



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BELÉM - PARÁ

2010



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

**Transporte Eletrônico e Quiralidade Molecular: Um Estudo de
Dispositivos Orgânicos em Sistemas de Dois Terminais.**

Por

Shirsley Joany dos Santos da Silva

Prof. Dr. Jordan Del Nero

Orientador

BELÉM - PARÁ

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Av. Augusto Correa, 01 – 66075-110, Belém-PA
Fone/FAX: (081) 3201-7430

PARÉCER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Shirsley Joany dos Santos da Silva

Transporte Eletrônico e Quiralidade Molecular: Um Estudo de Dispositivos Orgânicos em Sistemas de Dois Terminais.

A Banca Examinadora composta pelos Professores: Dr. Jordan Dal Nero (Presidente e Orientador), Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Membro) e Dr. Felipe Arruda Pinheiro (Membro) consideram o candidato:

() APROVADO

() REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará, em 14 de Junho de 2010.


Prof. Jordan Dal Nero
Presidente e Orientador


Prof. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira
Membro


Prof. Felipe Arruda Pinheiro
Membro

Resumo

No presente trabalho, investigamos o transporte eletrônico molecular em dois compostos orgânicos, o Ponceau SS (PSS) e o Oligo-(*para*)fenileno-vinileno (PPV) através de cálculos *ab initio* e função de Green de não equilíbrio (FGNE). Estes métodos demonstraram equivalência para a descrição destes dispositivos moleculares. Fizemos cálculos quânticos para o Hamiltoniano derivado de Hartree-Fock (HF) e obtivemos as propriedades de corrente-voltagem (I-V) para as duas estruturas moleculares. Com o método FGNE conseguimos modelar o transporte através de um sistema de multiníveis eletrônicos obtendo a corrente descrevendo as regiões de ressonância e a assimetria do sistema.

Como resposta o PSS demonstrou assimetria para polarizações direta e reversa e a ressonância é alcançada mostrando que o dispositivo opere como um transistor molecular bi-direcional. Para o PPV investigamos também as propriedades geométricas através da conexão entre transporte eletrônico e o grau de quiralidade molecular que foi calculado usando o índice quiral que depende apenas das posições atômicas. Obtivemos que moléculas quirais e propriedades estruturais podem induzir uma assimetria no transporte eletrônico, resultando num processo de retificação. Também obtivemos que a resposta elétrica (I-V) e momento de dipolo elétrico são proporcionais ao grau de quiralidade molecular. Estes resultados sugerem que o transporte eletrônico neste sistema poder ser explorado na avaliação do seu grau de quiralidade.

BELÉM - PARÁ

2010

Abstract

In this work, we simulate the electronic distribution properties as charge in two molecular organic compounds, the Ponceau SS (PSS) and Oligo-(*para*) phenylene-vinylene (PPV), by means of *ab initio* calculations and the Nonequilibrium Green function (NEGF) method. These methods demonstrate equivalence to the description of molecular device. We make quantum calculations for the Hamiltonian derivative Hartree-Fock (HF) and obtained the current-voltage characteristics (I-V) for the two molecular structures. With the method NEFG, we model the transport through of electronics multilevel system obtaining the current by parameters that describe the resonances and the asymmetry of the sistem. In response the PSS demonstrated an asymmetric characteristic for direct and reverse polarization, the resonance is reached and confirm the device as a bi-directional molecular transistor. For the PPV also investigate the geometric properties through the connection between electronic transport and the degree of chirality calculated means chiral index that only depends on the atomic positions. Since, the structural properties of chiral molecules can induce an asymmetry in the electron transport, resulting in the grinding process. We demonstrated that corrrente-voltage and dipole moment are proportional to the degree of molecular chirality. This result suggests that the electronic transport in this system can be exploited in assessing the degree of chirality.

BELÉM - PARÁ

2010

“Dedico este trabalho á minha amada mãe.”

Agradecimentos

Gostaria de agradecer...

Aos meus familiares, pelo carinho e apoio.

A minha mãe por sua importante presença e apoio em todas as minhas decisões, obrigada!

Ao Professor Dr. Jordan Del Nero, pela orientação no caminho da ciência, pela paciência, incentivo e apoio demonstrado em todas as etapas deste trabalho e de minha iniciação científica, obrigada!

Aos companheiros de grupo pelas proveitosas discussões e contribuições no desenvolvimento deste.

A todos os queridos amigos da graduação e pós-graduação, com os quais tive a oportunidade de conviver, pelos momentos de alegria, descontração e pelo muito que me ouviram e me apoiaram.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física-UFPA.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante minha formação.

Por fim, quero agradecer a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Resumo	I
--------	---

CAPITULO 1	INTRODUÇÃO	1
1.	Eletrônica Molecular	2
1.1.	Efeito dos Eletrodos	5
1.2.	Estruturas Investigadas	7
1.2.1.	Ponceau SS (PSS)	7
1.2.2.	Sistema e Metodologia (PSS)	8
1.2.3.	Oligo-p-fenilenovinileno (PPV)	9
1.2.4.	Metodologia Utilizada (PPV)	11
1.3.	Cálculos de Não Equilíbrio	11
1.4.	Objetivo	12

CAPITULO 2	METODOLOGIA	13
2.	Mecânica Quântica de Muitos Corpos	13
2.1.1.	Aproximação de Born-Oppenheimer	15
2.1.2.	Aproximação de Hartree-Fock	16
2.1.3.	Equações de Hartree- Fock Roothaan	20
2.1.4.	Métodos Ab initio e Semi-Empíricos	23
2.1.5.	Interação de Configuração	24
	METODOLOGIA II	26
2.2.	Função de Green de Não Equilíbrio	26
2.2.1-	Modelagem do Transporte Eletrônico	35
	METODOLOGIA III	37
2.3.	Teoria do Funcional Densidade	38
2.3.1-	Equações de Kohn-Sham	40
2.3.2 -	Funcionais de Troca e Correlação	43

CAPITULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 45

3.1. Estudo do Transporte Eletrônico para o Ponceau SS (PSS)	45
3.1.2. Campo elétrico externo para o PSS	46
3.1.3. Capacitância	48
3.1.3. Modelamento do PSS via Função de Green	49
3.2. Transporte Eletrônico do Orto- (para) Fenileno Vinileno (PPV)	54
3.2.1- Níveis de Energia do Orto- (para) Fenileno Vinileno (PPV)	59
3.2.2 Transmitâncias do Orto- (para) Fenileno Vinileno (PPV)	61

CAPITULO 4 QUIRALIDADE MOLECULAR 64

4.1. Introdução	66
4.1.1 Elementos de quiralidade	68
4.2. Metodologia	70
4.2.1. Quantificando o grau de quiralidade molecular	70
4.3. Transporte em moléculas quirais	71
4.4. Resultados	72
4.4.1. Momento de dipolo e índice quiral	73

CAPITULO 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 77

5.1. Referências Bibliográficas	79
---------------------------------	----

APÊNDICE A

Artigo 1

Artigo2

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Condutores moleculares aromáticos (polifenílenos).....	4
FIGURA 1.2: Representação esquemática do C ₁₆ H ₃₃ -3CNQ como um diodo molecular..	5
FIGURA 1.3: Forma estrutural do Ponceau SS (PSS).....	7
FIGURA 1.4: Pictograma do dispositivo molecular investigado (PSS).....	9
FIGURA 1.5: Oligo-(para)-fenilenovinileno disposto nos seguintes estágios: i) PPV1, ii) PPV2 e iii) PPV 3.....	10
FIGURA 2.1: Estrutura esquemática de um dispositivo acoplado aos contatos fonte/dreno.....	27
FIGURA 2.2: Modelo adotado para descrever o transporte no sistema tipo D-ponte-A....	36
FIGURA 3.1: Modelos adotados para investigar a característica do dispositivo PSS. Os modelos indicam como a distribuição de carga no dispositivo foi investigada. Por exemplo, modelo 1 [2 ou 3 ou 4] é o lado doador e a molécula complementar é a parte aceitadora.....	46
FIGURA 3.2: Acúmulo de carga como uma função do campo elétrico para diferentes modelos Fig.3.1 no PSS: (a) modelo 1, (b) modelo 2, (c) modelo 3, e (d) modelo 4.....	47
FIGURA 3.3: Capacitância como uma função do campo elétrico para modelos Figura 3.1 no dispositivo PSS: (a) modelo 1, (b) modelo 2, (c) modelo 3, e (d) modelo 4.....	48
FIGURA 3.4: Gráficos I-V (FGNE 1 e 2) e acúmulo de carga(1 e 2) em função da voltagem para os modelos 1 e 2 do PSS.....	50
FIGURA 3.5: Gráficos I-V (FGNE 3 e 4) e acúmulo de carga(3 e 4) em função da voltagem para os modelos 3 e 4 do PSS.....	50
FIGURA 3.6: Propriedades de transporte da molécula PPV1. Calculados através dos métodos HF (PPV1) e FGNE (FGNE-1).....	54
FIGURA 3.7: Propriedades de transporte da molécula PPV1. Calculados através dos métodos HF (PPV-2) e FGNE (FGNE-2).....	56
FIGURA 3.8: Propriedades de transporte da molécula PPV1. Calculados através dos métodos HF (PPV3) e (FGNE-3).....	57
FIGURA 3.9 (a): A molécula de PPV 1, calculada através de método HF (curva vermelha) e FGNE(curva azul).No painel abaixo, nós mostramos os níveis localizados e as condições ressonantes são indicadas através de setas(cinza) verticais.....	59
FIGURA 3.9 (b): A molécula de PPV 2, calculada através do método de HF (curva verde) e FGNE (curva “pink”).No painel abaixo, nós mostramos os níveis localizados e as condições ressonantes são indicadas através de setas(cinza) verticais.....	60
FIGURA 3.9 (c): A molécula de PPV 3, calculada através de método HF (curva laranja) e FGNE (curva lilás).No painel abaixo, nós mostramos os níveis localizados e as condições ressonantes são indicadas através de setas (cinza) verticais.....	60
FIGURA 3.10(a): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV1 sob polarização direta.....	62
FIGURA 3.10(b): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV2 sob polarização direta.....	62
FIGURA 3.10(c): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV3 sob polarização direta.....	63
FIGURA 3.11(a): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV1 sob polarização reversa.....	64

FIGURA 3.11(b): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV2 sob polarização reversa.....	64
FIGURA 3.11(c): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV3 sob polarização reversa.....	65
FIGURA 4. 1- Bloco geométrico de enantiômeros opticamente ativos.....	67
FIGURA 4.2- Exemplos de moléculas cuja imagem especular não é sobreponível.....	68
FIGURA 4.3: Aplicação do eixo de rotação na molécula de metano onde a operação mostra que a molécula é aquiral.....	68
FIGURA 4.4- Uma molécula de Aleno.....	69
FIGURA 4. 5 : Módulo da corrente $ I $ e índice quiral Ψ em função da voltagem V para (a) PPV1 e (b)PPV3. Com três configurações (i) quasi-planar e aromático, (ii) quasi-planar e quinoidal e (iii) tridimensional e quinoidal.....	72
FIGURA 4.6: Visão esquemática do PPV3. (a) Vista frontal e lateral com variação do ângulo diedral em(b) 15° e (c) 30°	72
FIGURA 4.7: Momento de Dipolo p e índice quiral ψ como uma função de voltagem externa V_e para: (a) PPV1 e (b) PPV3, exibindo os mesmos três comportamentos característicos apresentados na Figura 4.5.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA I: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-1(PSS1).....	51
TABELA II: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE- 2(PSS2).....	52
TABELA III: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE- 3(PSS3).....	52
TABELA IV: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE- 4 (PSS4).....	53
TABELA V: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-1(PPV1).....	55
TABELA VI: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-2(PPV2).....	57
TABELA VII: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-3(PPV3).....	58

CAPÍTULO 1 ***INTRODUÇÃO***

Atualmente, a eletrônica molecular ganhou amplo destaque científico e tecnológico. Desde então, a utilização e obtenção de dispositivos moleculares são estudados intensivamente, não apenas por suas propriedades intrínsecas, mas também pelas possíveis aplicações eletrônicas, dentre as quais se encontram diodos emissores de luz orgânico (*OLEDs*), dispositivos fotovoltaicos e transistores de efeito campo orgânicos (*OFETs*) dentre outros. Entre as vantagens dos materiais orgânicos estão à baixa temperatura de processamento e suas propriedades ópticas.

Este assunto é de constante interesse, pois é o “lado mais visível” da nanotecnologia, dado o crescente avanço das técnicas experimentais, tanto na fabricação como na caracterização e análise de diferentes compostos.

Existe uma variedade de materiais orgânicos com propriedades condutoras e um dos mais estudados é o TTF-TCNQ, esta estrutura consiste de uma molécula de tetratiafulvaleno (TTF) ligada a uma molécula de tetracianoquinodimetano (TCNQ) e apresenta boa condutividade através da transferência de elétrons da molécula de TTF (doadora) para a molécula de (TCNQ), chamada de aceitadora [1].

Dentre os materiais orgânicos que mais se destacam estão os polímeros, que também são chamados de polímeros condutores, pois na década de 1970 descobriram-se propriedades elétricas que se assemelham as dos metais e semicondutores. No ano de 2000, Alan J.Heeger, Alan G.MacDiarmid e Hideki Shirakawa receberam o Prêmio Nobel de Química pelas descobertas na área de polímeros condutores.

Também dentre as nanoestruturas destacam-se os Nanotubos de Carbono (NTC) identificados em 1991 por S.Iijima. Os Nanotubos de Carbono são mais fortes, resistentes e flexíveis a aplicações de tensões e podem ser metálicos ou semicondutores dependendo do seu diâmetro ou de sua quiralidade, uma *característica vital* para dispositivos nanoeletrônicos [2].

Outro exemplo é o ponto quântico que é constituído de reservatórios de elétrons (terminais) acoplados, via barreira de tunelamento, a um sistema de dimensão zero (ponto quântico) isto é, que confina os elétrons nas três direções espaciais [3]. Uma das possíveis aplicações dos pontos quânticos está na criação de microprocessadores quânticos, que poderão vir a revolucionar, por exemplo, a segurança de dados. Um computador quântico poderia facilmente 'decodificar' a criptografia utilizada hoje para proteger dados e transmiti-los de forma segura - o que é quase impossível de fazer com os computadores atuais [4].

Nessa direção, a evolução na capacidade de processamento está relacionada à eficiência de empacotamento, ou seja, do número de dispositivos por área. E inclui os seguintes aspectos: Maior velocidade de operação de processadores e pequenas capacitâncias resultam em menores tempos de chaveamento das portas, melhorando, portanto, o desempenho dos Circuitos Integrados (CI).

Esta eventualidade torna mais importante o estudo alternativo, como eletrônica molecular, para a miniaturização continuada de dispositivos eletrônicos e circuitos até a escala nanométrica.

No decorrer do trabalho estudamos a eletrônica molecular do PSS e o PPV, com ênfase na relação entre estrutura molecular e transporte eletrônico, tais compostos mostram-se promissores para o campo de dispositivos moleculares.

Esse desenvolvimento tem sido possibilitado pela evolução no poder de processamento dos computadores e o uso de métodos teóricos e computacionais que tornam possíveis explicar as propriedades de aglomerados atômicos e mesmo prever com segurança as propriedades de objetos nanométricos ainda não sintetizados.

1-Eletrônica Molecular

Uma exigência no desenvolvimento de um dispositivo molecular eletrônico é controlar a transferência de elétrons em escala molecular. Essencialmente todo processo eletrônico na natureza, de fotossíntese até tradução de sinais, acontece em estruturas

moleculares [5]. Para aplicações de eletrônica, estruturas moleculares possuem quatro vantagens principais:

Tamanho - A escala de tamanho de moléculas está entre 1 e 100 nm, uma escala que permite nanoestruturas funcionais, que acompanham custo, eficiência, e poder de dissipação.

Montagem Posicional - Explorar interações específicas intramoleculares para formar estruturas através de nanoescala. Como exemplo a microscopia por varredura ligada à sua capacidade de caracterizar e medir com precisão em nível atômico.

Estereoquímica - O estudo das disposições espaciais de moléculas que possuem múltiplas estruturas geométricas ou enântiômeros e que podem ter diferentes propriedades óptico-eletrônicas.

Estabilidade - Por escolha de composição e geometria, pode-se variar o transporte eletrônico de uma molécula extensivamente, ligando, propriedades ópticas e estruturais.

Os possíveis mecanismos para transporte de elétrons são mais bem caracterizados para junções moleculares do tipo Doador-ponte-Aceitador de elétrons [D]-ponte-[A], este mecanismo utiliza substituintes em sistemas aromáticos de modo a aumentar ou diminuir a densidade de elétrons.

Um dos elementos mais importantes no estudo de moléculas para a obtenção da corrente de retificação com grupo Doador/Aceitador de elétrons é a *ponte molecular* [D]-ponte-[A], que pode ser formada por ligações do tipo π (pi) e ou σ (sigma) entre as subunidades aromáticas.

Os níveis π correspondem às ligações formadas entre os orbitais p_z dos átomos vizinhos. Ao contrário das ligações σ , localizadas e com “forte” separação de carga, as ligações π em sistemas conjugados são delocalizadas [6]. Um orbital π delocalizado normalmente estende por um ou mais dos anéis aromáticos vizinhos na molécula, bem como intervém em outros grupos ligados [7].

Estruturas como as cadeias de polifenilenos que são obtidas ligando-se vários fenilenos uns aos outros e saturando as extremidades das cadeias por grupos fenil confirmaram as características de condução elétrica em moléculas “pequenas”.

Na figura 1.1-a vemos uma estrutura formada por polifenilenos composta por acetilenos e metilenos. Na Figura 1.1-b, outra estrutura, formada de polifenilenos para obter um tunelamento ressonante é mostrada.

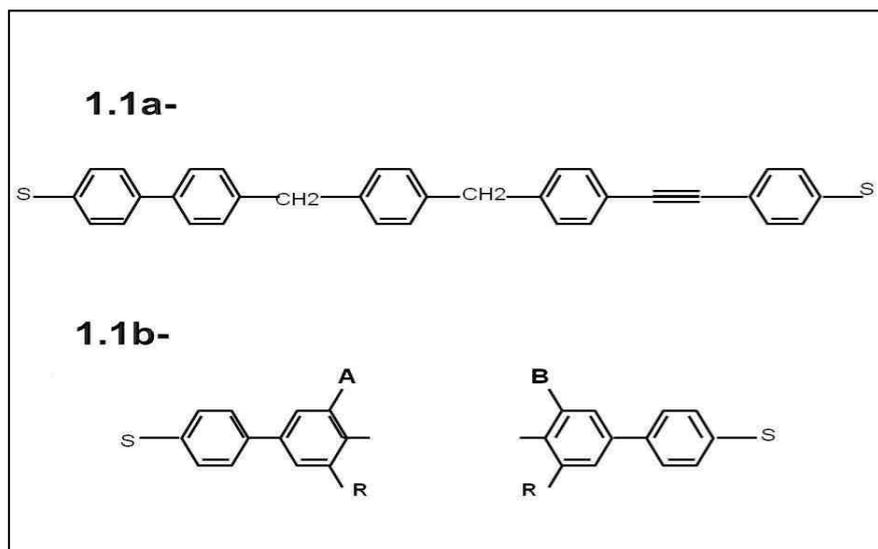


FIGURA 1.1: Condutores moleculares aromáticos (polifenilenos).

A figura 1.1-b é semelhante à figura 1.1-a, porém no lugar da valência “A” da cadeia, coloca-se um grupo "doador" de elétrons, que pode ser + (NH₂), + (OH), + (CH₃) etc.. Por outro lado, na Valência "B" da cadeia, se introduz um grupo "receptor" de elétrons, tal como -(NO₂), -(CN), -(CHO) ou outra.

A polarização resultante da adição de grupos "doadores" e "aceitadores" em "A" e "B" são para que um potencial ao ser aplicado na estrutura induza uma transferência de carga.

A origem deste mecanismo de Retificação Molecular foi proposta por Aviram e Ratner em 1974 [8], baseados na junção p-n.

Vinte anos depois Martin e colaboradores [9], observaram experimentalmente a retificação elétrica, em multicamadas depositadas em filmes *Langmuir-Blodgett (LB)* de

γ -hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide (C16H33Q-3CNQ), intercalada entre eletrodos metálicos figura 1.2. Este resultado representou um importante progresso para a eletrônica molecular.

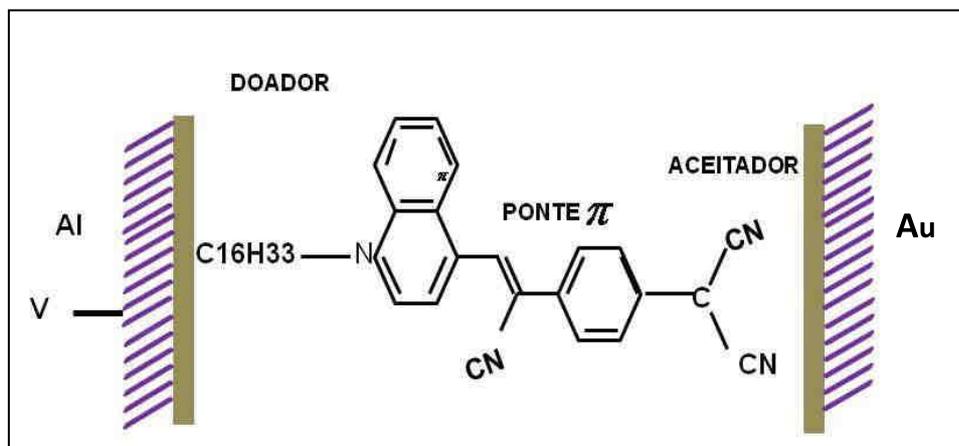


FIGURA 1.2: Representação esquemática do C16H33Q-3CNQ como um diodo molecular.

1.1. Efeito dos Eletrodos

Um componente extremamente importante de uma junção molecular é a interface molécula-eletrodo que tem a capacidade de limitar o fluxo ou modificar completamente a resposta elétrica medida na junção. A maioria das plataformas experimentais para construir dispositivos molecular-eletrônicos é baseada em análogos dos dispositivos de silício, tais como chaves, transistores, porta lógica, amplificadores, sensores entre outros.

Por exemplo, é difícil saber experimentalmente qual limite de voltagem dois-terminal para uma junção molecular poderá resistir [10].

Assumir contatos não-rompentes requer ferramentas complexas como o uso microscópio de varredura por sonda (SPM na sigla inglesa), para manipular a molécula. E frequentemente é empregado, em parte porque eles evitam passos de processo que podem danificar ou modificar o componente molecular. Conseqüentemente o futuro depende de sobrepor o desafio teórico e prático de formular uma teoria consistente.

Por exemplo, a ligação de Enxofre-Hidrogenio (-SH) ou grupo Tiol, é uma manivela química eficiente para formar junção. Quando se aplica uma voltagem, alguma carga tem

que fluir entre a molécula e os eletrodos para equilibrar o potencial químico pela junção. Este fluxo pode causar carregamento parcial da molécula, e formação de barreiras de Schottky caracterizado como um potencial de largura efetiva (camada de depleção) e altura da barreira em relação ao nível de *Fermi*. Tais barreiras podem parcialmente ou completamente mascarar a assinatura eletrônica da molécula. Também átomos de alumínio (Al) mostram ser um bom candidato a contato metálico quando unido com átomos de Enxofre, que presos em polímeros conjugados provocam retificação para valores mais baixos quando comparado com o sistema sem o eletrodo de alumínio [11].

Teorias existem e podem prever adequadamente como os níveis de energia do orbital molecular alinharão com a *Energia de Fermi* do eletrodo. Uma consideração relacionada envolve como a natureza química da interface da molécula-eletrodo afeta o resto da molécula.

A condutância de uma junção molecular pode ser descrita como um produto de funções que descreva a estrutura eletrônica da molécula e a conexão molécula- eletrodo. Porém, a interação química entre a molécula e o eletrodo modifica a densidade de elétrons da molécula e em troca modifica os níveis de energia molecular ou as barreiras dentro da junção.

A implicação clara é que a molécula e a interface são inseparáveis e assim devem ser consideradas como um único sistema. Isto é usado para prever o transporte com dependência significativa no tipo de conexão entre molécula-eletrodo. Estes efeitos podem ser entendidos em termos de um método chamado de Função de Green de Não Equilíbrio, que é baseado no modelo teórico de espalhamento, este método é projetado corretamente para junção molécula-metal e pode ser aplicado quimicamente ou fisicamente unindo interfaces moleculares, combinado com a teoria do funcional densidade consegue modelar a propriedade de transporte inelástico sem a necessidade uma base fixa e um funcional específico [12].

1.2. Estruturas investigadas

1.2.1- Ponceau SS (PSS)

Num recente trabalho experimental foi achada uma corrente-voltagem de bi-estabilidade para um semicondutor orgânico que trabalha como multiníveis de troca [14]. Em resumo, Bikas C. Das e Amlan J.Pal em seu estudo experimental mostraram que o Ponceau SS (PSS) exibe multiníveis de memória com propriedade de troca. Quando uma monocamada da molécula é caracterizada, as moléculas exibem um baixo estado de condutância e dois altos, os três estados surgem devido à diferente conformidade da molécula.

De acordo com a discussão anterior, visto que o PSS apresenta um grau de condutividade elevado. Este estudo experimental tornou-se o ponto de partida para o nosso estudo teórico de moléculas como dispositivo eletrônico.

Devido à motivação experimental, simulamos as propriedades de distribuição eletrônica como acumulo/depleção de carga-voltagem e capacitância efeito-voltagem para uma combinação orgânica semelhante por meio de cálculos de mecânica de quântica.

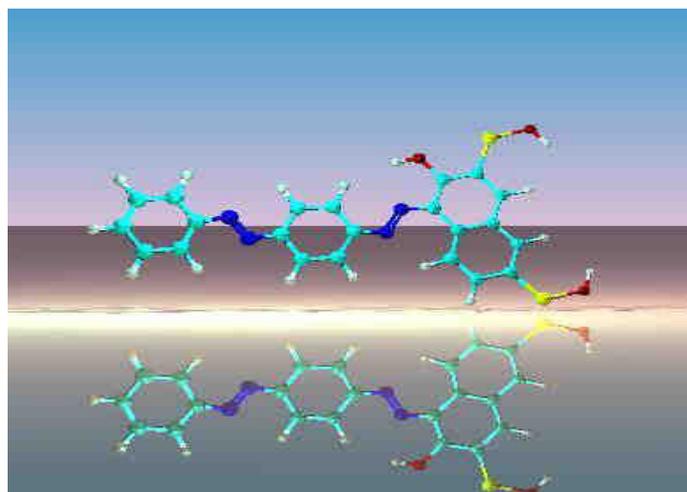


FIGURA 1.3: Forma estrutural do Ponceau SS (PSS)

O semicondutor orgânico Ponceau SS figura 1.3 é um dispositivo estruturado da seguinte forma: (i) A sua estrutura é composta por anéis fenila acoplados a pontes composta por grupos azo e átomos de enxofre estão acoplados ao átomo de Oxigênio nas extremidades.

O grupo azo ($-N=N-$) é responsável por estabelecer a barreira de potencial para o transporte eletrônico. Este grupo quando ligado a sistemas aromáticos passa a apresentar características de corante reativo, um produto bastante usado na indústria têxtil para colorir fibras [15-16]. A razão pela qual os compostos azos são intensamente coloridos deve-se, em geral, ao fato da ligação diazenodiila, $-N=N-$, fazer conjugação com dois anéis aromáticos. Esta conjugação fornece um sistema estendido de deslocamento de elétrons π e permite absorção de luz na região do visível [15].

1.2.2- Sistema e Metodologia (PSS)

Resultados através da Teoria Funcional Densidade calculados com as funções de base (B3LYP/6-31G(p,d) e o pseudopotencial (LANL2D) para investigar junções moleculares. Que neste caso, os terminais de enxofre atracados em grupos atômicos de ouro (Au), foram analisados e foi possível chegar às seguintes conclusões [17]:

- (a) Uma assinatura assimétrica de corrente-voltagem, com relação de retificação igual a 7 V para polarização direta e reversa.
- (b) poderiam ser preditos espectros de absorção.
- (c) estados moleculares representativos que têm influência nos nanodispositivos.
- (d) Também, para a projeção de dispositivos eletrônicos moleculares, pontes π e σ poderiam reger significativamente diferentes padrões.

Seguindo estes resultados, nós melhoramos a técnica para projetar o dispositivo PSS figura 1.4 a seguir.

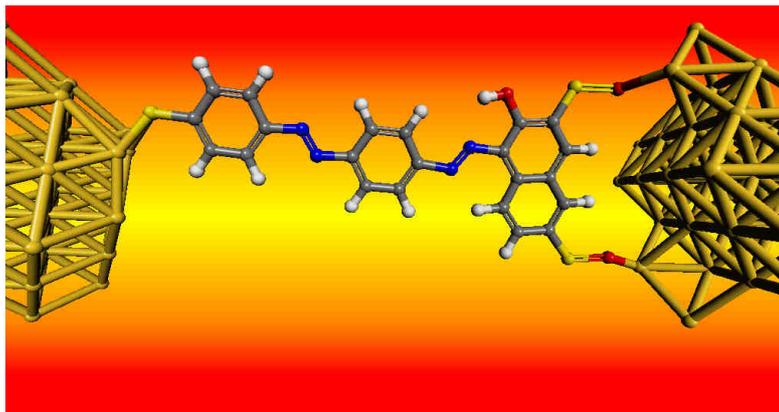


FIGURA 1.4: Pictograma do dispositivo molecular investigado (PSS) [34].

Utilizamos esta metodologia no PSS Figura 1.3 como um procedimento geral para, uma vez que esta estrutura pode ser considerada como um sistema fonte-ponte-dreno.

Para o cálculo via mecânica quântica é utilizado Hamiltoniano derivado de Hartree-Fock (HF). Um conjunto de bases habituais foi usado para todos os cálculos e geometrias conformacionais da molécula na forma de matriz Roothaan-Hall em um modelo de camada fechada que inclui campo elétrico externo e uma matriz na forma de combinação linear de orbitais atômicos. Também, a matriz de Fock com termos de caroço, Coulomb, interação de troca, energias, e a influência de energia de campos externo foram apresentados [18-19].

1.2.3- Oligo-(para)-fenilenovinileno (PPV)

O poli-(para)-fenilenovinileno, constituem uma classe de polímeros orgânicos que podem ser dopados resultando em alta condutibilidade elétrica. Esta descoberta foi feita por Schacklette et all [20] em 1979 e levou ao desenvolvimento de vários polímeros contendo anéis aromáticos. Uma das aplicações mais promissoras para os PPVs está na área dos diodos emissores de luz (LED- *light emitting diode*) [21-22].

Estudamos o transporte eletrônico para três isômeros de oligômeros conjugados da família do oligo-(para)-fenilenovinileno figura 1.5.

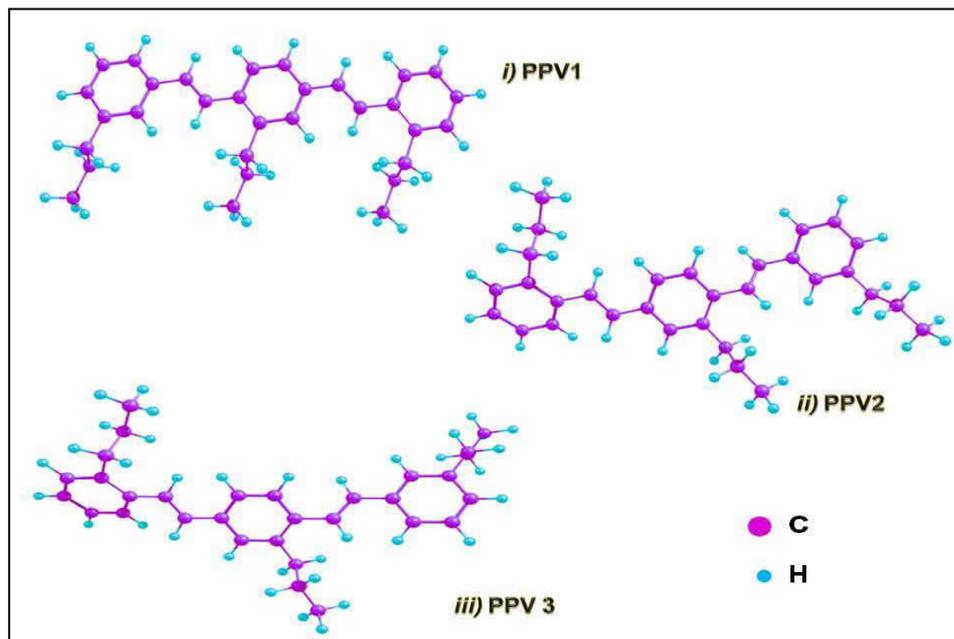


FIGURA 1.5: Oligo-(para)-fenilenovinileno disposto nos seguintes estágios: *i)* (PPV1), *ii)* PPV2 e *iii)* PPV 3

Investigamos três configurações para o PPV que chamaremos: *i)* (PPV1), *ii)* PPV2 e *iii)* PPV 3, acoplados a radicais orto-propil em um trímero de anéis fenila. Partindo das estruturas investigadas, outras estruturas com posição orto-para podem ser geradas para o PPV mas, todas simétricas em relação a PPV1, PPV2 e PPV3.

Os radicais orto-propil foram adicionados porque são estrategicamente importantes para uma possível aplicação experimental de filmes de Langmuir-Blodgett (LB). Nesta técnica, um filme monomolecular, em geral, é formado sobre uma superfície de uma subfase aquosa, denominado filme de Langmuir, e depois transferido para um substrato sólido, através da imersão e retirada do substrato, verticalmente, da subfase. A repetição dos processos de imersão e retirada permite deposição de multicamadas, que podem ser altamente organizadas. Os materiais tradicionais empregados com a técnica LB são os anfífilicos, com partes polares e apolares bem definidas [23].

1.2.4- Metodologia Utilizada (PPV)

Para as três estruturas do PPV, cálculos derivados de Hartree-Fock (HF) e um conjunto de bases, foram aplicados para obter a corrente pelas moléculas sob um campo elétrico externo e a variação da carga líquida leva em conta todos os orbitais moleculares para uma descrição realística.

A otimização foi aplicada para um modelo de camada fechada para a matriz de Roothaan-Hall, $FC = SCE$ onde a matriz diagonal E é a energia do orbital, S e C são matrizes que correspondem a integral sobreposição e o coeficiente na combinação linear dos orbitais atômicos, respectivamente.

Iniciaremos também um importante estudo sobre a relação entre quiralidade molecular e propriedades estruturais do PPV, que podem induzir uma assimetria dentro do mecanismo de transporte eletrônico, conduzindo a processos de retificação. Esse estudo será abordado no capítulo 4.

1.3- Cálculos de Não Equilíbrio

Nós vamos descrever também o transporte eletrônico do PSS e do PPV através do formalismo da Função de Green de não-equilíbrio (FGNE) que pode ser usado junto com *ab initio* ou Hamiltonianos semi-empírico descritos na literatura.

O formalismo da Função de Green de não-equilíbrio (FGNE) está baseado em um modelo efetivo, composto de reservatórios eletrônicos tipo Left (L) e Right (R) acoplados ao sistema molecular e descreve os níveis localizados. Usando este modelo efetivo e o método de equação-de-movimento, o formalismo de FGNE, nos permite calcular a corrente no sistema.

1.4-Objetivo

A proposta deste trabalho é analisar o comportamento eletrônico dos compostos orgânico PSS e PPV, além disso, mostraremos que as características do PPV são proporcionais ao grau de quiralidade molecular.

Portanto este trabalho contém uma introdução na qual se descreve as classes das moléculas estudadas e os princípios gerais de transporte de carga à escala molecular.

No capítulo 2 apresentamos as metodologias de Hartree-Fock-Roothaan ,Função de Green de Não Equilíbrio e a Teoria do Funcional Densidade fornecendo informações mais detalhadas de assuntos que serão fundamentais para compreensão do trabalho.

No capítulo 3 apresentamos os resultados relativos à investigação do transporte eletrônico a nível molecular do PSS como: corrente-voltagem e capacitância. Para o PPV analisamos os níveis localizados de energia, mecanismo de transmitância e corrente-voltagem.

No capítulo 4 para a molécula do PPV faremos o estudo da relação entre transporte eletrônico e quiralidade molecular que depende exclusivamente das posições atômicas. Mostraremos que a corrente-voltagem e o dipolo elétrico do PPV estão diretamente relacionados ao índice quiral. E no capítulo 5 finalizando a dissertação, com base nos resultados obtidos no capítulo 3 e 4 serão feitas as principais conclusões e as perspectivas decorrentes do trabalho.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA I

2- Mecânica Quântica de Muitos Corpos

Sistemas atômicos e moleculares têm sido tratados teoricamente em física molecular, uma boa aproximação permite descrever as informações necessárias da estrutura eletrônica. De modo simplificado, pode-se dizer que a equação de Schrödinger determina as propriedades de sistemas atômicos e moleculares.

Quando esse sistema é muito complexo – por exemplo, formado por vários núcleos e elétrons (átomos multieletrônicos), torna-se necessário utilizar outras ferramentas matemáticas para aproximar ou simplificar o problema.

Na primeira aproximação devemos considerar apenas as interações mais fortes a que estão submetidos os elétrons, somente a partir daí que devemos levar em consideração as interações mais fracas, visando obter um resultado preciso. Consideramos para átomos multieletrônicos de número atômico Z a interação colombiana entre cada um de seus Z elétrons de carga $-e$ com seu núcleo de carga $+Ze$.

Esta é a interação mais forte a que está submetido cada elétron, também nesta aproximação consideramos a interação repulsiva entre cada elétron e todos os outros, que são individualmente mais fracas do que a interação entre cada elétron e o núcleo, porém, não são desprezíveis.

Na prática a primeira aproximação os elétrons devem ser tratados como se seus movimentos fossem independentes. Isto permite formar um conjunto de equações mono-eletrônicas onde, cada equação depende das coordenadas de um único elétron.

Mas temos um conflito: pois a interação colombiana entre os elétrons deve ser considerada, mas os elétrons são tratados como se movessem independentes. Um compromisso com essa exigência é obtido supondo que cada elétron se move independentemente num potencial resultante $V(r)$ [potencial Coulombiano atrativo + potencial repulsivo elétrons $(Z-1)$] esfericamente simétrico.

Muito próximo ao centro do átomo, o comportamento do potencial resultante que age sobre o elétron deve ser semelhante ao potencial de Coulomb devido à carga nuclear $+Ze$. A razão é que a força atrativa exercida pelo núcleo sobre um elétron próximo ao centro do átomo é muito intensa e as forças repulsivas menos intensa exercida dos elétrons tendem a se cancelar [24].

Muito afastado o potencial resultante deve ser parecido devido à carga resultante $+e$, que representa a carga nuclear $+Ze$ blindada pela carga $(Z-1)$ dos demais elétrons.

A maior parte do trabalho foi realizada por Douglas Hartree e colaboradores em 1928, ele propõe a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema multi-eletrônico movendo-se independentemente.

O potencial resultante varia de acordo com a distância do elétron ao núcleo, à medida que o elétron se aproxima do núcleo este potencial vai se aproximar do potencial de Coulomb, devido à carga nuclear. E à medida que o elétron se afasta do núcleo o potencial resultante se aproxima do potencial de Coulomb devido à carga resultante $+e$, isto mostra que a carga nuclear $+Z$ é blindada pela carga $-(Z-1)$ dos demais elétrons.

Considerando um sistema molecular constituído por N núcleos e n elétrons, o Hamiltoniano multieletrônico, dá-se por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) \quad (2.1.1)$$

Sendo:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (\text{operador energia cinética dos núcleos})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{operador energia cinética dos elétrons})$$

$$V_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (\text{operador energia potencial de atração núcleo-elétron})$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{operador energia potencial de repulsão elétron-elétron})$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo})$$

Podemos ver o quão complicado é o Hamiltoniano multieletrônico quando a maioria das interações existentes é considerada. O primeiro termo do Hamiltoniano refere-se à energia cinética de cada núcleo, o segundo termo representa a cinética de cada elétron, o terceiro termo representa a atração eletrostática entre o elétron i e o núcleo A , o quarto termo é a repulsão elétron-elétron e o último termo refere-se à repulsão eletrostática entre os núcleos.

A aplicação desse operador Hamiltoniano ao sistema molecular possui solução exata somente para o caso do átomo de Hidrogênio e do átomo de Hélio, sendo que para o restante dos casos este é um problema matematicamente intratável.

2.1- Aproximação de Born-Oppenheimer

Temos que encontrar a função de onda que descreve simultaneamente o movimento dos elétrons e núcleos.

A hipótese de Born-Oppenheimer considera que a massa nuclear é muito maior que a massa do elétron, na prática é razoável considerar que os núcleos mudem de posição tão lentamente que permitam aos elétrons se ajustarem muito rapidamente à nova configuração.

Uma forma de solucionar o problema exposto anteriormente, visto que o Hamiltoniano é de difícil solução, é procurar separar o movimento eletrônico do movimento nuclear, isso é feito mantendo-se os núcleos fixos durante cada ciclo do movimento eletrônico, o que é conhecido como **aproximação de Born-Oppenheimer**.

Assim teremos um problema puramente eletrônico para cada conjunto das posições dos núcleos. Desse modo a função de onda de muitos corpos pode ser escrita como o produto de funções de onda:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.2)$$

Onde $\phi(\vec{R})$ é a função de onda dependente das posições nucleares e $\chi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda dos elétrons para um arranjo nuclear fixo.

Queremos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo que pode ser escrita de forma geral:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.3)$$

Substituindo a função de onda (2.1.2) em (2.1.3) e fazendo a separação de variáveis temos:

$$\left[T_N(\vec{R}) + E_{ele}(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}) \quad (2.1.4)$$

$$\hat{H}_{ele} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \left(\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \right) \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{ele} \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.1.5)$$

Sendo \hat{H}_{ele} o operador Hamiltoniano eletrônico e E_{ele} a energia de Born-Oppenheimer do sistema e representa a energia dos elétrons em termos das posições nucleares.

Tratamos então os elétrons com movimentos em um campo de núcleos estacionários, o que permite separar o problema de calcular a energia do sistema molecular em dois problemas separados, um nuclear (2.1.4) e outro eletrônico (2.1.5).

2.1.2. Aproximação de Hartree-Fock

O aperfeiçoamento devido a Douglas Hartree e Vladimir Fock admite que elétrons se movam independentemente um dos outros no campo dos núcleos considerado fixo (Aproximação **Born-Oppenheimer**) e num campo médio das interações com outros elétrons, esta estrutura é descrita em termos do conjunto de orbitais ocupados e desocupados que são funções mono-eletrônico. Faremos consideração apenas para o termo eletrônico.

O Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} , para N elétrons e M núcleos, excluindo a energia cinética dos núcleos de acordo com a aproximação *de Born-Oppenheimer* é da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_j - R_i|} \quad (2.1.6)$$

Onde:
$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.1.7)$$

A solução para o Hamiltoniano eletrônico é a função de onda ψ_{ele} que depende somente das coordenadas eletrônicas e parametricamente do conjunto de posição nucleares.

O princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions exige que a função de onda descreva um sistema antissimétrico. Isto é obtido através dos determinantes de Slater construídos a partir de spins-orbitais $\chi_i(x)$.

E cada um dos orbitais é produto de uma função das coordenadas espaciais do elétron $\varphi(\vec{r})$, por um spin up (α) ou spin down (β) dos spins individuais, cada spin-orbital corresponde a um valor bem definido (+1/2 ou -1/2).

Admite-se ainda que os orbitais espaciais $\varphi(\vec{r})$ estão normalizados. Esta condição garante então a ortonormalização de todos os spins-orbitais e a normalização do determinante de Slater fica assegurada pela multiplicação do fator $(N)^{-1/2}$.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \chi_3(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \chi_3(x_2) \\ \chi_1(x_3) & \chi_2(x_3) & \chi_3(x_3) \end{vmatrix} \quad (2.1.8)$$

Ou, na notação simplificada:

$$|\psi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.1.9)$$

Os spins- orbitais $\chi_{(x)}$ são definidos da seguinte forma:

$$\chi_{(x)} = \begin{cases} \varphi(\vec{r})\alpha(w) \\ \varphi(\vec{r})\beta(w) \end{cases} \quad (2.1.10)$$

Os índices inferiores $1, 2, \dots, n$ descrevem o estado quântico do elétron, ou seja, o spin-orbital é uma distribuição eletrônica dependente das coordenadas de um único elétron (três coordenadas espaciais e uma de spin).

De modo a excluir integrais de sobreposição dos estados (overlap) deve-se simplesmente escolher as funções espaciais de modo a serem ortogonais.

Ou seja:
$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.1.11)$$

Representamos então o estado quântico de N elétrons que por sua vez é um sistema fermiônico por natureza, o determinante de Slater está de acordo com o princípio da exclusão de Pauli.

Sabe-se que férmions são conhecidos por não poderem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico. Porém o determinante de Slater não é a solução do problema, mas apenas uma função de onda orbital a qual satisfaz o princípio de antissimetria dos elétrons.

Voltando ao problema da solução da equação de Schrödinger, podemos calcular o valor esperado do hamiltoniano que pode ser separado em uma parte onde só apareceram operadores de um elétron e outro onde apareceram operadores de dois elétrons. Assim podemos escrever:

Operadores de 1 elétron, dada por:

$$(i|h|i) = \langle \chi_i | \chi_i \rangle = \int \chi_i^*(x_1) h(1) \chi_i(x_1) dx_1 \quad (2.1.13)$$

Considere agora, o hamiltoniano de dois elétrons:

$$(i|h|j) = \frac{1}{2} \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ij \rangle \quad (2.1.14)$$

Dos resultados (2.1.13) e (2.1.14), podemos escrever o valor médio da energia eletrônica e será obtido subtraindo-as, onde as repulsões eletrônicas estão incluídas como:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.1.15)$$

$$E = 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} \langle i | h | i \rangle + 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ij \rangle \quad (2.1.16)$$

Simplificando a notação utilizando a minimização da energia eletrônica temos [25]:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.1.17)$$

Para calcular a energia, os operadores de (Coulomb \hat{J}_j) e (\hat{K}_j de troca) definidos como:

$$\hat{J}_j(1)\varphi_i(1) = \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(2)\varphi_i(1) \quad (2.1.18)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(2)\varphi_j(1) \quad (2.1.19)$$

O operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ representa a energia potencial de interação entre o elétron 1 e a densidade eletrônica $|\varphi_j(2)|^2$, correspondente ao elétron 2 do mesmo orbital, o operador de troca $\hat{K}_j(1)$, tem sua origem na antissimetria da função de onda e representa as repulsões entre elétrons de orbitais diferentes.

A partir da equação (2.1.17), utilizando o princípio variacional, minimizamos a energia Hartree-Fock com respeito aos orbitais moleculares e obtemos um conjunto orbital para 1 elétron de energia ε_i .

Sendo assim a equação:

$$\hat{F}(1) = h_{ii} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (2.1.20)$$

é chamada de *Operador de Fock*. Em termos deste operador podemos escrever a expressão geral para os autovalores do operador Hamiltoniano de Hartree-Fock:

$$\hat{F}\varphi = \varepsilon\varphi \quad (2.1.21)$$

Onde ε é a energia do orbital, e \hat{F} é o operador de Fock, que em unidades atômicas é dado por:

$$\hat{F} = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\left| \vec{r}_1 - \vec{R}_A \right|} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \left[(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \quad (2.1.22)$$

O operador de Fock é análogo a um hamiltoniano de um elétron, que considera as coordenadas de um único elétron. Este operador depende de suas próprias autofunções, que não são conhecidas a priori. Assim, usa-se uma função teste a fim de calcular \hat{F} . Após obter este operador calculam-se as novas funções de onda, repetindo-se este procedimento até que se tenha um valor aproximado.

2.1.3. Equações de Hartree- Fock Roothaan

Uma solução que se tornou amplamente difundida e aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares foi o método proposto por Roothaan. Roothaan sugeriu que funções que fossem utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos das funções orbitais atômicos. Se considerarmos que orbitais atômicos de sistemas multieletrônicos são funções aproximadas, a mesma idéia poderia ser utilizada para construí-los através de funções matemáticas que permitissem cálculos computacionais precisos de propriedades atômicas e moleculares.

Este método ficou conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (linear combination of atomic orbitals - LCAO) [25]. Nesta aproximação, o

conjunto de orbitais moleculares φ_i de uma molécula é obtido a partir do conjunto de orbitais atômicos ψ_μ característicos dos átomos da molécula:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (2.1.23)$$

onde ψ_μ são as funções atômicas e as constantes $C_{\mu i}$ são os coeficientes a serem determinados. As funções mais utilizadas em cálculos moleculares são as chamadas funções tipo gaussianas pela facilidade de calcular integrais utilizando este tipo de função.

Substituindo a expressão 2.1.23 na equação de Hartree –Fock temos :

$$f(r_1) \sum_{\mu} C_{\mu i} \psi_{\mu}(r_1) = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \psi_{\mu}(r_1) \quad (2.1.24)$$

Multiplicando por $\psi_{\nu}^*(r_1)$ e integrando, temos

$$\sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \int \psi_{\nu}^*(r_1) f(r_1) \psi_{\mu}(r_1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \int \psi_{\nu}^*(r_1) \psi_{\mu}(r_1) dr_1 \quad (2.1.25)$$

Definindo a *matriz de superposição* para as funções atômicas como a matriz formada pelos elementos

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_{\nu}^*(r_1) \psi_{\mu}(r_1) dr_1 \quad (2.1.26)$$

e a *matriz de Fock*, formada pelos elementos,

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_{\nu}^*(r_1) f(r_1) \psi_{\mu}(r_1) dr_1 \quad (2.1.27)$$

definindo a *matriz Hamiltoniana de caroço* como

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} H_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(r_1) H \psi_{\nu}(r_1) dr_1 \quad (2.1.28)$$

e para os operadores de Coulomb \hat{J}_{ij} e \hat{K}_{ij} de troca:

$$\hat{J}_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\nu j}^* C_{\lambda i} C_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (2.1.29)$$

$$\hat{K}_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (2.1.29)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \psi_{\mu}^* \psi_{\nu}^* \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda} \psi_{\sigma} dr_1 dr_2 \quad (2.1.30)$$

A integral (2.1.30) dá a interação coulombiana entre o produto de duas densidades locais $\psi_{\mu} \psi_{\nu}$ e $\psi_{\lambda} \psi_{\sigma}$.

Substituindo na expressão do valor esperado da energia eletrônica total as expressões, (2.1.28) e (2.1.29) e (2.1.30)

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (2.1.31)$$

Num caso geral, dada uma função de onda aproximada (2.1.23) escrita como combinação linear de um conjunto de funções ψ_{μ} , a determinação das constantes $C_{\mu i}$ pode ser feita utilizando-se o princípio variacional, isto é, variando a função φ_i em relação aos parâmetros $C_{\mu i}$ e achando os valores dos parâmetros para os quais a energia total E é mínima.

A energia E é uma função de n variáveis independentes C_1, C_2, \dots, C_n . Uma condição necessária para um mínimo é que suas derivadas em relação a cada variável seja zero.

Onde os elementos da representação matricial do operador hamiltoniano Hartree-Fock são:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (2.1.32)$$

$P_{\lambda\sigma}$ na equação (2.1.32) é a matriz densidade e seus elementos são expressos como:

$$P_{\lambda\nu} = 2 \sum_i^{n/2} C_{\lambda i} C_{\nu i} \quad (2.1.33)$$

Escrevendo a equação na forma matricial

$$\sum_{\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\mu i} = 0 \quad (2.1.34)$$

Esta equação pode ser escrita de forma mais geral, que é conhecida como a equação de *Roothann-Hall*

$$FC = SCE \quad (2.1.35)$$

A condição para que a equação (2.35) permita aplicar técnicas numéricas é que para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais é:

$$\det[F - ES] = 0 \quad (2.1.36)$$

Os elementos da matriz de Fock dependem dos orbitais que, por sua vez, dependem dos coeficientes \mathbf{c} . Assim, a equação de Roothaan deve ser resolvida por um processo iterativo que consiste em definir um conjunto de bases e utilizá-lo para calcular os elementos da matriz de Fock, onde uma suposição inicial para a matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$ é gerada. Com esses elementos resolve-se a equação secular (2.1.35), obtendo-se um conjunto de energias \mathcal{E}_i .

Com esses coeficientes constrói-se uma nova matriz de Fock e repete-se todo o processo até que a convergência seja alcançada, ou seja, até que não se verifiquem alterações nos valores obtidos para as energias \mathcal{E}_i e os coeficientes \mathbf{C} .

Esse procedimento é conhecido como auto-consistente (SCF, Self Consistent Field), o método SCF, apesar das aproximações, é um método de cálculo rigoroso na medida em que o Hamiltoniano é escrito explicitamente e todas as energias são calculadas.

A escolha das soluções desejadas é feita através dos orbitais que apresentam menor energia [26].

Apartir da solução secular obtêm-se m diferentes orbitais moleculares, organizam-se estes orbitais em ordem crescente de energia e escolhem-se os n orbitais de menor energia.

Através da especificação dos orbitais ocupados pode-se determinar a energia eletrônica total do sistema e determinar o valor de qualquer outra propriedade de interesse.

2.1.4. Métodos *Ab initio* e Semi-Empíricos

No Método *Ab initio*, a determinação da energia e da função de onda de um sistema ocorre por meio de cálculos que não envolvem dados experimentais além das constantes físicas fundamentais.

O Método *ab initio* utiliza-se de um conjunto de aproximações, usa também um conjunto de funções de base finito e por isso incompleto. É natural que se tivermos um conjunto completo de funções, melhor serão representados os orbitais moleculares e mais precisos serão os cálculos, embora muito usados, em geral limitam-se á classe de sistemas mais simples, pois o tempo computacional necessário cresce com o número de funções atômicas na base [27].

Necessitamos adequar às funções de base e obtermos cálculos mais rápidos e eficientes do ponto de vista computacional, reduzindo o número de elétrons ou de integrais a serem calculados. Diante desses fatos, procuramos soluções para esses problemas moleculares com Métodos denominados Semi-Empíricos.

Em geral, os métodos utilizados limitam-se aos elétrons de valência que são cedidos, recebidos ou compartilhados ao se formar uma molécula através de ligação covalente e desprezando os elétrons do cerne (núcleo), que pouco contribuem para o comportamento químico das moléculas. Com respeito à abordagem teórica, este método procura resolver, de forma auto-consistente, aproximações às equações de Hartree-Fock-Roothan. Para isso utiliza-se de resultados experimentais para tornar factível a resolução destas equações.

Dentre os vários métodos semi-empíricos podemos citar: Huckel Simples, Huckel Estendido, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1 e PM3. De fato o AM1(Austin Model1) e o PM3(Parametric Model 3) são os métodos mais utilizados .

2.1.5. Interação de Configuração

Um dos métodos para melhorar as funções de onda resultantes de cálculos na aproximação do campo auto-coerente de *Hartree-Fock*, consiste em permitir interação de configuração para a obtenção da energia de correlação (*diferença entre a energia exata não-relativística e a energia de Hartree-Fock* [28]):

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.1.37)$$

Essa designação resulta dos movimentos dos elétrons estarem na realidade, correlacionados. Considerando o modelo da partícula independente, a indiscernibilidade dos elétrons é assegurada pelo princípio da antissimetria, por troca das coordenadas entre pares de elétrons.

O princípio da *exclusão de Pauli* impõe certa correlação para elétrons com spins paralelos designada por *correlação de spin*: cada elétron apresenta a sua volta uma região do espaço deficiente em elétrons com o mesmo spin que se designa por Lacuna de Fermi [27]. Além da correlação imposta pela antissimetria (*correlação de spins*) o modelo da partícula independente não dá conta da correlação eletrônica espacial (independentes de seus spins)

Usamos então os métodos de Interação de Configurações (*em inglês, Configuration Interaction ou CI*) ou também a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos.

Sabendo que qualquer função de onda construída a partir de um conjunto completo de funções monoelétrônicas tipo determinante de Slater Ψ_{ic}

$$\Psi_{ic} = a\Psi_0 + b\Psi_1 + c\Psi_2 + \dots \quad (2.1.38)$$

Em que Ψ_0 que é a função de onda resultante do primeiro cálculo auto-coerente para o estado fundamental e Ψ_1 e $\Psi_2 \dots$, são funções de onda para configurações de estados excitados com a mesma simetria.

Os coeficientes a, b, c,... São coeficientes de “mistura” cujos valores são escolhidos de modo a melhorar o valor da energia.

O problema deste método está em saber quando parar, isto é, quantas configurações de estados excitados são convenientes usar. Naturalmente que serão os estados próximos do estado fundamental que terão mais peso.

A energia que é obtida pelo método Hartree-Fock está vinculada essencialmente 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 corresponde aos orbitais ocupados, enquanto que os orbitais de menor energia são substituídos pelo *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), que corresponde aos orbitais desocupados.

A diferença entre as energias HOMO e LUMO, será igual à energia necessária para promover um elétron do estado fundamental (HOMO) para o mais baixo estado excitado (LUMO), assim relacionado à absorção ótica do composto [29].

METODOLOGIA II

2.2- Função de Green de Não Equilíbrio

O propósito desta seção é dar para o leitor uma introdução ao formalismo de Função de Green de Não Equilíbrio (FGNE), que constitui uma importante ferramenta para o cálculo das propriedades de transporte de dispositivos e transporte em geral.

A descrição do método requer a utilização de etapas para calcular a corrente do sistema. Os passos envolvidos dividem o sistema em: eletrodos e região de espalhamento. Deste modo, podemos determinar a Hamiltoniano do sistema, montar a FGNE, determinarmos a densidade de carga, e por fim calcularmos a corrente de transporte. Este procedimento monta um conjunto de equações auto-consistentes, e resulta em um Hamiltoniano que nos permite determinar a corrente de transporte que usa a aproximação proposta por Landauer [30].

Nós computamos a corrente de transporte, a probabilidade de transmissão e os níveis de energia localizados. Nosso objetivo é calcular as propriedades de transporte eletrônico de moléculas. Faremos então uma descrição de suas principais propriedades.

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

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + \lambda|\lambda\rangle \quad (2.2.1)$$

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

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + |\lambda\rangle \quad (2.2.2)$$

Separando a parte perturbada temos:

$$(E - H)|\Psi\rangle = -|\lambda\rangle$$

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

$$(E-H)^{-1} = G(E) \quad (2.2.3)$$

Para a equação (2.2.3) chamamos de Função de Green. A função de Green é o propagador ou resolvente do sistema quando o mesmo é submetido a um agente externo.

Logo a solução do sistema é obtida a partir do conhecimento de $G(E)$ através de:

$$|\Psi\rangle = -G(E)|\lambda\rangle \quad (2.2.4)$$

Considerando um sistema do tipo:

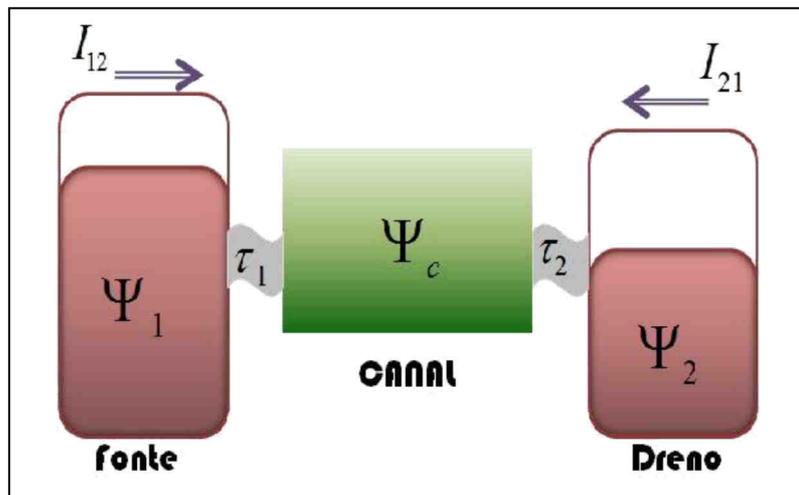


FIGURA 2.1: Estrutura esquemática de um dispositivo acoplado aos contatos fonte/dreno.

Representando este sistema (canal + contato) na forma matricial para a *equação de Schrodinger*:

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & H_c & \tau_2 \\ 0 & \tau_2^\dagger & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (2.2.5)$$

As componentes da matriz são descritas como:

H_1 e H_2 , representam o Hamiltoniano dos eletrodos isolados.

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

τ_1 e τ_2 , representam o Hamiltoniano de acoplamento.

Da equação (2.2.5) podemos obter uma equação para $|\Psi_2\rangle$

$$\begin{aligned} H_2|\Psi_2\rangle + \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle &= E|\Psi_2\rangle \\ (E - H_2)|\Psi_2\rangle &= \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= (E - H_2)^{-1} \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= g_2(E) \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

Vemos que g_2 é a função de Green para o *eletrodo2 isolado*. Podemos de maneira similar encontrar uma equação para $|\Psi_1\rangle$

$$\begin{aligned} H_1|\Psi_1\rangle + \tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle &= E|\Psi_1\rangle \\ (E - H_1)|\Psi_1\rangle &= \tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \\ |\Psi_1\rangle &= (E - H_1)^{-1} \tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \\ |\Psi_1\rangle &= g_1(E) \tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

e g_1 é a função de Green para o *eletrodo1 isolado*.

Reescrevendo a equação (2.2.5) para incluir a matriz da função de Green Ψ_1 e Ψ_2 . Dessa maneira, nos é permitido calcular a função de Green do Canal (região espalhadora).

$$\begin{pmatrix} E - H_1 & -\tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & E - H_c & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^\dagger & E - H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{12} \\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2} \\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (2.2.8)$$

Podemos obter as equações fornecidas pela segunda coluna da matriz de Green, que são os termos que nos interessam para a região do canal:

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

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

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

Arrumando as equações (2i) e (2ii) para:

$$G_{1c} = g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} \quad \text{e} \quad G_{2c} = g_2 \tau_2^\dagger G_{cc}$$

e reescrevendo em (2 ii) temos:

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

Nós obtemos uma equação para G_{cc} :

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

$$G_{cc} = (E - H_c - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (2.2.9)$$

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

Uma vez que nós temos um Hamiltoniano para o sistema inteiro. O próximo passo é separar o canal dos contatos e obter a auto-energia $\Sigma_{1,2}$ que descreve o efeito dos contatos no canal.

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

$$\Gamma(\varepsilon) = i[\Sigma - \Sigma^\dagger] \quad (2.2.10)$$

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

Enquanto que o componente hermitiano

$$\Sigma_H(E) = \frac{1}{2} [\Sigma_{(\varepsilon)} + \Sigma_{(\varepsilon)}^\dagger] \quad (2.2.11)$$

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

$$H_c + \Sigma_{(\varepsilon)} = [H - \Sigma_H(\varepsilon)] - i \frac{\Gamma(\varepsilon)}{2} \quad (2.2.12)$$

Podemos escrever a densidade de estados que é a média do número de estados disponíveis com energia E, em termos da função de Green.

$$D(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (2.2.13)$$

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

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

A densidade de estados pode ser calculada como o traço da função espectral dividido por 2π , o traço é a soma de sua diagonal principal [30].

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} T[A(E)] \quad (2.2.14)$$

A função espectral é a parte anti-Hermitiana da função Green, obtida usando a identidade matemática para a função δ (delta). Levando em conta o alargamento, nós precisamos substituir o nível discreto por uma densidade de estados generalizados.

Temos para a função espectral:

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E - \varepsilon_{\alpha}) = 2\pi \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{\eta^2 + t^2}$$

$$[A(E)] = \left[\frac{2\eta}{(E - \varepsilon_{\alpha})^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+}$$

$$[A(E)] = i \left[\frac{1}{(E - \varepsilon_{\alpha} i 0^+)} - \frac{1}{(E - \varepsilon_{\alpha} - i 0^+)} \right] = i [G(E) - G^+(E)] \quad (2.2.15)$$

Agora temos a representação da Função de Green adianta e retardada. Quando fazemos uma aproximação pela direita (tomo um pulso no contato 1), a função resposta que percorre todo o sistema será sentida primeiramente no contato 2 (Função de Green adianta) e somente depois chegará no contato 1 função de Green retardada, sendo que uma é o complexo conjugado da outra, este infinitesimal $0+$ no reservatório, gera um alargamento finito no canal e a função espectral $[A(E)]$ representa a densidade generalizada de estados e descreve a natureza do estado eletrônico independentemente de estarem ocupados ou não.

É possível demonstrar [30] a identidade que relaciona $\Gamma(\varepsilon)$ com $[A(E)]$:

$$\begin{aligned}
 [A(E)] &= i[G(E) - G^+(E)] \\
 \tau[A(E)]\tau^\dagger &= i\tau[G(E) - G^+(E)]\tau^\dagger \\
 \tau[A(E)]\tau^\dagger &= i[\tau G(E)\tau^\dagger - \tau G^+(E)\tau^\dagger] \\
 \tau[A(E)]\tau^\dagger &= [\Gamma]
 \end{aligned} \tag{2.2.16}$$

Agora precisamos definir a função de onda do canal (função resposta Ψ_R na região espalhadora). Consideramos então o contato 1 isolado, para uma determinada energia teremos uma auto-função $|\Psi_{1,n}\rangle$ que será refletida na borda do contato. Ao se acoplar com o canal (região espalhadora) e com o contato 2. A onda incidente que vem pelo contato 1, gera uma *função de onda resposta* $|\Psi_R\rangle$ em todo sistema e se espalha inclusive por ele mesmo, então podemos escrever a função de onda total como $|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle$.

Somente os operadores Hamiltonianos da primeira coluna da equação (2.2.5) atuarão sobre a autofunção $|\Psi_{1,n}\rangle$. Mas todos os operadores da equação (2.2.5) agirão sobre a *função de onda resposta* $|\Psi_R\rangle$, já que existe no sistema todo.

Podemos chegar à expressão para $|\Psi_R\rangle$

$$H_{Tot}(|\Psi_{1,n}\rangle - |\Psi_R\rangle) = E(|\Psi_{1,n}\rangle + |\Psi_R\rangle)$$

$$\begin{aligned}
H_1|\Psi_{1,n}\rangle + \tau_1|\Psi_{1,n}\rangle + H_{Tot}|\Psi_R\rangle &= E|\Psi_{1,n}\rangle - E|\Psi_R\rangle \\
(E - H)|\Psi_R\rangle &= \tau_1|\Psi_{1,n}\rangle \\
|\Psi_R\rangle &= G\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle
\end{aligned} \tag{2.2.17}$$

E como na região espalhadora só existe Ψ_R . Assim podemos escrever a função de onda na região espalhadora (canal) como:

$$|\Psi_c\rangle = G_{cc}\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle \tag{2.2.18}$$

E nesta etapa já definido a função de onda do canal e tendo a função de onda dos eletrodos 1 e 2 isolados, podemos encontrar a função de onda dos eletrodos 1 e 2 agora acoplados ao sistema (contato+canal).

Determinarmos $|\Psi_2\rangle$ acoplado ao (contato+canal) utilizamos a igualdade (2.2.6) para o eletrodo isolado e obtemos:

$$\begin{aligned}
|\Psi_2\rangle &= g_2\tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\
|\Psi_2\rangle &= g_2\tau_2^\dagger G_{cc}\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle
\end{aligned} \tag{2.2.19}$$

E para determinar $|\Psi_1\rangle$ acoplado ao (contato+canal), consideramos a equação 2.27, nele já está contido o próprio $|\Psi_{1,n}\rangle$

$$\begin{aligned}
|\Psi_1\rangle &= |\Psi_{1,n}\rangle - g_1\tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \\
|\Psi_1\rangle &= |\Psi_{1,n}\rangle - g_1\tau_1^\dagger G_{cc}\tau_1|\Psi_{1,n}\rangle \\
|\Psi_1\rangle &= (1 - g_1\tau_1^\dagger G_{cc}\tau_1)|\Psi_{1,n}\rangle
\end{aligned} \tag{2.2.20}$$

Nós mostraremos agora como a densidade de carga é obtida dentro do formalismo de função Green

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, \mu) |\Psi_{\alpha}\rangle \langle \Psi_{\alpha}| \tag{2.2.21}$$

Onde a soma é feita em todos os estados ocupados do sistema e envolve uma situação de não-equilíbrio, onde os reservatórios têm potenciais eletroquímicos μ_1 e μ_2 diferentes. O número de elétrons em qualquer nível de energia é dado por uma função de distribuição.

Podemos definir duas funções de Fermi-Dirac uma para cada eletrodo, que representa a probabilidade de ocupação de um estado com energia ε :

$$f(\varepsilon_\alpha, \mu_i) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon_\alpha - \mu_i / k_B T}}, \quad i=1,2 \quad (2.2.22)$$

Vamos escrever a densidade de carga na região espalhadora (que contém os estados k) devido à contribuição eletrodos 1 e 2 usando as equações densidade de estados e a função de onda na região espalhadora (2.2.14) e (2.2.18) respectivamente e fazendo a integral do produto da densidade de estados com a probabilidade de ocupação,

$$\begin{aligned} \rho_c^i &= \int_{-\infty}^{\infty} f(E, \mu_i) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| D(E) dE = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \tau_i |\Psi_{i,k}\rangle \langle \Psi_{i,k}| \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \left(\sum_k D(E) |\Psi_{i,k}\rangle \langle \Psi_{i,k}| \right) \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \frac{a_i}{2\pi} \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger \end{aligned} \quad (2.2.23)$$

Na equação (2.2.23), a_i representa a função espectral do eletrodo i isolado. Usando a equação (2.2.16) podemos simplificar e obter a densidade de carga:

$$\rho_c^i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \quad (2.2.24)$$

Para obter a densidade total de carga, somamos sobre os dois eletrodos e consideramos a degenerescência de spin:

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \quad (2.2.25)$$

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

A corrente [30] é calculada usando: a equação da continuidade que representa a corrente de probabilidade (em uma dimensão, a densidade de corrente se confunde com a corrente, porque o fluxo é tomado num ponto). A probabilidade de encontrar o elétron na região espalhadora seria dada pela densidade de probabilidade:

$$\sum_k \langle \Psi | k \rangle \langle k | \Psi \rangle \quad (2.2.26)$$

A equação da continuidade tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_k \frac{\partial \langle \Psi | k \rangle \langle k | \Psi \rangle}{\partial t} \\ &= \sum_k \left(\frac{\partial \langle \Psi |}{\partial t} | k \rangle \langle k | \Psi \rangle + \langle \Psi | k \rangle \langle k | \frac{\partial | \Psi \rangle}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

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

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{i}{\hbar} \left(\sum_k \langle \Psi | H_{Tc} | k \rangle \langle k | \Psi \rangle + \langle \Psi | k \rangle \langle k | H_{Tc} | \Psi \rangle \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} (\langle \Psi | H_{Tc} | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | H_{Tc} | \Psi \rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar} (\langle \Psi | H_c + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | H_c + \tau_1 + \tau_2 | \Psi \rangle) \\ &= \underbrace{\frac{i}{\hbar} (\langle \Psi_1 | \tau_1^\dagger | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | \tau_1 | \Psi_1 \rangle)}_{-i/e} + \underbrace{\frac{i}{\hbar} (\langle \Psi_2 | \tau_2^\dagger | \Psi_c \rangle - \langle \Psi_c | \tau_2 | \Psi_2 \rangle)}_{-i/e} \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

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

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

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} (\langle \Psi_j | \tau_j^\dagger | \Psi_c \rangle) - (\langle \Psi_c | \tau_j | \Psi_j \rangle) \quad (2.2.29)$$

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

Usaremos as equações (2.2.20), (2.2.19) e (2.2.18). Desse modo a relação para a corrente na região do canal proveniente do eletrodo 1 e acoplada ao eletrodo 2 por τ_2 é dada por:

$$\begin{aligned}
i_2 &= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \Psi_2 | \tau_2^\dagger | \Psi_c \rangle \right) - \left(\langle \Psi_c | \tau_2 | \Psi_2 \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \Psi_{1,n} | \underbrace{\tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2^\dagger \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1}_{\Gamma_1} | \Psi_{1,n} \rangle - \langle \Psi_{1,n} | \underbrace{\tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1}_{\Gamma_1} | \Psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \langle \Psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 (g_2^\dagger - g_2) \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \Psi_{1,n} \rangle \\
&= \frac{e}{\hbar} \langle \Psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \Psi_{1,n} \rangle \tag{2.2.30}
\end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned}
I_2 &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dEf(\varepsilon, \mu_1) \sum_{m,n} D(E) \langle \Psi_{1,n} | \tau_1^\dagger | m \rangle \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 \tau_1 | \Psi_{1,n} \rangle \\
&= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dEf(\varepsilon, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 \underbrace{\sum_n D(E) | \Psi_{1,n} \rangle \langle \Psi_{1,n} | m \rangle}_{aI/2\pi} \\
&= 2 \frac{e}{\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} dEf(\varepsilon, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \underbrace{\tau_1 a I \tau_1^\dagger}_{\Gamma_1} | m \rangle \\
I_2 &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dEf(\varepsilon, \mu_1) Tr G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1
\end{aligned} \tag{2.2.31}$$

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

$$I = 2 \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(\varepsilon, \mu_1) - f(\varepsilon, \mu_2) \text{Tr}(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1)$$

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE [(f(\varepsilon, \mu_1) - f(\varepsilon, \mu_2))] T(\varepsilon) \quad (2.2.32)$$

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

2.2.1- Modelagem do Transporte Eletrônico

O modelo teórico do Transporte Eletrônico fora do equilíbrio é baseado no tunelamento ressonante balístico, que considera que os elétrons tunelam sem espalhamento pelo sistema. O sistema é descrito através de níveis localizados de energia e via tunelamento de barreira assimétrica acoplados a reservatórios tipo Doadores (D) e Aceitadores (A) de elétrons. Este acoplamento assimétrico gera um fluxo de elétrons bi-direcional.

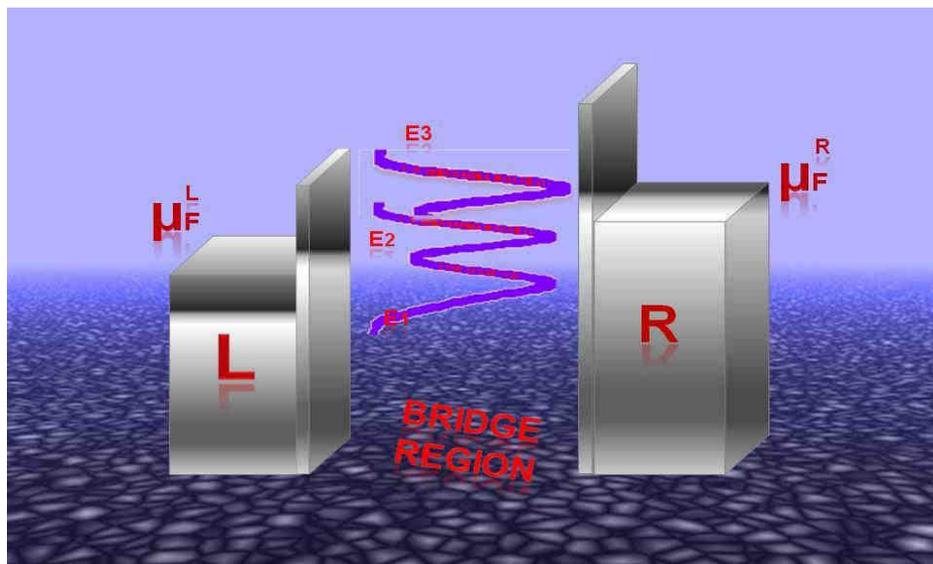


FIGURA 2.2: Modelo adotado para descrever o transporte no sistema tipo D-ponte-A.

Na figura 2.2 três níveis E_1, E_2, E_3 são acopladas via barreira de tunelamento assimétrico nos reservatórios de elétrons left (L) e right (R).

Ou seja para modelar o fluxo de corrente, mostramos esquematicamente o sistema de não-equilíbrio usado para gerar I-V [31].

Os reservatórios são descritos por uma quantidade contínua de estados (temperatura T e energia de Fermi E_F), a ocupação é estabelecida conforme a estatísticas de Fermi-Dirac.

O coeficiente de transmissão $T(\varepsilon)$ para um sistema com muitos níveis localizados e acoplados a reservatórios.

Podemos dizer que $T(\varepsilon)$ é o coeficiente de acoplamento e está relacionado com a probabilidade de um elétron tunelar e também com a amplitude de ressonância.

A corrente é estabelecida quando uma diferença entre os potenciais químicos dos reservatórios resultante de um potencial externo, tipo Voltagem V, é determinado por :

$$\mu_L - \mu_R = eV_{LR} \quad (2.2.33)$$

E para os níveis de energia temos :

$$E_l = E_l^0 - xeV \quad (2.2.34)$$

Onde E_l^0 corresponde ao nível de energia l sem excitação, V_{LR} a tensão entre os reservatórios e x é um parâmetro que descreve a força de acoplamento (reservatório-molécula). No caso de acoplamento simétrico, nós temos $x=1/2$, este parâmetro também é responsável pelos efeitos de retificação vistos nas curvas I-V.

Os pontos de ressonância são obtidos na curva I-V quando $\varepsilon_l = \mu_L$ ou $\varepsilon_l = \mu_R$, para polaridade positiva ou negativa, respectivamente.

Em geral estes parâmetros estabelecem uma condução entre os reservatórios tipo fonte-dreno. A fonte mantém injetando elétrons afim de atingir o número máximo de elétrons para energia de Fermi E_L , enquanto o dreno em trazê-lo para baixo da energia de Fermi E_F . O efeito líquido é uma transferência de elétrons entre os reservatórios, o que corresponde a uma corrente no sistema.

METODOLOGIA III

2.3-Teoria do Funcional Densidade

A Teoria do Funcional Densidade (DFT, Density Functional Theory) foi legitimada por dois teoremas de Hohenber e Kohn em (1964) [32]. Por esse trabalho, Walter Kohn veio a ser agraciado com o premio Nobel de Química em 1998. A Teoria do Funcional da Densidade foi desenvolvida para solucionar a equação de Schrödinger em sistemas com grande número de átomos.

Os fundamentos da DFT são amplamente encontrados na literatura. Neste capítulo toma-se como base a referência [28] e nela também estão contidas algumas referências importantes para a implementação da DFT.

A base da teoria do funcional da densidade afirma que a energia eletrônica do estado fundamental e outras propriedades atômicas são determinadas pela densidade eletrônica ρ .

O Potencial externo relacionado aos elétrons, devido às cargas dos núcleos Z_A para o Hamiltoniano na aproximação de Born-Oppenheimer é:

$$\hat{U} = -\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (2.3.1)$$

E a densidade eletrônica é definida pela equação:

$$\rho(\vec{r}) = \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)^* \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad (2.3.2)$$

Em que $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_{ele}). E a energia total do sistema é dada, por

$$\begin{aligned} E_0 &= \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)^* \hat{H}_{ele} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

O potencial externo pode ser separado em um funcional da densidade eletrônica, então a energia vai ser escrita da forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3.4)$$

Assim, verificamos que o número de elétrons, N , e o potencial externo definem o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema.

A teoria do DFT legitimada após a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn diz que:

Teorema 1: A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ é unicamente determinada, a menos de uma constante adicional, a partir do potencial externo $v(\vec{r})$.

Ou seja, a densidade eletrônica determina o potencial externo e o número de elétrons, N , também, o Hamiltoniano do sistema e a energia são determinados por $E = E_v[\rho]$.

Teorema 2: O valor mínimo do funcional da energia $E[\rho]$ é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

Logo $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$, a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema. Podemos definir o funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (2.3.5)$$

A energia total de um sistema multi-eletrônico na presença desse potencial externo pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}^3 \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (2.3.6)$$

Os dois teoremas mostram como encontrar a densidade eletrônica e as propriedades eletrônicas e podem ser calculadas a partir delas. Fornece também, a estratégia para

resolver esse problema. Este é um resultado que implica que, em princípio, a energia e a densidade do estado fundamental podem ser obtidas através de um processo de minimização variacional sobre a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$:

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad (2.3.7) \quad \text{e sendo,} \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 = N \quad (2.3.8)$$

ou seja, a variação da densidade eletrônica não deve alterar o número total de partículas N.

2. 3.1- Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn-Sham [33] estabeleceram uma forma de contornar o problema para encontrar o funcional da energia cinética exata. Pois o teorema de Hohenberg e Kohn não inclui uma representação explícita para este termo. Devemos então determinar a forma desse funcional.

Kohn e Sham postularam que o funcional poderia ser decomposto em:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (2.3.9)$$

Onde o primeiro termo à direita representa a interação coulombiana entre elétrons, aqui $G[\rho]$ também é um funcional e pode ser escrito na forma:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{exc}[\rho] \quad (2.3.10)$$

Onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e tem a mesma densidade eletrônica dos elétrons que interagem. Esse conceito de usar partículas independentes foi introduzido por Kohn-Sham.

O último termo corresponde à energia de *troca-correlação* (exchange) de um sistema interagente e também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$ em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Consideramos agora o funcional da energia:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + Ts[\rho] + E_{exc}[\rho] \quad (2.3.11)$$

De acordo com princípio variacional, tomando a variação de $E[\rho]$ e considerando (2.3.8). Da condição de extremo:

$$\delta\left(E[\rho] - \mu\left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r}^3 - N\right]\right) = 0 \quad (2.3.12)$$

Para o caso de elétrons de fraca interação, por aproximação $G[\rho] = Ts[\rho]$. Assim

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho} &= \left\{ \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + Ts[\rho] - \mu\left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r}^3 - N\right] \right\} \\ v(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho} Ts[\rho] - \mu &= 0 \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

É possível utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem. Logo, $v(\vec{r})$ e $\frac{\delta}{\delta\rho} Ts[\rho] = -\frac{1}{2}\nabla^2$, minimizam a energia, obtida da solução da equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r})\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.3.14)$$

Onde $E[\rho] = \varepsilon_i\phi_i$

Para o caso de elétrons interagentes, $G[\rho]$ é dado pela equação (2.3.11). Então,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} = \left\{ \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + Ts[\rho] + E_{exc}[\rho] - \mu\left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r}^3 - N\right] \right\} =$$

$$v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 + \frac{\delta}{\delta\rho} (Ts[\rho] + E_{exc}[\rho]) - \mu = 0 \quad (2.3.15)$$

Neste ponto, o potencial efetivo de Kohn-Sham é definido como,

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 + v_{exc}(\vec{r}) \quad (2.3.16)$$

O que leva a uma forma para o multiplicador de Lagrange, μ , que é o potencial químico dos elétrons, ou seja, mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio, na equação 2.3.15 idêntica a equação 2.3.13

Aqui $v_{exc}(\vec{r})$ é o potencial de troca-correlação, dado por:

$$v_{exc}[\rho] = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{exc}[\rho] \quad (2.3.17)$$

Para um dado v_{exc} , a densidade eletrônica é obtida pela solução da equação tipo Schrödinger, que, em conjunto com o potencial efetivo, são demoninadas equações de Kohn-Sham.

A energia total do estado fundamental é obtida de

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + Ts[\rho] + E_{exc}[\rho] \quad (2.3.18)$$

Conforme vimos na equação (2.3.16)

Assim,

$$\begin{aligned} E[\rho] = & Ts[\rho] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 - \int v_{exc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + E_{exc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

E sabendo que $Ts[\rho] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r}) = \sum_i \varepsilon_i$, então finalmente, a energia total é determinada usando:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int v_{exc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{exc}[\rho] \quad (2.3.20)$$

No esquema de Kohn-Sham, temos, portanto um conjunto de equações cuja solução deve ser obtida da maneira usual por meio de um procedimento autoconsistente. Em resumo, o formalismo Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ que interage, sendo gerada a partir da solução em termos de um conjunto de orbitais não interagentes, permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas, desde que exista uma aproximação razoável para a energia de troca-correlação $E_{exc}[\rho]$.

Uma das grandes vantagens da DFT é a implementação de métodos computacionais eficientes da correlação eletrônica, que possibilitam uma melhor descrição para cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais no estado fundamental.

2.3.2 - Funcionais de Troca e Correlação

Descrevemos o formalismo de Kohn-Sham, e os Teoremas de Hohenberg-Kohn, mas o termo de troca e correlação ainda é desconhecido. Então será necessário o emprego de aproximação para os termos de troca e correlação.

Como vimos, a energia de troca e correlação é definida como um funcional da densidade eletrônica e inclui o termo de troca, que se refere à correlação de elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a dos elétrons que não interagem.

Com isso, mostraremos dentre as várias aproximações para esse termo, as mais utilizadas são LDA e GGA.

No modelo de Aproximação de Densidade Local- (LDA), a aproximação é baseada no sistema de gás de elétrons livres homogêneo, dessa maneira tanto o número de elétrons

com o volume vão pro infinito, enquanto a densidade eletrônica permanece finita. Nessa aproximação $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto r .

A energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{exc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{exc}(\rho(\vec{r})) dr \quad (2.3.21)$$

Onde $\varepsilon_{exc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\vec{r})$. Portanto espera-se que a LDA descreva bem, sistemas em que a densidade varia lentamente com a posição. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, a energia de correlação e troca não é uma boa aproximação.

Na aproximação GGA, a energia $\varepsilon_{exc}(\rho)$ é escrita não apenas em termos da densidade eletrônica em um ponto r , mas incluindo também o gradiente da densidade de carga $\nabla\rho(\vec{r})$ e assim consideramos a não-homogeneidade da densidade eletrônica. Logo,

$$E_{exc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{exc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (2.3.22)$$

inclui as informações sobre a variação local (gradiente) da densidade.

A aproximação depende fortemente da escolha da função $\varepsilon_{exc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais bastante diferentes, ao contrario do que ocorre com a LDA, onde só existe um único $\varepsilon_{exc}(\rho)$ correto. As aproximações GGA e LDA para os termos de troca e correlação mostram características bastante particulares, fazendo da sua escolha uma questão de conveniência de acordo com o sistema físico em questão.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Estudo do Transporte Eletrônico para o Ponceau SS (PSS)

Nós simulamos a distribuição eletrônica com propriedades de acúmulo e depleção de Carga e efeito de capacitância, via método de Mecânica Quântica do composto orgânico Ponceau SS.

Adotamos então duas aproximações teóricas em nossos estudos: *i)* Para estudar este sistema fizemos cálculos quânticos para o Hamiltoniano por Método derivado Hartree-Fock (HF) e *ii)* também o método da Função de Green de não equilíbrio (FGNE), que descreve transporte por níveis localizados. Esta aproximação teórica nos permitiu ganhar perspicácia adicional e uma interpretação física clara dos efeitos de retificação obtida via cálculos de primeiros princípios

Utilizamos estes procedimentos para o semicondutor orgânico PSS (i) calculamos o acúmulo de carga (ou corrente) como função do campo elétrico externo (ou voltagem). Na segunda parte, (ii) visando obter informações qualitativas, adotou-se o método da FGNE que permite obter uma curva I-V fora do equilíbrio compatível com o resultado obtido para o acúmulo de carga do sistema no equilíbrio.

A figura 3.1 mostra esquematicamente a geometria e o modelo adotado na evolução do cálculo de transporte.

Modelo 1: Somente o primeiro anel de benzeno da esquerda (com os hidrogênios).

Modelo 2 :O primeiro anel de benzeno da esquerda (com os hidrogênios) + os dois nitrogênios da esquerda).

Modelo 3: Esquerda = O primeiro anel de benzeno da esquerda (com os hidrogênios) + os dois nitrogênios da esquerda + o segundo anel de benzeno (com os hidrogênios).

Modelo 4: Esquerda = O primeiro anel de benzeno da esquerda (com os hidrogênios) +

os dois nitrogênios da esquerda + o segundo anel de benzeno (com os hidrogênios) + os outros dois nitrogênios.

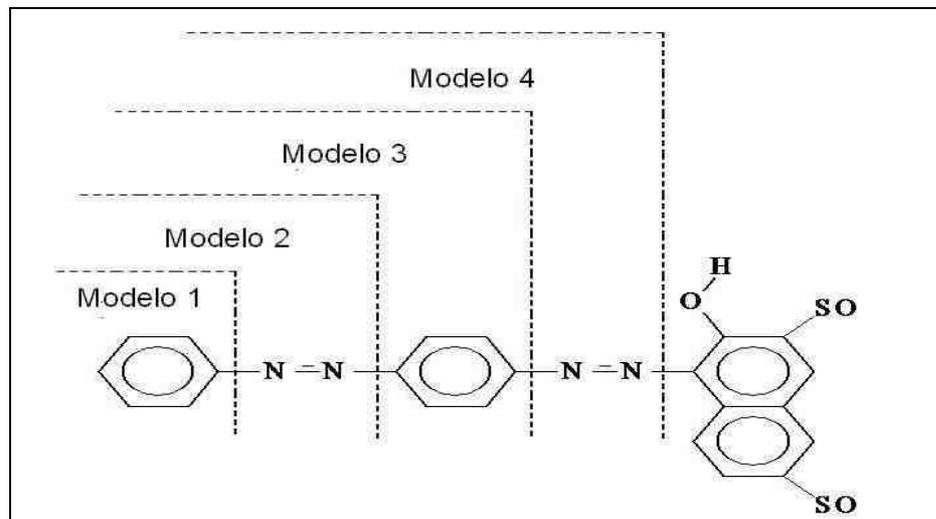


FIGURA 3.1: Modelos adotados para investigar a característica do dispositivo PSS. Os modelos indicam como a distribuição de carga no dispositivo foi investigada. Por exemplo, modelo 1 [2 ou 3 ou 4] é o lado doador e a molécula complementar é a parte aceitadora.

3.1.2. Campo elétrico externo para o PSS

Aplicando um campo elétrico externo nos quatro modelos apresentados da molécula PSS Figura-3.1, nós observamos Figura 3.2, que sob polarização direta (campo positivo) e reversa (campo negativo) acontecem retificação eletrônica, variando a assinatura do dispositivo entre a fonte e o dreno. Este campo externo aplicado irá provocar um rearranjo de carga além de uma mudança conformacional na estrutura molecular.

A condução é governada por portadores (neste caso majoritário) trabalhando como típico diodo Schottky, ou seja, quando a voltagem é chaveada com polarização direta ou reversa a corrente apresenta um atraso no tempo de resposta.

O PSS apresenta transporte de elétrons bidirecional assimétrico e as características podem ser resumidas como:

(i) Para campos elétricos superiores a 0.012 a.u. , o PSS apresenta a primeira ressonância, ou seja, o emparelhamento dos níveis eletrônicos. Onde 1 u.a (unidade

arbitrária) corresponde a 10^{11} V/nm (volts por nanometro) e mesmo pequenas voltagens podem distorcer significativamente a nuvem eletrônica.

O PSS começa a operar com uma voltagem breakover ($+V_{(BR)F}$) caracterizando a região de condução apenas quando a voltagem atinge um determinado valor, conhecido usualmente como tensão de disparo (breakover). Isso quer dizer que, o sistema impede a passagem de elétrons, para qualquer lado, enquanto ela não alcançar um valor mínimo, voltando a impedir a passagem se essa voltagem cair novamente.

(ii) A molécula não apresenta região condução para os estados entre -0.011 a.u. e 0.012 a.u.;

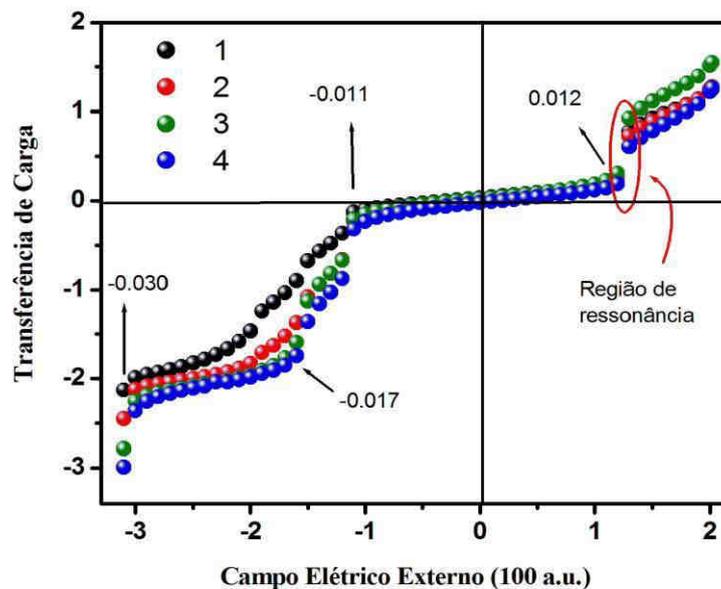


FIGURA 3.2: Acúmulo de carga como uma função do campo elétrico para diferentes modelos Fig.3.1 no PSS: (a) modelo 1, (b) modelo 2, (c) modelo 3, e (d) modelo 4.

(iii) Sob ação de campos elétricos externos com polarização reversa, o sistema opera com região de condução entre -0.011 e -0.017 a.u.

(iv) O sistema apresenta uma corrente de breakover inversa ($-I_{(BR)R}$) quando é submetido a valores de campo elétrico de aproximadamente -0.030 a.u. apresentando característica de diodo Zener. Ou seja, se a voltagem atingir um valor crítico, a corrente aumenta bruscamente. Este fenômeno, também é conhecido como tensão de ruptura

(breakdown) que, no PSS é provocada principalmente pela presença dos dois grupos azo no sistema. O PSS mostra uma característica de dispositivo molecular altamente integrado, ele mantém a mesma resposta quando variamos a análise do transporte eletrônico entre os terminais fonte-dreno nos modelos 1,2,3 e 4.

Na Figura 3.2, uma atenção especial deve ser dada a região entre -0.011 a.u. e -0.020 a.u. Pois ela mostra uma sutil dependência, com a estrutura do modelo investigado. Para aumentar este efeito, nós fizemos a análise capacitância que será mostrado na próxima seção.

3.1.3. Capacitância

A capacitância para uma estrutura molecular tem uma dependência com o número de elétrons apresentados ao longo do eixo principal da molécula [34].

Na Figura 3.3, para o dispositivo molecular é apresentada o efeito capacitivo durante o fluxo de elétrons na molécula. Verificamos que, com o aumento da polarização inversa o acúmulo de carga diminui abruptamente porque se cria níveis de poço quântico até um valor específico, exemplo, aumentando e diminuindo a região de depleção com dois níveis de saturação.

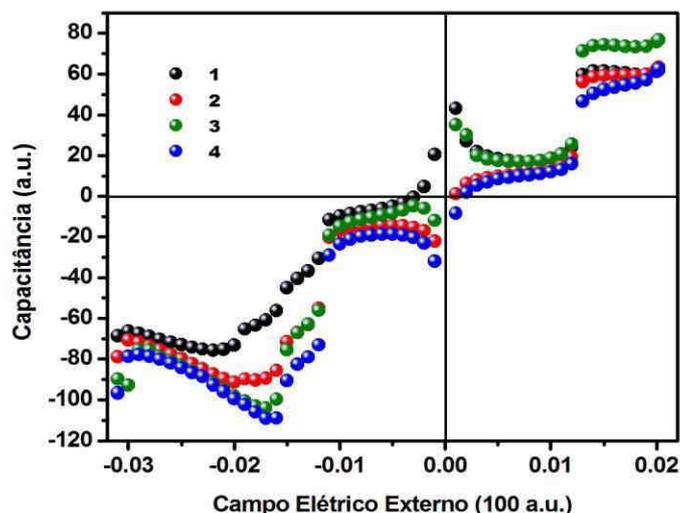


FIGURA 3.3: Capacitância como uma função do campo elétrico para modelos Figura. 3.1 no dispositivo PSS: (a) modelo 1, (b) modelo 2, (c) modelo 3, e(d) modelo 4.

3.1.4. Modelamento do PSS via Função de Green

Nós modelamos as características de transporte do PSS baseado no tunelamento ressonante de um grupo doador para um grupo aceitador de elétrons por níveis localizados acoplados a reservatórios de elétrons.

A Função de Green de Não Equilíbrio (FGNE) gera a curva I-V e é semelhante a curva do PSS descrita nas seções 3.1; 3.2 e 3.3.

Tomando como base o modelamento do transporte eletrônico descrito na sessão 2.2.1 estabelece que a corrente no sistema seja relacionada por $\mu_F^L - \mu_R^L = eV_{LR}$ onde V é a voltagem. Os níveis localizados dão origem às características da curva I-V, sempre que estes níveis emparelham com potencial químico (μ_F^L ou μ_F^R).

Outro fator relacionado com o transporte eletrônico é o alargamento do nível, que contribui para um aumento na corrente mesmo que o nível ainda permaneça acima da energia de Fermi decorrente das voltagens usadas. Nesse caso o alargamento do nível é responsável pela inclinação da curva I-V. Agora, apresentamos as características I-V para os quatro modelos investigados do PSS. Isto revela que uma quantidade de equilíbrio como transporte de carga pode prover informação sobre quantidades de não-equilíbrio como I-V.

Para a (FGNE1), ver figura 3.4. Observamos sob polarização direta o valor da corrente em 2.35V, a partir deste ponto observamos uma condução de carga. E sob polarização reversa o sistema apresenta região de condução entre $-1.99 < V < -3.08$.

Nós obtivemos parâmetros independentes que ajustam o modelo de I-V tanto para polarização direta como para polarização reversa. De um modo geral, os valores da corrente mostram-se semelhantes neste sistema, então o que podemos observar é que, a principal diferença entre as curvas do PSS, se dá pela taxa de transferência de carga (taxa com que os elétrons tunelam) em cada modelo e também os demais parâmetros observados nas tabelas I, II, III e IV.

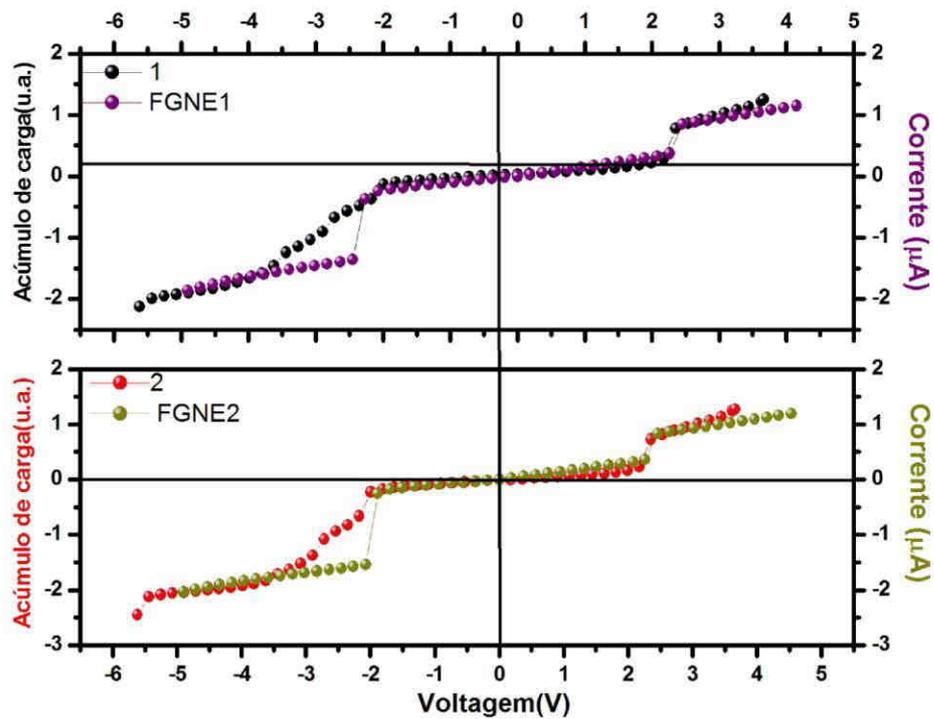


FIGURA 3.4: Gráficos I-V (FGNE 1 e 2) e acúmulo de carga(1 e 2) em função da voltagem para os modelos 1 e 2 do PSS.

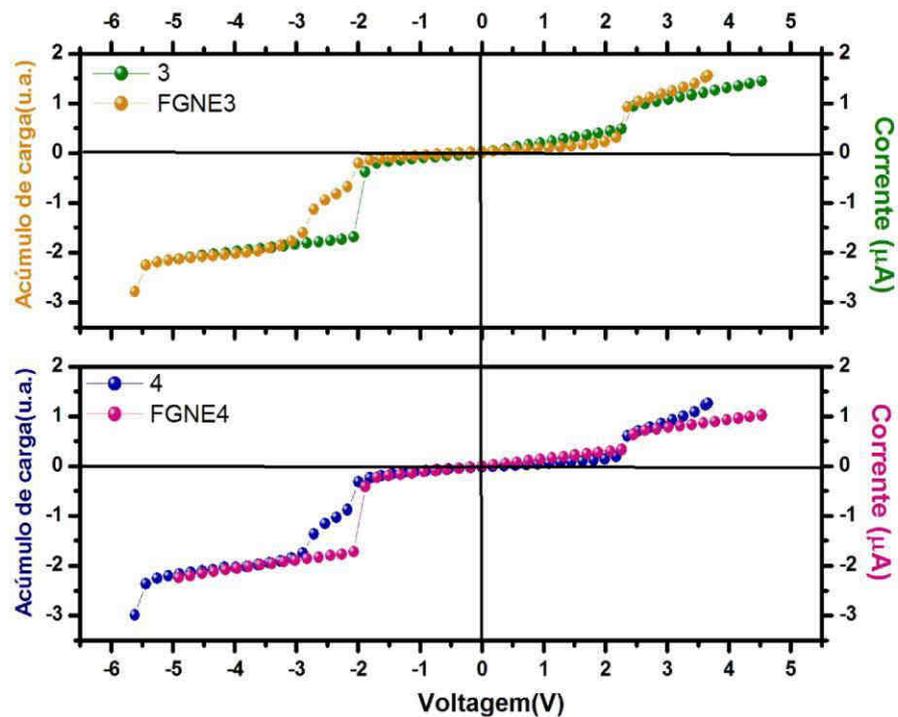


FIGURA 3.5: Gráficos I-V (FGNE 3 e 4) e acúmulo de carga(3 e 4) em função da voltagem para os modelos 3 e 4 do PSS.

Parâmetros Físicos	Quantidade/Valores	FGNE1
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 2.2 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 168\Gamma_0, \Gamma_3 = 0\Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.65 \text{ meV}, \Gamma_1 = 8\Gamma_0, \Gamma_2 = 400\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.11, E_2^0 = 7.65, E_3^0 = 10.57 \text{ eV}$	Polariz.direta
	$E_1^0 = 1.6, E_2^0 = 6.9, E_3^0 = 50 \text{ eV}$	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.48$	Polariz.direta
	$x = 0.3$	Polariz.reversa

TABELA I: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-1(PSS1).

Verificamos que a taxa de tunelamento dos elétrons sob polarização direta $\Gamma_0 = 2.2 \text{ meV}$ é maior que sob polarização reversa $\Gamma_0 = 0.65 \text{ meV}$. O que resulta na diferença entre as amplitudes das ressonâncias. O tunelamento ressonante ocorre de forma assimétrica (com $x = 0.48$ e $x=0.3$).

A contribuição dos níveis localizados pode influenciar na inclinação acentuada das curvas I-V. Neste caso, a maior contribuição, ou seja, os níveis localizados mais próximos do nível de Fermi são $E_1^0 = 1.11$ e $E_1^0 = 1.6$ sob polarização direta e reversa respectivamente. Na FGNE 2, um comportamento similar é mostrado. Vejamos na tabela II parâmetros independentes que ajustam este modelo de I-V.

Parâmetros Físicos	Quantidade/Valores	FGNE 2
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 2.2 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 168\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.65 \text{ meV}, \Gamma_1 = 10\Gamma_0, \Gamma_2 = 410\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.11, E_2^0 = 7.65, E_3^0 = 50.57 \text{ eV}$	Polariz.direta
	$E_1^0 = 1.45, E_2^0 = 7.65, E_3^0 = 50 \text{ eV}$	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.48$	Polariz.direta
	$x = 0.25$	Polariz.reversa

TABELA II: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-2(PSS2).

Verificamos que os parâmetros para polarização direta dos modelos FGNE-1(PSS1) FGNE-2(PSS2) são semelhantes, dos níveis E_3 , este nível não tem relevância pois, está muito distante do nível de Fermi, logo não contribui para o mecanismo de condução.

No modelo FGNE -3(PSS3) temos os seguintes resultados.

Parâmetros Físicos	Quantidade/Valores	FGNE 3
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 2.05 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 170\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.65 \text{ meV}, \Gamma_1 = 11\Gamma_0, \Gamma_2 = 450\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.05, E_2^0 = 6.15, E_3^0 = 50.57 \text{ eV}$	Polariz.direta
	$E_1^0 = 1.15, E_2^0 = 7.65, E_3^0 = 50.57 \text{ eV}$	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.44$	Polariz.direta
	$x = 0.40$	Polariz.reversa

TABELA III: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-3(PSS3).

Os parâmetros continuam ajustados de acordo com a transferência de carga, as contribuições dos *gamas* ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$) já definidos no capítulo 2 aumentam a largura dos níveis de energia facilitando a condução.

Para a FGNE-3(PSS3) os parâmetros se ajustam de acordo com a transferência de carga e podemos ver que pouco varia em relação aos demais sistemas. Além disso, verificamos que os *gamas* são os parâmetros que mais se adequam a curva I-V, já que os níveis localizados descrevem os pontos de ressonância, que de acordo com os modelos, são semelhantes. Seguindo este linha podemos interpretar os resultados para o FGNE-4(PSS) semelhante ao comportamento para FGNE-1,2e 3(PSS)

De modo geral, nós observamos o modelo de retificação que ocorre independentemente do tamanho da ponte.

Parâmetros Físicos	Quantidade/Valores	FGNE 4
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 1.6 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 180\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.65 \text{ meV}, \Gamma_1 = 11\Gamma_0, \Gamma_2 = 450\Gamma_0, \Gamma_3 = \Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.05, E_2^0 = 6.15, E_3^0 = 50.57 \text{ eV}$	Polariz.direta
	$E_1^0 = 1.15, E_2^0 = 7.15, E_3^0 = 50.57 \text{ eV}$	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.43$	Polariz.direta
	$x = 0.40$	Polariz.reversa

TABELA IV: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE4(PSS4).

3.2. Transporte Eletrônico do Orto- (para) Fenileno Vinileno (PPV)

O interesse nesse trabalho é o estudo do transporte eletrônico entre oligômeros da família do Orto-(para) fenileno vinileno. Estudamos as características de acúmulo de carga Q-V e a corrente I-V obtendo uma resposta qualitativa (teórica) em termos de funcionabilidade através de cálculos derivados de (HF-FGNE). Desta maneira podemos investigar o comportamento eletrônico dos três modelos: PPV 1, PPV 2 e PPV3.

As moléculas possuem o mesmo número de anéis e foram arranjadas em conformações que acoplam radicais orto-propil, estes radicais empurram os elétrons para o anel (grupos dirigentes) que, geralmente apresentam somente ligações simples. Os carbonos que apresentam maior densidade eletrônica estão nas posições *orto* e *para* [35]. A direção relativa dos eixos para os PPVs foi tomada como (coordenada X para o eixo principal da molécula) e Estamos considerando como sentido positivo um vetor do campo elétrico que aponta da esquerda para a direita.

No cálculo da FGNE, dois níveis moleculares contribuem para o transporte eletrônico $E_i=1; 2$, vejamos os resultados para o PPV.

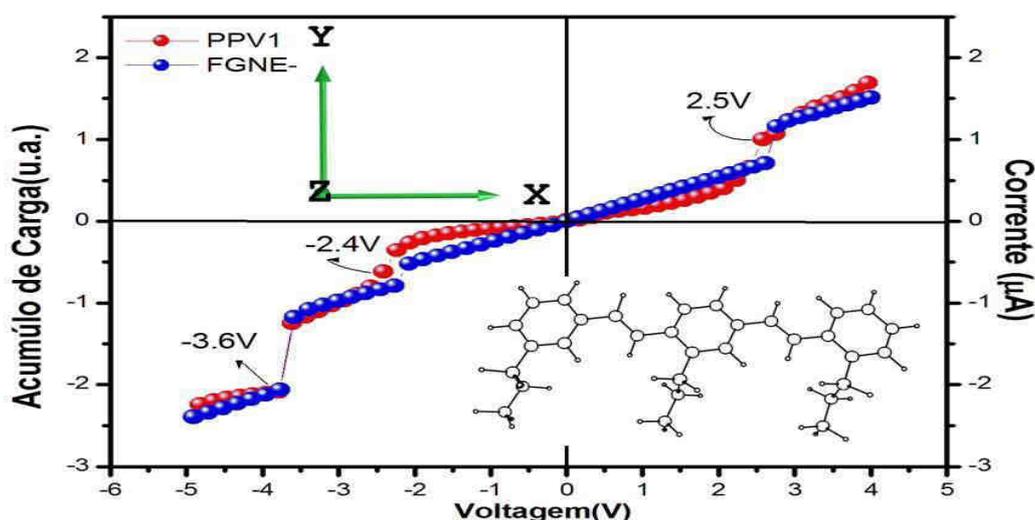


FIGURA 3.6: Propriedades de transporte da molécula PPV1. Calculados através dos métodos HF (PPV1) e FGNE (FGNE-1).

A molécula de PPV1 figura 3.6 apresenta o seguinte comportamento característico:

(i) Para uma variação de V superior a 2.5 V acontece à primeira ressonância e o PPV1 começa a operar caracterizando a região de condução.

(ii) A molécula não apresenta região de condução nos estados entre -2.3 e 2.4 V.

(iii) Sob ação de campos elétricos externos com polarização reversa, o sistema opera com região de condução entre -2.4 e -3.5 V.

(iv) para $V < -3,6V$ uma nova ressonância acontece, a origem desta nova ressonância e sua implicação será apresentada no capítulo 4.

Apresentamos a seguir os parâmetros independentes que ajustam o modelo do PPV1:

Parâmetros Físicos	Quantidade/Valores	FGNE-1
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 1.68 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 0.1\Gamma_0, \Gamma_3 = 360\Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.95 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 4\Gamma_0, \Gamma_3 = 336\Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.04, E_2^0 = 1.05, E_3^0 = 10.0 \text{ eV}$	Polariz.direta
	$E_1^0 = 0.8, E_2^0 = 1.38, E_3^0 = 5.5 \text{ eV}$	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.38$	Polariz.direta
	$x = 0.62$	Polariz.reversa

TABELA V: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-1(PPV1)

Verificamos que a taxa de tunelamento dos elétrons sob polarização direta e reversa mostram um resultado diferente devido à assimetria do sistema e as amplitudes das ressonâncias.

O tunelamento ressonante ocorre de forma assimétrica com $x = 0.38$ e $x=0.62$.

A maior contribuição, ou seja, os níveis localizados mais próximos do nível de Fermi são $E_1^0 = 1.04$ e $E_1^0 = 0.95V$ sob polarização direta e reversa respectivamente.

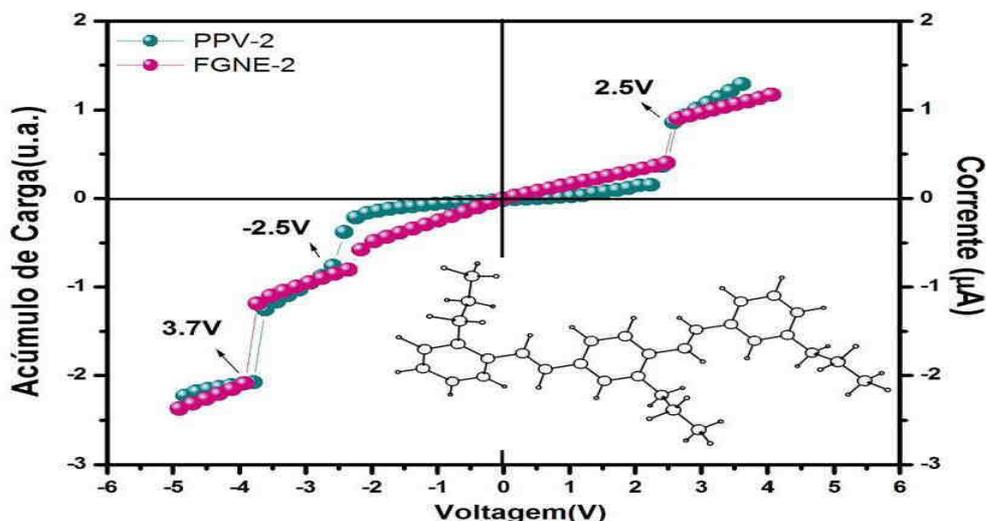


FIGURA 3.7: Propriedades de transporte da molécula PPV1. Calculados através dos métodos HF (PPV-2) e FGNE (FGNE-2).

Resultados do PPV2 mostram o seguinte comportamento de transporte eletrônico:

- i) Para a variação de V superior a 2.5V acontece a primeira ressonância, o ppv2 começa a operar caracterizando a região de condução .
- ii) A molécula não apresenta região condução nos estados entre -2.4V e 2.4V.
- iii) Sob ação de campos elétricos externos com polarização reversa, o sistema opera com região de condução entre -2.5 e -3.6 V;
- iv) para $V < -3.7V$ uma nova ressonância acontece.

E na tabela VI são mostrados parâmetros independentes que ajustam o modelo I-V, que devido a característica assimétrica do PPV2 são:

	Quantidade/Valores	FGNE-2
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 0.5 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 3\Gamma_0, \Gamma_3 = 420\Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.95 \text{ meV}, \Gamma_1 = \Gamma_0, \Gamma_2 = 4\Gamma_0, \Gamma_3 = 330\Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.0, E_2^0 = 1.0, E_3^0 = 4.5 \text{ eV}$	Polariz.direta
	$E_1^0 = 0.8, E_2^0 = 1.4, E_3^0 = 5.4 \text{ eV}$	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.39$	Polariz.direta
	$x = 0.63$	Polariz.reversa

TABELA VI: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-2(PPV2)

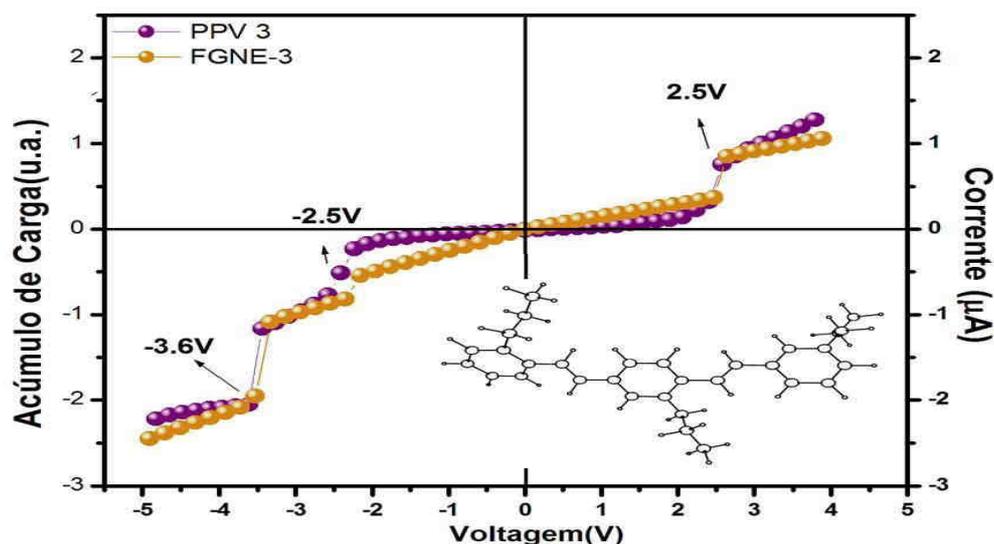


FIGURA 3.8: Propriedades de transporte da molécula PPV1. Calculados através dos métodos HF (PPV3) e (FGNE-3).

A molécula de PPV3 da figura 3.8, apresenta o seguinte comportamento característico:

i) Para uma variação de V superior a 2.5V acontece a primeira ressonância e começa a operar caracterizando a região de condução .

ii) A molécula não apresenta região condução nos estados entre -2.4V e 2.4V.

iii) Sob ação de campos elétricos externos com polarização reversa, o sistema opera com região de condução entre -2.5 e -3.5 V; *iv)* para $V_e < -3.6$ V uma nova ressonância acontece.

Novamente, a principal diferença entre as curvas do PPV, é dada pela taxa de transferência de carga (taxa com que os elétrons tunelam) em cada modelo e também os demais parâmetros observados nas tabelas. Vejamos a seguir os parâmetros para o PPV3:

Parâmetros Físicos	Quantidade/Valores	FGNE-3
Taxa de tunelamento	$\Gamma_0 = 0.48$ meV, $\Gamma_1 = \Gamma_0$, $\Gamma_2 = 3\Gamma_0$, $\Gamma_3 = 420\Gamma_0$	Polariz.direta
	$\Gamma_0 = 0.95$ meV, $\Gamma_1 = \Gamma_0$, $\Gamma_2 = 4\Gamma_0$, $\Gamma_3 = 330\Gamma_0$	Polariz.reversa
Níveis de energia	$E_1^0 = 1.0$, $E_2^0 = 1.0$, $E_3^0 = 4.5$ eV	Polariz.direta
	$E_1^0 = 0.8$, $E_2^0 = 1.4$, $E_3^0 = 5.4$ eV	Polariz.reversa
Potencial assimétrico	$x = 0.39$	Polariz.direta
	$x = 0.63$	Polariz.reversa

TABELA VII: Parâmetros numéricos usados nos cálculos do modelo de transporte FGNE-3(PPV3).

3.2.1- Níveis de Energia do Orto- (para) Fenileno Vinileno (PPV)

Apresentamos agora com um pouco mais detalhe a descrição dos níveis de energia que dão origem a curva *corrente-voltagem* I-V.

Os níveis de *Fermi* são dados por μ_F^L e μ_F^R e representam os níveis de *Fermi* do lado esquerdo (Left) e do lado direito (Right) respectivamente.

As Figuras 3.9(a, b e c) nos mostram os níveis localizados de energia dados pela equação $E_1 = E_1^0 - XeV$, representada nos gráficos por E_1 (reta azul). Assim como para o segundo nível localizado temos a equação $E_2 = E_2^0 - XeV$ representada por E_2 (reta verde).

Em particular, μ_F^L (reta preta) é mantido constante, enquanto μ_F^R (reta vermelha) muda de acordo com $\mu_F^R = \mu_F^L - XeV$.

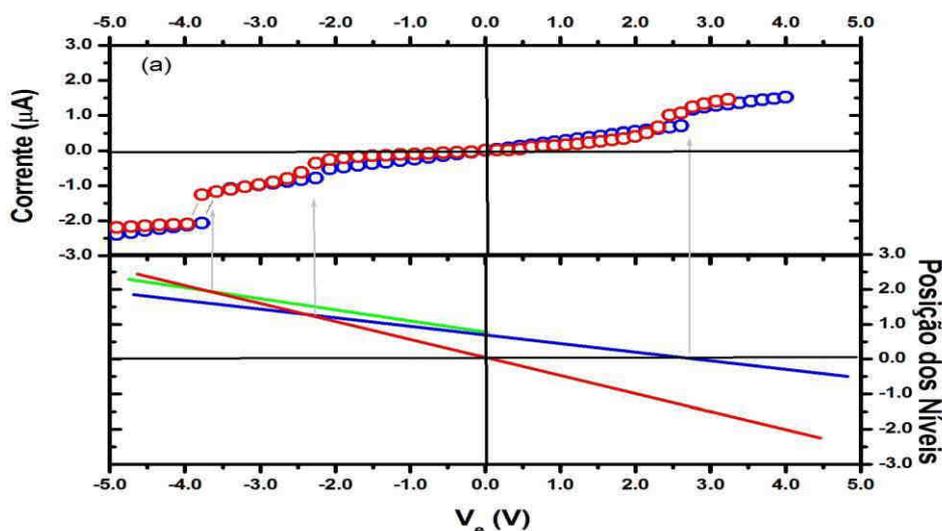


Figura 3.9 (a): A molécula de PPV 1, calculada através de método HF (curva vermelha) e FGNE (curva azul). No painel abaixo, nós mostramos os níveis localizados e as condições ressonantes são indicadas através de setas(cinza) verticais.

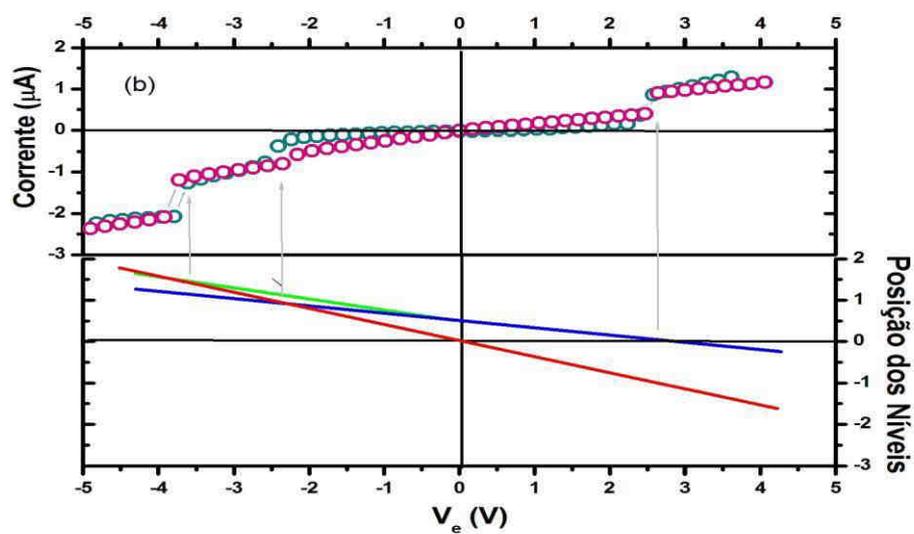


Figura 3.9 (b): A molécula de PPV 2, calculada através do método de HF (curva verde) e FGNE (curva “pink”). No painel abaixo, nós mostramos os níveis localizados e as condições ressonantes são indicadas através de setas (cinza) verticais.

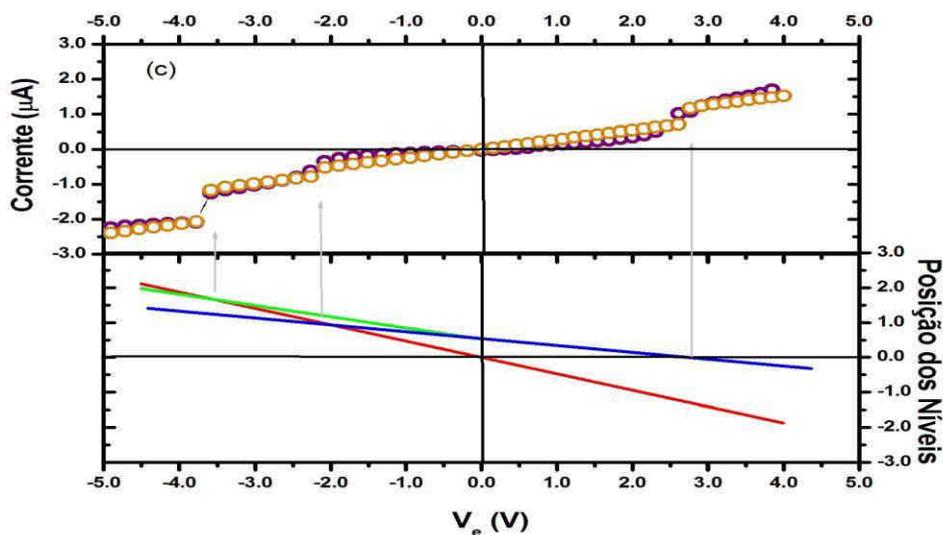


Figura 3.9 (c): A molécula de PPV 3, calculada através de método HF (curva laranjada) e FGNE (curva lilás). No painel abaixo, nós mostramos os níveis localizados e as condições ressonantes são indicadas através de setas (cinza) verticais.

O transporte eletrônico é facilitado sempre que as condições de ressonância $E_l = \mu_L$ ou $E_l = \mu_R$ são alcançados (indicados através de setas verticais nos esquemas da Figura 3.9(a, b, c) e dependendo sob que polarização (direta ou reversa) a voltagem é aplicada.

Este resultado confirma que os estados eletrônicos moleculares são acessados durante o processo de transporte, de forma que a corrente é determinada pelo fluxo eletrônico no eixo principal da molécula. Conseqüentemente o transporte é determinado pelo tunelamento de elétrons do primeiro contato, para os estados eletrônicos da molécula e finalmente para segundo contato.

3.2. Transmitâncias do Orto- (para) Fenileno Vinileno (PPV)

O transporte eletrônico do PPV também é analisado através dos espectros de Transmissão $T(\varepsilon)$. Quando a voltagem é aplicada, o sistema é dirigido para fora de equilíbrio e o potencial do eletrodo sofre modificação. Este tratamento é feito para uma quantidade contínua de estados eletrônicos dos eletrodos originados do acoplamento molecular.

O coeficiente de transmissão $T(E, V)$ é calculado em função da energia (E), que, por conseguinte é nivelado para certa voltagem e é obtida por:

$$T(\varepsilon) = \frac{\Gamma^L(\varepsilon)\Gamma^R(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_l)^2 + \Gamma_0^L(\varepsilon)\Gamma_0^R(\varepsilon)} \quad (3.1)$$

Em que $\Gamma_0^{L/R}$ é a taxa de tunelamento de elétron entre a esquerda/direita e a região do canal. Estes dados são obtidos por cálculos no método da FGNE implementados no FORTRAN assim como para a corrente.

As figuras do ppvs sob polarização direta nos mostram uma compreensão clara do comportamento de transporte de elétrons, onde a corrente é determinada por $T(E, V)$ na janela de até +4 V).

A área integrante da curva de transmissão na janela de *Fermi* denota as magnitudes das correntes mostrados nas figuras 3.6, 3.7 e 3.8. Para explicar o efeito de retificação, nós delineamos as transmitâncias dos PPVs das figuras 3.6, 3.7 e 3.8. Primeiramente para polarização direta.

Quando a tensão é menor que 2.4 V, a janela de tensão é muito estreita para incluir a transmissão principal. Então, a retificação não é óbvia nesta região. Com a voltagem crescente, a janela é bastante alargada de modo a incluir o ponto de transmissão principal que acontece para voltagens maiores que 2.4 V sob polarização direta ver figuras 3.10 (a, b e c).

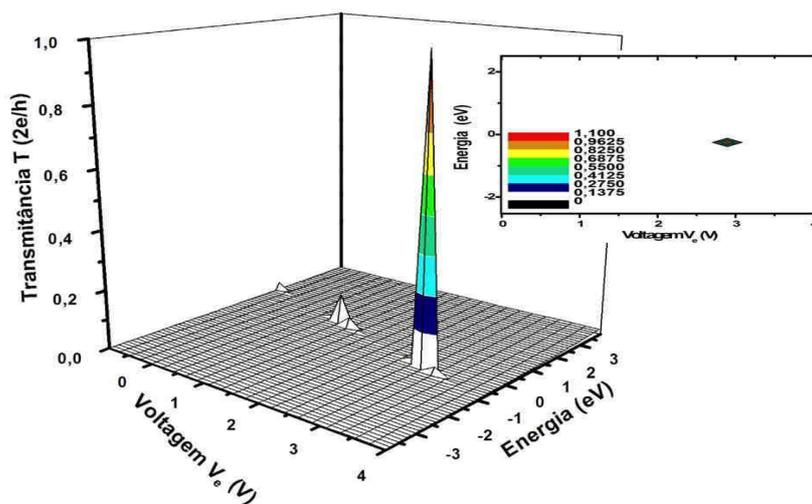


Figura 3.10(a): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV1 sob polarização direta.

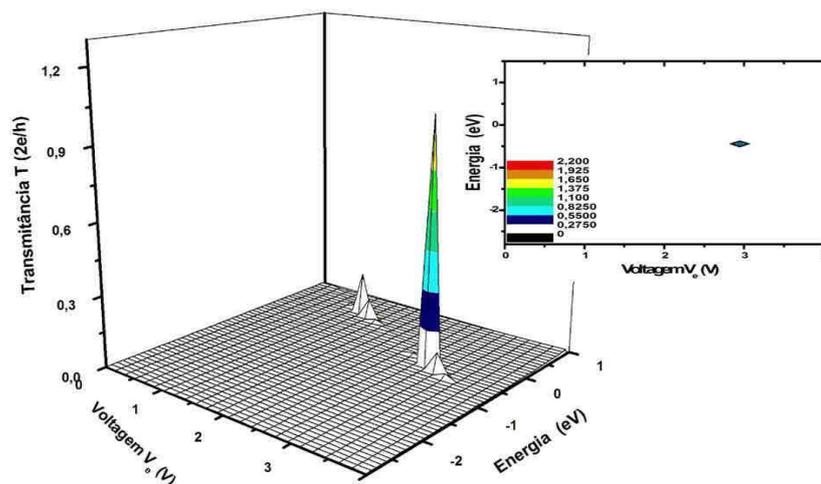


Figura 3.10(b): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV2 sob polarização direta.

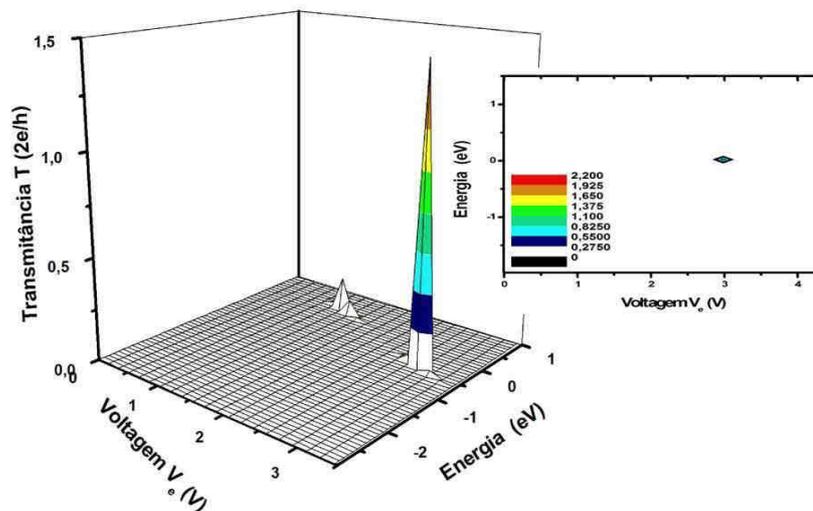


Figura 3.10(c): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV3 sob polarização direta.

Dando prosseguimento ao trabalho iniciamos a investigação da transmitância sob polarização reversa para uma janela de até (- 4 V). A área integrante da curva de transmissão na janela de *Fermi* denota as magnitudes das correntes mostrados nas figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

Novamente para explicar o efeito de retificação, nós delineamos as transmitâncias dos PPVs das figuras 3.6, 3.7 e 3.8 agora para polarização reversa.

As Figuras 3.11(a, b e c) descrevem a correlação entre a corrente e a transmitância evidenciada através dos dois pontos de transmissão que acontecem para voltagens maiores que -2.0 V e para voltagens maiores que -3.5V.

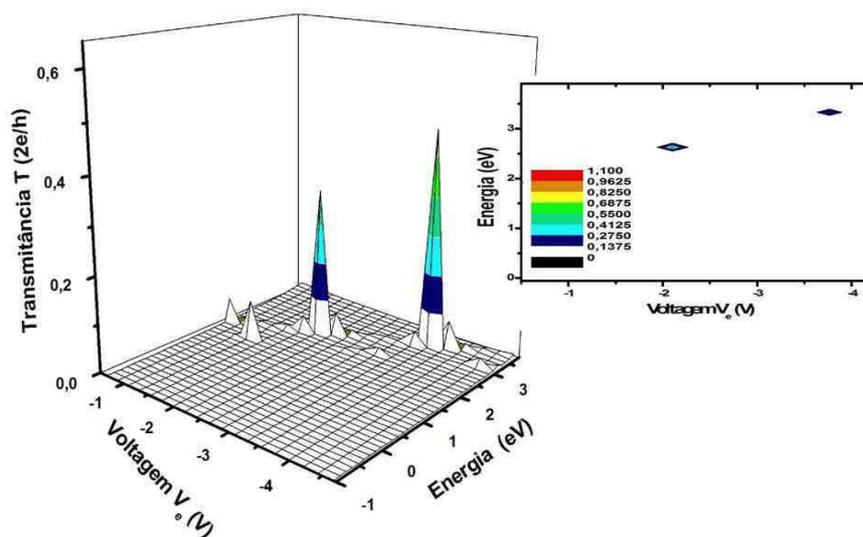


Figura 3.11(a): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV1 sob polarização reversa.

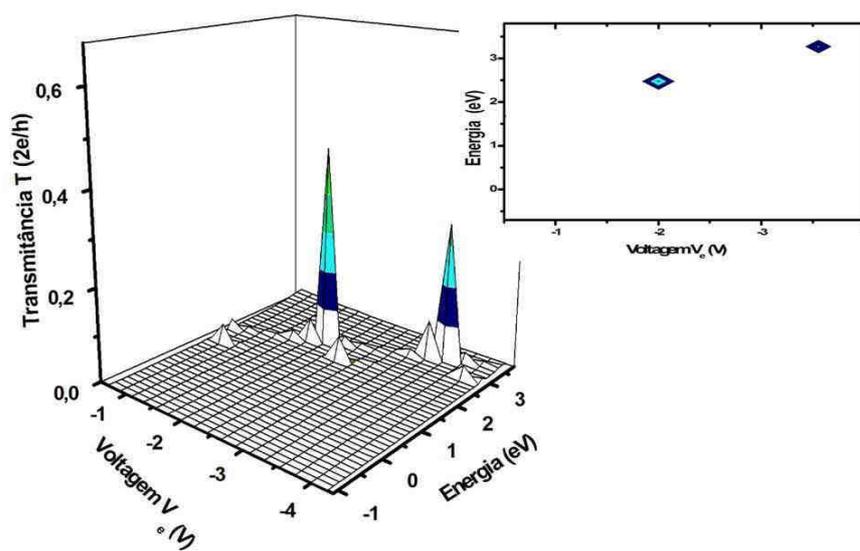


Figura 3.11(b): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus voltagem para o PPV2 sob polarização reversa.

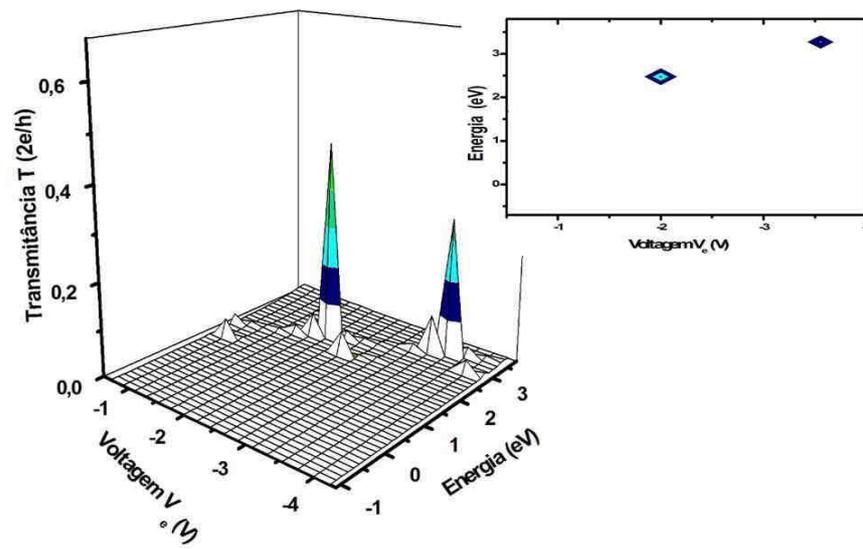


Figura 3.11(c): Gráfico da Transmitância em 3D e mapa da energia versus tensão para o PPV3 sob polarização reversa.

CAPÍTULO 4

Quiralidade Molecular

4.1. Introdução

Quiraridade é um termo adotado por Lorde Kelvin para descrever a ausência de simetria de espelho de alguns objetos geométricos, este é um fenômeno onipresente na natureza [36]. A analogia da relação existente entre as mãos esquerda e direita levou Lord kelvin a adotar para tais objetos a designação de quirais (do grego *chiros* significa mão).

Em 1815, Biot descobriu que determinadas substâncias, tais como açúcar, apresentavam atividade óptica tanto na forma cristalina como em solução. Isso levou a concluir que essas substâncias possuíam assimetria nas suas próprias moléculas isso levou a concluir que essas substâncias possuíam assimetria em suas próprias moléculas, pois estas não eram destruídas na fusão ou dissociação. Essa assimetria é chamada de assimetria molecular [40].

Em 1948 Pasteur estudando o processo de fermentação da uva, trabalhava com uma solução opticamente inativa de tartarato de sódio. Ao cristalizar a solução obteve dois tipos de cristais assimétricos e opostos entre si. Em seguida, Pasteur dissolveu os dois tipos de cristais separadamente em água obtendo soluções opticamente ativas. Sendo que uma girava no plano polarizado da luz para direita e outra para a esquerda. Pasteur atribuiu à atividade óptica a uma assimetria molecular [37].

Quando um feixe de luz polarizado passa por uma solução de enantiômeros, cujas moléculas não apresentam orientação oposta entre si, ela então sofre desvio como mostrado na figura 4.1. Pode-se dizer que uma solução contendo enantiômeros é caracterizada como opticamente ativa. Descrevemos enantiômeros como objetos capazes de girar no plano de luz polarizada, de um mesmo ângulo, mas em sentidos opostos. O termo enantiômero é originado da palavra *enatiomorfos* (*enatios*=oposto; *morfos*=forma).

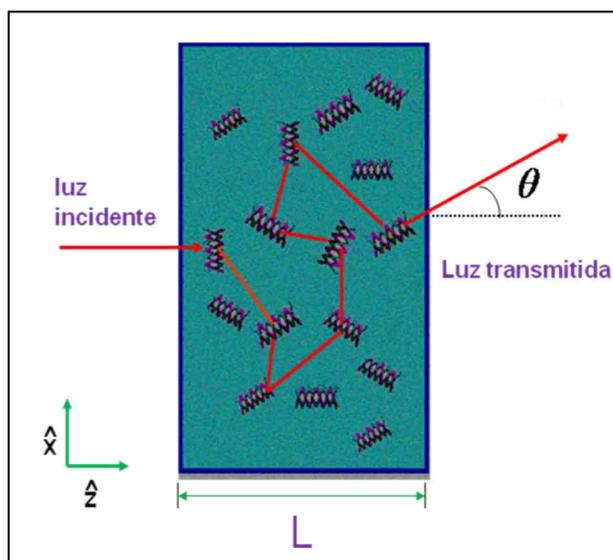


FIGURA 4. 1- Bloco geométrico de enantiômeros opticamente ativos por: F.A. Pinheiro and B.A. van Tiggelen, J. Opt. Soc. Am. A **20**, 99 (2003).

Estudos posteriores mostraram que a aplicação de um campo magnético paralelo ou antiparalelo ao feixe luminoso resulta em seleção de enantiômeros opostos para uma mesma concentração [38]. Este fenômeno acontece sob condições onde a simetria de paridade e a inversão temporal das simetrias é quebrada simultaneamente. A relação entre a atividade natural e magneto óptico é chamada o magneto-chiral (MC).

4.1.1 Elementos de quiralidade

A *configuração* é um aspecto muito importante da estrutura molecular, ela descreve como os átomos estão distribuídos num espaço tridimensional como pode ser observado nas estruturas da figura 4.2. Assim, um objeto é quiral sempre que sua imagem não for sobreposta no espelho.

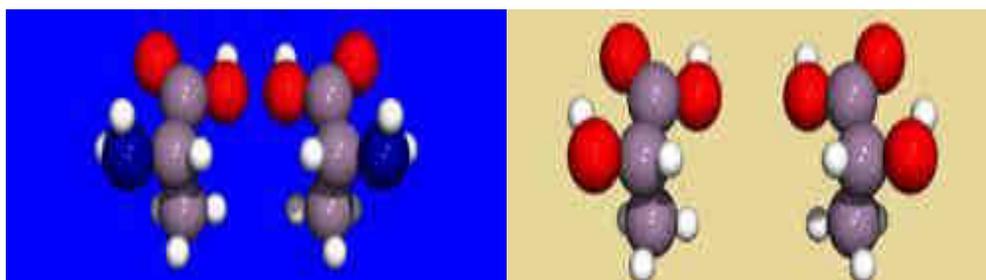


FIGURA 4.2- Exemplos de moléculas cuja imagem especular não é sobreponível [39].

Porém, moléculas são suscetíveis de mobilidade conformacional, isto é, as posições dos átomos mudam em consequência da rotação livre em torno de ligações simples. Esta dificuldade desaparece se considerarmos os elementos de simetria presentes na molécula. Podemos determinar a quiralidade molecular pela presença do eixo de rotação impróprio.

A rotação imprópria é uma operação de simetria que consiste na rotação da molécula, por certo ângulo, com uma reflexão no plano perpendicular a esse eixo figura4. 3.

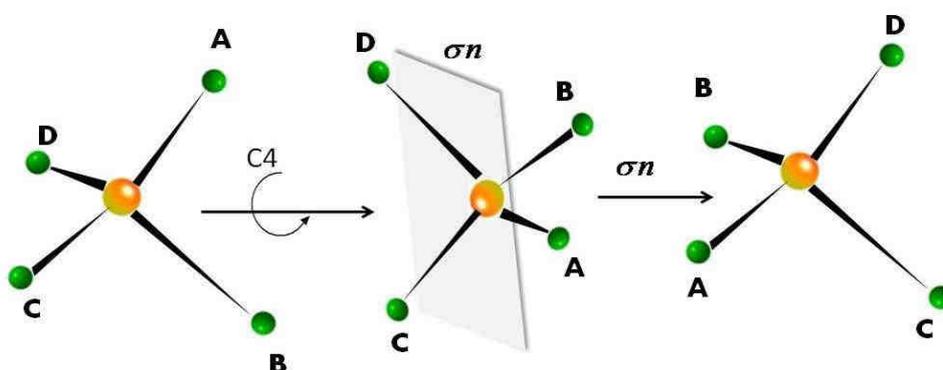


FIGURA 4.3: Aplicação do eixo de rotação na molécula de metano onde a operação mostra que a molécula é aquiral [27].

Podemos entender que a molécula não será dita quiral quando ela sofrer uma rotação imprópria e esta operação de simetria impossibilitar que ela seja distinguida de sua estrutura antes da rotação.

Outro elemento quiral é o *Eixo de Quiralidade* que surge quando a quiralidade se manifesta em consequência dos substituintes em torno de um eixo. Um exemplo são os alenos como ilustrado na figura 4.4 abaixo:

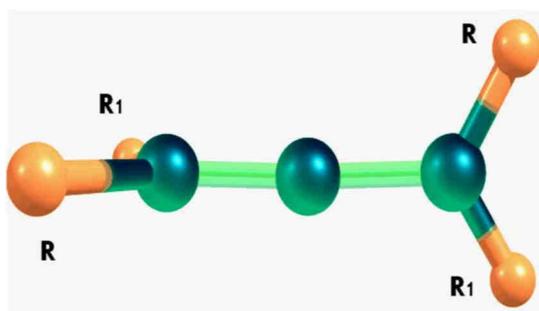


FIGURA 4.4- Uma molécula de Aleno[40].

Os compostos que possuem eixo de quiralidade são chamados de axialo-quirais. Outro tipo de quiralidade deve-se a forma espacial que a molécula adota. Neste caso a molécula de DNA possui a forma helicoidal e enrolar-se somente para a esquerda.

4.2. Metodologia

4.2.1. Quantificando o grau de quiralidade molecular

Nós apresentaremos agora outro elemento para medir o grau de quiralidade de uma determinada molécula, este outro método nos proporciona um ganho a mais, pois nos permite medir quiralidade em termos de quantidade (ou seja, nos permite dizer o quanto um sistema é mais quiral dependendo do seu grau geométrico). Tendo em mente que quiralidade requer a ausência de simetria de inversão, nós propomos analisar quiralidade por uma sucessão infinita de pseudo-escalares. Um pseudo-escalar é invariante sob rotação e muda sinal sob uma inversão. Definimos então o índice quiral ψ de acordo com a referência [41]:

$$\psi = Q^{il} B^{jm} \varepsilon_{ijk} S^{klm} \quad (4.1)$$

Note que B^{ij} é a componente biaxial e Q^{ij} a componente uniaxial.

$$S^{klm} = \sum_{\alpha} \left[r_{\alpha}^k r_{\alpha}^k r_{\alpha}^l - \frac{1}{5} (r_{\alpha})^2 (r_{\alpha}^k \delta^{lm} + r_{\alpha}^l \delta^{km} + r_{\alpha}^m \delta^{kl}) \right],$$

$$B^{ij} = \psi_B (e_1^i e_1^j - e_2^i e_2^j) \equiv \psi_B \tilde{B}^{ij} \quad (4.2)$$

$$Q^{ij} = \psi_Q \left(e_3^i e_3^j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \equiv \psi_Q \tilde{Q}^{ij}$$

A componente biaxial varre o plano da molécula e a uniaxial corresponde ao vetor fora do plano originado do produto vetorial dos vetores biaxial. O vetor fora do plano caracteriza um sistema em 3 dimensões. O caráter tridimensional para o PPV é assegurado pelo grupo ortopropil acoplados aos anéis da cadeia principal.

Na equação 4.2 δ_{ij} é a delta de Kronecker, r_{α} é o vetor de posição do átomo α relativo ao centro de massa molecular e ψ_B e ψ_Q são os autovalores que correspondem às matrizes \tilde{B} e \tilde{Q} , respectivamente. A base ortonormal de vetores $\{e_1, e_2, e_3\}$ especifica as direções do eixo principal da molécula. ψ depende das posições atômicas e matematicamente provê uma medida de quanto uma molécula é quiral. Também, ψ vai a

zero para configurações aquirais, como estruturas bidimensionais e moléculas compostas de menos de quatro átomos [41].

Assim, da mesma maneira que uma distribuição de carga pode ser descrita por vários momentos de multipolo, analogamente uma molécula quirais pode ser descrita por parâmetros quirais. Se qualquer um destes parâmetros é diferente de zero, então a molécula, é quirais [41].

4.3- Transporte em moléculas quirais

Condutores elétricos podem ser quirais [42]. Onsager foi o primeiro a considerar as propriedades de simetria para um coeficiente de transporte generalizado, como a condutividade elétrica [43]. Outro campo promissor é o da biotecnologia, as pesquisas do transporte eletrônico pelas bases da molécula de DNA mostram que o fenômeno da transdução acontece por tunelamento ressonante [44].

Na proposta de dispositivo funcional são candidatos promissores, os nanotubos de carbono, como exemplo, os de parede-simples dependendo de características estruturais como o diâmetro e a quiralidade [45]

Com o trabalho pioneiro de Aviram e Ratner [8], propriedades de simetria de moléculas quirais foram exploradas para gerar retificação devido à natureza ressonante de transferência de elétron [46–47].

Outro exemplo importante da forte correlação entre geometria molecular e transporte eletrônico molecular é determinado na referência [48], onde a condutância determinada experimentalmente de moléculas de bifenil se mostrou dependente do quadrado do cosseno do ângulo de torção entre os anéis fenila.

Apesar da intensa pesquisa nos efeitos de geometria molecular e quiralidade em transporte eletrônico, não é comum encontrar na literatura estudos sobre as conexões entre índices quantitativos de quiralidade baseado em geometria molecular e observáveis físicos dentro do transporte eletrônico. Cálculos usando o *índice quirais* puramente geométrico, proposto no item 4.2.1, sugere que seja possível determinar quantitativamente o grau de quiralidade molecular por medidas de transporte eletrônico, mostrando que característica I-V de dispositivos moleculares constituem uma manifestação direta do grau de quiralidade.

4.4- Resultados

Iniciamos a investigação da conexão existente entre transporte eletrônico e o grau de quiralidade. Para isso daremos continuidade ao estudo de transporte eletrônico do PPV previamente relatados no capítulo 3. No entanto apresentaremos, a partir de agora, os resultados que o relacionam com o grau de quiralidade molecular.

Esta conexão é mostrada na Figura 4.5, onde o módulo da corrente $|I|$, calculada pelo método HF e o índice quiral calculada usando a equação 4.1 são exibidos como uma função de V para o PPV 1 e PPV 3.

A configuração molecular sofre mudanças de acordo com a variação de V , ou seja, para gerar uma configuração mais estável há um jogo de posições atômicas e conseqüentemente um valor diferente de Ψ para cada valor de V .

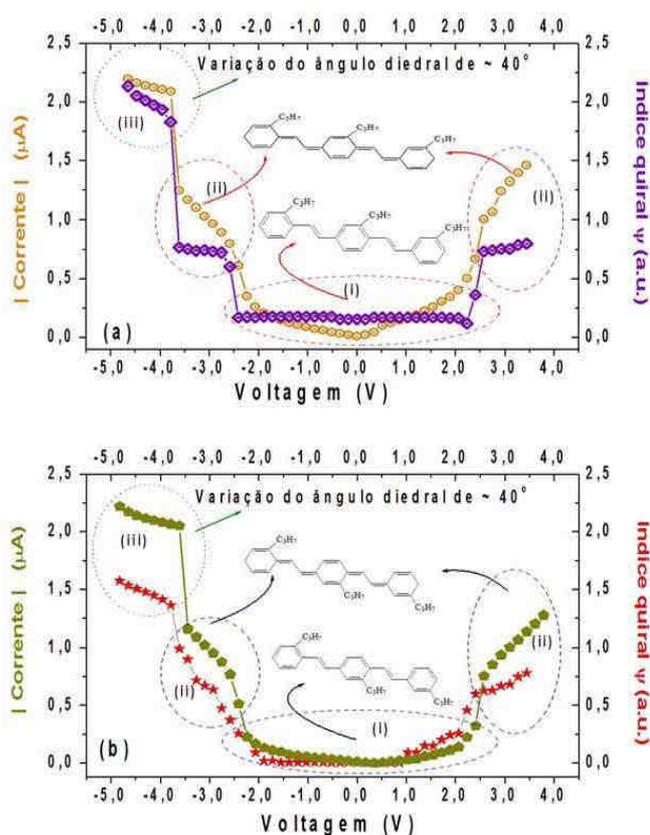


FIGURA 4. 5:Módulo da corrente $|I|$ e índice quiral Ψ em função da voltagem V para (a) PPV1 e (b) PPV3. Com três configurações (i)quasi-planar e aromático, (ii) quasi-planar e quinoidal e (iii) tridimensional e quinoidal.

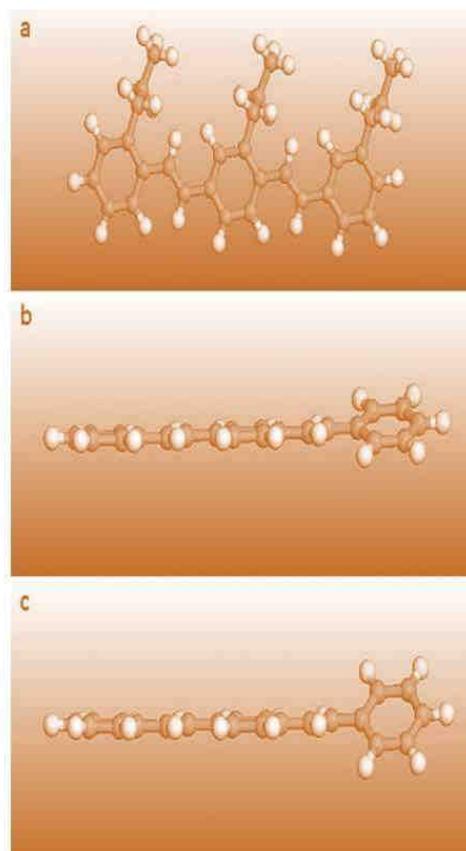


FIGURA4.6:Visão esquemática do PPV3. (a) Vista frontal e lateral com variação do ângulo diedral em (b) 15° e (c) 30°.

No gráfico vemos o comportamento estrutural e eletrônico da molécula do PPV que apresenta três conformações e se manifestam com três comportamentos característicos analisados por Ψ e $|I|$.

Para a molécula PPV1 eles são:

(i) para $-2,4V < V < 2,2V$ a molécula é quasi-planar (variação do ângulo diedral θ de poucos graus) e possui um caráter aromático.

(ii) para $-3,6V < V < -2,4V$ e para $V > 2,2V$ a molécula também é quase-planar, a molécula adquire uma configuração quinoïdal e acontece a primeira região de ressonância.

(iii) para $V < -3,6V$ vemos que uma nova ressonância acontece, dando origem a uma mudança no ângulo diedral de $\theta \approx 40^\circ$.

No gráfico b figura 4. 5, novamente os três comportamentos são encontrados agora para a molécula do PPV3, mas com valores ligeiramente diferentes de V . A figura 4. 6 mostra a conformação do PPV3 sob variação do campo elétrico externo. Os radicais C3H7 foram retirados de (b) e (c) para melhor visualização.

A Configuração (iii) é caracterizada por um aumento mais pronunciado de $|I|$ e Ψ , pelo fato de que as moléculas adquirem um grande componente fora do plano [49]. Assim Ψ , e, por conseguinte $|I|$, aumenta abruptamente visto que o índice quiral esperado para uma molécula 3D seja bem maior do que para uma molécula quase planar.

4.4.1-Momento de dipolo e índice quiral

Neste tópico mostraremos a importância do momento dipolo de moléculas relacionadas à assimetria de curvas de carga-voltagem. A análise dos efeitos do dipolo molecular em curvas características de $I-V$ [48] ajudam a entender em condições físicas a conexão entre Ψ e I .

Recentes estudos mostram que a presença de uma interface de dipolo molecular em heterojunções afeta a distribuição de carga entre a junção e conseqüentemente modificam experimentalmente a diferença de potencial [48].

Na Figura 4.7, o módulo do momento de dipolo molecular p e Ψ são calculados como uma função de V , para ambas as moléculas do PPV1 e PPV3.

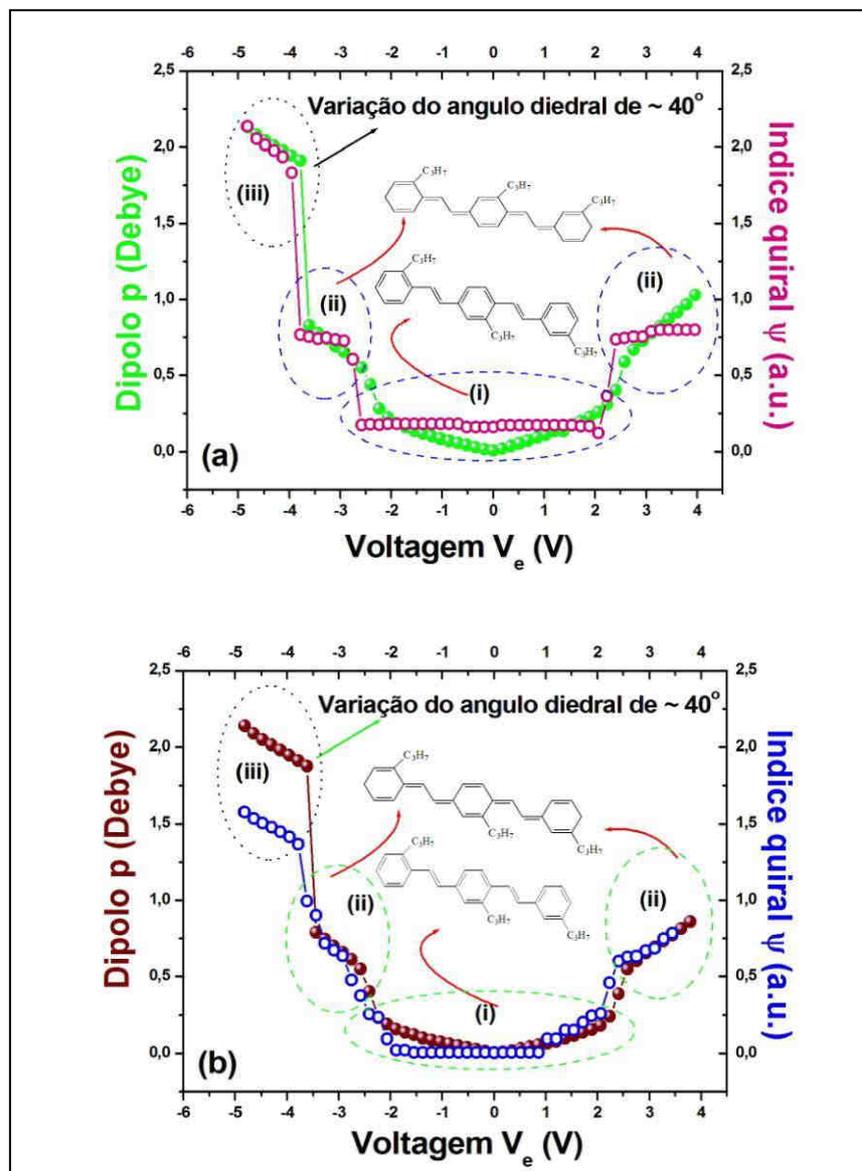


FIGURA 4.7: Momento de Dipolo p e índice quiral Ψ como uma função de voltagem externa V para: (a) PPV1 e (b) PPV3, exibindo os mesmos três comportamentos característicos apresentados na Figura 4.5

Mostramos que p e Ψ também são fortemente correlacionados e pode ser explicado pelo fato que, quando uma molécula tem um momento de dipolo elétrico permanente, é possível relacionar Ψ a p [48], nossos resultados mostram que p exibe os três comportamentos característicos (i, ii, iii) informado para a corrente na figura 4.5.

Para modelar este efeito, nós podemos descrever o transporte molecular eletrônico como um processo de tunelamento no qual a altura efetiva da barreira de junção, Φ_{ef} , é alterada pela contribuição do dipolo molecular Φ_{dip} [48]:

$$q\Phi_{ef} = q\Phi_{junc} - q\Phi_{dip} \quad (4.3)$$

Onde Φ_{junc} é a contribuição dos contatos à altura de barreira (por exemplo, no caso de contato metálico Φ_{junc} corresponde à função trabalho de metal). A formação de barreira tem papel importante no comportamento dos níveis de energia na junção, a densidade de portadores na barreira é muito menor e tem resistência muito maior.

O Φ_{dip} é determinado por:

$$\Phi_{dip} = (P \cos \theta) / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (4.4)$$

Onde, P é o momento de dipolo total por unidade de área, ε é a permissividade dielétrica molecular no meio, ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo, e θ é o ângulo entre o P e a normal para os contatos, ou, θ é o ângulo diedral.

A referência [48] permite calcular a corrente pela barreira em função de uma tensão externa:

$$I = I_0 \exp \frac{-q\Phi_{ef}}{KT} \quad (4.5)$$

Onde I_0 é relacionado à fórmula de emissão termiônica ordinária [50]. A equação 4.5 é usada para descrever experimentalmente as características I-V em heterojunções com moléculas adsorvidas na interface [48]. Assim, nossos cálculos de transporte foram executados a temperatura ambiente, de forma que $\Phi_{dip} \ll kT$, equações 4.3 e 4.5

$$I \simeq I_0 \exp \left(\frac{-q\Phi_{junc}}{KT} \right) \left(1 + \frac{qP \cos \theta}{KT \varepsilon \varepsilon_0} \right) \quad (4.6)$$

A equação 4.6 mostra que, em uma primeira aproximação, I é proporcional ao momento de dipolo molecular que explica a dependência linear entre Ψ e p encontrados em nossos cálculos de transporte.

Desde que Ψ em primeira aproximação é proporcional a p [48] verificado na Figura 4.7, o argumento anterior também explica porque Ψ é correlacionado com I e p . Devido à equação 4.6, está claro a dependência de I e o ângulo diedral θ podem ser interpretados como um parâmetro de torção que governa o comportamento de Ψ em moléculas de PPV visto na figura 4.5.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

Nessa dissertação, nos concentramos em caracterizar o transporte eletrônico em dispositivos moleculares para dois compostos orgânicos o PSS e o PPV, para isso, fizemos o estudo teórico sobre efeitos de campo elétrico na estrutura eletrônica dos sistemas moleculares.

Através de cálculos de primeiros-princípios nós investigamos o acúmulo de carga (Carga-Voltagem). E via função de Green de não equilíbrio determinamos a Corrente-Voltagem através de parâmetros que ajustam a curva I-V, por nossos resultados mostramos que as propriedades de transporte apresentam uma equivalência entre os dois métodos.

Em relação ao PSS demonstramos o transporte eletrônico simulado numa estrutura molecular (fonte – ponte molecular- π heterogênea – dreno) composto por grupos azo. Desse modo os cálculos de acúmulo/depleção de carga e curvas de capacitância como uma função de uma voltagem externa aplicada na direção da ponte nos permitiu concluir que:

(a) O efeito de retificação no sistema foi verificado.

(b) Para polarização reversa foi obtido curvas assimétricas I-V relacionadas à natureza de sistema.

(c) Também, este semiconductor orgânico poderia ser utilizado como um transistor de efeito de campo com regiões de operação bidirecionais, com polarização direta e reversa.

Esta característica poderia ser seguida pela natureza quântica da estrutura orgânica como uma única combinação eletrônica e como comportamento não-ohmico de dispositivos eletrônicos moleculares.

Em geral, nós temos mostrado o design de um nanodispositivo orgânico 2-terminal com heteroátomos na estrutura que provocam níveis de poço-quântico e apresentam uma dependência particular com o modelo proposto bem com a distribuição de carga singular (I-V) e assinatura de efeito de capacitância.

Para o PPV estabelecemos uma ligação entre o grau de quiralidade molecular e transporte eletrônico, este modelo contém contribuições pertinentes e fundamentais à comunidade que trabalha em eletrônica molecular. O caráter de retificação eletrônico molecular no PPV foi validado através de cálculos que quantificam a quiralidade molecular, ou seja, o índice quiral. Assim, a investigação da conexão entre transporte eletrônico em oligômeros (PPV) e o grau geométrico de quiralidade foi bem descrita. Nós demonstramos que tanto as características I-V como o momento dipolo destas estruturas são uma manifestação direta do grau de quiralidade. Na evolução de nosso trabalho também fizemos cálculos dos níveis multieletrônicos e os espectro de transmissão do PPV que nos permitiu um ganho adicional na compreensão do sistema.

Além disso, nós suspeitamos que a conexão entre transporte eletrônico e o grau de quiralidade não só é válido para moléculas de PPV, mas também para outras moléculas.

A proposição de transporte eletrônico de outras nanoestruturas através do aperfeiçoamento de nossos cálculos é de grande interesse. Neste trabalho, uma correlação foi estabelecida entre transporte eletrônico de oligômeros conjugados de PPV [49] e o índice quantitativo de quiralidade molecular medidos através do índice quiral (ψ) puramente geométrico. E num trabalho mais recente, esta conexão foi confirmada como um modelo mais geral através de medidas de condutância em junções de moléculas de bifenil acopladas a eletrodos orgânicos de nanotubos de carbono e indicou que o índice quiral medido na junção é proporcional a lei do $\cos^2\theta$ e também é correlato à corrente na junção [51].

Por essas propriedades peculiares, nós estamos investigando uma nova conexão, agora entre o índice quiral e a variação da pressão em sistemas que sofrem mudanças conformacionais assim produzindo um valor diferente de ψ para cada valor de pressão. Resultados experimentais [52] analisados por espectroscopia Raman num estudo de altas pressões encontraram transições de fase indicadas pela mudança de sinal do Raman assim como nossas medidas teóricas de quiralidade sugerem que a medida de ψ além ser correlato dentro transporte eletrônico, também é indicado como um método teórico para medidas quantitativas de transição de fase em sistemas submetidos à pressão.

Por fim, nesta dissertação Transporte Eletrônico e Quiralidade Molecular: Um Estudo de Dispositivos Orgânicos em Sistemas de Dois Terminais vem contribuir para essa nova visão científica da nanociência ligada a eletrônica molecular.

5.1. Referências Bibliográficas

- [1] S. M. Resende, *Materiais e dispositivos Eletrônicos*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [2] A. S. Chaves, E. C. Valadares, e E. G. Alves, *Aplicações da Física Quântica: Do Transistor à Nanotecnologia*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2005).
- [3] F. M. Souza, *Tese de Doutorado em Física*, UFSCar (2004).
- [4] A. Greco, *Ciência do Mundo Nano em SP: Ponto Quântico, Fio de Ouro* (2004).
Site: <http://www.inovacao.unicamp.br/especial/nanotech/news-pquantico.html>
- [5] J. R. Heath, and M. A. Ratner, *Physics Today*, **20**,43 (2003).
- [6] M. A. Pickholz, *Tese de Doutorado em Física*, IFGW-UNICAMP (1999).
- [7] J. C. Ellenbogen, and J.C. Love, *Proceedings of the IEEE*, **88**, 386 (2000).
- [8] A. Aviram, and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett*, **29**, 277 (1974).
- [9] A. S. Martin, J. R. Sambles and G. L. Ashwell, *Chem. Phys. Lett*, **70**, 218 (1993).
- [10] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. Van Wees, and S. J. Van Der Molen, *Nano Lett*, **9**, 11 (2009).
- [11] D. B. Lima, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci*, **5**, 1445 (2008)
- [12] M. Kula, J. Jiang, and Y. Luo, *J. Comput. Theor. Nanosci*, **5**, 401 (2008)
- [13] J. Del Nero, F. M. Souza, and R. B. Capaz, *J. Comput. Theor. Nanosci*, **7**, 1 (2010).
- [14] B. C. Das, and A. J. Pal, *Organic Electronics*, **7**, 8 (2007).
- [15] M. Catanho, G. Malpaz, and A. Montheo, *Quím. Nova*, **29**, 5 (2006).
- [16] E. R. Granhen, *Dissertação de mestrado em Engenharia Elétrica*, UFPA (2009).
- [17] A. Staykov, D. Nozaki, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem*, **C 111**, 11699 (2007).
- [18] J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, C. A. B. Silva Jr, C. P. de Melo, B. Laks, and J. Del Nero, *Mater. Sci. Eng*, **28**, 1076 (2008).
- [19] J. G. Amazonas, J. R. Guimaraes, S. C. S. Costa, B. Laks, and J. D. Nero, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **759**, 87 (2008).

- [20] W. L. Shacklette, R. R. Chance, M. D. Ivory, G. G. Miller, and R. H. Baughman, *Synth. Met*, **1**, 307 (1979).
- [21] J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. C. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [22] Z. C. D. Braun, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys*, **72**, 5177 (1993).
- [23] J. Gruber, *Quím. Nova*, **17**,04 (1994).
- [24] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica*, Editora Campus, São Paulo (1994).
- [25] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys*, **23**, 69 (1951).
- [26] A. C. M. Carvalho, *Tese de Doutorado em Física*, IFGW - UNICAMP (2004).
- [27] J. C. T. Dias, *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*, Editora Orgal-Orlando LDA, Porto (1982).
- [28] J. D. M. Viana, S. Canuto, e A. Fazzio, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [29] L. L. E. Santos, *Tese de Doutorado em Física*, IFGW-UNICAMP (2001).
- [30] S. Datta, *Quantum Transport: Atomo to Transistor*, Cambridge University Press, Purdue (2005).
- [31] A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girão, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci*, **129**, 204701 (2008).
- [32] L. B. Silva, *Dissertação de Mestrado em Física*, UFSM (2004).
- [33] W. Khon, and L. J. Sham, *Phys. Ver. Lett*, **140**, 1133 (1965).
- [34] S. J. S. Silva, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci*, **6**, 490 (2009).
- [35] A. Fonseca: *Hidrocarbonetos Aromáticos* (2008).
Site: <http://ube-164.pop.com.br/repositorio/4488/meusite/organica/aromaticos.htm>
- [36] G. H. Wagnière, *On Chiralit na dthe Universal Asymmetry*, Wiley-VCH, Zürich (2007).
- [37] F. J. S. Pontes, *Dissertação de Mestrado em Química*, UFPE (2004).
- [38] G. L. J. A. Rikken, and E. Raupache, *Nature (London)*, **405**, 932 (2000).
- [39] I. Powis. *Molecular Chirality* (2008).
Site: http://www.chem.nottingham.ac.uk/PECD_ChiMol.phtml
- [40] H. J. C. Neves. *Quiralidade e Atividade biológica* (1998).

Site: <http://www.dq.fct.unl.pt/qof/stereo3.html>

- [41] A. B. Harris, R. D. Kamien, and T. C. Lubensky, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1745 (1999).
- [42] G. L. J. A. Rikken, J. Fölling, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236602 (2001).
- [43] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931).
- [44] H. W. C. Postma, *Nano Lett.* **10**, 420 (2010).
- [45] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature (London)*, **402**, 273 (1999).
- [46] A. Vilan, A. Shanzer, and D. Cahen, *Nature (London)*, **404**, 166 (2000).
- [47] I. I. Oleynik, M. A. Kozhushner, V. S. Posvyanskii, and L. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096803 (2006).
- [48] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nature (London)*, **442**, 904 (2006).
- [49] F.A. Pinheiro, S. J. S. Silva, E. R. Granhen, and J. Del Nero, *Phys. Rev. B*, **81**, 115456 (2010).
- [50] E. H. Rhoderick, and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- [51] C. A. Brito Silva Jr, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, J. F. P. Leal, J. Del Nero, F. A. Pinheiro, *Phys. Rev. B*, **82**, 085402 (2010).
- [52] C. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M.Kalbac, M. Zupalova, and L. Kavan, *Phys. Rev. B*, **77**, 125418 (2008).

Apêndice A - Artigo 1

Neste apêndice, encontra-se o artigo *Design of Highly Integrated Organic Nanodevice* publicado no JOURNAL OF COMPUTATIONAL AND THEORETICAL NANOSCIENCE. Aqui, suas figuras foram suprimidas, pois são utilizadas nesta dissertação. Na tabela (A.1), encontram-se as correlações de figuras do artigo contidas na dissertação (e estão localizadas nos capítulos 1 e 3):

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

ARTIGO	DISSERTAÇÃO
FIGURA	FIGURA
1	1.4
2	3.1
3	3.2
4	3.3

Design of Highly Integrated Organic Nanodevice

Shirsley J. dos Santos da Silva¹ and Jordan Del Nero¹

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

In recent experimental work it was found that for a current–voltage bistability in/an organic semiconductor working as multilevel switching (B. C. Das and A. J. Pal, *Organ. Electron.* doi: 10.1016/j.orgel.2007.07.008). Due to the experimental motivation, we simulate the electronic distribution properties as charge accumulation/depletion-voltage and capacitive effects-voltage of a similar organic compound by means of the quantum mechanics methodology. Also, our theoretical results are consistent with: (i) similar behavior for positive bias when compared with experimental one; (ii) prediction as asymmetric feature for negative bias, e.g., asymmetric majority Carrier transportation curve for Ponceau SS device; (iii) resonance tunneling type conduction in the I–V signature. For both bias (positive and negative) the resonance is addressed and it explains as a bi-directional molecular transistor or memory device.

Keywords: Organic Nanoelectronics, Donor–Large Heterogeneous π Bridge–Acceptor, Ab Initio Quantum Mechanics.

1. INTRODUCTION

Since the first paper done by Aviram and Ratner¹ where an organic molecular system with a donor and an acceptor group were attached by a saturated carbon bridge and presenting a strong current rectification several works have been done.

To design and construct devices based on organic electronic, it is necessary to mainly investigate the Carrier transport in these structures.²⁻⁶ It is possible to organize in a few steps and the most usual situation is when the Fermi level of contact (metallic) is between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) provoking the majority carriers transport decrease with the length of the molecule. Henceforth, if the electronic transport has a length independent, e.g., dominated by contact scattering increasing with the number of atoms bonded. Otherwise, if it happens changes as *trans-cis* and planar–non-planar in the molecular structure. Of course, the well-known ohmic behavior should be addressed where the electronic transport for organic structures is length inversely dependent when aromatic rings associated with others molecular structures.²⁻⁶ Although, one of the most important phenomena is provoked by the structural changes as soliton, polaron and bipolarons. The Polyacetylene has fundamental degenerated electronic states and the extra carrier in the structure provoke a structural deformation.⁷⁻⁸

For non-degenerate semiconducting organic polymers as Poly-*para*-phenylene-vinylene derivative⁹⁻¹⁰, two charges are trapped in the structure.

Campione and co-workers¹¹ propose a rule where they have been demonstrated that organic islands grown on the silica substrate randomly oriented when compared with the contact plane. Otherwise, within the KAP substrate have shown to exhibit a preferred orientation. These results and the proposed model are in agreement with optical measurements.

Likewise, several experimental works to construct field effect transistor have been done.¹²⁻¹⁵ In these works, it becomes clear the difficult to find out a rule concerning to define correlation of the device performance as majority carrier transporter,¹² as well as the high sensibility of environment where the device is constructed¹²⁻¹³ and the correlation between molecular alignment and device performance¹⁴. The mobility shows values in different conditions¹²⁻¹⁵ between $0.008 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$ and $0.240 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$.

In recent theoretical work¹⁶⁻¹⁷ it raised up a fundamental rule where a π -bridge molecular structure can be used as a field effect transistor as well presented a new approach to study the majority carrier flow into this class of material. Wu et al.¹⁸ done a complementary work showing that organic push-pull molecular systems could be simulated by hybrid time-dependent density functional theory indicating that zwitterionic states assume full charge separation activating possible optically forbidden states.

In this paper will be addressed the design of molecular structure recently proposed by Das and Pal¹⁹ by first principle quantum mechanics calculation. The next section, details of the system investigated and the methodology utilized. The results and conclusions will be presented in the last two sections.

2. METHODOLOGY AND SYSTEM

By a coupled Density Functional Theory (*DFT-B3LYP/6-31G(p, d)* and *LANL2DZ*) methodology to investigate the *Sulfur* terminals attached in *Gold* atomic groups, it is possible to find out the following conclusions²⁰:

- (a) An asymmetric current–voltage signature was found, and rectification ratio equal to 7 for forward and reverse bias, as well as the
- (b) absorption spectra could be predicted showing
- (c) representative molecular states that have influence in the nanodevice.
- (d) Also, for design of molecular electronic devices, π and σ bonds could rule significantly different pattern.

Following these clues we improve our technique to design our device.

We have utilized this methodology in the structures presented in Figure 1 as a general procedure for σ or π bridges structures, once this system can be considered as a source–bridge–drain chain. Hartree-Fock (HF) derivative Hamiltonian such as the ones contained in Gaussian package²¹ was utilized. The organic semiconductor Ponceau SS is considered for the device as follow: (i) horizontally the structural backbone composed by phenyl rings attached by *azo* Nitrogen bonds and (ii) the *Sulfur* atoms have attached Oxygen atoms in the extremities.

Usual basis sets were used for all calculations and the conformational geometries of the analyzed molecular device were fully optimized in the form of Roothaan-Hall matrix in a closed shell model including external electrical field and coefficient matrix in the form of linear combination of atomic orbitals. Also, the Fock matrix with several terms includes core, Coulomb, exchange interaction energies, and the influence of external fields energy as presented before.²²⁻²⁵

This paper could be understood as a two-terminal molecular device within specific atomic sites to simulate the gate terminal. The intention is find out manifestations of the transport properties unusual in ordinary devices.

3. RESULTS AND DISCUSSION

For investigation of charge distribution in the molecular device (Fig.1) are considered 4 model-types as described in Figure 2 (describing the donor part): (*model 1*) the phenyl ring; (*model 2*) the phenyl ring + the first *azo* group; (*model 3*) the phenyl ring + the first *azo* group + the second phenyl ring; and (*model 4*) the phenyl ring + the first *azo* group + the second phenyl ring + the second *azo* group.

Applying an external electric field in the PSS derivative molecule (positive values from left to right) over the 4 models presented (Fig.2), we observe (Fig.3) that under forward and reverse bias occurs electronic rectification, alternating the source and drain signature bonded in the border of the device. By drift transportation the conduction is ruled by carriers (majority in this case) as typical Schottky diode works.

The PSSd presents asymmetric bi-directional electron transportation and the characteristics can be summarized as:

- (i) For Fields upper than 0.012 a.u. the PSSd presents the first resonance and goes to forward conduction region as breakover voltage a ($+V_{(BR)F}$) for upper values;
- (ii) The molecule is in the *off* state between -0.011 a.u. and 0.012 a.u.;
- (iii) Under reverse external electric fields the system presents reverse conduction region in between -0.011 and -0.017 ;
- (iv) The system presents a reverse breakover current ($-I_{(BR)R}$) when is established values approximately to -0.030 a.u. implying as similar Zener diode (also known as breakdown current of junction provoked mainly by the effect of double azo groups in the system).

In Figure 3, a special attention must be done in the region in between -0.011 a.u. and -0.020 a.u. showing smooth dependence, but still, with the model investigated. To increase this effect an analysis of the capacitance signature is described in Figure 4.

The capacitance for a molecular structure has a dependence of electrons number presented in the backbone of the molecule. In Figure 4, it is presented the capacitance versus voltage for the molecular device. Within the increase of reverse polarization, the charge accumulation in the gate abruptly decreases because it happens an increase of molecular quantum well until a specific value and increase again, e.g., increasing and decreasing the depletion region with two levels of saturation. For model 2 increases the quantum well when compared with model 1 (Same behavior for comparison between models 2 and 3 or 4 and 3). This occurs because the atoms attached are responsible for this region in the depletion of the device. This feature is very important for the design of new nanometric devices as prominent asymmetric Schottky devices and the material capacity of remains controlled capacitive effects²⁶.

4. CONCLUSION

We have thus demonstrated an approach for realizing simulation on electronic transport in a source–large π heterogeneous backbone–drain in an *azo*-family compound, the *Ponceau SS*. We calculate charge depletion/accumulation and capacitive signature as a function of an external voltage applied in the backbone direction. By our finds, a few rules raised out:

- (a) The rectification occurs in agreement with experimental result¹⁹;
- (b) For reverse bias it was obtained asymmetric $I-V$ curves related to the nature of system;
- (c) Also, this organic semiconductor could be utilized as a field effect transistor with bi-directional operation regions, in forward and reverse bias.

This feature could direct be followed by the quantum nature of organic structure as a single electronic compound and as Non-ohmic behavior for molecular electronic devices. It has been recently addressed²⁷ showing nonlinear voltage–current characteristic as an intrinsic organic FET.

Overall, we have showed the design of an organic 2-terminal nanodevice with heteroatoms in the structure provoking levels of quantum-wells presenting a particular dependence with the model proposed to analyze the charge distribution as well unique $I-V$ and $C-V$ signature.

Also, it is well-known that is necessary low temperatures to preserve substrate integrity and it could be solved with the integration of device+substrate by new approaches implying low assembly capacity and high manufacturing cost²⁸⁻²⁹.

Acknowledgment: Shirsley J.dos Santos da Silva is grateful to CNPq fellowship. We would like to thank FAPESPA for financial support.

References

1. A.A.viram and M.A.Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 29, 277 (1974).
2. M.A.Reed, C.Zhou, C.J.Muller, T.P. Burgin, and J.M.Tour, *Science* 278, 252 (1997).
3. C.Joachim and J.M.Gimzewski, *Proc. of the IEEE* 86, 184 (1998).
4. M.A.Reed, *Nat. Mater.* 3, 286 (2004).
5. I.I.Oleynik, M.A.Kozhushner, V.S.Posvyanskii, and L.Yu, *Phys. Rev. Lett.* 96, 096803 (2006).
6. I.I.Kaya and K.Eberl, *Phys. Rev. Lett.* 98, 186801 (2007).
7. F.C.Lavarda, D.S.Galvao, and B.Laks, *Phys. Rev. B* 45, 3107(1992).
8. J.D.Nero and B.Laks, *Synth. Met.* 84, 869 (1997).
9. Y.Yang and A.J.Heeger, *Nature* 372, 344 (1994).
10. J.D.Nero and C.P.de Melo, *Synth. Met.* 121, 1741(2001).
11. M.Campione, A.Borghesi, M.Moret, A.Sassella, B.Lotz, and A.Thierry, *Org. Electron.* 5, 141 (2004).
12. W.Y.Chou, Y.S.Mai, H.L.Cheng, C.Y.Yeh, C.W.Kuo, F.C.Tang, D.Y.Shu, T.R.Yew, and T.C.Wen, *Organ. Electron.* 7, 445 (2006).
13. J.B.Koo, C.H.Ku, J.W.Lim, and S.H.Kim, *Organ. Electron.* 8, 552 (2007).
14. E.Lim, B.-J.Jung, H.-K.Shim, T.Taguchi, B.Noda, T.Kabayashi, T.Mori, K.Ishikawa, H.Takezoe, and L.-M.Do, *Organ. Electron.* 7, 121 (2006).
15. S.Grecu, M.Roggenbuck, A.Opitz, and W.Brutting, *Organ. Electron.* 7, 276 (2006).
16. A.Sarai va-Souza, C.P.de Melo, P.Peixoto, and J.D.Nero, *Opt. Mater.* 29, 1010 (2007).
17. D.B.Lima and J.D.Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1445 (2008).
18. C.Wu, S.B.Tretiak, and V.Y.Chernyak, *Chem. Phys. Lett.* 433, 305 (2007).
19. B.C.Das and A.J.Pal, *Organ. Electron.* doi: 10.1016/j.orgel. 2007.07.008.
20. A.Staykov, D.Nozaki, and K.Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* 111, 11699 (2007).
21. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A. Robb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J.A.Montgomery, Jr., R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D. Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayala, Q.Cui, K.Morokuma, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B. Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortiz, A.G.Baboul, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.K Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, C.Gonzalez, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, C.Gonzalez, M.Head-Gordon, E.S.Replogle, and J.A.Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
22. J.R.Guimaraes, J.G.Amazonas, C.A.B.Silva, Jr., C.P.de Melo, B.Laks, and J.D.Nero, *Mater. Sci. Eng., C* doi:10.1016/j.msec. 2007.04.039 (2008).
23. D.B.Lima, M.A.L.Reis, F.M.Souza, and J.D.Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 563 (2008).
24. M.A.L.Reis and J.D.Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 567(2008).
25. J.G.Amazonas, J.R.Guimaraes, S.C.S.Costa, B.Laks, and J.D. Nero, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 759, 87 (2008).
26. K.L.Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2, 235 (2002).
27. T.-W.Kim, G.Wang, H.Song, N.-J.Choi, H.Lee, and T.Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 3487 (2006).
28. Y.Sun and J.A.Rogers, *Adv. Mater.* 19, 1897 (2007).
29. H.-C.Yuan and Z.Ma, *Appl. Phys. Lett.* 89, 212105 (2006).

Apêndice A - Artigo 2

Neste apêndice, encontra-se o artigo *Probing molecular chirality via electronic transport* no PHYSICAL REVIEW B **81** 115456 (2010). Aqui, suas figuras foram suprimidas, pois são utilizadas nesta dissertação. Na tabela (A.2), encontram-se as correlações de figuras do artigo contidas na dissertação (e estão localizadas nos capítulos 3 e 4):

Tabela A.2: Correlação entre as figuras e tabelas contidas no artigo/dissertação.

ARTIGO	DISSERTAÇÃO
FIGURA	FIGURA
1	4.6
2	3.9-a
	3.9-c
3	4.5
4	4.7

Probing molecular chirality via electronic transport

F. A. Pinheiro,¹ S. J. S. da Silva,² E. R. Granhen,² and J. Del Nero^{1,2}

¹ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro 21941-972, RJ, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

Received 7 December 2009; published 29 March 2010

We investigate electronic molecular transport in several conjugated organic oligomers by means of *ab initio* calculations and nonequilibrium Green's functions method. We demonstrate that the *I-V* characteristics of these molecules constitute a direct manifestation of their degree of molecular chirality, which is calculated using group theory and depends exclusively on the atomic positions. This result shows that electronic current through these specific molecules is strongly correlated with their geometrical degree of chirality.

DOI: [10.1103/PhysRevB.81.115456](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115456) PACS number_s : 73.63._b, 36.20.Ey, 11.30.Rd, 85.65._h

Chirality, a term coined by Lord Kelvin to describe the absence of mirror symmetry of some geometrical objects, is an ubiquitous phenomenon in nature.¹ Since the discovery of molecular handedness by Pasteur in 1848 and the birth of stereochemistry, it was realized that molecular chirality has many important implications in several domains of natural sciences.^{1,2} Various optical phenomena have their origin on molecular chirality, such as its classical manifestation, the natural optical activity.^{1,2} The interplay between chirality and magnetism leads to novel optical phenomena, such as the magnetochiral effect.¹⁻⁷ Chirality has also been proposed as an alternative route to generate negative refraction.⁸

Despite its ubiquity and its fundamental and practical importance, the problem of whether chirality can be quantified has only relatively recently been addressed.^{1,9,10} Using group theory, Harris *et al.* defined rotationally invariant pseudoscalar chiral indexes and applied them to quantify the degree of molecular chirality, showing how they govern a particular observable, such as the pitch of a cholesteric liquid crystal¹⁰ and the optical rotatory power.¹¹ These geometrical chiral indexes were shown to be proportional to the cross sections of magnetochiral light-scattering systems, demonstrating that it is possible to measure the degree of chirality by means of light-scattering experiments.⁵

Symmetry also governs transport properties in a very fundamental way, as stated by the Onsager relations.¹² For instance, in magnetochiral systems symmetry allows an Odd dependence in the magnetic Field, in contrast to the commonly believed even dependence.^{13,14} The interplay between chirality and electronic molecular transport has been studied in chiral structures, such as carbon nanotubes¹⁵ and DNA strands.¹⁶ Since the pioneering work by Aviram and Ratner,¹⁷ symmetry properties of complex chiral molecules have been explored to generate rectification.¹⁸⁻²⁰ Rectification in chiral "four wires" molecules has been extensively investigated, including the role of the metallic contacts and intermolecular interactions, by means of first-principles calculations.²¹⁻²³ Molecular chirality and structural properties can induce an asymmetry in electronic transport, also leading to rectification.²⁴ Another important example of the strong correlation between molecular geometry and molecular electronic transport is given in Ref. 25, where the conductance of single biphenyl molecules was experimentally shown to depend on the square of the cosine of the twist angle between the phenyl rings.

Despite the intense research on the effects of molecular geometry and chirality in electronic transport, we are unaware of any study about the connections between quantitative indices of chirality based on molecular geometry and physical observables in electronic transport. This is the aim of this paper, where we demonstrate that this connection exists, by showing that the *I-V*

characteristics of well-known molecular devices constitute a direct manifestation of their degree of chirality, calculated using the purely geometrical chiral index proposed in Ref. 10. To accomplish this, we study electronic transport in several organic conjugated oligomers of the family of oligo-(*para*) phenylene-vinylene attached to orthopropyl radical in all phenyl rings (PPV) molecules, see for instance Refs. 26 and 27 by means of *ab initio* calculations and nonequilibrium Green's functions (NEGFs) method. PPV polymers are standard chiral organic devices that have been largely used as organic light emission diodes (OLEDs) and organic field emission transistors (OFETs).

Hartree-Fock (HF) derivative calculations with several basis sets have been applied to obtain the charge distribution through the molecule under an external electric field. A full optimization in a closed-shell model for the Roothaan-Hall matrix were utilized, $FC=SCE$, where E is the orbital energy diagonal matrix and S and C are matrices corresponding to the overlap integral and to the coefficient in the linear combination of atomic orbitals, respectively. The Fock matrix F is given by²⁸ where the terms correspond to core energy, Coulomb, Exchange interactions, and the external fields. The current is given by the instantaneous charge distribution in the molecule for each value of the external electric field. To calculate the charge distribution we have taken into account all molecular orbitals for a realistic description so that every point in the I - V curve is an independent optimization of the HF calculation, as in previous works.^{31,32}

The dipole moment p is calculated as a continuous distribution in the r function and averaged over the wave functions of the quantum mechanical dipole operator. In order to investigate the effects of geometry and chirality on the electronic transport of single molecules, it is desirable to electronically decouple the molecule from the contacts. A strong molecule-contacts coupling significantly modifies the molecular geometry and hence perturbs the electronic structure of the molecules.^{33,34} Experimentally, this decoupling can be achieved by inserting an ultra thin NaCl film between single molecules and a metallic substrate²⁹ or by adsorbing the molecules at low temperatures on hydrogenated Si surfaces.³⁰ As a result, it is possible to probe the individual orbitals of a free molecule by means of scanning-tunneling microscopy imaging. To model this desired decoupling in our transport calculations, we do not explicitly consider the contacts in the *ab initio* calculations.

The description of electronic transport within the NEGF method is based on an effective model composed of left (L) and right (R) electronic reservoirs coupled to the molecular system described as localized levels. Using this model and the equations-of-motion method,³⁵ the NEGF formalism allows one to calculate the current.³⁶

To investigate the interplay between the degree of molecular chirality and electronic transport, we employ the chiral index, introduced to determine the degree of chirality of molecules composed of a single atomic species, defined in Ref. 10

As a chiral measure, is a pseudoscalar invariant under rotations, which guarantees that no rotation of the molecule exists that maps the mirror image of such molecule onto itself. Also, must vanish for achiral configurations, such as bidimensional structures and molecules composed of less than four atoms.¹⁰ The definition of chiral indexes ψ for molecules composed of different atomic species exists and takes into account different weight functions that reflect the atomic weight.¹⁰ However, for the conjugate organic oligomers, the difference between the values of these indexes is negligible due to the small atomic weight of the hydrogen relative to the carbon atoms.

The electronic transport properties of the chiral PPV molecules are discussed in Fig. 2, where the current, calculated by both HF *ab initio* and NEGF methods, is calculated as a function of external voltage V_e applied in the direction of the molecular backbone for two chiral PPV molecules, namely, the PPV // and PPV-anti // Fig. 1. The PPV-anti // corresponds to a different stable configuration of the PPV//, where two propyl radicals are attached to the opposite side of the molecular backbone. Figure 2 demonstrates that the agreement between the two independent methods is excellent, as it has been reported in several other molecular devices,^{31,32} confirming the validity and accuracy of our transport calculations. The NEGF model, where two

molecular levels $E_i=1,2$ are taken into account, already captures the full electronic dynamics present in the *ab initio* calculations. In the bottom panel of Fig. 2 the molecular levels $E_i=1,2$ and the chemical potentials at the right and left ends of the molecule, $\mu_{R,L}$, are shown as a function of Ve . We take into account levels of different widths by asymmetric tunneling barriers. Electronic transport is facilitated whenever the resonant conditions $E_i=\mu_L$ and $E_i=\mu_R$ are reached (indicated by vertical arrows in the bottom panels of (Fig. 2), depending on whether the applied bias is forward or reverse. This result confirms that the molecular electronic states are accessed during the transport process so that the current is determined by the electronic flow through the molecular backbone. Hence transport is given by hopping of electrons from the first contact to the molecular electronic states and then to second contact.

The connection between electronic transport and the degree of molecular chirality is studied in Fig. 3, where the modulus of the current $|I|$, calculated by the HF *ab initio* method, and the chiral index ψ , calculated using Eqs. (4) and (5), are exhibited as a function of Ve for the PPV-// and PPV-anti // molecules (Fig. 1). Figure 3 demonstrates that ψ is strongly correlated with $|I|$, for both molecules exhibited. We have extensive numerical evidence that this result is valid for the whole family of organic conjugated oligomers. We conclude that electronic transport represents a direct manifestation of the geometrical degree of molecular chirality in these specific systems. The variation in Ve changes the atomic positions to generate the most stable molecular configuration. Hence there is a set of atomic positions and a different value of ψ for each value of Ve . As Ve varies, we have identified three major stable molecular structural configurations that manifest themselves as three characteristic behaviors of both ψ and $|I|$. For the PPV-// molecule they are: (i) for $-2.4 < Ve < 2.2$ V the molecule is quasiplanar (dihedral angle) of few degrees θ (see Fig. 1) and has an aromatic character; (ii) for $-3.6 < Ve < -2.4$ V and for $Ve > 2.2$ V the molecule is also quasiplanar and resonates, stabilizing into a quinoidal configuration; (iii) for $Ve = -3.6$ V a new resonance occurs, giving rise to a change in the dihedral angle of $\sim 40^\circ$. These three behaviors are also found for the PPV-anti_ molecule, but for slightly different values of Ve . Configuration (iii) is characterized by a more pronounced increase of $|I|$ and by the fact that the molecules acquire a large out-of-plane component. Thus ψ , and consequently $|I|$, increase abruptly since the chiral index of a 3D molecule is expected to be much larger than that of a quasiplanar one.

In Fig. 4 the modulus of the molecular electric-dipole moment p and ψ are calculated as a function of Ve , for both PPV-// and PPV-anti // molecules. p and ψ are also strongly correlated, which can be explained by the fact that, when a molecule has a nonvanishing electric-dipole moment, it is possible to relate ψ to p .¹⁰ p exhibits the three characteristic behaviors (i)–(iii) reported for the current in Fig. 3. Recalling that ψ and I are strongly related from Fig. 3, this result shows that p and I are also correlated.

The analysis of the effects of the molecular dipole on the I - V characteristics, which have been studied in Refs. 18 and 37, helps to understand in physical terms the connection between ψ and I . Indeed, the presence of an interface molecular dipole in heterojunctions was experimentally shown to affect the charge distribution in between the junction and hence modify the potential difference.¹⁸ To model this effect, one can describe electronic molecular transport as a tunneling process in which the effective height of junctions's barrier, Φ_{eff} , is altered by the molecular dipole contribution, Φ_{dip} .¹⁸

Shows that, in a first approximation, I is proportional to the molecular dipole moment, which explains the linear dependence of I on p found in our transport calculations. Since ψ is proportional to p from Fig. 4 and Ref. 10, the above argument also explains why ψ is correlated with both I and p , as demonstrated in Figs. 3 and 4. It is clear the dependence of I on the dihedral angle θ (Fig.3), which can be interpreted as a torsional parameter that governs the behavior of ψ in PPV molecules. Finally, our findings suggest that electronic transport and natural optical activity in molecular systems are sensitive to chirality because they both depend on the molecular dipole moment, which is in turn related to the degree of chirality.¹⁰ Indeed, the natural optical activity of molecules, both in refraction and absorption, is proportional to the electric-dipole moment.¹

In conclusion, we have investigated the connection between electronic transport in conjugated organic oligomers (PPV molecules) and their geometrical degree of chirality. We have demonstrated that the I - V characteristics and the dipole moment of these structures are a direct manifestation of their degree of chirality. We suspect that the connection between electronic transport and the degree of chirality is valid not only for PPV molecules but also to other molecules, provided the electronic transport is affected by the molecular electric dipole. This aspect is under investigation and will be reported soon.

We thank F. M. Souza, C. H. Lewenkopf, R. B. Capaz, and B. Koiller for fruitful discussions. This work was partially supported by the Brazilian agencies CNPq, FAPERJ, FAPESPA, Rede Nanotubos de Carbono/CNPq, PPGF, PPGEE, and INCT Nanomateriais de Carbono/CNPq.

- 1G. H. Wagnière, *On Chirality and the Universal Asymmetry* (Wiley-VCH, Zürich, 2007).
- 2 L. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- 3G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature* (London) **390**, 493(1997).
- 4G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature* (London) **405**, 932(2000).
- 5F. A. Pinheiro and B. A. van Tiggelen, *Phys. Rev. E* **66**, 016607 (2002).
- 6F. A. Pinheiro and B. A. van Tiggelen, *J. Opt. Soc. Am. A Opt. Image Sci. Vis* **20**, 99 (2003).
- 7C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. M. Chamoreau, N. S.Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, and M. Verdaguer, *Nature Mater.* **7**, 729 (2008).
- 8 J. B. Pendry, *Science* **306**, 1353 (2004).
- 9M. A. Osipov, B. T. Pickup, and D. A. Dunmur, *Mol. Phys.* **84**, 1193 (1995).
- 10A. B. Harris, R. D. Kamien, and T. C. Lubensky, *Rev. Mod.Phys.* **71**, 1745 (1999).
- 11M. S. Spector, S. K. Prasad, B. T. Weslowski, R. D. Kamien, J.V. Selinger, B. R. Ratna, and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **61**, 3977 (2000).
- 12 L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1980).
- 13G. L. J. A. Rikken, J. Fölling, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236602 (2001).
- 14V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, and G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.* **117**, 11315 (2002).
- 15 Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature* (London) **402**, 273 (1999).
- 16R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 195 (2004).
- 17A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- 18A. Vilan, A. Shanzer, and D. Cahen, *Nature* (London) **404**, 166 (2000).
- 19F. Schindler, J. M. Lupton, J. Muller, J. Feldmann, and U. Scherf, *Nature Mater.* **5**, 141 (2006).
- 20 I. I. Oleynik, M. A. Kozhushner, V. S. Posvyanskii, and L. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096803 (2006).
- 21K. Stokbro, J. Taylor, and M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3674 (2003).
- 22 J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 138301 (2002).
- 23 J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **68**, 121101(R) (2003).
- 24A. S. Martin, J. R. Sambles, and G. J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 218 (1993).
- 25 L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nature* (London) **442**, 904 (2006).
- 26 E. Hendry, J. M. Schins, L. P. Candeias, L. D. A. Siebbeles, and M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196601 (2004).
- 27 S. Mazumdar, *Science* **288**, 630 (2000).
- 28M. Dragoman and D. Dragoman, *Nanoelectronics: Principles and Devices* (Artech House, Boston, 2006).
- 29 J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).

-
- 30A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim, *Nano Lett.* **9**, 144 (2009).
- 31A. Saraiva-Souza, F. M. de Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes, V. Meunier, B. G. Sumpster, A. G. Souza, and J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* **129**, 204701 (2008).
- 32A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 2243 (2008).
- 33 J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. D. Tilley, A. Majumdar, and R. Segalman, *Nano Lett.* **9**, 3406 (2009).
- 34 S. Y. Quek, H. J. Choi, S. G. Louie, and J. B. Neaton, *Nano Lett.* **9**, 3949 (2009).
- 35H. Haug and A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, 2nd ed. (Springer, New York, 2008).
- 36A. Hernández, V. M. Apel, F. A. Pinheiro, and C. H. Lewenkopf, *Physica A* **385**, 148 (2007).
- 37R. C. Hoft, N. Armstrong, M. J. Ford, and M. B. Cortie, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 215206 (2007).
- 38 E. H. Rhoederick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1988).