

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

APLICAÇÃO DE MÉTODOS TEÓRICOS NA INVESTIGAÇÃO DA
TRANSFERÊNCIA AUTO-CONSISTENTE DE ELÉTRONS EM NANO-
RETIFICADOR ORGÂNICO

VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

DM 02 / 2009

UFPA / ITEC / PPGE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

APLICAÇÃO DE MÉTODOS TEÓRICOS NA INVESTIGAÇÃO DA
TRANSFERÊNCIA AUTO-CONSISTENTE DE ELÉTRONS EM NANO-
RETIFICADOR ORGÂNICO

DM 02 / 2009

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

APLICAÇÃO DE MÉTODOS TEÓRICOS NA INVESTIGAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA
AUTO-CONSISTENTE DE ELÉTRONS EM NANO-RETIFICADOR ORGÂNICO

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

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2009

A366a Aleixo, Vicente Ferrer Pureza

Aplicação de métodos teóricos na investigação da transferência auto-consistente de elétrons em nano-retificador orgânico / Vicente Ferrer Pureza Aleixo; orientador, Jordan Del Nero.-2009

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Belém, 2009.

1. Nanotecnologia– materiais . 2. Eletrônica quântica. I. Orientador.
II. Título.

CDD 22. ed. 620.5

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

APLICAÇÃO DE MÉTODOS TEÓRICOS NA INVESTIGAÇÃO DA
TRANSFERÊNCIA AUTO-CONSISTENTE DE ELÉTRONS EM NANO-
RETIFICADOR ORGÂNICO

AUTOR: VICENTE FERRER PUREZA ALEIXO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO 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
MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES

APROVADA EM 11 / 02 / 2009

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes
(MEMBRO – UFPA/PPGEE)

Prof. Dr. Fabrício Queiroz Potiguar
(MEMBRO – UEPA/DCNA)

VISTO:

Prof. Dr. Marcus Vinícius Alves Nunes
(COORDENADOR DO PPGEE/ITEC/UFPA)

Dedico a Deus.

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

(Mateus 21: 22)

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos meus irmãos Max, Victor e Viviane, pelo incentivo e orgulho que tenho deles.

A minha esposa Carla Freitas que não me permitiu desanimar em momento algum.

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

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

Ao Professor Dr. Jordan Del Nero, pela orientação.

A minha amiga Aldilene Saraiva (Didica) pela incomparável ajuda e amizade que me fizeram avançar cada degrau deste trabalho.

A minha nova amiga Aucilene Saraiva pela torcida.

Ao meu amigo Augusto Nazareno pela amizade e companheirismo de longo tempo que foram de extrema importância para esta conquista.

Ao meu amigo Carlos (Alemão) pela amizade e auxílio.

Ao Pedro Cruz, por toda ajuda fornecida durante este mestrado.

A galera da sala de estudo do PPGEE.

E aos demais que não me recordo meus agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SIGLAS	XIII
ENTIDADES FINANCIADORAS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 – SEMICONDUTORES E NANOTECNOLOGIA	4
1.1. Estado da arte	3
1.2. Semicondutores	5
1.3. Estudo da deriva e difusão	7
1.4. Junção p-n	9
1.5. Efeito de uma diferença de potencial aplicada a uma junção p-n	12
1.6. Princípios básicos de condução em Polímeros	16
1.7. Janela para Nanotecnologia	20
Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1. Aproximação de Born-Oppenheimer	26
2.2. Determinantes de Slater	29
2.3. As Equações de Hartree-Fock	30
2.4. Equações de Roothaan	32
2.5. Análise Populacional de Mulliken	34
2.6. Momento de Dipolo	37
2.7. Interação de Configuração	39
2.8. Métodos Ab Initio e Semi-empírico	42
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1. Estudos dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO-LUMO)	50
3.2. Fluxo Eletrônico de Carga via Metodologia de Hartree-Fock.	65
3.3. Transporte eletrônico analisado via de Funções de Green fora do equilíbrio (NEGF).	69
3.4. Modelo de transporte eletrônico segundo a Teoria de Marcus.	76
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE A	91
APÊNDICE B	92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1 – SEMICONDUTORES E NANOTECNOLOGIA	Pg.
Figura 1.1: (a) Representação de uma impureza pentavalente adicionada a um cristal de Si ou Ge. O elétron extra fica praticamente livre para se deslocar no cristal. (b) Representação de uma impureza trivalente adicionada a um cristal de Si ou Ge. A ligação covalente incompleta corresponde a um buraco introduzido pela impureza.	6
Figura 1.2: Faixas de energia nos semicondutores. (a) Semicondutor intrínseco (b) Semicondutor do tipo n (c) Semicondutor do tipo p.	7
Figura 1.3: Um semicondutor tipo p e um tipo n e seus diagramas de bandas inicialmente separados. Onde os termos E_{Fp} é a energia de Fermi do semicondutor tipo p, E_{Fn} é a energia de Fermi do semicondutor tipo n, E é o campo elétrico na zona de depleção, E_{VAC} a energia do elétron em repouso no vácuo fora do material, χ é a afinidade eletrônica do semicondutor e E_C e E_V , são as energias do fundo da banda de condução, do topo da banda de valência do semicondutor, respectivamente	10
Figura 1.4: Um semicondutor tipo p e um tipo n e seus diagramas de bandas após o contato, já em equilíbrio. Os termos I_{di} e I_{de} são as correntes de difusão e deriva, respectivamente	11
Figura 1.5: Efeitos da aplicação de diferença de potencial sobre os níveis de energia de uma junção polarizada diretamente.	13
Figura 1.6: Efeitos da aplicação de diferença de potencial sobre os níveis de energia de uma junção polarizada reversamente.	14
Figura 1.7: Curvas I(V) características de junções p-n de silício e de germânio [10].	15
Figura 1.8: a) acetileno. b) poliacetileno.	15
Figura 1.9: Curva característica I-V da estrutura DTP-PEAN.	17
Figura 1.10: Em (a), um exemplo de sistema $D - \sigma - A$ [19]. Em (b) um sistema $D - \pi - A$ [20]. E em (c) um sistema π simétrico [22].	19
Figura 1.11: Celular composto por vários nanoleds. [24].	20
Figura 1.12: Língua Eletrônica – sensor nano estruturado sensíveis a diferenciação de sabores. [26].	22

Figura 1.13: O chip ampliado cerca de 50 mil vezes, melhora a velocidade e economiza energia ao depositar silício para os transistores (azul-claro) sobre uma camada de óxido (verde). [27]. 23

Figura 1.14: Concepção artística do Transistor por Efeito de Interferência Quântica (QuIET). As esferas coloridas representam átomos individuais de carbono (verdes), hidrogênio (violetas) e enxofre (amarelas). As três estruturas douradas representam os contatos metálicos do novo transistor [28]. 24

Figura 1.15: (a) Representação esquemática do acoplamento dos eletrodos metálicos no QuIET (b) Curvas I-V característico para o QuIET em função dos parâmetros de tensão entre os eletrodos 1 e 2 [28]. 25

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 3.1: Fórmula estrutural da molécula constituída por um grupo Doador-dinitrobenzene e um grupo Aceitador-dihydrophenazine com pontes poliênicas variando de $\pi = 0$ à $\pi = 10$. 50

Figura 3.2: Ligação dupla entre dois átomos de carbono com a junção frontal dos orbitais sp^2 formando uma ligação σ e dois orbitais p_z formando lateralmente a ligação π . 51

Figura 3.3: Níveis de energia em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença em energia em uma ligação π é menor. 52

Figura 3.4-1: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 0$. 52

Figura 3.4-2: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 1$. 53

Figura 3.4-3: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 2$. 53

Figura 3.4-4: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 3$. 53

Figura 3.4-5: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 4$. 53

Figura 3.4-6: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 5$. 53

Figura 3.4-7: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 6$. 54

Figura 3.4-8: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 7$. 54

Figura 3.4-9: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 8$.	54
Figura 3.4-10: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 9$.	54
Figura 3.4-11: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 10$.	54
Figura 3.5: a) Energia Homo em função do comprimento das pontes π e b) Energia Lumo em função do comprimentos das pontes π .	55
Figura 3.6: Variação de energia para os níveis de energia LUMO e LUMO + 2 em função das pontes dos sistemas conjugados.	56
Figura 3.7: Espectro de absorção calculado a partir do método teórico ZINDO/S – CI, para os sistemas MFETs com conjugações poliênicas $\pi = 0$ (a), $\pi = 1$ (b), $\pi = 2$ (c), $\pi = 3$ (d), $\pi = 4$ (e), $\pi = 5$ (f), $\pi = 6$ (g), $\pi = 7$ (h), $\pi = 8$ (i), $\pi = 9$ (j) e $\pi = 10$ (k).	61
Figura 3.8: (A) Representação esquemática do momento de dipolo molecular no estado fundamental. (B) OMFs para o membro $n=0$, este resultado é o mesmo para $n=1, \dots, 3$ (Isosuperfície positiva[negativa] em cinza claro[amarelo dourado]).	61
Figura 3.9: (A) Representação esquemática do momento de dipolo molecular no estado fundamental. (B) OMFs para o membro $n=7$, este resultado é o mesmo para $5 < n < 9$ (Isosuperfície positiva[negativa] em cinza claro[escuro]).	62
Figura 3.10: Momento de Dipolo do Estado Fundamental ($\Delta\mu_f$) como função do tamanho da ponte conjugada para molécula.	63
Figura 3.11: Curvas características de corrente (e) e tensão para as estruturas correspondentes a pontes $\pi = 0$, $\pi = 1$, $\pi = 2$ e $\pi = 3$.	66
Figura 3.12: Curvas características de carga acumulada e tensão para as estruturas correspondentes a pontes $\pi = 4$, $\pi = 5$, $\pi = 6$ e $\pi = 7$.	67
Figura 3.13: Curvas características de carga acumulada e tensão para as estruturas correspondentes a pontes $\pi = 8$, $\pi = 9$ e $\pi = 10$.	68
Figura 3.14: Esboço do modelo doador – ponte π – aceitador (respectivamente) ligado a dois contatos.	69

Figura 3.15: Três níveis são acoplados a esquerda (L) e a direita (R) do emissor de elétron via barreiras de tunelamento assimétricas. Na presença de uma voltagem a energia de Fermi da esquerda e da direita, E_F^L e E_F^R respectivamente, diferem entre si, deste modo gerando uma corrente quando são emparelhadas as ressonâncias.

Figura 3.16: Curvas que demonstram a distribuição de carga (pontos) comprada a corrente (linha sólida) para as estruturas referente a pontes a) $\pi=4$, b) $\pi=7$ e $\pi=10$; em função do campo elétrico aplicado.

Figura 3.17: Esboço proposto para o retificador molecular D – π – A acoplados aos eletrodos metálicos E_1 e E_2 , sendo $r(E_1 \rightarrow E_2)$, $r(D \rightarrow E_2)$ e $r(A \rightarrow E_2)$ os comprimentos eletrodo₁-eletrodo₂, doador- eletrodo₂ e aceitador- eletrodo₂, respectivamente.

Figura 3.18: Curvas que demonstram a corrente segundo a teoria de Marcus, para as estruturas referentes a ponte $\pi = 0, 5$ e 10 ; em função do campo elétrico aplicado.

Figura 3.19: Representação esquemática dos níveis de energia (\mathcal{E}) para o retificador molecular constituído por grupos D – π – A.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 3.1 – Principais transições eletrônicas dos espectros de absorção UV-visível determinados pelo ZINDO/S, no estado fundamental. Onde apresentamos o comprimento de onda das transições eletrônicas (nm) e a força do oscilador (o.s.).	62
Tabela 3-2: Parâmetros numéricos usados para fitar as curvas de transporte eletrônico (I-V) baseados no formalismo de Green para as pontes $\pi = 4, 7$ e 10 .	75
Tabela 3-3: Comprimento (nm) entre o aceitador ao eletrodo 2, doador ao eletrodo 2 e eletrodo 1 ao eletrodo 2, correspondente às estruturas de ponte $\pi = 0, 5$ e 10 .	79

LISTA DE SIGLAS

AM1	<i>Austin method 1</i>
CI	<i>Configuration of interaction</i>
CNDO	<i>Complete neglect of differential overlap</i>
CRF	<i>Repulsão de caroço</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
DTP-PEAN	<i>2,5-dithienyl-pyrrolyl- 9-phenylethynyl-10-anthronitriles</i>
DZ	<i>Double zeta</i>
FETs	<i>Field transistor</i>
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>
HF	<i>Hartree-fock</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
INDO	<i>Intermediate neglect of differential overlap</i>
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i>
LDA	<i>Local density approximation</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
LSD	<i>Local spin density</i>
LSD-SIC	<i>Local spin density- self interaction correction</i>
MNDO	<i>Modified neglect of diatomic overlap</i>
NDDO	<i>Neglect of diatomic differential overlap</i>
OMFs	<i>Orbitais moleculares de fronteira</i>
ORHF	<i>Open-shell restricted Hartree-Fock method</i>
o.s.	<i>Força do oscilador</i>
PM3	<i>Parametric method 3</i>
PH	<i>Produto de Hartee</i>
SCF	<i>Self consistent field</i>
(SN)_x	<i>Polinitreto de enxofre</i>
STO	<i>Slater type orbital</i>
TFD	<i>Thomas-Fermi-Dirac</i>
VS	<i>Tensão de saturação</i>
ZDO	<i>Zero differential overlap approximation</i>
ZINDO/S	<i>Zerner-intermediate neglect of differential overlap/spectroscopy</i>

ENTIDADES FINANCIADORAS:

UFPA – Universidade Federal do Pará

ITEC – Instituto de tecnologia

PPGEE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

SECTAM – Secretaria de Ciência Tecnologia e Meio Ambiente

FUNTEC – Fundo Estadual de Ciência e Tecnologia

RESUMO

Neste Trabalho apresentamos um estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula do tipo Doador-dinitrobenzene e um grupo Aceitador-dihydrophenazine (D-A) com pontes poliênicas variando de $\pi = 0$ à $\pi = 10$. Trata-se de um sistema promissor para o desenvolvimento de retificadores moleculares, que sob dopagem química podem vir a adquirir propriedades elétricas de material condutor. E ainda, sob ação de campo elétrico externo apresenta comportamento equivalente ao de dispositivos usuais, mas com inúmeras vantagens como, por exemplo, tamanho extremamente reduzido e intensa resposta ótica em regime não-linear. Para estudar esse sistema, fizemos otimizações de geometria sistematicamente, levando em conta cálculos de ZINDO/S-CIS (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Orbital/Spectroscopic – Configuration Interaction Single) que utilizam 220 configurações em média. Observamos uma transferência eletrônica calculada por métodos derivados de Hartree-Fock. Nossos resultados mostram uma delocalização bem definida dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs) HOMO[LUMO] nos grupos D[A] para molécula com ponte poliênica relativamente grande. Para estruturas com ponte poliênica relativamente pequena o contrário é observado, e uma uniformidade dos OMFs nos terminais DA é verificada. O que indicaria que somente as estruturas com ponte poliênica relativamente grande seriam promissoras pra criação de dispositivos, tendo LUMO como canal de condução. Um estudo detalhado do rearranjo de carga molecular para a mesma estrutura, sob a ação de um campo elétrico externo mostrou que o transporte de carga no grupo D[A] independe do tamanho da ponte poliênica. A voltagem aplicada é intensa o bastante para criar um potencial de saturação para este sistema com grupos DA muito próximos (evidenciando uma região de saturação e uma região de operação para sistemas com pontes pequenas), normalmente presente e sistemas com ponte molecular relativamente grande e nos dispositivos semicondutores macroscópicos. Acreditamos que o OMF LUMO desempenha um papel importante no que diz respeito ao transporte de carga em estruturas relativamente grandes, seguido de falhas em estruturas moleculares onde o grupo D está muito próximo do A. Nossos resultados mostram que temos um retificador molecular que pode trabalhar corretamente como um retificador macroscópico.

Palavras-Chaves: Hartree-Fock; retificador molecular; dispositivos semicondutores.

ABSTRACT

In this work we present a theoretical study on the electronic structure of a molecule of the type Donor- dinitrobenzene and a group Acceptor- dihydrophenazine (D-A) with polienic bridges varying of $\pi = 0$ to the $\pi = 10$. It's a promising system for construct molecular rectifiers that under chemical to dope can come to acquire electric properties of conductive material. It is still, under action of external electric field it presents equivalent behavior to the of usual devices, with countless advantages, for instance, extremely reduced size and intense optical response in a non-linear regime. To study this class of system, we optimize the geometry systematically, performing ZINDO/S-CI (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Orbital/Spectroscopic – Configuration Interaction Single) calculations and using 220 configurations as average. We observe the electronic transfer calculated by Hartree-Fock. Our results show a well defined localization of the Boundary Molecular Orbitals (BMOs) HOMO [LUMO] at the D [A] groups for large polienic bridges. The opposite is verified for small bridges and uniformity is observed for the BMOs in the DA terminals. This would indicate that only large polienic bridges work for devices using the LUMO as conduction channel. A detailed analysis of the molecular charge rearrangement due to an external electric field shows that the charge transport at the D [A] group is bridge size independent. An applied voltage suffices to create a saturation potential for this system with too close D-A groups (presenting a saturation and an operation region to systems with small bridges), usually present in systems with relatively large molecular bridge and in macroscopic semiconductors devices. We believe that the LUMO play an important role in the charge transfer at relatively large structures, in addition to fails in molecular structures where the D group is too closer to A. Our results show that we have a Molecular rectifier that works as a macroscopic rectifier.

Key-words: Hartree-Fock; molecular rectifier; semiconductors devices.

INTRODUÇÃO

O poliacetileno é um polímero conjugado intrínseco que possui uma única cadeia linear. Cada átomo de carbono está ligado a um hidrogênio através de uma ligação σ e com outros dois carbonos adjacentes através de uma ligação σ e outra π (permitida pela hibridização sp^2) que manipulados adequadamente com grupos dopantes podem tomar características análogas aos dispositivos eletrônicos macroscópicos, mas operando em escalas nanométricas. Com intuito de entender tais características serão apresentadas pesquisas com polímeros condutores utilizados como ponte molecular, sendo responsável por fluxo eletrônico e a ausência dele em grupos tipicamente Doadores [D] e Aceitadores [A] de elétrons, cujo objetivo é o entendimento do transporte e armazenamento de carga nesses sistemas. Para isso será apresentado neste trabalho o estudo de um Retificador Molecular.

Este trabalho é um estudo teórico de estrutura eletrônica, distribuído da seguinte forma:

O Capítulo I fará um resgate do transporte de semicondutores (junção pn), retificadores moleculares e uma breve busca à nanotecnologia bem como materiais que servem com dispositivos nanoeletrônicos. Discutir também princípios físicos e características básicas para que haja transporte eletrônico em polímeros conjugados e uma breve abordagem das aplicações pratica dos estudos em nanotecnologia.

Utilizando cálculos via métodos de Física Quântica que abrange a metodologia de Hartree-Fock (HF), equações matriciais de Roothaan e Técnica de Configuração de Interação (CI), o capítulo II abordará a fundamentação teórica utilizada neste trabalho, bem como sua ligação com o entendimento de novos materiais.

O Capítulo III apresentará os resultados obtidos, o comportamento da estrutura molecular proposta frente a Campos Elétricos Externos, traduzindo curvas I-V via metodologia de Hartree-Fock, Funções de Green fora do equilíbrio e Teoria de

Marcus, bem como estudo de Espectros de Absorção, momento de dipolo e Orbitais Moleculares de Fronteira.

Por fim, as conclusões e perspectivas serão analisadas via simulação computacional, cujas previsões teóricas servem de base para futuros trabalhos experimentais.

CAPÍTULO 1

SEMICONDUCTORES E NANOTECNOLOGIA

1.1 – Estado da Arte.

Um novo capítulo na evolução dos polímeros condutores começou em 1973 com a descoberta por Walatka, Labes e Pelstein das propriedades metálicas do $(\text{SN})_x$ (polinitreto de enxofre). Quando em 1977 MacDiarmid, Heeger, Shirakawa e colaboradores demonstraram a existência de propriedades semicondutoras e metálicas para o Poliacetileno dopado (intrinsecamente um isolante). Desde então houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores, que com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir um intervalo de condutividades desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre (10^6 S.cm^{-1}). [1].

Em 1974 Aviram e Ratner [2] sugeriram que uma única molécula com grupo doador – espaço – aceitador poderia se comportar como diodo quando colocados entre dois eletrodos. Os elétrons podem ser facilmente transferidos do cátodo (doador) para o ânodo (aceitador), que será discutido com ênfase no capítulo 1. O princípio de funcionamento deste dispositivo é análogo ao introduzido por Schockley [3] em 1945, mas abrangendo a manipulação da função de onda eletrônica para os eletrodos metálicos estendendo através do grupo doador – espaço – aceitador, em vez do transporte a uma densidade do material semicondutor.

Em 1996 Dantas et al. [4] propôs a primeira caracterização teórica de um transistor molecular totalmente orgânico através de cálculos quânticos usando a metodologia de Hartree-Fock. Seu estudo mostrou que a condutividade do *trans*-poliacetileno com grupo doador (NH_2) e aceitador (NO_2) localizados em regiões simétricas em cada conjugação, pode ser modulada a partir de um campo elétrico estático. Tais grupos

doador-aceitador tiveram seu caráter identificado através do trabalho de Tanaka et al. em 1985 [5]. Posteriormente Roth et al. [6] aplicou conceitos relacionados a retificadores moleculares baseados em resultados experimentais para estruturas baseadas em doador – π ponte – aceitador. Recentemente N. J. Tao [7] apresentou em seu trabalho a discussão de nanodispositivos eletrônicos baseados na junção eletrodo-molécula-eletrodo, no qual os eletrodos permitem o controle do transporte de elétrons através da molécula, funcionando intuitivamente como um MOSFET em escala nanométrica.

Do ponto de vista experimental R-Hitzky e Aranda descreveram uma das possibilidades mais promissoras para obtenção de polímeros condutores, que consiste no "encapsulamento" das cadeias poliméricas no interior de espaços vazios de estruturas hospedeiras (poros, lamelas, cavidades), o que consiste na preparação de compósitos com alto grau de agregação de cadeias poliméricas que resultam em materiais com elevada condutividade [8, 9].

Desde então o campo de pesquisa dos polímeros condutores expande-se continuamente atraindo pesquisadores de vários ramos da Física, Química e Engenharias pelo grande potencial tecnológico envolvido e principalmente em processos de condutividade. Geralmente quando se consideram as propriedades elétricas de várias classes de materiais, é consenso assumir que os metais inorgânicos e os semicondutores são mais apropriados para aplicações que requerem materiais com alta condutividade elétrica, e que por outro lado, os polímeros possuem aplicações que demandam excelentes propriedades de um isolante. Entretanto, esta estreita visão quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica vem sendo modificada rapidamente com os novos materiais poliméricos com propriedades variadas, sejam elétricas ou ópticas, as quais são previamente observadas somente nos sistemas inorgânicos. Embora esses materiais estejam somente nos primeiros estágios de desenvolvimento, devido à dificuldade de síntese e elaboração de determinados materiais, o potencial de utilidade desses polímeros em dispositivos que requerem respostas eletro-ópticas especiais são de considerável importância. A maioria desses novos materiais condutores são polímeros conjugados, ou seja, que apresentam alternância de ligações carbono simples e carbono duplas (C-C e C=C), caracterizados por apresentarem estados eletrônicos altamente delocalizados.

1.2– Semicondutores.

É praticamente impossível controlar o número de elétrons livres nos metais encontrados na ordem de 10^{22} elétrons por cm^3 , de forma tal que cada átomo do material contribui com cerca de um elétron [10]. Por outro lado, os semicondutores, que podem ser modificados de forma controlada, há também, relativa precisão no controle dos elétrons livres disponíveis em áreas pré-definidas do material. A partir de um mesmo material semiconductor “puro” é possível verificar regiões com propriedades elétricas distintas, o que é um fator decisivo na fabricação de dispositivos isolados (“discretos”) e de circuitos integrados de grande complexidade.

O número de elétrons livres disponíveis na banda de condução de um material semiconductor pode ser alternado de forma bastante controlada, o mesmo se aplica às lacunas na banda de valência. O processo que permite variar o número de portadores livres nesses materiais é denominado *dopagem*. Em um semiconductor as ligações entre os átomos do cristal estão associadas aos elétrons de valência. Se um átomo do material for substituído por um átomo estranho (“*impureza*”) com um elétron de valência a mais, esse elétron extra não participa das ligações que dão origem à estrutura cristalina.

Como ele se encontra fracamente ligado à impureza, sua transferência para a banda de condução à temperatura ambiente é altamente provável (o elétron extrai a energia necessária para tal agitação térmica da rede cristalina). Nesse caso, a impureza é chamada de *doadora*, doando um ou mais elétrons para a banda de condução, ficando com uma carga elétrica positiva.

Caso a impureza tenha um elétron de valência a *menos*, ela tenta capturar um elétron um átomo vizinho para satisfazer suas ligações ficando, assim, carregada negativamente. Com isso é gerada uma lacuna na banda de valência, e a impureza chamada *aceitadora*, pois ela “aceita” um elétron. Assim, lacunas na presença de campo elétrico externo funcionam como portadores de carga positiva [11]. No caso de impurezas doadoras (figura 1.1(a)), a dopagem é denominada do tipo *n* uma vez que essas impurezas disponibilizam elétrons livres, com carga negativa (N), na banda de condução. As impurezas aceitadoras (figura 1.1(b)) produzem uma dopagem do tipo *p*, pois geram lacunas na banda de valência dotadas de carga positiva (P).

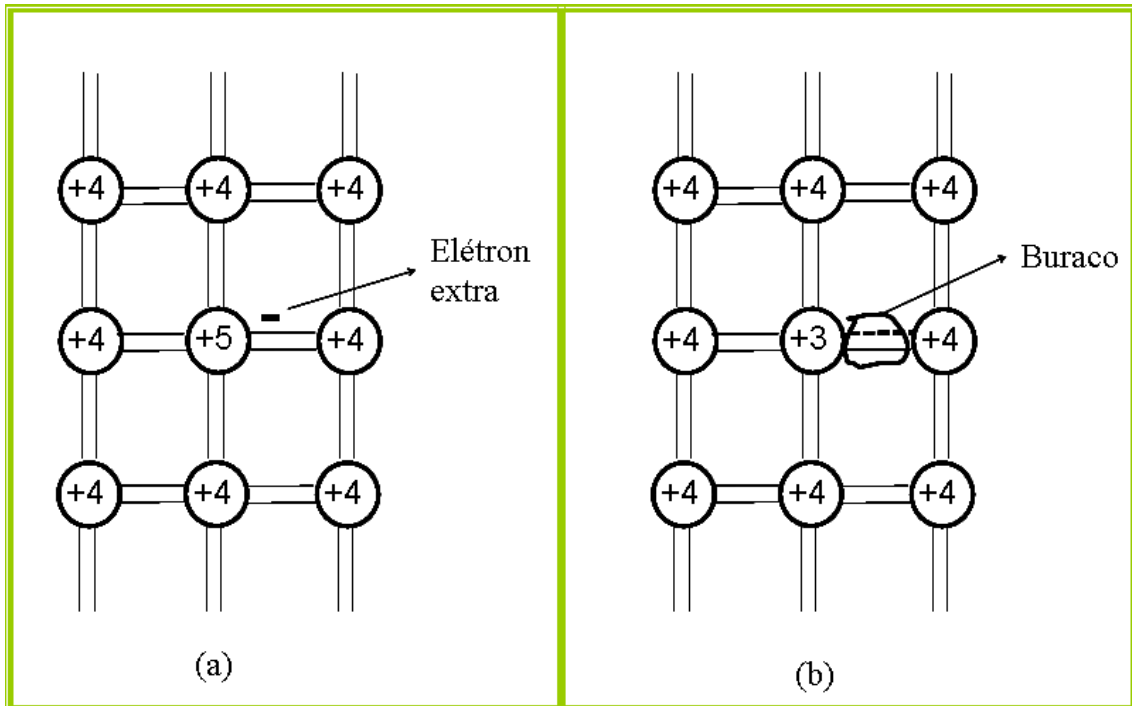


Figura 1.1: (a) Representação de uma impureza pentavalente adicionada a um cristal de Si ou Ge. O elétron extra fica praticamente livre para se deslocar no cristal. (b) Representação de uma impureza trivalente adicionada a um cristal de Si ou Ge. A ligação covalente incompleta corresponde a um buraco introduzido pela impureza.

Assim como os isolantes, materiais semicondutores possuem uma faixa proibida, porém mais estreita que a faixa proibida dos materiais isolantes. À temperatura muito baixa os semicondutores se comportam como isolantes, pois seus elétrons não têm energia suficiente para passarem para a faixa de condução. Neste caso, as ligações covalentes se mantêm intactas. Quando se aumenta a temperatura, alguns elétrons adquirem energia suficiente para transporem a faixa proibida e passarem para a faixa de condução deixando buracos na faixa de valência.

As figuras 1.2(a), (b) e (c) mostram o que acontece nos três tipos de semicondutores. A figura 1.2(a) corresponde ao caso de um semicondutor intrínseco ($n = p = n_i$), onde o índice i é usado para indicar que se trata de um material intrínseco. Pode-se observar que, tanto os elétrons da faixa de condução como os buracos da faixa de valência contribuem para o transporte de carga. A figura 1.2(b) retrata a situação em um semicondutor do tipo N (refere-se à inicial *negativa* relacionando a carga do elétron). Observa-se que a inclusão da impureza doadora dá origem a um nível permitido de energia (E_D) dentro da faixa proibida, próximo a faixa de condução. Nesse nível estão

os elétrons em excesso dos átomos doadores. Assim, à temperatura ambiente, quase todos esses elétrons adquirem energia suficiente para passarem para a faixa de condução e se tornarem “livres”. Com isso, os átomos dos doadores ficam positivamente carregados.

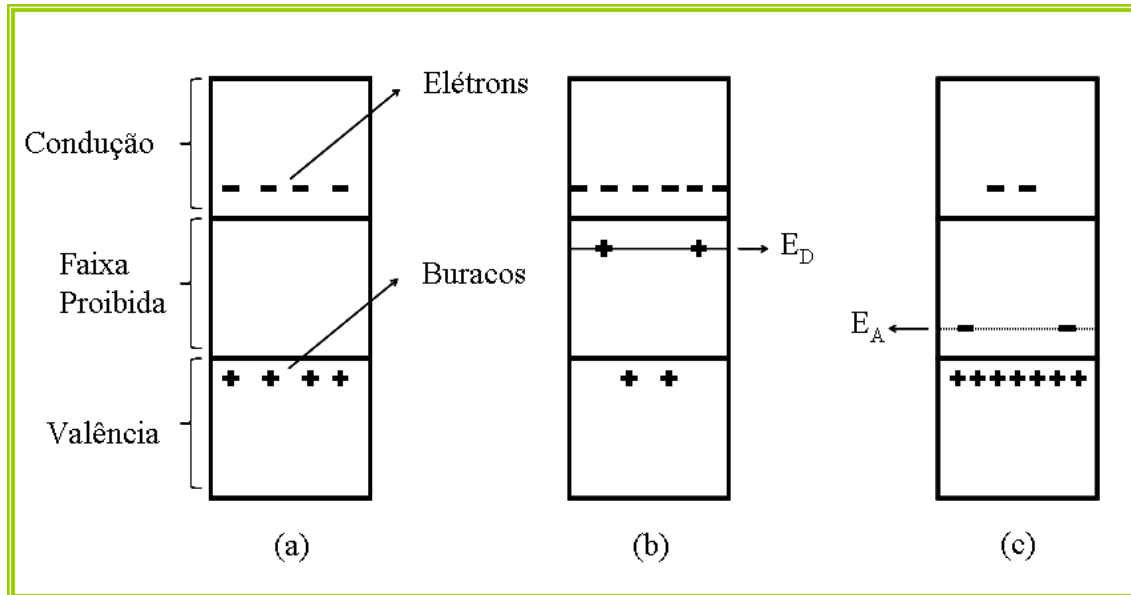


Figura 1.2: Faixas de energia nos semicondutores. (a) Semicondutor intrínseco (b) Semicondutor do tipo n (c) Semicondutor do tipo p.

Nos cristais do tipo *P*, as impurezas são aceitadoras e o nível permitido (E_A) está próximo da faixa de valência. Assim, os elétrons da faixa de valência podem passar com grande facilidade para o nível dos aceitadores deixando buracos na faixa de valência. Logo, os aceitadores ficam carregados negativamente como mostra a figura 1.2(c).

1.3– Estudo da deriva e difusão.

Considera-se um semicondutor tipo *n* com concentração uniforme de doadores. Na ausência do campo elétrico externo os elétrons estão em movimento térmico aleatório, interrompido por colisões.

Aplicado um campo elétrico ao cristal, o elétron será acelerado pelo campo elétrico entre cada duas colisões. Essa aceleração tem uma direção preferencial: a do campo

elétrico aplicado. Assim, superposta à velocidade térmica, haverá uma pequena componente da velocidade devido o efeito do campo elétrico. Essa componente é chamada de velocidade de deriva; se somarmos os efeitos da velocidade térmica aos da velocidade de deriva, tem-se o movimento real do elétron sob a ação do campo elétrico. Logo a velocidade média de deriva dos elétrons será:

$$\langle v \rangle = -\frac{q\varepsilon}{n_0 m^*} \int_{-\infty}^t n_0 e^{-(t-t_0)/\tau} \frac{dt_0}{\tau} = -\frac{q\varepsilon}{m^*} \tau = -\mu\varepsilon, \quad (1.1)$$

Onde a constante $\mu = \frac{q\tau}{m^*}$, é definida como a *mobilidade* dos elétrons e os termos τ uma constante de tempo, ε campo elétrico, m^* massa efetiva de um elétron no cristal e n_0 número de elétrons que sofrem uma colisão no tempo t_0 .

As densidades de corrente de deriva dos elétrons e buracos são dadas, respectivamente, por:

$$J_n = -nq \langle v_n \rangle = nq\mu_n \varepsilon, \quad J_p = -pq \langle v_p \rangle = pq\mu_p \varepsilon, \quad (1.2)$$

Obtém a corrente de deriva consistente em elétrons e buracos por:

$$J_c = J_n + J_p = q(n\mu_n + p\mu_p) \varepsilon, \quad (1.3)$$

Ao calcular a densidade de corrente de deriva, não se leva em conta a variação espacial das concentrações de portadores, n e p . Se n e p variarem ao longo do cristal, haverá outra contribuição para a corrente que será somada à corrente de deriva, *corrente de difusão definida por*:

$$J_d = qD \frac{dn}{dx}, \quad (1.4)$$

Onde a constante D é chamada de coeficiente de difusão. De acordo com as **Eq. (1.3)** e **Eq. (1.4)**, tem-se que as densidades totais da corrente de elétrons e buracos ao longo do eixo x em um semicondutor são dados, respectivamente, por:

$$J_{nx} = qD_n \frac{dn}{dx} + nq\mu_n \varepsilon_x, \quad J_{px} = -qD_p \frac{dp}{dx} + q\mu_p p \varepsilon_x, \quad (1.5)$$

1.4– Junção p-n.

Em quase todos os dispositivos semicondutores existe pelo menos uma região onde há uma transição brusca entre um semicondutor tipo p e um semicondutor do tipo n. Essas regiões, denominadas junções p-n, possuem como principal característica a retificação, sendo esta diferente da retificação da junção Schottky apenas pelo tipo de portador que participa da condução. Na primeira, a corrente é dominada por portadores majoritários, enquanto que na segunda é determinado pelos portadores minoritários, sendo esse um fator importante na escolha do tipo de junção quando se trata da aplicação dos dispositivos.

Na figura 1.3 são mostrados dois semicondutores, um tipo n e um tipo p , fisicamente separados antes da junção se formar. A junção $p-n$ é formada quando os dois semicondutores são colocados em contato. Quando isso acontece, devido ao excesso de cargas positivas e negativas existentes nos lados p e n , respectivamente, inicia-se um processo de difusão de portadores. Buracos do lado p difundem para o lado n e elétrons difundem do lado n para o lado p , provocando a recombinação desses portadores. A recombinação dos elétrons e dos buracos na junção deixa do lado n uma região de carga espacial positiva, composta por íons positivos e do lado p uma região de carga espacial negativa, composta por íons negativos, figura 1.4.

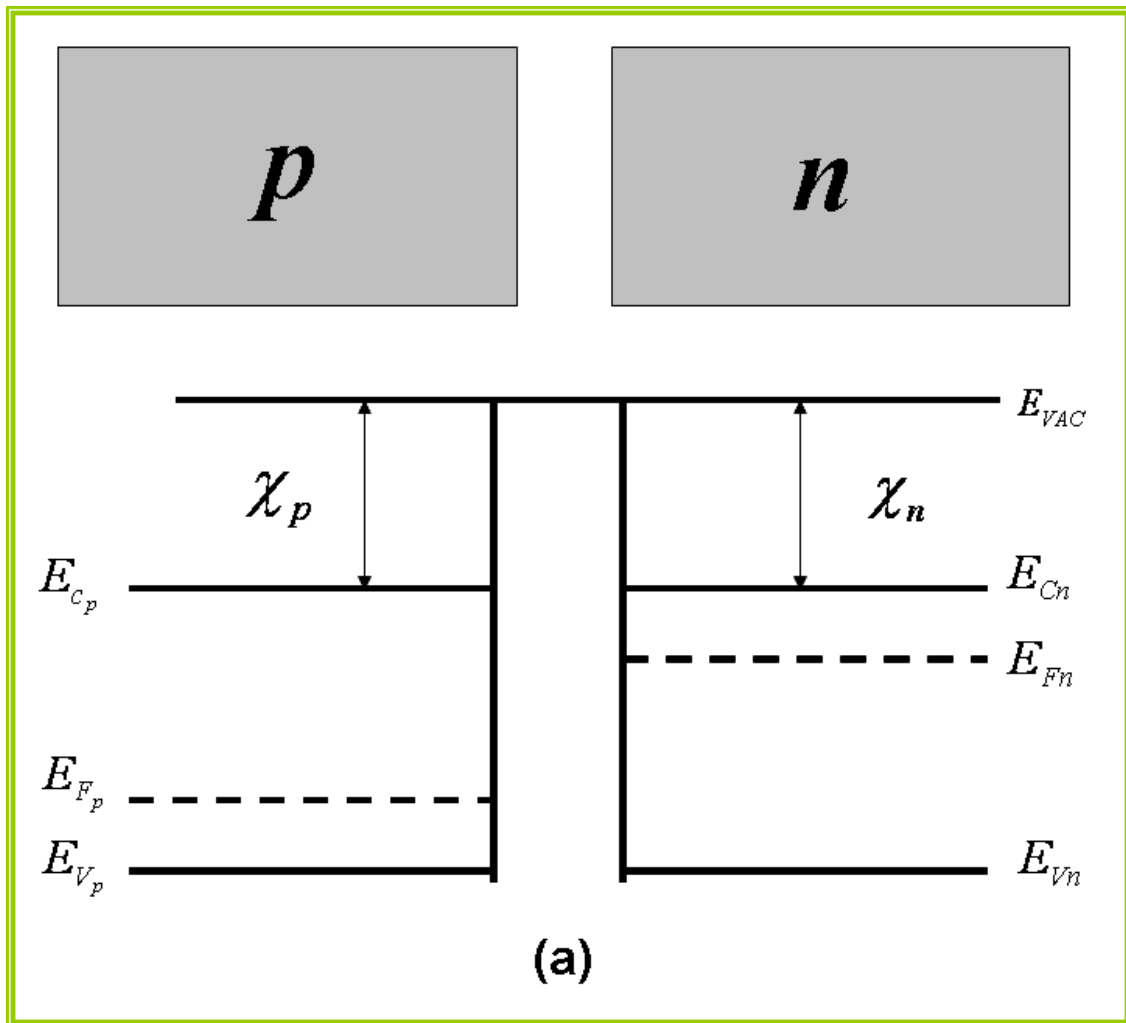


Figura 1.3: Um semicondutor tipo p e um tipo n e seus diagramas de bandas inicialmente separados. Onde os termos E_{F_p} é a energia de Fermi do semicondutor tipo p, E_{F_n} é a energia de Fermi do semicondutor tipo n, E_{VAC} a energia do elétron em repouso no vácuo fora do material, χ é a afinidade eletrônica do semicondutor e E_C e E_V , são as energias do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência do semicondutor, respectivamente.

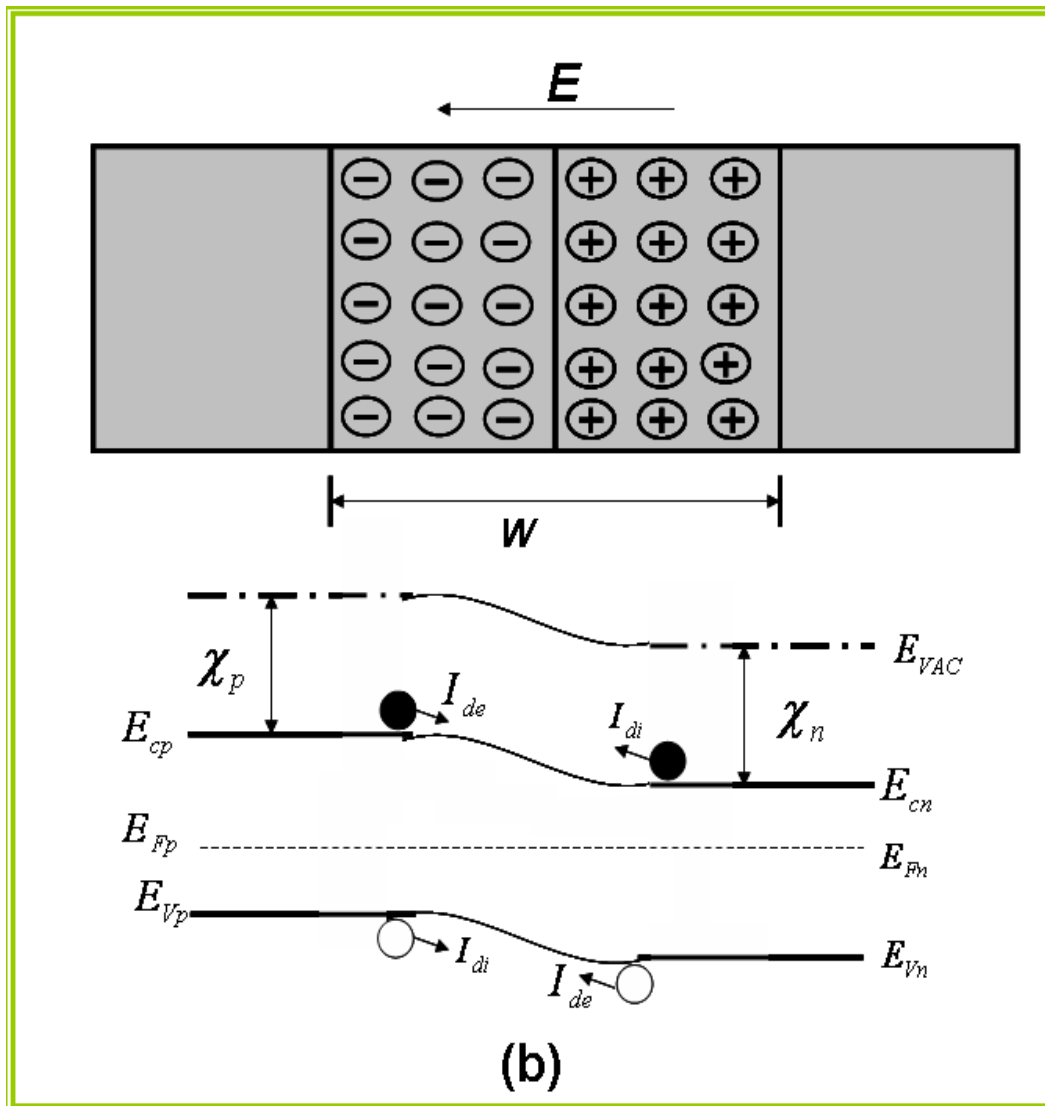


Figura 1.4: Um semiconductor tipo p e um tipo n e seus diagramas de bandas após o contato, já em equilíbrio. Os termos I_{di} e I_{de} são as correntes de difusão e deriva, respectivamente e E é o campo elétrico na zona de depleção.

Essas regiões de carga espacial ficam confinadas às proximidades da junção e são conhecidas como zonas de depleção, W . Da mesma forma que na junção Schottky, como consequência do potencial eletrostático intrínseco, V_{bi} , surge na interface um campo elétrico E , que se opõe à corrente de difusão criando uma barreira de potencial para cada tipo de portador. Devido ao campo elétrico surgem, também, correntes de deriva de elétrons e de buracos, que se opõe ao sentido das correntes de difusão. Quando o sistema atinge o equilíbrio, isto é, no estado estacionário, as duas correntes, de deriva e difusão, são iguais em magnitude e como possuem sentidos contrários a corrente total que atravessa a junção, tanto a de elétrons quanto a de buracos, é nula. Nessa condição, o nível de Fermi é constante através da amostra, como ilustrado na

figura 1.4.

1.5– Efeito de uma diferença de potencial aplicada a uma junção p-n.

A aplicação de uma tensão externa, V_f , altera o equilíbrio na junção. Assumindo que a queda de potencial ocorre quase que inteiramente na região de carga espacial, diferenças de potenciais aplicadas em sentidos diferentes produzem efeitos diferentes sobre a zona de depleção da junção produzindo, então, correntes de intensidades diferentes.

A aplicação de uma tensão direta sobre a junção, isto é, se o semiconductor tipo n é polarizado negativamente, aumentará a injeção de portadores majoritários na região de depleção, reduzindo-a (figura 1.5). Devido à redução da zona de depleção, a diferença de potencial eletrostático diminui e as correntes de deriva, geradas pela ação deste potencial, são reduzidas. A barreira de potencial diminui, passando a um valor $V_{bi} - V_f$ e as correntes de difusão, de elétrons do lado n para o lado p e de buracos do lado p para o lado n aumentam, gerando uma corrente composta por portadores minoritários através da junção.

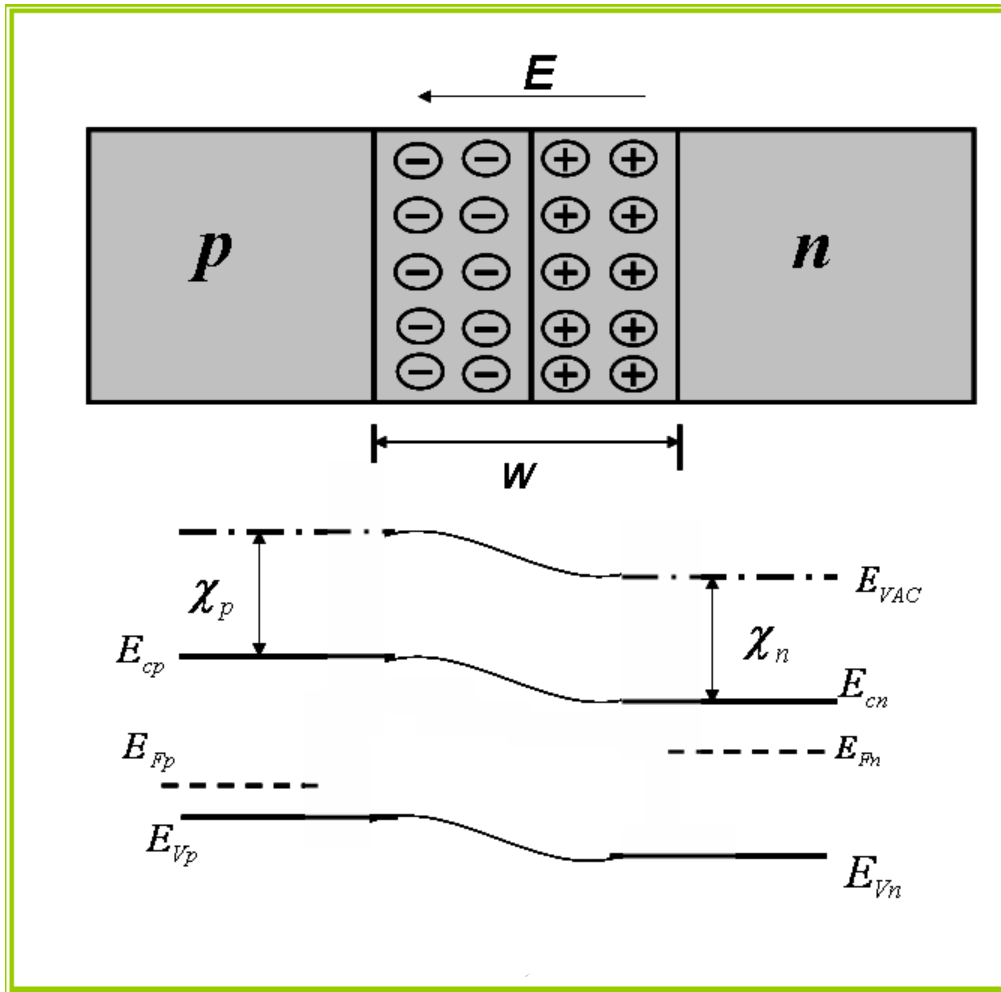


Figura 1.5: Efeitos da aplicação de diferença de potencial sobre os níveis de energia de uma junção polarizada diretamente.

Se a tensão aplicada for reversa, isto é, se o semiconductor tipo n for polarizado positivamente, a injeção de portadores minoritários na região de depleção diminuirá. O resultado é a ampliação da zona de depleção e o aumento da barreira de potencial (figura 1.6) que passa ter um valor $V_{bi} + V_f$.

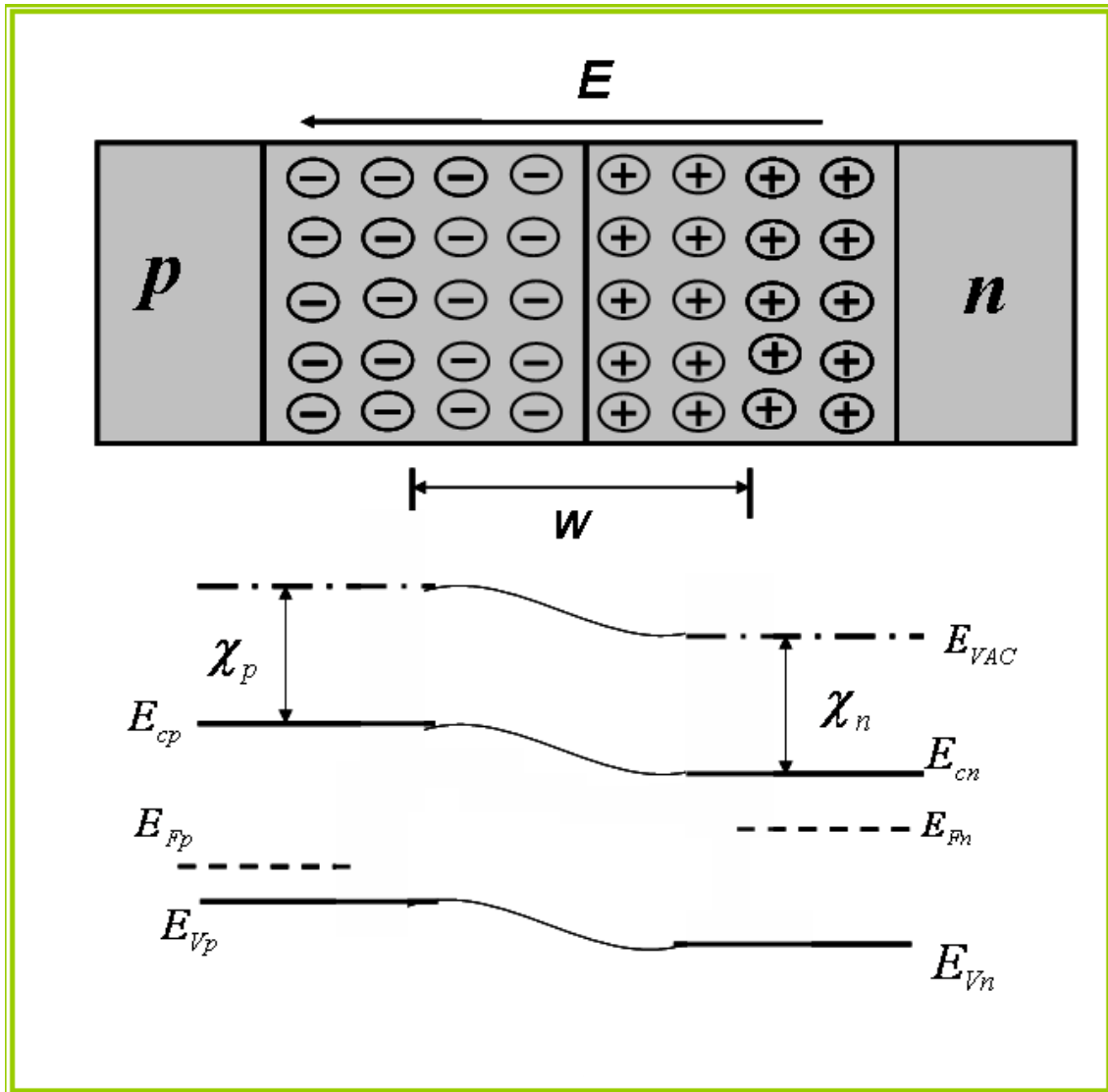


Figura 1.6: Efeitos da aplicação de diferença de potencial sobre os níveis de energia de uma junção polarizada reversamente.

Conseqüentemente, as correntes de difusão serão reduzidas, resultando numa corrente reversa muito pequena. Este comportamento dá à junção p-n a sua característica principal, a retificação. A curva característica de uma junção sob ação de uma tensão externa é mostrada na figura 1.7.

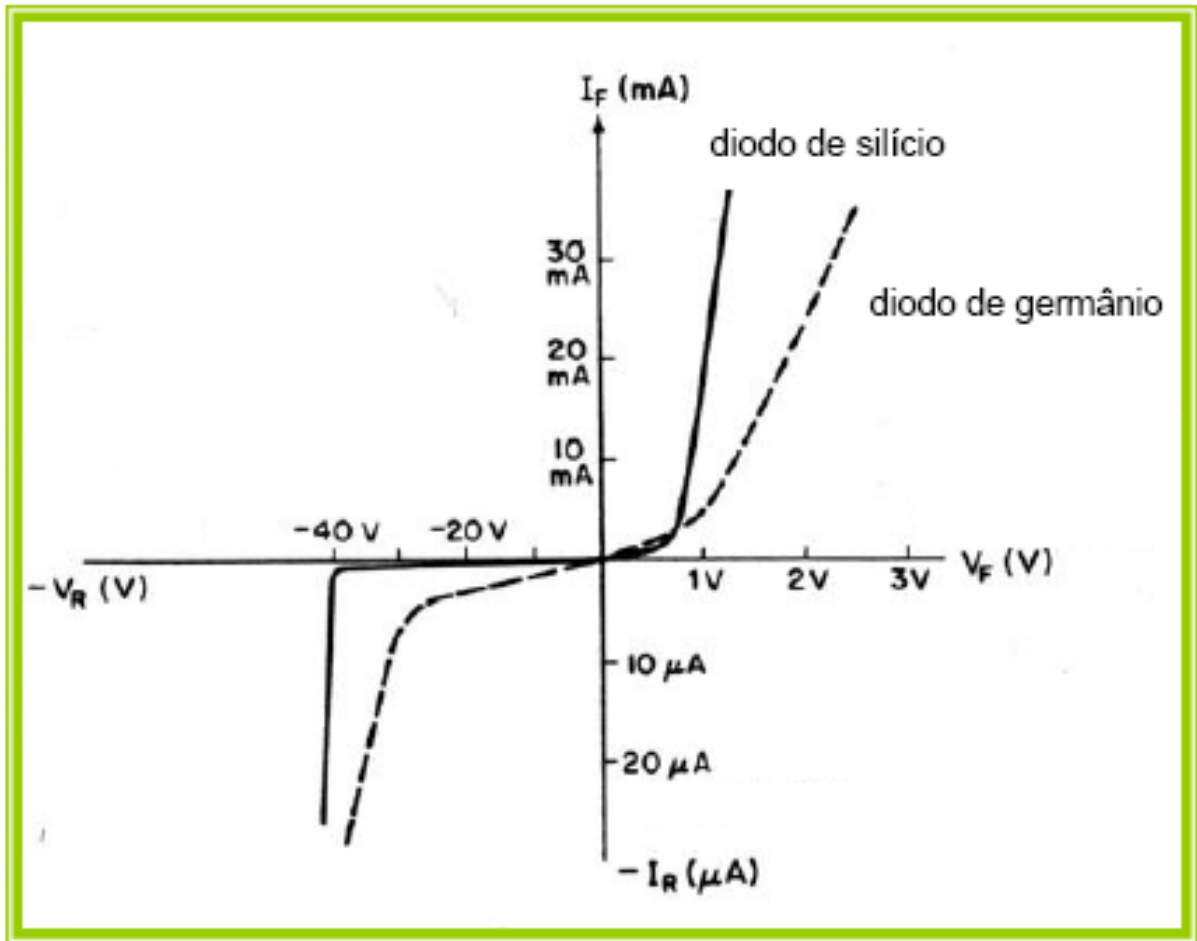


Figura 1.7: Curvas $I(V)$ características de junções p-n de silício e de germânio [10].

1.6– Princípios básicos de condução em Polímeros.

Para que moléculas possam ser usadas como dispositivos eletrônicos, deve-se conhecer sua distribuição eletrônica e o efeito do campo elétrico sobre os níveis de energia. Nanotubos de carbono, cadeias de polifenilenos, politiofenos e poliacetilenos [12] formam categorias moleculares que se destacam em termos de transporte de cargas, sendo esta última o objeto de interesse deste trabalho.

Dispositivos moleculares à base de poliacetilenos envolvem cadeias orgânicas de C-C e C = C.

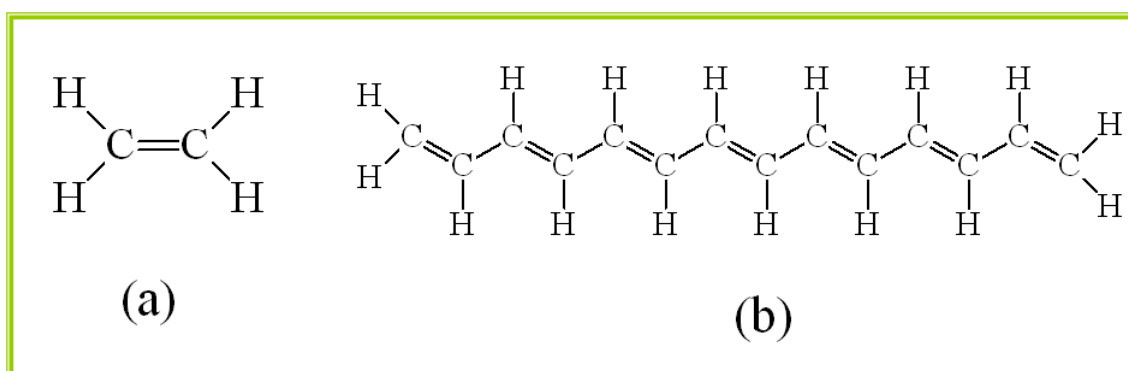


Figura 1.8: a) acetileno. b) poliacetileno.

A grande vantagem do poliacetileno sob outras cadeias moleculares está no fato de seus estados eletrônicos fazerem parte de um conjunto de orbitais moleculares π [13], que são delocalizados, ou seja, se estendem por grande parte da molécula. Essa delocalização faz com que os orbitais moleculares π parcialmente ocupados ou desocupados forneçam “vias de condutibilidade” para o transporte de elétrons em uma molécula que se encontra sob efeito de um campo elétrico externo, dando através destes orbitais características importantes de boa condutividade. Vale ressaltar que esses orbitais são evidentes em cadeias extensas de poliacetileno, mas sendo essa muito “pequena”, não há como identificar tais canais de condução [14]. O transporte de elétrons também é analisado sob outros materiais com pontes diferentes das que se utilizou nesse trabalho. Polifenilenos, por exemplo, contrários ao poliacetileno, são moléculas orgânicas alifáticas, que atuam como isolantes, visto que não possuem densidade eletrônica nula, ou seja, seus orbitais moleculares σ não formam vias constantes de condução [15, 16]. Cargas nucleares atômicas positivas atuam como

obstáculos para as cargas negativas em caso de transporte de elétrons ao longo do plano da molécula. Grupos alifáticos inseridos entre fenílenos ou cadeias de polifenílenos devem contribuir para a supressão da condutividade ao formar barreiras [16]. Para o transporte de elétrons, grupos alifáticos atuam como resistores elétricos em circuitos moleculares [12]. Um exemplo simples deste caso pode ser verificado através da curva Q-V da estrutura [17] representada na figura 1.9.

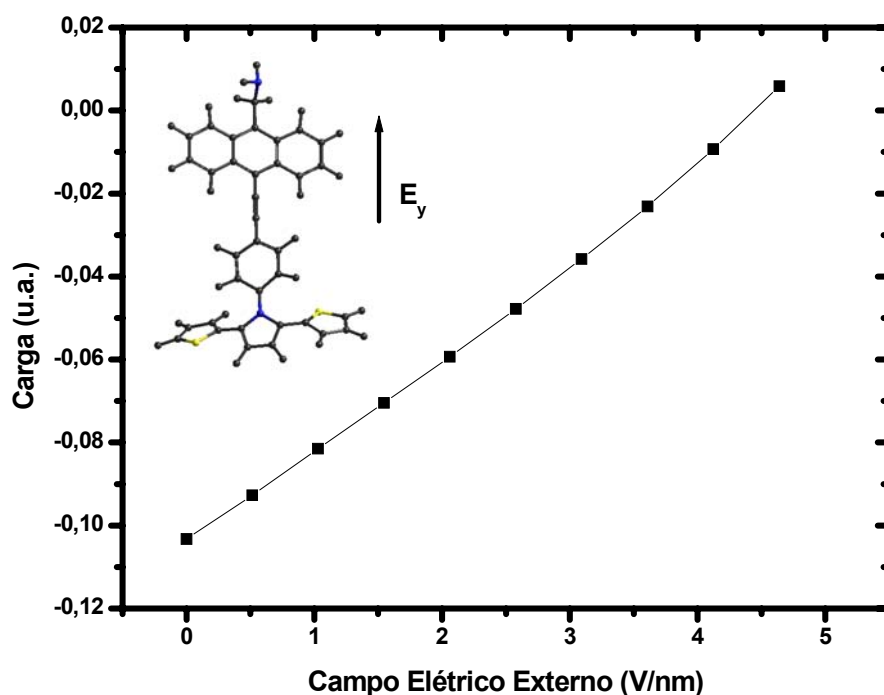


Figura 1.9: Curva característica Q-V da estrutura DTP-PEAN.

A estrutura DTP-PEAN [17], figura 1.9, quando submetida a um campo elétrico externo, observa-se que os resultados referentes à curva Q-V têm características similares de um típico resistor ôhmico. Contudo, relatou-se uma estrutura molecular que se apresenta como um excelente retificador com pontes conjugadas π . No qual é dado à idéia de que para que haja retificação, é preciso reproduzir em escala molecular as propriedades de uma *junção p-n*, análogo aos dispositivos semicondutores. Com isso, é proposta a “criação” de moléculas tipo-p (aceitadoras) ou tipo-n (doadoras) como dopantes em grupos funcionais de poliacetilenos, em anéis benzeno ou qualquer outra molécula aromática [15]. Os grupos funcionais doadores mais comuns são: NH_2 , OH , CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ entre outros. Dentre grupos tipicamente

aceitadores de elétrons, pode-se citar: NO₂, CN, CHO e COR (onde R = cadeia alifática) [4, 18].

No capítulo 3, serão apresentados os resultados, no qual será considerado que o mecanismo do transporte eletrônico molecular acontece somente via orbitais desocupados (LUMO) [12], ou seja, se a diferença de potencial entre os eletrodos for suficiente para fornecer uma certa quantidade de energia para o elétron, a transferência dos elétrons do LUMO para o LUMO+n passa a ser possível [13]. O valor da energia entre os esses orbitais desocupados localizados nas diferentes partes da molécula é definido como “*potencial drop*” que é dado por:

$$\Delta E_{(PD)} = E_{LUMO+n} - E_{LUMO}, \quad (1.6)$$

Dentre as propriedades citadas e outras presentes na literatura, pode-se reunir de forma geral cinco tipos de moléculas com características retificadoras [19, 20]:

- Molécula D – σ – A: a Ponte que conecta a parte aceitadora e doadora é do tipo sigma de modo que as partes aceitadora e doadora estão relativamente separadas, pois as ligações sigma não formam vias de condução (figura 1-8 (a)). Com o mesmo princípio tem-se o tipo de moléculas com D_{bet} – σ – A_{bet}, no qual os termos “D_{bet}” e “A_{bet}” são, respectivamente, os grupos doados e aceitar formados por betaínas [21].
- Moléculas D – π – A: a ponte que conecta as partes aceitadora e doadora formam um sistema de conjugação π não-saturadas, de modo que as mesmas estão fortemente acopladas (figura 1-8 (b)). Este será o tipo das estruturas abordadas neste trabalho. De forma análoga tem-se o tipo de moléculas onde a parte doadora e aceitadora são formadas por betaínas conectadas por conjugação π , ou seja, D_{bet} – π – A_{bet}.
- Moléculas que possuem apenas sistemas π : moléculas de caráter simétrico onde não apresentam grupos funcionais doadores e aceitadores. Tais moléculas mesmo possuindo vias de condução de elétrons estão na dependência de sua localização assimétrica entre os eletrodos para obter o efeito de retificação (figura 1-8(c)).

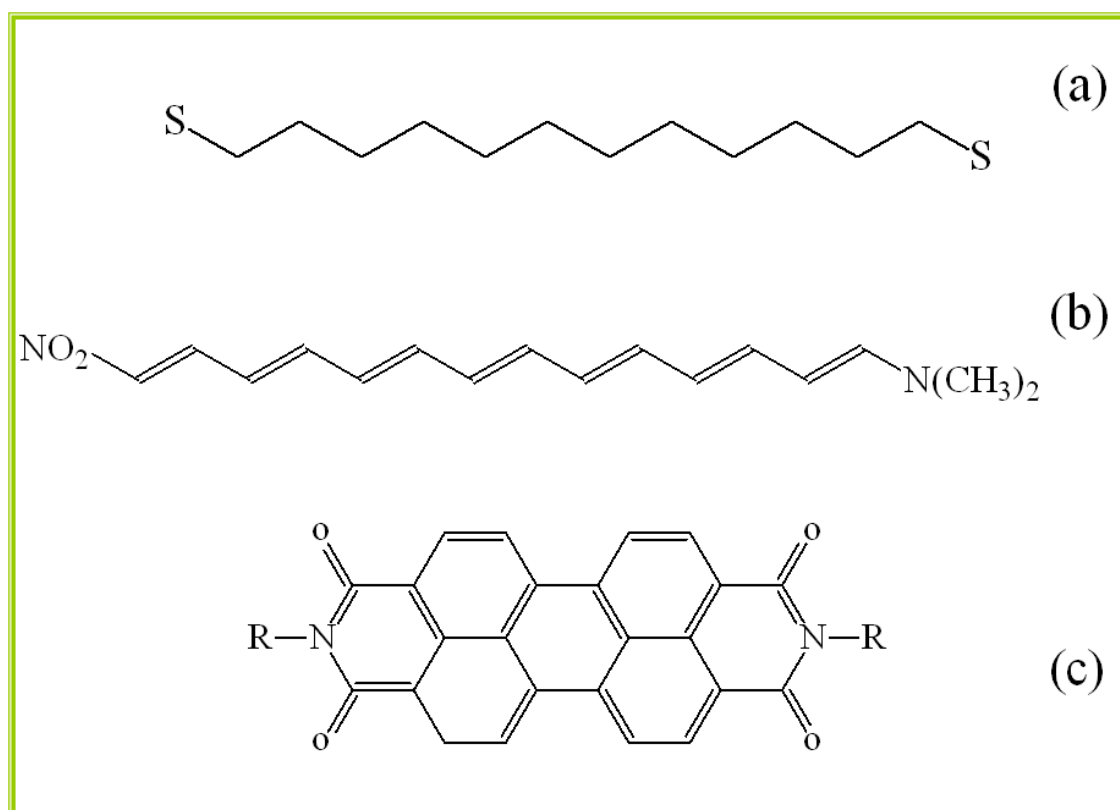


Figura 1.10: Em (a), um exemplo de sistema D – σ – A [19]. Em (b) um sistema D – π – A [20]. E em (c) um sistema π simétrico [22].

Para obter um dispositivo nanoeletrônico que trabalhe com êxito, deve-se estabelecer o conjunto completo eletrodo-molécula-eletrodo como um todo e não o sistema molecular isolado. Para isso, tal conjunto é simulado por meio de cálculos quânticos (os quais serão abordados com mais detalhe no capítulo 2) que permitirá uma análise precisa do seu desempenho funcional. Entretanto, no âmbito experimental, os eletrodos de ouro e enxofre são os mais usados, porém os mesmos não formam uma “ligação” adequada, dado que a geometria dos orbitais desocupados do enxofre não permite que os orbitais π -conjugados da molécula interajam fortemente com os orbitais de condução do ouro. Conectando-se uma molécula a eletrodos, com a parte aceitadora ligada ao cátodo e a parte doadora ao ânodo, elétrons podem ser transportados do cátodo para o ânodo pela aplicação de uma diferença de potencial. [19, 23].

1.7 – Janela para Nanotecnologia

A Nanotecnologia já encontra ou deve vir a encontrar aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços.

As aplicações possíveis incluem: aumentar espetacularmente a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para entrega de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis hoje; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, para prédios, automóveis, aviões; e muito mais inovações em desenvolvimento ou que ainda não foram sequer imaginadas.

Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades muito concretas dos desenvolvimentos em nanotecnologia que estão ocorrendo hoje. Um bom exemplo dessa aplicabilidade da nanotecnologia é o celular que emite mensagens na parte externa do aparelho sem o auxílio do visor, nesse caso ocorre à emissão de informações por meio de vários nanoleds conectados ao aparelho (figura 1.11).



Figura 1.11: Celular composto por vários nanoleds. [24].

As pesquisas em nanomedicina são diretamente beneficiadas pelos avanços em biologia molecular e em nanorobótica. Atualmente há muitos estudos sobre os efeitos de nanopartículas e nanorobôs dentro do corpo humano. As possibilidades de aplicação da nanotecnologia na medicina são imensas. Em teoria, nanorobôs poderiam ser introduzidos no corpo, seja por via oral ou intra-venosa, e então identificariam e destruiriam células “doentes”, poderiam regenerar tecidos destruídos e

fazer rapidamente uma infinidade de coisas que os medicamentos convencionais (baseados unicamente em química) não conseguem ou demoram para conseguir.

Um exemplo são as aplicações no programa de nanotecnologia para tratamento do câncer, desenvolvido conjuntamente pelo Instituto Nacional do Câncer e pela Nasa nos Estados Unidos. O objetivo é produzir dispositivos nanoscópicos capazes de diagnosticar, tratar e monitorar o progresso da terapia em uma única seqüência clínica.

Para cumprir tais requisitos, os nanodispositivos devem se ligar ao alvo determinado, responder e emitir um sinal a fim de serem reconhecidos e se iniciar o tratamento. Finalmente, os dispositivos deverão ser capazes de reconhecer mudanças relacionadas à terapia e relatar essas mudanças através da emissão de novos sinais. Isso requer vários tipos de componentes, como sensores de reconhecimento e interruptores moleculares, para converter o sinal do sensor em uma resposta. No que se refere aos sensores, o problema está perto de ser resolvido: diversas moléculas, como peptídeos, proteínas, anticorpos e ácidos nucleicos, possuem as propriedades essenciais de reconhecimento. [25].

A nanotecnologia também pode se aliar aos tratamentos com células-tronco. Um laboratório de uma Universidade Estadual de Nova York em Buffalo, desenvolveu nanopartículas cuja função é consertar neurônios - as células do cérebro - danificadas por derrames, traumas ou doenças degenerativas como o mal de Parkinson e de Alzheimer. Elas transportam genes que mobilizam as células do cérebro, levando-as a produzir novos neurônios. Outra importante empresa que utiliza a nanotecnologia é a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) a qual recentemente desenvolveu a Língua Eletrônica que representa um avanço no controle de qualidade que permite avaliar com rapidez, precisão, simplicidade e a um baixo custo o paladar de café, vinho, leite e outras bebidas, além de verificar a qualidade da água, a presença de contaminantes, pesticidas, substâncias húmicas e metais pesados. O sensor diferencia sem dificuldade os padrões básicos de paladar doce, salgado, azedo e amargo, em concentrações abaixo do limite de detecção do ser humano. Como mostra a figura 1.12.



Figura 1.12: Língua Eletrônica – sensor nano estruturado sensíveis a diferenciação de sabores. [26].

A Braskem (empresa petroquímica da América Latina) foi a primeira empresa no Brasil em conjunto com a UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) a depositar uma patente de nanocompósitos. A patente está ligada ao processo de esfoliação da argila. Segundo o coordenador do programa de nanotecnologia da Audi, Hans Bauer, o setor de automóveis é um excelente campo de aplicação desta nova tecnologia que deixa os carros mais seguros, econômicos e confortáveis. Ele informa que os nanopesquisadores já desenvolvem pneus, retrovisores eletrônicos, película solar, pára-brisa desembaçador de vidros e sensores de air bags e freios ABS que serão interligados ao carro por sensores e chips e películas repelentes de água. A nanopelícula inserida no interior dos vidros de alguns carros reflete a radiação solar e reduz a temperatura interna do veículo. Os pneus estão recebendo nanotratamento com partículas de carbono e combinação de moléculas que melhoram a aderência e aumentam sua durabilidade. A nanoeletrônica é uma das fronteiras do conhecimento. Para Fazzio [26], do Instituto de Física da USP (Universidade de São Paulo), é nela que se pode esperar uma grande revolução, já que o paradigma dos dispositivos atuais baseados no silício já alcançou seu limite extremo de miniaturização, como a produção de nanochips.

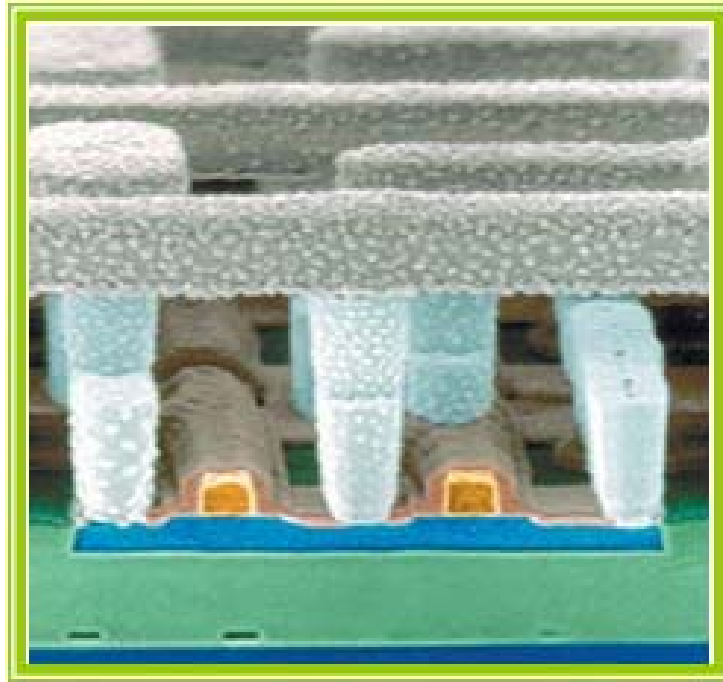


Figura 1.13: O chip ampliado cerca de 50 mil vezes, melhora a velocidade e economiza energia ao depositar silício para os transistores (azul-claro) sobre uma camada de óxido (verde). [27].

O esforço interminável para aumentar a velocidade com que os transistores podem ser ligados e desligados também causou outra alteração básica nos fundamentos da fabricação de chips, resultando na tecnologia "silício tensionado". Ao forçar uma pequena distensão da retícula de cristal de silício (cerca de 1%), amplia-se consideravelmente a mobilidade dos elétrons que a atravessam, o que, por sua vez, permite que os transistores nela incorporados operem com maior rapidez. Os fabricantes de chips induzem tensão no silício ligando-o a algum outro material cristalino - neste caso, uma combinação de silício e germânio - para o qual o espaçamento da retícula é maior. Embora os detalhes técnicos de como essa estratégia é utilizada sejam bem guardados, sabe-se que muitos fabricantes adotam essa abordagem. [27].

A eletrônica molecular é a última palavra em miniaturização da eletrônica. Nesta área de pesquisas, os cientistas vêm estudando o movimento dos elétrons através de moléculas individuais, em um esforço para entender como eles podem controlar e utilizar esse processo em novas tecnologias. Pesquisadores da Universidade do Arizona, Estados Unidos, apresentaram um pedido de patente para o seu Transistor de Efeito de Interferência Quântica, batizado de QUIET ("Quantum Interference Effect Transistor") [28]. Figura 1.14.

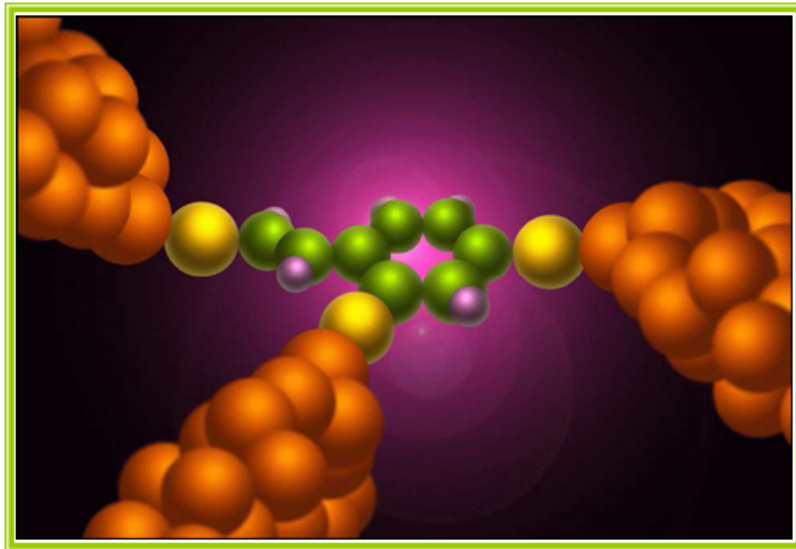


Figura 1.14: Concepção artística do Transistor por Efeito de Interferência Quântica (QIET). As esferas coloridas representam átomos individuais de carbono (verdes), hidrogênio (violetas) e enxofre (amarelas). As três estruturas douradas representam os contatos metálicos do novo transistor [28].

O funcionamento do QIET corresponde basicamente em aplicar uma voltagem no eletrodo 3 (figura 1.15(a)) indicado à esquerda na figura 1.15, controlando assim o fluxo de corrente entre os outros dois. A retificação molecular para o sistema é estudado através da variação do potencial entre os eletrodos 3 e 2 (v_{32}) tendo valores de potencial pré-estabelecidos entre os eletrodos 1 e 2 (v_{12}). Conforme a figura 1-13(b) mudanças de valores para v_{12} provocam alterações na amplitude das curvas de corrente para o dispositivo.

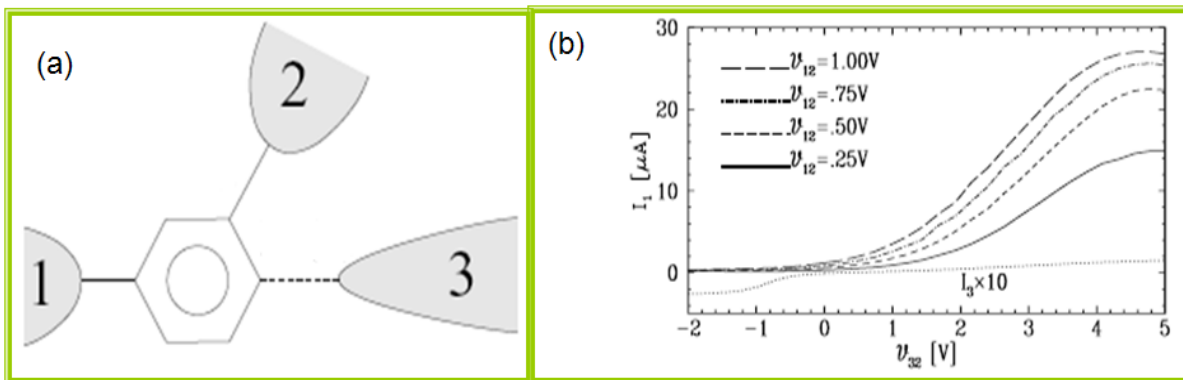


Figura 1.15: (a) Representação esquemática do acoplamento dos eletrodos metálicos no QUIET (b) Curvas I-V característico para o QUIET em função dos parâmetros de tensão entre os eletrodos 1 e 2 [28].

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

Douglas Rayner Hartree e Egil Hylleraas foram pioneiros no cálculo de propriedades de átomos com vários elétrons usando a mecânica quântica. Hartree introduziu o método do campo auto-consistente, no qual cada elétron se move em campo médio criado pelos núcleos atômicos e pelos demais elétrons lançando as sementes de vários métodos numéricos ainda em uso nos dias atuais. Apesar disso, sua abordagem carecia de rigor. Foi só em 1930 que Vladimir Fock publicou os primeiros cálculos empregando funções de onda anti-simétricas, que hoje é conhecido como método de Hartree-Fock, no qual se tornou o método padrão para iniciar-se qualquer estudo de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas, e outros. [29].

Neste capítulo serão abordados de que forma simplificada os formalismos matemáticos para aproximações de Hartree-Fock explicam o comportamento das moléculas que serão analisadas.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como ponto de partida tem-se o princípio na mecânica clássica da energia E de um sistema de partículas sendo o resultado da soma das funções correspondentes à energia cinética T e energia potencial V .

$$E = T + V , \tag{2.1}$$

Pode-se obter uma forma mais simplificada para a **Eq.(2.1)** proposta por Schrödinger, que descreve a função de onda e o comportamento de todas as partículas de um sistema (representada pela autofunção Ψ) que se encontram sob influência de um campo de forças especificado pelo operador de energia potencial \hat{V} .

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

O operador hamiltoniano \hat{H} considera todas as interações entre as partículas em unidades atômicas. Sendo um sistema constituído por M núcleos, N elétrons, parâmetros r_i ($i = 1, \dots, N$) e R_A ($A = 1, \dots, M$) do vetor posição dos elétrons e núcleos respectivamente. O operador \hat{H} possui a forma:

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

Podem-se descrever respectivamente cada termo da **Eq. (2.3)** como sendo a energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a atração coulombiana entre elétrons e núcleos, a repulsão coulombiana entre núcleos e repulsão coulombiana entre elétrons.

O hamiltoniano deverá ser decomposto do sistema de forma a permitir descrever unicamente os movimentos eletrônicos, no qual apresentam informações mais significativas para o desenvolvimento direto deste estudo. A consideração adotada é definida através da aproximação de Born-Oppenheimer [30]. Assim de acordo com a **Eq.(2.3)** o segundo termo pode ser desprezado, enquanto que o penúltimo termo que se refere à repulsão entre os núcleos é considerado constante, então tem que conforme a **Eq.(2.4)**:

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

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

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

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

Deve-se ter como questionamento quando o estado de um elétron está completamente descrito. Como o Hamiltoniano eletrônico **Eq. (2.4)** depende somente das coordenadas espaciais do elétron, para que o estado eletrônico esteja completamente descrito é necessário determinar seu *spin* introduzindo duas funções de spin, α (para cima) e β (para baixo). Assim neste formalismo a descrição de um elétron não é feita somente por três coordenadas espaciais \vec{r} , mas também por uma coordenada de spin ω . Estas quatro coordenadas podem ser escrito na forma $\vec{x} = (\vec{r}, \omega)$. A função de onda de um sistema de N elétrons é então uma função de $\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N$ então pode-se escrever $\Phi = \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)$.

De acordo com o princípio de Exclusão de Pauli [31], uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada \vec{r} de dois elétrons quaisquer:

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_2, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_N), \quad (2.6)$$

Assim, a função de onda exata para o problema de N elétrons deve não apenas satisfazer à equação de Schrodinger, mas também ser anti-simétrica no sentido da **Eq.(2.6)**.

2.2 Determinantes de Slater

Seja um orbital $\psi(\vec{r})$, que possui uma interpretação estática usual, de forma que $|\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\vec{r}$ em torno de r . Para cada orbital é possível formar dois orbitais de *spin* $X(\vec{r})$ diferentes:

$$X(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(w) \\ \psi(\vec{r})\beta(w) \end{cases}, \quad (2.7)$$

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

$$\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N) = X_i(\vec{x}_1) \cdot X_j(\vec{x}_2) \dots X_k(\vec{x}_n), \quad (2.8)$$

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

$$\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} X_i(\vec{x}_1) & X_j(\vec{x}_1) & \dots & X_k(\vec{x}_1) \\ X_i(\vec{x}_2) & X_j(\vec{x}_2) & \dots & X_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_i(\vec{x}_N) & X_j(\vec{x}_N) & \dots & X_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.9)$$

Sendo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ na **Eq.(2.9)** o fator de normalização. No determinante existem N elétrons ocupando N orbitais de *spins* $\{X_i, X_j \dots X_k\}$, de tal maneira que cada elétron pode ocupar igualmente todos os orbitais (todos os elétrons são indistinguíveis) respeitando a anti-simetria da função de onda do sistema (permutar dois elétrons equivale a permutar duas linhas do determinante, o que faz a função de onda trocar de sinal). Se pelo menos dois elétrons ocuparem o mesmo orbital (ao menos duas colunas da matriz se tornam iguais, e o determinante é zero), a função de onda se anula (ou seja, a probabilidade de encontrar dois ou mais elétrons no mesmo estado quântico é zero). Dessa forma, é garantido que o determinante obedeça ao princípio da exclusão de Pauli.

É conveniente introduzir uma notação para o determinante de Slater normalizado que deixe submetida à inclusão do fator de normalização e apresente os elementos da diagonal do determinante (**Eq. (2.10)**):

$$|\Psi_0\rangle = |X_1 X_2 \dots X_N\rangle. \quad (2.10)$$

Ao introduzir a anti-simetria na função de onda eletrônica, o determinante de Slater cria efeitos de troca [porque a densidade de probabilidade deve ser invariante sob permutas de coordenadas espaciais e de *spin*], e correlação de troca [por conta do modo como os movimentos de elétrons com mesmo *spin* se afetam mutuamente, sendo nula a probabilidade desses elétrons possuírem as mesmas coordenadas espaciais, formando-se um “buraco de Fermi” em volta do elétron]. Porém, como não existe correlação do movimento de elétrons com *spins* opostos, é usual dizer que a função de onda dada pelo determinante de Slater embute efeitos de correlação.

2.3 As Equações de Hartree-Fock

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

(2.11)

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

onde:

$$h(I) = -\frac{I}{2} \nabla_I^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1,2}}, \quad \text{sendo: } A = 1, \dots, M \quad (2.12)$$

Os termos da **Eq.(2.12)** estão relacionados respectivamente à energia cinética e à interação de uma única partícula com os íons. Sendo que, na **Eq.(2.11)**, o penúltimo e o último termos correspondem à interação elétron-elétron.

De acordo com a **Eq.(2.11)** será definidos, respectivamente, os operadores de Coulomb e de Troca com a intenção de se obter uma nova expressão em termos de autovalores [30].

$$j_b(I)X_a(I) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{X_b^*(2)X_b(2)}{r_{1,2}} \right] X_a(I), \quad (2.13)$$

$$k_b(I)X_a(I) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{X_b^*(2)X_a(2)}{r_{1,2}} \right] X_b(I), \quad (2.14)$$

Fisicamente, o operador de Coulomb (**Eq. (2.13)**) representa o potencial local médio entre duas densidades de carga, enquanto que o operador de troca (**Eq. (2.14)**) está relacionado às alterações que ocorrem nas energias associadas aos efeitos de correlação entre spins [30].

Introduzindo os operadores de Coulomb e de Troca na **Eq(2.11)** obtém-se uma

equação de autovalor na forma:

$$\left[h(\mathbf{1}) + \left(\sum_{b \neq a} j_b(\mathbf{1}) - \sum_{b \neq a} k_b(\mathbf{1}) \right) \right] X_a(\mathbf{1}) = \varepsilon_a X_a(\mathbf{1}), \quad (2.15)$$

Correlacionando a **Eq(2.11)** com a **Eq(2.15)** irá obter que $\left(\sum_{b \neq a} j_b(\mathbf{1}) - \sum_{b \neq a} k_b(\mathbf{1}) \right) = 0$.

Eliminando essa restrição sobre o somatório, terá uma equação de autovalor para apenas uma partícula na forma,

$$f(\mathbf{I}) X_a(\mathbf{I}) = \left[h(\mathbf{I}) + \sum_b^N (j_b(\mathbf{I}) - K_b(\mathbf{I})) \right] X_a(\mathbf{I}) = \varepsilon_a X_a(\mathbf{I}), \quad (2.16)$$

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

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

2.4 Equações de Roothaan

Clemens Roothaan sugeriu que as funções utilizadas para representar orbitais

moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representam orbitais atômicos, ou seja, Roothaan propôs expandir orbitais espaciais como uma combinação linear de funções de base de um elétron conforme a **Eq. (2.17)**. Este método ficou conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO*).

$$\psi_a = \sum_{v=1}^k C_{va} \phi_v, \quad (2.17)$$

Substituindo a expansão **Eq. (2.17)** na **Eq. (2.16)** referente à equação de Hartree-Fock e levando em conta a correspondência da **Eq. (2.8)**:

$$f(1) \sum_{v=1}^k C_{va} \phi_v(1) = \varepsilon_a \sum_{v=1}^k C_{va} \phi_v(1), \quad (2.18)$$

Multiplicando por ϕ_μ^* e integrando sobre todo o espaço tem-se:

$$\sum_{v=1}^k C_{va} \int \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{v=1}^k C_{va} \int \phi_\mu^*(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1, \quad (2.19)$$

Onde os elementos da matriz overlap **S** e de Fock **F** são dados respectivamente por:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d\vec{r}_1, \quad F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) d\vec{r}_1, \quad (2.20)$$

Dessa forma obtém:

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

Escrita na forma matricial tem-se a equação Roothaan:

$$FC = SCE , \quad (2.22)$$

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

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

2.5 Análise Populacional de Mulliken

Para o sistema de camada fechada, a densidade total de carga é definida por,

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\Phi(\vec{r})|^2 , \quad (2.23)$$

que representa a probabilidade de se encontrar um elétron em várias regiões do

espaço. Não há modo unívoco de determinar o número de elétrons associados a certo núcleo em uma molécula, mas é interessante por vezes fazer um estudo populacional. No modelo de camada fechada, existem dois elétrons em cada orbital molecular:

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\vec{r} |\Phi(\vec{r})|^2, \quad (2.24)$$

Como foi visto na **Eq.(2.17)** Roothaan [30] expandiu os orbitais moleculares Ψ_a em um conjunto de base ϕ_ν , denominadas de orbitais atômicos, para resolver as equações de Hartree-Fock.

Substituindo a expressão de orbital expandido da **Eq.(2.17)** na **Eq.(2.24)** é definida a análise populacional de Mulliken por,

$$N = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu=1}^K (PS)_{\mu\mu} = \text{tr}PS, \quad (2.25)$$

Pode-se considerar $P_{\mu\nu}$ a matriz densidade e a quantidade $(PS)_{\mu\mu}$ como o número de elétrons associados aos orbitais ϕ_μ ocupados, de forma que somando esta quantidade sobre todos os orbitais atômicos de um mesmo átomo, poderá obter o número total de elétrons que estão associados a este núcleo atômico, dando a carga atômica líquida através de,

$$q_A = Z_A + \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}, \quad (2.26)$$

Onde, Z_A é a carga nuclear do átomo A , e a soma é sobre todas as funções de bases

centradas em \mathbf{A} . Por definição tem-se que $\text{tr}\mathbf{AB} = \text{tr}\mathbf{BA}$ [31], no entanto,

$$N = \sum_{\mu=1}^K \left(S^K P S^{1-K} \right)_{\mu\mu}, \quad (2.27)$$

Sendo $K = \frac{1}{2}$ devido à correspondência exponencial da matriz overlap, tem-se:

$$N = \sum_{\mu=1}^K \left(S^{1/2} P S^{1/2} \right)_{\mu\mu}, \quad (2.28)$$

Esta expressão define a análise de população de Lowdin:

$$q_A = Z_A + \sum_{\mu \in A} \left(S^{1/2} P S^{1/2} \right)_{\mu\mu}, \quad (2.29)$$

Nenhum desses esquemas (**Eq. (2.23)** à **Eq. (2.29)**) de análises populacionais é único, mas eles são muitas vezes úteis para comparar diferentes moléculas usando o mesmo tipo de base. É fácil observar porque é necessário ter cautela com análises de população. Pode-se, por exemplo, colocar todos os vetores da base concentrados em um único átomo, o que, numa análise populacional, resultaria erroneamente na presença de todos os elétrons a este átomo singular.

Uma maneira razoável de determinar as cargas atômicas é o ajuste do potencial eletrostático da molécula. Primeiramente é determinada uma densidade eletrônica molecular que permite o cálculo do potencial eletrostático em um conjunto de pontos selecionados fora da superfície de van der Waals. A seguir, se atribuem valores de carga a cada núcleo e calcula-se o potencial eletrostático que a combinação de todas as cargas nucleares atribuídas produz nos pontos selecionados, variam-se os valores

dessas cargas nucleares (mantendo a neutralidade molecular como vínculo) de modo a minimizar o desvio quadrático entre o valor do potencial calculado via função de onda e o potencial via cargas nucleares. Há diversas formas de se escolher os pontos fora da molécula e podem ser incluídos vários refinamentos adicionais.

2.6 Momento de Dipolo

O momento de dipolo \mathbf{p} de uma molécula neutra é invariante sob translações, mas a magnitude de sua contribuição em interações moleculares é modificada pela escolha da origem. As derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas cartesianas dos átomos estão diretamente ligadas às intensidades infravermelhas por um método conhecido como formalismo do tensor atômico polar. Para cada átomo α na molécula existe uma matriz $3 \times 3 \mathbf{P}^{(\alpha)}$ cujos elementos são:

$$[\mathbf{P}^{(\alpha)}]_{\mu\nu} = \frac{\partial p_{\mu}}{\partial x_{\nu}^{\alpha}}, \quad (2.30)$$

onde p_{μ} é uma das componentes do momento de dipolo e x_{ν}^{α} é a coordenada x_{ν} do átomo α .

A maior parte das propriedades das moléculas (momento de dipolo, momento de quadrupolo, gradiente de campo no núcleo, suscetibilidade diamagnética, etc.) são descritas por somas de operadores de um elétron na forma geral:

$$\hat{O}_I = \sum_{i=1}^N \hat{\eta}_i, \quad (2.31)$$

onde $\hat{\eta}_i$ é qualquer operador dependendo apenas das coordenadas de um único

elétron. Os valores esperados para tais operadores terão sempre a forma:

$$\langle \hat{O}_I \rangle = \langle \Psi | \hat{O}_I | \Psi \rangle = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} \int \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \hat{O}_I \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.32)$$

Por definição tem-se,

$$\bar{\mu} = \langle \Psi | - \sum_{i=1}^N r_i | \Psi \rangle + \sum_{A=1}^N Z_A R_A, \quad (2.33)$$

onde o primeiro termo é a contribuição quântica dos elétrons com carga -1 , e o segundo termo é a contribuição clássica dos núcleos de carga Z_A para o momento de dipolo [32]. O operador de dipolo eletrônico é uma soma de operadores de um elétron. Logo:

$$\bar{\mu} = - \sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \int \phi_{\nu}^*(\vec{r}) r \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_A Z_A R_A, \quad (2.34)$$

Portanto para calcular o momento de dipolo é preciso além da matriz densidade $P_{\mu\nu}$, das integrais de dipolo:

$$\int \phi_{\nu}^*(\vec{r}) x \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}, \int \phi_{\nu}^*(\vec{r}) y \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r} \text{ e } \int \phi_{\nu}^*(\vec{r}) z \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.35)$$

Logo a **Eq.(2.34)** caracteriza o momento de dipolo de uma molécula no estado fundamental, via Hartree-Fock. Cálculos para o momento de dipolo em estados excitados também são possíveis. Vale lembrar que interações do tipo íon-dipolo,

dipolo-dipolo e outras [33], são freqüentes na formação de compostos. Sendo assim o momento de dipolo é um parâmetro influente em sistemas moleculares.

2.7 Interação de Configuração

Apesar do sucesso do método de Hartree-Fock em muitas aplicações, o mesmo possui limites. Por exemplo, a ordem prevista para os potenciais de ionização é incorreta e a abordagem restrita é incapaz de descrever a dissociação de moléculas em fragmentos de camada aberta. Embora o método de Hartree-Fock irrestrito produza melhores resultados para tais dissociações, as curvas de energia potencial obtidas não são tratadas com muito cuidado. Para melhorar o método de Hartree-Fock é necessário obter a energia de correlação E_{corr} , definida como a diferença entre a energia não-relativística exata E_0 e a energia de Hartree-Fock (E_{HF}) no limite em que a base usada atinge completeza:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} , \quad (2.36)$$

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

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

É conveniente descrever as funções de N elétrons especificando como elas diferem da função de onda de Hartree-Fock para o estado fundamental, $|\Phi\rangle$. Funções que diferem

de $|\Phi\rangle$ por n orbitais de spin são chamados de determinantes n -uplamente excitados. A matriz CI completa é a matriz do hamiltoniano na base de todas as possíveis funções de N elétrons formadas substituindo de nenhum até os orbitais de spin em $|\Phi\rangle$.

Então serão construídos outros determinantes de Slater que representam as configurações do conjunto de orbitais moleculares vazios em substituição aos ocupados. Dessa forma, serão obtidos os determinantes mono-excitado $|\Phi_a^r\rangle$, quando o um elétron ocupa o spin-orbital X_a no estado fundamental e avança para outro spin-orbital X_r , que estava desocupado. Pode-se fazer a mesma aplicação para um estado duplamente excitado $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$, no qual dois elétrons ocupam spin-orbitais X_a e X_b , avançam respectivamente para spin-orbitais X_r e X_s . E assim sucessivamente para as demais excitações. Com isso a função CI exata pode ser escrita através da Eq.(2.37).

$$|\Phi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.37)$$

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

$$HC = EC, \quad (2.38)$$

Onde H é a matriz do operador Hamiltoniano, C a matriz dos coeficientes da expansão e E a matriz diagonal com os autovalores energia, cujo menor valor corresponde ao

estado fundamental do sistema. A expansão para a **Eq.(2.37)** é dita como *CI completo* (*Full-CI* ou *FCI*), mas pode ser denominada *CI Truncado*, quando o número de excitações for limitado. A energia fornecida pelo *FCI* aproxima-se do valor exato por intermédio do número de funções de base tender ao infinito. Porém, devido à complexidade e o número expressivo das funções de base, é preciso retornar ao enunciado de Pople [33, 34] na qual define que a expansão para a **Eq.(2.37)** é construída tal que $|\Phi\rangle$ contenha a simetria eletrônica e simetria de spin corretas, de maneira que o *CI completo* possa ser aplicado a qualquer tipo de sistema. Desta forma a primeira aproximação para o FCI, considera unicamente os determinantes de Slater por representarem as excitações simples, nos dando a expressão para a função de onda:

$$|\Phi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle, \quad (2.39)$$

Excitações simples não alteram ou fornecem correções a energia *SCF* do estado fundamental, segundo o teorema de Brillouin [30, 33], configurações mono-excitadas $|\Phi_a^r\rangle$ não interagem com a configuração do estado $|\Phi_0\rangle$. Assim, o efeito de correlação só poderá ser incluído no cálculo *CI* a partir de excitações duplas. Embora as excitações simples não interajam com as excitações duplas, que por sua vez não interajam com o estado de referência, não se deve tomar o uso total do teorema de Brillouin de desconsiderar as excitações simples, pois se sabe da sua importância em outras propriedades como o momento de dipolo, no qual é entendido como um operador de uma partícula [33], Outra propriedade é o espectro eletrônico que faz uso dos níveis mais baixos de estados excitados. Deve-se frisar que as excitações simples não influenciam diretamente na energia de correlação do estado fundamental, mas atuam indiretamente, pois interagem com excitações duplas que interagem com o estado de referência; a contribuição das configurações simples está na importância da determinação da função de onda, pois há elementos da matriz de Fock não nulos entre as configurações duplas e simples.

Logo se pode determinar qual dos orbitais “ocupados” e “desocupados” deverão ser considerados na construção das interações de configurações. A determinação da

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

2.8 Métodos *Ab Initio* e Semi-empírico

Os métodos *ab initio* são técnicas de Química Quântica onde a obtenção da energia e da função de onda de um sistema se procede por meio de cálculos que não envolvem nenhum dado experimental. O resultado deste tipo cálculo não é puramente correto devido à utilização de um conjunto de aproximações. No entanto os métodos *ab Initio* utilizam um conjunto de funções de base que quanto mais próximo do conjunto, melhor serão representados os orbitais moleculares e mais precisos serão os cálculos. Por outro lado, o custo computacional cresce de forma considerável com o aumento do conjunto de base.

Na medida em que o número de átomos aumenta em um sistema molecular, também aumenta a complexidade das interações entre seus átomos, pois para os métodos *ab Initio* o número de integrais correspondentes a correlação eletrônica (**Eq. (2.40)**) se torna muito grande.

$$(\mu\nu / \lambda\sigma) \equiv \left\langle \phi_\mu \phi_\lambda \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_\nu \phi_\sigma \right\rangle, \quad (2.40)$$

Por esta razão, a fim de tornar os cálculos menos complexos, mais rápidos e eficientes do ponto de vista computacional, foram desenvolvidas simplificações nas equações de

Hartree-Fock com o objetivo de tratar de forma aproximada resultados para sistemas de “maior porte”. Os métodos semi-empíricos foram criados com esse objetivo e só consideram os elétrons de valência, ocasionando a redução no número de integrais no qual podem se ajustar a certos valores teóricos ou experimentais.

A aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap Approximation*) pode ser considerado como o ponto de partida para os métodos semi-empíricos. Esta aproximação consiste em desconsiderar nas integrais os termos $\phi_\mu \phi_\nu$ quando $\mu \neq \nu$ dessa forma a aproximação ZDO é expressada da seguinte forma:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) \approx \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \mu\lambda) , \quad (2.41)$$

$$S_{\mu\nu} \approx \delta_{\mu\nu} , \quad (2.42)$$

Estas aproximações reduzem enormemente o número de integrais bieletrônicas, da forma que a matriz de Fock (**Eq.(2.43)**) também se simplifica conforme a **Eq.(2.44)**,

$$F_{\mu\nu}^{RHF} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [2(\mu\lambda | \nu\sigma) - (\lambda\mu | \nu\sigma)] , \quad (2.43)$$

$$F_{\mu\nu}^{RHF} \approx F_{\mu\nu}^{ZDO} = H_{\mu\nu} + 2\delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda | \mu\lambda) - P_{\nu\mu} (\mu\nu | \mu\nu) , \quad (2.44)$$

A **Eq.(2.44)** volta a dependência de coeficientes. Por esta razão, os métodos derivados da aproximação ZDO se devem resolver de forma autoconsistente.

O método CNDO (*Compleat Neglect of Differential Overlap*) está baseado na aproximação ZDO, no qual utiliza uma função auxiliar atômica de Slater (STO) para cada orbital atômico da camada de valência. Por exemplo, para o hidrogênio, STO 1s, do lítio ao flúor, um STO 1s e três STO 2p.

As integrais bieletrônicas de funções centradas em átomos particulares são consideradas todas iguais entre si,

$$(\mu\lambda | \mu\lambda) \approx \gamma_{AB} , \quad \mu \in A , \quad \lambda \in B , \quad (2.45)$$

e se calculam com orbitais do tipo s. Assim, a matriz de Fock toma a seguinte forma:

$$F_{\mu\nu}^{CNDO} = H_{\mu\nu} + 2\delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \gamma_{AB} R_{CC} - P_{\nu\mu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B, \quad (2.46)$$

$$R_{CC} = \sum_{\lambda \in C} P_{\lambda\lambda}, \quad (2.47)$$

Em particular quando as funções μ e ν estão localizadas em um mesmo átomo deve fazer as seguintes considerações adicionais,

$$F_{\mu\mu}^{CNDO} = H_{\mu\mu} + 2 \sum_C \gamma_{AB} R_{CC} - P_{\mu\mu} \gamma_{AA}, \quad \mu \in A, \quad (2.48)$$

Os termos dos elementos diagonais da matriz do caroço, $H_{\mu\mu}$, são fracionados em:

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | \frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle - \sum_{C \neq A} \langle \mu | V_C | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{C \neq A} V_{AC}, \quad (2.49)$$

onde $U_{\mu\mu}$ é um termo atômico e V_{AC} representa a interação do elétron no orbital ϕ_{μ} com o centro de outros átomos da molécula.

Com estas aproximações o método CNDO permite estudar moléculas muito maiores com o método de Hartree-Fock. No entanto foram propostas duas parametrizações distintas (CNDO/1 e CNDO/2) a fim de amenizar o problema da exclusão de integrais de *troca* de um centro referente ao método CNDO. A parametrização CNDO/2 visa reduzir algumas falhas apresentadas pelo método CNDO/1, pois considera nos cálculos as interações de troca de um centro para elétrons localizados em diferentes orbitais, nos dando a matriz de Fock da seguinte forma:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} (\mu\mu | \sigma\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \mu\sigma) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu | \lambda\lambda), \quad (2.50)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu | \mu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\mu | \nu\nu), \quad (2.51)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu), \quad (2.52)$$

O método semi-empírico INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) corrige alguns dos problemas do CNDO como as integrais de repulsão entre dois elétrons em um mesmo átomo, que não são considerados iguais dependendo apenas dos orbitais envolvidos.

Na aproximação INDO os orbitais moleculares de base são ortonormais:

$$\phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)dr_1 = \delta_{\mu\nu}, \quad (2.53)$$

Todas as integrais de um centro são mantidas nesta teoria, o que se mostrou importante para a precisão do espectro calculado a partir da computação de interação de configurações (CI).

Os elementos de Fock sob o modelo INDO tornam-se:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \left(\phi_{\mu} \left| \frac{1}{R_B} \right| \phi_{\mu} \right) + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma} - P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \Delta G_{\mu\mu}^A, \quad \mu \in A, \quad (2.54)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + \Delta G_{\mu\nu}^A, \quad \mu \neq \nu, \quad (2.55)$$

Onde:

$$\beta_{\mu\nu}^{AB} = \frac{\bar{S}_{\mu\nu} (\beta_{\mu}^A + \beta_{\mu}^B)}{2}, \quad (2.56)$$

$$\Delta G_{\mu\nu}^{AB} = \left\{ \sum_{\sigma, \lambda} [P_{\sigma\lambda} (\mu\nu | \sigma\lambda) - P_{\sigma\lambda} (\mu\sigma | \nu\lambda)] + P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} - \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma} \delta_{\mu\nu} \right\} \delta_{AB} \quad (2.57)$$

As integrais de ressonância β_{μ}^A são parâmetros puramente empíricos, que são

definidos para reproduzir o espectro experimental.

$\bar{S}_{\mu\nu}$ está relacionado com a matriz de recobrimento $S_{\mu\nu}$:

$$\bar{S}_{\mu\nu} = \sum f_{l,m} g_{l,m} S_{\mu}(m) v(m) , \quad (2.58)$$

onde $f_{l,m}$ são os elementos da matriz de rotação da transformação ao longo de um eixo dado. $g_{l,m}$ são fatores empíricos usados para melhorar a ordem dos orbitais do tipo π e σ ; $S_{\mu}(m)$ são as componentes π ou σ das integrais de recobrimento no sistema local: $g_{1,\sigma} = 1.267$ e $g_{1,\pi} = 0.585$.

$$\bar{S}_{pp'} = 1,267 f_{1\sigma} S_{\sigma\sigma'} + 0,585 f_{1\pi} S_{\pi\pi'} , \quad (2.59)$$

com $g_{l,m} = 1$. Esta modificação é útil para corrigir o posicionamento dos orbitais moleculares do tipo π em relação aos de simetria σ .

O cálculo auto-consistente é seguido por um cálculo de interação de configurações (CI).

Uma outra parametrização do INDO diz respeito ao ZINDO/S (*Zerner-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy*) o qual foi o método utilizado neste trabalho, que tem por objetivo um cálculo auto-consistente, seguido de um cálculo de interação de configurações simples, que reproduz o espectro UV-visível para sistemas orgânicos. O método reproduz de forma bastante precisa a intensidade das transições, que está relacionada com a força do oscilador e os orbitais envolvidos na transição. Nesta parametrização, fazem-se análises sobre os tipos de ligações, sendo assim, as ligações σ são consideradas mais fortes que as ligações π , em consequência disso as integrais de ressonância têm valores diferentes para cada tipo de ligação, e as integrais de repulsão coulombiana são calculadas de forma diferenciada para cada tipo de ligação entre os átomos.

Outros métodos com suas respectivas parametrizações surgiram; o tratamento denominado NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) despreza somente a sobreposição dos orbitais localizados em átomos diferentes, porém é pouco atrativo computacionalmente quando comparado com o INDO. Entretanto, um novo procedimento para a avaliação das integrais de repulsão elétron-elétron de NDDO, que permitiu a reparametrização deste método, constituindo o método MNDO

(*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) adequado ao estudo de geometrias moleculares e caminhos de reação.

Os orbitais moleculares são representados de acordo com a combinação linear de orbitais atômicos de conforme a **Eq.(2.17)**, no qual para a aproximação NDDO toma a forma de:

$$\sum_{\nu} (F_{\nu a} - E_a \delta_{\mu\nu}) C_{\nu a} = 0, \quad (2.60)$$

No entanto os elementos da matriz de Fock no MNDO são dados por:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum V_{\mu\mu} + \sum_{\nu} P_{\mu\mu} \left[(\mu\mu/\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu/\mu\nu) \right] + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu/\lambda\sigma), \quad (2.61)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum V_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \left[3(\mu\nu/\mu\nu) - (\mu\mu/\nu\nu) \right] + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu/\lambda\sigma), \quad (2.62)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} P_{\nu\sigma} (\mu\nu/\lambda\sigma), \quad (2.63)$$

Onde:

- $(\mu\mu/\nu\nu)$ e $(\mu\nu/\mu\nu)$ são as integrais de Coulomb e de troca (*exchange*), respectivamente.

- $\beta_{\mu\lambda}$ são as integrais de ressonância de dois centros.

- $V_{\mu\nu,\beta}$ representa o termo de atração eletrostática.

- $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ é a integral de repulsão de dois centros.

A energia total E_{tot}^{mol} é escrita como a soma da energia eletrônica e as repulsões E_{AB}^{car} entre os "caroços" dos átomos A e B:

$$E_{tot}^{mol} = E_{ele} + \sum_{A<B} E_{AB}^{car}, \quad (2.64)$$

O MNDO retém todos os termos de dois centros envolvendo recobrimento diferencial monoatômico, incluindo interações de multipolos de ordem superior. O MNDO, porém, falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima as repulsões entre átomos não ligados. Desta forma foi necessário corrigir a forma de repulsão caroço-caroço, dando origem ao método denominado *Austin Model 1* (AM1). A função de repulsão de caroço (CRF) do AM1 é dada como:

$$CRF(AB) = Z_A Z_B \gamma_{ss} [1 + F(A) + F(B)], \quad (2.65)$$

Onde:

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{Ai} \exp\left[L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2\right], \quad (2.66)$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{Bj} \exp\left[L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2\right], \quad (2.67)$$

Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B, respectivamente. L são parâmetros que determinam as larguras das Gaussianas. K são parâmetros que foram otimizados.

O formalismo usado no AM1 é essencialmente o mesmo do MNDO, com exceção do CRF. As integrais de repulsão eletrônicas de um centro permanecem inalteradas. Os parâmetros K , α , M , estão contidos no CRF. O AM1 mostrou-se superior ao MNDO devido ao fato de que as geometrias de equilíbrio estão em maior concordância com os resultados experimentais.

Por fim, o *Parametric Method 3* (PM3), difere do AM1 somente nos valores de parâmetros que foram derivados pela comparação de um número muito maior de propriedades moleculares computadas versus experimento. Embora exista um consenso que o AM1 e o PM3 são melhores que o MNDO para otimizações geométricas, a questão se o PM3 é melhor que o AM1 ainda continua em discussão. Dentre os vários métodos desenvolvidos, estes dois últimos apresentados, têm sido freqüentemente utilizados pela Química Quântica e pela Física Teórica, com o objetivo de determinar propriedades químicas e físicas de diversos sistemas moleculares no estado fundamental.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussões

Com os avanços tecnológicos, estudos de novos materiais para aplicações específicas com características elétricas, magnéticas e mecânicas são desenvolvidos com intuito de facilitar o tratamento de sistemas complexos que desempenham um importante papel nesta área. O desenvolvimento de áreas como: Nanoeletrônica, Eletrônica Computacional ou qualquer outro segmento industrial não estará completo sem o uso de instrumentos, peças ou qualquer tipo de material que possa ser medido em uma escala nanométrica [10]. Por isso, a compreensão das propriedades físicas de materiais ainda não sintetizados é de extrema importância no desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos. Assim, este trabalho apresenta um estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula constituída por um grupo Doador-dinitrobenzene e um grupo Aceitador-dihydrophenazine de elétrons separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente (π) (Figura 3.1); onde é observado um potencial de investigação extenso devido ao seu papel em processos Transferência Eletrônica de Carga.

Pode-se observar que, estruturas moleculares com pontes $\pi = 0, 1, 2$ e 3 apresentam uma homogeneidade na distribuição dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs). Nas estruturas com $\pi > 3$, uma localização bem definida dos orbitais LUMO no grupo A, uma vez definida como canal de condução, levaria a afirmar que somente estas estruturas “maiores” seriam favoráveis para criação de dispositivos nano eletrônico e que nas moléculas “pequenas” essa homogeneidade não permitiria uma distribuição de carga bem definida nos terminais DA [35]. Porém, essas estruturas mesmo com pontes pequenas e com homogeneidade dos orbitais HOMO e LUMO, apresentam uma distribuição de carga bem definida. Através do Q-V, verifica-se que, quando o grupo DA estão relativamente próximos, para esta molécula, há uma distribuição bem definida de carga, portanto a localização dos OMFs não é um indicativo forte o suficiente para afirmar que estas estruturas de tamanho pequeno não seriam

prósperas para criação de um dispositivo nanoeletrônico.

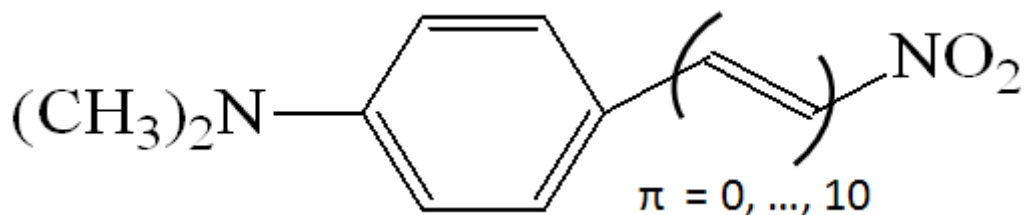


Figura 3.1: Fórmula estrutural da molécula constituída por um grupo Doador-dinitrobenzene e um grupo Aceitador-dihydrophenazine com pontes poliênicas variando de $\pi = 0$ à $\pi = 10$.

3.1 – Estudos dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO-LUMO).

Os orbitais de valência dos átomos de carbono constituintes exibem uma configuração (ou hibridização) com três orbitais híbridos sp^2 , cujos orbitais principais são coplanares e estão posicionados a 120° uns dos outros; e um orbital $2p_z$, com o seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais. A ortogonalidade entre os orbitais sp^2 e p_z , ou ainda a diferença de simetria entre eles, leva à separação dos estados eletrônicos moleculares entre os níveis conhecidos como σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria. Os níveis π correspondem às ligações formadas entre os orbitais p_z dos átomos vizinhos. Ao contrário das ligações σ , direcionais e mais “fortes”, as ligações π em sistemas conjugados são especialmente delocalizadas e se estendem sobre todo o esqueleto molecular (Figura 3.2), sendo portanto, responsáveis pelas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros conjugados. Assim como os semicondutores orgânicos, Si ou GaAs são caracterizados devido à sua forma por ligações químicas de simetria sigma que podem ser associados a pares específicos de átomos [36].

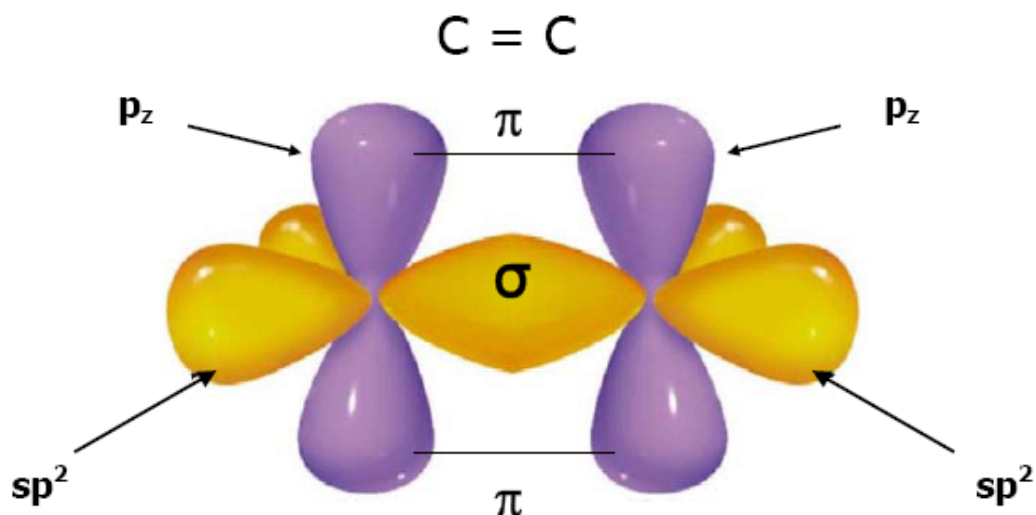


Figura 3.2: Ligação dupla entre dois átomos de carbono com a junção frontal dos orbitais sp^2 formando uma ligação σ e dois orbitais p_z formando lateralmente a ligação π .

A interação dos orbitais que participam de uma ligação resulta na sobreposição da função de onda que pode ser construtiva ou destrutiva que tem como consequência um orbital ligante ou antiligante (este último é indicado pelo símbolo “estrela (*)”). Conforme o esquema da figura 3.3, pode-se observar que, a energia entre os orbitais σ ligante e antiligante é maior que as dos orbitais π ligante e antiligante, que permite enfatizar que as ligações σ são mais fortes que as ligações π . A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas. O orbital molecular mais alto ocupado, HOMO, está relacionado à ligação π , e o orbital molecular mais baixo desocupado LUMO, está relacionado à ligação π^* .

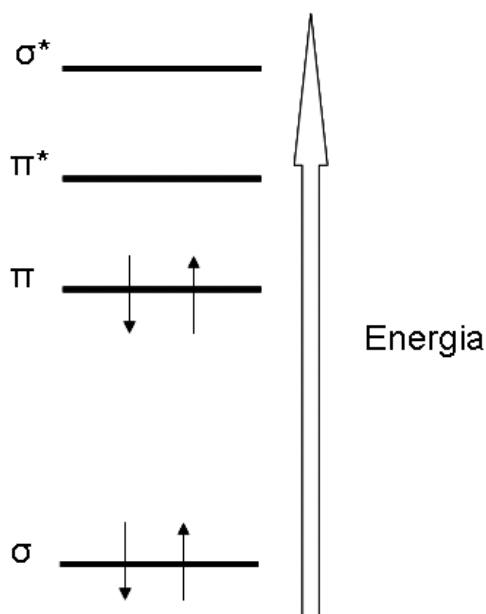


Figura 3.3: Níveis de energia em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença em energia em uma ligação π é menor.

Com o intuito de entender as propriedades da estrutura molecular proposta, é feita uma análise detalhada da sua estrutura eletrônica. Inicialmente, investigou-se a distribuição dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO / LUMO) e verificou-se uma distribuição bem definida e uniforme nos OMFs sob o grupo DA para moléculas com $\pi \leq 3$ (Figura 3.4-1 à Figura 3.4-4), e uma delocalização destes orbitais para $\pi > 3$ (Figura 3.4-5 à Figura 3.4-11), o orbital LUMO considerado canal de condução, como esperado, está distribuído sob o grupo A. Por essa razão, inicia-se a apresentação dos resultados com estudos relativos aos OMFs.

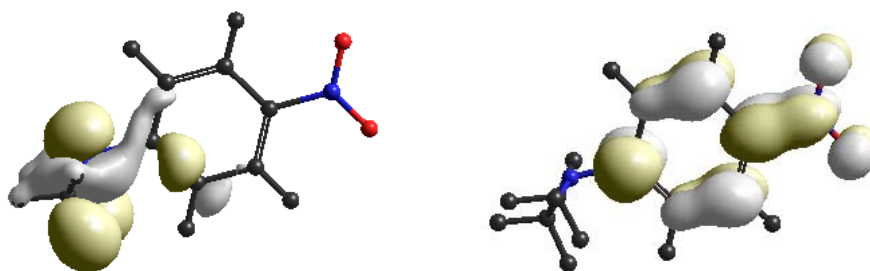


Figura 3-4.1: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 0$.

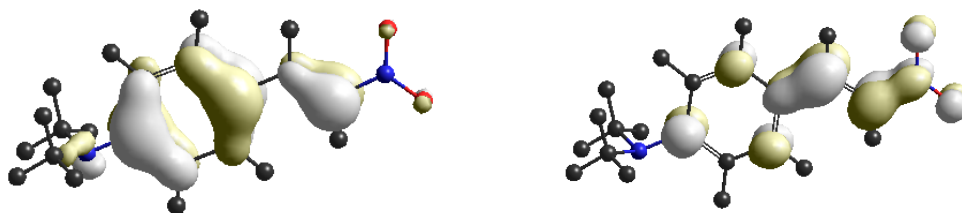


Figura 3.4-2: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 1$.

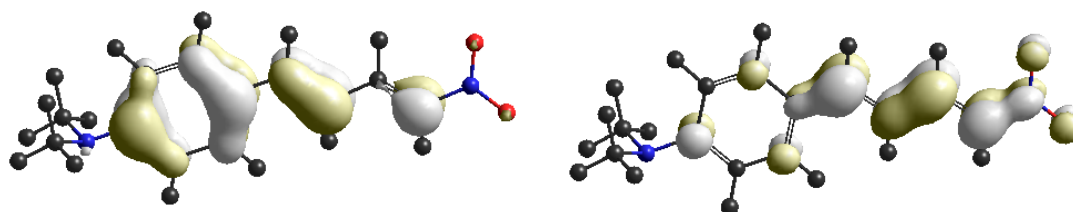


Figura 3.4-3: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 2$.

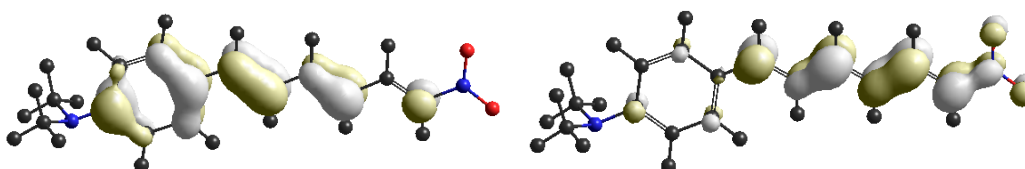


Figura 3.4-4: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 3$.

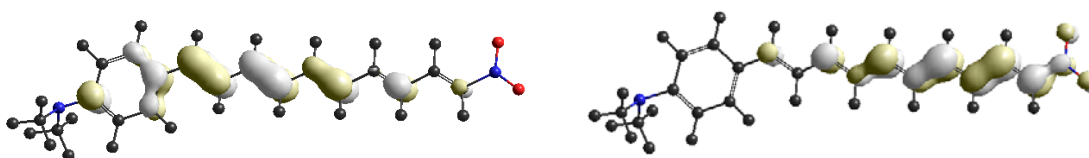


Figura 3.4-5: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 4$.

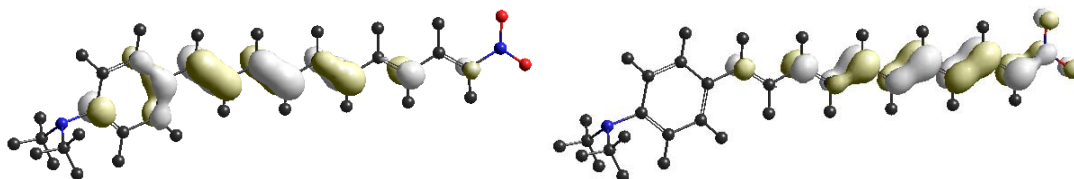


Figura 3.4-6: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 5$.

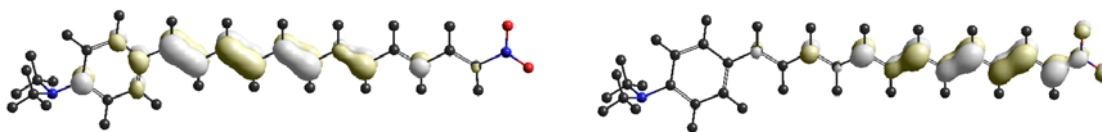


Figura 3.4-7: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 6$.

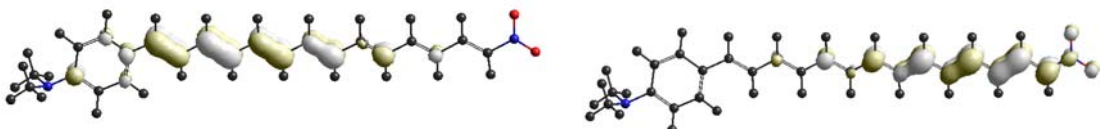


Figura 3.4-8: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 7$.

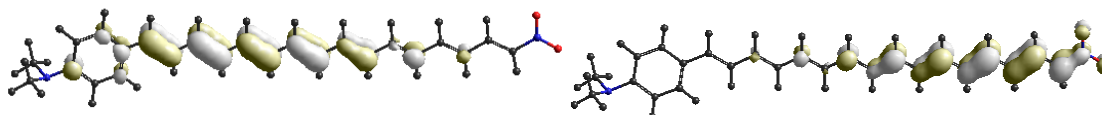


Figura 3.4-9: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 8$.

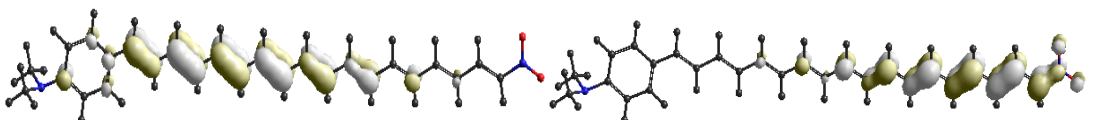


Figura 3.4-10: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 9$.



Figura 3.4-11: HOMO e LUMO, calculados através do método ZINDO/S, para $\pi = 10$.

A partir da análise dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO/LUMO) para o sistema, verificou-se que à medida que variava a cadeia poliênica de forma crescente, o orbital molecular de fronteira LUMO distribuiu-se sobre o grupo aceitador de elétrons, formando o canal de condução. A figura 3.5 apresenta as energias HOMO e LUMO para os diferentes comprimentos de pontes ($0 \leq \pi \leq 10$). Observa-se que a

ponte aumenta[diminui] a energia HOMO [LUMO] de forma exponencial a um limite de -8,0 [-1,7] eV. Pode-se observar um comportamento geral do sistema em um confinamento quântico, no qual o gap de energia HOMO-LUMO diminui sempre que seu confinamento aumenta com o comprimento da ponte.

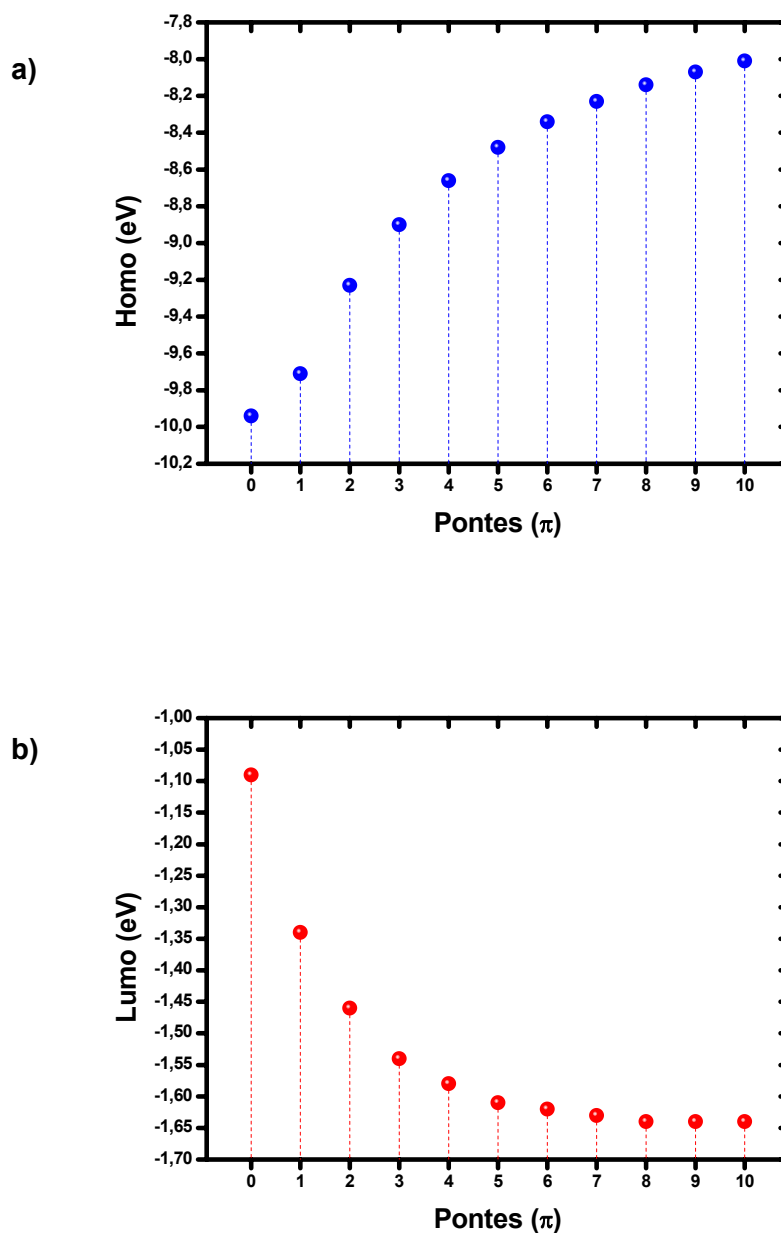


Figura 3.5: a) Energia HOMO em função do comprimento das pontes π e b) Energia LUMO em função do comprimento das pontes π .

A diferença de energia dos níveis LUMO e LUMO + K é usado para estimar a queda de potencial ou potencial de drop de um sistema na estimativa da probabilidade do tunelamento do elétron para níveis energéticos mais elevados da molécula. Deste modo mede-se a eficácia da mesma quanto a sua retificação. O potencial de drop verificado nas pontes $\pi = 4, \dots, 10$ garante o fluxo dos grupos D→A e o orbital LUMO como canal de condução para o fluxo eletrônico (Figura 3.6). No entanto, observa-se pontos que não seguem uma linearidade, pontes $\pi = 0, \pi = 1, \pi = 2$ e $\pi = 3$, devido a proximidade dos grupos DA, apontando que somente os orbitais $\pi > 3$ estão dentro dos parâmetros de energia suficientes para indicação de dispositivos Nanoeletrônicos [14].

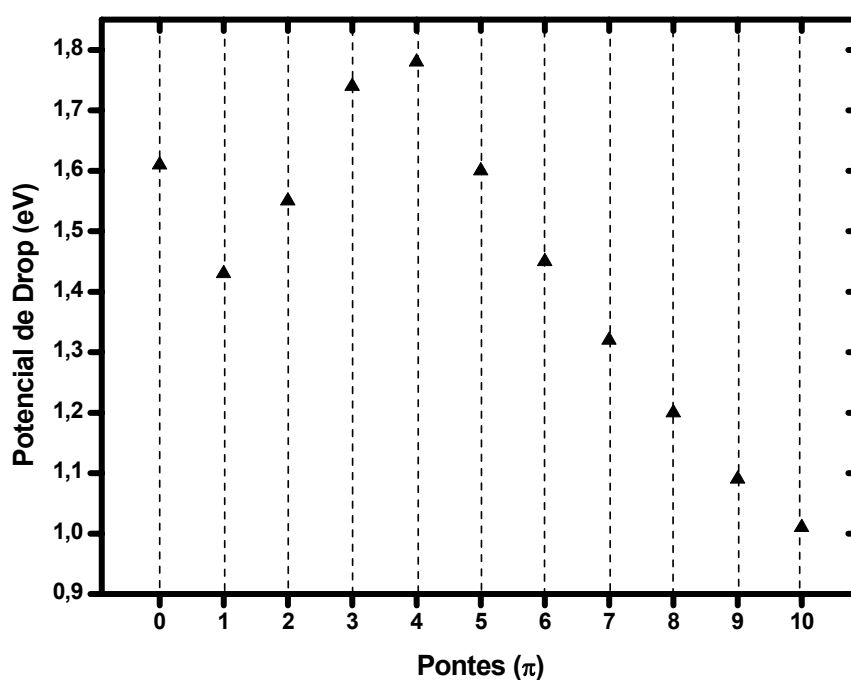


Figura 3.6: Variação de energia para os níveis de energia LUMO e LUMO + 1 em função das pontes dos sistemas conjugados.

Como será denotado através do Q-V que nas estruturas moleculares do tipo DA quando estes estão relativamente próximos, há uma distribuição bem definida de carga, partimos então do pré-suposto da existência de uma transferência de elétrons foto-induzida nas menores estruturas, apresentando uma saturação no fluxo eletrônico em estruturas maiores, investigada em simulações que fazem uso de uma transição

vertical dos estados eletrônicos, chamado de *estado excitado*. Para isso é necessário cálculos implementados através do pacote INDO/S–CIS ZINDO/S-CIS – Zerner’s Intermediate Neglect of Differential Overlap/ Spectroscopy - Configuration Interaction, Single excitations). Para a obtenção do espectro de absorção, utilizou-se 8 orbitais ocupados e 8 orbitais desocupados para o estado fundamental. A preferência da análise para estes orbitais é justificada por apresentarem maior probabilidade de transição eletrônica [37]. Observou-se que, quando as conjugações variam de $\pi = 0$ até $\pi = 10$, o sistema sofre desvio para o vermelho, com bandas em torno 300nm à 500nm, ambas apresentam transições eletrônicas com força de oscilador relativamente alta para seu tamanho molecular. Observa-se também para ponte $\pi = 0$ três picos de absorção consideráveis, um em aproximadamente 212 nm com força do oscilador 1.09 a.u. correspondendo à transição eletrônica intensa em níveis $|H-1 \rightarrow L\rangle$ e $|H-2 \rightarrow L+1\rangle$, verificando que mesmo para pontes pequenas é possível presumir transporte de carga na estrutura. O pico mais intenso obtido para este sistema com pontes poliênicas correspondente à $\pi = 10$ está na faixa de 447 nm com força de oscilador 3.45 a.u.. Detalhes destes resultados são mostrados na Figura 3.7 e na TABELA 3.1.

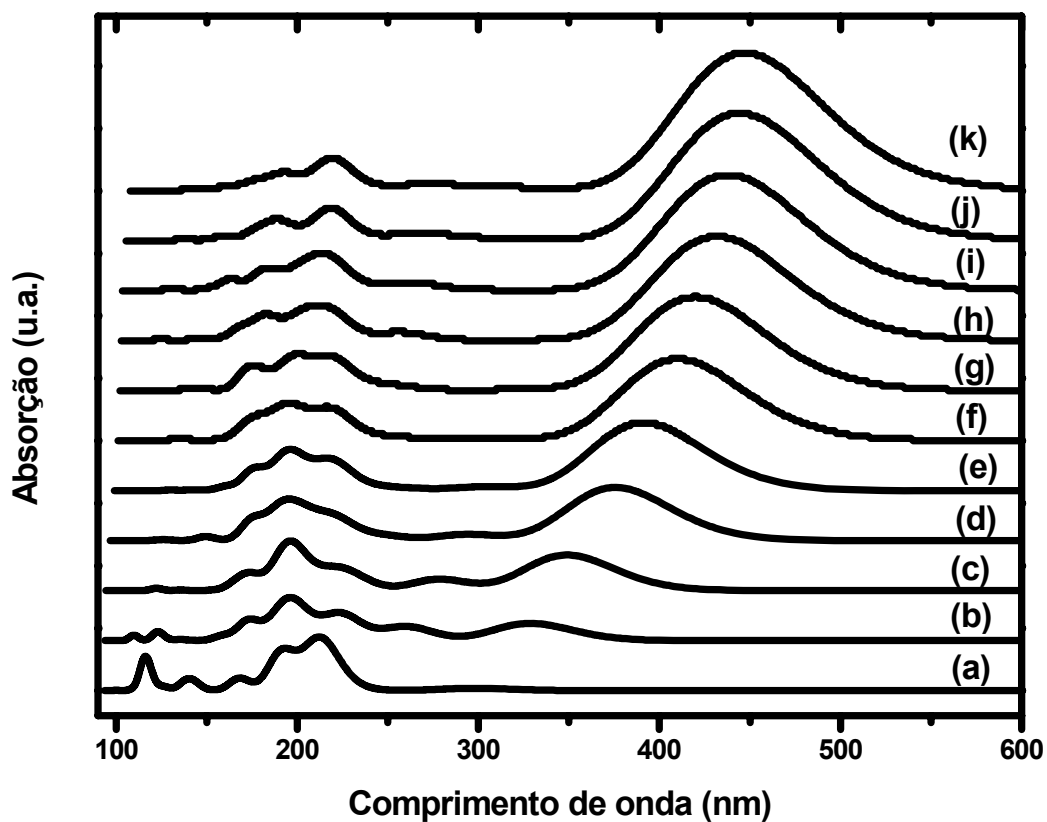


Figura 3.7: Espectro de absorção calculado a partir do método teórico ZINDO/S – CI, para os sistemas MFETs com conjugações poliênicas $\pi = 0$ (a), $\pi = 1$ (b), $\pi = 2$ (c), $\pi = 3$ (d), $\pi = 4$ (e), $\pi = 5$ (f), $\pi = 6$ (g), $\pi = 7$ (h), $\pi = 8$ (i), $\pi = 9$ (j) e $\pi = 10$ (k).

TABELA 3.1: Principais transições eletrônicas dos espectros de absorção UV-visível determinados pelo ZINDO/S, no estado fundamental. Onde se apresenta o comprimento de onda das transições eletrônicas (nm) e a força do oscilador (o.s.).

n(π)	λ (nm)	O.S (a.u)	Transição de Absorção
0	212.0	1.09	0.41 H-1 \rightarrow L> 0.49 H-2 \rightarrow L+1>
1	328.8	0.43	-0.61 H \rightarrow L>
2	349.1	0.89	-0.63 H \rightarrow L>
3	375.7	1.33	0.62 H \rightarrow L>
4	391.3	1.70	-0.59 H \rightarrow L>
5	410.2	2.05	0.56 H \rightarrow L>
6	419.9	2.35	0.53 H \rightarrow L>
7	431.8	2.62	-0.49 H \rightarrow L> 0.33 H \rightarrow L+1>
8	438.0	2.91	-0.45 H \rightarrow L> -0.35 H \rightarrow L+1>
9	444.3	3.20	0.41 H \rightarrow L> 0.37 H \rightarrow L+1>
10	447.1	3.45	0.37 H \rightarrow L> 0.39 H \rightarrow L+1>

Observa-se que, em todos os casos o momento de dipolo do estado fundamental μ_f , aponta do grupo D para o grupo A, Figura 3.8, com direção aproximadamente ao longo da ponte conjugada. Para as menores moléculas verifica-se que a transferência de carga contribui para redução do momento de dipolo, esta transferência líquida de elétrons do D→A revela o que não foi observado anteriormente nos OMFs para as menores estruturas, onde a distribuição não é delocalizada, mas, estendida em toda estrutura. Verifica-se, porém, que para as moléculas com pontes maiores, $5 \leq \pi \leq 10$, os OMFs HOMO[LUMO] são bastante delocalizados nos terminais D[A], ou seja, isso revela um aumento no momento de dipolo molecular, que neste caso continua sempre a apontar em um mesmo sentido D→A, Figura 3.9. Para tais estruturas este resultado está em pleno acordo com a distribuição dos OMFs. A transição HOMO→LUMO resulta em uma transferência de elétrons da região de maior concentração do HOMO para a região de maior concentração do LUMO. Uma representação esquemática da relação entre a distribuição espacial dos OMFs e o sentido da transferência de elétrons é representada nas figuras Figura 3.8, Figura 3.9 para $\pi = 0$ e $\pi = 7$ respectivamente. (O μ_f possui direção aproximada ao longo da ponte conjugada, de forma que, a representação desse momento de dipolo nas figuras é apenas esquemática).

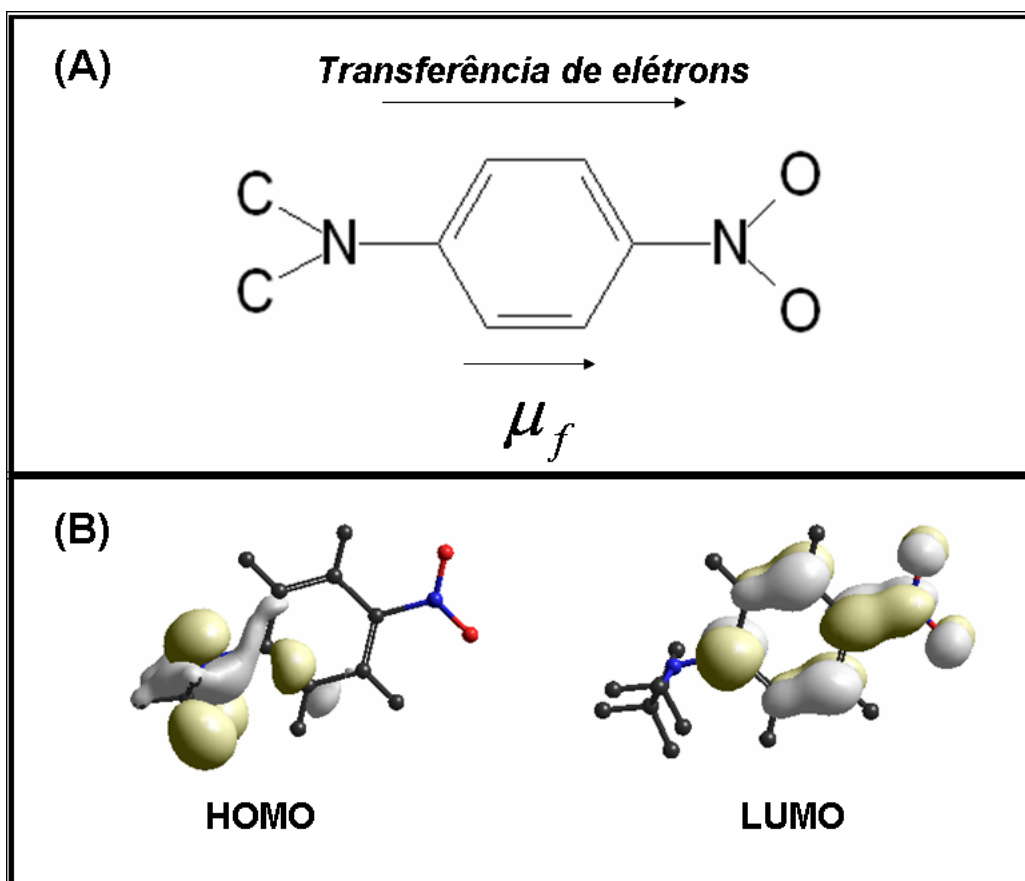


Figura 3.8: (A) Representação esquemática do momento de dipolo molecular no estado fundamental. (B) OMFs para o membro $\pi=0$, este resultado é o mesmo para $\pi=1, \dots, 3$ (Isosuperfície positiva[negativa] em cinza claro[amarelo dourado]).

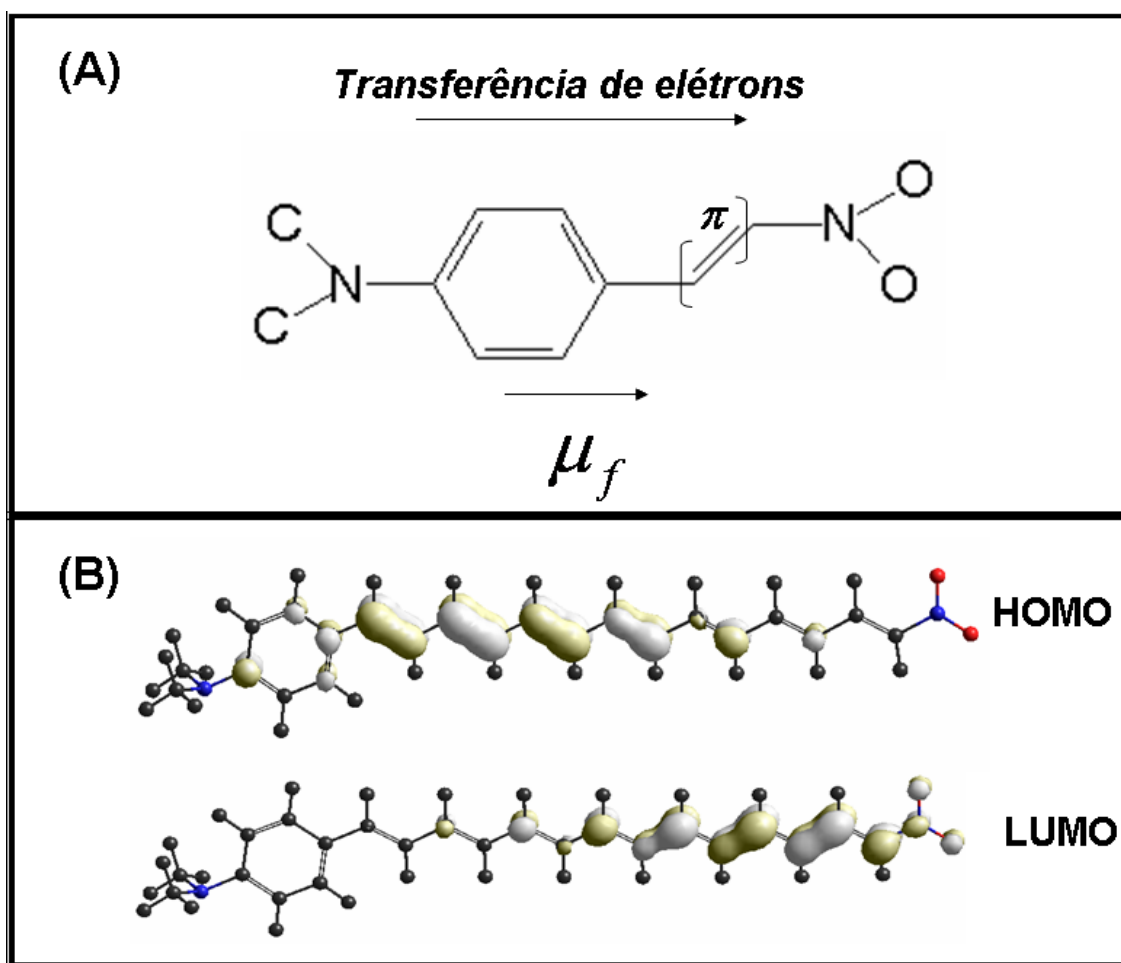


Figura 3.9: (A) Representação esquemática do momento de dipolo molecular no estado fundamental. (B) OMFs para o membro $\pi=7$, este resultado é o mesmo para $5 < \pi < 9$ (Isosuperfície positiva[negativa] em cinza claro[escuro]).

O comportamento do μ_f como função do tamanho da ponte conjugada para a estrutura molecular, nos mostra que para todas as pontes não há mudança de sinal, o mesmo apenas aumenta com o tamanho da ponte poliênica, concordando com a Transferência Eletrônica de Carga (Figura 3.10):

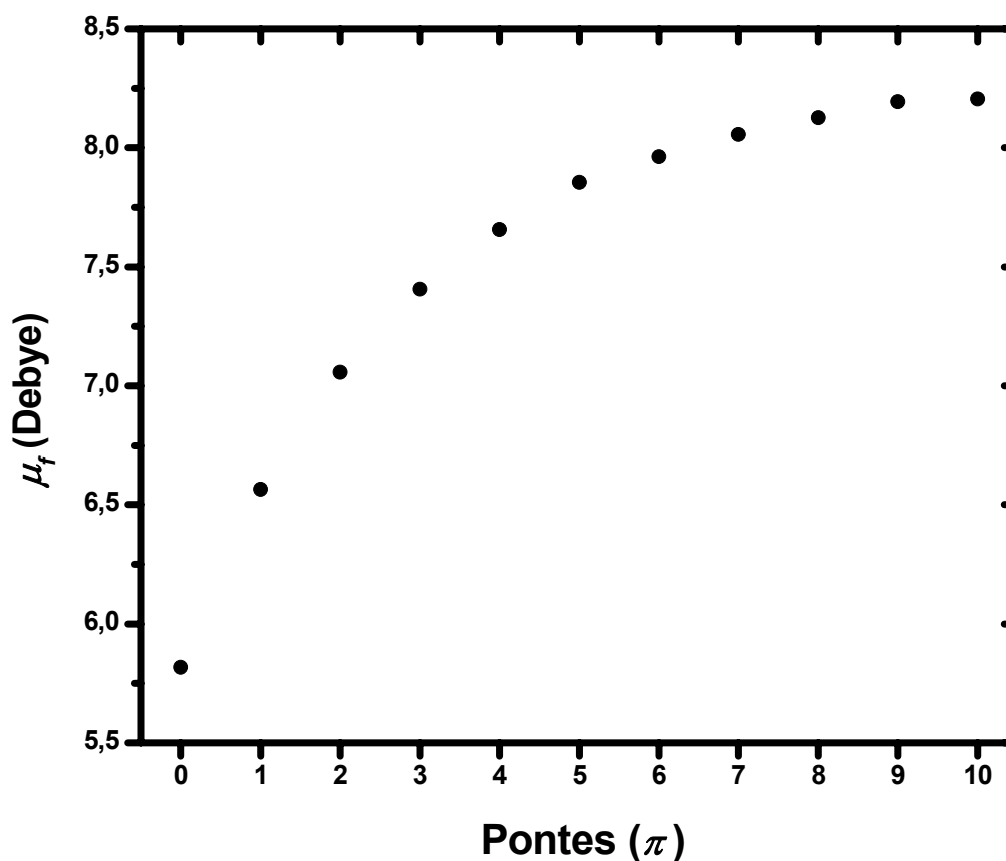


Figura 3.10: Momento de Dipolo do Estado Fundamental (μ_f) como função do tamanho da ponte conjugada para molécula.

O momento de dipolo com o comprimento da ponte é uma função suave, observa-se a existência de um comportamento comum: a presença de um máximo global. Pode-se explicar este comportamento lembrando que para Transferência Eletrônica de Carga efetiva num sistema do Tipo (D - ponte π - A) é necessário não apenas existir relativa localização do HOMO e LUMO em partes opostas da molécula, mas também que ocorra certo recobrimento (“overlap”) entre eles [38]. Assim, após a localização dos OMFs (HOMO-LUMO), aumentando o tamanho da ponte conjugada na estrutura,

ocorre uma maior localização dos OMFs em partes opostas da molécula, resultando em um momento de dipolo positivo e crescente. O recobrimento entre esses orbitais diminui, à medida que π aumenta, e eventualmente torna-se pequeno suficiente para reduzir a eficiência da transição HOMO→LUMO, mas não a transferência eletrônica de carga, resultando em um momento de dipolo embora ainda positivo, decrescente quando π diminui. É importante ressaltar que o comportamento do momento de dipolo como função de π , só pode ser inferido da evolução da distribuição espacial dos OMFs ao longo dos membros da molécula se a transição HOMO→LUMO tiver um papel significativo (muito embora, caso as transições não contribuam significativamente para uma separação de carga na molécula, ela não necessita ser uma transição dominante).

O maior interesse é saber como esta estrutura se comporta frente a uma Força Externa. Sabendo que um campo elétrico ao atuar sobre um átomo ou uma molécula, causa um deslocamento das cargas positivas e negativas que rompe o cancelamento exato das cargas e o efeito dominante é a criação de um momento de dipolo elétrico e este foi analisado anteriormente sem a presença desta força. O sistema estudado apresenta deslocamento de carga mais intenso quando aplicado um campo elétrico externo positivo.

3.2 – Fluxo Eletrônico de Carga via Metodologia de Hartree-Fock.

Para descrição da estrutura eletrônica da molécula, foram realizados cálculos de otimização e da energia através do programa Hyperchem [39] no nível AM1. De posse de uma geometria otimizada foram realizados cálculos de energia com geometria fixa. A molécula foi submetida a um campo elétrico externo na direção “x” de intensidade variável em ambos os sentidos e em seguida foi realizada a contagem de carga no grupo A obtendo-se a corrente de deriva no sistema conforme comentado no capítulo 1.

Em moléculas com grupos DA separados a certa distância possuem uma extrema relevância no processo de condução de elétrons na molécula [40, 41]. O interesse agora é estudar a polarização da molécula via sua distribuição eletrônica de carga, usando o efeito combinado da polarização de todos os átomos como responsável pelas propriedades elétricas do sistema. No entanto para o campo elétrico positivo a carga é acumulada no grupo de A e esgotada no grupo D, assim gerando uma polarização na molécula; para campo elétrico negativo o fluxo eletrônico é invertido.

O modelo em estudo sugere um dispositivo molecular simulando dois terminais denominados fonte (D) e dreno (A), no qual as pontes poliênicas com $1 \leq \pi \leq 10$ funcionam como canal ativo para o transporte de carga no sistema. Um estudo detalhado do rearranjo de carga molecular, sob a ação de um campo elétrico externo mostrou que o transporte de carga no grupo D[A] independe do tamanho da ponte poliênica, para as estruturas em estudo. Sistemas constituídos de D^- – ponte – A^+ são relativamente acessíveis, devido à grande possibilidade de criação de junção do tipo pn [42]. Diante deste comportamento incomum, verifica-se que em tais estruturas sob determinadas intensidades de Campo Elétrico, a voltagem aplicada é intensa o bastante para criar um potencial de saturação para estes sistemas com grupos D^- – π – A^+ muito próximos (evidenciando uma região de saturação e uma região de operação para sistemas com pontes pequenas), normalmente presente em sistemas com ponte molecular relativamente grande e nos FETs macroscópicos como se pode observar na Figura 3-11.

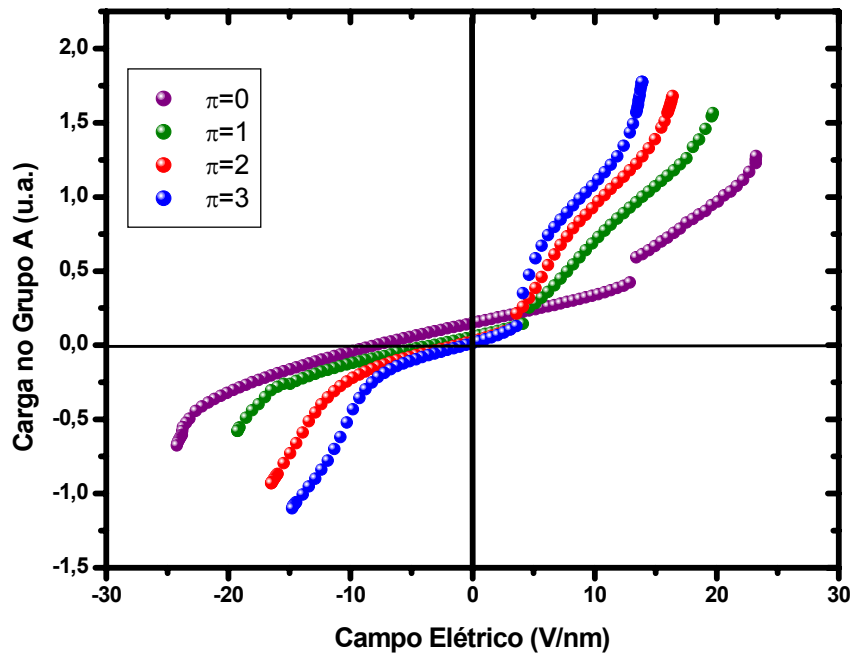


Figura 3.11: Curvas características de carga acumulada e tensão para as estruturas correspondentes a pontes $\pi = 0$, $\pi = 1$, $\pi = 2$ e $\pi = 3$.

Pode-se observar nas curvas Q-V para os sistemas, figura 3.11, uma forte semelhança referente a um retificador, que se encontra sob polarização reversa uma região abaixo da barreira de potencial onde tem um baixo valor de corrente, mas para valores de tensão acima da barreira de potencial, polarização direta, a corrente aumenta abruptamente. As estruturas de ponte $\pi = 2$ e $\pi = 3$ os elétrons no grupo D não respondem relativamente aos campos positivos pequenos. O início do transporte eletrônico do D ao A começa em torno de 4 V/nm, e tornam-se mais forte do que suas contrapartes negativas, assim revelando uma retificação considerável. O acúmulo de carga é maior para a polarização direta se impusesse um fluxo em um sentido que tenham mais orbitais moleculares de fronteiras disponíveis para preencher. Embora os resultados não forneçam uma explanação qualitativa para as ressonâncias na curva do Q-V (Figura 3-11) considerada em torno de 4 V/nm a 14 V/nm para ponte $\pi = 3$, pode-se verificar que tais efeitos ressonantes são mais evidentes à medida que a ponte aumenta.

Sistemas com $\pi > 3$ apresentam características incomuns como: sob polarização direta (tensões positivas), os dispositivos apresentam correntes positivas de dreno em relação à fonte seguidas de regiões de ressonância, por outro lado, sob polarização

reversa (tensões negativas), correntes negativas com regiões de ressonância e saturação discretas. Uma vez que estes dispositivos Nanoeletrônicos dispensam terminais de porta sua operação e análises se tornam muito mais simples (Figura 3.12).

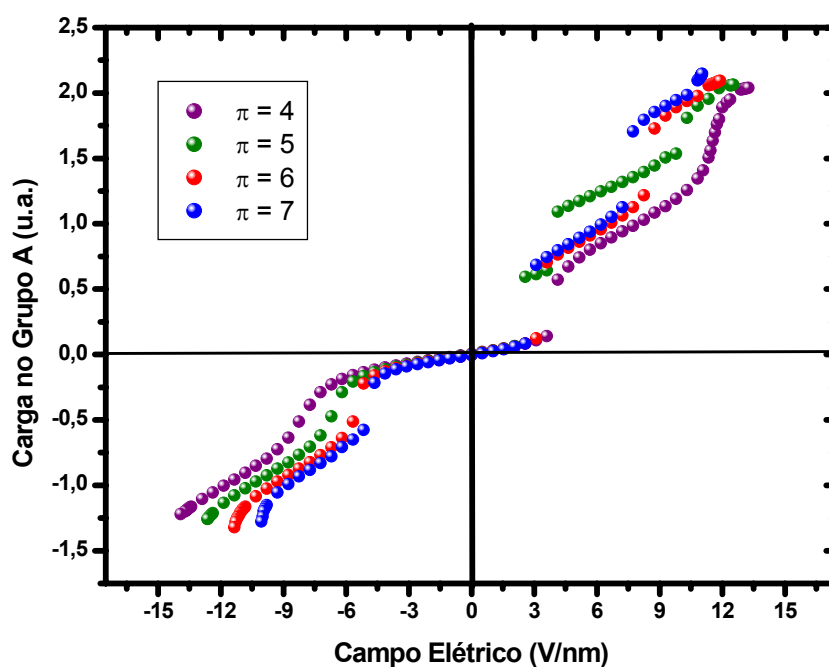


Figura 3.12: Curvas características de carga acumulada e tensão para as estruturas correspondentes a pontes $\pi = 4$, $\pi = 5$, $\pi = 6$ e $\pi = 7$.

À medida que se afasta os terminais DA, o fluxo eletrônico perde seu potencial efetivo (Figura 3.13). A região de saturação diminui e outras regiões de ressonância são geradas. Vale ressaltar que os níveis de energia sofrem alteração na presença de campo elétrico externo, contudo, a ressonância ocorrerá quando houver o emparelhamento dos orbitais moleculares ocupados com os orbitais moleculares desocupados da estrutura, os quais se referem aos grupos doador-aceitador respectivamente [43]. No entanto, a uma determinada intensidade de campo elétrico externo que alcance a região de ressonância, será concessível o transporte de elétrons pela molécula.

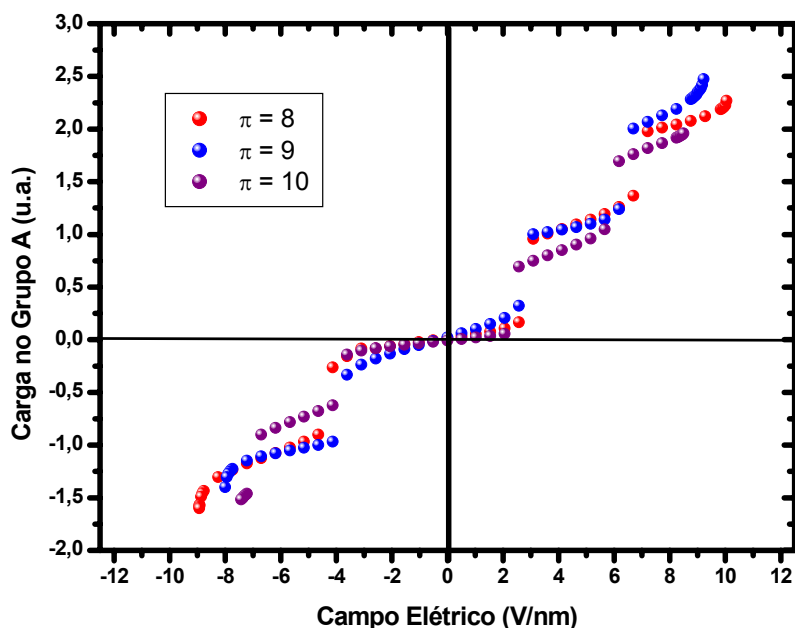


Figura 3.13: Curvas características de carga acumulada e tensão para as estruturas correspondentes a pontes $\pi = 8$, $\pi = 9$ e $\pi = 10$.

Para π relativamente grande na polarização reversa e direta, regiões de operação seguidas de ressonâncias. Pode-se definir, de modo geral, a região no qual a corrente permanece aproximadamente constante como região de saturação e a tensão a partir do limiar em que a corrente satura é chamada de tensão de saturação (VS). Vale enfatizar que devido os dispositivos não apresentarem o terminal de porta, suas dependências estão diretamente ligadas à tensão fonte – dreno, que por sua vez permite obter regiões de operação e saturação. Observa-se também que os sistemas com pontes $6 < \pi < 10$ as curvas Q-V passam a se tornar descontínua, ou seja, apresentando novas faixas para VS, o que pode ser explicado através do tunelamento ressonante dos portadores minoritários ocasionado pelo aumento do canal de condução (ponte- π), intensificando as propriedades dos grupos doadores e aceitadores nas extremidades das estruturas moleculares.

3.3 – Transporte eletrônico analisado via de Funções de Green fora do equilíbrio (NEGF).

Foi desenvolvida com ajuda de colaboradores¹ uma formulação baseada na função de Green fora do equilíbrio que descreve o transporte através dos níveis localizados acoplados a um doador e a um aceitador de elétrons. Esta aproximação teórica permitiu ganhar uma informação adicional e uma interpretação física desobstruída dos efeitos de retificação obtidos dos cálculos via Hartree-Fock.

O formalismo baseado na função de Green fora do equilíbrio é bastante complexo, não tendo sido o objetivo no presente trabalho estudá-lo a fundo e, portanto, nessa seção, pretende-se dar uma idéia de como ele funciona e comparar os resultados obtidos com os já apresentados na seção 3.2. Uma das vantagens desse formalismo é que ele permite obter matrizes densidade de maneira auto-consistente para situações dentro ou fora do equilíbrio e para condições de contorno abertas, ou seja, para sistemas infinitos. O sistema que se pretende tratar é formado por uma região espalhadora (molécula) ligada a dois contatos (emissor), um representando uma fonte e outro representando o dreno. (Figura 3.14). Cada um desses contatos está em equilíbrio local, porém são mantidos em potenciais químicos distintos por uma voltagem aplicada V . Esse desequilíbrio faz com que a fonte fique emitindo elétrons para molécula e o dreno retirando elétrons, fazendo com que uma corrente flua no circuito molecular.

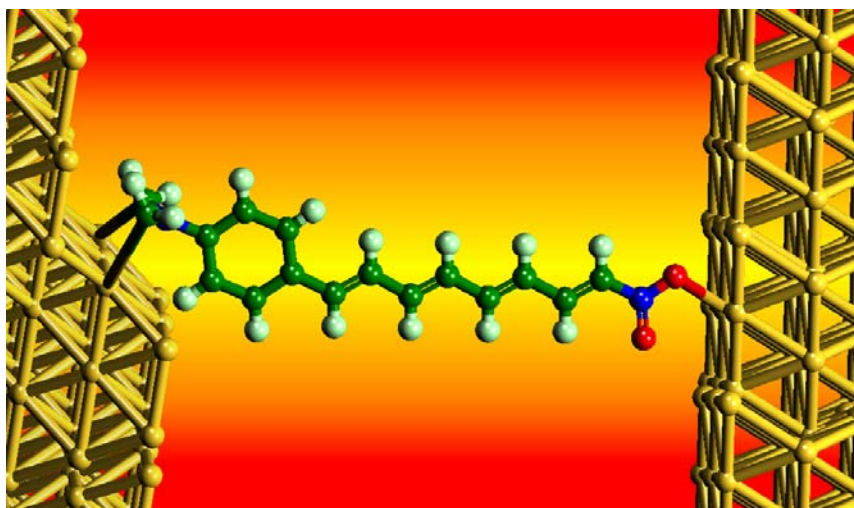


Figura 3.14: Esboço do modelo doador – ponte π – aceitador (respectivamente) ligado a dois contatos.

¹ Msc. Aldilene Saraiva de Souza (UFCE) e Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza (CIFMC/Brasília)

No entanto tem-se um modelo onde há três níveis localizados de energia (E_1, E_2, E_3) de larguras diferentes acoplados aos níveis da esquerda (L) e da direita (R) via barreiras de tunelamento assimétricas. A energia de Fermi dos níveis L e R são indicados por E_F^L e E_F^R , respectivamente. Essas energias são relacionadas por $E_F^L - E_F^R = eV$ onde V é a voltagem L-R e “ e ” a carga eletrônica ($e > 0$).

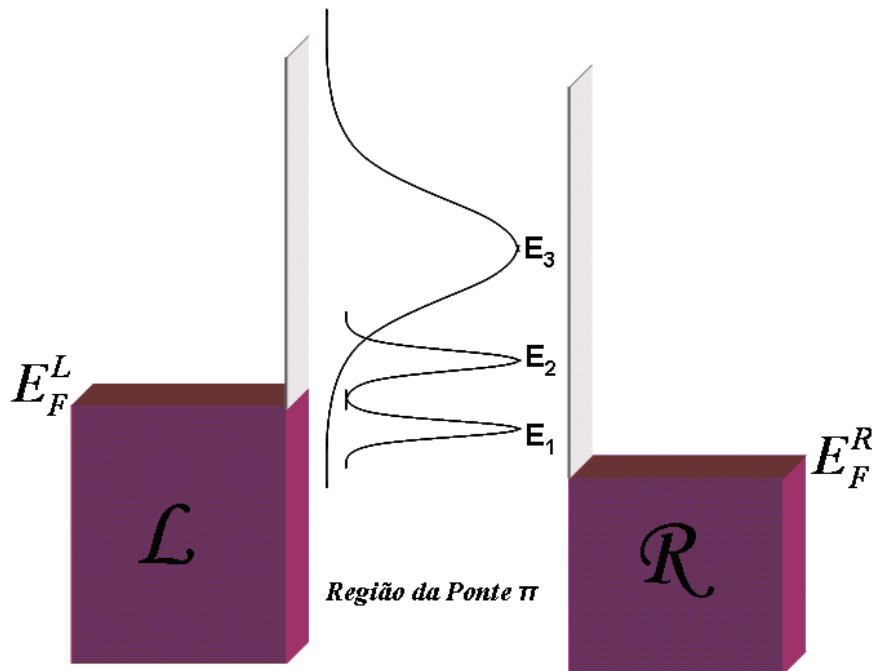


Figura 3.15: Três níveis são acoplados a esquerda (L) e a direita (R) do emissor de elétron via barreiras de tunelamento assimétricas. Na presença de uma voltagem a energia de Fermi da esquerda e da direita, E_F^L e E_F^R respectivamente, diferem entre si, deste modo gerando uma corrente quando são emparelhadas as ressonâncias.

Os níveis inferiores são estreitos, enquanto que o nível mais próximo do topo das barreiras de tunelamento é mais largo. Os níveis estreitos dão origem a degraus de corte na curva característica I-V sempre que estes níveis se emparelham com o potencial químico do emissor (o doador para o positivo e aceitador para o negativo). Por outro lado, o nível mais largo contribui para um aumento linear da corrente embora permaneça acima da energia de Fermi do emissor utilizado para influenciar os parâmetros de tensão. Conseqüentemente este nível mais largo é responsável para a inclinação diferente de zero dos platôs no I-V.

O sistema em estudo é descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = H_L + H_R + H_M + H_{hib} , \quad (3.1)$$

Onde, H_L, H_R e H_M , são os Hamiltonianos do doador, aceitador e da molécula respectivamente [44, 45]. O termo H_{hib} indica a hibridização dos orbitais moleculares dos orbitais DA. Estes termos dão origem a uma corrente de carga sobe influência de uma tensão, no qual são representados por:

$$H_{L/R} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} c_{\alpha L/R}^+ c_{\alpha L/R} , \quad (3.2)$$

$$H_M = \sum E_n d_n^+ d_n , \quad (3.3)$$

$$H_{hib} = \sum_{\alpha n} [t c_{\alpha L}^+ d_n + t^* d_n^+ c_{\alpha L} + t c_{\alpha R}^+ d_n + t^* d_n^+ c_{\alpha R}] , \quad (3.4)$$

Onde E_{α} e E_n são os níveis acoplados e os níveis moleculares respectivamente, sendo $H_{L/R}$ o Hamiltoniano para do doador[aceitador].

Para calcular a corrente eletrônica neste sistema utilizou-se a seguinte equação

$$I_{L/R} = -e \langle dN_{L/R} / dt \rangle = -ie \langle [N_{L/R}, H] \rangle , \quad (3.5)$$

Onde $N_{L/R}$ é o operador do número total de elétrons no doador (L) ou aceitador (R). Os símbolos $\langle \dots \rangle$ e $[\dots]$ denotam a média termodinâmica fora do equilíbrio e o comutador respectivamente. Seguindo o procedimento padrão das funções de Green fora do equilíbrio pode-se determinar a corrente por:

$$I_{L/R} = 2e \int dE T(E) [f_{L/R}(E) - f_{R/L}(E)], \quad (3.6)$$

Onde os termos $T(E) = \text{Tr}\{\Gamma^L \mathbf{G}_M^r \Gamma^R \mathbf{G}_M^a\}$ e f_L e f_R são funções de distribuição de Fermi correspondentes a L-R respectivamente, dados por:

$$f_{L/R}(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_{L/R})/k_B T]}, \quad (3.7)$$

Onde μ_L e μ_R são os potenciais químicos correspondentes a L-R e k_B representa a constante de Boltzmann [46]. Os parâmetros Γ^D e Γ^A são a taxa de tunelamento eletrônico entre os contatos esquerdo/direito respectivamente para a região da molécula (a ponte de carbono, nesse caso). Em uma notação matricial as taxas de tunelamento eletrônico são dadas por:

$$\mathbf{\Gamma}^\eta = \begin{bmatrix} \Gamma_1^\eta & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \Gamma_2^\eta & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \Gamma_3^\eta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

Recorrendo a aproximação molecular para a função de Green \mathbf{G}_M^r , tem-se que:

$$\mathbf{G}_M^r = [\mathbf{E}\mathbf{I} - \mathbf{H}_M - \mathbf{\Sigma}^r]^{-1}, \quad (3.9)$$

Onde \mathbf{I} é a matriz identidade e $\mathbf{\Sigma}^r = -i(\Gamma^L + \Gamma^R)/2 = -i\mathbf{\Gamma}/2$ é o termo correspondente para a auto-energia. Assume-se que esta quantidade é a energia-independente (limite

da largura de banda). Em uma notação matricial esta função de Green pode ser escrita como:

$$\mathbf{G}_M^r = \begin{bmatrix} E - E_1 + i\Gamma/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E - E_2 + i\Gamma/2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E - E_3 + i\Gamma/2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1}. \quad (3.10)$$

Esta função é apropriada para descrever muitos níveis de não interação acoplados fracamente aos reservatórios. A função de Green avançada é o complexo conjugado \mathbf{G}_M^r , sendo, $\mathbf{G}_M^a = \mathbf{G}_M^{r*}$. Assume-se uma polarização-voltagem linear (eV) ao longo do sistema. Assim $\mu_L = \mu_L^0$ e $\mu_R = \mu_R^0 - eV$ onde μ_L^0 e μ_R^0 são os potenciais químicos referente à L-R respectivamente. Os níveis E_n são dados por $E_n = E_n^0 - x eV$, onde x considera as regiões assimétricas da polarização-voltagem denotando os pontos de retificação. Podem acontecer assimetrias em determinados pontos na voltagem, por exemplo, quando os níveis moleculares são acoplados mais ao doador do que o aceitador ou o oposto. Em particular para pontos simétricos tem-se que $x=0,5$. O papel principal da assimetria nos pontos referente ao potencial está ligado ao fato de que os níveis moleculares podem se alinhar com os níveis diferentes de Fermi da esquerda ou da direita, dependendo do sinal da energia potencial eV .

Os parâmetros usados no modelo de transporte para ajustar os resultados obtidos via Hartree-Fock são E_n , x , e Γ . Basicamente, E_n e x dão as regiões de ressonância da curva I - V , enquanto que Γ permite obter a intensidade na corrente. A figura 3.16 mostra curvas de Q - V , discutidos na seção anterior, comparados com I - V obtidos a partir do formalismo de Green para as estruturas de ponte $\pi = 4, 7$ e 10 , tomadas como exemplos para este caso.

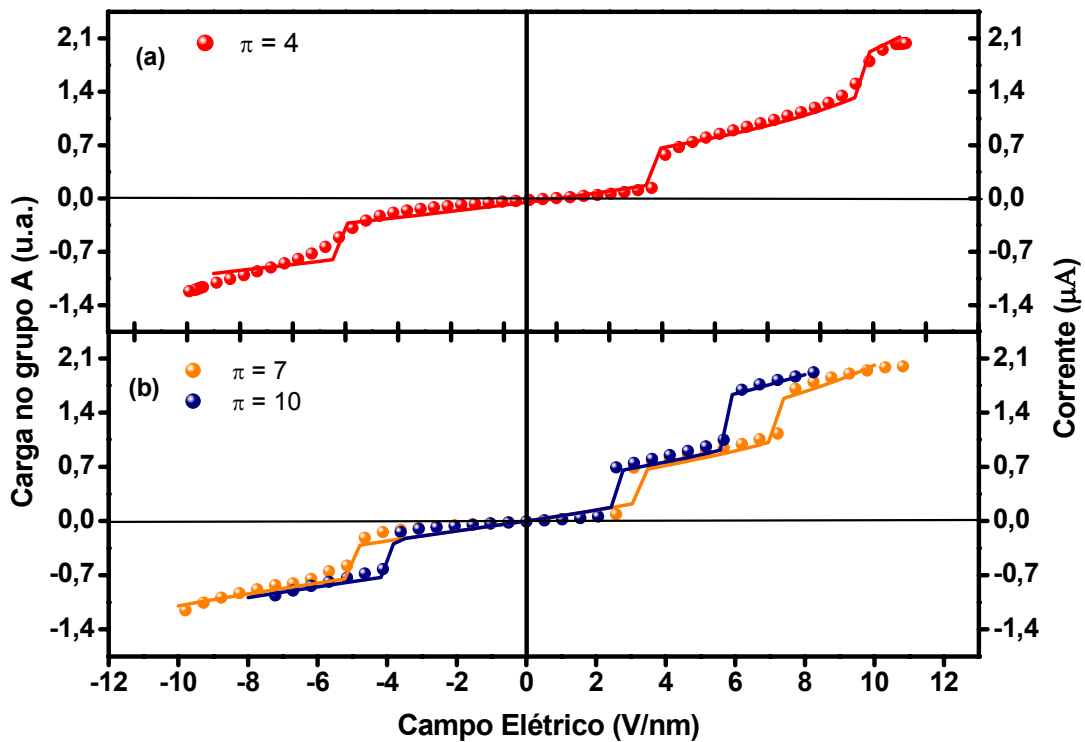


Figura 3.16: Curvas que demonstram a distribuição de carga (pontos) comparada a corrente (linha sólida) para as estruturas referente a pontes a) $\pi=4$, b) $\pi=7$ e $\pi=10$; em função do campo elétrico aplicado.

Estes resultados revelam que uma quantidade de equilíbrio como a acumulação de carga Q , pode fornecer para este caso informações de quantidades fora do equilíbrio como a corrente I . As curvas I - V foram geradas considerando níveis de energia de larguras diferentes acopladas ao doador e ao aceitador via barreiras de tunelamento assimétricas. As diferenças nas larguras podem ser compreendidas analisando que alguns níveis mais elevados estão mais perto da parte superior das barreiras do túnel. As funções de onda correspondentes tendem a sobrepor mais fortemente com o doador e a função de onda do elétron do aceitador é equivalente a um acoplamento mais forte e conseqüentemente a um alargamento desses níveis. No entanto, os níveis inferiores são mais localizados tendo assim como formação níveis mais estreitos. Enquanto que o nível mais largo da origem a saltos diferentes de zero dos platôs e os estreitos mostram as regiões mais aguçadas observadas na figura 3.16. Os parâmetros numéricos apropriados para os níveis de energia E_n^0 , parâmetros de acoplamentos $\Gamma_n^{L/R}$ e x foram ajustados a fim de viabilizar as comparações das

curvas I - V e Q - V , conforme pode ser visto na TABELA 3-2.

TABELA 3-2: Parâmetros numéricos usados para ajustar as curvas de transporte eletrônico (I - V) baseados no formalismo de Green para as pontes $\pi = 4, 7$ e 10 .

Significado Físico	Quantidade/Valores	Ponte π
Taxas de tunelamento entre os níveis do doador/aceitador.	$\Gamma_0 = 2.15 \text{ meV}$	4
	$\Gamma_1^D = 0.8\Gamma_0, \Gamma_1^A = 0.8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = \Gamma_0, \Gamma_2^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D = 170\Gamma_0, \Gamma_3^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_0 = 2.15 \text{ meV}$	7
	$\Gamma_1^D = \Gamma_0, \Gamma_1^A = 0.8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = \Gamma_0, \Gamma_2^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D = 150\Gamma_0, \Gamma_3^A = 150\Gamma_0$	
	$\Gamma_0 = 2.15 \text{ meV}$	10
	$\Gamma_1^D = \Gamma_0, \Gamma_1^A = 0.8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = 2\Gamma_0, \Gamma_2^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D = 150\Gamma_0, \Gamma_3^A = 150\Gamma_0$	
Níveis de Energia	$E_1^0 = 2.65, E_2^0 = 7.81, E_3^0 = 15 \text{ eV}$	4
	$E_1^0 = 1.98, E_2^0 = 4.35, E_3^0 = 11 \text{ eV}$	7
	$E_1^0 = 1.54, E_2^0 = 3.4, E_3^0 = 11 \text{ eV}$	10
Parâmetro assimétrico de potencial	$x=0.68$	4
	$x=0.6$	7
	$x=0.6$	10

3.3 – Modelo de transporte eletrônico segundo a Teoria de Marcus.

O transporte de cargas é importante no estudo de polímeros conjugados para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Foram discutidos na seção 1.4 no capítulo 1, alguns princípios para a condução eletrônica em cadeias poliméricas. No entanto o modelo de tunelamento irá representar importante papel para o transporte de elétrons no estudo de retificadores moleculares baseado no sistema Doador (dinitrobenzene) – ponte – Aceitador (dihydrophenazine) [D – π – A].

Outro tratamento teórico abordado neste trabalho também é voltado na construção de um dispositivo composto por dois eletrodos metálicos ligados por uma molécula com subunidades correspondentes aos grupos D[A], separados por uma ponte isolante. Ambas as subunidades são modelados como pontos quânticos com níveis discretos de energia, isoladas umas das outras por uma barreira de potencial e ambas fracamente acopladas aos eletrodos E_1 [E_2] (dreno[fonte]), conforme a figura 3.17 [47]. O método abordado segundo a teoria de Marcus é mais simplificado, tal formalismo tem como fundamento uma fórmula analítica baseada em um conjunto de probabilidades para o transporte eletrônico como veremos a diante [48, 49].

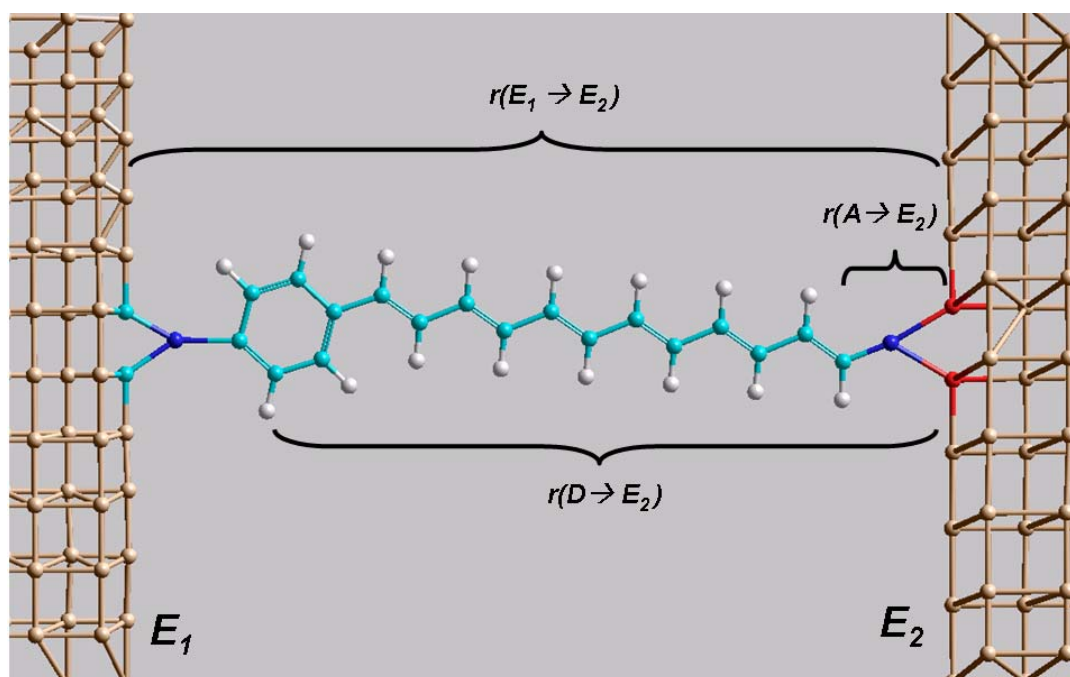


Figura 3.17: Representação esquemática para o retificador molecular D – π – A acoplados aos eletrodos metálicos E_1 e E_2 , sendo $r(E_1 \rightarrow E_2)$, $r(D \rightarrow E_2)$ e $r(A \rightarrow E_2)$ os comprimentos eletrodo₁-eletrodo₂, doador- eletrodo₂ e aceitador- eletrodo₂, respectivamente.

É preciso assumir, primeiramente, que os estados eletrônicos de segmentos particulares da estrutura (partes referentes ao doador-aceitador) estão preferencialmente isolados um ao outro (sem hibridização) por uma barreira de potencial correspondente as pontes conjugadas. No entanto, a atenção será somente aos níveis HOMO e LUMO como sendo os mais importantes na descrição do transporte eletrônico.

A corrente elétrica no sentido $E_2 \rightarrow E_1$ pode ser expressa por:

$$I_i = eP_{(el\acute{e}tron)}(E_2 \rightarrow A)P_{(buraco)}(E_1 \rightarrow D), \quad (3.11)$$

de forma análoga tem-se para o sentido $E_1 \rightarrow E_2$:

$$I_v = eP_{(el\acute{e}tron)}(E_1 \rightarrow D)P_{(buraco)}(E_2 \rightarrow A), \quad (3.12)$$

Onde “e” representa a carga eletrônica elementar. Os termos $P_{(\dots)}$ das equações (3.11) e (3.12) correspondem a probabilidade do transporte do elétron e buraco da região $E_1[E_2]$ para a do D[A] conforme a indicação.

A expressão para a corrente é calculada pela diferença entre a corrente de ida I_i e a de volta I_v , logo.

$$I = I_i - I_v. \quad (3.13)$$

Todas as probabilidades de transferência do elétron-buraco do eletrodo à molécula são diretamente proporcionais às probabilidades de um elétron que existe no eletrodo no nível de energia molecular (HOMO ou LUMO) e a barreira de potencial entre os eletrodos e a molécula. No entanto os termos das equações (3.12) e (3.13) são

descritos por:

$$P_{(el\acute{e}tron)}(E_2 \rightarrow A) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon, \mu_2) \zeta(\varepsilon - \varepsilon_L^A) d\varepsilon, \quad (3.14)$$

$$P_{(buraco)}(E_1 \rightarrow D) = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - f(\varepsilon, \mu_1)] \zeta(\varepsilon - \varepsilon_H^D) d\varepsilon, \quad (3.15)$$

$$P_{(el\acute{e}tron)}(E_1 \rightarrow D) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon, \mu_1) \zeta(\varepsilon - \varepsilon_L^D) d\varepsilon, \quad (3.16)$$

$$P_{(buraco)}(E_2 \rightarrow A) = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - f(\varepsilon, \mu_2)] \zeta(\varepsilon - \varepsilon_H^A) d\varepsilon, \quad (3.17)$$

Onde: $f(x)$ denota a função de distribuição de Fermi-Dirac conforme a equação (3.7), ε a energia de injeção o para o tunelamento eletrônico. Os termos $\varepsilon_{H/L}^A$ e $\varepsilon_{H/L}^D$, correspondem as energias HOMO/LUMO do aceitador e do doador respectivamente $\zeta(x)$ é denominado de função de alargamento para os níveis de energia moleculares [50], dada por:

$$\zeta(\varepsilon - \varepsilon^{A/D}) = \frac{\Gamma_{1;2}}{2\pi \left[(\varepsilon - \varepsilon^{A/D})^2 + \frac{1}{4} \Gamma_{1;2}^2 \right]}. \quad (3.18)$$

A força de acoplamento entre a molécula e o eletrodo $E_1[E_2]$ é dada pelo parâmetro $\Gamma_1[\Gamma_2]$. Da mesma forma, os potenciais químicos para E_1 e E_2 são dados por μ_1 e μ_2 .

Portanto, serão consideradas somente duas possibilidades extremas. Uma, em que a tensão é zero dentro do fio molecular, enquanto que a outra é baseada na suposição que o potencial elétrico varia linearmente com a distância entre os eletrodos, onde tem-se que $r(E_1 \rightarrow E_2)$, $r(D \rightarrow E_2)$ e $r(A \rightarrow E_2)$ que são os comprimentos eletrodo₁-eletrodo₂, doador-eletrodo₂ e aceitador-eletrodo₂, respectivamente conforme indicado na figura 3.17.

Agora se aplica o formalismo de Marcus para o sistema em estudo composto por um grupo Doador-dinitrobenzene e um grupo Aceitador-dihydrophenazine de elétrons, separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente (π). Tais resultados para as estruturas referentes a ponte $\pi = 0, 5$ e 10 serão estudados.

Para o estudo do transporte eletrônico, calcula-se primeiramente os devidos valores de energia (eV) $\varepsilon_H^A = -7,398$, $\varepsilon_L^A = -0,962$, $\varepsilon_H^D = -5,011$ e $\varepsilon_L^D = 0,271$. Um fator importante a ser a ser referido está na estimativa da energia de Fermi dos eletrodos corresponderem a valores entre ε_H^D e ε_L^A (Figura 3.19), logo os resultados são viabilizados adotando que $\varepsilon_F = -4,816$ eV. As dimensões especificadas na figura 3.17 obtêm os respectivos valores em nm apresentados na TABELA 3.3.

TABELA 3.3: Comprimento (nm) entre o aceitador ao eletrodo 2, doador ao eletrodo 2 e eletrodo 1 ao eletrodo 2, correspondente às estruturas de ponte $\pi = 0, 5$ e 10 .

Pontes π	$r(A \rightarrow E_2)$	$r(D \rightarrow E_2)$	$r(E_1 \rightarrow E_2)$
0	0,17	0,98	1,16
5	0,17	2,25	2,43
10	0,17	3,40	3,58

De posse dos respectivos parâmetros e trabalhando adequadamente as equações correspondentes a teoria de Marcus, as curvas I-V para as estruturas relacionadas à ponte $\pi = 0, 5$ e 10 , apresentam características qualitativamente análogas para o transporte eletrônico via Hartree-Fock e funções de Green, no que se refere ao decréscimo da tensão de ressonância sob polarização direta e reversa em função do aumento das pontes [51]. Observa-se limitações na determinação dos demais pontos de ressonâncias devido à teoria de Marcus não corresponder a uma abordagem auto-consistente presente nos métodos de Hartree-Fock e no formalismo de Green.

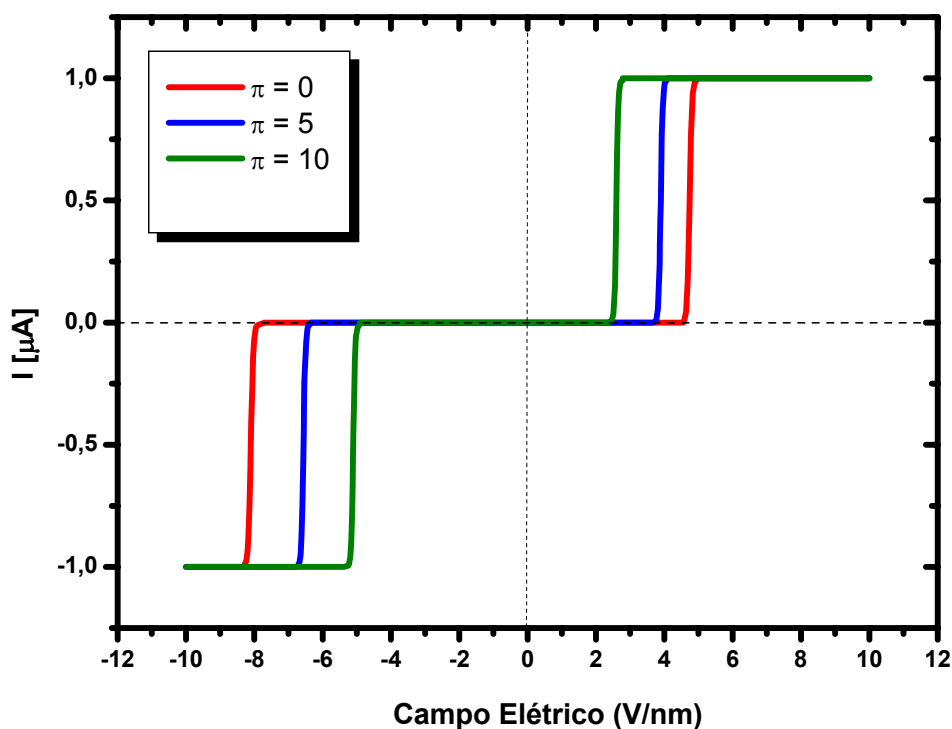


Figura 3.18: Curvas que demonstram a corrente segundo a teoria de Marcus, para as estruturas referentes a ponte $\pi = 0, 5$ e 10 ; em função do campo elétrico aplicado.

O mecanismo de retificação observado na figura 3.18 para as estruturas de ponte $\pi = 0, 5$ e 10 pode ser descrito através da proposta de Aviram e Ratner [2], no qual adotam que as propriedades retificadoras estão ligadas pela combinação de moléculas aceitadoras do tipo-p e doadoras do tipo-n análogo ao diodo de junção pn descrito na seção 1.2 no capítulo 1. Esse retificador funcionaria basicamente em duas etapas: sob

efeito de um campo elétrico externo, primeiramente tem-se o tunelamento elástico (TE) de um elétron do HOMO (localizado na parte doadora da molécula) para o eletrodo 1 (E_1). Instantaneamente tem-se da mesma forma o tunelamento elástico de um elétron do eletrodo 2 (E_2) para o LUMO (localizado na parte aceitadora da molécula) e em seguida o tunelamento inelástico (TI) do elétron da parte aceitadora para a parte doadora da molécula. Tais etapas podem ser descritas na expressão (3.19).

$$E_1 |D^0 - \pi - A^0| E_2 \xrightarrow{TE} E_1^- |D^+ - \pi - A^-| E_2^+ \xrightarrow{TI} E_1^- |D^0 - \pi - A^0| E_2^+ \quad (3.19)$$

Caso haja a inversão do campo elétrico externo, o tunelamento elástico de um elétron será de E_1 para o HOMO (localizado na parte doadora da molécula) instantaneamente ao tunelamento elástico LUMO (localizado na parte aceitadora da molécula) para E_2 . Em seguida, tem-se o tunelamento inelástico do elétron da parte doadora para a parte aceitadora da molécula. Conforme a expressão (3.20).

$$E_1 |D^0 - \pi - A^0| E_2 \xrightarrow{TE} E_1^+ |D^- - \pi - A^+| E_2^- \xrightarrow{TI} E_1^+ |D^0 - \pi - A^0| E_2^- \quad (3.20)$$

Ou seja, para um sistema acoplado a eletrodos metálicos, o mecanismo de retificação está associado ao estado zwitteriônico $E_1^- |D^+ - \pi - A^-| E_2^+$ ser mais acessível a partir do estado fundamental $E_1 |D^0 - \pi - A^0| E_2$ do que o estado zwitteriônico oposto $E_1^+ |D^- - \pi - A^+| E_2^-$, o que se deve ao caráter assimétrico da molécula, ou seja, o emparelhamento (ressonância) entre os níveis de energia do eletrodo e da molécula (figura 3-19) é mais facilmente obtida para uma determinada direção de campo elétrico; conseqüentemente, a corrente elétrica flui com mais facilidade para uma determinada direção do campo elétrico aplicado [35].

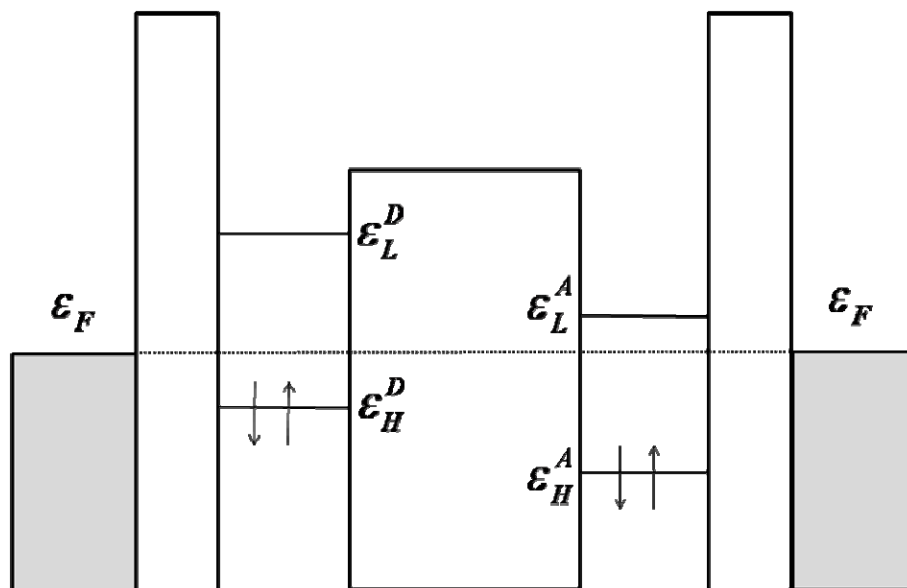


Figura 3.19: Representação esquemática dos níveis de energia (ϵ) para o retificador molecular constituído por grupos D – π – A.

Conclusões e Perspectivas

Materiais poliméricos são de grande interesse em aplicações tecnológicas. Essas estruturas combinam uma série de propriedades tais como: resistência, estabilidade química, condutividade, baixas densidades e outros. Determinadas classes de polímeros como o poliacetileno, por exemplo, já apresentam características semicondutoras, uma vez que a energia das ligações π é muito menor do que as das ligações σ , permitindo que alguns elétrons das ligações π possam ser excitados termicamente para fora das ligações criando através da estrutura uma pequena condutividade. No entanto, o que mais desperta a atenção é a grande condutividade que tais estruturas podem obter quando dopadas de moléculas aceitadoras e doadoras de elétrons, fazendo com que estes sistemas decaiam sua resistividade em torno de $10^5 - 10^9$ para $10^{-3} - 10^{-2}$ ohm-cm. [36].

Este trabalho mostrou através de cálculos quânticos via métodos de Hartree-Fock, que o sistema constituído por um grupo Doador-dinitrobenzene e um grupo Aceitador-dihydrophenazine de elétrons, separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente (π), apresenta características semicondutoras de um retificador corrente visto em sistemas macroscópicos, no entanto a nível molecular. Os resultados presentes mostraram que se pode prever que as estruturas “pequenas” também possuem particularidades semicondutoras, normalmente visto em estruturas “grandes”.

Tais aspectos foram descritos inicialmente a partir do estudo dos orbitais moleculares de fronteira (OMFs), no qual mostraram que estruturas com pontes $\pi < 4$ apresentam delocalização dos OMFs em toda estrutura molecular, sendo que para os sistemas com pontes $\pi \geq 4$ a localização dos orbitais LUMO é bem definida no grupo aceitador, nos dando por entender que somente as estruturas com pontes $\pi \geq 4$ poderiam ser as

mais adequadas na obtenção de nanodispositivos eletrônicos, figuras 3-4.1 a 3-4.11. No entanto, quando se submete o sistema com pontes $\pi \leq 3$ à um campo elétrico externo, as curvas Q-V mostram que tais estruturas apresentam distribuição bem definida de carga, comum nos dispositivos semicondutores macroscópicos, figura 3-11.

O aumento do momento de dipolo à medida que a cadeia π cresce do sistema para o estado fundamental, figura 3-9, verifica-se que os mesmos sempre apontam no sentido D→A, o que mostra que a transferência eletrônica se dá do domínio de maior concentração HOMO [D] para a região de maior concentração LUMO [D].

Com conjuntos de informações e as demais presentes neste trabalho pode-se confirmar que moléculas orgânicas contendo grupos DA são consideradas promissoras para o desenvolvimento de diodos moleculares [40]. A interação peculiar do grupo Doador-dinitrobenzene e o grupo Aceitador-dihydrophenazine com pontes conjugadas aqui identificadas, contemplou através da proposta de um novo dispositivo nanoeletrônico com conjugações de pontes moleculares “pequenas” podendo ser apropriadamente explorados de forma experimental ou teórico para o desenvolvimento de dispositivos moleculares mais eficientes.

Os resultados e estudos apresentados trazem em geral perspectivas importantes a serem consideradas, que podem ser contempladas em duas vertentes. Uma com comparações dos resultados teóricos deste trabalho com medidas experimentais a serem obtidas. Outra do ponto de vista teórico e matemático, um estudo detalhado dos formalismos presente na Teoria de Marcus podem acrescentar informações detalhadas no transporte eletrônico no tange análises auto-consistente presentes nos formalismo de Hartree-Fock e Funções de Green fora do equilíbrio.

Referências

- [1] H. Shirakawa, E. J. Jovi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger, J. Amer. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098-1101, 1977.
- [2] A. Aviram e M. A. Ratner. Molecular rectifier. *Chem. Phys. Lett.*, 29, 277-283, 1974.
- [3] F. C. Cardoso. Investigação de ruído e sensibilidade em MAGFETs e avaliação do seu emprego no controle de emissão eletromagnética em circuitos integrados de potência. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [4] S.O. Dantas, M.C. dos Santos, D.S. Galvão. Theoretical characterization of an all-organic molecular transistor. *Chem. Phys. Lett.*, 256, 207-212, 1996.
- [5] Lehmann, J., Camalet, S., Kohler, S. & Hänggi, P. Laser controlled molecular switches and transistors. *Chem. Phys. Lett.*, 368, 282–288, 2003.
- [6] S. Roth, S. Blumentritt, M. Burghard, E. Cammi, D. Carroll, S. Curran, G. Diisberg, K. Liu, J. Muster, G. Philipp, T. Rabenau. Molecular rectifiers and transistors based on π -conjugated materials. *Synthetic Metals*, 94, 105-110, 1998.
- [7] N. J. Tao. Electron transport in molecular junctions. *Nature*, 130, 173-181, 2006.
- [8] V. M. Prida, E. Manova, V. Vega, M. Hernandez-Velez, P. Aranda, K. R. Pirota, M. Vázquez, E. Ruiz-Hitzky. Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 110-113, 2007.

-
- [9] P. Aranda, M. Darder, R. Fernández-Saavedra, M. López-Blanco, E. Ruiz-Hitzky. Relevance of polymer– and biopolymer–clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications. *Thin Solid Films*, 495, 104–112, 2006.
- [10] E. C. Valadares, A. S. Chaves, E. G. Alves. *Aplicações da física quântica: do transistor a nanotecnologia*. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2005.
- [11] H. A. Mello e R. S. Biasi. *Introdução a física dos semicondutores*. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 1975.
- [12] James C. Ellenbogen and J. Christopher Love. Architectures for Molecular Electronic Computers: Logic Structures and an Adder Designed from Molecular Electronic Diodes, *Proceedings of the IEEE*, 88(3), 386–426, 2000.
- [13] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Gonbeau, J. Francçois. Study of a Nanocomposite Based on a Conducting Polymer: Polyaniline, *Langmuir*, 21, 1575–1583, 2005.
- [14] H. Mizuseki, N. Igarashi, C. Majumder, R.V. Belosludov, A. A. Farajian, Y. Kawazoe. Theoretical study of donor–spacer–acceptor structure molecule for use as stable molecular rectifier: geometric and electronic structures. *Thin Solid Films*, 438, 235–237, 2003.
- [15] C. Majumder, H. Mizuseki, e Y. Kawazoe. Molecular scale rectifier: theoretical study. *J. Phys. Chem.*, 105, 9454–9459, 2001.
- [16] Sanyasi Sitha, K. Bhanuprakash, e B.M. Choudary. Electrical rectification through cumulenic bridge: a computational study. *Synthetic metals*, 148, 227–235, 2005.
- [17] J. H. Lin, A. Elangovan, T. I. Ho. Structure-Property Relationships in Conjugated Donor-Acceptor Molecules Based on Cyanoanthracene: Computational and Experimental Studies. *J. Org. Chem.*, 70, 7397–7407, 2005.
- [18] C. H. Poole, F. J. Qwens. *Introduction to nanotechnology*. Wiley Interscience. New Jersey. 2003.

-
- [19] A. C. L. Moreira. Retificadores Moleculares: Transferência Auto-consistente de Elétrons Em Sistemas Doador aceitador. Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco. 2007.
- [20] D. B. Lima, J. Del Nero, M. A. L. Reis, F. M. Souza. A General Rule For Nanoelectronic Push-Pull Devices Based On Source- σ Bridge-Drain. Journal of computational and theoretical nanoscience, 5, 1-4, 2008.
- [21] P. H. R. Peixoto. Estrutura Eletrônica e Polarizabilidades de Betaínas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [22] R. M. Metzger. D- σ -A unimolecular rectifiers, Materials Science and Engineering, C 3, 277-285, 1995.
- [23] C. Zhou, M. R. Deshpande, e M. A. Reed. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures, Applied Physics Letters, 71, 611-613, 1997.
- [24] Philips-Nanoleds, 2006. Disponível em: <<http://led.linear1.org/philips-nanoleds/>> Acesso em 06/01/2007.
- [25] M. Knobel, G. F. Goya. Ferramentas Magnéticas na Escala do Átomo, Scientific American Brasil, 20, 58-66, 2004.
- [26] Língua Eletrônica Identifica Sabores com mais Precisão, 2004. Disponível em: <<http://www.usp.br/agen/bols/2004/rede1408.htm#primdestaq>> Acesso em: 05/02/2007 às 15:00h.
- [27] Os Primeiros Nanochips, 2004. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/os_primeiros_nanochips.html> Acesso em: 16/06/2008 às 4:35h.
- [28] D. M. Cardamone, C. A. Stafford, S. Mazumdar. Controlling quantum transport through a single molecule, Nano Letters, 6, 2422, 2006.
- [29] http://www.chemkeys.com/bra/md/tdqq_4/metlca_1/opdp_2/opdp_2.htm> Acesso em: 03/02/2007 às 11:00h.

-
- [30] A. Szabo, N.S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Structure Theory*, Editora Dover, New York, 1996.
- [31] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey. 1996.
- [32] C. C. J. Roothaan. *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 23-69, 1951.
- [33] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [34] R.L. Doretto. *Estrutura Eletrônica de Polímeros Tri-heterocíclicos Baseados em Furano e Tiofeno*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- [35] F. Remacle, R. D. Levine. *Electrical transmission of molecular bridges*, *Chem. Phys. Lett.*, 383, 537–543, 2004.
- [36] D. S. Galvao, *Estrutura Eletronica de Polimeros Conjugados*, Tese de Doutorado UNICAMP, 1985.
- [37] A. Galembeck, S. B. C. Silva, J. A. P. Silva, J. Del Nero. *Polyphosphate gel/methyl orange supramolecular composites*, *Optical Materials*, 24, 637–641, 2004.
- [38] A. Saraiva-Souza, C. P. Melo, P. Peixoto, J. Del Nero. *A new class of push–pull molecules for molecular electronics*, *Optical Materials*, 29, 1010-1013, 2007.
- [39] J.J.P. Stewart, *MOPAC Program Version 6*, 1993.
- [40] C. Majumder, H. Mizuseki, e Y. Kawazoe. *Molecular scale rectifier theoretical study*. *J. Phys. Chem.*, 105, 9454-9459, 2001.
- [41] P. H. R. Peixoto, *Estrutura Eletrônica e Polarizabilidades de Betaínas*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [42] H.Mizuseki, K. Niimura, C. Majumder, Y. Kawazoe. *Theoretical study of the*

-
- alkyl derivative $C_{37}H_{50}N_4O_4$ molecule for use as a stable molecular rectifier: geometric and electronic structures, *Computational Materials Science*, 27, 161-165, 2003.
- [43] G. M. Silva, P. H. Acioli. Dynamics of charge transfer in molecular switches, *Synthetic Metals*, 87, 249-256, 1997.
- [44] E. V. Anda. Transporte fora do equilíbrio em estruturas de pontos quânticos. Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- [45] S. K. Maiti. Quantum transport through a quantum wire coupled with a quantum ring: Effects of in-plane electric field, *Physics Letters A*, 362, 225–228, 2007.
- [46] S. U. Lee, Young-Kyu Han, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. Interpreting STM image and tunneling-current-induced rotation of cis-2-butene on a Pd(110) surface, *Chemical Physics Letters*, 435, 90–95, 2007.
- [47] R. M. Metzger. Unimolecular rectification down to 105 K and spectroscopy of hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide, *Synthetic Metals*, 109, 23–28, 2000.
- [48] R. A. Marcus, Superexchange versus an intermediate $BChl^-$ mechanism in reaction centers of photosynthetic bacteria, *Chemical Physics Letters*, 133, 471-477, 1987.
- [49] R. A. Marcus, An internal consistency test and its implications for the initial steps in bacterial photosynthesis, *Chemical Physics Letters*, 146, 13-22, 1988.
- [50] J. R. Reimers, J. Ulstrup, T. J. Meyer, G. C. Solomon. The molecules and methods of chemical, biochemical, and nanoscale electron transfer, 324, 1-2, 2006.
- [51] C. Kergueris, J. P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim. Electron transport through a metal-molecule-metal junction, *Phys. Rev. B*, 59, 12505 - 12513, 1999.
-

Apêndice A

PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

Resumo publicado evento nacional:

- ALEIXO, V. F. P.; SARAIVA-SOUZA, A.; GESTER, R.M.; GIRÃO, E. C.; SOUZA, F. M.; FILHO, A. G.; DEL NERO, J. Design of a Molecular Field Effect Transistor (MFET). In: IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal (RN). Anais do IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007. v. I. p. A519-A519.

Artigos Completos Publicados em Periódicos:

- Aldilene Saraiva-Souza, Fabricio Macedo de Souza, Vicente F. P. Aleixo, Eduardo Costa Girão, Josué Mendes Filho, Vincent Meunier, Bobby G. Sumpter, Antônio Gomes Souza Filho, and Jordan Del Nero. A single molecule rectifier with strong push-pull coupling. The Journal Of Chemical Physics, 129, 204701, 2008.

Apêndice B

Artigo Publicado

“A single molecule rectifier with strong push-pull coupling”

A single molecule rectifier with strong push-pull coupling

Aldilene Saraiva-Souza,¹ Fabricio Macedo de Souza,² Vicente F. P. Aleixo,³ Eduardo Costa Girão,¹ Josué Mendes Filho,¹ Vincent Meunier,⁴ Bobby G. Sumpter,⁴ Antônio Gomes Souza Filho,^{1,a)} and Jordan Del Nero^{5,a)}

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará 60455-900, Brazil

²Centro Internacional de Física da Matéria Condensada, Universidade de Brasília, 70904-910 Brasília, Brazil

³Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará 66075-900, Brazil

⁴Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA

⁵Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará 66075-110, Brazil

(Received 22 August 2008; accepted 17 October 2008; published online 24 November 2008)

We theoretically investigate the electronic charge transport in a molecular system composed of a donor group (dinitrobenzene) coupled to an acceptor group (dihydrophenazine) via a polyenic chain (unsaturated carbon bridge). *Ab initio* calculations based on the Hartree–Fock approximations are performed to investigate the distribution of electron states over the molecule in the presence of an external electric field. For small bridge lengths ($n=0-3$) we find a homogeneous distribution of the frontier molecular orbitals, while for $n>3$ a strong localization of the lowest unoccupied molecular orbital is found. The localized orbitals in between the donor and acceptor groups act as conduction channels when an external electric field is applied. We also calculate the rectification behavior of this system by evaluating the charge accumulated in the donor and acceptor groups as a function of the external electric field. Finally, we propose a phenomenological model based on nonequilibrium Green's function to rationalize the *ab initio* findings. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.3020353]

I. INTRODUCTION

Electronic transport through single molecules is currently a subject of intense study mainly due to its potential application for new electronic devices such as molecular rectifiers.¹⁻⁴ The ability of molecules to develop strong rectification when attached to donor and acceptor groups was first proposed in the seminal work of Aviran and Ratner.⁵ Other proposals of molecular rectifiers, diodes, and field-effect transistors have also been reported in the literature.⁶ In particular, push-pull with a σ or π bridge have been studied with special attention on the effects of the bridge length on the transport properties.⁷ Recently, it was pointed out that systems with donor and acceptor groups spaced by a carbon π bridge have strong rectification for relatively long bridges, thus operating as molecular field-effect transistors.⁸ In addition it was observed that π bridges are more favorable to rectification than σ bridges.^{9,10} In contrast to the results presented in Ref. 11, here we show that the system dinitrobenzene(D)-bridge-dihydrophenazine(A) has a strong current rectification even for small π bridges, thus resulting in a very robust rectification compared to similar proposals reported in the literature.

We focus our analysis on the frontier molecular orbitals (FMOs) [highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), in particular] and the charge distribution in the molecule, since they can provide complementary information regarding electronic

transport in the molecule.¹¹ It is important to mention that an analysis of the HOMO/LUMO frontier orbitals does not always provide the actual tendency of the electron flow. For instance, in the present system for $n=0$ and $n=1$, we find a uniform distribution of the FMOs with high level energies (typically -1 eV), which in a first analysis would predict no effective flow of electrons in the molecule and a uniform charge distribution. In fact, we will see that a strong asymmetry in the charge distribution is observed in the system studied here even for a small bridge length. By increasing the bridge length between the donor and acceptor, a localized HOMO and LUMO conduction channel becomes evident in the charge versus voltage curves, thus leading to sharp steps typically observed in resonant level models.

In order to understand electronic transport behavior of the system, we have developed a formulation based on nonequilibrium Green's function that describes transport through localized levels coupled to a donor and to an acceptor of electrons. This theoretical approach allowed us to gain further insight and a clear physical interpretation of the rectification effects obtained from *ab initio* calculations.

The paper is organized as follows. In Sec. II we introduce the adopted methodology with a brief description of the computational package used and the formulation based on the nonequilibrium Green's function. In Sec. III we present our results and the corresponding discussion, and in Sec. IV we make the final remarks.

II. METHODOLOGY

Two theoretical approaches are adopted in our study: (i) *ab initio* calculations and (ii) nonequilibrium Green's func-

^{a)}Authors to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: agsf@fisica.ufc.br and jordan@ufpa.br.

tion. In the first one we use the GAUSSIAN98 package,¹² which encompasses Hartree–Fock (HF) in its numerical procedure. We have used the HF/6-31G and HF/6-31G* and the results obtained are in agreement so we adopted the HF/6-31G, which has been successfully applied for determining electronic structure in these types of systems.¹³ We have used HF instead of density functional theory because hybrid exchange–correlation functionals, local density approximation, and generalized gradient approximation, are well known to overestimate the polarizabilities of quasilinear systems and do not reproduce the localization of the molecular orbitals and inversion behavior observed with HF-based methods.^{14–17} The effects of an external electric field and its interplay with charging accumulation in the donor/acceptor group are considered in part (i). Additionally, we determine the charge accumulated (Q) in the acceptor group as a function of the external electric field (Q - V curve). In the second part [(ii) above] we develop a simple model consisting of multiple electronic levels coupled to a donor and to an acceptor group. By adjusting phenomenological coupling parameters, we fit the equilibrium Q - V curve obtained in (i) with a nonequilibrium I - V curve determined via Green's functions. Surprisingly, both HF and transport calculations lead to similar results; therefore, this agreement reveals that charge localization can provide valuable information about transport properties of the present system. However, a general extension of this equivalence to other systems is not straightforward.¹⁸

The computational approach of connecting *ab initio* results with nonlinear Green's function has been successfully used in previous works.^{19,20} Our transport model is based on a ballistic resonant tunneling transport from a donor to an acceptor of electrons through localized levels weakly or strongly coupled to the reservoirs [see Fig. 1(a)]. This approach can be done by ignoring molecular charging effects because of the fast electronic switching on the molecular structure and because the transport is only associated with the molecular electronic structure.²¹ Figure 1(b) shows schematically the nonequilibrium system used to generate an I - V curve that resembles the equilibrium Q - V curve. Three levels (E_1, E_2, E_3) of different widths are coupled to a left and to a right lead via tunneling barriers. The left and right Fermi energies are denoted by E_F^L and E_F^R , respectively. These energies are related via $E_F^L - E_F^R = eV$, where V is the left–right (bias) voltage and e the electron charge ($e > 0$). Deep levels are narrow while the level closer to the top of the tunneling barriers is broad. The narrow levels give rise to sharp steps in the characteristic I - V curve whenever these levels match the emitter chemical potential (the donor for positive and the acceptor for negative bias). On the other hand, the broad level contributes to a linear increase in the current even though it remains above the emitter Fermi energy for the bias voltages used. Therefore this broad level is responsible for the nonzero slope of the plateaus in the I - V curves discussed below.

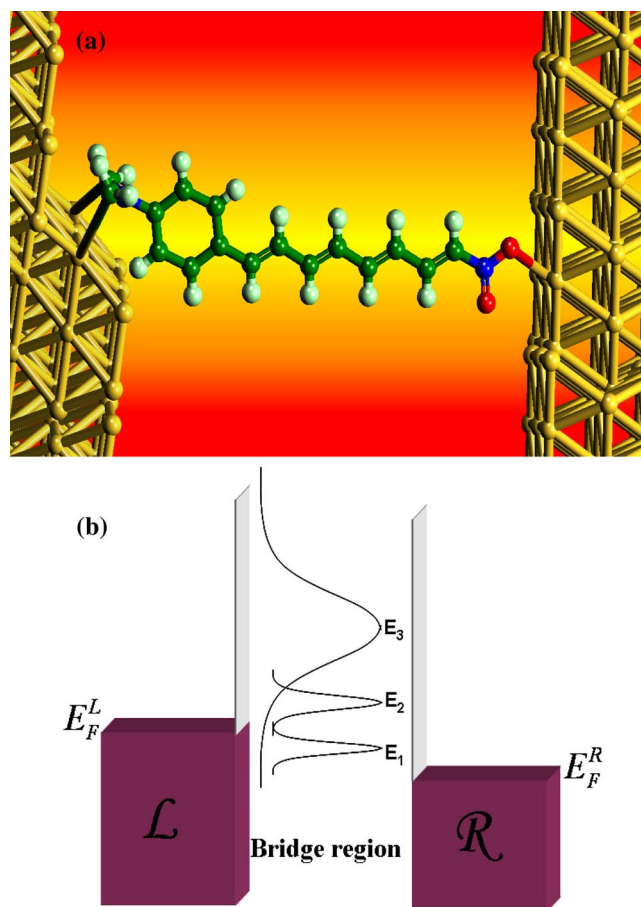


FIG. 1. (Color online) (a) Sketch of the resonant tunneling system used to model the donor–bridge–acceptor system shown in (b). Three levels are coupled to a left (l) and to a right (r) electron reservoir via asymmetric tunneling barriers. In the presence of a bias voltage the left and the right Fermi energies, E_F^L and E_F^R , respectively, differ from each other, thus generating a current when resonances are matched.

The system is described by the following Hamiltonian:

$$H = H_L + H_R + H_M + H_{\text{hib}},$$

where H_L , H_R , and H_M are the Hamiltonians of the donor, the acceptor, and the molecule, respectively. The term H_{hib} accounts for the hybridization of molecular orbitals to the donor/acceptor orbitals. This term gives rise to a charge current in the presence of bias voltages. Indeed, these terms read

$$H_{L/R} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} c_{\alpha L/R}^{\dagger} c_{\alpha L/R},$$

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

$$H_{\text{hib}} = \sum_{an} [t c_{\alpha L}^{\dagger} d_n + t^* d_n^{\dagger} c_{\alpha L} + t c_{\alpha R}^{\dagger} d_n + t^* d_n^{\dagger} c_{\alpha R}],$$

where E_{α} and E_n are the leads and the molecular levels, respectively. To calculate the electronic current in this system, we use the following equation:

$$I_{L/R} = -e \langle dN_{L/R}/dt \rangle = -ie \langle [N_{L/R}, H] \rangle,$$

where $N_{L/R}$ is the total number of operators for electrons in the donor (L) or acceptor (R). The notation $\langle \dots \rangle$ denotes

some nonequilibrium thermodynamic average and $[\dots]$ denotes a commutator. Following the standard procedure of nonequilibrium Green's functions,^{22,23} the current is given by

$$I_{L/R} = 2e \int dE T(E) [f_{L/R}(E) - f_{R/L}(E)],$$

where $T(E) = \text{Tr}\{\Gamma^L G_M^r \Gamma^R G_M^a\}$ and f_L and f_R are the left and right Fermi distribution functions, respectively, given by

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

μ_L and μ_R denote the chemical potentials and k_B the Boltzmann constant. The parameters Γ^L and Γ^R give the tunneling rates between left/right and the molecule (bridge). In a matrix notation they are given by

$$\mathbf{G}_M^r = \begin{bmatrix} E - E_1 + i\Gamma/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E - E_2 + i\Gamma/2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E - E_3 + i\Gamma/2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1}.$$

This function is appropriate for describing many noninteracting levels weakly coupled to reservoirs. The advanced Green's function is the complex conjugate of \mathbf{G}_M^r , i.e., $\mathbf{G}_M^a = \mathbf{G}_M^{r*}$. We assume a linear bias-voltage (eV) drop along the system. So $\mu_L = \mu_L^0$ and $\mu_R = \mu_R^0 - eV$, where μ_L^0 and μ_R^0 are the left and right chemical potentials. The levels E_n are given by $E_n = E_n^0 - x eV$, where x accounts for bias-voltage drop asymmetry. Asymmetries in the voltage drop can happen, for instance, when the molecular levels are more coupled to the donor than to the acceptor or the opposite. In particular, for a symmetric drop we have $x=0.5$. It is important to mention that molecular rectifiers based on asymmetries of the leads-to-molecule coupling have been predicted, for instance, in a carbon conjugated-bond bridge²⁴ and in the "tour wire."²⁵ The main role of the asymmetry of the potential drop relies on the fact that the molecular levels can line up either with the left- or the right-lead Fermi level differently depending on the sign of potential energy eV .

The parameters in the transport model, used to fit the numerical *ab initio* results, are E_n , x , and Γ . Basically, E_n and x give the resonance positions on the I - V characteristic curve, while Γ provides the intensity of the current.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the HOMO and LUMO energies for different bridge lengths ($n=0, 1, \dots, 10$). As the bridge increases the HOMO (LUMO) energy increases (decreases) asymptotically to a value slightly above 8.0(−1.7) eV. This is a general behavior of quantum confined systems that has its energies reduced whenever the confinement length increases. This suppression leads to a more efficient electron

$$\Gamma^\eta = \begin{bmatrix} \Gamma_1^\eta & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \Gamma_2^\eta & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \Gamma_3^\eta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix},$$

where $\eta \equiv L$ or R . The molecular retarded Green's function \mathbf{G}_M^r is given by

$$\mathbf{G}_M^r = [E\mathbf{I} - \mathbf{H}_M - \boldsymbol{\Sigma}^r]^{-1},$$

where I is the identity matrix and $\boldsymbol{\Sigma}^r = -i(\Gamma^L + \Gamma^R)/2 = -i\Gamma/2$ is the tunneling self-energy. This quantity is assumed to be energy independent (wideband limit). In a matrix notation this Green's function can be written as

transport reaching a limiting value. In Fig. 2 (inside panels) we plot the FMOs for $n=0$ (I), $n=1$ (II), and $n=6$ (III). This is a relevant quantity to consider since it provides information about the charge distribution along the molecule for the molecular ground state. We note that when the bridge increases, the orbitals tend to localize on the acceptor (donor) side for LUMO (HOMO). This indicates that in the presence of an electric field, the charge will be predominantly accumulated on one side of the system, as is shown below.

In Fig. 3(a) we show the charge accumulated (Q) in the acceptor as a function of external electric field (Q - V curve). For positive electric field the charge is accumulated in the A group and depleted in group D, thus generating a polarization in the molecule. For negative fields the electron flow is reversed with depletion in the acceptor side. Interestingly, there is an asymmetry from positive to negative fields, which becomes more pronounced for $n=2$ and 3. This asymmetry in the charge response is closely related to the orbitals illustrated in Fig. 2. Within the FMOs, localization allows the identification of the electronic flow direction because molecular structures with FMO delocalized over the structure indicate no particular flow direction. Therefore this system can potentially operate as a single bidirectional molecular field-effect transistor.

We note that for $n=2$ and 3 the electrons in D group do not respond to relatively small positive fields. The onset of electron transport from D to A starts around 4 V/nm and then becomes much stronger than its negative counterpart, thus revealing a considerable rectification. The strength of the charge accumulation is larger for positive bias since we are imposing a flow in a direction, which has more FMOs avail-

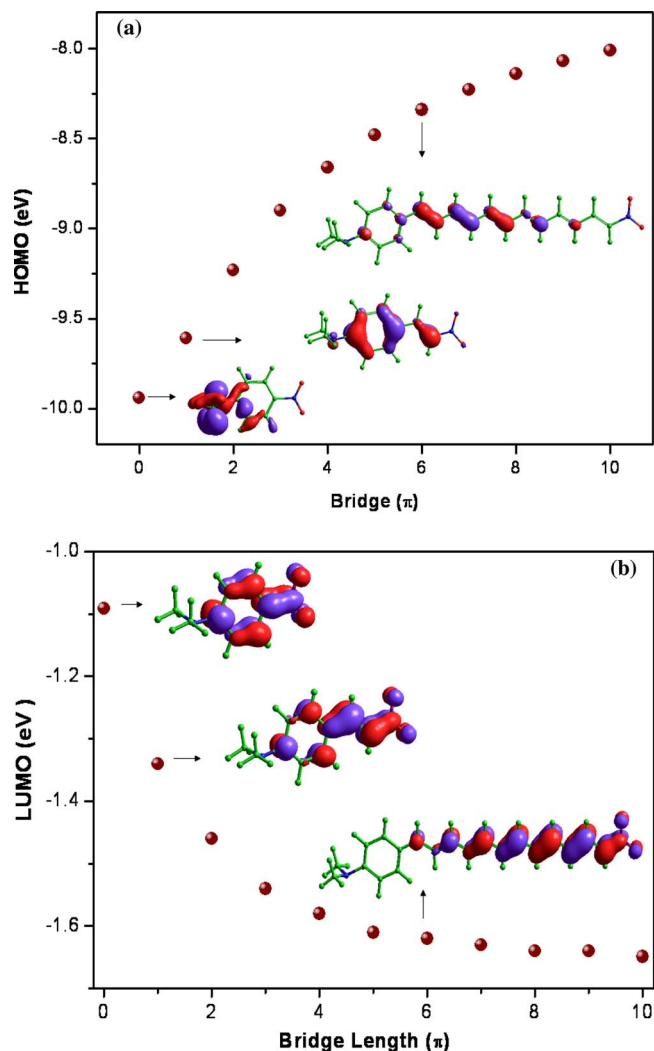


FIG. 2. (Color online) (Left) HOMO (top panel) and LUMO (bottom panel) energies for the molecular structures with bridges $n=0, \dots, 10$ and (right) charge distribution of FMO for $n=0$ (I), $n=1$ (II), and $n=6$ (III).

able to populate. This simple picture, though, does not provide a qualitative explanation for the resonances in the Q - V curve seen at 4 V/nm and around 14 V/nm for $n=3$. These resonance matches in the Q - V curve become more evident when the bridge length is increased.

Figures 3(b) and 3(c) show Q - V curves for bridge lengths ranging from 4 to 10. The Q - V curves reveal resonances and plateaus, which is typical for systems with levels coupled to donor and to acceptor leads.²⁶ In addition to the Q - V curves, also we present the I - V characteristic curves for two selected bridge values, $n=4$ and 10 (Fig. 4). These results reveal that an equilibrium quantity such as the charge accumulation Q can provide, in this case, information about nonequilibrium quantities such as I . The current was calculated here via Green's formulation previously presented and applied to a model system illustrated in Fig. 1. The I - V curves were generated considering levels of different widths coupled to both donor and acceptor via asymmetric tunneling barriers. Differences in the widths can be understood by noting that higher levels are closer to the top of the tunnel barriers. The corresponding wave functions tend to overlap more strongly with the donor and acceptor electron wave

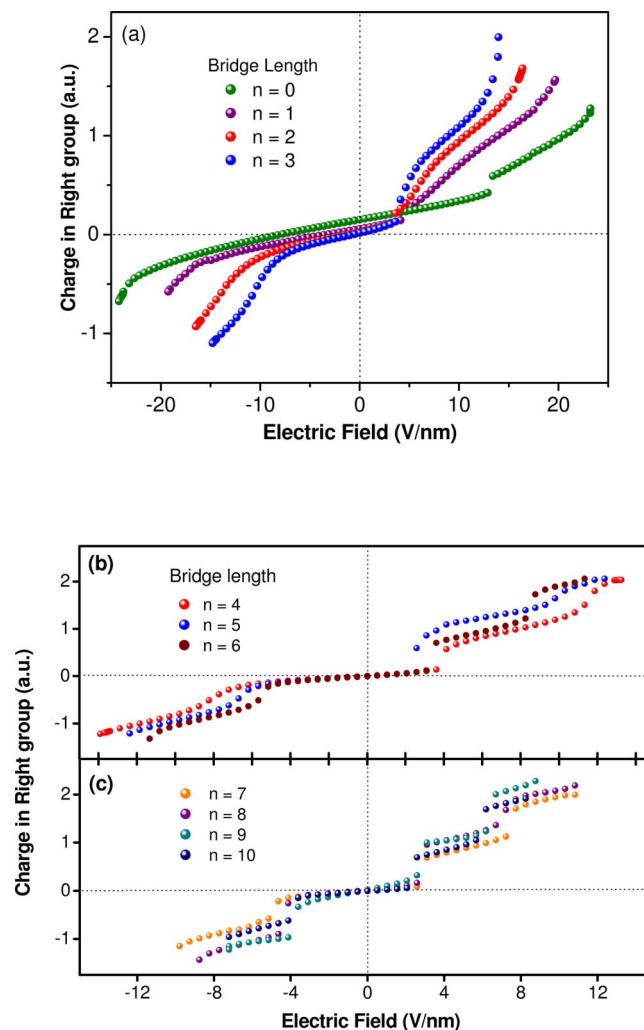


FIG. 3. (Color online) (a) In $n=0$ and $n=1$, negative external electric field $D \leftarrow A$ (E_-) when the A group is in a potential of reverse polarization. Positive external electric field $D \rightarrow A$ (E_+) when the A group is in a potential of forward polarization. For the same applied potential the charge accumulation is greater than the negative one exhibiting a typical rectifier signature. In $n=2$ and $n=3$ prominent rectifications of E_- and E_+ with resonance in the E_+ region; (b) negative external electric field $D \leftarrow A$ (E_-) when the A group is in a potential of reverse polarization. Positive external electric field $D \rightarrow A$ (E_+) when the A group is in a potential of forward polarization followed by resonances with intense saturation values. (c) Decrease in the rectification potential generated with a weak coupling because of the noninteracting DA groups.

function, which is equivalent to a stronger coupling and consequently a broadening of those levels (longer lifetime). On the other hand, deep levels are more localized, thus resulting in narrower levels. While the broad levels give rise to the nonzero slope of the plateaus, the narrow ones result in the sharp steps observed in Fig. 4. The numerical fitting parameters adjusted to best fit the I - V with the Q - V curves are the energy levels E_n^0 , the coupling parameters Γ_n^{LR} , and x . Their values are listed in Table I.

Related studies have been made by Mujica *et al.*²⁷ where current versus voltage curves, including tunneling and Coulomb repulsion, were examined using a Hubbard model treated at the HF level. The results showed negative differential resistance associated with increased localization of the molecular resonances. Zahid *et al.*²⁸ found a similar effect by

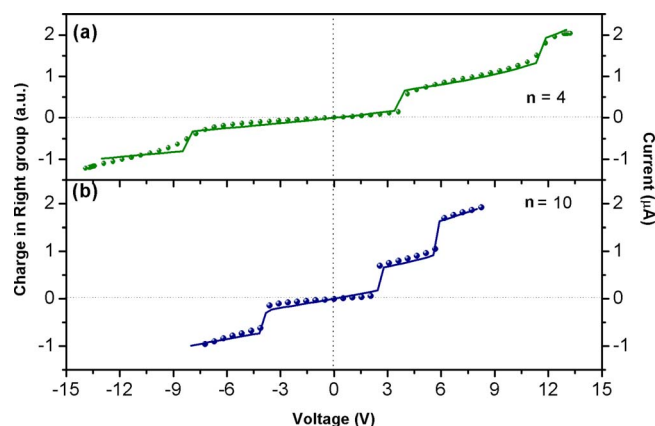


FIG. 4. (Color online) Two selected curves comparing the charge distribution (dots) in the acceptor group for (a) $n=4$ and (b) $n=10$ and the current (solid full line).

using a master equation applied to a prototypical benzene molecule and further showed a strong correlation between the molecule-electrode coupling. Also, a theoretical/experimental study of symmetric molecules has been done,²⁹ showing the same qualitative results as we describe here, i.e., (i) small rectification behavior for forward and reverse bias and (ii) the same microampere current level at small voltages.

IV. CONCLUSIONS

We have reported *ab initio* results for a single molecule system that exhibits rectification due to strong push-pull coupling. For small bridge lengths ($n=0-3$) we found a homogeneous distribution of the FMO, while for $n > 3$ there was a strong localization of the LUMO orbitals. Interestingly, the localized orbitals between the donor and acceptor groups act

TABLE I. Numerical parameters used in the transport model to better fit the *ab initio* calculations.

Physical meaning	Quantity/values	n
Tunneling rates between the levels and the donor/acceptor	$\Gamma_0=2.15$ meV	4
	$\Gamma_1^D=0.8\Gamma_0$, $\Gamma_1^A=0.8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D=\Gamma_0$, $\Gamma_2^A=\Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D=170\Gamma_0$, $\Gamma_3^A=\Gamma_0$	7
	$\Gamma_0=2.15$ meV	
	$\Gamma_1^D=\Gamma_0$, $\Gamma_1^A=0.8\Gamma_0$	
Level energies	$\Gamma_2^D=\Gamma_0$, $\Gamma_2^A=\Gamma_0$	10
	$\Gamma_3^D=150\Gamma_0$, $\Gamma_3^A=150\Gamma_0$	
	$\Gamma_0=2.15$ meV	
	$\Gamma_1^D=\Gamma_0$, $\Gamma_1^A=0.8\Gamma_0$	4
	$\Gamma_2^D=2\Gamma_0$, $\Gamma_2^A=\Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D=150\Gamma_0$, $\Gamma_3^A=150\Gamma_0$	
Potential asymmetry parameter	$E_1^0=2.65$, $E_2^0=7.81$, $E_3^0=15$ eV	4
	$E_1^0=1.98$, $E_2^0=4.35$, $E_3^0=11$ eV	7
	$E_1^0=1.54$, $E_2^0=3.4$, $E_3^0=11$ eV	10
Potential asymmetry parameter	$x=0.68$	4
	$x=0.6$	7
	$x=0.6$	10

as conduction channels when an external electric field is applied. The unusual charge transfer of these molecules under an external electric field is remarkably different from those of conjugated compounds of similar size. Also, the dependence of the D and A groups from their traditional role of electron flow opens up the possibility of exploiting very interesting molecular devices involving a new manifold of excited states now accessible in an unusual manner.

It is important to point out a recent study³⁰ where the unusual I - V characteristics of acyclic cross-conjugated molecules were found to be caused by quantum interference. In our work we find that there are two different electrical behaviors for small and large bridges. The nonequilibrium/equilibrium characteristics reveal an induced charge transfer highly dependent on molecular resonances.

ACKNOWLEDGMENTS

A.S.-S. is grateful to a CNPq fellowship. F.M.S. acknowledges IBEM agency. A.G.S.F. and J.M.F. acknowledge the FUNCAP and CNPq agencies. J.D.N. and V.F.P.A. acknowledge the FAPESPA agency. A.G.S.F., J.M.F., and J.D.N. acknowledge the *Rede Nanotubos de Carbono/CNPq*. This research was supported in part by the Division of Materials Science and Engineering, U.S. Department of Energy and the Center for Nanophase Materials Sciences (CNMS), sponsored by the Division of Scientific User Facilities, U.S. Department of Energy under Contract No. DEAC05-00OR22725 with UT-Battelle, LLC at Oak Ridge National Laboratory.

¹D. M. Cardamone, C. A. Stafford, and S. Mazumdar, *Nano Lett.* **6**, 2422 (2006).

²C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature (London)* **408**, 541 (2000).

³L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nature (London)* **442**, 904 (2006).

⁴Y. Y. Liang, Y. X. Zhou, H. Chen, R. Note, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **129**, 024901 (2008).

⁵A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).

⁶H. B. Akkerman, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and B. de Boer, *Nature (London)* **441**, 69 (2006).

⁷H. Mizuseki, N. Igarashi, C. Majumder, R. V. Belosludov, A. A. Farajian, and Y. Kawazoe, *Thin Solid Films* **438-439**, 235 (2003).

⁸A. Saraiva-Souza, C. P. De Melo, P. Peixoto, and J. Del Nero, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **29**, 1010 (2007).

⁹A. S. Martin, J. R. Sambles, and G. J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 218 (1993).

¹⁰O. Kwon, M. L. McKee, and R. M. Metzger, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 321 (1999).

¹¹F. Remacle and R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 537 (2004).

¹²M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

¹³S. U. Lee, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. C* **111**, 15397 (2007).

¹⁴Z.-L. Cai, K. Sendt, and J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **117**, 5543 (2002).

¹⁵A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2003).

¹⁶S. Grimme and M. Parac, *ChemPhysChem* **292**, 1439 (2003).

¹⁷D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **119**, 12697 (2003).

¹⁸H. Haug and A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 123 (Springer, New York, 1996).

¹⁹A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, "Design of a Molecular π -Bridge Field Effect Transistor (MBFET)," *J. Comput. Theor. Nanosci.* (in press).

²⁰D. B. de Lima, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput.*

- Theor. Nanosci.* **5**, 1445 (2008).
- ²¹ A. Bannani, C. Bobisch, and R. Moller, *Science* **315**, 1824 (2007).
- ²² R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- ²³ R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
- ²⁴ A. Saraiva-Souza, B. G. Sumpter, V. Meunier, A. G. Souza Filho, and J. Del Nero, *J. Phys. Chem. C* **112**, 12008 (2008).
- ²⁵ J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 138301 (2002).
- ²⁶ F. M. Souza, J. C. Egues, and A. P. Jauho, *Phys. Rev. B* **75**, 165303 (2007).
- ²⁷ V. Mujica, M. Kemp, A. Roitberg, and M. Ratner, *J. Chem. Phys.* **104**, 7296 (1996).
- ²⁸ F. Zahid, A. W. Ghosh, M. Paulsson, E. Polizzi, and S. Datta, *Phys. Rev. B* **70**, 245317 (2004).
- ²⁹ B. Muralidharan, A. W. Ghosh, S. K. Pati, and S. Datta, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **6**, 536 (2007).
- ³⁰ G. C. Solomon, D. Q. Andrews, R. P. Van Duyne, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7788 (2008).