

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

TRANSPORTE DE PORTADORES MINORITÁRIOS QUE JUSTIFICAM O REGIME DE  
RESSONÂNCIA ELETRÔNICA EM SISTEMAS DE CARBYNES

ANTONIO WANDERLEY DE OLIVEIRA

TD 06/2016

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2016



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

ANTONIO WANDERLEY DE OLIVEIRA

TRANSPORTE DE PORTADORES MINORITÁRIOS QUE JUSTIFICAM O REGIME DE  
RESSONÂNCIA ELETRÔNICA EM SISTEMAS DE CARBYNES

UFPA / ITEC / PPGE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2016

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

ANTONIO WANDERLEY DE OLIVEIRA

TRANSPORTE DE PORTADORES MINORITÁRIOS QUE JUSTIFICAM O REGIME DE  
RESSONÂNCIA ELETRÔNICA EM SISTEMAS DE CARBYNES

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 na área de  
Eletromagnetismo Aplicado.

UFPA / ITEC / PPGE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2016

# FICHA CATALOGRÁFICA

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

TRANSPORTE DE PORTADORES MINORITÁRIOS QUE JUSTIFICAM O REGIME DE  
RESSONÂNCIA ELETRÔNICA EM SISTEMAS DE CARBYNES

AUTOR: ANTONIO WANDERLEY DE OLIVEIRA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA  
APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA ELÉTRICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ E JULGADA  
ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA  
ELÉTRICA NA ÁREA DE ELETROMAGNETISMO APLICADO.

APROVADA EM \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Jordan Del Nero  
(ORIENTADOR – UFPA-PPGEE)

---

Prof. Dr. Gervásio P. S. Cavalcante  
(CO-ORIENTADOR – UFPA-PPGEE)

---

Prof. Dr. Marcos Benedito Caldas Costa  
(UFPA – PPGEE)

---

Prof. Dr. Vicente F. P. Aleixo  
(UFPA – ANANINDEUA)

---

Prof. Dr. Carlos A. B. da Silva Junior  
(UFPA – ANANINDEUA)

---

Prof. Dr. Jose Fernando Pereira Leal  
(UEPA - BELÉM)

VISTO:

---

Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes  
(COORDENADOR DO PPGEE/ITEC/UFPA)

## AGRADECIMENTO

Agradeço a todas as pessoas e instituições que colaboraram, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço:

Ao Prof. Dr. Jordan Del Nero pelo grande apoio e incentivo para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante, co-orientador o qual muita ajuda me deu, inclusive na parte administrativa para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vicente Ferrer Pureza Aleixo, pela colaboração muito significativa neste meu trabalho, sem a qual este trabalho não teria acontecido.

Ao meu colega Nelson (Tupak), pela ajuda na parte computacional ou elaboração de alguns gráficos e figuras.

Aos demais colegas do LCT, pela importante ajuda e colaboração, sem ela este trabalho não teria acontecido.

Ao colega Marcelo Siqueira, pela ajuda na dedução de algumas fórmulas, que foram muito importantes no entendimento de algumas teorias.

Agradeço à secretária Aldeni, que sempre foi muito prestativa.

Agradeço aos amigos da diretoria, que sempre proporcionaram um momento de alegria e lazer no clube do Vitão.

Aos demais membros do corpo técnico administrativo da Universidade Federal do Pará (UFPA) e da Universidade Federal do Tocantins (UFT), que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

**SUMÁRIO**

Pg

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	X
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>

**CAPÍTULO 1**

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>1 A DESCOBERTA DO CARBYNE.....</b>	<b>3</b>
1.1 ACOPLAMENTO OXIDATIVO.....	4
1.2 OUTRAS ABORDAGENS.....	8
1.3 A NATUREZA DO CARBYNE PRÓS E CONTRA.....	10
1.4 ESTRUTURAS CARBYNE E CARBYNOID NA NATUREZA.....	12
1.4.1 O QUE É UM ALÓTROPO?.....	13
1.4.2 GRAFITE.....	14
1.4.3 DIAMANTE.....	14
1.4.4 FULERENOS.....	16
1.4.5 GRÃOS INTERESTELARES EM METEORITOS E CHAOÍTE (CARBYNE).....	16
1.5 MODELO ESTRUTURAL DO CARBYNE.....	19

**CAPÍTULO 2**

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 – INTRODUÇÃO.....	22
2.2 – A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	23
2.3 – O DETERMINANTE DE SLATER.....	26
2.4 – O MÉTODO DE HARTREE-FOCK(SFC).....	28

2.4.1 – HISTÓRICO.....	28
2.4.2 – O PRINCÍPIO VARIACIONAL .....	30
2.4.3 – HARTREE-FOCK RESTRITO.....	39
2.4.4 – HARTREE-FOCK ROOHTHAAN.....	44
2.5 – TEORIA DA FUNCIONAL DENSIDADE (DFT).....	50
2.6 – FUNÇÕES DE GREEN FORA DO EQUILÍBRIO (NEGEF).....	53
<b>CAPÍTULO 3</b>	
DISCUSSÕES E RESULTADOS.....	58
INTRODUÇÃO.....	58
3.1 TRANSPORTE DE ELÉTRONS EM SISTEMAS EM NANOESCALA.....	58
3.1.1 CORRENTE VS VOLTAGEM PARA O DISPOSITIVO DE CARBYNE.....	60
3.1.2 TRANSPORTE DE ELÉTRONS EM DISPOSITIVOS DE MOLÉCULA ÚNICA.....	62
3.1.3 TUNELAMENTO SEQUENCIAL DE ELÉTRONS EM DISPOSITIVO DE MOLÉCULA ÚNICA.....	64
3.1.4 – TEORIA SOBRE TRANSÍSTOR DE ELÉTRON ÚNICO.....	66
3.2 – A TEORIA DO BLOQUEIO DE COULOMB.....	70
3.2.1 – CONCEITOS BÁSICOS DE UM TRANSÍSTOR DE ÚNICO ELÉTRON.....	70
<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>Pg.</b>
<i>Fig. 1.1: Estrutura da molécula oxidativa .....</i>	<i>5</i>
<i>Fig. 1.2: Superposição de dois cristais de grafite em dupla posição vs carbyne.....</i>	<i>6</i>
<i>Fig. 1.3: A nova forma de carbono (branco, com lamelas refletindo fortemente) de perto intercaladas com grafite hexagonal (cinza). Luz refletida polarizada, imersão à óleo, ampliação × 800, Mottingen, Bavaria.....</i>	<i>7</i>
<i>Fig. 1.4: Imagens de rede de cristais de diamante de tamanho nanômetros do meteorito Murchison mostrando o espaçamento entre planos de carbono sucessivas; um padrão de difração de elétrons tomado em uma das zonas ordenadas também é mostrado.....</i>	<i>18</i>
<i>Fig. 1.5: Uma imagem da estrutura de um dos grãos do meteorito Murchison dando um padrão de difração de elétrons do “chaoite” (também é mostrado).....</i>	<i>19</i>
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	
<i>Fig. 2.1: Sistema de coordenadas moleculares.....</i>	<i>24</i>
<i>Fig. 2.2: Diagrama dos níveis de energia da versão restrita de Hartree-Fock (RHF).....</i>	<i>40</i>
<i>Fig. 2.3: Representação esquemática do ciclo de autoconsistência.....</i>	<i>52</i>
<i>Fig. 2.4: Desenho esquemático de uma junção de metal-molécula-metal (esquerda). A molécula é representada por um conjunto de níveis de energia de spin-degenerado (direita). Quando a tensão de polarização é aplicada através da junção, os níveis Situados entre <math>\mu_L</math> e <math>\mu_R</math> servem como canais para o transporte de elétrons.....</i>	<i>55</i>

### CAPÍTULO 3 – DISCUSSÕES E RESULTADOS

- Fig. 3.1: Fórmula estrutural molecular correspondente aos Carbynes  $C_{40}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{100}$  e  $C_{110}$  com 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, e 55 conjugações  $\pi$  Respectivamente e um átomo de enxofre em cada uma das extremidades, e mais um átomo de hidrogenio em cada uma das extremidades.....60*
- Fig. 3.2: característica corrente-tensão das ligações triplas para  $n = 20$  a 55, essas variações são adicionadas a cada cinco unidades em ligações triplas.....61*
- Fig. 3.3: Medição de Condutância de uma molécula única. A polarização é aplicada entre os eletrodos enquanto a corrente que flui através da molécula é medida.....62*
- Fig. 3.4: Pictograma de investigação da estrutura molecular da molécula de Carbyne Ligado a eletrodos. O sistema é composto por ligações simples e triplas entre os Átomos de carbono (cinza), ligados ao início e ao fim por um átomo de enxofre (luz amarela), ligados ao início e ao fim por eletrodos (amarelo escuro).....63*
- Fig. 3.5: Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia de uma única molécula entre dois eletrodos macroscópicos. Níveis eletrônicos da molécula são representados por linhas discretas. Os níveis eletrônicos cuja energia é inferior aos níveis de Fermi eletrodos ( $\mu_S$  e  $\mu_D$ ) são ocupados por um elétron.....65*
- Fig. 3.6: O transistor de eletron único. Um pequeno ponto é separado dos eletrodos fonte e dreno por barreiras túnel. Ele também é acoplado capacitivamente ao eletrodo de porta.....66*
- Fig. 3.7: O transporte de elétrons em um transistor de único elétron. Diagramas de energia para duas configurações de diferentes energias são mostrados. Em (a), o número de elétrons no ponto é fixado em  $N$  ( estado "off") e a corrente é bloqueada. Em (b), o número de elétrons no ponto oscila entre  $N$  e  $N + 1$  ( estado "on" ). (c) A condutância linear ( $G$ ) como uma função da polarização da porta ( $V_G$ ) exhibe*

<i>a oscilação de Coulomb. Cada depressão de condutância é marcado pelo número de elétrons no ponto.....</i>	<i>68</i>
<i>Fig. 3.8: Um esquema de um transistor de único elétron e seus e seus capacitores.....</i>	<i>71</i>
<i>Fig. 3.9 A oscilação de Coulomb. A condutância a baixa polaridade (<math> e V &lt; k_B T</math>) medida como uma função da tensão de porta irá mostrar um pico (Oscilação de coulomb) que corresponde à degenerescência de carga do caso B na Figura 3.10.....</i>	<i>73</i>
<i>Fig. 3.10: Para carbynes com <math>n = 20, 30</math> e <math>40</math> temos: (a) condutância em unidades de condutância quântica <math>G_0</math>, (b), (c) e (d) posições contra o nível de tensão externa. As setas verticais indicam as posições de ressonância.....</i>	<i>74</i>
<i>Fig. 3.11: Coeficiente de Transmissão elétrico em função da energia para diferentes valores de polarização (Volts) para o Carbyne (<math>n = 20</math>) .....</i>	<i>75</i>
<i>Fig. 3.12: Coeficiente de Transmissão elétrico em função da energia para diferentes valores de polarização (Volts) para o Carbyne (<math>n = 30</math>) .....</i>	<i>76</i>
<i>Fig. 3.13: Coeficiente de Transmissão elétrico em função da energia para diferentes valores de polarização (Volts) para o Carbyne (<math>n = 50</math>) .....</i>	<i>77</i>
<i>Fig. 3.14: curvas características (a), Millikan-Lauritsen (ML) e (b) de Fowler-Nordheim (FN), para sistemas com ponte <math>n = 20, 30</math> e <math>50</math> .....</i>	<i>78</i>

## RESUMO

Uma das metas para a expansão do conhecimento em eletrônica molecular pode ser encontrada no projeto relacionado com a criação de circuitos em nanoescala com base em características de corrente-tensão não lineares, composto por moléculas ligadas a eletrodos metálicos sob a ação de um campo elétrico externo. O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares que utilizam sistemas exibindo recursos semelhantes como materiais semicondutores intrínsecos é uma das metas a serem atingidas por uma extensa pesquisa em nanotecnologia. Assim, este trabalho tem como objetivo a expansão do conhecimento não só do transporte eletrônico, mas também as características físicas que justificam o regime de ressonância para o transporte eletrônico, como a condutância e Espectroscopia de Voltagem de Transição. Foi investigado teoricamente o transporte de carga eletrônica em um sistema molecular composto por estruturas de carbyne levando em conta as variações nos tipos de ligações  $-C \equiv C-$  (ligações simples e triplas para cada carbono). Os cálculos e aproximações *ab initio* são realizados para investigar a distribuição de estados de elétrons através da molécula na presença de um campo elétrico externo. Este novo dispositivo nanoeletrônico suscitará vantagem para o projeto de grandes circuitos orgânicos/metálicos híbridos 1D com um aumento do fluxo eletrônico que é importante para as necessidades da nanotecnologia.

**PALAVRAS-CHAVES:** nanodispositivo uni-dimensional, Transporte Eletrônico, Espectroscopia de Voltagem de Transição.

## ABSTRACT

One of the goals for the expansion of knowledge in molecular electronics may be found in the Project related to the creation of nanoscale circuits based on nonlinear current–voltage characteristics composed by molecules connected to metallic electrodes under the action of an external electric field. The development of molecular electronic devices using systems exhibiting similar feature as intrinsic semiconductor materials is one of the goals to be achieved by an extensive research in nanotechnology. Thus, this work aims at expanding of knowledge not only of the electronic transport, but also the physical features that justify the resonant regime for electronic transport, such as conductance and Transition Voltage Spectroscopy. We theoretically investigate the electronic charge transport in a molecular system composed by carbyne structures taking into account the variations in the bonds  $-C \equiv C-$  type (simple and triple bonds for each carbon). Ab initio calculations approximations are performed to investigate the distribution of electron states over the molecule in the presence of an external electric field. This new nanoelectronic device raise up advantage for the design of large 1D hybrid organic/metallic circuits with an increased electronic flow that is importante for the needs of nanotechnology.

**Keywords:** One-Dimensional Nanodevice, Electronic Transport, Transition Voltage Spectroscopy.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos usando sistemas moleculares que apresentam as características e as propriedades de materiais semicondutores intrínsecas é o nosso grande objetivo a ser alcançado, pelas 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 estruturas de Carbynes com vários comprimentos, variando de  $C_{40}$ , estrutura composta por 40 átomos de carbono, até  $C_{110}$  composta por 110 átomos de carbono, com ligações simples e triplas variando alternadamente, a variação do comprimento de tais estruturas está na quantidade de ligações triplas  $-C \equiv C-$ , que permitem o recurso corrente-tensão, caracterizando o nanodispositivo, o mesmo será utilizado como canal de condução sendo responsável pelo fluxo eletrônico. Os dispositivos moleculares em estudo, por sua vez, apresentam regiões de ressonância e saturação, que sob a aplicação de um campo elétrico externo são capazes de transportar elétrons pela estrutura, apresentando a função análoga a de dispositivos como transístor de efeito de campo na linha  $-\pi$  de uma molécula múltipla, no entanto, a um nível molecular.

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

Portanto este trabalho é um estudo teórico de estrutura eletrônica, e a sua sustentabilidade está nas seguintes motivações: confirmação de 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 carbynes; a proposta de um novo sistema composto por um dispositivo molecular, constituído de uma região espalhadora (carbyne), ligada por dois átomos de enxofre (ligantes) nos contatos de ouro, os quais atuam como eletrodos fonte e dreno no nosso nanodispositivo, que mostram o detalhamento do transporte eletrônico evidenciando o caráter para o canal de condução no transporte da molécula de carbyne. A estrutura deste trabalho se da na seguinte forma:

O Capítulo I fará um resgate histórico referente ao surgimento da estrutura molecular carbyne, desde as primeiras pesquisas realizadas para identificar o radical  $-C \equiv C-$  apresentando suas características gerais e uma revisão nos princípios físicos.

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 I-V via metodologia de Hartree-Fock, Funções de Green fora do equilíbrio, o estudo da condutância, assim como o coeficiente de transmissão apresentado nos terminais acoplados às estruturas de carbynes.

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

### INTRODUÇÃO

A história da descoberta do carbyne é resumidamente descrita aqui. Até 1960 somente duas formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, o grafite e o diamante. Entre 1959 e 1960 investigações sistemáticas de acoplamentos oxidativos foram realizadas na academia de ciências russa, com o avanço dessas pesquisas, em 1971, chegou-se a conclusão que se tratava de uma terceira forma alotrópica do carbono, esta terceira forma foi rotulada com o nome de carbyne e patenteada, com prioridade retroativa a novembro de 1960. Em 1968, pesquisadores americanos encontraram carbynes em materiais chocados fortemente, provenientes de uma cratera, a cratera Ries na Alemanha. Praticamente todas as formas alotrópicas de carbono conhecidas naturalmente, tem sido em algum momento ou outro reconhecido dentro de meteoritos ou como parte de fenômenos associados aos impactos.

### 1 A DESCOBERTA DO CARBYNE

A natureza polimérica do Carbono foi revelada pela primeira vez por Mendeliev. Ele escreveu: “As moléculas de carvão, grafite e diamante são muito complicadas, e os átomos de Carbono exibem a capacidade de se ligarem uns aos outros, para formarem moléculas complexas em todos os compostos de Carbono. Nenhum dos elementos possui capacidade de complicar em tal grau como faz o Carbono. Ainda não há uma base que define um grau de polimerização para as moléculas de carvão, grafite ou diamante. Deve se acreditar porém, que eles contém espécies  $C_n$ , onde "n" é um valor grande” [1].

Até 1960 somente duas formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, ou seja, grafite e diamante, incluindo suas modificações polimorfas. Por um longo tempo carbono amorfo também foi incluído entre as formas simples. Atualmente, no entanto, a estrutura dos carbonos amorfos e quase-amorfos (como carbonos negros, fuligem, cocas, carbonos vítreos, etc.) é conhecida por aproximar-se de grafite por vários graus [2].

Carbono elementar é conhecido por existir em três estados de ligações correspondentes  $sp^2$ ,  $sp^3$  e hibridização  $sp$  dos orbitais atômicos. De acordo com o esquema de classificação baseado nos tipos de ligações químicas em carbono, cada estado de valência deve corresponder a uma certa forma de uma substância simples. Ao considerar carbono como um sistema polimérico em termos da sua classificação, pode-se distinguir três tipos de polímeros .

O polímero tridimensional (espacial) de carbono, diamante, corresponde ao primeiro estado ( $sp^3$ ); o polímero bidimensional (plano) de carbono, grafite, corresponde ao segundo ( $sp^2$ ). Por isso, fazia sentido para assumir a existência de um terceiro estado, um polímero de cadeias semelhantes (unidimensional), cujas moléculas lineares, consistem de átomos de carbono hibridizado  $sp$ . Por um longo tempo este problema foi assunto de grande interesse entre cientistas, para ambos, experimentais e teóricos [3,4].

### 1.1 ACOPLAMENTO OXIDATIVO

A primeira tentativa para sintetizar um polímero unidimensional de carbono, foi feito em 1885 [5,6]. Como uma abordagem de síntese, foi usada uma reação de acoplamento oxidativo de composto etínico anteriormente usado por Glaser [7] em 1870. Ácido carboxílico de acetileno foi usado como monômero de partida. Baeyer, o pioneiro no campo da síntese de polyynes, esperava obter a cadeia evasiva como polímeros através de uma sequência gradual de transformações, e assim por diante. No entanto, ele não propiciou sucesso em isolar tetraacetylene, a qual é extremamente instável. Por conseguinte, a instabilidade dos polyynes inferiores levou Baeyer a desenvolver uma teoria de tensão na qual ele postulou a impossibilidade de preparação de cadeias semelhantes de polímeros de carbono [6]. Vale ressaltar que Baeyer se refere ao carbono linear hipotético como “diamante explosivo”.

A reputação de Baeyer atenuou seriamente o interesse entre os cientistas na síntese de polyynes por um longo tempo. Um estímulo importante para o trabalho renovado neste campo foi a deslocalização de compostos da série polyynes isolado a partir de algumas plantas e fungos [8,9]. Os esforços resultaram na preparação de cadeias de polyynes contendo até 10 ligações triplas conjugadas. Substâncias volumosas *tert*-butílico ou *tert*-butilsílicil também foram utilizadas como grupos terminais cautelares, para impedir as cadeias polyynes de interação intermolecular. Mais tarde utilizando uma abordagem semelhante foi sintetizado polyynes com 16 ligações triplas [10]. Até agora, no entanto, os métodos de acoplamentos passo a passo não proporcionaram carbyne nem polyynes mais longos ou cumulenes [11].

Entre 1959 e 1960 investigações sistemáticas de acoplamentos oxidativos foram realizadas na academia de ciências russa, instituto de compostos A. N. Nesmeyanov de elementos orgânicos. Foi estabelecido que o acoplamento Glaser [7] – uma reação fundamental da química dos polyynes – pode ser conduzida com quaisquer compostos, para formar polímeros

cuja unidade de repetição retém a estrutura de partida sem átomos de hidrogênios terminais. Esta versão da reação de acoplamento oxidativo foi numerada, e uma série de polyyners foi sintetizada usando esta aproximação [12] (veja a Fig. 1.1):

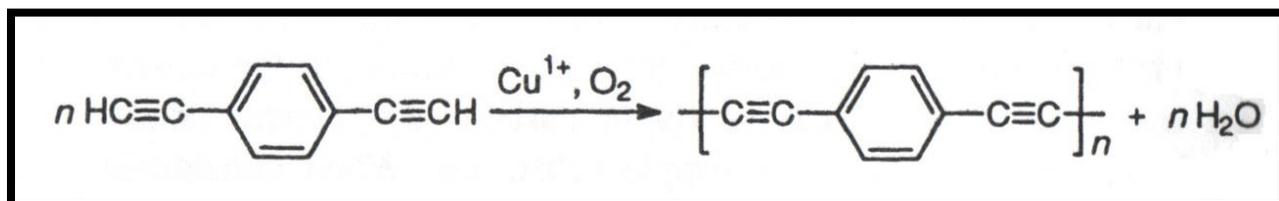
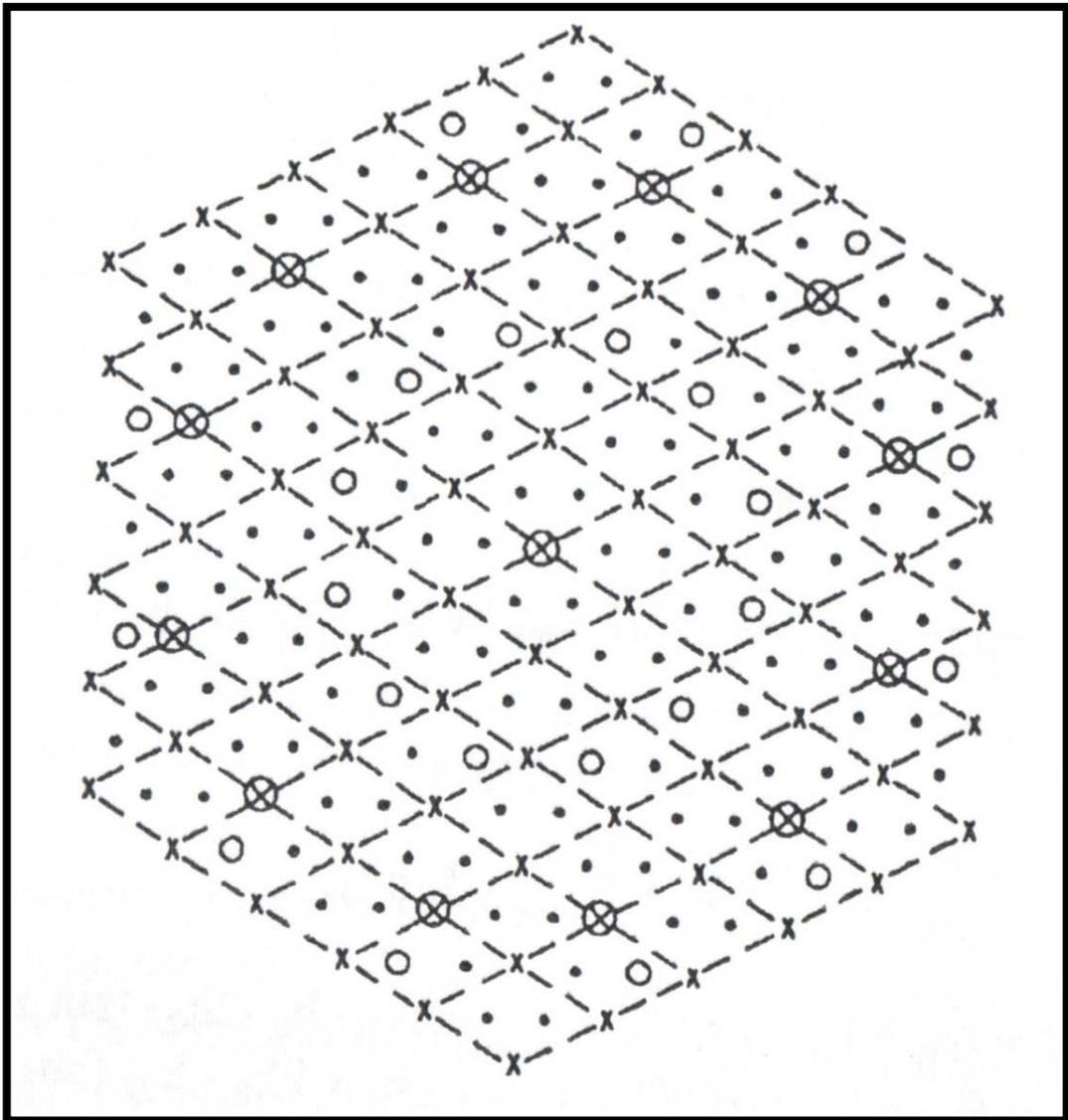


Fig. 1.1: Estrutura da molécula oxidativa [12,4].

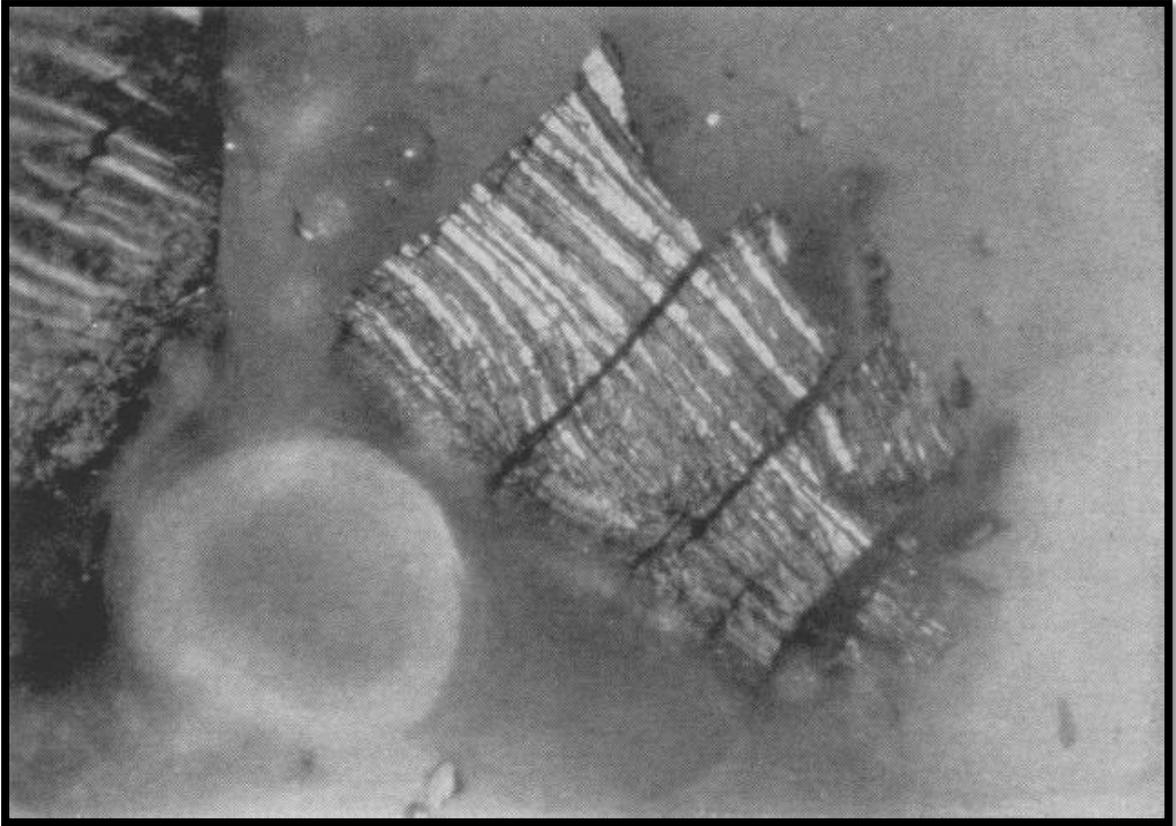
Uma vez que acetileno pode ser considerado um composto bi-funcional com duas ligações  $\equiv \text{C}-\text{H}$ , foi lógico supor que ele pode ser usado como um monômero oxidativo. Mas pesquisas neste campo culminaram com a descoberta da indescritível terceira forma alotrópica do carbono [12]. A nova forma foi rotulada “carbyne”, a partir do latim carboneum(carbono) e o sufixo “yne”, costumeiramente usado na química orgânica para designar uma ligação acetilênica  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ . Reconhecidamente o nome usado foi uma escolha infeliz por causa de seu homônimo – Um termo adotado pela IUPAC [13] para designar carbono centrado orgânico. No entanto, o nome “carbyne” criou raízes e agora é amplamente utilizado por pesquisadores que trabalham no campo da química e da física do carbono. Em 1971, a descoberta foi registrada (patenteada) com prioridade retroativa a 4 de novembro de 1960 [13,4] veja a Fig.1.2 abaixo. Carbyne deveria ocorrer em duas formas isoméricas (desde que os grupos terminais sejam desprezados). Uma forma ligada triplamente conjugada (polyyne, polyethynylene) e outra duplamente cumulada (polycumulene, polyethenediylidene). Em 1968, carbyne foi encontrado pela primeira vez como um mineral natural e nomeado “chaoíte” em homenagem ao respeitado cinetista americano E. C. T.Chao [14]. Mas carbynes realmente parecem ser bastante comuns, embora bem camuflado, sobre a terra; Whittaker [15] encontrou vários carbynes em seis grafites terrestre que em exame superficiais teriam sido dispensados como impuro ou desordenado.



*Fig. 1.2: Superposição de dois cristais de grafite em dupla posição vs carbyne [4].*

Foi encontrado também uma forma alotrópica de carbono com ocorrência em gnaisses de grafite fundido por choque na Cratera Reis, Bavaria. O conjunto em que ocorre é constituído por grafite hexagonal, rutilo. Análises de sonda-eletrônica indicaram que a nova fase era carbono puro. Ele era fosco e refletia muito mais fortemente do que grafite hexagonal [16]. O material da Cratera Ries na Alemanha, foi reconhecido como sendo um possível novo mineral por causa de suas propriedades ópticas distintas em seções polidas de gnaisses de grafite fundido por choque. O mineral é um pouco mais duro do que grafite, e sua cor de

reflexão é cinza metálico para branco. Ela ocorre como lamelas relativamente fina (3 a 15  $\mu\text{m}$  de largura), alternando com grafite e perpendicular à face 0001 do grafite como pode ser vista na Figura 1.3 abaixo [16].



*Fig. 1.3: A nova forma de carbono (branco, com lamelas refletindo fortemente) de perto intercaladas com grafite hexagonal (cinza). Luz refletida polarizada, imersão à óleo, ampliação  $\times 800$ , Mottingen, Bavaria [16].*

Não foi observada anisotropia, provavelmente por conta do tamanho do grão ser extremamente pequeno. Estudos ópticos detalhadas em luz refletida de numerosas espécies de gnasses de grafite chocado provenientes de diferentes localidades da Cratéra Ries revelou que apenas uma pequena fração dos grafites contém a nova forma de carbono. O novo mineral, que muito provavelmente tenha sido formado a partir de grafite hexagonal por choque, foi observado apenas nas amostras em que os silicatos foram fundidos com vidro. Este vidro fundido também contém vários grãos de grafite sem lamelas da nova fase [16].

Em uma tentativa de recuperar o novo mineral na forma pura para estudos detalhados, vários quilos de gnaisses grafite chocados da localidade de Mottingen na Cratera Ries foram dissolvidos em ácido fluorídrico. O resíduo não dissolvido consistia de uma mistura de grafite, zircão e rutilo. As secções polidas preparadas a partir do resíduo de grafite, zircão, rutilo continha apenas uma fração muito pequena da nova forma, ocorrendo também como lamelas em grafite hexagonal [16].

## 1.2 OUTRAS ABORDAGENS

Deve notar-se que, presumivelmente, uma reação de policondensação análoga foi realizada em 1987 [17], que passou acetileno através de uma solução amoniacal de um sal  $C_u(II)$ , e obteve-se um precipitado explosivo insolúvel preto, acreditava-se que tinha encontrado um acetileno desconhecido, a decomposição deste produto com ácido clorídrico resultou na formação de uma substância insolúvel preta com uma fórmula empírica  $C_{12}H_4O_3$  que o autor atribuiu a uma classe de ácidos húmicos.

Cinquenta anos depois, esta reação foi repetida com algumas modificações [18], a parte restante formada sobre a decomposição do produto explosivo preto com ácido clorídrico foi interpretado como "grafite amorfo". É notável que os autores não foram surpreendidos pelo fato de que um grafite com aquela estrutura foi formada sob uma condição tão leve.

Resultados intrigantes foram obtidos, no estudo sobre a síntese de diacetileno [19]. No curso da oxidação de acetileno de sódio, com permanganato de potássio, que eles observaram a formação de um polímero preto como um subproduto, juntamente com o diacetileno, o qual era o alvo. O polímero isolado, como os autores colocaram, se assemelhava a antracite e não queimaram na chama de um bico de Bunsen. Uma vez que as condições utilizadas para efetuar uma reação de acoplamento oxidativo parecia contribuir para a formação de uma cadeia polyynes, só resta lamentar porque os autores não estudaram o polímero para saber mais sobre o produto perto.

Finalmente, e surpreendentemente, o alótropo de carbono linear foi redescoberto em 1995 [20]. Os autores utilizaram vaporização induzida por laser de grafite para produzir cadeias carbyne consistindo de  $\sim 150$  ligações triplas. Deve notar-se, no entanto, que a síntese assistida por laser de carbyne foi empregada no início 1970 [21].

Existem carbonos sob a forma de muitos alótropos: fulerenos  $sp^2$  sem dimensão, retículos bidimensionais (honeycomb)  $sp^2$  de grafeno (pai dos nanotubos de grafite e carbono), ou cristais tridimensionais  $sp^3$  de diamantes, cada alótropo tem notavelmente diferentes propriedades eletrônicas e mecânicas. Por exemplo, o grafeno tem a estrutura eletrônica característica de semimetal com uma faixa linear de dispersão e uma mobilidade extraordinariamente elevada de elétrons. Em contraste, o diamante é um isolador de largura de banda de fenda e um dos materiais naturais mais duros conhecidos [22].

Carbono também pode existir sob a forma de carbyne, uma cadeia infinita de átomos híbridos- $sp$  de carbono. Tem sido prevista teoricamente que carbynes podem ser estáveis a temperaturas elevadas ( $\sim 3000K$ ) [23]. Indicações de carbyne formados naturalmente, foram observados em tais ambientes como grafite compactado por choque, poeira interestelar e meteoritos. A estrutura carbyne é o estado fundamental para os pequenos clusters (até cerca de 20 átomos) de carbonos. Experimentalmente, diversos métodos de fabricação de cadeias de carbono de comprimento finito foram demonstrados, incluindo a deposição em fase gasosa, crescimento epitaxial, síntese eletroquímica, ou "puxar" as cadeias atômicas de grafeno ou nanotubos de carbono. Recentemente, cadeias com comprimento de até 44 átomos foram quimicamente sintetizadas em solução. Muitas aplicações físicas interessantes de carbynes foram propostas teoricamente, incluindo os dispositivos de spintrônica/nanoeletrônica e armazenamento de hidrogênio. Além disso, muito recentemente, tais mecanismos moleculares complexos como rotaxanos baseados em cadeias de carbyne tem sido sintetizado. Todos estes avanços tornam a compreensão do comportamento mecânico de carbyne mais e mais importante [22].

A “descrição” abrangente de carbyne que temos esboçado pode ser formulada como está. Ela tem uma rigidez à tração extrema, ou seja, mais dura, por um fator duas vezes mais do que a rigidez do nanotubo de grafeno e carbono e uma resistência específica ultrapassando a de qualquer outro material conhecido. A sua flexibilidade está entre aquelas de polímeros típicos e de cadeia de DNA duplas, com um comprimento de persistência de  $\sim 14\text{ nm}$ . Isso é equivalente a uma haste mecânica contínua de diâmetro extremamente pequeno,  $0,772\text{Å}$ , e um enorme módulo nominal de Young de  $32,9\text{ TPa}$ . Carbyne pode ser alternado a partir da rotação livre para o estado de torcionalmente duro por funcionalização química adequada ( $= CH_2$ ), caso em que o seu módulo de corte efetivo é de cerca de  $11,8\text{ TPa}$ , e o coeficiente

de Poisson formal é 0,386. A sua abertura de faixa aumenta sob tensão de 3,2 até 4,4 eV a uma deformação de 10%, e é razoavelmente estável quimicamente, com uma barreira de ativação de 0,6 eV para ligações cruzadas e uma densidade de ligação de equilíbrio de um por 2,2 mm (17 átomos), devido ao confinamento do elétron- $\pi$ . Esta combinação de propriedades mecânicas e eletrônicas incomuns é de grande interesse para aplicações em sistemas nanomecânicos, dispositivos opto/eletromecânicos, materiais fortes e leves para aplicações mecânicas, ou como matrizes de armazenamento de energia para grandes áreas específicas [22].

### 1.3 A NATUREZA DO CARBYNE: PRÓS E CONTRA

Até o início dos anos 60 do século passado, tinha sido generalizado que os únicos alótropos de carbono em existência eram os que ocorreram naturalmente, polímeros de carbono de duas e três dimensões, grafite exagonal e diamante cúbico com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , respectivamente. No entanto foi observado com frequência e considerado estranho por muitos pesquisadores no campo da química do carbono que o elemento com a química mais rica de todos seria limitado em apenas dois alótropos. Mesmo considerando variantes politípicas tais como o diamante hexagonal (lonsdaleite) e grafite rhombohedral não iria explicar o fato de que o alótropo unidimensional  $sp$  foi conspicuamente ausente. Assim este problema foi resolvido tanto por teóricos e experimentais a mais de 100 anos. A situação mudou após a suposta descoberta por cientistas russos de um material todo-carbono de cadeia linear como inventada "Karbin (carbyne)", com o sufixo "-in" apontando para a preponderância observada de ligações triplas de carbono. Esta foi uma escolha bastante infeliz de um nome, uma vez que entra em conflito com a terminologia IUPAC geralmente aceita para as espécies de radicais livres. Em vez de um nome melhor o termo "carbyne" será mantido por enquanto. Não obstante o fato de que hoje as moléculas fechadas de carbono adimensionais, fulerenos são universalmente chamado o terceiro alótropo de carbono, por razões histórica e lógica carbyne deve ter esta distinção [24].

A partir de uma variedade de métodos de síntese e análise do material hibridado- $sp$  a seguinte definição pode ser dada. Um "carbyne" ideal é um sistema constituído por cadeias de carbono lineares unidas por forças de van der Waals para formar um cristal. Teoricamente, cadeias de carbono lineares, com ligações triplas e/ou ligações duplas intracadeias acumuladas, são montados em uma matriz hexagonal sem quaisquer ligações químicas fortes

(ligações- $\sigma$ ) entre as cadeias. Ligações fracas é alcançada entre cadeias suficientemente perto pela sobreposição de orbitais- $\pi$  moleculares de uma cadeia vizinha. Isto é semelhante à ligações sugeridas por molécula sólidas  $C_{60}$  [25]. Em carbyne "real", no entanto, ligações tipo- $\sigma$  cruzadas com periodicidades diferentes, bem como torções freqüentemente ocorrem, resultando em um arranjo da estrutura em camadas. Portanto, a definição acima pode ser estendida, afirmando que carbyne é um "polímero tridimensional parcialmente reticulado tendo uma estrutura cristalina regular (em camadas) mais ou menos e é predominantemente composto por extensos fragmentos de carbono linearmente polimerizado". Uma vez que nestes materiais polyne híbrido, polycumulene ou simultaneamente a existência de porções de polieno, chamaremos essas "estruturas carbynoid" de carbynes reais como indicado no título deste tratado. No espírito deste, grafite e diamante, respectivamente estão limitando conformações de estruturas de rede e de cadeia que são ligações cruzadas periódica regularmente por três (grafite) - e quatro (diamante) - funções de pontos de ramificação. Na verdade, o plano do grafite pode ser considerado como constituído por ligações cruzadas  $2D$  polyne ou cadeias polycumulene considerando que a estrutura do diamante consiste de uma matriz- $3D$  de igual número de eixos parafusos de quiralidade oposta, de cadeias de carbono enrolados helicoidalmente [26].

A aceitação da existência e importância de carbyne ainda é um processo lento. Químicos orgânicos tendem a olhar para o acúmulo de ligações duplas e triplas que ligam os átomos de carbono nas cadeias e ter cobertura. Para evitar um colapso explosivo das cadeias conjugadas, é necessária a estabilização por "separadores" que mantêm as cadeias vizinhas separadas. Tais espaçadores foram considerados átomos de metal, tais como potássio, ferro, cobre ou rênio, grupos volumosos alquila ou arila, moléculas  $CO$  tampa final ou fluoretos de metais alcalinos. Pode-se argumentar que a incorporação de hetero-átomos ou compostos estranhos inviabiliza a noção de carbyne sendo um alótropo do carbono. No entanto, para as cadeias de carbono suficientemente longas, a contribuição eletrônica de átomos externos em átomos de torção em locais de torção dentro das cadeias, bem como grupos orgânicos volumosos que encerra as cadeias seria pequeno. Assim, apesar da presença de grupos de estabilização substituintes terminais, carbyne deveria ser considerado um alótropo do carbono da mesma forma que o grafite e diamante são considerados do carbono "puro" apesar do fato de que as suas superfícies bi e tri dimensionais, são respectivamente terminadas por hidrogênio,  $OH$  ou grupos de oxigênio [27]. Para além disto, carbyne não deve ser considerado dentro do âmbito

estreito da química orgânica clássica apenas mecanicamente como "filete" de moléculas sem interação de cadeia de carbono semelhante. Isso seria como considerar grafite e diamante como agregados de moléculas de benzeno e adamantano, respectivamente, e tentam procurar analogias diretas em propriedades [28].

#### 1.4 ESTRUTURAS CARBYNE E CARBYNOID NA NATUREZA

Praticamente todas as formas alotrópicas de carbono conhecidas naturalmente, tem sido em algum momento ou outro reconhecido dentro de meteoritos ou como parte de fenômenos associados aos impactos. Assim, três tipos de grafites bem conhecidos, cúbico e romboédrico, além de uma única forma cúbica (cliftonite) ter sido encontrada. Os diamantes estão entre as formas mais interessantes de carbono em meteoritos, a sua incidência tem sido observada durante o tempo em que o mineral foi encontrado, por ser encontrado na terra em Kinberlitos, ambas as formas cúbica e hexagonal (lonsdaleite) são vistas, esta última quase sempre denotada pelo advento de condições de choque. Um tipo particularmente incomum de cristal, que foi encontrado por ser onipresente em condritos primitivos Unmetamorphosed, consistem de grãos de tamanho nanométrico. Originalmente, os resíduos resistentes ao ácido que transpareceu ser diamante foram pensados para ser o primeiro alótropo do carbono *sp* genericamente conhecido como carbyne. Esta definição provou ser altamente controversa, mas chaoíte, um dos candidatos iniciais a carbyne, foi definitivamente localizado nas brechas do impacto do suevite encontrado na cratera Reis, em Bavaria na Alemanha. Minúsculos cristais de chaoíte parecem grãos indescritíveis coexistindo com nanodiamantes e meteoritos onde eles dão dados EELS que demonstram que eles são diferentes de outros tipos de carbono. As moléculas com várias ligações triplas como a principal unidade estrutural são comuns no meio interestelar [4].

Por trás da pergunta inocente colocada pelo título deste capítulo, que pode ser solicitada de qualquer aluno da escola, se esconde um campo minado para os desavisados. A maioria dos químicos, quando induzidos ao tema da alotropia na adolescência, provavelmente foram ensinados usando o exemplo do carbono.

Parece, portanto, de estranhar que poderiam pedir em uma carta a química na Grã-Bretanha em 1993 “Existe uma alotropia desconhecida do carbono com base na hibridização *sp* ?”

E talvez, ainda mais surpreendente que a resposta que o editor recebeu foi um sonoro talvez, assinalou-se que, se houver ou houverem alótropo(s) *sp*, então muito crédito para o reconhecimento na natureza deve ir para El Goresy e Donnay que em 1968, enquanto estudava material ejetado do meteorito da cratera ries, encontrou uma fase de carbono branco que caracterizou e batizou de chaoíte [16]. Uma vez que, tanto a descoberta sobre, se uma outra forma de carbono foi identificada, em parte surgiu através da meteoritics (revista científica), então parece oportuno rever o estado da arte, particularmente com referência às atividades atuais envolvendo pesquisa com meteorito, e para catalogar apenas o que as formas de carbono elementar foram encontradas associadas a fenômenos de meteoritos.

#### 1.4.1 O QUE É UM ALÓTROPO?

Se Aristóteles, tivesse conhecimento sobre a teoria do orbital molecular, tivesse acesso a um microscópio eletrônico e estudado cristalografia, ele poderia ter nos dado uma definição mais precisa, tornando assim a pergunta do título um pouco mais fácil de responder. Consulta de dois livros de texto em Química Inorgânica amplamente em uso hoje não dão nenhuma ajuda. Foi sugerido que o diamante e grafite, por causa de sua diferença em propriedades físicas e químicas, são dois alótropos do carbono [29], com chaoíte (carbyne) nomeado como carbono-III. Foi empregada uma definição cristalográfica que faz do chaoíte o quinto alótropo. Ambos os livros são pré-1990, então, nem menciona buckminsterfullerene [30].

Para a comunidade científica  $C_{60}$  ignora o chaoíte e reivindica assim que o terceiro alotropo é deles, apesar de algumas das pessoas envolvidas tenha um conhecimento da pesquisa em polyyne. O problema sobre o qual constitui um alótropo é realmente além da nossa competência, assim, para a presente discussão, vamos considerar grafite, diamante, fulerenos e chaoíte nessa ordem. Chaoíte na natureza nunca foi visto isolado a partir de outras formas de carbono. Devemos dizer que algumas outras previsões plausíveis em matéria de carbono elementar (carbono metálico, grafite graphyne como favo, carbonos cadeia de camada de carbono como vidro) foram feitas na literatura, mas nenhum deles foram mencionadas em conexão com meteoritos.

### 1.4.2 GRAFITE

O que é descrito vagamente como grafite existe em duas formas cristalinas: o mais estável e abundante  $\alpha$  ou grafite hexagonal e grafite romboédrico  $\beta$ , este último compõe 10% do que é encontrado naturalmente. Estes diferem de acordo com a forma planar repetindo camadas de  $sp^2$  hibridadas "fio de galinha" são empilhadas, com replicação de cada segunda camada para a primeira ou a cada terceira camada para a segunda. Não há nenhuma situação conhecida em que as camadas encontram-se verticalmente por cima uns dos outros numa base de um para um. Grafites com uma mistura aleatória de camadas, uma situação semelhante a uma solução sólida de uma forma em si, são comuns em meteoritos [31]. Carbonos de cadeia de camada ou intercalação de carbono em carbono (átomos de  $C$  entre as cadeias de grafite) são postuladas para explicar longos espaçamentos  $d$  visto às vezes, tal situação seria, sem dúvida, franzir parcialmente o sistema de anel no sentido de diamante. Uma espécie completamente diferente de grafite só visto em meteoritos é chamado cliftonite. Já em 1846, cristais com uma morfologia cúbica, mesmo possivelmente oco, foram encontrados em meteoritos de ferro, estes devem ser pseudomorfos, ou seja, eles cristalizam como algo (diamante, carboneto de ferro?), que posteriormente muda o grafite através de um evento desconhecido [32].

Deve-se ressaltar que muitos carbonos amorfos (carbono negro, lâmpada preta etc.) que costumavam ser considerados como formas distintas de carbono, graças à microscopia eletrônica, são agora reconhecidos como grafite com um grau muito baixo de cristalinidade.

### 1.4.3 DIAMANTE

Os diamantes foram encontrados em meteoritos em 1888 quase ao mesmo tempo em que foram rastreados em *kimberlite canos*(uma mina) [33]. Quando as pessoas falam sobre diamante, é geralmente terminologia desleixado para o que deve ser corretamente referido, diamante cúbico, como a forma mais comum do mineral. Uma forma de longe menos abundante, diamante hexagonal ou Lonsdaleite, (nomeado para Dame Kathleen Lonsdale), também ocorre [20], mas nunca de forma isolada. Novamente diamante cúbico e hexagonal diferem de acordo com os padrões de empilhamento, ABAB vs ABCABC, respectivamente de sua rede  $sp^3$  de seis "cadeiras" de carbono.

Exceto para experimentos envolvendo altas pressões estáticas ou choque (por exemplo, explosões), lonsdaleite é restrita a situações naturais onde os meteoritos estão implicados:

pode ser encontrado nos agregados microcristalinos, às vezes chamados carbonados, em meteoritos de ferro ou ureilite, possivelmente como resultado de impactos na terra ou no espaço entre planetessimals (planeta em formação). O cenário de impacto é estendido através de uma forma específica de carbonado chamado yakutite (que também pode incluir chaoíte) que é difundido como um placer (depósito de material natural que tem valor econômico) na Sibéria, onde ela pode ser rastreada a partir do material ejetado em 100 km de diâmetro, mais a Cratera de Popigai [34].

Carbonados enorme, com cascas de fusão distintos, foram encontrados em pedaços até 500g em tamanho no Brasil e na República Centro Africano desde o início do século 18, eles poderiam ter derivado de um impacto cataclísmico a 2 bilhões de anos atrás, antes de a África e América do Sul terem separadas suas placas tectônicas. No entanto cálculos sugerem que há tempo suficiente para tais grandes agregados de diamante crescer. Diamante não tem um cristal misto sistematicamente, mas ele pode existir na forma amorfa, principalmente  $sp^3$  ligados, material chamado de carbono semelhante a diamante feito por deposição de vapor no laboratório através de uma enorme variedade de processos.

Ao contrário de outras formas de carbono, é quase impossível obter diamante livre de nitrogênio existente como impurezas de substituição, a contaminação de nitrogênio, até vários milhares de ppm atômica tem um enorme efeito sobre as propriedades do diamante, particularmente considerações de espectroscopia. Carbonados têm um teor relativamente baixo de nitrogênio e uma composição isotópica de carbono diferente, que sugerem que eles foram feitos na terra a partir da transformação de carbono crostal (crosta terrestre). A origem de impacto não é nem provada nem refutada e pode ser que a conversão da matéria orgânica de diamante ocorre como resultado de subducção profunda [35].

A forma mais abundante de diamante encontrado em meteoritos é o que ocorre em primitivos (unmetamorphosed) chondrites; ordinário, carbonado, enstatite e chondrites anômalos sendo todos portadores de até 0,1% em peso. Este material é superior ao de grão fino, de tamanho médio 2 – 3 nm, que tem uma composição isotrópica de carbono distinto e está contaminado por elevadas abundâncias de nitrogênio e gases nobres todos os quais têm proporções de isótopos não-terrestres. Como consequência dessa forma de diamante acredita-se que constitui grãos interestelares mais velhos do que o sistema solar e, provavelmente, sintetizado em supernovas *Tipo II* que explodiram antes que nossa estrela nasceu. A busca de

material interestelar levou a uma variedade de outras ocorrências de diamantes em meteoritos sendo reconhecido.

Diamantes de tamanho nanométricos também foram isolados a partir das camadas limites que marcam o fim da época geológica Cretáceo e o início do terciário. Estes foram os primeiros erroneamente identificados como residual do meteorito que impactou em Chicxulub para produzir uma cratera de 200 quilômetros de diâmetro. Os diamantes provavelmente foram sintetizados a partir de um mecanismo do tipo de vapor químico de deposição de carbono utilizando a partir de rochas alvo [36].

#### 1.4.4 FULERENOS

Raramente na ciência um assunto se expande com tanta rapidez como aquele que se desenvolveu após o isolamento em grande escala de  $C_{60}$  e  $C_{70}$  [37]. Houve uma corrente de ocorrências naturais muito preliminares, incluindo um meteorito e a cratera de impacto Sudbury. Além de  $C_{60}$  e  $C_{70}$  existem um número de carbonos muito maior potencialmente, encerrado, baseado inteiramente em ligações hibridizadas  $sp^2$ . Parece pouco realista para referir-se a cada um como um alótropo separado, o termo polimorfo tal como aplicado aos compostos, por exemplo  $SiC$  pode ser mais apropriado. Os últimos fulerenos, com estruturas concêntricas [38] como cebola foram vistos nos resíduos de ácido de meteoritos primitivos.

#### 1.4.5 GRÃOS INTERESTELARES EM METEORITOS E CHAOÍTE (CARBYNE)

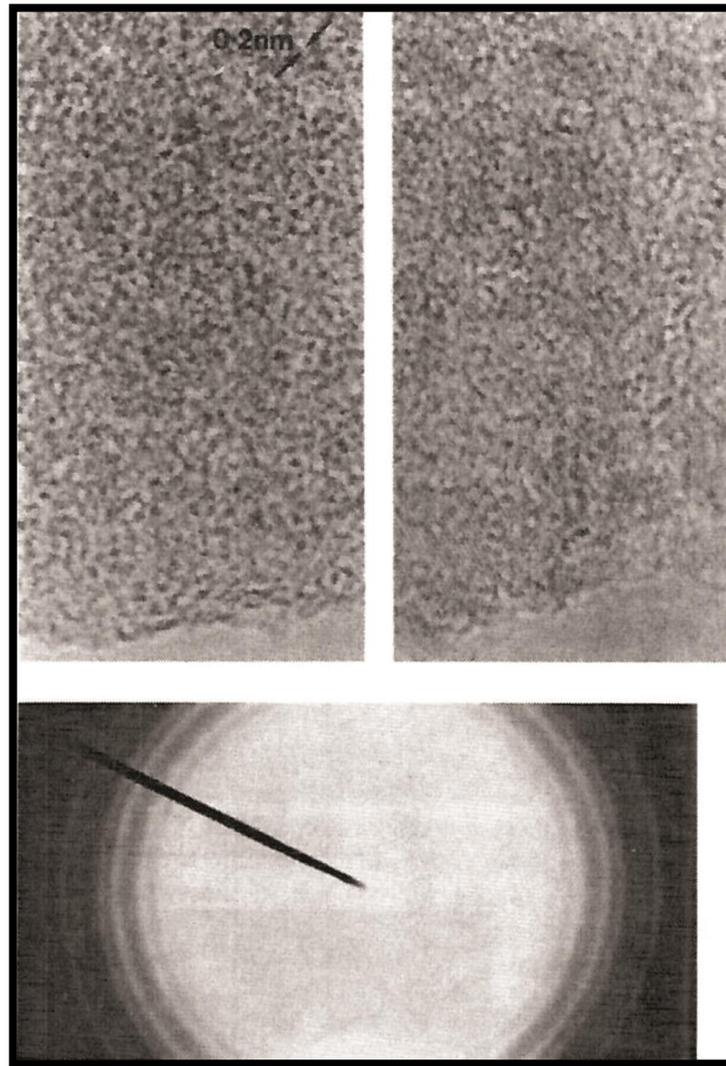
A idéia de que carbynes foram férteis em meteoritos primitivos foi prontamente abandonada, com toda a razão, como se vê, porque os estudos [39] e cuidados de isolamento levou à percepção de que cristais de diamante de tamanho nanométrico, rico em nitrogênio, foram implicados na dúvida do gás nobre. Esses grãos foram concentrados a partir de condritos carbonáceos por dissolução de fases não-carbonadas em  $HF / HCl$ , seguida pela destruição de compostos orgânicos e grafite em ácidos crômico e perclórico. Finalmente, por um rápido destino, verificou-se que os pequenos (2000 átomos) de cristais de diamante podem ser separados a partir da sobrevivência de minerais de óxido e o carboneto de silício, porque eles foram acídico (grupos de  $CO_2$  superficiais foram invocadas) e, assim, extraível

em solução de amoníaco, na verdade os grãos carregam tanto oxigênio que são apenas 70% em peso de carbono[40].

Tais resíduos de diamante são ideais para o estudo por várias técnicas associadas com microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*). Foram [41] estudados vários isolado a partir do meteorito Allende, Cold Bokkeveld e em particular, Murchison, um condrito *CM2* que caiu na Austrália em 1969. Para carregar o material para a microscopia, o produto final rico em diamante foi ressuspensão como um colóide em 0.5N de  $NH_4OH$  e pipetou-se para uma película de suporte perfurada de carbono. As amostras foram cozidas a  $160^{\circ}$  durante várias horas para remover os sais de amoníaco de rastreamento. *HRTEM* foi realizada em 200 kV usando um microscópio eletrônico *JOEL 200CX* de transmissão e um microscópio *JOEL 2010* equipado com um sistema de análise de energia dispersiva de raio - X (*EDX*) permitindo a detecção de elementos  $Z > 11(Na)$ . Ambos os microscópios têm uma resolução de imagem de ponto a ponto de menos de 0.2 nm. Espectroscopia de perda de energia de elétrons (*EELS*) foi também realizada em amostras selecionadas utilizando um varrimento *HB 501 TEM (STEM)* com um espectrômetro de resolução de capacidade 0,4 eV, tal como definido pelo *FWHM* do pico de perda-zero no espectro.

Campo brilhante axial (*BF*)*HRTEM* da amostra Murchison *MIL* foram tiradas selecionando adequadamente regiões finas do que a amostra saliente sobre as bordas dos furos no suporte de carbono. Uma imagem típica *BF* é mostrada na *Fig. 1.4* consistindo em grupos de franjas de treliça com 0.2 nm com espaçamentos correspondentes aos planos {1 1 1} do diamante. Estes cristalitos de diamante, de tamanho médio de 3 – 4 nm, estão separados por regiões sem estrutura, os quais podem ser cristalitos não devidamente orientados para imagem de treliça, ou um material interfacial desordenado, ou uma combinação dos dois. Uma área selecionada padrão de difração de elétrons (*SAED*) de regiões como aquelas mostradas é reproduzida. Até dez anéis de difração foram observados que concordam bem com os espaçamentos *d* conhecidos do diamante cúbico.

Além dos diamantes, temos observado partículas cristalinas com espaçamentos intercamada planares muito maiores do que 0,34 nm (o espaçamento de rede para a grafite). O tamanho dos grãos raramente superior a 20 nm são extremamente finos o que torna difícil distinguir a sua morfologia detalhada.

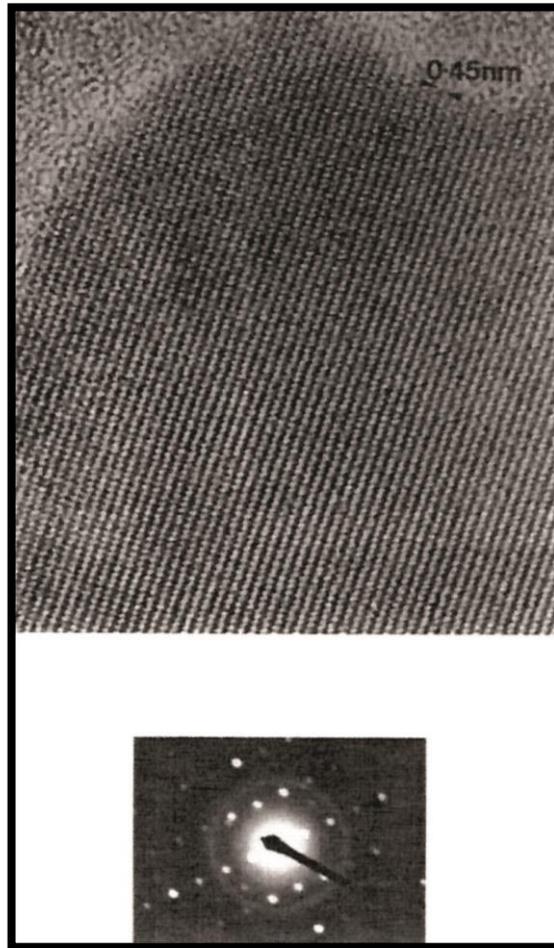


*Fig. 1.4: Imagens de rede de cristais de diamante de tamanho nanométricos do meteorito Murchison mostrando o espaçamento entre planos de carbono sucessivas; um padrão de difração de elétrons tomado em uma das zonas ordenadas também é mostrado[4].*

Em geral, os grãos são identificados no modo de difração e imagens *HRTEM* tiradas das áreas selecionadas pela abertura de difração. Os grãos, invariavelmente, sofrem algum grau de dano no feixe de elétrons, mesmo com o feixe de elétrons reduzido para a menor intensidade prática, isso representa uma maior dificuldade na realização da caracterização completa de cada grão. No entanto, os padrões de *SAED* foram adquiridos com sucesso por 26 grãos.

Imagens de redes típicas são mostradas na *Fig.1.5*. Os espaçamentos da rede de  $0,45\text{ nm}$  no único cristal da *Fig.1.5* de acordo com o espaçamento interplanar (110) do

chaoíte, enquanto que a menor partícula na *Fig.1.5* exibe franjas de  $0,3\text{ nm}$ , que correspondem aos espaçamentos chaoíte (203).



*Fig. 1.5: Uma imagem da estrutura de um dos grãos do meteorito Murchison dando um padrão de difração de elétrons do “chaoite” (também é mostrado)[4].*

## 1.5 MODELO ESTRUTURAL DO CARBYNE

Os resultados de estudos teóricos de propriedades eletrônicas e estruturais de cadeias de carbono são revistas. Para um sistema isolado neutro  $C_N$  os cálculos preveem que uma cadeia com alternância de comprimentos de ligação  $CC$  tem a menor energia total para  $N$  menor do que cerca de 30, para valores maiores de  $N$  outras estruturas são encontradas para ter a menor energia total. Infinitas cadeias têm uma energia total inferior, comprimentos de ligação alternada, em comparação com aquelas com comprimentos de ligações não alternadas.

Quando as cadeias estão sendo carregadas (por exemplo através de doping), distorções estruturais como sólitons e polarons irão ocorrer, e estes irão levar a níveis de partículas únicas extras no gap óptico. As cadeias são suas contra flexões e se duas cadeias estão em contato próximo elas interagem. Isto leva a profundas modificações da estrutura das cadeias individuais. Portanto, longas cadeias individuais não irão interagir, por exemplo através da introdução de espaçadores. Modificando átomos de metal nas cadeias leva a efeitos de hibridização entre as funções  $\pi$  de carbono e funções de metal  $d$ . Prevêem que tais sistemas devem ser interessantes no contexto da óptica não-linear.

A química rica do carbono pode ser interpretada como sendo devida a capacidade do carbono de ajustar sua configuração eletrônica para diferentes situações de ligação, ou seja, para formar ligações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  híbridos. Decorre da diferença de energia relativamente pequena das funções atômicas  $2s$  e  $2p$ . (Dentro das aproximações de Hartree-Fock, esta diferença é igual a  $7,4eV$  [42], enquanto que cálculos pela densidade funcional preveem  $8,2eV$ ). A diferença de energia, no entanto, não desaparece de modo que aumentando os compostos baseado em átomos de carbono ligado- $sp^2$  são muito mais comuns do que aqueles baseados nos átomos ligados- $sp$ . Assim, sempre que diferentes isômeros existem principalmente diferindo no fato de que os átomos de carbono formam híbridos  $sp$  ou  $sp^2$ , é provavelmente que o isômero ligado  $sp^2$ , será o mais estável.

Tanto para coordenada tripla ligada  $sp^2$  e coordenada dupla ligada  $sp$ , átomos de carbono e ligações interatômicas, são em partes devido a ligações  $\sigma$  mais fracas energeticamente do que os híbridos  $sp^2$  e em partes, mais fracas do que ligações  $\pi$  mais ocupadas por elétrons de valência dos carbonos remanescentes.

Estes últimos são os que aparecem mais perto do gap que separa os orbitais ocupados e desocupados e são aqueles envolvidos em excitações de baixa energia. Além disso, acoplam fortemente à estrutura, de modo que qualquer alteração da distribuição dos elétrons  $\pi$  leva a uma modificação simultânea da estrutura e vice-versa. Este acoplamento elétron-fônon tem consequências importantes, como agora veremos.

Uma consequência do acoplamento elétron-fônon é a ocorrência da chamada dimerização. Foi considerado [43] uma cadeia unidimensional infinita de átomos idênticos com um elétron por átomo. Os orbitais eletrônicos formam uma banda e o nível de Fermi corta-o de tal forma que a banda torna-se exatamente a metade preenchida. Foi mostrado que, devido ao acoplamento elétron-fonon este sistema é instável contra uma distorção que resulta em

ligações alternadas, mais longas e mais curtas e a ocorrência simultânea de um gap no nível de Fermi.

$(CH)_x$  polyienes, podem em uma certa aproximação ser considerado uma realização destes sistemas quando consideramos um único elétron  $\pi$  por unidade  $CH$  e desconsideramos que os sistemas não são verdadeiramente unidimensionais. Polyynes também podem ser descritos dentro deste modelo, embora aqui se tenha dois elétrons  $\pi$  por átomos de carbono. Estes elétrons são, no entanto, degenerados energeticamente. Para polyenes, os resultados alternando o comprimento de ligação, essencialmente em ligações alternadas simples e duplas, mas para polyynes alternado as ligações simples e triplas.

Como outra consequência do acoplamento elétron fônon, solitons e polarons podem ocorrer. Para o sistema de modelo unidimensional, onde as duas estruturas com comprimento de ligação alternado (mas definido nesta alternância) sendo degeneradas energeticamente. Em seguida, as interfaces [44] que separam estas duas estruturas ocorrer para polyne infinito, estes são estáveis quando a cadeia contém um pequeno número de elétrons extra. As interfaces são creditadas por não serem fortes, mas se estendeu por algumas dezenas de  $CH$ . Além disso, eles resultam em níveis extras no meio do gap, e os orbitais correspondentes estão localizados nas regiões das interfaces. O objeto combinado de distorção da rede cristalina e orbitais localizados é o chamado sóliton. Também para os polyynes estas quase partículas podem existir.

Cadeias reais são objetos tridimensionais. As estruturas podem (mas não precisam) ser de tal forma que elas não mais se degeneram, elas diferem somente no comprimento da ligação. Também neste caso cargas extras (elétrons e fônons), podem ser confinadas para regiões finitas da cadeia em vez de inserir orbitais na cadeia. Aqui no entanto, a estrutura é deformada localmente a partir da estrutura de alta energia. Devido ao acoplamento elétron fônon, estas distorções da rede levam para orbitais localizados que muitas vezes tem energias no gap no nível de Fermi. Neste caso, as quase partículas são chamadas de polarons. Na presente contribuição deverá analisar se e em que medida estas considerações quantitativas são recuperações em estudos teóricos de propriedades de polyynes. Vamos nos concentrar, assim, em estudos baseados em métodos sem parâmetros.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma descrição dos métodos quânticos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, os fundamentos teóricos, objetivos e importância dos mesmos. Será dada uma abordagem dos conhecimentos de mecânica clássica e mecânica quântica, para explicar o comportamento de átomos multieletrônicos e, em seguida, encontrar as soluções ou aproximações que melhor se enquadram em nossos objetivos.

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

A importância da simulação computacional baseada em métodos quânticos está diretamente relacionada ao estudo teórico de sistemas em escala nanométrica, pois através deste tipo de simulação pode-se obter informações sobre o transporte eletrônico, níveis de energia e espectroscopia, por exemplo, tornando possível a caracterização destes sistemas. Além disso, os resultados obtidos podem servir como um referencial na construção de sistemas experimentais e servir também como meio de comparação com dados experimentais existentes na literatura.

Os cálculos teóricos podem ser divididos em três principais categorias [45]:

- 1 - Cálculo de campo de força empírico (Mecânica Molecular);
- 2 - Método de orbital molecular semi-empírico;
- 3 - Método de orbital molecular *ab initio*.

O método de campo de força empírico (Mecânica Molecular) é um representante dos métodos clássicos teóricos, baseado na aproximação de Born-Oppenheimer. É utilizado principalmente na modelagem de estruturas moleculares e energias conformacionais, isto é, através deste método é possível encontrar a configuração nuclear que minimiza a energia

molecular. O que implica na resolução da equação de Schrödinger para diversas configurações nucleares, com o intuito de encontrar a de menor energia.

O método *ab Initio* é baseado no Hamiltoniano fundamental sem muitas simplificações e oferece um alto nível de confiabilidade, por serem usadas quantidades bem estabelecidas nos cálculos (ex.: constantes fundamentais e números atômicos dos núcleos) [46], mas devido ao alto custo computacional e tempo de processamento, o método mais utilizado neste trabalho foi o semi-empírico (descrito mais detalhadamente nas próximas seções), por oferecer resultados satisfatórios e um tempo de processamento menor quando aplicados em sistemas moleculares considerados grandes (com mais de 20 átomos). Nos capítulos seguintes, quando conveniente, será aplicado o método *ab Initio* em estruturas mais simples, afim de comparar com os resultados obtidos através da metodologia semi-empírica.

## 2.2 – A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Todas as teorias da estrutura molecular principiam com uma simplificação inicial. A equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente para o átomo de Hidrogênio, mas não se tem uma solução exata para qualquer molécula, pois a molécula mais simples  $H_2$ , tem três partículas (dois núcleos e um elétron). Para resolver esse problema, em 1927, Born e Oppenheimer fizeram uma aproximação para a solução da equação de Schrödinger, o que possibilitou a descrição do movimento relativo elétrons-núcleos. Essa aproximação é bastante boa para as moléculas no estado fundamental. Os cálculos sugerem que os núcleos da molécula de  $H_2$  se deslocam de apenas  $1 \text{ pm}$ , enquanto os elétrons cobrem distâncias de  $1000 \text{ pm}$ . Assim, o erro da hipótese de os núcleos serem estacionários é pequeno. Encontram-se exceções à validade da aproximação de Born-Oppenheimer para certos estados excitados de moléculas poliatômicas e para os estados fundamentais de cátions. Estes dois casos são importantes na espectroscopia de fotoelétron e na espectrometria de massa[47].

A equação de Schrödinger é dada pela equação abaixo:

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.2.1)$$

Onde  $H$  é o operador Hamiltoniano e  $|\Phi\rangle$  a função de onda. Para sistemas com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, o Hamiltoniano é dado por[48]:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2.2)$$

O primeiro termo da equação (2.2.2) é o operador referente à energia cinética dos elétrons, o segundo termo é o operador para energia cinética do núcleo, o terceiro representa a atração de Coulomb elétron-núcleo, o quarto termo pode ser interpretado como a energia de repulsão entre elétrons e o último como a energia de repulsão entre núcleos. O sistema de coordenadas molecular está representado abaixo, na Figura 2.1.

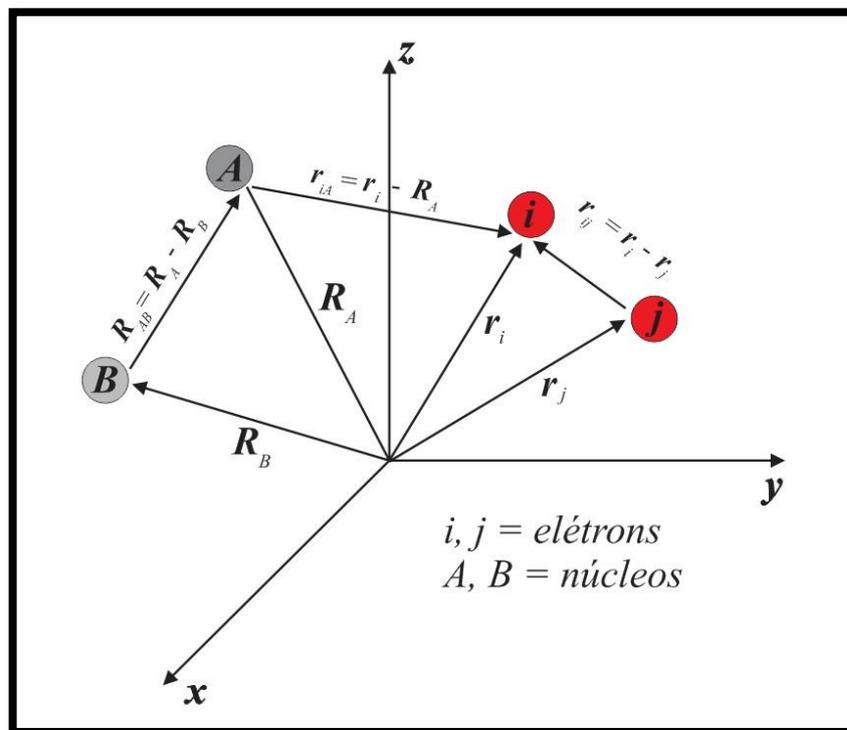


Fig. 2.1: – Sistemas de coordenadas moleculares [48].

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

Para solução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, a aproximação de Born-Oppenheimer leva em consideração que a massa de um núcleo é muito maior que a massa de um elétron, desta forma, a velocidade do movimento nuclear é pelo menos mil vezes menor que velocidade eletrônica, portanto, podemos considerar que a posição do núcleo seja fixa com relação aos elétrons. Dentro desta aproximação, o segundo termo (energia cinética nuclear) pode ser considerada nula e o último termo que é referente à energia de repulsão entre núcleos, pode ser considerada constante (ver equação (2.2.2)). Sendo assim, podemos escrever a equação de Schrödinger levando em conta somente o movimento eletrônico.

$$H_{elétrons}\Phi_{elétrons} = E_{elétrons}\Phi_{elétrons} \quad (2.2.3)$$

Onde  $H_{elétrons}$  é o Hamiltoniano eletrônico,  $E_{elétrons}$  é a energia eletrônica e  $\Phi_{elétrons}$  é a função de onda eletrônica (a qual depende somente das coordenadas relacionadas aos elétrons). Levando em conta os termos negligenciados pela aproximação, o Hamiltoniano eletrônico  $H_{elétrons}$  e energia total do sistema  $E_{elétrons}$  (considerando núcleo fixo) podem ser escritas por (2.2.4) e (2.2.5), respectivamente:

$$H_{elétrons} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.4)$$

$$E_{total} = E_{elétrons} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2.5)$$

Neste caso, a equação (2.2.5) que representa a energia total para núcleos fixos deve incluir a constante de repulsão nuclear. Além do movimento eletrônico, a aproximação de Born-Oppenheimer permite a resolução da equação de Schrödinger para o movimento nuclear, considerando a influência eletrônica como um potencial dependente das posições dos núcleos [48,49]. Neste trabalho não será considerado os movimentos nucleares das moléculas, mas apenas os Hamiltonianos e funções de onda eletrônicas, uma vez que as metodologias usadas tem como objetivo principal o estudo do transporte eletrônico e níveis de energia dos orbitais.

### 2.3 - O DETERMINANTE DE SLATER

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

A função de onda para muitos elétrons é denominada “produto de Hartree”, que é simplesmente o produto de funções de onda spin orbital para cada elétron [49,50], com um elétron sendo descrito por um orbital  $\chi_i$ , dois elétrons sendo descrito por  $\chi_j$ , e assim por diante, como mostra a equação a seguir:

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_i(x_2) \dots \chi_k(x_N) \quad (2.3.1)$$

O produto de Hartree é uma autofunção do Hamiltoniano  $H$

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \quad (2.3.2)$$

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

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (2.3.3)$$

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

Para ilustrar o que foi dito acima, vamos agora considerar o caso mais simples, envolvendo duas partículas, onde  $x_1$  e  $x_2$  são as coordenadas da partícula 1 e 2, respectivamente. Desta forma, a função de onda para esse sistema será a seguinte [50]:

$$\Psi(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (2.3.4)$$

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

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (2.3.5)$$

Com a combinação linear de (2.3.4) e (2.3.5), o princípio de exclusão de Pauli é satisfeito, pois é evidente pela equação (2.3.6), que se dois elétrons ocuparem o mesmo spin orbital as funções de onda desaparecem.

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (2.3.6)$$

A equação acima pode ser reescrita por um determinante, como mostra (2.3.7):

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (2.3.7)$$

Ao construir a função de onda através de um determinante, podemos observar que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais e ao ocorrer a troca de coordenadas desses elétrons, a função de onda troca de sinal, sendo, portanto, anti-simétrica [50,51].

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

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.3.8)$$

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

Existem duas funções de spin possíveis, representadas por  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  que fazem referência ao "*spin up* ( $\uparrow$ )" e "*spin down* ( $\downarrow$ )", respectivamente. Cada uma destas funções é associada a um momento magnético de spin específico,  $\alpha$  corresponde a elétrons com momento de spin igual a  $-\frac{1}{2}\hbar$  e  $\beta$  a  $+\frac{1}{2}\hbar$ , portanto, cada orbital espacial  $\phi(\mathbf{r})$ , pode formar dois diferentes spin orbitais, representados pela equação a seguir[47-52]:

$$\chi(x) = \phi(r)\alpha(\omega) \tag{2.3.9}$$

$$\chi(x) = \phi(r)\beta(\omega)$$

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

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

## 2.4 - O MÉTODO DE HARTREE-FOCK (SFC)

### 2.4.1 – HISTÓRICO

O método de Hartree-Fock teve sua origem no final da década de 20. Em 1927, Hartree introduziu um procedimento, o qual ele chamou de "*método de campo auto-consistente*" (SCF), o qual tinha por objetivo calcular aproximações das funções de onda e energia para átomos e íons. Hartree se baseou em métodos semi-empíricos originados no início da década de 20, os quais eram fundamentados na teoria quântica de Bohr[49,50]. No modelo atômico de Bohr, a energia de um estado com número quântico principal  $n$  é dado em unidades atômicas como  $E = -1/n^2$ . Com a introdução do "*defeito quântico*"  $d$  como um parâmetro empírico, resultou em níveis de energia de um átomo bem aproximados pela fórmula  $E = -1/(n + 1)^2$ , no sentido que o mesmo deveria reproduzir de maneira bem aproximada os níveis de transição na região do raio-X. A presença do "*defeito quântico*" foi atribuída a repulsão entre elétrons, o qual não existe em um átomo de hidrogênio isolado. Esta repulsão resultou num quadro de mínima carga nuclear. Posteriormente, introduziram outros potenciais

contendo parâmetros empíricos adicionais, objetivando a reprodução de resultados mais similares aos dados experimentais [51,52].

Ao propor o “*método de Hartree*”, ele procurava resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para muitos corpos. Entretanto, muitos dos seus contemporâneos não compreenderam a argumentação por trás da metodologia. Mas em 1928, Slater e Gaunt mostraram que a metodologia de Hartree deveria ser expressa com a aplicação do princípio variacional para uma função de onda, como um produto de funções de onda monoelétrica. Posteriormente, em 1930, Slater e Fock apontaram que o método de Hartree não respeitava o princípio de anti-simetria das funções de onda. Foi então mostrado que um determinante de Slater, um determinante de orbitais de uma partícula, primeiramente usado por Heisenberg e Dirac, trivialmente satisfazia o princípio de anti-simetria, sendo portanto, uma função de onda adequada para aplicação do princípio variacional.

O método original de Hartree pode então ser visto como uma aproximação para o método “*Hartree-Fock*”. O método de Fock é baseado fortemente na teoria de grupo e também teve difícil compreensão e aplicação pelos físicos de sua época. Em 1935, Hartree reformulou o método com o propósito de fazer cálculos [52,53].

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

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

Como dito na seção anterior, através do método de Hartree-Fock é possível descrever soluções aproximadas para a equação eletrônica de Schrödinger e determinar a energia e função de onda no estado fundamental para um sistema molecular através de um único determinante de Slater [47,49] (ver seção 2.3).

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.4.1)$$

Partindo do Hamiltoniano eletrônico fundamental (ver seção 2.2) e da função de onda descrita pelo determinante de Slater, pode-se determinar a energia mínima do sistema com a aplicação do método de variação funcional, em outras palavras, para encontrar a melhor

aproximação possível é necessário desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, dos spinorbitais, que irão compor o determinante de Slater, o qual é obtido através do princípio variacional, que nos diz que a melhor função de onda desta forma funcional é a que minimiza a energia eletrônica do sistema[49-52].

## 2.4.2 - O PRINCÍPIO VARIACIONAL

Uma maneira mais sistemática de se discutir a polaridade de uma ligação e de se encontrarem os coeficientes de uma combinação linear usada para construir os orbitais moleculares é a proporcionada pelo *princípio variacional*:

*Se uma função de onda arbitrária for usada para calcular a energia, o valor calculado nunca é menor que o da energia verdadeira.*

Este princípio é a base de todos os cálculos modernos de estrutura molecular. A função de onda arbitrária é denominada de *função de onda hipotética* [47,49]. Dado o operador Hermitiano  $H$ , existe um conjunto infinito de soluções exatas para a equação de Schrodinger, como mostra a equação a seguir:

$$H|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0,1,2, \dots \quad (2.4.2)$$

onde

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots \leq \varepsilon_n \leq \dots \quad (2.4.3)$$

Para obtenção das equações de Hartree-Fock, é necessário encontrar soluções aproximadas para as equações de autovalor, isto é, encontrar a energia mínima do sistema no estado fundamental, para este fim, utiliza-se o método variacional, o qual varia sistematicamente os spin-orbitais até que  $E_0$  seja mínimo (equação 2.4.3) [49,50].

O princípio variacional afirma que dada uma função de onda normalizada, que satisfaça as condições de contorno apropriadas (usualmente que a onda desapareça no infinito), então o valor esperado da energia é um limite superior para a energia exata no estado fundamental

(equação 2.4.4). Desta maneira, ao encontrar a mínima energia do sistema, encontramos também a melhor função de onda.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_0 \quad (2.4.4)$$

Onde

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle \\ &= \sum_a \langle \chi_a | \bar{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\ &= \sum_a^N \langle \chi_a | \bar{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

Na equação acima, desde que  $\mathbf{H}$  seja um operador Hermitiano, os autovalores  $\mathbf{E}_\alpha$  são reais e as autofunções (spin-orbitais) correspondentes são ortonormais, ou seja:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \Rightarrow \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (2.4.6)$$

Utilizando o *método de multiplicadores indeterminados de Lagrange*, o funcional  $\mathbf{L}[\chi_Z]$  dos orbitais (equação 2.4.7) pode ser minimizado.

$$L[\chi_Z] = E[\chi_Z] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} ([a|b]) - \delta_{ab} \quad (2.4.7)$$

Substituindo (2.4.5) em (2.4.7), o funcional  $\mathbf{L}[\chi_Z]$  pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} L[\chi] &= \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \bar{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ &\quad - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle) - \delta_{ab} \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

Onde  $\varepsilon_{ba}$  são os multiplicadores de Lagrange. Uma vez que  $L$  é real  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \chi_a \rangle^*$ , esses multiplicadores devem ser elementos de uma matriz hermitiana [49,50].

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (2.4.9)$$

A minimização da energia  $E_0$  do sistema é obtida através da minimização de  $L[\chi]$ . Sendo assim, vamos supor agora que os spin-orbitais sofram uma pequena variação, mudando os parâmetros sobre qual  $\chi$  depende (equação 2.4.10). Desta forma  $L[\chi]$  sofrerá uma variação.

$$\chi_a \Rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \quad (2.4.10)$$

podemos ajustar a primeira variação em  $L$  igual a zero, desde que a constante  $\delta_{ab}$  seja nula (ver equação 2.4.8).

$$\delta L[\chi_Z] = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0 \quad (2.4.11)$$

onde,

$$\delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \quad (2.4.12)$$

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

$$\begin{aligned} \delta L[\chi_Z] = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b \rangle \\ & + \langle \chi_a \chi_a | \delta\chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \delta\chi_b \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} [\langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle] \end{aligned} \quad (2.4.13)$$

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

$$\begin{aligned}
\delta L[\chi_Z] &= \left[ \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle \right. \\
&= \left. - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle \right] + \text{complexoconjugado} = 0 \quad (2.4.15)
\end{aligned}$$

Podemos utilizar as definições do operador de troca (ou de Pauli) e o de Coulomb para reescrever  $\delta L$ , os quais são dados respectivamente por [47,49]:

$$\mathcal{H}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (2.4.15)$$

$$\mathcal{G}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (2.4.16)$$

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

$$\begin{aligned}
\delta L[\chi_Z] &= \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta \chi_a^*(1) \left[ h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\mathcal{G}_b(1) - \mathcal{H}_b(1)) \chi_a(1) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \chi_b(1) \right] + \text{complexo conjugado} \quad (2.4.17)
\end{aligned}$$

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

$$\left[ h(1) + \sum_{b=1}^N \mathcal{G}_b(1) - \mathcal{H}_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \chi_b(1) \quad a = 1, 2, \dots, N \quad (2.4.18)$$

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

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N \mathcal{G}_b(1) - \mathcal{H}_b(1) \quad (2.4.19)$$

onde  $\mathbf{h}(1)$  é a soma da energia cinética eletrônica e do potencial de atração de Coulomb elétron-núcleo (ver seção 2.2) e a soma dos dois últimos termos é chamado de *potencial de Hartree-Fock*, o qual faz referência ao potencial médio visto por um elétron  $\mathbf{i}$  gerado pela presença dos demais elétrons mostrado na equação a seguir[47,49]:

$$v^{HF} = \sum_{b=1}^N \mathcal{G}_b(1) - \mathcal{H}_b(1) \quad (2.4.20)$$

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

$$f(x_1)\chi_a(x_1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab}\chi_b(x_1) \quad (2.4.21)$$

ou em outra notação,

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle \quad (2.4.22)$$

onde  $\varepsilon$  é o autovalor referente ao spin-orbital ótimo  $\chi(\mathbf{x}_i)$ .

Para obter a forma canônica da equação de autovalor de Hartree-Fock (equação 2.4.22), utilizasse a transformada unitária (equação 2.4.23). Para este fim, será considerado um novo conjunto de spin-orbitais  $\{\chi_a\}$

$$\chi_a = \sum_{b=1}^N \chi_a U_{ba} \quad (2.4.23)$$

Sendo que  $U_{ba}$  são elementos de uma matriz unitária que obedece a relação abaixo, mantendo o princípio da ortonormalidade [49-51]:

$$U^+ = U^- \Leftrightarrow U^+ U^- = 1 \quad (2.4.24)$$

Agora vamos definir uma matriz  $A$  da seguinte maneira:

$$A = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_2(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \quad (2.4.25)$$

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

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(A) \quad (2.4.26)$$

A partir da equação (2.4.23), a qual define a transformada unitária podemos estabelecer uma matriz  $A'$  a qual corresponde a matriz  $A$ , mas contendo a transformada dos spin-orbitais  $\chi_a$ .

$$\begin{aligned} A' = AU &= \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_N(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi'_1(N) & \chi'_2(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.4.27)$$

Obedecendo a seguinte propriedade:

$$\det(AB) = \det(A) \det(B) \quad (2.4.28)$$

Desta maneira,  $\mathbf{A}'$  pode ser definido como o determinante que contém a transformada dos spin-orbitais, podendo ser representado pela expressão abaixo [50-52]:

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{A}') &= \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{A}) \\ \text{ou} \\ \Phi' &= \det(\mathbf{U}) \Phi \end{aligned} \quad (2.4.29)$$

Aplicando a propriedade da equação (2.4.28) em (2.4.24), e sabendo que  $\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}^*$  (onde  $\mathbf{U}^*$  = transposta conjugada de  $\mathbf{U}$ ) obtemos o seguinte resultado [8]:

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{U}^+ \mathbf{U}) &= \det(\mathbf{U}^+) \det(\mathbf{U}) \\ &= \det(\mathbf{U})^* \det(\mathbf{U}) \\ &= |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(\mathbf{1}) = 1 \end{aligned} \quad (2.4.30)$$

Sendo que,

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\Phi} \quad (2.4.31)$$

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

$$\Phi' = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}') \quad (2.4.32)$$

Esta nova função de onda  $\Phi'$  nada mais é que o produto de uma matriz unitária  $\mathbf{U}$  pelo determinante de  $\mathbf{A}$  (equação 2.4.25). Desta forma, a única diferença entre  $\Phi$  e  $\Phi'$  é o fator fase  $e^{i\Phi}$  (ver equação 2.4.31). Mas para todos os efeitos, a função de onda original com spin-orbitais  $\chi_a$  e a função de onda transformada com spin-orbitais  $\chi_a'$  são consideradas idênticas, pois o fator fase não apresenta significado físico importante, uma vez que para um único

determinante da função de onda, qualquer valor esperado é invariante a uma transformada unitária arbitrária de spin-orbitais [49-52].

Para demonstrar o que foi dito acima, a equação (2.4.21) será simplificada e colocada na forma de uma equação de autovalor para um determinado conjunto de spin-orbitais através do uso da invariância de um único determinante a uma transformação unitária dos spin-orbitais. Mas primeiramente, será necessário determinar o efeito da transformada unitária no operador Fock e nos multiplicadores de Lagrange. As partes do operador Fock dependentes dos spin-orbitais são os operadores de troca e de Coulomb. Desta maneira, a soma da transformada dos operadores de Coulomb é:

$$\begin{aligned}
 \sum_{a=1}^N G'_a(1) &= \sum_{a=1}^N \int \chi_a'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a'(2) dx_2 \\
 &= \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N U_{ba}^* U_{ca} \int \chi_b'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c'(2) dx_2 \\
 &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \left[ \sum_{a=1}^N U_{ba}^* U_{ca} \right] \int \chi_b'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c'(2) dx_2 \quad (2.4.33)
 \end{aligned}$$

Sendo que,

$$\sum_{a=1}^N U_{ba}^* U_{ca} = \sum_{a=1}^N U_{ab} U_{ca} = (UU^+)_{cb} \quad (2.4.34)$$

Desta maneira, temos:

$$\begin{aligned}
 \sum_{a=1}^N G'_a(1) &= \sum_{b=1}^N \int \chi_b'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b'(2) dx_2 \\
 \sum_{a=1}^N G'_a(1) &= \sum_{b=1}^N G_b(1) \quad (2.4.35)
 \end{aligned}$$

Através da equação acima, podemos ver que o operador de Coulomb é invariante a uma transformação unitária, da mesma forma pode-se provar que os operadores de troca também são invariantes, o que conseqüentemente nos leva a concluir que o operador Fock é invariante sob transformação unitária, ou seja [51-53]:

$$f'(1) = f(1) \quad (2.4.36)$$

Pela multiplicação de (2.4.22) pelo fator  $\langle \chi_c |$ , mostra-se que os multiplicadores de Lagrange são elementos da matriz do operador Fock.

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \int \chi_c^*(1) f(1) \chi_a dx_1 \quad (2.4.37)$$

Onde

$$f(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (2.4.38)$$

Desta forma,

$$\begin{aligned} \langle \chi_c | f | \chi_a \rangle &= \int \chi_c^*(1) \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \chi_a dx_1 \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \int \chi_c^*(1) \chi_b(1) \chi_a dx_1 \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \int \chi_c^*(1) \chi_b(1)_a dx_1 \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle \\ &= \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta_{cb} = \varepsilon_{ca} \end{aligned} \quad (2.4.39)$$

Por conseguinte,

$$\begin{aligned}
 \varepsilon'_{ab} &= \int \chi_c^*(1) f(1) \chi_b'(1) \\
 &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N U_{ca}^* U_{db} \int \chi_c^*(1) f(1) \chi_d(1) \\
 &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N U_{ca}^* \varepsilon_{cd} U_{db}
 \end{aligned} \tag{2.4.40}$$

Em notação matricial, temos:

$$\varepsilon'_{ab} = U^+ \varepsilon U \tag{2.4.41}$$

Na equação (2.4.9),  $\varepsilon$  é uma matriz hermitiana. Desde que a transformação unitária diagonalize  $\varepsilon$ , portanto, é possível encontrar uma matriz unitária  $U$ . Desta forma, deve existir um conjunto de spin-orbitais  $\{\chi'_a\}$  para os quais a matriz de multiplicadores de Lagrange seja diagonal

$$f|\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a|\chi'_a\rangle \tag{2.4.42}$$

Este novo conjunto de spin-orbitais são chamados de *spin-orbitais canônicos*. Podemos escrever a *equação canônica de Hartree-Fock* da seguinte maneira [51-52]:

$$\begin{aligned}
 f|\chi_a\rangle &= \varepsilon_a|\chi_a\rangle \\
 \text{ou} & \\
 f(x_1)\chi_a(x_1) &= \varepsilon_a\chi_b(x_1)
 \end{aligned} \tag{2.4.43}$$

### 2.4.3 – HARTREE-FOCK RESTRITO

As equações de Hartree-Fock vistas na seção anterior consideram um conjunto geral de spin orbitais  $\chi_i$ . O método de Hartree-Fock restrito é mais específico quanto a forma dos spin orbitais, que são divididos em dois tipos: os spin-orbitais restritos, os quais tem a mesma

função espacial para funções de spin  $\alpha$  (spin up) e  $\beta$  (spin down) e os não-restritos, os quais tem diferentes funções espaciais para funções de spin [50-52].

A esta altura, é conveniente distinguir se a molécula ou átomo tem todas as camadas completas. Devido os sistemas moleculares estudados neste trabalho terem as camadas fechadas, foi então utilizada a versão restrita do método de Hartree-Fock (*RHF – Restricted Hartree-Fock*), onde o estado é singleto e os orbitais espaciais são ocupados por dois elétrons com funções de spin opostos.

Um conjunto de spins-orbitais restritos pode ser representado por:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \phi_j(r)\alpha(\omega) \\ \phi_j(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.4.44)$$

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

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_3 \dots \chi_{N-1}\chi_N\rangle \\ &= |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2 \dots \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2 \dots \phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}\rangle \end{aligned} \quad (2.4.45)$$

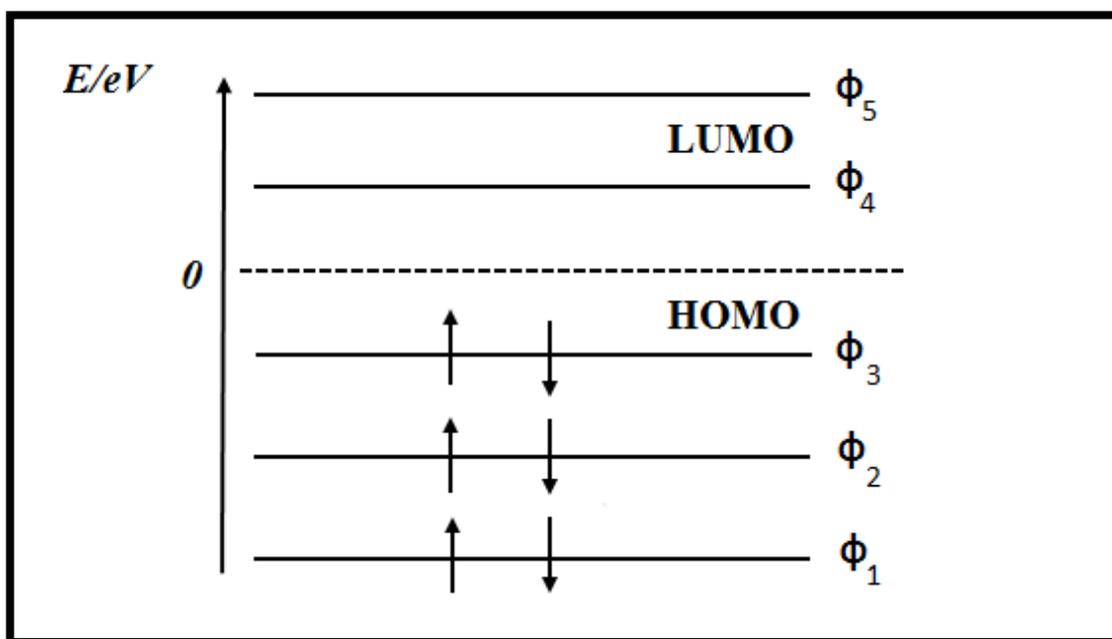


Fig. 2.2: Diagrama dos níveis de energia da versão restrita de Hartree-Fock (RHF)[51].

Nota-se a partir da figura 2.2, que os orbitais espaciais são os mesmos para  $\alpha$  (spin up) e  $\beta$  (spin down) e cada orbital espacial é ocupado por dois elétrons com spins diferentes (indicados pelas setas) de maneira a fechar a camada. O exemplo mostrado na figura é um singlete com spin total igual a zero ( $\mathbf{S} = \mathbf{0}$ ), onde  $\phi_3$  é o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e  $\phi_4$  é o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [49,51].

O uso de spin-orbitais simplifica a manipulação algébrica e a notação associada com a formulação geral de vários teoremas encontrados em química quântica. Mas por outro lado, a formulação de spin-orbital deve ser reduzida a uma que envolva somente funções e integrais espaciais para simplificação dos cálculos numéricos computacionais. Por este motivo, no método de Hartree-Fock restrito é feita uma conversão de spins-orbitais para *orbitais espaciais*.

Um *orbital molecular* é definido como uma função de onda que descreve uma única partícula, um elétron, sendo a mesma composta por um orbital espacial e função de spin. Em resumo, um orbital espacial  $\phi_r$  é uma função do vetor posição  $\mathbf{r}$  e descreve a distribuição espacial de uma partícula, sendo que  $|\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  é a probabilidade de achar um elétron num elemento de volume  $d\mathbf{r}$ . O conjunto destes orbitais obedece ao princípio da ortonormalidade [49-52].

$$\int \Phi_i^*(\mathbf{r})\Phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.4.46)$$

Sendo assim, agora vamos considerar a formulação geral da equação de Hartree-Fock:

$$f(x_1)\chi_1(x_1) = \varepsilon_1\chi_1(x_1) \quad (2.4.47)$$

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

$$\begin{aligned} f(x_1)\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1) &= \varepsilon_i\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1) \\ &e \\ f(x_1)\phi_j(r_1)\beta(\omega_1) &= \varepsilon_i\phi_j(r_1)\beta(\omega_1) \end{aligned} \quad (2.4.48)$$

Multiplicando o lado esquerdo da equação (2.4.47) por  $\alpha^*(\omega_1)$ , temos:

$$[\int \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1] \phi_j(r_1) = \varepsilon_j \phi_j(r_1) \quad (2.4.49)$$

onde o operador Fock é dado por:

$$f(x_1) = h(r_1) + \sum_{c=1}^N \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \quad (2.4.50)$$

Substituindo (2.4.50) em (2.4.49), temos:

$$\begin{aligned} [\int \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1] \phi_j(r_1) &= [\int \alpha^*(\omega_1) h(r_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1] \phi_j(r_1) \\ + \left[ \sum_{c=1}^N \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) d\omega_1 dx_2 \right] \phi_j(r_1) &= \varepsilon_j \phi_j(r_1) \end{aligned} \quad (2.4.51)$$

Vamos considerar agora  $f(\mathbf{r}_1)$  como sendo o operador de Fock para sistemas com camada fechada [49,50].

$$f(r_1) = \int \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \quad (2.4.52)$$

Desta forma, podemos reescrever a equação de Hartree-Fock (2.4.50) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} f(r_1) \phi_j(r_1) &= h(r_1) \phi_j(r_1) + \sum_{c=1}^N \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \phi_j(r_1) d\omega_1 dx_2 \\ &\quad - \sum_{c=1}^N \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_2) \phi_j(r_2) d\omega_1 dx_2 \\ f(r_1) \phi_j(r_1) &= \varepsilon_j \phi_j(r_1) \end{aligned} \quad (2.4.53)$$

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

$$\begin{aligned}
f(r_1)\phi_j(r_1) &= h(r_1)\phi_j(r_1) \\
&+ \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1)\phi_c^*(r_2)\alpha^*(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\alpha(\omega_2)\phi_c(r_2)\alpha(\omega_1)\phi_j(r_1)d\omega_1d\omega_2dx_2 \\
&+ \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1)\phi_c^*(r_2)\beta^*(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\beta(\omega_2)\phi_c(r_2)\alpha(\omega_1)\phi_j(r_1)d\omega_1d\omega_2dx_2 \\
&- \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1)\phi_c^*(r_2)\alpha^*(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\alpha(\omega_1)\phi_c(r_1)\alpha(\omega_2)\phi_j(r_2)d\omega_1d\omega_2dx_2 \\
&- \sum_{c=1}^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1)\phi_c^*(r_2)\beta^*(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\beta(\omega_1)\phi_c(r_1)\alpha(\omega_2)\phi_j(r_2)d\omega_1d\omega_2dx_2 \\
f(r_1)\phi_j(r_1) &= \varepsilon_j\phi_j(r_1) \tag{2.4.54}
\end{aligned}$$

Uma vez que,

$$\int \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 = \int \beta^*(\omega_1)\beta(\omega_1)d\omega_1 = 1 \tag{2.4.55}$$

e,

$$\int \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 = \int \beta^*(\omega_1)\beta(\omega_1)d\omega_1 = 1 \tag{2.4.55}$$

Desta forma, a equação (2.4.54) pode ser resumida a (2.4.56)

$$\begin{aligned}
f(r_1)\phi_j(r_1) &= h(r_1)\phi_j(r_1) + \left[ 2 \sum_{c=1}^{N/2} \int \phi_c^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_c(r_2)dr_2 \right] \phi_j(r_1) \\
&- \left[ \sum_{c=1}^{N/2} \int \phi_c^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(r_2)dr_2 \right] \phi_c(r_1) \tag{2.4.56}
\end{aligned}$$

onde o segundo e o terceiro termo são considerados como operador de Coulomb e de troca, respectivamente [49,50].

Desta forma, o operador de Fock é reescrito da seguinte forma:

$$f(1) = h(1) + 2 \sum_{c=1}^{N/2} J_c(1) - K_c(1) \quad (2.4.57)$$

O operador Fock restrito (para orbitais espaciais) é semelhante ao operador Fock para spinorbitais (equação 2.4.19) exceto pelo fator 2 aparecer no operador de Coulomb. Por fim, a equação de autovalor espacial de Hartree-Fock para camada fechada é dada por:

$$f(1)\phi_j(1) = \varepsilon_j\phi_j(1) \quad (2.4.58)$$

onde,

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{b=1}^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib} \quad (2.4.59)$$

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

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \langle a | h | a \rangle + \sum_a^{N/2} \langle aa | bb \rangle - \langle ab | ba \rangle \\ &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} J_{ab} - K_{ab} \end{aligned} \quad (2.4.60)$$

#### 2.4.4 – HARTREE-FOCK ROOTHAAN

A dificuldade com o procedimento *HF – SCF* está na solução numérica das equações de Hartree-Fock, uma tarefa onerosa mesmo para computadores poderosos. Assim foi necessária uma modificação da técnica antes que o procedimento pudesse ser de utilidade aos químicos. Sabemos como os orbitais moleculares são contruídos como combinações lineares de orbitais atômicos [47-49]. Essa abordagem simples foi adotada em 1951 independentemente por C. C. J. Roothaan e C. G. Hall, que obtiveram uma forma de converter as equações de Hartree-Fock

para os orbitais moleculares em equações para os coeficientes que apareceram nas CLOA (Combinações lineares de orbitais atômicos) usada para simular os orbitais moleculares. É possível resolver numericamente as equações de Hartree-Fock para sistemas moleculares pequenos, mas para sistemas maiores se torna muito complicado. A contribuição de Roothaan foi a introdução de um conjunto de funções de base espaciais conhecidas, afim de mostrar que a equação diferencial de Hartree-Fock poderia ser convertida a um conjunto de equações algébricas [49-51].

Na equação abaixo os orbitais moleculares são expandidos linearmente em termos de um conjunto de  $K$  funções de base conhecidas  $\{\psi_{\mu}(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ .

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \psi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.4.61)$$

Podemos obter a equação matricial de Hartree-Fock em termos de  $C_{\mu i}$  pela substituição de (2.4.61) em (2.4.58), ou seja:

$$f(r_1) \sum_{v=1}^K C_{vi} \psi_v(r_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K C_{vi} \psi_v(r_1) \quad (2.4.62)$$

multiplicando a equação (2.4.62) pelo fator  $\psi_{\mu}^*(r_1)$ , temos:

$$\sum_{v=1}^K C_{vi} \int \psi_{\mu}^*(r_1) f(r_1) \psi_v(r_1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K C_{vi} \int \psi_{\mu}^*(r_1) \psi_v(r_1) dr_1 \quad (2.4.63)$$

Da equação acima, podemos definir duas matrizes:

1ª – *Matriz Overlap* ( *Matriz de Superposição*)  $\mathbf{S}$ :

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 \quad (2.4.64)$$

Também chamada de *Matriz Métrica*, é uma matriz Hermitiana  $\mathbf{K} \times \mathbf{K}$  com a magnitude igual a  $\mathbf{0} \leq \mathbf{S}_{\mu\nu} \leq \mathbf{1}$ . Os elementos diagonais dessa matriz são unitários e os elementos fora

da diagonal são menores que “um” em magnitude. O sinal dos elementos fora da diagonal dependem do sinal das duas funções de base, a orientação relativa e separação no espaço [49-52].

2ª – *Matriz Fock F*:

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(r_1) f(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 \quad (2.4.65)$$

Também é uma matriz Hermitiana  $K \times K$ , que representa o operador Fock (equação 2.4.57) com o conjunto de funções de base. Substituindo (2.4.57) em (2.4.65), temos:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int \psi_{\mu}^*(r_1) h(r_1) \psi_{\nu}(r_1) dr_1 + \sum_{c=1}^{N/2} \int \psi_{\mu}^*(r_1) [2J_c(r_1) - K_c(r_1)] \psi_{\nu}(r_1) \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{c=1}^{N/2} 2 \langle \mu\nu | cc \rangle - \langle \mu c | c\nu \rangle \end{aligned} \quad (2.4.66)$$

Onde  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  é a matriz Hamiltoniana de núcleo ou “central” que contém o operador  $h(r_1)$ , o qual é a soma da energia cinética  $T_{\mu\nu}$  e a atração nuclear  $V_{\mu\nu}^{\text{nucl}}$  de um elétron (ver equação 2.2.2). Desta forma,  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  é dada pela seguinte equação:

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nucl}} \quad (2.4.67)$$

Para transformar a equação (2.4.66) na matriz Fock, é necessário inserir a expansão linear dos orbitais moleculares em termos de dois elétrons. Desta forma, podemos reescrever (2.4.66) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{c=1}^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda c} C_{\sigma c}^* [2 \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.4.68)$$

Onde  $G_{\mu\nu}$  é o termo de dois elétrons da matriz de Fock, que depende da matriz densidade  $P_{\lambda\sigma}$  e o conjunto de integrais de dois elétrons  $\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle$ , dados respectivamente por [50-52]:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{c=1}^{N/2} C_{\lambda c} C_{\sigma c}^* \quad (2.4.69)$$

$$\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle = \int \psi_{\mu}^*(r_1)\psi_{\nu}(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}^*(r_2)\psi_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.4.70)$$

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

$$\sum_{v=1}^K C_{vi} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K C_{vi} S_{\mu\nu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.4.71)$$

que é o mesmo que:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.4.72)$$

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

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (2.4.73)$$

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (2.4.74)$$

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

Se temos um conjunto de funções  $\{\psi_\mu\}$  não ortogonais dado por [50-53]:

$$\int \psi_\mu^*(r) \psi_\nu(r) dr = S_{\mu\nu} \quad (2.4.75)$$

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

$$\psi'_\mu = \sum_{\nu=1}^K X_{\nu\mu} \psi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (2.4.76)$$

Aplicando o conjunto de funções transformadas (equação 2.4.76) em (2.4.75), obtemos um conjunto ortonormal dado por:

$$\begin{aligned} \int \psi'_\mu^*(r) \psi'_\nu(r) dr &= \int \left[ \sum_{\lambda=1}^K X_{\lambda\mu}^* \psi_\lambda^*(r) \right] \left[ \sum_{\sigma=1}^K X_{\sigma\nu} \psi_\sigma(r) \right] dr \\ &= \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K X_{\lambda\mu}^* \int \psi_\lambda^*(r) \psi_\sigma(r) X_{\sigma\nu} dr \\ &= \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.4.77)$$

que pode ser escrita na forma matricial como

$$\mathbf{X}^+ \mathbf{S} \mathbf{X} \quad (2.4.78)$$

Como  $\mathbf{S}$  é uma matriz Hermitiana ( $\mathbf{S} = \mathbf{S}^+$ ), então:

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}^+ = \mathbf{S}^{-1/2} \quad (2.4.79)$$

Desta maneira, temos:

$$S^{-1/2}SS^{-1/2} = S^{-1/2}S^{+1/2} = S^0 = 1 \quad (2.4.80)$$

Sendo assim,

$$X^+SX = 1 \quad (2.4.81)$$

que é chamado de *ortogonalização simétrica*.

Considerando agora que um conjunto de funções de base dado pela equação (2.4.61), então a transformada desse conjunto pode ser escrito da seguinte forma [50-53]:

$$\phi'_i = \sum_{\mu=1}^K C'_{\mu i} \psi'_\mu \quad (2.4.82)$$

Substituindo (2.4.76) em (2.4.82), temos:

$$\phi'_i = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K C'_{\mu i} X_{\nu\mu} \psi_\nu \quad (2.4.83)$$

Comparando (2.4.61) com a equação (2.4.83) vemos que,

$$C = XC' \quad (2.4.84)$$

Aplicando (2.4.84) na equação (2.4.72), temos:

$$FXC' = SXC'\varepsilon \quad (2.4.85)$$

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

$$(X^+FX)C' = (X^+SX)C'\varepsilon \quad (2.4.86)$$

Sendo

$$F' = (X^+FX) \quad (2.4.87)$$

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

$$F'C' = C'\varepsilon \quad (2.4.88)$$

Desta maneira, obtemos a equação na forma de matriz de autovalor canônica, denominada de *Equação de Hartree-Fock Roothaan*, a qual pode ser resolvida de forma auto-consistente pelo método SFC (*Self-Consistent Field*), uma vez que existe dependência entre elementos da equação. Por exemplo, podemos usar as equações (2.4.87), (2.4.88) e (2.4.84) para resolver as equações de Roothaan em termos de  $C$  e  $\varepsilon$ . A transformação da equação integro-diferencial de Hartree-Fock em uma equação de autovalor matricial canônica facilita os cálculos, pois como as funções spin-orbitais possuem um comportamento radial oscilante, a resolução das integrais utilizando métodos numéricos seria muito difícil [50-53]. A introdução das funções de base possibilita a resolução das integrais de forma analítica, simplificando os cálculos.

## 2.5 – TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE (DFT)

Proposto em 1964 por Hohenber, Kohn e Sham, a *Teoria do Funcional Densidade (DFT)* é um dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica para sistemas moleculares com maior sucesso atualmente, o qual usa a densidade eletrônica como variável fundamental (em vez da função de onda como na teoria *HF*) para descrever a energia de um sistema eletrônico no estado fundamental [47,51].

Diferente da função de onda, que é uma função de quatro coordenadas ( $3N$  de espaço e  $N$  de spin), a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  é igual a probabilidade de encontrar um elétron em um elemento de volume  $d\mathbf{r}(dx, dy, dz)$ , sendo portanto, uma função das três coordenadas de espaço somente, podendo ser representada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^M |\psi_i(r)|^2 \quad (2.5.1)$$

A DFT baseia-se nos seguintes teoremas:

**Teorema 1** – “O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.”

**Teorema 2** – “A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata.”

O problema de  $N$  elétrons pode então ser resolvido a partir de um sistema de equações monoelétrônicas autoconsistentes denominadas *equações de Kohn-Sham*, que são da forma:

$$f^{KS} \chi_a = \varepsilon_a \chi_a \quad (2.5.2)$$

Onde  $f^{KS}$  é o operador Kohn-Sham, análogo ao operador *Fock*, dado por:

$$f^{KS} = \frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(r) \quad (2.5.3)$$

na qual o primeiro termo é a energia cinética  $T$  e  $V^{KS}$  o “potencial de Kohn-Sham” que assume a seguinte forma:

$$V^{KS}|\rho(r)| = V_{ext}(r) + V_{Hartree}|\rho(r)| + V_{XC}|\rho(r)| \quad (2.5.4)$$

Onde  $V_{ext}$  é o potencial atração elétron-núcleo (potencial externo),  $V_{Hartree}$  é um termo funcional de  $\rho$  relativo à aproximação de Hartree (campo médio sentido pelo elétron), semelhante ao operador  $J$  (equação 2.4.19) [51] e  $V_{XC}$  é o termo permuta-correlação que contém as contribuições de permuta  $V_X$  e correlação  $V_C$ .  $V_{ext}$ ,  $V_{Hartree}$  e  $V_{XC}$  são dados respectivamente por:

$$V_{ext}(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad (2.5.5)$$

$$V_{Hartree} = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d\tau \quad (2.5.6)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.5.7)$$

O processo autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham consiste primeiramente em fazer uma escolha criteriosa da densidade  $\rho_0(\mathbf{r})$ , a partir da qual se calcula  $V^{KS}$ . Este potencial então é introduzido nas equações de Kohn-Sham, obtendo-se desta maneira os orbitais e as energias. A partir dos orbitais obtidos é calculada a nova densidade  $\rho_0(\mathbf{r})$ , com a qual se calcula novamente  $V^{KS}$  e desta maneira o processo se repete até obter convergência. O ciclo termina quando o critério de convergência é alcançado. Os dois critérios mais usados são baseados nas diferenças das densidades  $\rho^{(i)}$  ou energias totais  $E^{(i)}$  de duas interações sucessivas [49,51].

A representação do ciclo descrito acima é mostrada na figura a seguir:

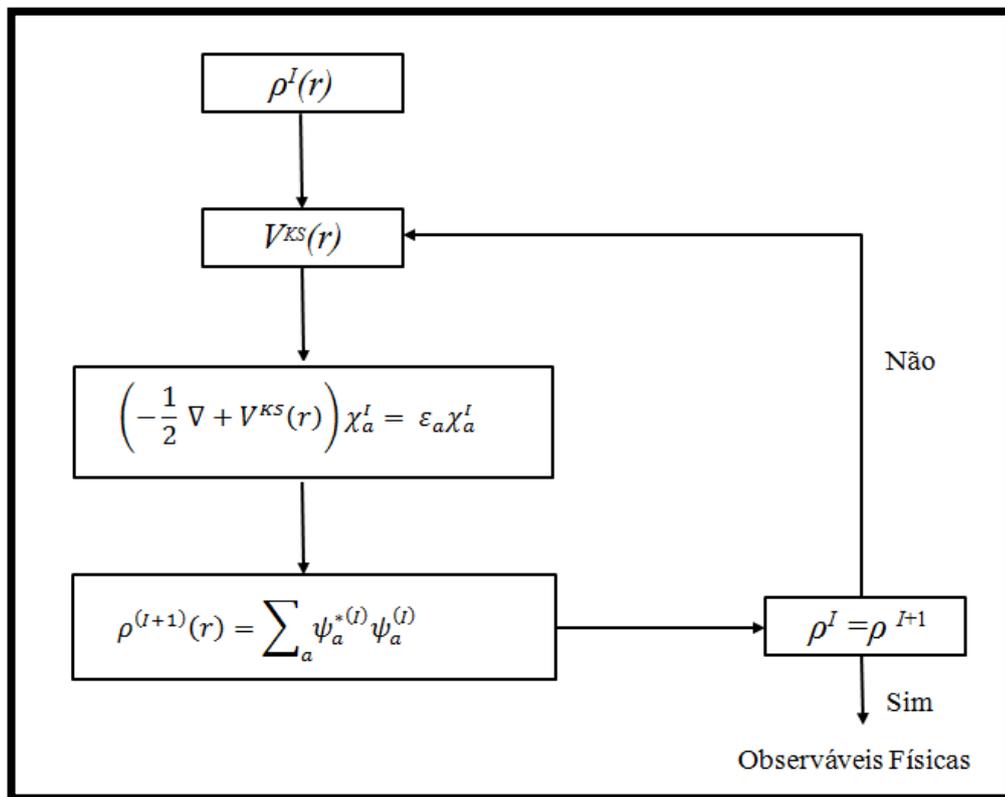


Fig. 2.3: Representação esquemática do ciclo de autoconsistência [51].

Com a utilização de uma base para os orbitais Kohn-Sham torna-se necessário diagonalizar a matriz  $F^{KS}$  da mesma maneira como é preciso diagonalizar  $F$  no método de Hartree-Fock. A minimização da energia é feita também pelos multiplicadores de Lagrange baseada no princípio variacional, com a diferença que o fator de normalização é dado por:

$$\rho(r)d\tau = N \quad (2.5.8)$$

A expressão de energia total (equação 2.5.9) é análoga a da teoria **HF**, diferindo apenas no operador de Kohn-Sham e por usar a densidade eletrônica como variável fundamental.

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.5.9)$$

onde,

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.5.10)$$

Substituindo (2.5.10) em (2.5.9), temos:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int \rho(r)E_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (2.5.11)$$

O último termo é referente ao termo de troca e de correlação. Os orbitais de Kohn-Sham servem como ferramenta para calcular a densidade eletrônica [49,51], levando em consideração os efeitos de correlação, o que não ocorre na metodologia de Hartree-Fock.

## 2.6 - FUNÇÕES DE GREEN FORA DO EQUILÍBRIO (NGEF)

Considerando que a molécula é apresentada como um conjunto de níveis de energia, colocada entre dois eletrodos, lado esquerdo **L** e lado direito **R**. Os eletrodos são tratados como reservatórios de elétrons livres. Assim, podemos considerar todos os núcleos atômicos na molécula serem fixados às suas posições de equilíbrio, o que corresponde a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta é uma primeira aproximação razoável adequada a baixas temperaturas onde a energia térmica  $k_B T$  é muito menor do que os níveis moleculares dilatados proveniente do acoplamento da molécula aos eletrodos, os quais caracterizam-se como energia  $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$  [52]. Dentro desta aproximação, os níveis de energia da molécula são independentes do tempo.

Quando uma molécula é fracamente acoplada aos contatos, a transferência de carga é insignificante, e os orbitais moleculares permanecem quase sem perturbação. Quanto mais forte é o acoplamento, uma mudança mais perceptível se dá aos orbitais moleculares. Assim

falando de orbitais moleculares é preciso perceber que devido ao acoplamento da molécula aos contatos, estes níveis de energia são deslocados de suas posições inerentes a molécula única. Além disso, o acoplamento aos contatos resulta no alargamento dos níveis de energia. Para levar isso em conta de uma forma mais simples pode-se substituir um nível discreto com a energia  $E_0$  com uma densidade de Lorentz de estados  $D(E)$ , dependendo da energia  $E$ :

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E-E_0) + (\Gamma/2)^2} \quad (2.6.1)$$

Enquanto não existir uma tensão de polarização aplicada através da junção, o último vestígio de equilíbrio é caracterizado pelo equilíbrio da energia de Fermi  $E_F$ . A localização da energia de Fermi é o fator mais importante que determina a condução através da ponte molecular em baixa tensão de polarização. Temos afirmado que a condução depende da disponibilidade de estados em torno de  $E = \mu$ ; não importa se eles estão vazios ou cheios. Vamos considerar que o que faz com que o fluxo de elétrons aconteça a partir da fonte para o dreno, é a bateria diminuindo os níveis de energia no contato de dreno com respeito ao contato da fonte (assumindo  $V_D$  ser positivo) e conserva-os em potenciais eletroquímicos distintos separados por  $qV_D$ :

$$\mu_L - \mu_R = qV_D \quad (2.6.2)$$

dando origem a duas funções de Fermi diferentes:

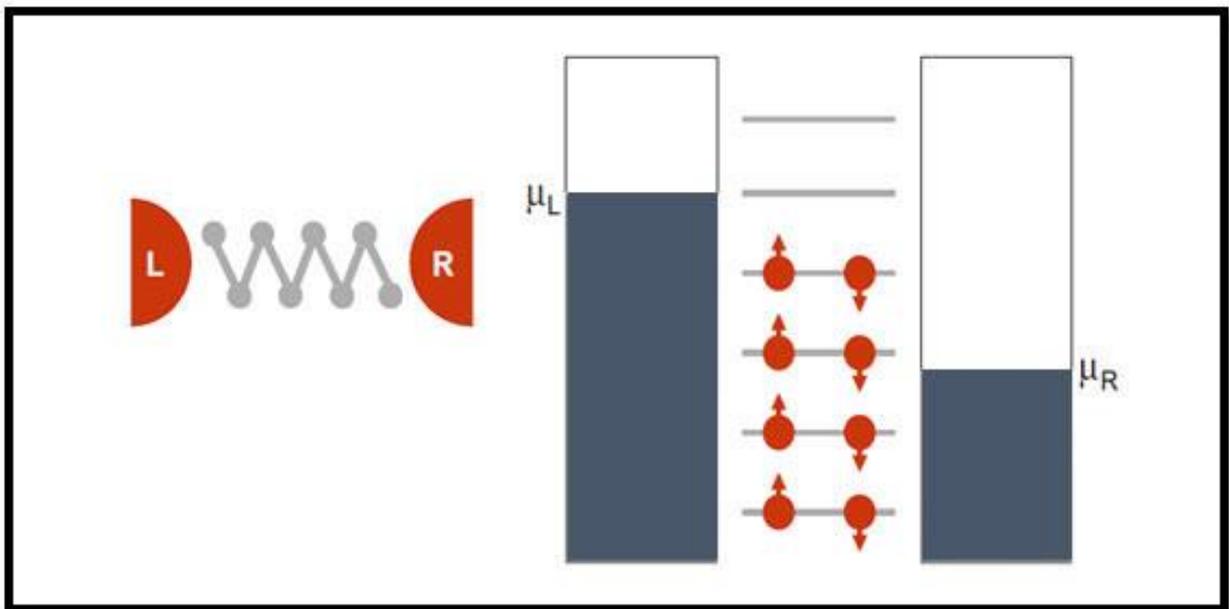
$$f_1 \equiv \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_1)/k_B T]} = f_0(E - \mu_1) \quad (2.6.3)$$

e

$$f_2 \equiv \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_2)/k_B T]} = f_0(E - \mu_2) \quad (2.6.4)$$

Em semicondutores em geral, o nível de Fermi está situado no meio da banda proibida separando a banda de valência a partir da banda de condução. A intensidade e o caráter da transferência de carga entre a molécula e os contatos na junção MMM (metal-molécula-metal), controlam a localização do nível de Fermi [52,53]. Normalmente, em cálculos de transporte relativo aos sistemas práticos, a  $E_F$  é assumido ser localizado em algum lugar entre HOMO e LUMO, e ela é tratada como um parâmetro de ajuste, cujo valor é escolhido dentro

de certos limites razoáveis para proporcionar um melhor acordo com características experimentais de transporte. A localização precisa da energia de Fermi é muito difícil descobrir devido à sua alta sensibilidade para as correlações eletrônicas, polarização e imagem de cargas sobre os eletrodos, bem como a geometria precisa dos contatos entre a molécula e os eletrodos, como mostra a figura 2.4,



*Fig. 2.4: Desenho esquemático de uma junção de metal-molécula-metal (esquerda). A molécula é representada por um conjunto de níveis de energia de spin-degenerado (direita). Quando a tensão de polarização é aplicada através da junção, os níveis situados entre  $\mu_L$  e  $\mu_R$  servem como canais para o transporte de elétrons[52]*

Quando a tensão de polarização é aplicada através da junção, mantém os contatos esquerda e direita em diferentes potenciais eletroquímicos  $\mu_L$  e  $\mu_R$ . Em seguida, a corrente elétrica aparece na junção, e os níveis de energia moleculares situados entre os potenciais eletroquímicos  $\mu_L$  e  $\mu_R$  assumem a maior parte na manutenção dessa corrente. Então, orbitais moleculares funcionam como canais para a transmissão de elétrons. Pode-se ilustrar isto usando um modelo muito simples para a junção (MMM) [52,53]. Dentro deste modelo, a ponte molecular é simulada por um único nível de energia de spin degenerado com a energia  $E_0$ . Um elétron colocado no nível escapa através dos condutores às taxas de tunelamento de

$\frac{\Gamma_\beta}{\hbar}$  onde o índice  $\beta$  é a rotulagem que significa contatos esquerdo e direito. Quando o nível permanece no equilíbrio com o contato  $\beta$ , o número de elétrons no nível é igual a:

$$n_\beta = 2f_\beta(E_0) \quad (2.6.5)$$

Onde  $f_\beta(E_0)$  é a função de distribuição de Fermi:

$$f_\beta(E) = \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{E - \mu_\beta}{kT} \right] \right\}^{-1} \quad (2.6.6)$$

Em condições de não equilíbrio, a ocupação do nível ( $n$ ) pode ser encontrada igualando a corrente  $I_L$  que flui através do contato metal-molécula à esquerda:

$$I_L = \frac{e\Gamma_L}{\hbar} (n_L - n) \quad (2.6.7)$$

Para a corrente  $I_R$  fluindo através do contato direito:

$$I_R = \frac{e\Gamma_R}{\hbar} (n - n_R) \quad (2.6.8)$$

Isto dá

$$n = 2 \frac{\Gamma_L f_L(E_0) + \Gamma_R f_R(E_0)}{\Gamma_L + \Gamma_R} \quad (2.6.9)$$

Substituindo esta expressão na Eq. (2.6.7) ou (2.6.8), obtemos

$$I = \frac{2e}{\hbar} \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \{f_L(E_0) - f_R(E_0)\} \quad (2.6.10)$$

Aqui,  $e$  é a carga do elétron.

Este resultado confirma que a corrente flui apenas na janela de tensão de polarização onde a diferença das funções de Fermi assumem valores diferentes de zero. O nível de energia na ponte  $E_0$  pode servir como o canal de transporte quando ele está situado nesta janela, mas não de outro modo [52,53]. Além disso, a expressão (2.6.10) mostra a corrente ser inversamente proporcional à  $\hbar/\Gamma_{eff}$  dada pela relação:

$$\frac{\hbar}{\Gamma_{eff}} = \frac{\hbar}{\Gamma_L} + \frac{\hbar}{\Gamma_L} \quad (2.6.11)$$

Assim, a quantidade  $\hbar/\Gamma_{eff}$  tem o significado físico do tempo total de escape para o elétron do canal. Dentro do modelo simplificado adotado, o tempo de trânsito no interior do canal é zero e a resistência da junção trata somente a partir dos contatos entre os condutores e a ponte molecular.

Deduzindo as expressões (2.6.9) e (2.6.10) desprezamos a ampliação do nível da ponte devido ao seu acoplamento aos eletrodos. Para levar este efeito em consideração precisamos multiplicar os lados direitos das expressões (2.6.9) e (2.6.10) pela expressão de Lorentz (2.6.1) e realizamos a integração sobre as energias [52,53]. Além disso, nas expressões para as funções de Fermi nos integrandos, o nível de energia  $E_0$  da ponte deve ser substituído pela variável  $E$ . Os resultados são

$$n = \frac{1}{\pi} \int \frac{\Gamma_L f_L(E) + \Gamma_R f_R(E)}{(E-E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} dE \quad (2.6.12)$$

Assim,

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} \int \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{(E-E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \{f_L(E) - f_R(E)\} dE \quad (2.6.13)$$

Esta expressão concorda com a fórmula de Landauer bem conhecido para a corrente de túnel de elétrons:

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} \int T(E) \{f_L(E) - f_R(E)\} dE \quad (2.6.14)$$

Onde a função de transmissão de elétrons  $T(E)$  tem a forma:

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_L^i \Gamma_R^i}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_L^i + \Gamma_R^i}{2}\right)^2} \quad (2.6.15)$$

## CAPÍTULO 3

### DISCUSSÕES E RESULTADOS

#### INTRODUÇÃO

Moléculas individuais como uma unidade eletrônica ativa têm atraído grande atenção tanto da comunidade científica como da indústria. Moléculas individuais podem oferecer várias propriedades únicas como uma unidade eletrônica. O tamanho está dentro de vários nanômetros para a maioria das moléculas individuais e, portanto, o espectro eletrônico é quantizado com a escala típica de energia em  $eV$ . Outra grande vantagem é a sua enorme diversidade e funcionalidade. Não existe um número incrivelmente grande de produtos químicos, e os seus diferentes produtos químicos e funções elétricas, podem abrir muitas novas possibilidades que nunca estiveram disponíveis.

#### 3.1 - TRANSPORTE DE ELÉTRONS EM SISTEMAS EM NANOESCALA

Condutância elétrica de um objeto macroscópico é descrita pela bem conhecida lei de Ohm. A condutância ( $G$ ) de um condutor é proporcional à sua área ( $A$ ) e inversamente proporcional ao seu comprimento ( $L$ ). Normalmente,

$$G = \sigma \frac{A}{L} \quad (3.1)$$

Aqui  $\sigma$  é a condutividade do condutor, que é decidido, principalmente, pela densidade de portadores de carga e o percurso médio [53].

Como o condutor fica menor, vários efeitos que são insignificantes em um condutor macroscópico, tornam-se cada vez mais importante. Em objetos muito pequenos tais como nanoestruturas e moléculas, transporte de elétrons normalmente não seguem a lei de Ohm. Existem várias razões pelas quais a lei de Ohm falha em tal escala extremamente pequena. Em primeiro lugar, o tamanho do elétron é menor do que o percurso médio. Assim, o transporte não é um processo difusivo como descrito pela lei de Ohm. Em vez disso, é em um regime de condução balístico, onde um transportador de carga não experimenta dispersão dentro do condutor. Em segundo lugar, o contato entre os eletrodos macroscópicos e o condutor em nanoescala afeta fortemente a condutância total. Dependendo das propriedades

do contato, o comportamento geral de transportes pode ser muito diferente e portanto, a compreensão da natureza do contato é extremamente importante. Em terceiro lugar, um objeto em nanoescala tem uma grande carga de energia além de um espectro de excitação quantizada. Ambos afetam fortemente o transporte de elétrons, especialmente em baixas temperaturas [52,53].

Estudar o comportamento de transporte destes objetos muito pequeno é um problema científico muito interessante, e também tem muitas implicações práticas, especialmente para a indústria microeletrônica. Nos últimos anos, o estudo de transporte de elétrons em objetos em nanoescala tornou-se um dos campos mais ativos em física da matéria condensada e também atraiu enormes esforços de pesquisa de várias outras disciplinas da ciência. Até à presente data, muitos sistemas em nanoescalas têm sido investigados, incluindo nanoestruturas de estado sólido bem como nanoestruturas químicas tais como os nanotubos de carbono e nanocristais[54]. Medidas de transporte em tais sistemas exibiu uma multiplicidade de novos comportamentos interessantes que não podem ser explicados dentro do âmbito da teoria macroscópica convencional. Sendo assim, o tema proposto para esta tese é apresentar as características do dispositivo em nanoescala e transporte eletrônico para os sistemas de Carbyne, com vários comprimentos, a variação do comprimento está na quantidade de ligações –  $C \equiv C$  –. (ligações simples e tríplas para cada carbono), sendo as estruturas compostas por 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110 átomos de carbono, e um átomo de enxofre em cada uma das extremidades, como mostrado na figura 3.1 a seguir, para todas as estruturas é observada um grande potencial de investigação, devido ao seu papel em processos de transferência eletrônica de carga quando submetido a um campo elétrico externo.

Na nossa simulação usamos o bem conhecido cálculo de Hartree-Fock (HF), aplicada a fim de confirmar a metodologia. Em suma, a aproximação HF permite cálculos de propriedades eletrônicas através da técnica de campo auto-consistente (SCF), acrescentando o método de correlação eletrônica para a função de onda assimétrica. Como exemplo, temos as propostas de Becke (B), Lee, Yang e Parr (LYP), respectivamente, resultando em uma abordagem híbrida B3LYP [55]. Os métodos de aproximação usam um conjunto base, responsável pela resolução aproximada de sistemas extensivos. A escolha adequada das funções de base deve representar os orbitais moleculares, de forma satisfatória, bases Slater [56] são os mais adequados para o cálculo das funções de onda eletrônicas. Conjuntos de base de valência como 6-31G tem duas (ou mais) funções Slater aproximada para cada valência de orbital. As

funções de onda foram descritas pelo conjunto-base completo 6-31G que inclui duas funções de polarização. Em ambos os cálculos, os efeitos do campo elétrico na molécula foram considerados.

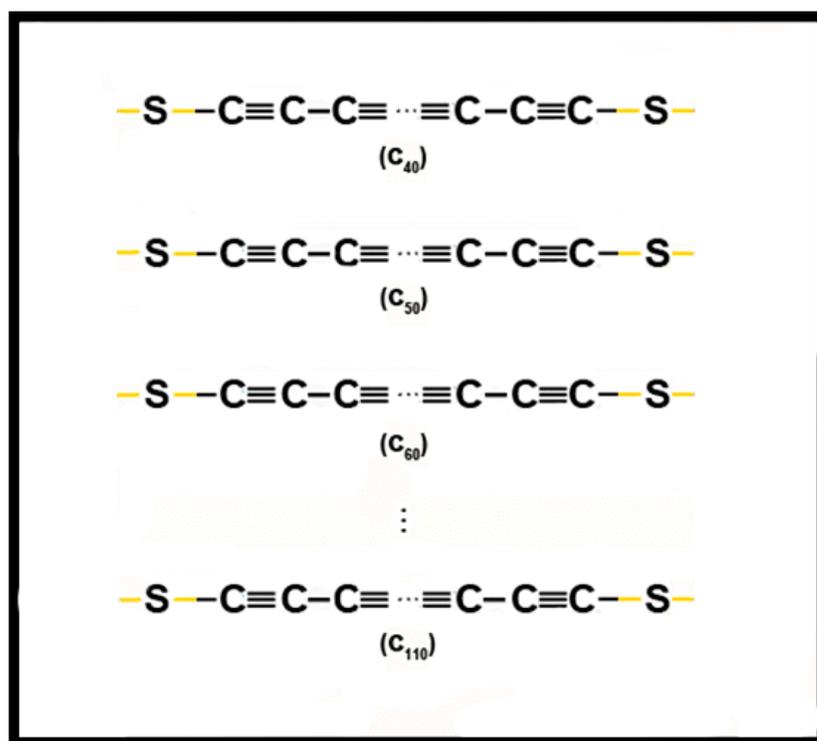
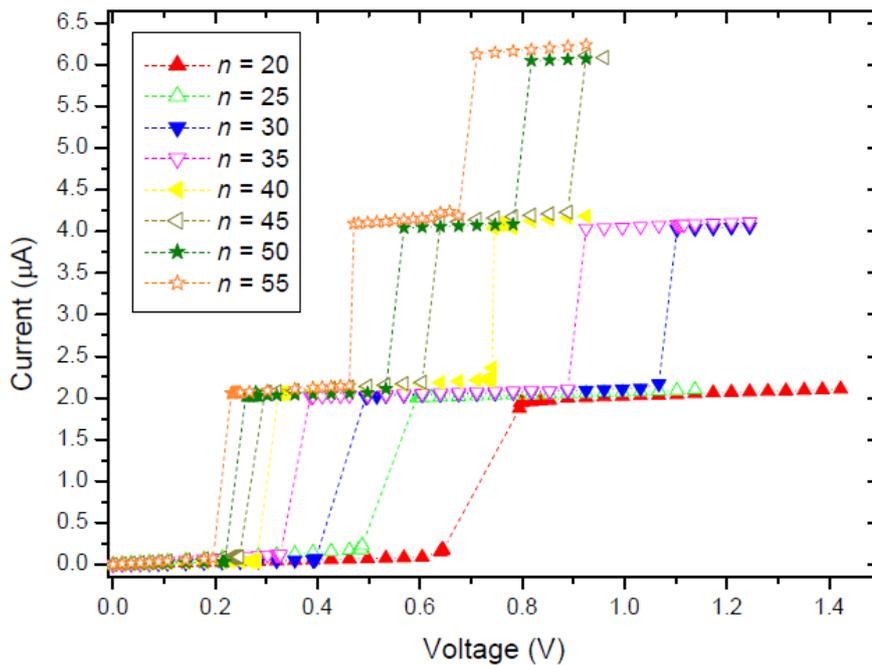


Fig. 3.1: Fórmula estrutural molecular correspondente aos Carbynes  $C_{40}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{100}$  e  $C_{110}$  com 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, e 55 conjugações  $\pi$  respectivamente e um átomo de enxofre em cada uma das extremidades.

### 3.1.1 – CORRENTE VS VOLTAGEM PARA O DISPOSITIVO DE CARBYNE

A Figura 3.2 mostra uma corrente simulada versus uma voltagem para um dispositivo de carbyne. Vemos no dispositivo carbyne  $n = 20$  conjugações, gráfico de cor (vermelha) que até  $0,6V$  o sistema molecular se encontra desligado (in off) e a acumulação de carga permanece quase zero. Em seguida, o sistema entra em ressonância e a corrente atinge um patamar igual a  $2mA$ . Isso acontece devido a quântica molecular, quando o canal de condução é alcançado, esse comportamento também é encontrado para as demais estruturas. Temos também comportamento semelhante para o carbyne  $n = 25$  conjugações, mas a ressonância

ocorre quando a tensão está em  $0,5V$ . É possível resumir os nanodispositivos em 3 sub-classes com 1, 2 e 3 ressonâncias. A característica de simetria da estrutura apresentada neste sistema apresenta efeito de polarização apenas pela polarização elétrica aplicada e isto permite que a carga acumulada numa extremidade da molécula tenha a mesma taxa de esgotamento do lado oposto. Os sistemas têm um comportamento particular correspondente à variação na conformação com  $n$  (tríplas ligações).



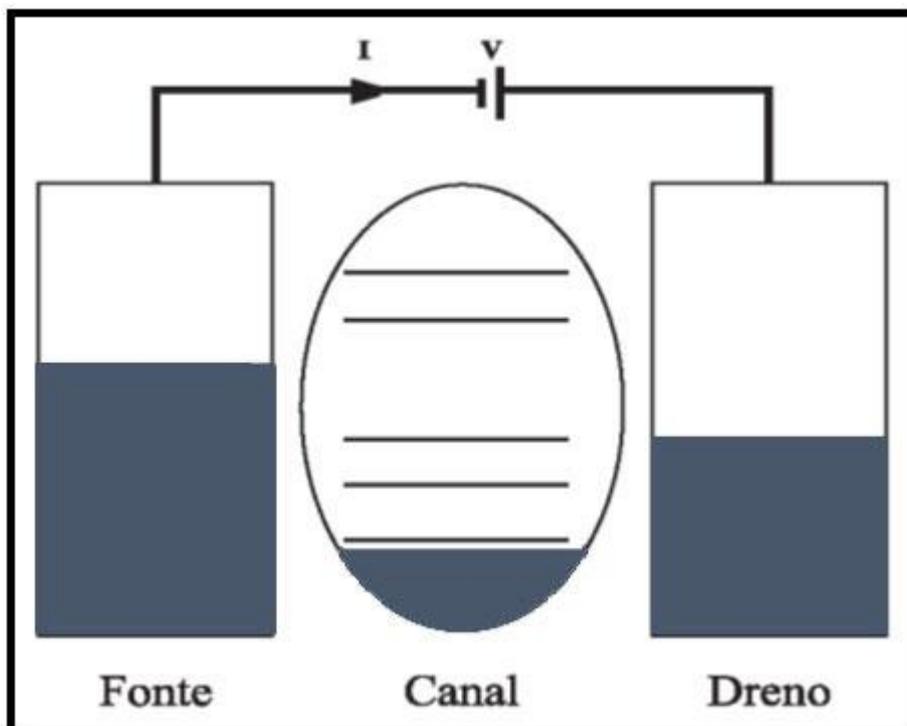
*Fig. 3.2: característica corrente-tensão das ligações triplas para  $n = 20$  a  $55$ , essas variações são adicionadas a cada cinco unidades em ligações triplas.*

Para carbynes com  $n = 20$  e  $25$  conjugações, é possível observar um único intervalo de tensão de ressonância, sendo este intervalo representado por  $]0,64V, 0.79V[$  e  $]0,48V, 0.59V[$  respectivamente, onde os valores da corrente aumentam repentinamente por pequena diferença de inclinação; este efeito é devido a minimização do gap de energia e os orbitais moleculares de fronteira se sobrepõem [57,58], demonstrando a janela operacional onde ocorre o tunelamento ressonante de portadores minoritários para os eletrodos, depois que o regime de saturação é atingido. Além disso, quando  $n$  aumenta, a polarização necessária para a redução do efeito de ressonância e o número de ressonâncias aumenta para dois, em carbynes de  $n = 30$  conjugações até  $n = 40$  conjugações, e temos ainda, três ressonâncias

para carbynes com  $n$  a partir de 45 até 55 conjugações. Esta característica é levada em consideração, porque as elevações de elétrons  $\pi$  na molécula permitem uma grande redução de acumulação de carga e de barreira de túnel eletrônico.

### 3.1.2 - TRANSPORTE DE ELÉTRONS EM DISPOSITIVOS DE MOLÉCULA ÚNICA

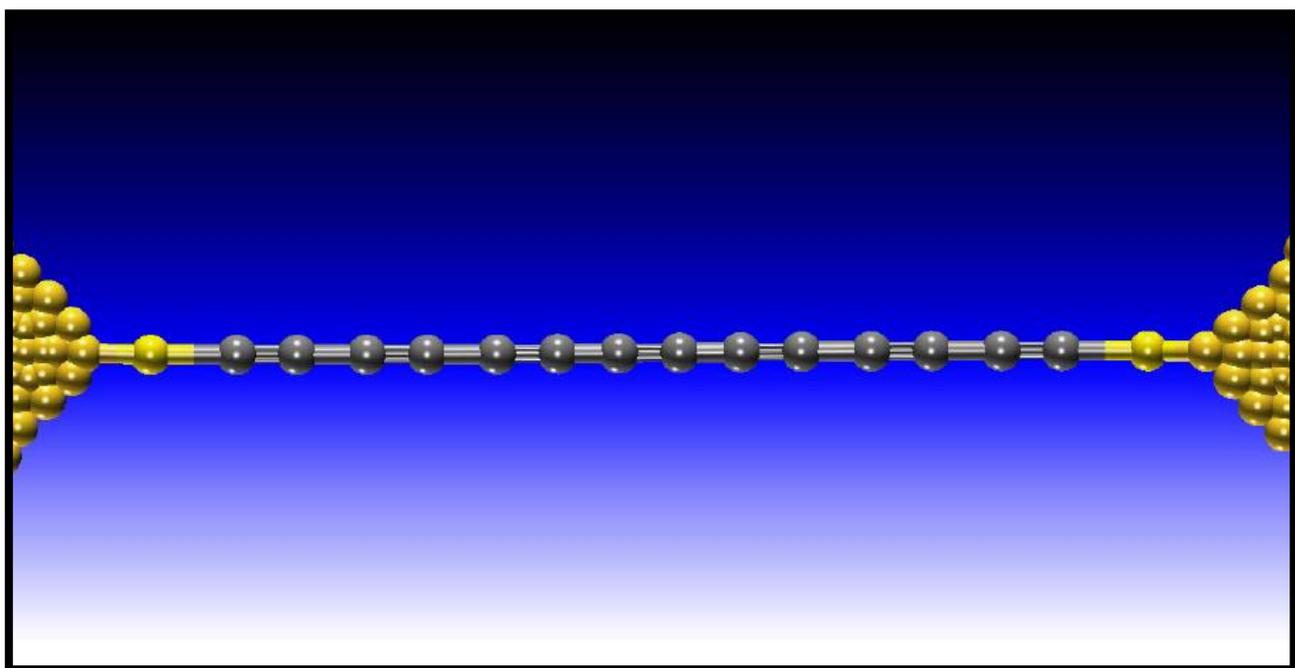
Moléculas foram propostas pela primeira vez como uma unidade eletrônica ativa por Aviram e Ratner [59], em 1974. Eles propuseram que pode-se esperar um comportamento de corrente de retificação a partir de certos tipos de moléculas que são representadas por  $S - \sigma - D$ , onde  $S$  representa uma unidade doadora (fonte) de elétrons com grande energia de ionização, e  $D$  representa uma unidade aceitadora (dreno) de elétrons, com grande afinidade eletrônica, e  $\sigma$  é uma ponte de condução molecular (região espalhadora), que conecta  $S$  com  $D$ . Outros tipos de moléculas para as unidades eletrônicas principais são também propostas, incluindo fios moleculares e chaves moleculares.



*Fig. 3.3: Medição de Condutância de uma molécula única. A polarização é aplicada entre os eletrodos enquanto a corrente que flui através da molécula é medida [53].*

Medições de transporte de elétrons em moléculas individuais exigem o que é, em princípio, um esquema experimental relativamente simples (Figura 3.3). Uma molécula é conectada por dois eletrodos metálicos macroscópicos. Estes eletrodos são ligados a um equipamento fora para medir a corrente e voltagem. Para medir a condutância, aplica-se uma tensão de polarização (V) entre os eletrodos e, em seguida, mede a corrente (I) que flui através do dispositivo.

Em nosso trabalho de tese aplicamos o procedimento proposto acima, especificamente, para o transporte eletrônico para um dispositivo molecular Carbyne apresentado na figura 3.4, o sistema consiste de uma região espalhadora (carbyne), ligada por dois átomos de enxofre nos contatos de ouro, que representam a fonte e o dreno do nanodispositivo. É importante um não-equilíbrio entre os condutores através do acoplamento, o qual provocará um fluxo de transporte. Este efeito é alcançado através da aplicação de uma tensão de polarização externa e/ou uma tensão de porta levada em consideração durante a simulação.



*Fig. 3.4: Pictograma de investigação da estrutura molecular da molécula de Carbyne ligado a eletrodos. O sistema é composto por ligações simples e triplas entre os átomos de carbono (cinza), ligados ao início e ao fim por um átomo de enxofre (luz amarela), ligados ao início e ao fim por eletrodos (amarelo escuro).*

É importante destacar, que a configuração de polarização baseada no potencial eletroquímico, foi ajustado para o eletrodo do lado esquerdo manter uma polaridade constante de 0 V, enquanto a variação para o eletrodo do lado direito é de 1,42 V. Para seguir esta pista a condição de ressonância têm de ser conseguida com um nível da energia de Fermi do eletrodo da esquerda (fonte) abaixo do nível da energia de Fermi do eletrodo da direita (dreno) ou vice-versa. Para transportar os portadores majoritários a densidade de corrente é dada pela bem conhecida Fórmula de Landauer, mostrada na equação (2.6.14) [60] no capítulo 2. Esta metodologia foi aplicada a um nanodispositivo pertencente a uma família de carbyne como segue:  $\{-S(-C \equiv C -)_nS-\}$ , sendo  $n = 20$  a  $55$ , com  $n + 5$ , onde  $n$ , tal como definido na introdução, mostra o número de ligações triplas de carbono em cada molécula. Com a variação  $n$ , foi possível analisar as características do transporte eletrônico, na proporção em que adicionamos átomos de carbono ao sistema. O comprimento da geometria em intervalos de  $n$  pode variar de 5,28 nm (para  $n = 20$ ) a 14,2 nm (para  $n = 55$ ) em que  $n + 5 \approx 1,17$  nm; onde a distância enxofre-eletrodo é igual a 1,75 nm. Este sistema foi eleito devido a resultados experimentais e teóricos recentes [61,62].

### 3.1.3 – TUNELAMENTO SEQUENCIAL DE ELÉTRONS EM DISPOSITIVOS DE MOLÉCULA ÚNICA

Um regime que permite um estudo cuidadoso sobre o transporte de elétrons através de estados quânticos moleculares bem definidos é o limite de tunelamento seqüencial. Neste regime, a corrente elétrica em dispositivos de molécula única flui pelo processo de tunelamento seqüencial descrito abaixo. Primeiro, desenhamos os níveis da energia de um dispositivo de molécula única como ilustrado na Figura 3.5. Os níveis eletrônicos dos eletrodos são cheios até o potencial eletroquímico (nível de Fermi) de cada um dos eletrodos que está representado por  $\mu_S$  e  $\mu_D$  (**S** e **D** denotados fonte e dreno) [63,64]. Os eletrodos são ligados a um circuito exterior, que controla a diferença entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$  usando a tensão de polarização  $V$ . A relação entre eles é  $\mu_S - \mu_D = eV$ , onde  $e$  é a carga do elétron ( $e = 1,6 \times 10^{-19} C$ ). Para refletir a natureza quântica da estrutura eletrônica, representamos estados eletrônicos disponíveis da molécula utilizando várias linhas discretas. O significado físico (potencial eletroquímico) dessas linhas serão cuidadosamente definidos na seção

seguinte. Todos os estados abaixo de  $\mu_S$  e  $\mu_D$  são ocupados por um elétron e todos os estados eletrônicos acima de  $\mu_S$  e  $\mu_D$  estão vazios.

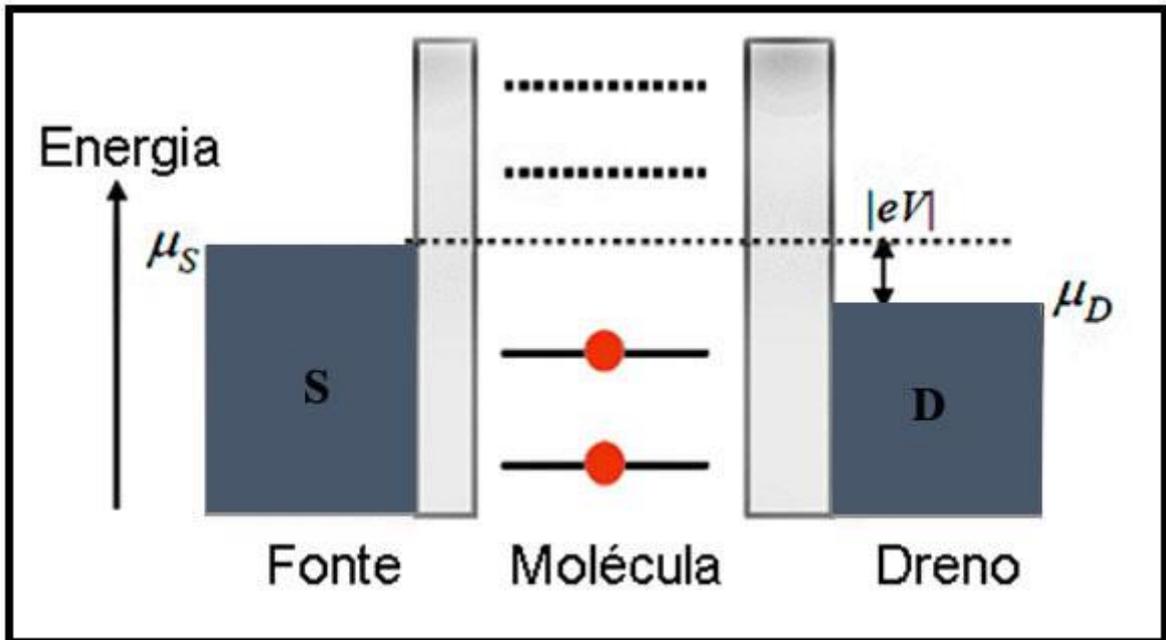


Fig. 3.5: Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia de uma única molécula entre dois eletrodos macroscópicos. Níveis eletrônicos da molécula são representados por linhas discretas. Os níveis eletrônicos cuja energia é inferior aos níveis de Fermi eletrodos ( $\mu_S$  e  $\mu_D$ ) são ocupados por um elétron [63].

Então, um elétron pode ser considerado localizado tanto na molécula como em um dos eletrodos. A corrente elétrica fluirá quando um elétron passa do eletrodo para a molécula e, posteriormente, a partir dela para o outro eletrodo. Quando um estado está disponível entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , o processo de tunelamento sequencial pode ocorrer através deste estado, enquanto está alterando o número de elétrons da molécula entre  $N$  e  $N + 1$ . Uma grande corrente fluirá neste caso (estado "on"). Por outro lado, quando não existem nenhum estado disponíveis entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , a corrente será bloqueado e o número de elétrons  $N$  na molécula é fixo. Apenas uma pequena corrente fluirá neste caso por um tunelamento direto entre os dois eletrodos (estado "off") [63,64].

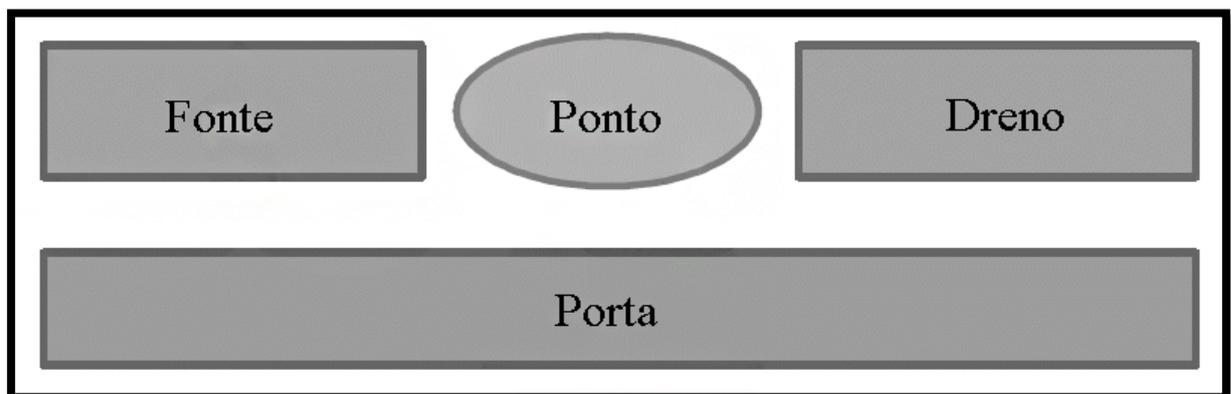
O comportamento "on" e "off" é causado pela estrutura eletrônica quantizada de um molécula. Esta estrutura quantizada pode ser atribuída a duas razões principais - A energia

adicionada a carga e o espectro de excitação eletrônico. Para ilustrar como estes afetam o transporte de elétrons em moléculas individuais, vamos primeiro analisar a teoria do transistor de único elétron na seção seguinte. O modelo aqui apresentado assume que os contatos estão se comportando como uma barreira túnel. Mesmo que algumas moléculas possam ser ligadas aos eletrodos sem formar uma barreira túnel nos contatos, os dispositivos de molécula única descritos nesta tese fazem contatos túnel e sua condutância elétrica pode ser explicada com base no processo de tunelamento sequencial.

### 3.1.4 – TEORIA SOBRE TRANSÍSTOR DE ELÉTRON ÚNICO

A teoria de um transistor de elétron único (SET) pode ser encontrada em vários artigos para revisão sobre este tema. Seguiremos um caminho semelhante que foi usado por Juan Carlos Cuevas e Elke Scheer [64].

A figura 3.6 abaixo, mostra o esquema do dispositivo de um transistor de elétron único, onde um ponto é cercado por três eletrodos. Todos os três eletrodos são acoplados capacitivamente ao ponto, uma mudança de potencial em qualquer um deles pode provocar uma mudança de energia eletrostática no ponto.



*Fig. 3.6: O transistor de elétron único. Um pequeno ponto é separado dos eletrodos fonte e dreno por barreiras túnel. Ele também é acoplado capacitivamente ao eletrodo de porta[63].*

Apenas dois eletrodos (fonte e dreno) são túnel acoplado ao ponto e o transporte de elétrons é permitido apenas entre o ponto e esses dois eletrodos. Uma vez que o ponto está

ligado aos eletrodos fonte e dreno por uma barreira túnel (ou seja, um elétron ou esta sobre o ponto ou sobre um dos eletrodos), o número de elétrons no ponto  $N$ , está bem definido. Foi definido, que todas as interações entre um elétron em um ponto, e todos os outros elétrons no ponto ou nos eletrodos, podem ser parametrizados pela capacitância total  $C$ . Nós também assumimos que  $C$  não depende do estado de diferentes cargas do ponto. Em seguida, a energia eletrostática total para um ponto com  $N$  elétrons será

$$Q^2/2C = (Ne)^2/2C \quad (3.2)$$

Quando  $N$  elétrons residem em um ponto, a energia total é

$$U(N) = \sum_{i=0}^N E_i + (Ne)^2/2C \quad (3.3)$$

Depois que um elétron extra é adicionado ao ponto, a energia total aumenta para

$$U(N-1) = \sum_{i=0}^{N-1} E_i + [(N-1)e]^2/2C \quad (3.4)$$

Aqui  $E_i$  é o potencial químico do ponto com  $i$  elétrons. Esta é a energia do orbital do ponto que o  $i$ -ésimo elétron ocuparia se não houvesse interações elétron-elétron [63,64]. O potencial eletroquímico  $\mu_N$  é então,

$$\mu_N \equiv U(N) - U(N-1) = E_N + (N-1/2)e^2/C \quad (3.5)$$

Por definição, o potencial eletroquímico  $\mu_N$  é a energia mínima necessária para a adição do  $N$ -ésimo elétron. Enquanto  $\mu_N$  é inferior a ambos  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , o  $N$ -ésimo elétron será adicionado ao ponto [19,20]. Da mesma forma, para adicionar mais um elétron para um ponto com  $N$  elétrons temos

$$\mu_{N+1} = \mu_N + e^2/C + \Delta E \quad (3.6)$$

E precisa ser menor do que ambos  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , onde

$$\Delta E = E_{N+1} - E_N \quad (3.7)$$

Para simplificar, vamos supor que  $\Delta E$  não muda para estados de cargas diferentes do ponto. Isso nos permite soltar o índice  $N$  para  $\Delta E$ . Portanto, o  $N+1$ -ésimo elétron precisa ter uma energia maior do que aquele para o  $N$ -ésimo elétron por  $e^2/C + \Delta E$ . Esta é a energia adicionada a carga. O primeiro termo  $e^2/C \equiv E_C$ , que é chamado de energia de carga, é a

energia que é necessária para superar a repulsão de Coulomb entre os elétrons diferentes. O segundo termo  $\Delta E$  é o resultado do espectro de excitação quantizado do ponto.

A figura 3.7 (a) ilustra o diagrama de energia de um transistor de elétron único com  $\mu_{N+1} > \mu_S, \mu_D > \mu_N$ . O ponto terá  $N$  elétrons e as linhas cheias abaixo de  $\mu_N$  representam todos os níveis eletroquímicos preenchidos. A menor linha tracejada representa  $\mu_{N+1}$  e que não pode ser ocupada, uma vez que está acima dos níveis de Fermi dos eletrodos. Portanto, o ponto é estável com  $N$  elétrons e, conseqüentemente, a corrente não pode fluir através do ponto. Em outras palavras, a corrente é "bloqueada" pela adição de energia de carga. A figura 3.7 (b) ilustra outro caso onde  $\mu_D > \mu_{N+1} > \mu_S$ .

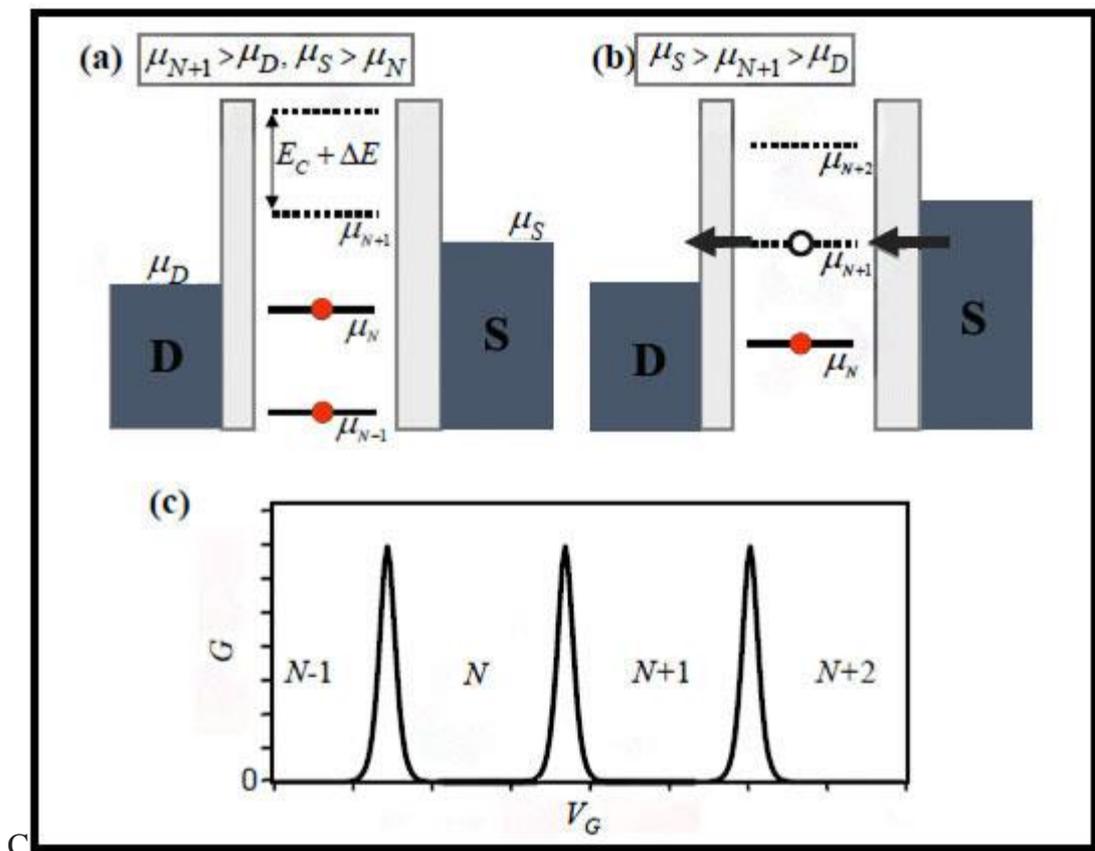


Fig. 3.7: O transporte de elétrons em um transistor de único elétron. Diagramas de energia para duas configurações de diferentes energias são mostrados. Em (a), o número de elétrons no ponto é fixado em  $N$  (estado "off") e a corrente é bloqueada. Em (b), o número de elétrons no ponto oscila entre  $N$  e  $N + 1$  (estado "on"). (c) A condutância linear ( $G$ ) como uma função da polarização da porta ( $V_G$ ) exibe a oscilação de Coulomb. Cada depressão de condutância é marcado pelo número de elétrons no ponto[63].

Neste caso, o  $N + 1$ -ésimo elétron pode ser adicionado a partir do dreno e, em seguida, ele poderá deixar o eletrodo fonte. Este processo permite que a corrente elétrica flua constantemente mudando o estado de carga do ponto entre  $N$  e  $N + 1$ .

Quando nós varremos a tensão  $V_G$  de porta, o potencial eletroquímico do ponto muda linearmente com  $V_G$  e este permite mudar o número de elétrons no ponto [49-52]. A equação (3.5) será posteriormente modificada na seção 3.2 para incluir este efeito portão. A condutância ( $G$ ), como uma função de  $V_G$  uma polarização baixa está ilustrada na Figura 3.7 (c). A curva de condutância mostra uma série de picos, bem como vales de baixa condutância. Nas depressões, o número de elétrons no ponto é fixo e a corrente é bloqueada pela energia de carga adicionada  $e^2/C + \Delta E$ . Isto corresponde ao caso ilustrado na Figura 3.7 (a). O ponto tem um número de elétrons bem definido em cada depressão;  $N$ ,  $N + 1$ ,  $N + 2$ , e assim por diante. O pico de condutância deste gráfico corresponde ao caso ilustrado na Figura 3.7 (b), onde o ponto pode oscilar entre dois estados de carga adjacentes. Por exemplo, o pico da condutância localizado entre a depressão no elétron- $N$  e a depressão no elétron- $(N + 1)$  representa o ponto de condução da corrente pela oscilação entre o estado  $N$  e o estado do elétron  $N + 1$ . Estes picos de condutância são chamados de oscilações de Coulomb [49,50].

Para ser capaz de observar oscilações de Coulomb, a energia adicionada a carga deve ser muito maior do que a energia térmica  $k_B T$ . Caso contrário, o efeito de flutuação térmica será dominante e a oscilação de Coulomb desaparecerá. Também o número de elétrons no ponto quântico deve ser um observável bem definido, o qual requer o contato entre o ponto e os eletrodos ser resistivo. Quantitativamente, a resistência de contato tem que ser maior do que a resistência de um único canal de condutância (por exemplo, um ponto de contato),  $h/e^2 \sim 25.81 k\Omega$ . Estas condições encontram-se resumidas abaixo.

$$e^2/C + \Delta E \gg k_B T \quad (3.8)$$

$$R_{contact} \gg h/e^2 \quad (3.9)$$

Até o momento, o comportamento do transporte de único elétron tem sido observado a partir de muitas diferentes nanoestruturas. Mais recentemente, comportamentos semelhantes foram observados a partir de dispositivos feitos de moléculas individuais [63,64].

## 3.2 – A TEORIA DO BLOQUEIO DE COULOMB

Conceitos básicos da teoria do transistor de único elétron (SET), que também é conhecido como a teoria do bloqueio de Coulomb, foram introduzidas na (seção 3.1.4). Nesta seção, continuaremos nosso estudo sobre esta teoria com mais detalhes. Nós primeiro modificaremos a descrição da paisagem energética de um SET para incluir o efeito de todos os acoplamentos capacitivos entre o ponto e três eletrodos. Novamente a Energia de carga  $E_C$  e a energia de excitação  $\Delta E$  causam um gap de energia no ponto perto ao nível de Fermi dos eletrodos, levando a fenômenos individuais de transporte de elétrons[49,50].

A teoria de um SET tem sido extensivamente estudada no passado e existe uma série de artigos de revisão sobre este tema. De maneira nenhuma pretende-se ter uma visão geral do tema estudado.

### 3.2.1 – CONCEITOS BÁSICOS DE UM TRANSÍSTOR DE ÚNICO ELÉTRON

A figura 3.8 abaixo, descreve a configuração de um transistor de elétron único com todos os parâmetros capacitivos importantes. Um pequeno ponto é cercado por três eletrodos – Os eletrodos de fonte, dreno e de porta. O ponto é acoplado capacitivamente a todos os três eletrodos; uma mudança de potencial em qualquer eletrodo modificará o potencial eletrostático do ponto. O ponto é também acoplado ao túnel e aos eletrodos fonte e dreno, permitindo aos elétrons se deslocarem entre o ponto e qualquer um dos dois eletrodos. Portanto, a corrente elétrica pode fluir entre a fonte e o dreno, por elétrons tunelando para dentro e para fora do ponto.

O potencial eletroquímico  $\mu$  de um ponto com  $N$  elétrons foi obtido anteriormente na (seção 3.1.4) a partir da diferença de energia entre a energia total  $U(N)$  para o estado  $N$  de elétrons e  $U(N - 1)$  para a o estado  $N - 1$  de elétrons (equação (3.5)). Neste cálculo, o efeito dos potenciais dos eletrodos individuais não foi incluído na estimativa da energia total, e não foi incluído também no potencial eletroquímico da equação (3.5), assim a mesma, não depende de qualquer potencial do eletrodo. Uma vez que a inclusão de tais efeitos no cálculo do  $U(N)$  para todos os diferentes estados de carga, o potencial eletroquímico  $\mu_N$  muda para o seguinte:

$$\mu_N = U(N) - U(N - 1) = E_N + (N - 1/2) e^2/C_{total} + eV_{dot} \quad (3.10)$$

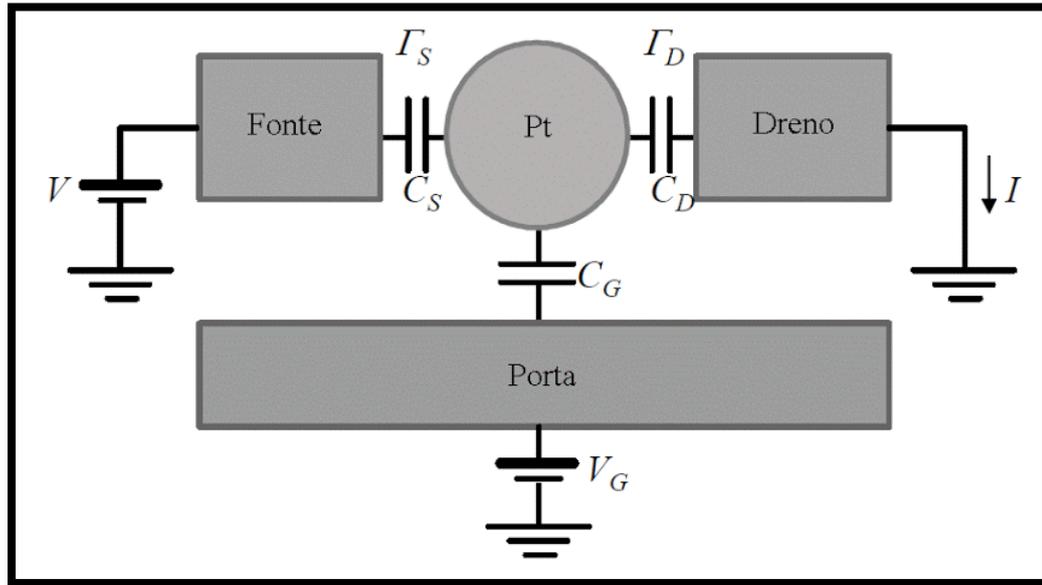


Fig. 3.8: Um esquema de um transistor de único elétron e seus capacitores[63].

Agora há um novo termo  $eV$  na equação que descreve os efeitos dos acoplamentos capacitivos com os eletrodos individuais. Aqui  $V_{dot}$  é uma função da polarização da porta  $V_G$  e a polarização da fonte  $V$ , a qual é descrita pela seguinte equação:

$$V_{dot} = \frac{1}{C_{total}} \sum_{i=S,D,G} C_i V_i = \frac{C_S}{C_{total}} V + \frac{C_G}{C_{total}} V_G \quad (3.11)$$

No último passo, um termo relacionado com o eletrodo de dreno é descartado porque se baseia no diagrama mostrado na Figura 3.8 ( $V_D = 0$ ). Na verdade, o eletrodo de dreno é mantido sempre fundamentado em todas as discussões nesta tese. Em (3.10) e (3.11),  $C_{total}$  é a soma de todas as três capacitâncias,  $C_{total} = C_S + C_D + C_G$  [52,63].

Desde que o  $V_{dot}$  não dependa do número de elétrons no ponto  $N$ , a carga da energia adicionada  $E_C + \Delta E$  não muda neste caso. No entanto, a posição do  $\mu_N$  em relação aos níveis de Fermi dos eletrodos  $\mu_S$ ,  $\mu_D$  mudam de acordo com  $V$  e  $V_G$ . Portanto, pode-se controlar o potencial eletroquímico de um ponto para um estado de carga arbitrário mudando a polarização de voltagem  $V$  e/ou a tensão de porta  $V_G$ . Usando as equações (3.10) e (3.11), podemos calcular quanta mudança em  $\mu_N$  é esperado para um determinado  $\Delta V$  e  $\Delta V_G$ .

$$\Delta\mu_N/e = \frac{C_S}{C_{total}} \Delta V + \frac{C_G}{C_{total}} \Delta V_G \quad (3.12)$$

Como podemos ver claramente a partir de (3.12), a eficiência de um potencial de eletrodo no controle  $\mu_N$  é proporcional à razão entre a capacitância do eletrodo e a capacitância total.

Como explicado na (seção 3.1.4), o número de elétrons no ponto ( $N$ ) é decidido pelo  $N$  máximo cujo potencial eletroquímico  $\mu_N$  é inferior a  $\mu_S$  e  $\mu_D$ . Quando  $\mu_{(N+1)}$  está acima de  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , o estado de carga  $(N + 1) - \hbar$  não é acessível e, conseqüentemente, a corrente não flui. Este bloqueio de corrente é causado por uma grande carga de energia adicionada  $E_C + \Delta E$ , que é igual à diferença entre  $\mu_N$  e  $\mu_{(N+1)}$ . Pelo contrário, quando  $\mu_{(N+1)}$  está localizado entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , a carga do estado do ponto oscila entre  $N$  e  $N + 1$ , permitindo que a corrente elétrica flua pelo processo de tunelamento de elétrons sequencial. Este comportamento de condutância alternada leva à curva de oscilação de Coulomb mostrado na figura 3.7 (c).

Como mencionado anteriormente (na equação (3.8)), tal comportamento de transporte de elétron único pode ser observado apenas quando a energia de carga adicionada  $E_C + \Delta E$  é significativamente maior do que a energia térmica  $k_B T$ . A energia de carregamento  $E_C$  aumenta quando um ponto torna-se menor, e o valor de  $E_C$  pode ser aproximadamente estimado a partir do tamanho do ponto [49-50,63].

O outro componente da energia de carga adicionada é a energia de excitação eletrônico  $\Delta E$ , que também aumenta à medida que o ponto se torna menor. A energia de carga adicionada de uma molécula é tipicamente da ordem de  $eV$  e a energia de excitação é também muito maior do que  $k_B T$ . É interessante notar que muitas moléculas não têm apenas um estado de carga estável, mas também um certo estado fundamental eletrônico à temperatura ambiente, porque ambas as energia de carga adicionada e a energia de excitação eletrônica são grandes.

Em um transistor de elétron único, túneis barreiras separam o ponto dos eletrodos fonte e dreno. No regime ponto quântico a taxa de tunelamento de elétrons entre o ponto e o eletrodo de fonte ou dreno é representado pelas taxas de tunelamento  $\Gamma_S$  e  $\Gamma_D$ . Em geral, estas taxas podem ser diferentes para cada nível quântico do ponto. Elas são definidas como o número de elétrons que atravessa o túnel de uma das barreiras de túnel por unidade de tempo. Assim, a unidade da  $\Gamma_S$  e  $\Gamma_D$  é  $s^{-1}$  ou  $Hz$ . Se um deles é muito maior do que o outro (por exemplo,  $\Gamma_S \gg \Gamma_D$ ), a corrente que flui através do dispositivo quando ele for ligado se tornará  $|e|\Gamma_D$ . Nós definimos o potencial de passagem  $V_C$ , onde a corrente elétrica é permitida a baixas polaridades [63,64].

$$V_C = \frac{E_0}{|e|} \frac{C_{total}}{C_G} \quad (3.13)$$

Ao monitorar a corrente que flui através do dispositivo com uma pequena tensão de polarização  $\delta V < k_B T$  aplicada, podemos medir a condutância do dispositivo como uma função da tensão da porta  $V_G$ . A curva de condutância de baixa polaridade resultante será parecida com a da Figura 3.9. Como explicado acima, a condutância será zero abaixo e acima do potencial de passagem,  $V_C$ . Ela vai mostrar um pico agudo somente perto do  $V_G = V_C$ .

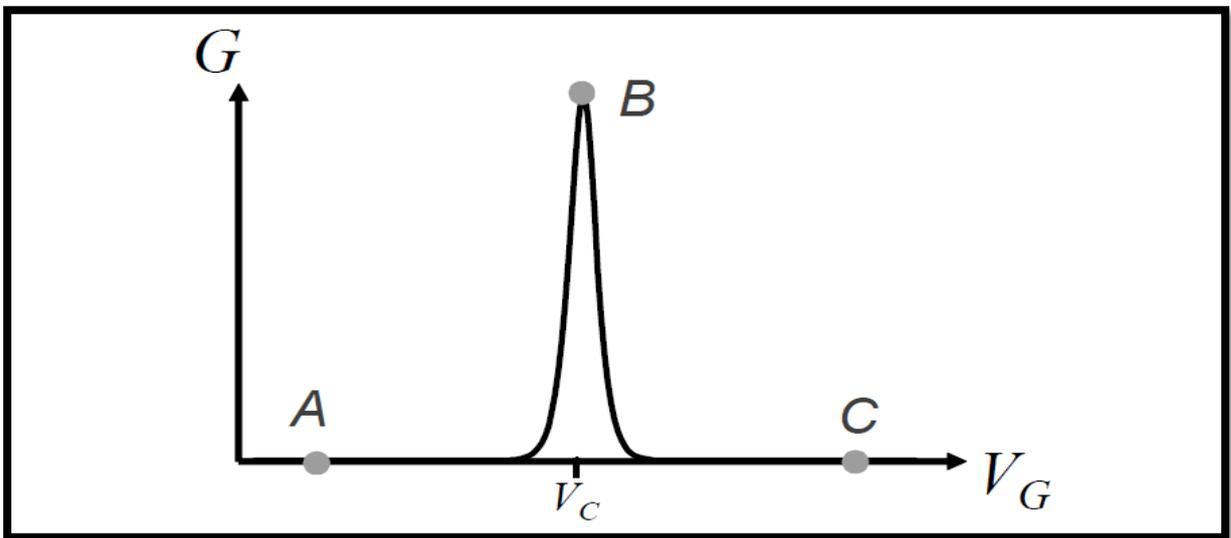


Fig. 3.9 A oscilação de Coulomb. A condutância a baixa polaridade ( $|e|V < k_B T$ ) medida como uma função da tensão de porta irá mostrar um pico (Oscilação de coulomb) que corresponde à degenerescência de carga no ponto B na Figura 3.9 [63].

Como já discutido na seção 3.1.4, o pico de condutância na Figura 3.9 é chamado de oscilação de Coulomb. Em  $V_G = V_C$ , os dois estados de carga,  $N$  e  $N + 1$  do ponto quântico têm a mesma energia, portanto, um elétron pode subir e descer o ponto livremente. Esta degeneração da carga do ponto quântico é a origem da condutância de baixa polaridade que produz o pico de condutância na Figura 3.9.

Para as moléculas de Carbyne mostradas na figura 3.10 abaixo temos a condutância diferencial e as características dos níveis de posição para o sistema investigado por três

grupos de  $n$ . A seguir, identificamos as principais conclusões que podem ser deduzidas a partir da figura 3.10: Em (a) para parâmetros de condutância, múltiplos de  $G_0 = 2e^2/h$ : carbynes com  $n = 20, 30$  e  $50$  conjugações. Exibe ao aumentarmos o número de tríplas ligações uma menor polarização para atingir a ressonância, isso é possível ver através dos picos de condutância do confinamento eletrônico.

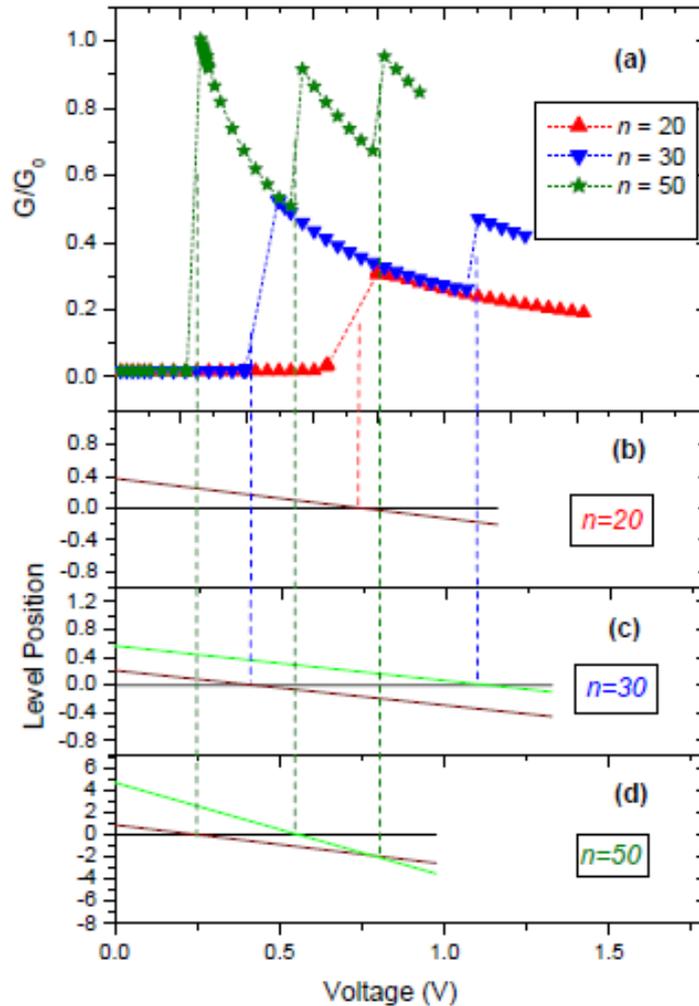
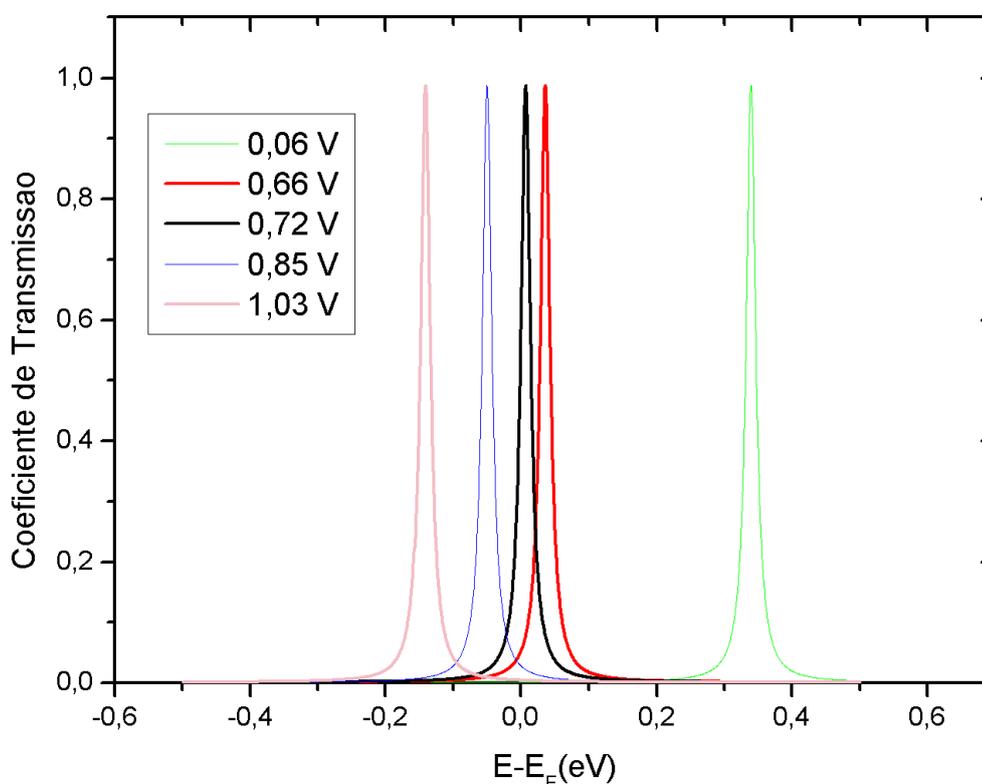


Fig. 3.10: Para carbynes com  $n=20,30$  e  $40$  temos: (a) A condutância em unidades de condutância quântica  $G_0$ , (b), (c) e (d) Posições contra o nível de tensão externa. As setas verticais indicam as posições de ressonância.

Tal confinamento é devido ao bloqueio de Coulomb, na qual a distribuição de carga é quantizada e os níveis de energia discreto aparecem [65,66]; (Figura 3.10 (b), (c), (d).):

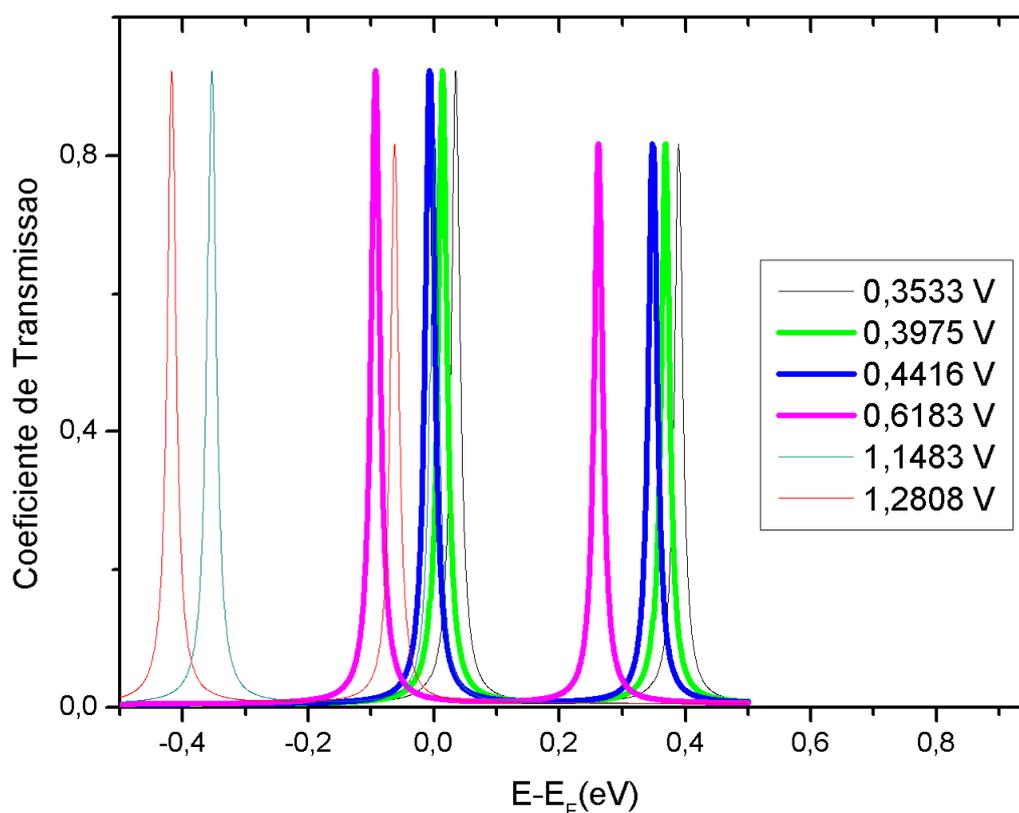
Mostra que a corrente é determinada pelo fluxo eletrônico na base da estrutura molecular através dos níveis de energia (linhas retas) cruzamento de região de espalhamento (castanho) com as bandas do eletrodo esquerdo (preto) e eletrodo direito (verde) acessando os estados eletrônicos da molécula. Conseqüentemente, o transporte eletrônico no regime de ressonância (pouca variação de tensão quando existem variações nas intensidades da corrente) é estabelecido pelo tunelamento eletrônico do eletrodo esquerdo para os estados eletrônicos da molécula e, finalmente, para o eletrodo direito indicado pela passagem de nível de energia.

A figura 3.11, para carbynes com  $n = 20$  conjugações, 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 do LUMO possam ser acessados por um número excessivo de portadores minoritários em um curto intervalo de voltagem.



*Fig. 3.11: Coeficiente de Transmissão elétrico em função da energia para diferentes valores de polarização (Volts) para o Carbyne ( $n = 20$ ).*

Na figura 3.12, para  $n = 30$ , além da probabilidade de transmissão em função das energias dos níveis para algumas regiões de voltagens e da confirmação de que os picos de transmissão nas vizinhanças do nível de Fermi indicam uma diminuição na banda de energia entre os Orbitais Moleculares de Fronteira já discutidos na figura 3.11, os quais permitem que os estados eletrônicos vazios do LUMO sejam acessados por um grande número de portadores minoritários. Observamos ainda um segundo pico na figura 3.12, o mesmo é justificado devido ao acréscimo de elétrons- $\pi$  no sistema.



*Fig. 3.12: Coeficiente de Transmissão elétrico em função da energia para diferentes valores de polarização (Volts) para o Carbyne ( $n = 30$ ).*

O acréscimo de elétrons- $\pi$  faz com que os elétrons dos níveis inferiores próximos aos níveis de fronteira também participem de forma incisiva para o transporte.

Na figura 3.13, para o carbyne  $n = 50$  conjugações, confirmamos a probabilidade de transmissão e os picos de transmissão nas vizinhanças do nível de Fermi, já observados nas

figuras 3.11 e 3.12. Observamos também o segundo pico que se apresenta no gráfico da figura 3.12, o qual se justifica devido ao acréscimo de elétrons- $\pi$  no sistema. No entanto para a figura 3.13, os dois picos referente a um valor de voltagem estão mais afastados, o que significa que os elétrons dos níveis de energia ainda mais inferiores também são acionados para o transporte eletrônico na molécula, fazendo com que para voltagens mais altas, ocorra um aumento ou diminuição da extremidade do pico.

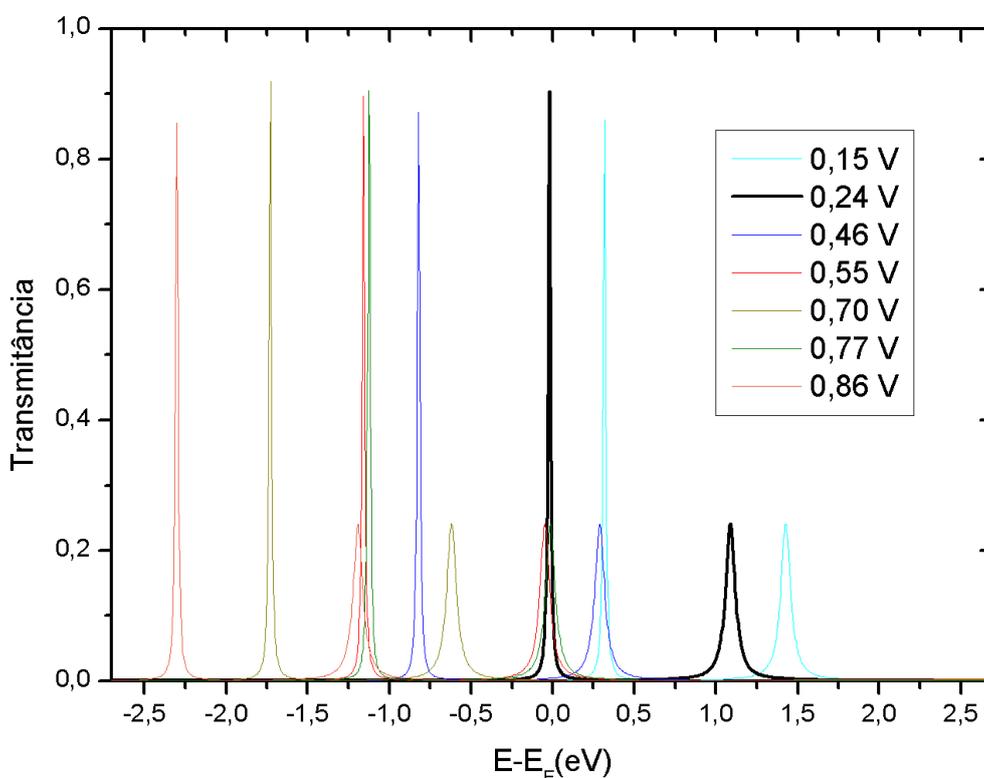


Fig. 3.13: Coeficiente de Transmissão elétrico em função da energia para diferentes valores de polarização (Volts) para o Carbyne ( $n = 50$ ).

A Espectroscopia de Voltagem de Transição (TVS), apresentada na figura. 3.14, permite a compreensão da física envolvida no transporte eletrônico pela investigação do potencial mínimo, relacionado com o local onde ocorre a ressonância ( $V_{min}$ ), isto é,  $V_{min}$  mostra a tensão mínima, a fim de ter a sobreposição dos orbitais eletrônicos. Além disso, é possível chegar a  $V_{min}$ , devido a um modelo de tunelamento ressonante eletrônico caracterizando a interseção dos níveis moleculares, com a banda de eletrodos.

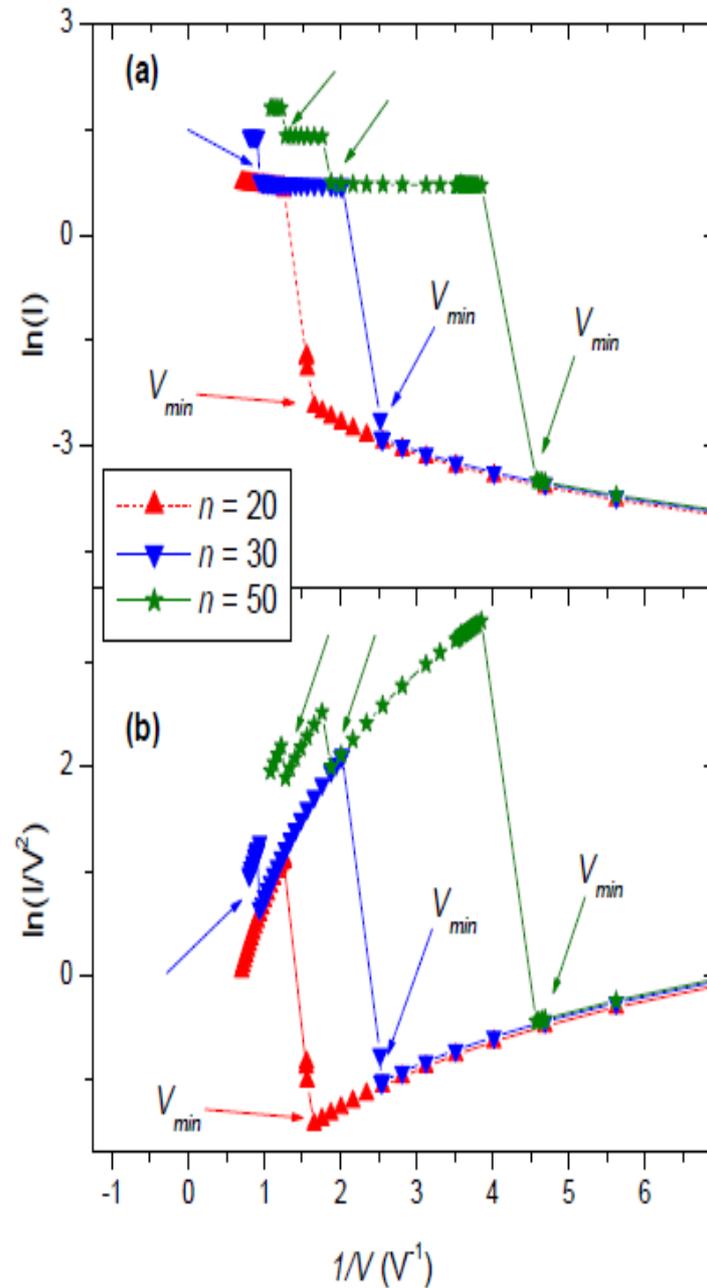


Fig. 3.14: curvas características (a), Millikan-Lauritsen (ML) e (b) de Fowler-Nordheim (FN), para sistemas com ponte  $n = 20, 30$  e  $50$ .

No caso de existir uma tensão apropriada para a passagem de nível molecular com os níveis de eletrodos para ocorrer, (Fig. 3.8 (b), (c), (d)), o transporte molecular pode ser alcançado através do tunelamento de ressonância eletrônico entre esses níveis, permitindo caracterizar  $V_{min}$  e as indicações de setas nessas faixas de tensão. Além disso, as linhas retas

nas curvas logarítmicas Fowler-Nordheim (FN) e Millikan - Lauritsen (ML) são representativas do intervalo de variação da tensão de ressonância [67,68].

Finalmente, na fig. 3.14 (a) e (b) confirmam que  $V_{min}$  podem ser úteis na descrição da análise quântica do plot FN, bem como na abordagem empírica do plot ML. Para os sistemas  $n = 30$  e  $50$  é possível descrever as não-linearidades indicados pelas setas na fig. 3.14, além dos relacionados com o  $V_{min}$ , que permite indicar a ruptura de polarização por ressonância eletrônica de transporte [69-71].

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi investigado o processo de retificação no sistema carbyne ligado a eletrodos conceituais. Calculamos o acúmulo de carga/depleção através da corrente como uma função de uma voltagem externa aplicada ao longo da molécula. O resultado apresenta um processo de retificação nos termos gerais: As descobertas mostram claramente uma corrente de retificação para a ponte- $\pi$  com um número de átomos de carbono conjugados menores do que 30. Para conjugações entre 30 e 45 duas retificações são obtidas e acima de 45 apresentam-se três pontos de retificação. Por esta razão, este sistema pode ser denominado como um Transistor de Efeito de Campo na Linha- $\pi$  (orbitais  $p_z$  com elétrons  $\pi$  em linha) de uma Molécula Múltipla.

A análise do transporte eletrônico em sistemas baseados em carbynes permitiu 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, o qual para este trabalho, foi no momento em que a combinação dos terminais permitiu características de canal de condução do carbyne.

Os demais resultados como, condutância e coeficiente de transmissão, servem como uma importante e indispensável ferramenta na descrição do transporte nesta estrutura para o carbyne.

O processo de retificação, bem como a análise do transporte eletrônico, juntamente com a condutância e coeficiente de transmissão em moléculas ligadas a eletrodos é abrangente, sendo assim este trabalho pretendeu dar uma pequena contribuição neste assunto, no entanto estes resultados podem ser corroborados, considerando a presença dos eletrodos de forma explícita, usando o método de Hückel estendido ou o DFT.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. I. Mendeleiev, Principles of Chemistry, Décima Edição, Volume 1, Moscow-Leningrad, 1931, Russian.
- [2] V. I. Kasatochkin, Transitional forms of carbon, in: Structural Chemistry of Carbon and Coals, Kasatoachkin, V. I., Ed. Nauka, Moscow, 1969, pp. 7-16 (in Russian).
- [3] M. G. Constantino, Química Orgânica – Curso Básico Universitário, Volume 1, Ed da USP, 2005.
- [4] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, and L. kavan, Carbyne and Carbynoid Structures, Boston, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [5] A. Bayer, Ueber Polyacetylenverbindungen, Ber. Deuts. Chem. Ges., Vol. 18, p. 674-681, 1885.
- [6] A. Bayer, Ueber Polyacetylenverbindungen, Ber. Deuts. Chem. Ges., Vol. 18, p. 2269-2281, 1885.
- [7] C. Glaser, Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure, Ann. Chem. Pharm., Vol. 154, p. 137-171, 1870.
- [8] V. V. Vil'yams, V. S. Smimov, and V. P. Gol'mov, Concerning the nature of a crystalline matter from essential oil of Lachnophyllum Gossypinum, Zh. Obsch. Khim., Vol. 5, p. 1195-1204, 1935, (in Russian).
- [9] M. Anchel, Identification of an antibiotic polyacetylene from Clitocybe Diatreia as a suberamic acid enedyne, J. Am. Chem. Soc., Vol. 75, p. 4621-4622, 1953.
- [10] R. Eastmond, T. R. Johnson, and D. R. M. Walton, Silylation as a protective method for terminal alkynes in oxidative couplings. A general synthesis of the parent polyynes  $H(C \equiv C)_nH$  ( $n = 4 - 10,12$ ), Tetrahedron, Vol. 28, p. 4601-4616, 1972.
- [11] T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, and J. A. Gladysz, A step-growth approach to metal-capped one-dimensional carbon allotropes: Synthesis of  $C_{12}$ ,  $C_{16}$ , and  $C_{20}$   $\mu$  – *polyynediyl* complexes, Angew. Chem. Int., Ed. Engl., Vol. 35, p. 414-417, 1996.
- [12] Yu. P. Kudryavtsev, Synthesis and properties of polymers containing conjugated triple bonds in the chain, Ph.D. Thesis, Institute of Organoelement Coumpounds, USSR Academy of Science, 1964, Moscow, (in Russian).
- [13] Glossary of Terms Used in Phisical Organic Chemistry, Purc. Appl. Chem., Vol 55, p. 1281-1371, 1983.

- [14] A. El Goresy, Eine neue Kohlenstoff-Modifikation aus dem Nürdlinger Ries, *Naturwiss.*, Vol. 56, p. 493-494, 1969.
- [15] R. Hayatsu, R. G. Scott, M. H. Studier, R. S. Lewis, Carbynes in Meteorites: Detection, Low-Temperature Origin, and Implications for Interstellar Molecules, *Science* 209, p. 1515–1518, 1980.
- [16] A. El Goresy, and G. Donnay, A New Allotropic Form of Carbon from the Reis Crater, *Science*, v. 161, p. 363-364, 1968.
- [17] H. G. Söderbaum, Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, Vol 30, p. 760-765, 1897.
- [18] R. Klement, and E. Köddermann-Gros, Die Oxydationsprodukte des Kupfer(I)-acetylides, *Z. Anorg. Chem.*, Vol. 254, p. 201-216, 1947.
- [19] H. H. Schlubach, and V. Wolf, Über Polyacetylene, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, Vol. 568, p. 141-159, 1950.
- [20] R. J. Lagow, J. J. Kampa, H. Ch. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, and E. Munson, Synthesis of linear acetylenic carbon allotrope, *Science*, Vol. 267, p. 362-367, 1995.
- [21] V. I. Kasatochkin, M. E. Kasakov, V. V. Savranskii, A. P. Nabatnikov, and N. P. Radimov, Synthesis of a new allotropic form of carbon from graphite, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 201, p. 1104-1105, 1971, (in Russian).
- [22] M. Liu, V.I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, and B.I. Yakobson, Carbyne from First Principles: Chain of C atoms a nanorod or a nanorope?, *ACS Nano*, v. 7, p. 10075-10082, 2013.
- [23] A. G. Whittaker, Carbon: A New View of Its High-Temperature Behavior, *Science*, Vol. 200, p. 763-764, 1978.
- [24] Yu. P. Kudryavtsev, S. E. Evsyukov, M. B. Guseva, V. G. Babaev, and V. V. Khvostov, Carbyne-the third allotropic form of carbon, *Russ. Chem. Bull.*, Vol. 42, p. 399-413, 1993.
- [25] H. Aoki, Y. Yamawaki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, Y. Bea, R. Malhotra, and D. Lorents, High-pressure FT-IR study of solid  $C_{60}$ , *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, p. 9037-9039, 1991.
- [26] G. S. Zdanov, A. S. Ilyushin, and S. V. Nikitina, Symposium “Difraktsionnyi i Rezonansnyi Strukturnyi Analiz” (Diffraction and Resonance Methods of Structural Analysis), Nauka, p. 45, Moscow, 1980.

- [27] C. A. Wilkie, and D. T. Haworth, The carbon-13 NMR solid state-spectroscopy of various classes of coal, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 40, p. 1989-1981, 1978.
- [28] Yu. P. Kudryavtsev, R. B. Heimann, and S. E. Evsyukov, Carbynes: advances in the field of linear carbon-chain compounds, *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, p. 5557-5571, 1996.
- [29] F. A. Cotton, and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, fifth edition.
- [30] N. N. Greenwood, and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Oxford.
- [31] P. P. k. Smith, and P. R. Buseck, Carbon in the Allende meteorite: Evidence for poorly graphitized rather than carbyne, *Proc. Lunar Planet Science*, Vol. 12B, p. 1167-1175, 1981.
- [32] H. J. Grenville-Wells, The graphitization of diamond and the nature of cliftonite, *Mineralogical Magazine*, Vol. 216, p. 803-816, 1952.
- [33] M. V. Ierofieff, and P. A. Latchinoff, Météorite diamantéré tombé le 10/22 September 1886 en Russie, à Nowo Urei, Government de Penze. *C. r. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, Vol. 106, p. 1679-1682, 1888.
- [34] R. V. Kaminski, Carbonado and Yakutite: Properties and possible genesis, preprint, 1995.
- [35] D. Shelkov, A. B. Verchovsky, H. J. Milledge, and C. T. Pillinger, Carbonado a comparison between the Brazilian and Ubangui sources based on carbon and nitrogen isotopes, *Proc. 6th International Kimberlite Conf.* in press, 1997b.
- [36] I. Gilmour, S. S. Russell, and C. T. Pillinger, Terrestrial carbon and nitrogen isotopic ratios from cretaceous tertiary boundary nano-diamonds, *Science*, Vol. 258, p. 1624-1626, 1992.
- [37] H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, Polyynes and the formation of fullerene, *Phil. Trans. R. Soc. Lond A*, Vol. 343, p. 103-112, 1993.
- [38] D. Ugarte, Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, Vol. 359, p. 707-707, 1992.
- [39] M. Tang, R. S. Lewis, E. Ander, M. M. Grady, I. P. Wright, and C. T. Pillinger, Isotopic anomalies of *Ne*, *Xe* and *C* in meteorites I. Separation of carries by density and chemical resistance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 52, p. 1221-1234, 1988.
- [40] A. B. Verchovsky, A. V. Fisenko, L. F. Semjenova, and C. T. Pillinger, Heterogeneous distribution of Xenon-HL within presolar diamonds, *Meteoritics*, Vol. 32, p. A131-A132.

- [41] K. W. R. Gilkes, P. H. Gaskell, S. S. Russell, J. W. Arden, and C. T. Pillinger, Do carbynes exist as interstellar material after all?, *Meteoritics*, Vol. 27, p. 224, 1992.
- [42] S. Huzinaga, and M. Klobukowski, Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wavefunctions, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 212, p. 260-264, 1993.
- [43] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*. Clarendon Press, Oxford, Vol. 108, 1955.
- [44] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Solitons in polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 42, p. 1698-1701, 1979.
- [45] L. W. Coelho, G. M. A. Junqueira, J. O. M. Herrera, S. P. Machado, e B. C. Machado, Aplicação de Mecânica Molecular em Química Inorgânica, *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, p. 396-397, 1999.
- [46] E. Konstantinova, *Novas fases do Carbono – Abordagem Computacional*, Rio de Janeiro, 2005.
- [47] P. Atkins, J. de Paula, R. Friedman, *Quanta, Matéria e Mudança: Uma abordagem moléculas para a físico-química*, Oxford University Press, 2009.
- [48] E. R. Granhen, Tese de doutorado em Engenharia Elétrica, “Modelamento do Transporte Eletrônico em Dispositivos Moleculares”, UFPA, Belém, Brasil, 2013.
- [49] A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York, McGraw-Hill, 1989.
- [50] S. Canuto, A. Fazio, J. D. Vianna, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004.
- [51] D. B. Lima, Dissertação de mestrado em Engenharia Elétrica, “Design de Nanofios de Carbono”, UFPA, Belém, Brasil, 2008.
- [52] N. A. Zimbovskaya, *Transport Properties of Molecular Junctions*, New York, Springer, 2013.
- [53] S. Data, *Quantum Transport Atom to Transistor*, New York, Cambridge University Press, 2005.
- [54] A. G. Whittaker, Occurrence of Carbyne Forms of Carbon in Natural Graphite, *Carbon*, v. 17, p. 21-24, 1979.
- [55] M. Chattopadhyaya, S. Sen, M. M. Alam, S. Chakrabarti, On site coulomb repulsion dominates over the non-local Hartree-Fock exchange in determining the band gap of polymers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 75, p. 212-223, 2014.

- [56] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 54, P. 724-728, 1971.
- [57] A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. M. Filho, V. Meunier, B. G. S. Filho, and J. Del Nero, Single Molecule Rectifier With Strong Push-Pull Coupling, *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, p. 204701-1-204701-6, 2008.
- [58] V. F. P. Aleixo, A. C. F. Saraiva, and J. Del Nero, Molecular Electronic Devices based on Caratenoid Derivatives, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 68, p. 1398-1401, 2012.
- [59] A. Aviram, and M. A. Ratner, Molecular Rectifiers, *Chemical Physics Letters*, v. 29, p. 277-283, 1974.
- [60] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, v. 1, p. 173-181, 2006.
- [61] N. J. Tão, Electron transport in molecular junctions, *nature nanotechnology*, v. 1, p. 173-181, 2006.
- [62] K. Stokbro, J. Tylor, M. Brandbyge, H. Guo, Ab-initio Non-Equilibrium Green's Function Formalism for Calculating Electron Transport in Molecular Devices, *Introducing Molecular Electronics*, v. 680, p. 117-151, 2005.
- [63] J. Park, Doctor of Philosophy in Physics, *Electron Transport in Single Molecule Transistors*, University of California, Berkeley, USA, 2003.
- [64] J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics an Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific, v. 1, 2010.
- [65] E. R. Granhen, D. B. Lima, F. M. Souza, A. C. F. Seridonio, and J. Del Nero, Molecular Electronic Device Based on pH Indicator by ab initio and Non-Equilibrium Green Function Methodology, *Solid-State Electronics*, v. 54, p. 1613-1616, 2010.
- [66] D. B. Lima, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, A General Rule for Nanoelectronic Push-pull Devices Based on Source- $\sigma$  Bridge-Drain, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 5, p. 1-4, 2008.
- [67] R. G. Forbes, Use of Millikan-Lauristen plots, rather than Fowler-Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 114313-1-114313-8, 2009.

- [68] M. Araidai, and M. Tsukada, Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in fowler-Nordheim plot and its origin, *Physical Review B*, v. 81, p. 235114-1-235114-7, 2010.
- [69] V. F. P. Aleixo, C. A. B. S. Junior, and 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*, v. 11, p. 1-5, 2014.
- [70] J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy, *American Chemical Society Nano*, v. 2, p. 827-832, 2008.
- [71] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. Wees, and S. J. Molen, Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy, *Nano Letters*, v. 9, p. 3909-3913, 2009.