81, 235114 (2010).
- [75] N. Martín, J. L. Segura. Angewandte Chemie International Edition 40, 1372 (2001).

• Anexo I

Vicente F. P. Aleixo, Carlos. A. Brito Silva Jr., J. Del Nero, Molecular electronic junction composed by C60 as spacer and four terminals formed by acceptors group: Transition-voltage spectroscopy, **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**. Accepted Paper (2013).

Molecular electronic junction composed by C₆₀ as spacer and four terminals formed by acceptors group: Transition-voltage spectroscopy

Vicente F. P. Aleixo^{1,2}, Carlos. A. Brito Silva Jr.³, Jordan Del Nero^{4,*}

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

² Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 68455-700, Tucuruí, PA, Brazil

³ Faculdade de Ciências Naturais, Universidade Federal do Pará, 68800-000, Breves, PA, Brazil

⁴ Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brazil

* Corresponding Author: jordan@ufpa.br

Abstract

In this work we investigate the electronic structure of a junction formed by a fullerene molecule (C₆₀) coupled with four terminals based in electrons acceptors groups. It's a promising system for construct molecular rectifiers with intense optical response in a non-linear regime that under chemical doping can acquire electric properties of conductive material. Our results show through a detailed analysis of the molecular charge rearrangement due to an external electric potential shows that it is directly connected with the type of junction that this system is submitted of form that the applied voltage create a saturation potential in the systems in study. We also showed for this type charge transport described by one of the terminals FPP, Fowler-Nordheim (FN) and Millikan-Lauritsen (ML) plots for forward and reverse bias are not sufficient to describe the smaller voltage needed to reach the resonance (V_{\min}). We present for the solution this problem a criterion for obtain the V_{\min} .

Keywords: Transition Voltage Spectroscopy; Molecular Electronics; 4-terminal device.

Introduction

Since the discovery of the C_{60} by Kroto *et. al.* research on donor–acceptor systems involving fullerenes has attracted attention for electron configuration in your structure that present peculiar characteristic normally observed in usual semiconductor devices¹⁻⁴. Due to an excessive combination of π electrons in your structure⁵, such a system offers a tendency rectifier current depending on the configuration of hetero-junctions in your structure^{6,7}.

The simplest systems (dyads) can be described as the result of two units, an electron donor (D) and an electron acceptor (A), linked together through covalent or noncovalent interactions with the spacer (C_{60}), that under the action of an external electric potential the charge transfer is induced between the two units leading where the energy is stored⁸. For this arrangement, the mechanism of rectification can be described through the proposal of Aviram and Ratner⁹ who claim in which define that the rectifiers properties are related by the combination of donor and acceptor molecules. The operating principle of this device is analogous to that introduced by Shockley¹⁰ but comprehending the manipulation of the electronic wave function for the metal electrode extending through the donor-acceptor group, instead of the carriage at a density of semiconductor material.

Based on the classic model of the potential energy and the theory of quantum tunneling the Millikan-Lauritsen¹¹ (ML) empirical function and the theory of Fowler-Nordheim¹² (FN) were developed as tools of analysis for the electronic tunneling and regions of resonances for the current-voltage graphs. In both cases, the logarithmic

functions can be used in the study of emission current provided by the device submitted to an electric potential. Beebe et al.^{13, 14} through experimental studies of electronic transport for a series of alkanethiols measured the necessity of the analysis to V_{\min} in the FN plots depending on asymmetry of the system. In his work Beebe related the barriers tunneling with the Simmons model¹⁵, that in your interpretation the V_{\min} is obtained when there is a transition from tunneling at the change the barrier form of trapezoidal for the triangular in the forward and reverse bias. Posteriorly Huisman et al.¹⁶ showed that systems where the V_{\min} does not occur through barriers tunneling but rather through the resonant tunneling between frontier molecular levels (HOMO-LUMO) in a system in the equilibrium, or via pairing of the Fermi levels of the electrode with the HOMO[LUMO] levels (usually the interaction region will consist of the molecule and a few layers of the electrode surfaces).

More complicated systems bearing more than two electroactives units are called triads, tetrads, pentads, hexads ..., depending on the number of electroactives units that can work both as donors and acceptors. To increase efficiency in electronic transport in systems involving cyclic chains of fullerenes, units can be used with electron-acceptor combinations (terminals), not only because of the high electron affinity to acceptor group, but also because of the high delocalization of the electron in the system and its small reorganization energy. Therefore, the selection of the terminals is very important because it controls the distance, the orientation, and the electronic coupling between the two units, and thus the electron transfer and the rate of charge recombination^{17, 18}.

The study of fullerenes, new materials and semiconductor devices at the nano scale possesses a very complex cycle. The rearing of materials and devices at Laboratory

involves lengthy and expensive processes limiting the evolution speed with technology that is based on these studies. The use of intelligent computational tools to leverage these studies is one of the great features that researchers have in Nanotechnology^{19, 20}.

Therefore our work shows a new proposal, a theoretical investigation of tetrads system of four terminals with fullerene C₆₀ forming the junction. This junction which constitutes this material but has not yet been synthesized having as main importance the development of nanoelectronics and optoelectronics device based in this material.

Methodology

ab initio simulation were utilized to find out the accumulated charge in part of the molecule as a function of an external electric field. It has been employed state-of-art Hartree-Fock derivative methodology as previously presented by us^{21, 22, 23, 24}. Both the well-known 6-31G** and 6-311G** basis sets provide results with the same qualitative features. The geometries of molecular system were fully optimized in the presence of an external electrical field, using a closed shell model for the Roothaan-Hall matrix equation, $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E}$, (\mathbf{S} , \mathbf{C} and \mathbf{E} are overlap integral matrix, coefficient matrix in the linear combination of atomic orbitals, and orbital energy diagonal matrix, respectively). Also, the Fock matrix \mathbf{F} is written as

$$F_{\mu\nu} = \int dv v_{\mu} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \varphi_{\nu} +$$

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

The terms in $F_{\mu\nu}$ describe the core energy, the Coulomb and exchange interaction, and the external fields, respectively. The $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ and $(\mu\lambda|v\sigma)$ are two electronic integrals that may involve up to four different gaussians basis function as Φ_{μ} , Φ_{ν} , Φ_{λ} , Φ_{σ} . From the Roothaan-Hall matrix we obtain the charge distribution through the molecular system.

For the Non-Equilibrium calculation, we utilize a model composed of many localized levels coupled to an electronic reservoir^{25, 26, 27}.

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

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

The first and second terms describe the source one and drain 1 parts of the system. These terms can be written as

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

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

$$H_M = \sum_n E_n d_n^+ d_n,$$

with E_n being the molecular levels and d_n (d_n^+) the annihilation (creation) operator for electrons in the molecule. The last term accounts for tunneling of electrons from the source 1 or drain 1 into the molecular orbitals. It is given by

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

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

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

where $T(E)$ is the transmission coefficient.

Results and Discussion

As shown in the pictogram of Figure 1, the junction of fullerene (C_{60}) with the four groups combined (terminals) (C_{60} -(PPP)₄), suggests a molecular device simulating four terminals called source (Donor) and drain (Acceptor) operating simultaneously under the influence of one external electric potential between the opposite terminals, where the fullerene C_{60} acts as the active channel for charge transport in the system.

In Figure 2 (a) the presence of π -bonds in the spacers that connect the acceptor group makes the process of electronic transport with rectifier characteristics will be based on the evidence that electrons are "injected" through the junction²⁸. These results reveal that an equilibrium quantity such as the charge accumulation Q (red) can provide, in this case, information about nonequilibrium quantities such as I (blue)²⁹. For the analysis of charge transport and current in one of terminals, we observed the first saturation region is in the range of approximately $[-2.36 \text{ V}, -0.32\text{V}]$, with the second saturation region begins from 0.32V . The combination fullerene – spacer group – acceptor, allows a set asymmetric tunneling barriers (resonance) in the voltage range $]-0.32\text{V}, 0.32\text{V}[$, this interval shows evidence of tunneling of minority carriers caused by high delocalization of π -electron the structure of fullerene that for this system intensifies donor [acceptor] properties of terminals³⁰. For the invariant charge transport in the fullerene we noticed that it work how conduction channel, allowing the charge is accumulated into a terminal and exhausted at symmetric terminal, permitting the resonance region begin from 0 Volt and then enters a saturation regime in forward or reverse bias. The corresponding results for the conductivity in the system (Figure 2 (b)), is possible notice the electronic confinement in the imminence and during the electronic transport through of the superposition of the peaks. The peaks in the conductance of the system are due to a phenomenon called Coulomb Blockade^{31, 32} where the charge distributed in the system is quantized and their energy levels are discrete. In Figures 2 (c), the position of these levels, relative to the Fermi level, can be controlled by applying of an electric potential, soon the conductance of these systems in the Coulomb Blockade, shows sharp peaks in the regions of saturation and resonance, consequently the transport is established by the

tunneling of electrons from the first contact to the electronic states of the molecule and finally to second contact denoted at the intersection of energy levels. These results demonstrate that the region of operation of the terminal is the combination of the intersection of the energy level (green) of the terminal ($E_0 - xeV$) with Fermi energy level of the left side (black) and right side (red) electrode³³.

The goal is to calculate the characteristics of electronic transport. In Figure 3, we obtained the probability of transmission in dependence of the electrons energy barrier $E_H - E_F$ for several values of the external bias voltage. These results reveal that the widths of the resonances in transmission do not vary significantly as voltage, allowing consider the coherent molecular transport model based on molecular levels as indicative to explain the transport properties of the junction. For the voltage range in the resonance region the transmission peaks presented energies around the Fermi energy³⁴.

The system presented asymmetry for one terminal relative to the rest of the structure but due to the conductor character of the fullerene in the $C_{60}-(FPP)_4$, so the V_{min} in the forward and reverse bias is undetermined and consequently insufficient in obtain by inflection point at FN plots and regions of straight lines at ML plots, which in turn is justified by operating region begin as from the vicinity of 0 V. In Figure 4 is possible view that the V_{min} and V_{max} (describe the higher voltage of the resonance) are the same as described in FN and ML plots for the electric transport in the terminal. The logarithmic functions of FN and ML for the terminal of the system studied was obtained by considering qualitatively that all the electronic transport in the molecule can be described by a single polarization in one direction for current considering the point of origin in the IxV graphic in Figure 2 (a) become the first point on the left. Is highlight important that

this consideration for the terminal in obtaining in the FN and ML curves is necessary because the system show a given internal polarization between this terminal and the rest of the structure sufficient so that electronic transport in function of an external voltage does not start on a saturation regime^{34, 35}.

Conclusions and Remarks

In this paper we investigated the electronic transport in a tetrad system with four terminals (spacer and acceptor group) connected to one fullerene - C₆₀. We verified that the applied voltage in the junction is intense enough to create a potential saturation, evidencing regions of saturation and operation normally present in macroscopic FETs. For this case the structure of fullerene works as conduction channel for the electronic transport between terminals, so it presents a new criterion to obtain the FN and ML plots.

Acknowledgements

VFPA is grateful a FAPESPA fellowship. JDN and CABSJR acknowledge the FAPESPA, VALE/FAPESPA, ELETRONORTE, and CNPq agencies. JDN acknowledges the Rede Nanotubos de Carbono/CNPq and INCT/Nanomateriais de Carbono. We would like to thank CENAPAD-SP for computational support.

References

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
2. F. Martino, V. Arima, G. Maruccio, R. J. Phaneuf, R. D. Sole, G. Mele, G. Vasapollo, R. Cingolani, and R. Rinaldi, *Journal of Physics: Conference Series* 61, 795 (2007).
3. Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki, *Nature (Scientific Reports)* 2, 600 (2012).
4. S. Acharya, H. Song, J. Lee, P. S. Kwon, J. Lee, G. Yogendranath, Y. H. Kim, Y. H. Jang, T. Lee, S. Samal, and J. S. Lee, *Organic Electronics* 10, 85 (2009).
5. D. M. Guldi, and M. Prato, *Chemical Communications* 33, 695 (2000).
6. D. M. Nanditha, M. Dissanayake, R. A. Hatton, R. J. Curry, and S. R. Silva, *Applied Physics Letters* 90, 113505 (2007).
7. Y. Takano, M. Á. Herranz, N. Martín, S. G. Radhakrishnan, D. M. Guldi, T. Tsuchiya, S. Nagase, and T. Akasaka, *Journal of the American Chemical Society* 132, 8048 (2010).
8. C. L. Wang, W. B. Zhang, R. M. V. Horn, Y. Tu, X. Gong, S. Z. D. Cheng, Y. Sun, M. Tong, J. Seo, B. B. Y. Hsu, and A. J. Heeger, *Advanced Materials* 23, 2951 (2011).
9. A. Nitzan, and M. A. Ratner, *Science* 300, 1384 (2003).
10. V. V. Samedov, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 59, 3189 (2012).
11. R. A. Millikan, and C. C. Lauritsen, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 14, 28 (1928).
12. R. H. Fowler, and L. Nordheim, *The Royal Society* 119, 173 (1928).
13. J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *Physical Review Letters* 97, 026801 (2006).
14. J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *American Chemical Society Nano* 2, 827 (2008).
15. J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* 34, 1793 (1963).
16. E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. Wees, and S. J. Molen, *Nano Letters* 9, 3909 (2009).
17. H. Imahori, and S. Fukuzumi, *Advanced Functional Materials* 14, 525 (2004).
18. D. Yu, K. Park, M. Durstock, and L. Dai, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 1113 (2011).
19. A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Brkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, and T. Wandlowski, *Nano Letters* 10, 156 (2010).

20. S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* 131, 7158 (2009).
21. A. Saraiva-Souza, A. G. S. Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J. Del Nero, *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 12008 (2008).
22. A. Saraiva-Souza, C. P. Melo, P. Peixoto, and J. Del Nero, *Optical Materials* 29, 1010 (2007).
23. S. J. S. Silva, and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6, 490 (2009).
24. M. A. Reis, A. Saraiva-Souza, and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6, 101 (2009).
25. E. R. Granhen, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10, 8112 (2010).
26. J. F. P. Leal, S. J. S. Silva, E. R. Granhen, C. A. B. Silva Junior, M. D. Moreira, C. A. Achete, R. B. Capaz, and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 8, 541 (2011).
27. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, G. Baldissera, W. E. Silva, L. S. Roman, J. Mendes Filho, J. Del Nero, A. Fazio, and A. G. Souza Filho, *Journal of Applied Physics* 112, 113108 (2012).
28. V. F. P. Aleixo, A. C. F. Saraiva, and J. Del Nero, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 68, 1398 (2012).
29. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. M. Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. S. Filho, and J. Del Nero, *The Journal of Chemical Physics* 129, 204701 (2008).
30. X. H. Zhang, B. Domercq, and B. Kippelen, *Applied Physics Letters* 91, 092114 (2007).
31. E. R. Granhen, D. B. Lima, F. M. Souza, A. C. F. Seridonio, and J. Del Nero, *Solid-State Electronics* 54, 1613 (2010).
32. P. Utko, R. Ferone, I. V. Krive, R. I. Shekhter, M. Jonson, M. Monthieux, L. Noé, and J. Nygård, *Nature Communications* 1, 37 (2010).
33. D. B. Lima, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5, 1 (2008).
34. M. Araidai, and M. Tsukada, *Physical Review B* 81, 235114 (2010).
35. R. G. Forbes, *Journal of Applied Physics* 105, 114313 (2009).

Figure 1. (Color online) Pictogram of molecular structure investigated composed by fullerene C_{60} with four terminals formed by spacer groups connected the structure phenylpropanodinilla.

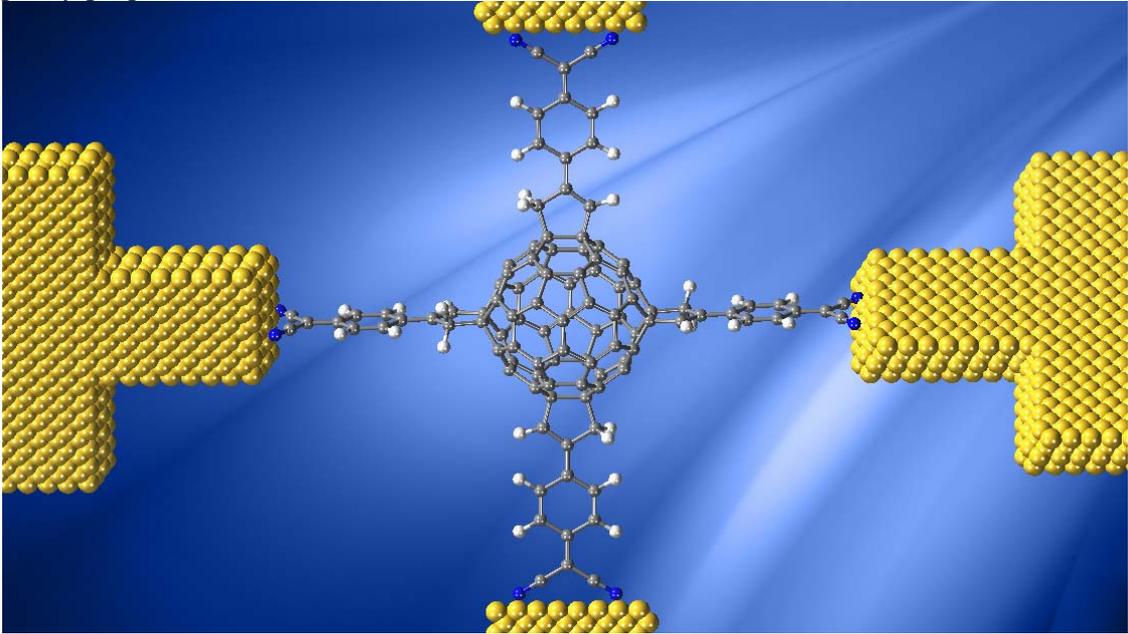


Figure 2. (Color online) (a) Charge-Voltage (red circles and triangles) and Current-voltage (blue line) characteristics (b) conductance in units of the conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$ (c) level positions against external voltage. The vertical black arrows indicate the positions start and end of resonance.

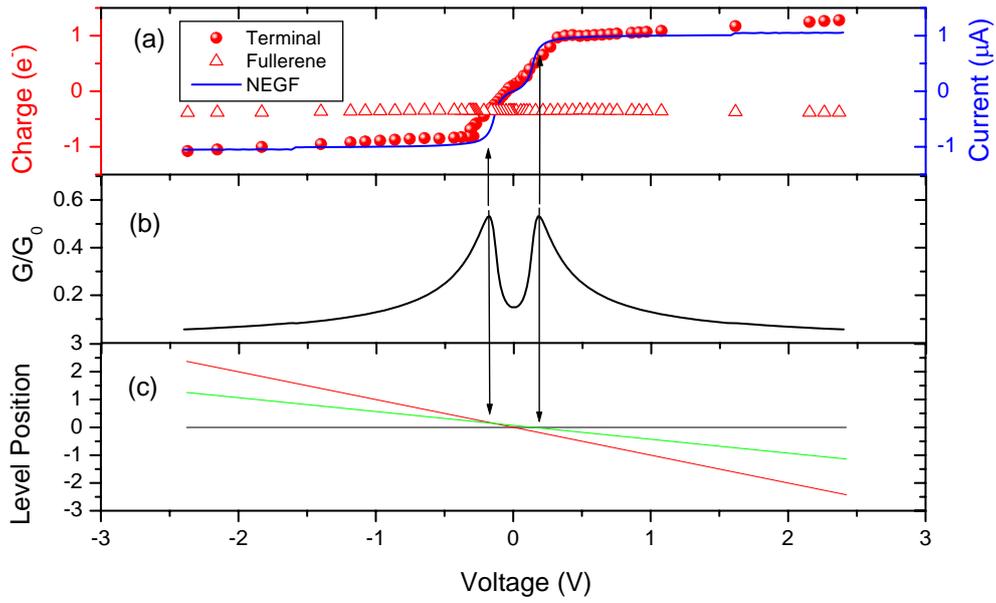


Figure 3. (Color online) Transmission coefficients as a function of electron energy barrier for different values of the external applied voltage.

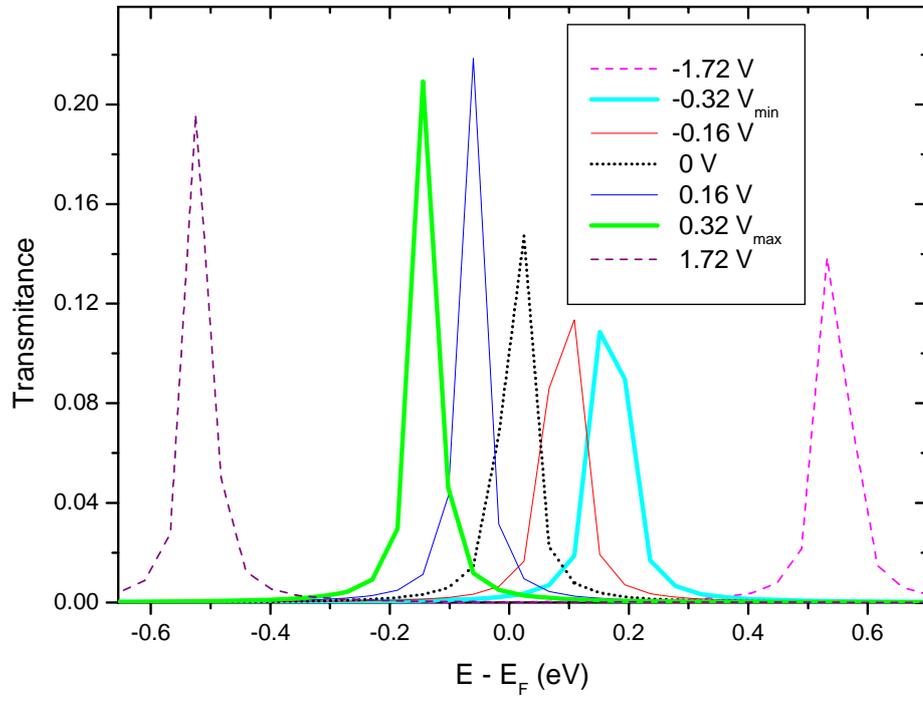
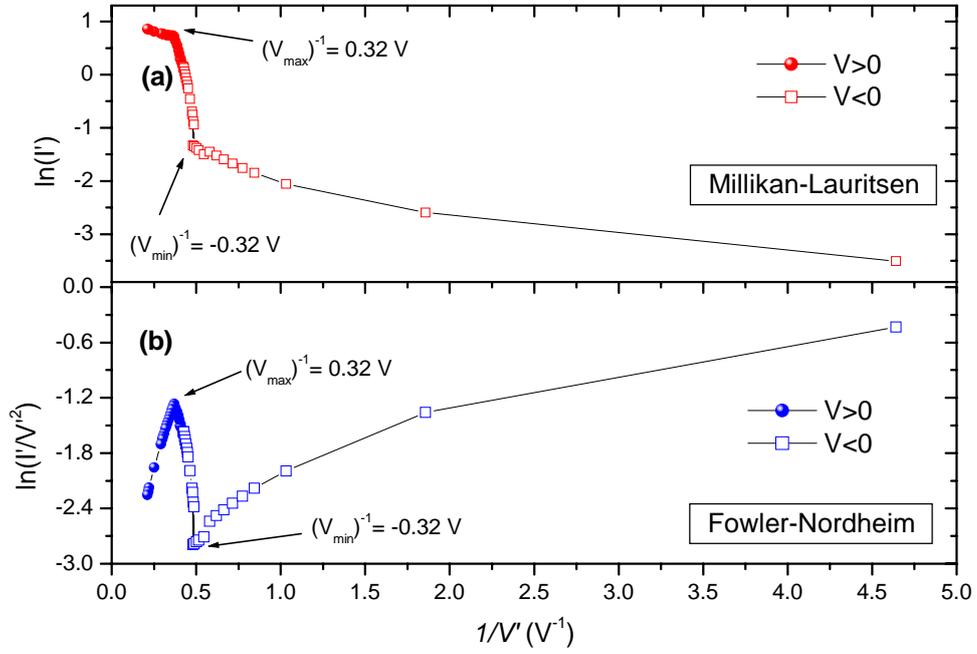


Figure 4. (Color online) (a) Millikan- Lauritsen (ML) and (b) Fowler-Nordheim (FN) plots for forward (full circles) and reverse (open squares) bias. Considering $V' = V + 2.37V$ and $I' = I + 1.08\mu A$.



• Anexo II

Vicente F. P. Aleixo, A.C.F. Saraiva, J. Del Nero, Molecular Electronic Devices based on Carotenoid derivatives, **World Academy of Science, Engineering and Technology** v.68 p 1398-1401 (2012).

Molecular Electronic Devices based on Carotenoid derivatives

Vicente F. P. Aleixo, Augusto C. F. Saraiva, and Jordan Del Nero

Abstract— The production of devices in nanoscale with specific molecular rectifying function is one of the most significant goals in state-of-art technology. In this work we show by ab initio quantum mechanics calculations coupled with non-equilibrium Green function, the design of an organic two-terminal device. These molecular structures have molecular source and drain with several bridge length (from five up to 11 double bonds). Our results are consistent with significant features as a molecular rectifier and can be raised up as: (a) it can be used as bi-directional symmetrical rectifier; (b) two devices integrated in one (FET with one operational region, and Thyristor thiristor); (c) Inherent stability due small intrinsic capacitance under forward/reverse bias. We utilize a scheme for the transport mechanism based on previous properties of π bonds type that can be successfully utilized to construct organic nanodevices.

Keywords— ab initio, Carotenoid, Charge Transfer, Nanodevice.

I. INTRODUCTION

Since the first work proposed by Aviram and Ratner [1] where a unitary molecular system with a donator (D) attached to an acceptor group (A) via a carbon bridge (σ) presenting a strong current rectification several works have been done. One of them made by Friend and collaborators [2] where organic polymer devices are constructed with a high-mobility used as field-effect transistor (FET) driving a polymer light-emitting diode (PLED) of similar size. For the FET construction was used the polythiophene derivative and mobility of 0.05 to 0.1 cm^2/V , similar of inorganic amorphous silicon FETs.

Otherwise, several theoretical works pointed out perspectives of nanoscale devices [3, 4]. In these works, they raised up as a challenge the integration of nonequilibrium phenomena and of molecular-scale properties. In the other words, nanoelectronic devices must move between physics and engineering such as relation performance and power dissipation, applicability of parallelism concepts and tolerance fault, and design / fabrication of large circuits.

In a previous work [5] it was pointed out that a molecular π -bridge field effect transistor presenting a new

V. F. P. Aleixo is with Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, 66075-900, Brazil (e-mail: ferrer@ufpa.br). He is also at Faculdade de Engenharia Elétrica, Campus Universitário de Tucuruí, Universidade Federal do Pará, Tucuruí, 68455-700, Brazil.

A. C. F. Saraiva, is with Centro de Tecnologia, Centrais Elétricas do Norte do Brasil, Belém, 66115-000, Brazil

(e-mail: Augusto.Saraiva@eletronorte.gov.br).

J. Del Nero is with Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 66075-110, Brazil (e-mail: jordan@ufpa.br).

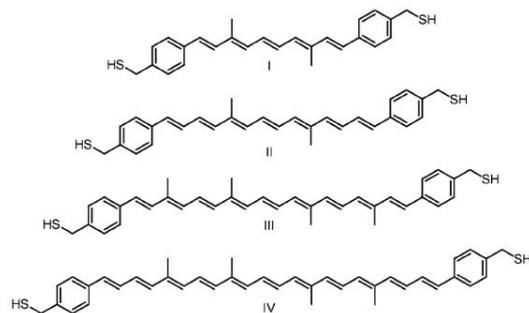
approach to investigate the electron charge flow in molecular structures.

Likewise, experimental works are available showing that organic conjugated polymers can be used as device. For instance as nano-LEDs [6], high frequency modulators [7], diode [8], wire electrochemical transistor [9] and solar cells [10].

Although, Zhitenev et al [11] show that for organic conjugated polymers are misaligned with the Fermi level of metal contacts but suggesting an elegant experimental way based on *open design* to create a symbiosis between them.

As a starting point, the application of an electric field to extract electrons from one material was evidenced initially by R. W. Wood in 1897 [12], however in 1922 the group of Millikan Norman Bridge Laboratory of Physics [13], the California Institute of Technology and the Glossling of General Electric Company [14] in London, became experimental laws that quantitative governing the extraction of electrons from metals by an external electric field through the studies of the work function of the material, but also sought to understand the electron emission through experimental results of current and voltage ($I \times V$) related data in different ways in a straight line in regions where the current suddenly increased (break point) in a small range of electric potential on the results of electronic transport. Millikan proposed that a description for the new coordinate system adopting $\ln (i) \times V$, however, did not fit the generated graphics to a line [13].

In the present work we investigate theoretically the transport properties of organic conjugated molecules [Figure 1] where a given pair of aromatic groups is connected through the backbone of the system. Recently, similar organic conjugated materials [10] have been utilized as efficient photovoltaic material. Using *ab initio* Hartree-Fock (HF) we determine the electron charge distribution along the polymer as a function of an external voltage giving reliable information about the current vs. voltage pattern of this device family.



backbone) a 40 nm red shift appears representing the main conduction channel for this class of material.

In Figure 3 we present the Charge Transfer - Voltage for the molecules presented in Figure 1 (Carotenoids from I to IV). The results show 3 models to represent the majority carrier as a function of external applied electric field in direct polarization. For all models, with a positive external electric field the system starts to work close to 2.0 V when all sstem align the Fermi level with conduction and valence bands showing resonance effect. Also, an unusual behavior is founded for model 2 (bridge) showing a small decrease beginning just after the resonance. This effect occurs because electron tunneling passing through the quantum wells in the central aromatic backbone.

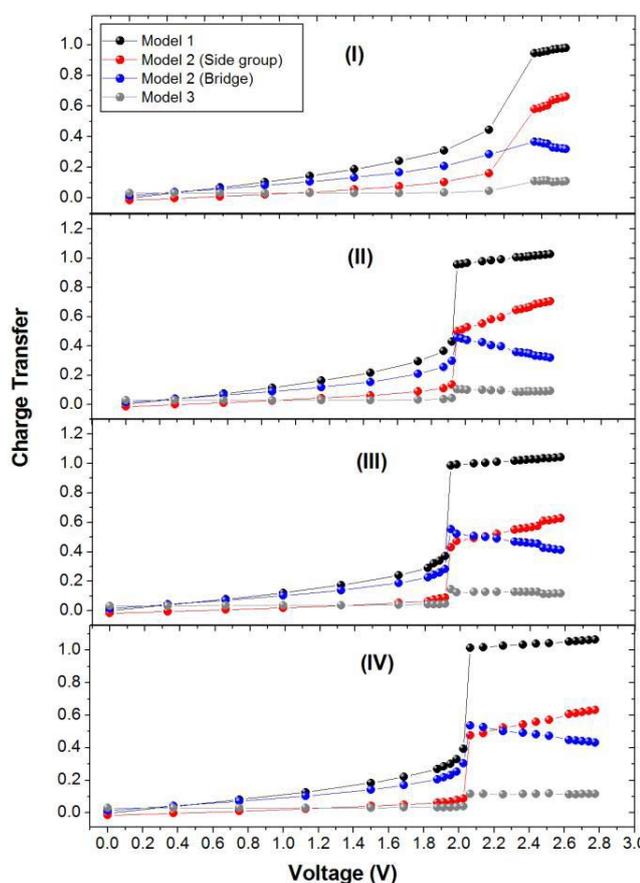


Fig. 3: Charge transfer as a function of external applied Voltage for carotenoid (I), (II), (III) and (IV) for 3 different models.

This electronic characteristic is associated as an organic switch, where the *on* state is the electron transportation to the main molecule due the misalignment of LUMO's (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) states. The *off* state occurs when we have changes in electric field outside of working window (no electron flow to the main molecule implying in aligned LUMO's). This is corroborated when the analysis of frontier molecular orbitals as presented in Fig. 4 and Fig. 5.

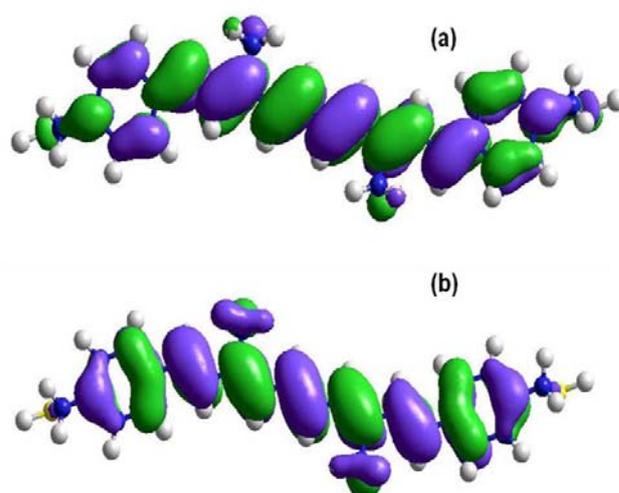


Fig. 4: Frontiers molecular orbitals without the external electric field for (a) LUMO e (b) HOMO.

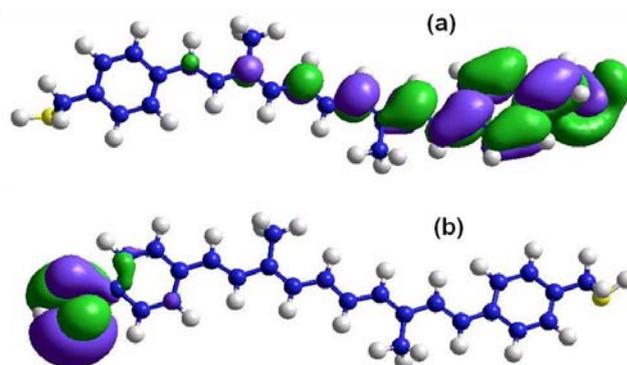


Fig. 5: Frontiers molecular orbitals with external electric field of 0.005 a.u. showing (a) LUMO e (b) HOMO.

Fig 6 presents the conductance (G) for all carotenoids. The results show that when increase the number of double bonds the G decrease up to resonance be reached. This effect was first demonstrated by S.M. Lindsay [15]. Also, when G decreases as a function of with double bonds increase representing a small overlap in the frontier molecular orbitals as presented before. The efficiency of HOMO \rightarrow LUMO transition has minor value for the conduction process.

However, as typical FET (*Field Effect Transistors*), this class of device presents bi-directional electron transportation. The device patterns presented in the preceding Figures are as follow: (i) The system presents a resonance voltage when is established values equal to 2.0 V; (ii) For Voltages upper than 2.0 V, the device goes to forward conduction region; (iii) The conductivity of this class of device decrease with the size of double bonds.

