

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

DESIGN DE NANO-ANTENAS DENDRIMÉRICAS

GLEIDA TAYANNA CONDE DE SOUSA

DM 07/2015

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2015

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

GLEIDA TAYANNA CONDE DE SOUSA

DESIGN DE NANO-ANTENAS DENDRIMÉRICAS

DM 07/2015

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2015

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

GLEIDA TAYANNA CONDE DE SOUSA

DESIGN DE NANO-ANTENAS DENDRIMÉRICAS

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

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2015

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

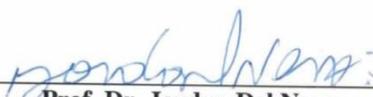
“DESIGN DE NANO-ANTENAS DENDRIMÉRICAS”

AUTORA: GLEIDA TAYANNA CONDE DE SOUSA

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

APROVADA EM: 23/02/2015

BANCA EXAMINADORA:



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



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



Prof. Dr. Vicente Ferrer Pureza Aleixo
(Avaliador Externo ao Programa – CANAN/UFPA)

VISTO:



Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes
(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

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

Sousa, Gleida Tayanna Conde de , 1990-
Design de nano-antenas dendriméricas / Gleida
Tayanna Conde de Sousa. - 2015.

Orientador: Jordan Del Nero. Dissertação
(Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica, Belém, 2015.

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

CDD 23. ed. 620.5

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por permitir que tudo isso acontecesse ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitária mas em todos os momentos é o maior mestre que uma pessoa pode conhecer.

A minha mãe Angela por todo carinho, amor e compreensão. Por não medir esforços para me ajudar nos momentos de fraqueza. Por me fazer acreditar que posso realizar todos os meus sonhos.

Ao meu pai Marinaldo por todo investimento destinado a minha educação. Obrigada pelo apoio e torcida..

A minha irmã Glenda que sempre esteve presente para me incentivar a lutar pelos meus sonhos e, não me deixou cair diante das dificuldades. Agradeço todo amor e carinho.

A minha Avó Hilda por toda dedicação e amor, sempre preocupada com meus estudos e me incentivando a buscar novos conhecimentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jordan Del Nero, que com toda paciência e dedicação me acompanhou nessa caminhada.

Agradeço a todos os meus professores pela dedicação, paciência e conhecimento ao longo dessa jornada. Agradeço pelo exemplo de docência.

Agradeço aos meus familiares e amigos do grupo que contribuíram para este momento, pelo carinho e pela compreensão nos momentos em que a dedicação aos estudos foi exclusiva, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1	
1.1 NANOTECNOLOGIA E TELECOMUNICAÇÕES	1
1.2 NANO-ANTENAS, NANOESTRUTURAS E ANTENAS CONVENCIONAIS	4
1.3 NANO-ANTENAS DE NANOTUBOS DE CARBONO	6
1.4 DENDRÍMEROS	9
1.5 TEORIA DE ANTENAS	13
CAPÍTULO 2	
2.1 MÉTODOS DA ESTRUTURA ELETRÔNICA	23
2.1.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER DEPENDENTE DO TEMPO	24
2.2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO	29
2.3.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	32
2.2 DETERMINANTE DE SLATER	40
2.3 MÉTODO DE HARTREE-FOCK	41
2.4 MÉTODO DE HARTREE-FOCK NÃO-RESTRINGIDO	48
2.5 EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK ROOHTAAN	49
2.6 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS	51
CAPÍTULO 3	
3.1 MODELOS DE MILLIKAN-LAURITSEN (ML) E FOWLER-NORDHEIM (FN)	55
3.2 TRANSPORTE ELETRÔNICO E OS MODELOS DE MILLIKAN-LAURITSEN E FOWLER-NORDHEIM	59
3.3 ANÁLISES DAS CURVAS I-V	70

CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE	80

LISTA DE FIGURAS

	Pág
CAPÍTULO 1: Nanotecnologia e Telecomunicações	
FIGURA 1: Comparativo das diferentes estruturas na escala de comprimento de 10^{-1} nm à 10^8 nm.	2
FIGURA 2: A) Nanotubo monofolhado; B) Nanotubos bifolhado; C) Nanotubos multicamada, é mais forte que o aço e possui um sexto do seu peso.	4
FIGURA 3: Nanotubo de carbono.	7
FIGURA 4: Esquemático de funcionamento do nano-rádio.	8
FIGURA 5: Crescimento em gerações A) 1ª Geração; B) 2ª Geração; C) 4 Geração; D) 5ª Geração.	10
FIGURA 6: Representação esquemática de uma síntese A) dendrímica convergente; B) dendrímica divergente.	12
FIGURA 7: Ângulo sólido do feixe da antena A) Modelo não simétrico; B) Modelo simétrico.	17
FIGURA 8: Esquemático da propagação do sinal em uma antena.	21
CAPÍTULO 3: Resultados e Discussões	
FIGURA 9: Reflexão e tunelamento através de uma barreira potencial por um pacote de ondas.	56
FIGURA 10: Diagrama de faixas exemplificando os três principais tipos de corrente de tunelamento.	57
FIGURA 11: Modelo da barreira de potencial com e sem campo elétrico externo.	60
FIGURA 12: Inflexão na curda do método de Fowler-Nordheim.	64
FIGURA 13: Modelo de Simmons para eletrodos.	65
FIGURA 14: Modelo de Transporte Molecular Coerente baseado na Fórmula de Landauer.	65
FIGURA 15: Modelo Fowler-Nordheim para o Dendrímero Geração 0	67
FIGURA 16: Modelo Millikan-Lauritsen para Dendrímero Geração 0	67
FIGURA 17: Modelo Millikan-Lauritsen para Dendrímero Geração 0	68
FIGURA 18: Modelo Millikan-Lauritsen para o Dendrímero Geração 1	69
FIGURA 19: Curvas normalizadas $I \times V$, Dendrímero Geração 0	70
FIGURA 20: Característica elétrica do Dendrímero G0 com aplicação de um campo Elétrico.	70
FIGURA 21: Característica elétrica do Dendrímero G1 com aplicação de um campo Elétrico.	71

Resumo

Estruturas denominadas *derivados de dendrímeros (DD)* possuem propriedades eletrônicas fascinantes, do ponto de vista tecnológico, completamente diferentes das obtidas apenas pelos seus constituintes básicos e com estados discretos de condutividade que emergem das vizinhanças dos pontos de Fermi. Um fator preponderante na engenharia de DD é sua dimensionalidade. Experimentos usando espectroscopia molecular (Raman) e microscopia de alta resolução (TEM, AFM e STM) confirmaram a natureza *n-D* de seus elétrons. Eles concluíram que a dimensionalidade de um DD tem uma influência profunda sobre suas propriedades físicas.

Essa característica peculiar de ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, somada às dimensões reduzidas, gerou uma grande corrida tecnológica com o objetivo de se desenvolver dispositivos eletrônicos (diodos, transistores, portas lógicas, displays,...) a partir de DD. Algumas aplicações interessantes referem-se à utilização de DD como: antenas mediante a modificação das propriedades de impedância dos DD na presença de espécies químicas, pinças e ponta de prova de microscópio, base para baterias de lítio, nanoguias de ondas, entre outras.

A proposta deste trabalho se baseia em investigar as mudanças de comportamento de funcionamento desta classe de antenas DD puras e dopadas na presença de campo elétrico externo. Para isso, são modificadas as regiões terminais que está associado com os parâmetros que definem o DD. Nesse trabalho, será mostrado a estrutura eletrônica de DD puro e dopado na presença de campo elétrico externo utilizando as aproximações derivadas do método de Hartree-Fock. Nesse método, o DD é obtido da estrutura do precursor otimizada por método de mecânica molecular. A investigação de DD tem como objetivo calcular sua estrutura eletrônica via Hartree-Fock semiempíricos (AM1) e Zindo/S-CI) e *ab initio* quando convenientes para pequenos oligômeros. Isto é importante para o conhecimento e análise de quais propriedades estruturais estão relacionadas com o mecanismo de transporte eletrônico molecular.

A análise empírica de Millikan-Lauritsen (ML) e Fowler-Nordheim (FN) também é apresentada para o melhor detalhamento do transporte eletrônico, com o objetivo de demonstração da assinatura eletrônica de DD para utilização de nano-antenas de dendrímeros.

Palavras-chave: nano-antenas, dendrímeros, Hartree-Fock.

Abstract

Structures named derivatives dendrimers (DD) have fascinating electronics proprieties. From the technological point of view, they are completely different from those ones obtained only by their basics constituents and with discrete states of conductivity, which emerges from the points of Fermi's surroundings. One preponderant factor of the engineering of the DD is its dimensionality. Experiments using molecular spectroscopy (Raman) and high resolution microscopy (TEM, AFM and STM) confirmed the nature n-D of their electrons. They concluded that the dimensionality of one DD has a deep influence on its physics properties.

This peculiar characteristic of electronics properties adjusts according to the geometry, along with the reduced dimensions, created a huge technological race, aiming to develop electronic devices (diodes, transistors, logical doors, displays,...) from DD. Some interesting applications refers to the usage of the DD as: antennas, by the DD's impedance properties modifications in the presence of chemical species, clamps and the microscope probe, basis for lithium batteries, waves of nanoguides, and others.

The study's proposal is based on investigate the behavior's changes of function of this classes of antennas DD pure and doped, in the presence of an extern electric field. For that, the terminals regions, which are associated with the parameters the defined the DD, will be modified. In this study, will be shown the DD's electronics structures pure and doped, in the presence of an extern electric field, using the derived approaches from Hartree-Fock's method. Therefore, using this method, the DD is obtained from the precursor structure, optimized by the molecular mechanical method. The DD's investigation aims to calculate its electronic structure via Hartree-Fock semi empirical (AM1 and Zinco/S-CI) and ab initio, when convenient for little oligomers. This is important for the knowledge and analysis of which structural properties are related with the molecular electronic transport's mechanism.

The empirical analysis of Millikan-Laurtisen (ML) and Fowler-Nordheim (FN), it's also presented for better detailing of the electronic transport, in order to demonstrate the DD's electronic signature, for the usage in dendrimers antennas.

Keywords: nano-antennas, dendrimers, Hartree-Fock.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Nanotecnologia e Telecomunicações

Em 29 de setembro de 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, o físico Richard Feynman durante a conferência "Existe bastante espaço lá embaixo" propôs que os materiais fornecidos pela natureza podem ser manipulados, desde que, suas leis naturais não sejam violadas, possibilitando a manipulação de átomos para que novos materiais possam ser criados, sendo este episódio o ponto inicial da nanotecnologia, que vêm revolucionando a ciência e a engenharia.

A nanotecnologia está trazendo grandes expectativas de desenvolvimento, sua principal característica é lidar com objetos em escala nanométrica (1 nanômetro equivale a 1 milionésimo de milímetro, sendo aplicados nesse "nanomundo" os conceitos da mecânica quântica).

Para efeitos comparativos, átomos tem dimensão entre 0,1 e 0,5 nm, enquanto que o diâmetro de um fio de cabelo é de cerca de 100 mil nm. O nanômetro é aproximadamente o comprimento de dois átomos de hidrogênio, ou seja, em um cubo de 1 nm, é possível se ter cerca de 125 átomos de carbono ou 15 átomos de hidrogênio. [1]

Capítulo I

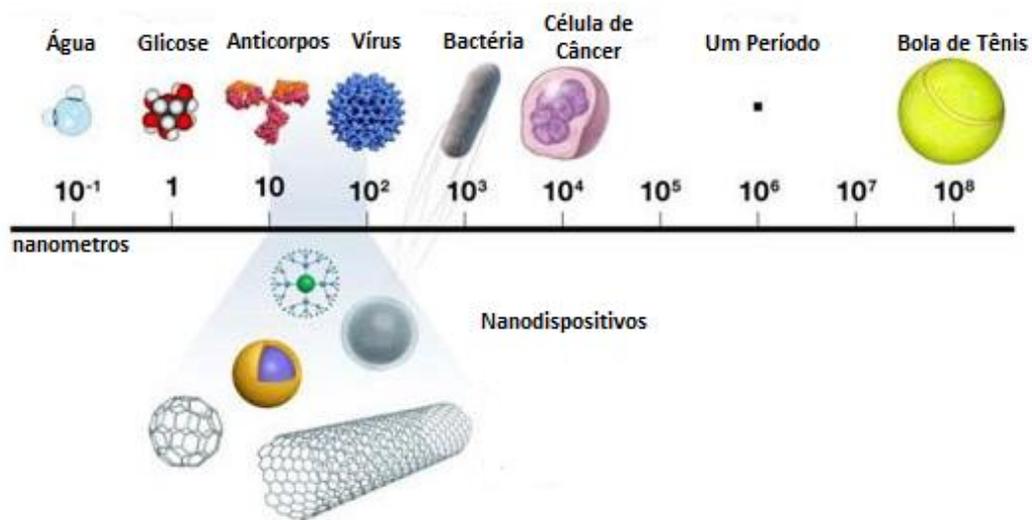


Figura 1- Comparativo das diferentes estruturas na escala de comprimento de 10^{-1} nm à 10^8 nm. [2]

No ano de 1974, o professor Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio definiu o termo nanotecnologia: "Nanotecnologia consiste principalmente em tratamento de separação, consolidação e deformação dos materiais por um átomo ou uma molécula. Obviamente, as técnicas de medida e controle nesse nível de grandeza é de bastante importância nesta tecnologia." [2]

Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (cientistas do Laboratório da IBM em Zurique), na década de 80, iniciaram as práticas da nanotecnologia, desenvolvendo as pesquisas "Microscopia de varredura por tunelamento" (STM) que utiliza baixa corrente elétrica para a análise do material e posteriormente o "Microscopia de Força Atômica" (AFM) que com a utilização de uma ponta bastante delicada faz a varredura da superfície, ambos foram os primeiros instrumentos capazes de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica [3]. Sendo estes desenvolvimentos responsáveis pela descoberta dos Fullerenos, nanotubos de carbono e entre outros nanomateriais.

O estudo da física e química quântica revela que podem ocorrer mudanças significativas na condutividade, emissão de campo, resistência, dentre outras propriedades quando se reduz o tamanho dos materiais, ou seja, quando são transformados de materiais em macroescala para materiais em nanoescala. Por exemplo, o cobre nanocristalino é mais resistente e duradouro para a fabricação de peças de metal se comparado com um cobre

Capítulo I

comum [4]. Ressaltando que essa conversão macroescala/nanoescala não está restrita a materiais e dispositivos semicondutores, pois envolve também cerâmicas, materiais isolantes, plásticos (polímeros), entre outros. Sendo a dependência entre a escala do tamanho nanométrico e as propriedades da matéria o fundamento primordial da nanotecnologia [5]. Essa manipulação de materiais em nanoescala é baseada na Mecânica Quântica que possui regras muito diferentes da física clássica.

Um dos pioneiros na discussão da nanotecnologia no Brasil, Prof. Cylon Silva: "É fascinante especular sobre o impacto que a Nanotecnologia poderá vir a ter sobre a visão que a sociedade do futuro terá de nosso lugar no Universo. A noção de que tudo é feito de átomos, viria completar o ciclo de redução do ego da espécie? Poderia a nanotecnologia ser a quarta revolução conceitual?" [6]. Mostrando os grandes avanços que podem ocorrer nas próximas décadas com a utilização cada vez mais acentuada da nanotecnologia.

A nanotecnologia é multidisciplinar, pois une física, química, biologia, computação, telecomunicações, engenharia, entre outras áreas de conhecimento, possibilitando várias aplicações, dentre elas: aumento da capacidade de armazenamento de dados dos computadores, redução dos impactos ambientais com a criação de novos produtos tecnológicos, melhora o desempenho da tecnologia de informação e comunicação, desenvolvimento de novos tipos de lasers, etc. Um destaque importante dos benefícios da nanotecnologia refere-se aos nanotubos de carbono que possibilitam a composição de materiais leves e mais resistente que o aço.

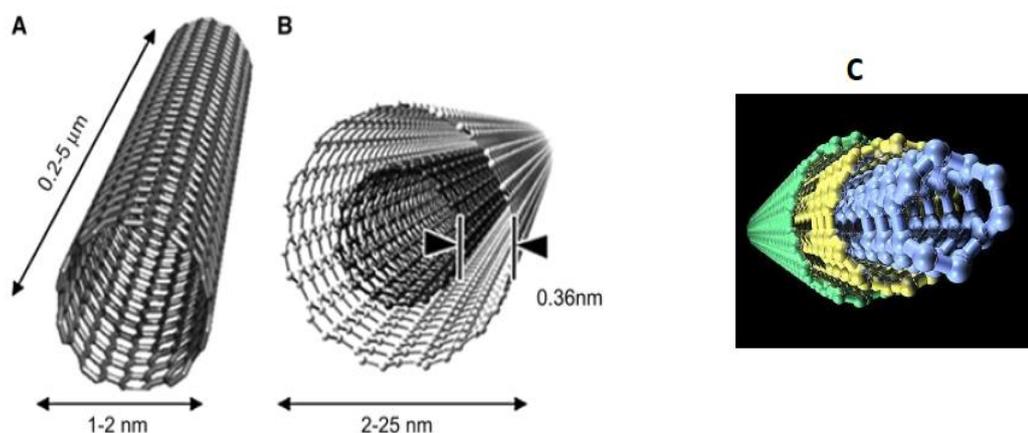


Figura 2- A) Nanotubo monofolhado; B) Nanotubos bifolhados; C) Nanotubos multicamada, é mais forte que o aço e possui um sexto do seu peso [7].

Capítulo I

Com a crescente demanda do aumento da miniaturização e largura de banda, a nanotecnologia encontra-se com forte aplicação em telecomunicações para projetos de nanosensores e nano-antenas.

Telecomunicações pode ser definida, segundo Houaiss, como a designação genérica das comunicações a longa distância que abrange a transmissão, emissão ou recepção de sinais, sons ou mensagens por fio, rádio, eletricidade, meios ópticos ou qualquer outro processo eletromagnético [8].

Em sistema de telecomunicações, as informações do emissor são temporariamente convertidas em sinais elétricos (sinais elétricos da informação), tais sinais podem ser analógicos (gerados por dispositivos transdutores) ou digitais (gerados por dispositivos da eletrônica digital), que sofrem variação com o tempo, trafegando pelo sistema até chegar ao destino, onde são convertidas em informações inteligíveis pelo destinatário.

Com os conceitos de nanotecnologia e telecomunicações definidos faz-se a proposta nesta dissertação do design de uma nano-antena dendrímica aos moldes de uma nanotantena de nanotubo de carbono.

1.2 Nano-antenas, nanoestruturas e antenas convencionais

O conceito de nanoestruturas está cada dia mais presente em aplicações tecnológicas, possibilitando, por exemplo, o desenvolvimento de nano-antenas para a análise de suas propriedades estruturais, elétricas, mecânicas, entre outras.

As nano-antenas possuem um tamanho extremamente pequeno, entre 2 e 100 nanômetros de largura e 1 micrômetro de comprimento [9] e, podem atuar assim como as antenas convencionais para irradiar e receber ondas de rádio. Antena é definida segundo o Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos como: "Um meio para irradiar ou receber ondas de rádio" [10]. Sendo que a frequência e ganho pretendidos determinam seu formato e dimensão, existindo uma proporção entre o tamanho da antena e o comprimento da onda eletromagnética, fazendo com que a nano-antena opere em frequência de terahertz devido seu tamanho nanométrico.

Capítulo I

A faixa da banda terahertz do espectro eletromagnético está entre as micro-ondas e o infravermelho, sendo uma unidade de medida de frequência eletromagnética equivalente a um trilhão de hertz.

Comunicações em terahertz (THz) têm como principal atrativo o aumento da banda de frequência disponível para comunicações sem fio, associada à tecnologia Bluetooth, com pequenas distâncias. Nas frequências em THz tem-se grande atenuação sendo necessária a disponibilidade de antenas de excelente performance para a obtenção de comunicação em banda ultra larga.

Pesquisadores do Instituto de Tecnologia da Geórgia mostram a possibilidade de criação de nano-redes com a utilização de materiais como grafeno para o projeto de uma nano-antena, com o auxílio de simulações foi possível constatar que os elétrons movem-se para trás e para frente quando são excitados, causando uma onda eletromagnética no topo da camada de grafeno, sendo conhecida como plasmon-polártons de superfície de onda (SPP), fazendo ser possível a frequência de operação da nano-antena entre 0,1 e 10 terahertz [11].

Uma antena deste tipo poderia permitir transferências em terabits por segundo o que proporcionaria transferências mais rápidas de downloads, definições em HD de filmes em frações de segundos a distâncias de poucos centímetros. Com esta antena, vai ser possível reduzir a frequência de duas ordens de magnitude, além de reduzir a necessidade de energia em quatro ordens de grandeza.

O que é interessante é que em distâncias curtas (alguns centímetros) a velocidades de 100 Tbit/s são obtidas, sendo interesse em comunicação interna entre dispositivos eletrônicos. As nano-antenas de grafeno que operam em frequências terahertz são o futuro da tecnologia 5G que poderá ser implementado por volta do ano de 2020 segundo o pesquisador Alex Wright.

Devido à presença de efeitos quânticos, as nano-antenas tornam-se mais eficientes que as antenas usuais. Por exemplo, nanotubos apresentam duas vezes mais condutividade que o cobre [12], permitindo melhor passagem de corrente elétrica e, conseqüentemente melhor desempenho para a transmissão de sinais.

1.3 Nano-antenas de Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 quando IJIMA (1991) tentava produzir fulerenos pela técnica de descarga por arco. Os nanotubos observados por esse autor eram formados por múltiplas camadas de folhas de grafeno, possuindo diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos maiores que 1 μm . Na maioria dos casos a razão comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, são considerados como sistemas unidimensionais, compostos de carbono com propriedades para aplicações em diversos campos, como por exemplo: linhas de transmissões de nanoescala e, nano-antenas. [13]

Nanotubos apresentam algumas particularidades em suas propriedades elétricas quando comparados com um fio de cobre de mesmo comprimento e diâmetro. A primeira característica é a condutividade que é aproximadamente duas vezes maior que a do cobre.

Os nanotubos de carbono são formados a partir de uma camada de grafite (grafeno), que se enrola, produzindo cilindros perfeitos. O grafeno é uma variedade, um cristal bidimensional formado por ligações entre átomos de carbono, com hexágonos que formam algo parecido com uma rede de arame. Ele é, portanto, mais um alótropo sintético do carbono, sendo proveniente de um de seus alótropos naturais, a grafite, a mesma usada nos lápis para escrever, além desse material ser fino (possui a espessura de um átomo), resistente (é cerca de 200 vezes mais resistente que o aço e mais forte que o diamante), é flexível e transparente, possui alta condutividade térmica e elétrica (100 vezes mais rápida que a do cobre), é impermeável, tem elevada dureza, tem menor efeito joule e tem sua matéria prima abundante, uma vez que o grafeno pode ser proveniente de qualquer material de carbono. [13]

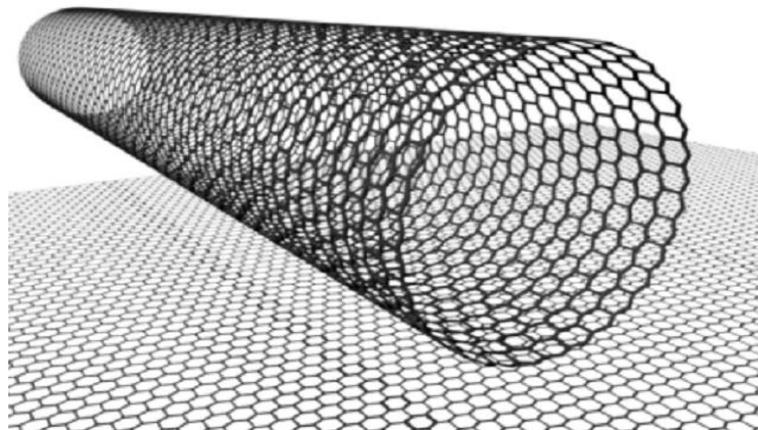


Figura 3 - Nanotubo de carbono [5]

Um grupo de pesquisadores da Califórnia criou o design de uma nano-antena adaptada para um aparelho de rádio utilizando um nanotubo de carbono. De modo geral para receber a transmissão de um sinal de rádio, faz-se necessário ter um receptor que é uma antena na qual recebe as transmissões das faixas de radiofrequência, um sintonizador que altera a faixa de frequência para a frequência desejada, um amplificador que faz o aumento no nível da intensidade do sinal e, por fim, um demodulador que extrai do sinal modulado as informações de alta frequência passando para o dispositivo que processa o sinal. Quando tem-se o “NANO-RÁDIO”, o nanotubo de carbono opera para todas as funções descritas anteriormente para o funcionamento do rádio.

O fundamento na utilização do nanotubo de carbono baseia-se no fato do campo elétrico provocado pelas ondas de rádio ocasionar a vibração do nanotubo, fazendo-o vibrar na mesma frequência da onda emitida, ou seja, com a aplicação de corrente contínua, o nanotubo é carregado negativamente o suficiente para que as ondas de rádio faça interação com a vibração do nanotubo, ocasionando a sua real aplicação quando as ondas de rádio coincidirem com a frequência do nanotubo de carbono (que vibra milhões ou bilhões de vezes por segundo em ressonância com a onda de rádio que está sendo recebida) e pode ser ajustada até a frequência de rádio desejada aumentando a tensão aplicada em suas extremidades, que é realizado através do eletrodo carregado positivamente que é colocado em contato com a

Capítulo I

extremidade livre do nanotubo. O nanotubo opera como antena, sintonizador, amplificador e demodulador operando nas faixas de AM e FM.

O rádio convencional tem uma operação totalmente elétrica enquanto que o nano-rádio é um dispositivo elétrico-mecânico, pois a maior parte de seu funcionamento baseia-se na operação mecânica, mesmo procedimento de funcionamento das válvulas eletrônicas, sendo importante ressaltar que a presença de poucas moléculas no ambiente de estudo no nano-rádio pode prejudicar seu desempenho devido o mesmo ser altamente dependendo vácuo.

A figura 4 demonstra o esquemático de um Nano-rádio montando no interior de um Microscópio eletrônico de Transmissão (TEM):

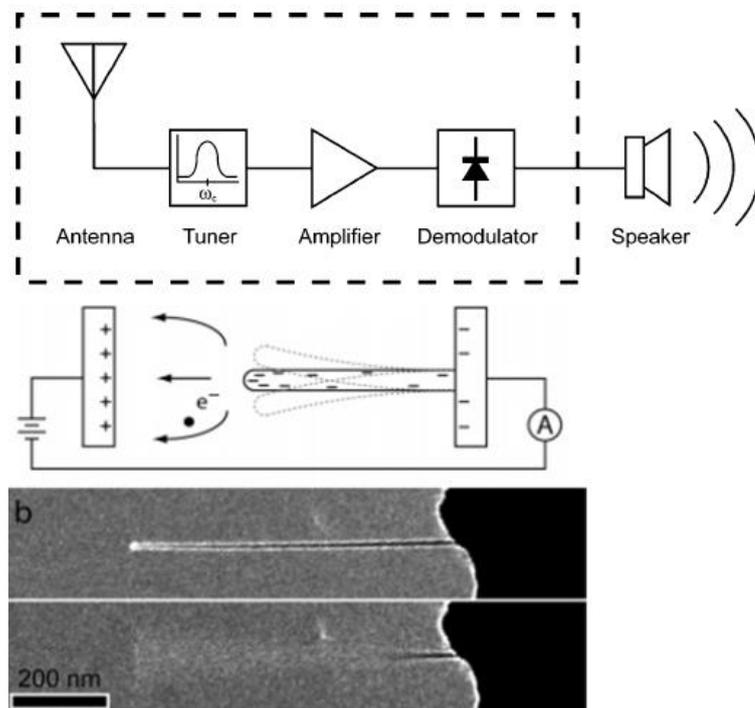


Figura 4 – Esquemático de funcionamento do nano-rádio. [6]

Capítulo I

1.4 Dendrímeros

A descoberta dos dendrímeros foi feita de modo acidental, em 1979 pela equipe de investigação de Donald Tomalia. Dendrímero deriva do grego "dendron" e "mero" que significam, respectivamente, árvores e partes. Essas macromoléculas tridimensionais crescem a partir de um núcleo (designado geração 0), onde às camadas através de reações repetitivas se multiplicam a cada etapa e, dependendo do núcleo, eles tendem a uma geometria esférica que possui cavidades no seu interior e uma superfície altamente funcionalizada, ou seja, os dendrímeros são moléculas altamente ramificadas produzidas a partir de reações sequenciais, onde cada reação conduz um material de geração superior. Na química sintética os dendrímeros são considerados "intermediários" entre moléculas comuns ou convencionais e a tradicional química de polímeros.

A partir dos anos 80 as moléculas dendriméricas começaram a atrair atenção, desde então, vêm evoluindo muito, trazendo diversos tipos de dendrímeros. As "moléculas núcleo" são constituídas de cadeias longas, com um grupo reativo em uma das extremidades, através do qual estendem-se todas as ramificações. Isto leva a uma estrutura tipo "árvore".

As características estruturais dos dendrímeros apresentam algumas singularidades comparado-os aos polímeros clássicos: forma esférica (para grande número de gerações), alta reatividade dos grupos terminais e alto grau de ramificações em sua estrutura. Existem vários tipos de estruturas dendriméricas sendo mais representativos como os fenoximetil (metilhidrazona) (PMMH) e os poli (amido aminas) (PAMAM). Todos esses dendrímeros são comercializados com diferentes tipos de núcleos e grupos de superfície. E essa grande variedade de grupos funcionais e núcleos dos dendrímeros fazem com que essas estruturas possam ser usadas para diversas aplicações.

Os dendrímeros tipo PAMAM poli(amidoamina), foram os primeiros a serem sintetizados, em 1983 por Donald A. Tomalia, que utilizou o método denominado divergente, ou seja, partiu de um núcleo polifuncionalizado (amônia) e adicionou várias camadas através de reações repetitivas, formando assim as gerações crescentes G1, G2, G3. [7]

Capítulo I

A síntese do dendrímero PAMAM é feita a partir de um núcleo poliaminado, através de duas reações subsequentes, reação com acrilato de metila seguida da reação com etilenodiamina, onde a segunda reação é responsável pela duplicação da funcionalidade.

A arquitetura dendrímica no caso mais simples tem-se o núcleo como precursor da extensão inicial, orientação e ramificação da estrutura. Esses dendrímeros são macromoléculas sintéticas, complexas e muito organizadas, com estruturas tridimensionais regular e altamente ramificadas, na figura 5, é possível observar como elas são simétricas ao redor de um número e muitas vezes apresentam uma aparência esférica, no formato de uma árvore.

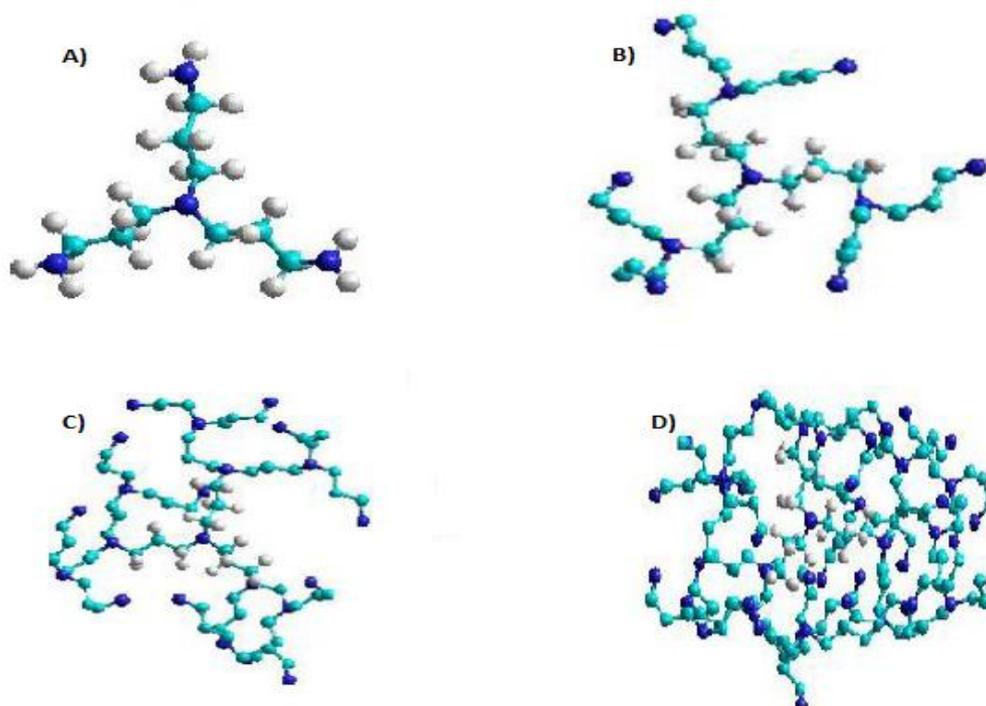


Figura 5 – Crescimento em gerações A) 1ª Geração; B) 2ª Geração; C) 4 Geração; D) 5ª Geração. [8]

É importante ressaltar que o crescimento do dendrímero PAMAM é limitado, pois a cada geração a molécula torna-se mais ramificada que a anterior até se obter uma estrutura globular e densa que não pode crescer mais devido a efeitos esféricos entre os diferentes ramos, ocasionando um congestionamento na superfície devido ao impedimento esférico da molécula.

Capítulo I

No final do ciclo de cada geração, uma nova camada externa é formada contendo grupos funcionais terminais. A massa molar relativa (RMM) e o número de grupos terminais podem ser obtidos através das equações:

$$N_s = N_c N_b^G$$

$$RMM = M_c + N_c \left[M_b \left[N_b^G - \frac{1}{N_b} - 1 \right] + M_t \times N_b^G \right]$$

Utilizando as fórmulas de Tomália é possível calcular o número de ligações covalentes presente em cada geração e o número de amins terciárias e do interior do dendrímero PAMAM, conforme segue abaixo:

$$N_{cov} = \frac{N_b^G - 1}{N_b - 1}$$

$$\text{Aminas Terciárias} = N_t + N_c \frac{N_b^G - 1}{N_b - 1}$$

Onde:

n = Número de grupos funcionais

N_b = Multiplicidade das ramificações

N_c = Multiplicidade do núcleo central

N_t = Número de amins terciárias no núcleo

G = geração

M_c, M_b, M_t = Massa Molar relativa do núcleo, da unidade de repetição e dos grupos terminais

Os dendrímeros PAMAM são os mais representativos pois apresentam uma grande reatividade das amins primárias e baixa reatividade nos outros grupos funcionais fazendo com que esta molécula seja utilizada para a construção de novos materiais.

Quanto maior a geração, a estrutura dendrítica fica altamente ramificada, onde essas moléculas tridimensionais apresentam pontos de ramificação em cada unidade manométrica que são capazes de conduzir a estrutura com definidos números de gerações e grupos terminais, apresentando um grande aumento molecular.

Os dendrímeros são constituídos de duas formas principais: Síntese (ou como alguns autores chamam de método divergente) e síntese convergente. A síntese divergente é aquela

Capítulo I

onde os dendrímeros são constituídos a partir de um núcleo para a periferia. A síntese convergente constrói o polímero da periferia para o núcleo, porém, a principal desvantagem desse método é que ele está limitado somente a preparação de polímeros de baixa ordem de geração, pois quando os dendrões são muito grandes a reação no núcleo fica congestionada, então as interações dendriméricas caem abruptamente.

A escolha do método de síntese é determinada pelas reações químicas passíveis de serem realizadas, pelos requisitos estruturais ou pelo tipo de "blocos de construção" disponíveis para a síntese. A vantagem da abordagem divergente está na fácil preparação de dendrímeros em grande quantidade, enquanto a dificuldade está no controle da qualidade do dendrímero devido às inúmeras etapas das reações a cada crescimento de uma nova geração. Ao contrário, a abordagem convergente permite um melhor controle estrutural devido ao menor número de reações de acoplamento em cada etapa de crescimento. [9]

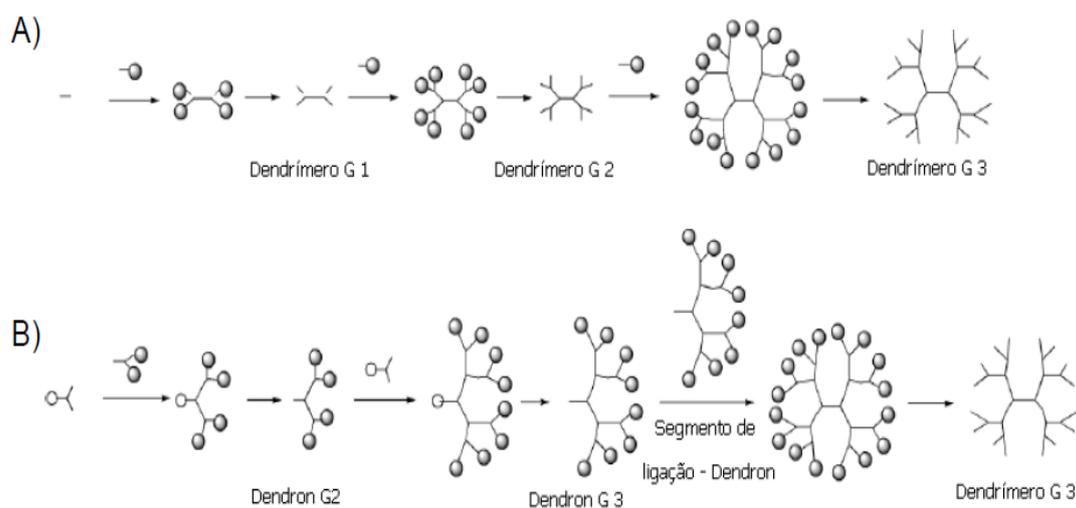


Figura 6 - Representação esquemática de uma síntese A) dendrimérica convergente; B) dendrimérica divergente. [10]

Nas aplicações dos dendrímeros, há os captadores seletivos, onde a funcionalidade dele, tamanho e flexibilidade que se tem a partir de um controle, de modo que seja possível selecionar as moléculas de interesse. Dentre as várias formas de desenvolvimento desses dendrímeros, pode-se destacar o controle do transporte de massa das moléculas pelo uso de

Capítulo I

dendrimeros como filtros nanoscópios. Para que isso ocorra, são encapsuladas no interior de dendrimeros PAMAM de alta geração as nanopartículas. [11].

Os dendrimeros também podem atuar em sistemas foto-ativos, como as camadas de luz de LED's (Light Emiting Device) e, essa utilização de dendrimeros em diodos de emissores de luz ajuda a resolver alguns problemas como a emissão dos compostos antes de poder ter a otimização da eficiência e as propriedades de processamento que podem prolongar o tempo de vida do sistema.[12]

Os dendrimeros, por possuírem uma vasta capacidade de atuação, ele está inserido em diversas áreas como cosmética, medicina e engenharia. E, como maior registro de utilização desses dendrimeros, a medicina é a área biológica, este fato deve-se a compostos considerados necessários ou instáveis em grande quantidade, podem ser incorporados em estruturas maiores. [13]

De um geral, os dendrimeros apresentam estruturas quase esféricas, com grande número de subgrupos funcionais e reativos de tamanhos nanométricos. E, devido sua forma globular apresentar em sua estrutura a presença de cavidades internas o dendrímero uma molécula de interesse para estudos e aplicações nas áreas de Engenharia, física, Medicina e química. [14]

A reatividade e propriedades peculiares do dendrímero fazem com esta nanoestrutura possa ser utilização para a construção de nano-antenas operando na faixa de 1 TeraHertz.

1.5 Teoria de antenas

O fenômeno de propagação impõe algumas restrições aos futuros sistemas operando na faixa de Terahertz. As ondas eletromagnéticas degradam com o espalhamento de energia e com a interação com as moléculas dos elementos presentes na atmosfera ocorrendo atenuação, desvios de fase e variações nos ângulos de chegada.

O espalhamento de energia é descrito através equação de Friis (1), que permite obter a atenuação no espaço livre obtida em dB [15]:

Capítulo I

$$\frac{P_r}{P_t} = G_t G_r \left(\frac{\lambda}{4\pi R} \right)^2 \quad (1)$$

P_r - Potência de Recepção

P_t - Potência de transmissão

G_t - Ganho na transmissão

G_r - Ganho na recepção

R – Raio da esfera.

Substituindo $\lambda = \frac{c}{f}$ e $R = d$ (*distância*) na (1) teremos:

$$\frac{P_r}{P_t} = G_t G_r \left(\frac{c}{f 4\pi R} \right)^2 \quad (2)$$

$$\frac{P_r}{P_t} = G_t G_r \left(\frac{c}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{1}{fd} \right)^2 \quad (3)$$

Em sistemas de telecomunicações ponto-a-ponto é comum desejar canalizar a potência de um transmissor em uma determinada direção onde está localizado o receptor. Isso faz com que a eficiência do sistema aumente, pois a potência nas direções não desejadas é reduzida e para que isso ocorra são utilizadas antenas diretivas, enquanto que, em outras situações se deseja transmitir a potência igualmente em todas as direções em um plano horizontal, estas antenas são chamadas de omnidirecional.

Em medidas de eficiência de uma antena é usual medir a intensidade de radiação tomando como parâmetro uma antena que irradia igualmente em todas as direções. A antena que irradia igualmente em todas as direções é chamada de irradiador isotrópico.

A diretividade e ganho são dois parâmetros muito usados em teoria de antenas e eles nos fornecem o quanto à densidade de potência (vetor de Poynting) irradiada por uma antena qualquer aumenta em relação à densidade de potência de um irradiador isotrópico quando os dois (a antena em teste e o irradiador isotrópico) são alimentados com a mesma potência de transmissão fornecida pelo transmissor.

Capítulo I

A potência irradiada (P_r) por uma antena é dada pela integral da densidade de potência (vetor de Poynting) em uma superfície esférica imaginária em torno da antena, ou seja a potência P_r por uma antena qualquer é:

$$P_r = \frac{1}{2} \text{Re} \iint (\vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot d\vec{s} \quad (4)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Re} \iint (E_\theta H_\phi^* - E_\phi H_\theta^*) r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

Sabe-se que,

$$H_\phi = \frac{E_\theta}{\eta} \quad \text{e} \quad H_\theta = -\frac{E_\phi}{\eta} \quad (5)$$

Então,

$$P_r = \frac{1}{2\eta} \iint (|E_\theta|^2 + |E_\phi|^2) r^2 \, d\Omega \quad (6)$$

Onde o elemento de ângulo sólido é, $d\Omega = \sin(\theta) \, d\theta \, d\phi$

Sendo definida a intensidade de radiação como,

$$U(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \text{Re} (\vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot \hat{r} \quad (7)$$

Ou

$$U(\theta, \phi) = U_m |F(\theta, \phi)|^2 \quad (8)$$

Onde U_m é a intensidade de radiação máxima.

$$U = U(\theta_{\max}, \phi_{\max}) \quad (9)$$

A potência total irradiada é dada por,

$$P_r = \iint U(\theta, \phi) \, d\Omega \quad (10)$$

Onde $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$, que é o elemento de ângulo sólido.

Capítulo I

A potência média é dada por,

$$U_{\text{ave}} = \frac{1}{4\pi} \iint U(\theta, \phi) d\Omega = \frac{P_r}{4\pi} \quad (11)$$

Para um dipolo ideal, usando as equações (7) a intensidade de radiação é dada por,

$$\begin{aligned} U(\theta, \phi) &= \frac{1}{2} \left(\frac{I\Delta z}{4\pi} \right)^2 \beta\omega\mu \sin^2\theta \\ U_m &= \frac{1}{2} \left(\frac{I\Delta z}{4\pi} \right) \beta\omega\mu \\ U_{\text{ave}} &= \frac{P_r}{4\pi} = \frac{(\beta\omega\mu / 12\pi)(I\Delta z)^2}{4\pi} \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{I\Delta z}{4\pi} \right)^2 \beta\omega\mu \\ &= \frac{2}{3} U_m \quad (\text{dipolo ideal}) \end{aligned} \quad (12)$$

Outro parâmetro fundamental na teoria de antenas é a diretividade que fornece o valor relativo da intensidade de radiação, $U(\theta, \phi)$, da antena em questão em uma determinada direção, comparada à intensidade de radiação do radiador isotrópico (U_{ave}) e, pode ser expressa por pela razão,

$$D(\theta, \phi) = \frac{U(\theta, \phi)}{U_{\text{ave}}} \quad (13)$$

Ou

$$D(\theta, \phi) = \frac{U(\theta, \phi)/r^2}{U_{\text{ave}}/r^2} = \frac{\frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_x \vec{H}^*) \cdot \hat{r}}{P_r / 4\pi r^2}$$

$$D(\theta, \phi) = \frac{U(\theta, \phi)}{\frac{1}{4\pi} \iint U(\theta, \phi) d\Omega} = \frac{|F(\theta, \phi)|^2}{\frac{1}{4\pi} \iint |F(\theta, \phi)|^2 d\Omega} = \frac{4\pi}{\Omega_A} |F(\theta, \phi)|^2 \quad (14)$$

Onde o ângulo sólido do feixe da antena é.

$$\Omega_A = \iint |F(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (15)$$

$$\Omega_A = \iint \frac{U(\theta, \phi)}{U_m} d\Omega$$

$$\Omega_A \cdot U_m = \iint U(\theta, \phi) d\Omega = P_R$$

$$U_A \cdot U_m = P_R$$

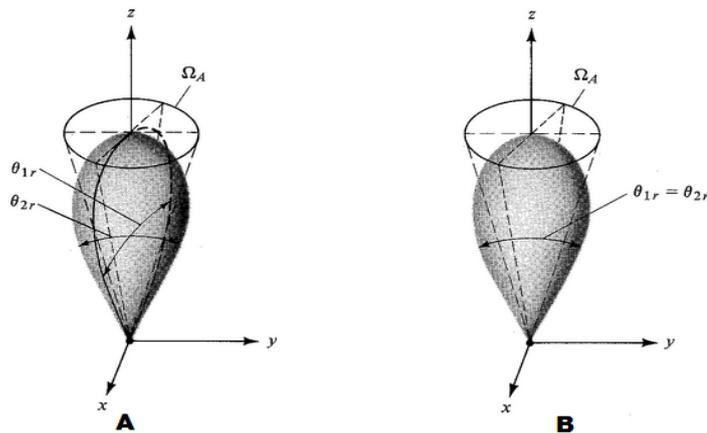


Figura 7 - Ângulo sólido do feixe da antena. A) Modelo não simétrico; B) Modelo simétrico [15].

O ângulo sólido do feixe de uma antena é o ângulo pelo qual toda a energia seria irradiada se a intensidade de radiação fosse constante e igual ao valor máximo U_m , ou seja,

$$P_r = U_m \Omega_A \quad (16)$$

Em antenas é comum trabalhar apenas o valor máximo da diretividade, ou seja, com a diretividade máxima D , que é dada por,

$$D = \frac{U_m}{U_{ave}} = \frac{U_m}{P_r / 4\pi} = \frac{4\pi U_m}{U_m \Omega_A}$$

$$D = \frac{4\pi}{\Omega_A} \quad (17)$$

A diretividade pode ser expressa em função da função normalizada $|F(\theta, \phi)|^2$,

$$D(\theta, \phi) = \frac{U(\theta, \phi)}{U_{ave}} = \frac{U |F(\theta, \phi)|^2}{U_{ave}} = D |F(\theta, \phi)|^2$$

$$D(\theta, \phi) = D |F\theta, \phi|^2 \quad (18)$$

Para um dipolo ideal usando a equação (12) podemos calcular a diretividade D ,

$$D = \frac{U_m}{U_{ave}} = \frac{U_m}{\frac{2}{3}U_m} = \frac{3}{2} \text{ (dipolo ideal)} \quad (19)$$

O valor da diretividade de $D= 1,5$ (dipolo ideal), significa que o dipolo ideal irradia na direção do máximo de irradiação uma potência que é uma vez e meia (1,5) àquela que é irradiada por um radiador isotrópico, com a mesma potência de transmissão P_t . Isto significa que na direção de máxima radiação, o dipolo ideal possui uma eficiência que é uma vez e meia ao radiador isotrópico. A explicação deste conceito é simples, basta imaginarmos que o radiador isotrópico irradia igualmente em todas as direções, enquanto o dipolo curto possui uma intensidade de radiação que varia com a direção, sendo máxima para $\theta = 90^\circ$, e mínima para $\theta = 0^\circ$. Isto faz com que na direção de máximo ela concentra mais energia do que o radiador isotrópico.

Pode-se obter o mesmo valor da diretividade usando a definição do ângulo sólido do feixe da antena. Para uma antena dipolo ideal,

$$\Omega_A = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |F(\theta, \phi)|^2 d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\text{sen } \theta|^2 \text{sen}(\theta) d\theta d\phi$$

$$\Omega_A = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\text{sen } \theta|^2 \text{sen } \theta d\theta d\phi = 2\pi \cdot \frac{4}{3} = \frac{8\pi}{3} \quad (20)$$

A diretividade é dada por,

$$D = \frac{4\pi}{\Omega_A} = \frac{4\pi}{\frac{8\pi}{3}} = \frac{3}{2}$$

Capítulo I

ou ainda em dBi,

$$D_{dB} = 10 \log D = 1,76 \text{ dBi} \quad (21)$$

É muito comum na literatura usar o termo dBi, quando a diretividade da antena for dada em relação ao radiador isotrópico.

O ganho de uma antena também precisa ser definido, que é quando o transmissor entrega uma potência à uma antena, parte da energia é irradiada na forma de onda eletromagnética que chega até o receptor e outra parte será perdida na forma de perda ôhmica, matematicamente o ganho é expresso por:

$$G = eD \quad (22)$$

Onde a eficiência 'e' é da seguinte forma:

$$e = \frac{P_r}{P_{in}} = \frac{\text{Potência irradiada pela antena}}{\text{Potência de entrada na antena}} \quad (23)$$

O ganho de uma antena está relacionado à potência efetivamente irradiada levando em consideração as perdas. Analisaremos a seguir a eficiência de uma antena dipolo ideal, em termos de eficiência.

Toda antena como um circuito elétrico apresenta nos seus terminais uma corrente e uma tensão, que podemos definir e calcular a impedância de entrada de uma antena como,

$$Z_{in} = R_{in} + j X_{in} \quad (24)$$

Onde R_{in} é a resistência que relaciona a potência dissipada na forma de calor mais a potência irradiada, que é dada pela soma da resistência ôhmica com a resistência de irradiação. A potência P_{in} , isto é a potência entregue à antena é a soma da potência dissipada no fio da antena na forma de calor mais a potência irradiada e pode ser expressa por,

$$P_{in} = \frac{1}{2} R_{in} |I_{in}|^2 \quad (25)$$

Onde I_{in} é valor RMS da corrente na entrada da antena.

Capítulo I

A potência de entrada é a soma da potência dissipada (ôhmica) ôhmica e da potência irradiada (P_r). Podemos definir uma resistência hipotética R_{ri} , chamada a resistência de irradiação que está relacionada com a potência irradiada pela antena. A potência de irradiação pode então ser expressa pela equação que relaciona a corrente com a resistência de irradiação R_{ri} ,

$$P_r = \frac{1}{2} R_{ri} |I_{in}|^2$$

A perda ôhmica no fio está relacionada com a resistência ôhmica pela equação,

$$P_{\text{ôhmica}} = \frac{1}{2} R_{\text{ôhmica}} |I_{in}|^2$$

Podendo ser reescrita:

$$P_{in} = P_r + P_{\text{ôhmica}} = \frac{1}{2} R_{ri} |I_{in}|^2 + \frac{1}{2} R_{\text{ôhmica}} |I_{in}|^2 \quad (26)$$

A resistência de irradiação R_{ri} pode ser dada por,

$$R_{ri} = \frac{2P_r}{|I_{in}|^2} \quad (27)$$

A resistência $R_{\text{ôhmica}}$ pode ser dada por,

$$R_{\text{ôhmica}} = \frac{2P_{\text{ôhmica}}}{|I_{in}|^2} = \frac{2(P_{in} - P_r)}{|I_{in}|^2} \quad (28)$$

Considerando o dipolo ideal e fazendo $R_r = R_{ri}$, a resistência de irradiação de entrada ou simplesmente a resistência de entrada é dada por,

$$R_r = \frac{2P_r}{|I_{in}|^2} = \frac{2}{I^2} \cdot \frac{\omega\mu\beta}{12\pi} (I\Delta z)^2 = \frac{\sqrt{\mu\omega} \sqrt{\mu} \sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon 6\pi} \beta (\Delta z)^2 \quad (29)$$

$$= \eta \frac{\beta^2}{6\pi} (\Delta z)^2 = \frac{120\pi}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta z \right)^2$$

$$R_r = 80\pi^2 \left(\frac{\Delta z}{\lambda} \right)^2 \cong 800 \left(\frac{\Delta z}{\lambda} \right)^2 (\Omega) \quad (30)$$

Capítulo I

Podemos calcular a eficiência de uma antena em função da resistência de irradiação e resistência ôhmica, a partir da equação (23),

$$e = \frac{P_r}{P_{in}} = \frac{P_r}{P_r + P_{\text{ôhmica}}}$$

$$e = \frac{\frac{1}{2} R_{ri} |I_{in}|^2}{\frac{1}{2} R_{ri} |I_{in}|^2 + \frac{1}{2} R_{\text{ôhmica}} |I_{in}|^2}$$

Finalmente a eficiência é dada por,

$$e = \frac{R_{ri}}{R_{ri} + R_{\text{ôhmica}}} = \frac{R_{ri}}{R_{in}} \quad (31)$$

A resistência ôhmica de um fio é dada pela equação da física,

$$R_{\text{ôhmica}} \cong \frac{L}{2\pi a} R_s (\Omega)$$

Onde L é o comprimento do fio, 'a' o raio do fio e Rs a resistência superficial do fio, que é dada por,

$$R_s = \sqrt{\frac{\omega\mu}{2\sigma}} \quad (32)$$

Sendo todos os parâmetros apresentados anteriormente fundamentais para a compreensão do funcionamento de qualquer tipo de antena. O Esquemático abaixo demonstra em linhas gerais a propagação do sinal em uma antena convencional:

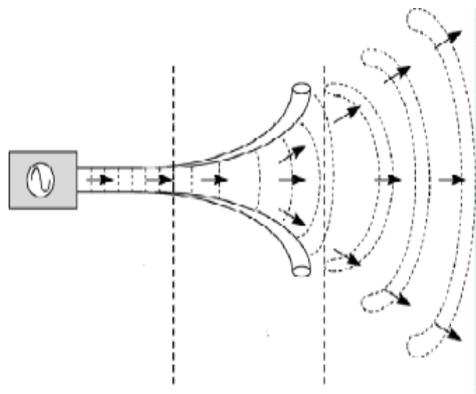


Figura 8 – Esquemático da propagação do sinal em uma antena. [15]

Capítulo I

Em meios de transmissão as antenas estão localizadas na extremidade final para emissão do sinal e, na recepção é o primeiro elemento para realização o recebimento do mesmo. Em projetos de antenas, independente da frequência espectro eletromagnético, todos os princípios físicos demonstrados anteriormente são aceitáveis por ser constante e invariável. Portanto, em nano-antenas também faz-se necessário o estudo do ganho, diretividade, irradiação, Potência de emissão e entre outros fatos que fazem parte do mecanismo de funcionamento da antena. Sendo importante ressaltar que os equipamentos e medições precisam ser mais precisos com o aumento da frequência de operação utilizada no meio de transmissão e recepção.

CAPÍTULO II

METODOLOGIA

2.1 Métodos da Estrutura Eletrônica

O aparecimento de novos dispositivos nanoeletrônicos deve-se a utilização de técnicas computacionais que utilizam na sua modelagem os métodos *ab initio* e semi-empíricos.

Os elétrons e os núcleos são estudados com embasamento na Mecânica Quântica ("quântica" do latim, quantum, quer dizer quantidade) que possui leis e teorias que descrevem a distribuição eletrônica em moléculas, elétrons, átomos, prótons e outras partículas subatômicas. Essas leis apresentam resultados aproximados nos cálculos para sistemas atômicos e moleculares multieletrônicos e monoeletrônicos, utilizando a equação de Schrödinger para o entendimento dessas estruturas. [16,17]

O átomo de hidrogênio, historicamente, é um dos átomos mais importantes, sendo o primeiro sistema a ser estudado por Schrödinger, em 1926, onde publicou seu artigo na revista *Annalen der Physik*, com o título "Quantisierung als Eigenwert-problem" - (Quantização como problema de autovalores), sendo o átomo de hidrogênio o único sistema que admite solução exata por possuir apenas um elétron e um núcleo. O estudo de átomos monoeletrônicos forneceu a fundamentação para o estudo quântico de sistemas de átomos multieletrônicos, sendo estes últimos difíceis de resolução, pois a solução numérica do Hamiltoniano de muitos elétrons é bastante complexa, o que ocasiona a necessidade da utilização de aproximações para a resolução da equação de Schrödinger e, uma das aproximações mais utilizadas é de Hartree-Fock (também conhecida como Método do campo auto-consistente-SFC), proposta em 1928 por Douglas Hartree (1897 – 1958) e Vladimir Fock (1898–1974), que utiliza o princípio variacional e também satisfaz a condição da exclusão de Pauli (dois elétrons não

Capítulo II

podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente), deste modo o método Hartree-Fock é um método semi-clássico utilizado nesta dissertação para a caracterização de uma nanoantena através de simulação computacional. [26 – 28]

Neste capítulo serão discutidas algumas metodologias de fundamental importância para a modelagem molecular.

2.1.1 - Equação de Schrödinger dependente do tempo

Em 1900 o físico Max Planck (1858-1947) iniciou o surgimento da física quântica com a utilização da Mecânica Estatística para explicar o fenômeno de radiação de corpo negro, onde postulou em seu artigo intitulado “Sobre a Teoria da lei da Distribuição de Energia do Espectro Normal”, que a energia não pode ser considerada apenas como uma grandeza contínua (como é vista pela Mecânica Clássica), ou seja, a energia deve ser considerada como "pacotes" e dessa forma Max Planck propôs a quantização da energia, sendo expressa pela seguinte equação:

$$E = h\nu \tag{2.1.1}$$

A energia (E) é proporcional a frequência (ν) e, a constante de proporcionalidade h , que é conhecida como *constante de Planck*. Pode-se escrever a frequência (ν) como:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \tag{2.1.2}$$

Substituindo em (2.1.1) tem-se:

$$E = h \frac{\omega}{2\pi} \tag{2.1.3}$$

Onde $\frac{h}{2\pi}$ é conhecido também como a *constante de Planck* \hbar . Reescrevendo (2.1.3)

tem-se a Energia:

$$E = \hbar\omega \tag{2.1.4}$$

E a frequência angular:

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \tag{2.1.5}$$

Em 1905 Albert Einstein (1879-1955) propôs uma extensão sobre a quantização proposta inicialmente por Planck para a explicação do fenômeno de efeito fotoelétrico. Einstein afirmou que a luz, na qual, é considerada na Mecânica Clássica de natureza ondulatória, é formada por pequenas partículas, "quantum de luz", isto é, "que a energia radiante está quantizada em pacotes concentrados, que mais tarde vieram a ser chamados de fótons" [29]. A energia dos fótons também seria como mostrado em (2.1.4):

$$E_{\text{fótons}} = \hbar\omega \tag{2.1.6}$$

Em 1924, o francês Luis De Brogli (1892-1987) com base na teoria da relatividade proposta por Einstein, postulou que matéria é de natureza dual, ou seja, é partícula e onda. Devido sua natureza ondulatória as equações apresentadas anteriormente também são válidas e, De Brogli demonstrou que existe um momento linear (p), no qual, descreve quantidade de movimento da partícula associado à um comprimento de onda de toda partícula:

$$p = \frac{E}{c} \tag{2.1.7}$$

Sendo a Energia (E) dada conforme mostrado na equação (2.1.5) e a velocidade da luz:

$$c = \lambda\nu \tag{2.1.8}$$

Capítulo II

Substituindo (2.1.5) e (2.1.7) em (2.1.7), tem-se o número de ondas K , dado por:

$$p = \frac{h\nu}{\lambda v} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\frac{2\pi}{K}} = h \frac{K}{2\pi} = \hbar K$$

$$p = \hbar K$$

$$K = \frac{p}{\hbar}$$

(2.1.9)

Clinton Joseph Davisson (1881-1958) e Lester Halbert Germer (1896-1971) confirmaram em 1927 a natureza ondulatória da matéria, sendo comprovada a relação De Broglie entre comprimento de onda e velocidade de movimento dos elétrons.

Todos os estudos citados anteriormente formaram a base da função de onda que representa o vínculo entre partículas e onda, conhecida como equação de Schrödinger que será demonstrada adiante.

A formalização matemática do movimento de um elétron é através da definição de uma função que está associada a uma onda não estacionária, na qual, relaciona o elétron em seu aspecto ondulatório e corpuscular, que é conhecida como a função de onda dependente do tempo $\Psi(x, t)$:

$$\Psi(x, t) = A e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

(2.1.10)

Sendo:

- A amplitude da onda;
- e^{ikx} dependência espacial da função de onda;
- $e^{-i\omega t}$ dependência temporal da função de onda.

Substituindo a frequência angular ω (2.1.5) em (2.1.10):

$$\Psi(x, t) = A e^{ikx} \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

(2.1.11)

Derivando a função de Onda em função do tempo, tem-se:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \Psi \quad (2.1.12)$$

Logo:

$$E\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.1.13)$$

Derivando a função de onda em função do espaço:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ik \Psi \quad (2.1.14)$$

Fazendo a segunda derivada da equação (2.1.10):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k^2 \Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + k^2 \Psi = 0 \quad (2.1.15)$$

Supondo uma partícula livre movendo-se sem sofrer ação de qualquer força ou sem influência de potencial (v) tem-se substituindo o valor do número de ondas em k (2.1.8) em (2.1.15):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \left(\frac{2m}{2m} \right) \Psi = 0 \quad (2.1.16)$$

Onde, tem-se a Energia da Partícula:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.1.17)$$

Capítulo II

Logo, substituindo (2.1.17) em (2.1.16):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

$$E \Psi = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$
(2.1.18)

Substituindo (2.1.12) em (2.1.18):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$
(2.1.19)

Em (2.1.19) tem-se a Equação de Schrödinger para uma partícula livre.

Uma outra análise pode ser realizada considerando uma partícula sobre a influência de um potencial (V) e fazendo uma analogia entre a mecânica e a óptica, sendo este fato bastante trabalhado pelo físico William Rowan Hamilton (1805-1865) em sua mecânica hamiltoniana, onde demonstrou que a trajetória de uma partícula no espaço sobre a influência de um potencial (V) é análoga a trajetória de um raio de luz em um espaço de índice de refração (n), que no caso da mecânica quântica o equivalente ao índice de refração é:

$$n = \sqrt{1 - \frac{V}{E}}$$
(2.1.20)

O novo número de Ondas (k) seria:

$$K = nK_0$$
(2.1.21)

Onde K_0 número de onda no vácuo.

Substituindo em (2.1.15):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + n^2 K_0^2 \Psi = 0$$

(2.1.22)

Substituindo (2.1.20) na equação (2.1.22):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \left(1 - \frac{V}{E}\right) \frac{P^2}{\hbar^2} \left(\frac{2m}{2m}\right) \Psi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \left(1 - \frac{V}{E}\right) \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

(2.1.23)

Multiplicando a equação (2.1.23) por $\frac{\hbar^2}{2m}$, tem-se:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi - \frac{V}{E} E \Psi \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{2m} = 0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E \Psi - V \Psi = 0$$

$$E \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \Psi$$

(2.1.24)

Substituindo (2.1.12) na equação acima é possível encontrar a Equação de Schrödinger dependente do tempo para uma partícula de Potencial (V):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \Psi$$

(2.1.25)

2.2.1 - Equação de Schrödinger independente do tempo

A equação de Schrödinger dependente do tempo conforme visto na sessão anterior, é uma equação diferencial parcial que possui como solução a dependência espacial e temporal da função de onda que realiza o movimento de uma partícula, esta equação é construída com base no modelo atômico de Bohr, incorporando as ideias quânticas de Plank.[30,31]

Capítulo II

Resolvendo a equação de Schrödinger para um determinado potencial é possível encontrar a função de onda, para efeito de estudo, será considerado um potencial estacionário e com isso será possível fazer a separação da dependência temporal t da dependência de posição x , escrevendo a função de onda como produto de duas funções:

$$V(x, t) = V(x) \quad (2.2.1)$$

e, utilizando o Método de Separação de variáveis, que fornece as soluções separáveis da função de onda, logo:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t) \quad (2.2.2)$$

Substituindo as soluções separáveis (2.2.2) na derivada parcial da função da onda em função do tempo:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\psi(x)\varphi(t)]$$

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \psi \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (2.2.3)$$

e, também para a derivada parcial de segunda ordem da função da onda em função do espaço:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)\varphi(t)]$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (2.2.4)$$

Substituindo (2.2.2), (2.2.3) e (2.2.4) na Equação de Schrödinger (2.1.25):

$$i\hbar\psi(x) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) \quad (2.2.5)$$

Dividindo a equação (2.2.5) por $\psi(x)\varphi(t)$:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)$$

$$(2.2.6)$$

O primeiro termo da equação (2.2.6) é uma função do tempo $f(t)$ e o segundo termo é uma função da posição $g(x)$, e se a função energia potencial depender tanto de "x" como de "t" não será possível fazer a separação de (2.2.6) para um par de equações, dessa forma, para ser válida a igualdade representada na equação acima é necessário que ambos os termos sejam iguais a uma constante de separação, por exemplo, uma constante de separação que será denominada de "E":

$$f(t) = g(x) = E \text{ (constante)}$$

$$(2.2.7)$$

A constante "E" é dita constante de separação pelo mesmo motivo que a técnica de resolução de equações diferenciais parciais é dita como separação de variáveis. Com isso, será possível obter duas equações separadas:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E$$

$$(2.2.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E$$

$$(2.2.9)$$

Resolvendo a equação (2.2.8), tem-se:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E$$

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\varphi(t)} = -i \frac{1}{\hbar} E \partial t$$

$$\int \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \int -i \frac{1}{\hbar} E \partial t$$

$$\ln |\varphi(t)| = -i \frac{1}{\hbar} E$$

$$\varphi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (2.2.10)$$

Para a resolução da equação (2.2.9) será realizada a multiplicação da função $\psi(x)$ por toda equação, então:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2.11)$$

A Equação de Schrödinger independente do tempo é descrita no formalismo ondulatório pela equação (2.2.11), pois a variável temporal "t" não aparece na equação, sendo importante observar que essa equação não contém o número imaginário "i", ou seja, suas soluções $\psi(x)$ não são necessariamente funções complexas, sendo estas funções de onda $\psi(x)$ denominadas de autofunções.

2.3.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

O físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926 desenvolveu uma equação que trouxe contribuições para a Mecânica Quântica, que é a Equação de Schrödinger, que como visto nas sessões anteriores pode ser descrita pelo formalismo ondulatório dependente do tempo (2.1.25) ou independente do tempo (2.2.11).

Reescrevendo a equação (2.2.11) no formalismo de Dirac, tem-se:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.3.1)$$

A solução analítica de Schrödinger é não trivial para sistemas multieletrônicos, pois o operador Hamiltoniano (H) da equação de onda toma formas complexas devido a interação elétron-elétron e elétron-núcleo. Em 1927, Born-Oppenheimer [31] desenvolveram uma aproximação para a solução da equação de Schrödinger visando contornar os problemas das interações multieletrônicas. No caso do elétron do átomo de hidrogênio no estado fundamental, essa probabilidade só depende da distância ao núcleo, sendo o único sistema a apresentar solução exata para a equação de Schrödinger, possuindo como Hamiltoniano (H_0):

Capítulo II

$$H_0 = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i -\frac{Z}{r_i} \quad (2.3.2)$$

O Hamiltoniano Total H é a soma da parte monoelétrica (H_0) com os termos de interação instantânea entre os elétrons (H_1):

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.3.4)$$

A equação (2.3.2) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$H_0 = \sum_i h(i) = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (2.3.5)$$

É a partir da resolução da equação de Schrödinger que é possível compreender o que conduz a um conjunto de funções de onda e a um conjunto de energias correspondentes aos estados do elétron emitido nesse átomo. Só são permitidas certas funções de onda como soluções da equação. Essas expressões matemáticas das funções de onda determinam a probabilidade de encontrar o elétron no meio de um ponto próximo do núcleo.

O Hamiltoniano molecular (H^M) contém termos de energias dos núcleos e elétrons e termos de interação eletrostática entre eles.

$$H^M = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.3.6)$$

Em que os índices "N" dizem respeito a núcleos e "e" elétrons respectivamente.

Cada termo dado acima representa uma parcela das interações existentes no sistema. A expressão para cada um desses termos, em unidades atômicas podem ser vistas dessa maneira:

- Operador Energia cinética nuclear

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M} \quad (2.3.7)$$

- Operador Energia cinética eletrônica

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (2.3.8)$$

- Operador Energia Potencial entre os elétrons

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3.9)$$

- Operador Energia potencial elétron-núcleo

$$V_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (2.3.10)$$

- Operador Energia potencial núcleo-núcleo

$$V_{NN} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3.11)$$

Onde:

e = carga do elétron.

\hbar = constante de Planck

M_A = Massa do núcleo A.

Z_A = Carga do núcleo A.

R_{iA} = distância entre o elétron i e o núcleo A.

R_{AB} = distância entre o núcleo A e o núcleo B.

r_{ij} = distância entre os elétrons i e j .

Capítulo II

Substituindo as equações (2.3.7 a 2.3.11) em (2.3.6) tem-se o Hamiltoniano Molecular (H^M):

$$H^M = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3.12)$$

Fazendo a mudança de variável $r'a_0 = r$, onde r' é a coordenada adimensional e a_0 é a dimensão de comprimento. Tem-se que o laplaciano em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2.3.13)$$

Onde,

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r'} \frac{\partial r'}{\partial r} = \frac{1}{a_0} \frac{\partial}{\partial r'} \quad (2.3.14)$$

e,

$$r^2 \frac{\partial}{\partial r} = a_0^2 r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \frac{\partial r'}{\partial r} = a_0^2 r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \frac{1}{a_0} = a_0 r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \quad (2.3.15)$$

então,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{a_0^2 r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(a_0 r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \right) \frac{\partial r'}{\partial r} = \frac{1}{a_0^2 r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \right) \frac{a_0}{a_0} = \frac{1}{a_0^2 r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \right) \quad (2.3.16)$$

Com isso,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{a_0^2 r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \right) \quad (2.3.17)$$

Utilizando as equações (2.3.14 - 2.3.17) e substituindo na equação (2.3.13) tem-se a mudança de variável de r para r' :

$$\nabla^2 = \frac{1}{a_0^2} \left[\frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \frac{1}{a_0^2} \nabla^2$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{a_0^2} \nabla'^2 \quad (2.3.18)$$

De forma análoga a equação (2.3.15):

$$\nabla_i^2 = \frac{1}{a_0^2} \nabla'_i{}^2 \quad (2.3.19)$$

$$\nabla_A^2 = \frac{1}{a_0^2} \nabla'_A{}^2 \quad (2.3.20)$$

Substituindo as mudanças de variáveis das equações (2.3.19) e (2.3.20) na equação do Hamiltoniano Multieletrônico (2.3.12):

$$H^M = -\frac{\hbar^2}{2a_0^2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A'^2}{M} - \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \sum_{i=1}^n \nabla_i'^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{a_0 r'_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{z}_A}{a_0 R'_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{\mathbf{z}_A \mathbf{z}_B}{a_0 R'_{AB}} \quad (2.3.13)$$

Os termos da energia cinética e potencial podem ser fatorados da seguinte forma:

$$\frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = E_a \quad (2.3.14)$$

Onde a_0 é o raio de Bohr, que pode ser calculado a partir de (2.3.14):

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (2.3.15)$$

E a energia em unidade atômica E_a pode ser calculada com a substituição de (2.3.15) na equação (2.3.14):

$$E_a = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar^2)^2} = 4,359 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,21 \text{ eV} \quad (2.3.16)$$

então, a equação (2.3.13) será reescrita:

$$H^M = E_a \left[-m \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A'^2}{2M_a} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i'^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r'_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{z}_A}{R'_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{\mathbf{z}_A \mathbf{z}_B}{R'_{AB}} \right] \quad (2.3.17)$$

Capítulo II

Utilizando (2.3.14) a equação (2.3.17) admite a seguinte forma:

$$E_a \left[-m \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_a} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_{i'}^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r'_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R'_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.3.18)$$

Realizando a mudança de variável $E' = \frac{E}{E_a}$ e, considerando as unidades adimensionais o fator $m = 1$, logo tem-se $H\Psi = E\Psi$ (2.3.1) e com, isso o Hamiltoniano multieletrônico em coordenadas atômicas é dado por:

$$H^M = - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_a} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_{i'}^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r'_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R'_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}} \quad (2.3.19)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática utiliza a separação dos elétrons e núcleos, visto que, a velocidade nuclear é menor que a velocidade eletrônica devido o peso dos núcleos ser superior ao dos elétrons (a massa nuclear é aproximadamente 1800 vezes maior que a massa do elétron). Desta forma, a equação de Schrodinger pode ser reescrita considerando apenas o movimento eletrônico. (1)

$$H_{elétrons}(\Phi)_{elétrons} = E_{elétrons} \Phi_{elétrons} \quad (2.1.9)$$

Sendo:

$H_{elétrons}$ = Hamiltoniano Eletrônico

$\Phi_{elétrons}$ = Função de onda eletrônica

$E_{elétrons}$ = Energia Eletrônica

Deste modo, pode-se reescrever o Hamiltoniano Eletrônico ($H_{elétrons}$) e a Energia Eletrônica ($E_{elétrons}$) da seguinte forma:

$$H_{elétrons} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.10)$$

Capítulo II

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elétrons}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_{AB}}{R_{AB}} \quad (2.1.11)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em tomar como autoestados do operador H produtos de autoestados do Hamiltoniano eletrônico e de autoestados do Hamiltoniano nuclear, pois os núcleos movem-se muito mais lentamente do que os elétrons e podem ser considerados fixos, sendo a função de onda descrita da seguinte forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \phi_N(\vec{R}) \quad (2.1.12)$$

Onde ϕ_N é função das coordenadas nucleares e $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ é a função eletrônica que depende parametricamente das coordenadas eletrônicas e nucleares.

Fazendo a divisão do Hamiltoniano em (2.1.8), tem-se:

$$H^M = T_N + H^E \quad (2.1.13)$$

Utilizando a equação (2.1.12) e (2.1.8) tem-se:

$$H^M \Psi = E \Psi \quad (2.1.14)$$

$$(T_N + H^E) \Psi_e \phi_N = E \Psi_e \phi_N \quad (2.1.15)$$

$$T_N \Psi_e \phi_N + H^E \Psi_e \phi_N = E \Psi_e \phi_N \quad (2.1.16)$$

O operador Hamiltoniano eletrônico (H^E) está independente de operadores diferenciais sobre as coordenadas nucleares:

$$H^E \Psi_e \phi_N = H^E \Psi_e \phi_N \quad (2.1.17)$$

Devido o fato da função Ψ_e conter coordenadas nucleares, na equação (2.1.17) considerou-se os núcleos fixos devido a consideração de que o movimento nuclear é menor

Capítulo II

que o movimento eletrônico, sendo esta separação da parte nuclear e eletrônica conhecida como aproximação de Born-Oppnheimer.

A aproximação adiabática estabelece que o operador de energia cinética do núcleo (T_N) não atua sobre função de onda eletrônica (Ψ_e) assim como o operador de energia cinética dos elétrons (T_e) não atua sobre a função de onda nuclear (Ψ_N), portanto a energia cinética nuclear é desprezada do cálculo eletrônico:

$$T_N \Psi_e \phi_N \cong \Psi_e T_N \phi_N \quad (2.1.18)$$

Fazendo a divisão da equação (2.1.16) por $\Psi_e \phi_N$, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{T_N \phi_N}{\Psi_e \phi_N} + \frac{H^E \Psi_e \phi_N}{\Psi_e \phi_N} &= \frac{E \Psi_e \phi_N}{\Psi_e \phi_N} \\ \frac{T_N \phi_N}{\phi_N} + \frac{H^E \Psi_e}{\Psi_e} &= E = E^E + E^N \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

Com,

$$H^E \Psi_e = E^E \Psi_e \quad (2.1.20)$$

Logo,

$$\frac{T_N \phi_N}{\phi_N} + \frac{H^E \Psi_e}{\Psi_e} = E^E + E^N$$

$$\frac{T_N \phi_N}{\phi_N} + \frac{E^E \Psi_e}{\Psi_e} = E^E + E^N$$

$$\frac{T_N \phi_N}{\phi_N} + E^E - E^E = E^N$$

$$\frac{T_N \phi_N}{\phi_N} = E^N$$

$$T_N \phi_N = E^N \phi_N$$

(2.1.21)

Capítulo II

As equações (2.1.20) e (2.1.21) são independentes devido a energia total molecular ser a soma da energia nuclear e energia eletrônica ($E = E^E + E^N$). A equação (2.1.20) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$H_0 \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \left[\sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a \frac{Z_A}{R_{iA}} \right) \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.22)$$

É importante ressaltar que o termo de repulsão nuclear foi retirado da equação (2.1.22) visando o cálculo inicial das interações mais fortes, que é a parte eletrônica para que depois as interações mais fracas (repulsão nuclear) seja colocada na equação para a obtenção da energia total. Enquanto que a resolução de (2.1.21) representa a movimentação dos núcleos.

Neste trabalho o principal estudo é do transporte eletrônico e com isso apenas as funções de onda eletrônica e o Hamiltoniano eletrônico serão considerados.

2.2 Determinante de Slater

O determinante de Slater é uma técnica matemática da mecânica quântica que descreve os estados coletivos de vários férmions e que cumpram o princípio de exclusão de Pauli.

Este tipo de determinante foi nomeado em referência a John C. Slater, físico e químico teórico americano.

O produto de Hartree (HP) descreve a função de onda multieletrônica, considerando dois elétrons independentes e os spins-orbitais χ_i e χ_j :

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (2.2.1)$$

O produto de Hartree é uma autofunção do Hamiltoniano H:

$$H\Psi^{\text{HP}} = E\Psi^{\text{HP}} \quad (2.2.2)$$

A função do produto de hartree não é antissimétrica, pois a alteração de orbitais de dois elétrons não ocasiona a mudança de sinal, ou seja, o produto de hartree não fornece uma função de onda adequada. Considerando duas partículas, onde \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 são coordenadas da partícula 1 e 2, respectivamente, tem-se a função da onda:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (2.2.3)$$

Capítulo II

A função acima deve satisfazer a condição da equação (2.2.4) referente aos princípios de anti-simetria:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (2.2.4)$$

A equação (2.2.5) evidencia o fato de que se dois elétrons ocuparem o mesmo spin orbital as funções de onda se anulam, sendo portanto, respeitado o princípio da exclusão de Paulo:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \} \quad (2.2.3)$$

O determinante de Slater pode ser escrito na forma:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (2.2.4)$$

Ao construir a função de onda através do determinante, verifica-se que a função troca de sinal o que resulta em ser uma função antissimétrica. A expressão pode ser generalizada para um sistema molecular de N elétrons, denominada de "determinante de Slater", sendo escrita pela seguinte equação:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.5)$$

Combinações lineares ou um único determinante de Slater poderá ser utilizado dependendo do sistema. No método de Hartree-Fock usa-se um único determinante de Slater como aproximação de onda eletrônica

2.3 Método de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock [32] em Química Computacional traz uma utilidade conceitual para os físicos e engenheiros, pois a equação citada anteriormente descreve a evolução do estado temporal do estado quântico de um sistema físico. Essa equação independe do tempo

Capítulo II

para moléculas que são isoladas ainda que elas estejam no seu estado agitado ou estado fundamental.

O método Hartree-Fock (HF) é uma forma aproximada da mecânica quântica para férmions (para alguns autores é conhecida também como método de campo autoconsciente). Esse método HF computacionalmente são mais acessíveis, pois baseiam-se em orbitais de uma partícula. Sendo o primeiro método a utilizar um procedimento numérico iterativo para cálculos de estrutura eletrônica.

Um único elétron interagindo em algum problema, pode acarretar dificuldades para muitos corpos, pois o sistema aproxima-se como detentor da interação de dois corpos, aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer e desta forma pode ser obtida uma aproximação total da molécula, trazendo como consequência a energia calculada de forma exata, mas isso não tem efeito sob a correlação eletrônica.

A base do método Hartree-Fock é supor que a função de onda de muitos corpos é o determinante de Slater de orbitais de uma partícula, sendo que esse método não considera efeitos de correlações que podem ser desprezíveis. Partindo dessa suposição, pode-se aplicar o princípio variacional da mecânica quântica, que encontra um auto valor para os orbitais de uma partícula.

O cálculo do método de Hartree-Fock tem como princípio o conjunto de orbitais atômicos aproximados, que são tipicamente os orbitais de um átomo com qualquer carga nuclear, mas só com um elétron. Inicialmente para cálculos moleculares ou cristalinos as funções de onda são uma combinação de linear de orbitais atômicos. Por natureza (férmion, mecânica quântica), esses são orbitais nanoeletrônicos, que mediante ao uso dos determinantes de Slater eles devem ser antissimétricos. O procedimento básico foi determinado por Hartree e Fock adicionando o antissimetrizado.

Uma vez que se construí uma função de onda inicial, elege-se um elétron, e se resume o efeito de todos os demais elétrons que se usa para gerar um potencial. Isso dá um elétron em um campo definido, sendo possível resolver a equação de Schrödinger, dando uma função um pouco diferente para estas ondas de elétrons. Em seguida, o procedimento é repetido para cada um dos outros elétrons, para completar uma etapa de processamento. Assim, com a nova

Capítulo II

distribuição eletrônica tem-se um novo potencial elétrico. O procedimento é repetido até que a mudança entre um passo e o seguinte seja suficientemente pequena.

A função que é usada neste método é um produto (determinante de Slater e que no caso, são determinantes para moléculas com camada fechada $S=0$) de spins orbitais. A correspondente de uma função de onda nano eletrônica de cada spin de orbital $X_1(x)$, é equivalente a Slater que traz o resultado de uma função poli eletrônica, cumprindo o princípio de exclusão de Pauli, o de antissimetria e de ser função própria do operador S^2 :

$$|\Psi_0\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} X_1(1) & \cdots & X_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(N) & \cdots & X_N(N) \end{bmatrix} = |X_1 X_2 \dots X_a X_b \dots X_N\rangle \quad (2.3.1)$$

O método hamiltoniano expressa um espaço n-dimensional de confinamentos de primeira ordem sobre um espaço de fases 2n-dimensional.

Esse método hamiltoniano eletrônico molecular, dentro da aproximação Born-Oppenheimer, traz as unidades atômicas pelas expressões:

$$q_{el} = \sum_i \hat{h} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} \quad (2.3.2)$$

Onde,

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (2.3.3)$$

Podendo-se chegar até a função energia do Hamiltoniano eletrônico, que pode ser reescrita com a utilização de $N/2$ com funções espaciais diferentes, sendo associadas individualmente a um par de spins, sendo possível observar que a equação (2.3.4) demonstra os estados de energia que dois elétrons podem assumir, em um mesmo estado espacial mas com spins diferentes:

$$E_{HF} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} H_{aa}^N + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}) \quad (2.3.4)$$

Capítulo II

Onde:

$$\begin{aligned}
 H_{aa}^N &\equiv \langle X_a(1) | \hat{h}_a | X_a(1) \rangle = \langle X_a(1) | -\frac{1}{2} \nabla_a^2 - \sum_{\alpha} z_{\alpha} / r_{a\alpha} | X_a(1) \rangle \\
 J_{ab} &\equiv \langle X_a(1) X_b(2) | r_{12}^{-1} | X_a(1) X_b(2) \rangle \equiv [X_a X_a | X_b X_b] \\
 K_{ab} &\equiv \langle X_a(1) X_b(2) | r_{12}^{-1} | X_b(1) X_a(2) \rangle \equiv [X_a X_b | X_b X_a]
 \end{aligned}
 \tag{2.3.5}$$

Para calcular o valor da energia, geralmente é feita pela equação E_{HF} citada acima, que é um método variacional dos spins orbitais, que é possível variar mediante a uma variação arbitrária deles mesmos. Colocando esses spins de maneira ortonormais, teremos:

$$t[\{X_a\}] = E_0[\{X_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N E_{ba} (\langle X_a | X_b \rangle - 1)
 \tag{2.3.6}$$

Onde o E_0 é o início para a energia determinante $|\Psi_0\rangle$. Sobre a equação anterior, tem-se:

$$E_0[\{X_a\}] = \sum_{a=1}^N \langle X_a(1) | \hat{h}_a | X_a(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [X_a X_a | X_b X_b] - [X_a X_b | X_b X_a]
 \tag{2.3.7}$$

Onde ε_{ba} , são multiplicadores de Lagrange.

Essa variação Lagrange (ou Equação de Euler Lagrange) é um cálculo de uma equação diferencial, onde as suas soluções são dadas por funções diferenciais estacionárias em seus pontos extremos, ela é necessária para buscar o valor máximo ou mínimo de uma função. Uma variação de primeira ordem dessa função Lagrangiana de forma que o spin orbital aumente infinitesimalmente $X_a \rightarrow X_a + \delta X_a$ deve ser igual a zero para que se minimize a energia que foi condicionada.

$$\delta t = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle X_a | X_b \rangle = 0 \quad (2.3.8)$$

Sendo a variação do valor médio igual a:

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \delta X_a(1) | \hat{h} | X_0(1) \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta X_a X_b | X_b X_b] - [\delta X_a X_b | X_b X_a] \quad (2.3.9)$$

A partir dos resultados das equações, tem-se a seguinte igualdade:

$$f | X_a \rangle = \sum_{a=1}^N \varepsilon_{ba} | X_a \rangle \quad (2.3.10)$$

Onde f é denominado de operador Fock, que é igual a:

$$f(1) = \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(1) - K_b(1) \quad (2.3.11)$$

Sendo $\hat{J}_b(1)$ e $K_b(1)$ os operadores de Coulomb e intercâmbio são definidos através do efeito que podem operar sobre um spin orbital X_a :

$$\begin{aligned} \hat{J}_b(1) X_a(1) &= \left[\int dx_2 \dot{X}_b(2) r_{12}^{-1} X_b(2) \right] X_a(1) \\ K_b(1) X_a(1) &= \left[\int dx_2 \dot{X}_b(2) r_{12}^{-1} X_a(2) \right] X_b(1) \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

Pode-se ver uma representação matricial nos sistemas representados acima que não é diagonal. Pode-se diagonalizar a matriz dos coeficientes para obter um conjunto de equações canônicas a partir de uma transformação unitária de spins-orbitais, que mantenham a condição de ortonormalidade entre eles. Essa transformação unitária de orbital vai atuar em X_a transformando em X'_a :

Capítulo II

$$X'_a = \sum_b x_b U_{ba} \quad (2.3.13)$$

Onde a matriz U completa a condição $U^+ = U^{-1}$ por ser unitária. Pode-se verificar que na equação acima tem-se a forma matricial $A' = AU$.

O operador Fock terá a seguinte forma:

$$f'(i) = f(i) \quad (2.3.14)$$

Os multiplicadores de Lagrange alteram sob a seguinte igualdade $\varepsilon'_{ab} = \sum_{cd} U^+ U_{cd} \varepsilon_{cd} U_{db}$, logo:

$$\varepsilon' = U^+ \varepsilon U \quad (2.3.15)$$

Na equação $f|X_a\rangle$, pode-se reformular uma nova base de spins-orbitais, obtendo as equações canônicas de Hartree-Fock:

$$f|X'_a\rangle = \varepsilon'|X'_a\rangle \quad (2.3.16)$$

O conjunto de orbitais X'_a se denominam orbitais canônicos e são os que diagonalizaram, como pôde ser visto na representação matricial do operador Fock.

De uma maneira mais comum de construir moléculas de spin-orbitais é através de funções atômicas (geralmente funções centradas nos núcleos da molécula e são derivadas dos orbitais atômicos de hidrogênio obtidos com precisão). Podendo assim, variar, os parâmetros que são coeficientes dessa combinação linear. O método mais utilizado é o de Roothan [33,34] que tem a virtude da conversão de um sistema integro-diferencial, e sendo possível observar na equação citada inicialmente em uma equação de sistema linear, manipulado através dos métodos de álgebra linear dependente de integrais. A função de base dos orbitais atômicos é $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}_{\mu=1,K}$ dependente unicamente da coordenada espacial \mathbf{r} , e é possível expandir a parte espacial do espín-orbital (que pode ser denominado orbital molecular ou orbital) como uma combinação linear das funções de base:

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^K C_{vi} \phi_v \quad (2.3.17)$$

Fazendo substituições, tem-se a seguinte expressão:

$$\mathbf{f}(\mathbf{1}) \sum_{v=1}^K C_{vi} \phi_v(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K C_{vi} \phi_v(\mathbf{1}) \quad (2.3.18)$$

Multiplicando à esquerda por $\phi_\mu(\mathbf{1})$ e integração obtendo a seguinte expressão:

$$\sum_v C_{vi} F_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} S_{\mu v} \quad (2.3.19)$$

Onde as matrizes são $(\mathbf{F})_{\mu\nu}$ $\mathcal{Y}(\mathbf{S})_{\mu\nu}$ (matriz de Fock e sobreposição, respectivamente) são definidos como se segue:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{1}) f(\mathbf{1}) \phi_\nu(\mathbf{1}) \quad (2.3.20)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{1}) \phi_\nu(\mathbf{1}) \quad (2.3.21)$$

Portanto, a equação (2.3.19) em forma matricial:

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon \quad (2.3.22)$$

São chamados de equações de Roothaan.

Finalmente, é necessário expressar o operador Fock (na sua expressão de matriz), em termos de funções de base escolhidos. Para isso, a matriz de densidade de elétrons é introduzido \mathbf{P} , que se define da seguinte maneira:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.3.23)$$

A forma como o operador Fock é:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^N + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] = H_{\mu\nu}^N + G_{\mu\nu} \quad (2.3.24)$$

Onde $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ e $(\mu\lambda|\sigma\nu)$ são as integrais bieletrônicas de Coulomb, sendo $\mu, \nu, \sigma, \lambda$ os espíns orbitais correspondentes. A energia de Hartree-Fock pode ser expressa em termos de operadores Fock (\mathbf{F}) e o Hamiltoniano de núcleo (\mathbf{H} núcleo) e a matriz densidade (\mathbf{P}) da seguinte maneira

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^N) \quad (2.3.25)$$

Capítulo II

A partir desta equação, e usando como critério a variação dos elementos da matriz de densidade (\mathbf{P}) é possível ir melhorando a interatividade da função de onda (coeficientes $C_{\mu\nu}$) e com ela a densidade da matriz em um processo autoconsistente.

É preciso observar duas importantes variações deste método, o método de Hartree-Fock Restringido e o método de Hartree-Fock Não Restringido.

O método Hartree-Fock considera um conjunto mais geral de spin-orbitais, enquanto que o método Hartree-Fock Restringido considera para sistemas numéricos de elétrons com N orbitais ocupados representam $N/2$ orbitais de spin α e $N/2$ orbitais de spin β ou parte espacial de cada orbital é restringida a ter dois elétrons de spins contrários, além de serem sistemas de camadas fechadas.

As equações não diferem muito das já expostas sobre o método de Hartree-Fock, mas é necessário calcular os orbitais:

$$\sum_{\nu}^{K/2} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^{K/2} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (2.3.26)$$

Quando cada orbital é multiplicado pela função do spin, então obtém-se a função de onda de cada elétron. O determinante Slater pode ser escrito da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{N!} \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{x}_1)\alpha(s_1) & \Psi_1(\mathbf{x}_1)\beta(s_1) & \Psi_2(\mathbf{x}_1)\alpha(s_1) & \dots \\ \Psi_1(\mathbf{x}_2)\alpha(s_2) & \Psi_1(\mathbf{x}_2)\beta(s_2) & \Psi_2(\mathbf{x}_2)\alpha(s_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.3.27)$$

2.4 Método de Hartree-Fock Não-Restringido

A parte em que tange o método de Hartree-Fock Não-Restringido diz respeito ao fato de parte dos orbitais espaciais não serem restringidos, o que faz com que existam diversas partes de espaciais de cada elétron. Abaixo as equações são separadas para cada grupo de elétron de mesmo spin:

$$\sum_{\nu}^K (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}^{\alpha}) C_{\nu i}^{\alpha} = 0 \quad \text{e} \quad \sum_{\nu}^K (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}^{\beta}) C_{\nu i}^{\beta} = 0 \quad (2.4.1)$$

Capítulo II

Essa integral de troca faz com que elétrons de spin paralelos se repelem, trazendo como consequência, os níveis de energia dos elétrons com mesmo spin do spin desemparelhado podem ser deslocados de seus orbitais.

O Método de Hartree-Fock Não-Restringido é um caso especial, que pode ser usado uma grandeza para saber se o sistema é melhor descrito como sendo não-restrito ou com o método restrito, que a sua multiplicidade é dada pela expressão $2s+1$, onde s representa o spin total do sistema.

A vantagem que o método de Hartree-Fock tem é que pode ser utilizado para fazer comparações com outros métodos, porque seus resultados são tão precisos quanto se aumenta o número de componentes de base utilizados, não dependendo de aproximações adicionais de seus termos de interação e energia cinética envolvidos. Há vários outros métodos criados a partir do Hartree-Fock, que consideram configurações de elétrons que interagem ao fazer trocas de orbitais com orbitais desocupados (como a CISD, ou configuration interaction, single and double, no inglês) Mas mesmo assim estes métodos ainda não são muito úteis para calcular sistemas com centenas de átomos, tais como moléculas de sistemas biológicos. Para tais finalidades é necessário o uso de outro método, mas, então, podemos ver a suma importância que esse método possui e a partir dele diversas soluções e métodos foram encontrados.

2.5 Equações de Hartree-Fock Roothaan

O método Hartree-Fock procura aproximadamente resolver a equação de Schrödinger eletrônica, e supõe-se que a função de onda pode ser aproximada por um único determinante de Slater formado por uma rotação orbital por elétrons. Como a expressão de energia é simétrica, o determinante de Slater com a menor energia é o mais próximo que se pode chegar à verdadeira função de onda para a forma funcional assumida de um único determinante de Slater.

É preciso que haja uma mudança quando a expressão da energia Hartree-Fock com relação a mudanças nos orbitais. Sendo assumidos os orbitais como ortonormais, e com isso é

Capítulo II

possível garantir que o procedimento variacional seja ortonormal. Em matemática, em problemas de otimização, o método dos multiplicadores de Lagrange permite encontrar extremos (máximos e mínimos) de uma função de uma ou mais variáveis suscetíveis a uma ou mais restrições:

$$\begin{aligned} \chi_i &\rightarrow \chi_i + \delta\chi_i \\ L[\{\chi_i\}] &= E_{HF}[\{\chi_i\}] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

Onde ϵ_{ij} são multiplicadores de Lagrange indeterminado e $\langle i|j \rangle$ é a sobreposição entre orbitais de spin i e j , ou seja,

$$\langle i|j \rangle = \int \chi_i^*(x)\chi_j(x)dx \quad (2.5.2)$$

Chegando a equação de Hartree-Fock que vão definir os orbitais $\delta L = 0$

$$\begin{aligned} h(x_1)\chi_i(x_1) + \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(x_1) \\ - \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 \chi_j^*(x_2)\chi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(x_1) = \epsilon_i \chi_i(x_1) \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

Onde ϵ_i é o autovalor de energia associado com orbital χ_i .

Para a resolução das equações, as mesmas podem ser resolvidas de maneiras diferentes e ainda assim as soluções dependerão dos orbitais. Por isso, é necessário supor alguns orbitais iniciais e então refinar nossas suposições de forma iterativa. Por esta razão, Hartree-Fock é chamado de *campo autoconsistente* (SCF).

$$\sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(x_1) \quad (2.5.4)$$

Há interação de Coulomb de um elétron em rotação orbital χ_i com a distribuição média de carga dos outros elétrons. Aqui vemos em que sentido Hartree-Fock é um campo médio

Capítulo II

teoria. Esse termo é chamado de termo de Coulomb, e é conveniente para um operador definir como o Coulomb.

$$J_j(x_1) = \int dx_2 |\chi_j(x_2)|^{2r_{12}^{-1}} \quad (2.5.5)$$

Ele é quem dá o potencial local de x_1 devido a distribuição da carga do elétron no orbital χ_j .

As equações de Roothaan são uma representação do método de Hartree-Fock. Elas se aplicam para moléculas isoladas ou átomos onde toda orbita molecular ou orbita atômica, respectivamente, estão duplamente ocupadas. Isto é comumente chamada de teoria de Hartree-Fock restrita.

Este método foi desenvolvido de forma independente pelos físicos Clemens C. J. Roothaan e George G. Hall em 1951, e é algumas vezes chamado de equações de Roothaan-Hall. As equações de Roothaan podem ser escritas da seguinte forma:

$$FC = SC_\epsilon \quad (2.5.6)$$

A matriz Fock F vai ser chamado de matriz de fock, e vai depender de C porque há interações entre os elétrons e C vem a ser uma matriz de coeficientes, S uma matriz de sobreposição da função da base e “ ϵ ” é a matriz das orbitais das energias.

A matriz de sobreposição S tem os elementos diagonais unitários e os elementos fora da diagonal são menores que “um” em uma magnitude, onde os sinais recebidos vão depender das duas funções de base, que são a orientação relativa e separação no spin.

2.6 Métodos Semi-Empíricos

É muito comum a realização de cálculos utilizando as equações de Hartree-Fock-Roothaan, porém para a resolução de sistemas moleculares muitas vezes estas equações são limitadas a sistemas pequenos, devido a necessidade de um alto tempo para o processamento computacional (pois o tempo computacional cresce com o número de funções atômicas na

Capítulo II

base) e a dificuldade inerentes na resolução de integrais de dois corpos ($kq|rp$) e ($kp|rq$) além do fato dessas equações não levar em consideração a correlação eletrônica.

Os métodos semi-empíricos são utilizados para solucionar as dificuldades presentes nos cálculos das equações de Hartree-Fock-Roothman e, mantém o formalismo autoconsistente da teoria de orbitais moleculares através da expansão em orbitais atômicos, obtendo como resultado a rapidez e eficiente para cálculos computacionais. [35]

Existem vários métodos semi-empíricos disponíveis, porém os principais são o CNDO (Complete Neglect Differential Overlap), o INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap) e o NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), sendo todos baseados na aproximação ZDO (Zero Differential Overlap).

A aproximação ZDO não considera as sobreposições dos orbitais:

$$\int \chi_k^*(r_\mu) \chi_r(r_\mu) d\tau^\mu \equiv 0 \quad (2.6.1)$$

para $k \neq r$, tem-se:

$$S_{kr} = \int \chi_k^*(r_\mu) \chi_r(r_\mu) d\tau^\mu \equiv \delta_{kr} \quad (2.6.2)$$

Sendo a equação de Hartree-Fock reduzida:

$$\sum_r F_{rq} C_{ri} = \varepsilon_i C_{ri} \quad (2.6.3)$$

Onde as integrais de interação entre dois elétrons são:

$$\langle kr|pq \rangle = \langle kr|kr \rangle = \delta_{kp} \delta_{rq} (1) \quad (2.6.4)$$

Capítulo II

Fica evidente que os cálculos da teorias são baseados apenas em integrais de um e de dois centros. Substituindo (1) na equação do operador de Fock, tem-se:

$$F_{kq} = h_{kq} + \sum_q P_{rp} \langle kr|pq \rangle - \frac{1}{2} \sum_{rp} P_{rp} \langle kr|kr \rangle \delta_{kp} \delta_{rq} \quad (2.6.5)$$

Utilizando a filtragem de delta e tornando implícito o somatório em r :

$$F_{kq} = h_{kq} + \sum_q P_{qk} \langle kq|qk \rangle - \frac{1}{2} P_{qk} \langle kq|kq \rangle \quad (2.6.6)$$

Substituindo $q \rightarrow k$, na integral de centro, tem-se:

$$F_{kk} = h_{kk} + \sum_q P_{qk} \langle kq|qk \rangle - \frac{1}{2} P_{kk} \langle kk|kk \rangle \quad (2.6.7)$$

No caso da integral de dois centros ($(k \neq q)$) o termo da integral de Coulomb é zero e realizando uma nova substituição no termo da integral de troca ($\langle kr|pq \rangle = \langle kq|qk \rangle \delta_{kp} \delta_{rq}$), logo:

$$F_{kq} = h_{kq} - \frac{1}{2} P_{qk} \langle kq|qk \rangle \quad (2.6.8)$$

A aproximação ZDO apresenta como principal problema o fato de não ser invariante a uma rotação do sistema de coordenadas, devido a isso, outras aproximações foram desenvolvidas, como CNDO, NDDO e INDO que consideram apenas os elétrons de valência. Em relação ao embasamento teórico estes métodos buscam resolver de forma autoconsistente aproximações às equações de Hartree-Fock-Roothaan.

O método CNDO é baseado na utilização de orbitais atômicos de Slater para elétrons da camada de valência, sendo considerados parâmetros teóricos ou experimentais e uma simetria esférica para os orbitais atômicos. O método NDDO anula as integrais de sobreposição para orbitais centrados em diferentes átomos e inclui a direcionabilidade dos orbitais em um mesmo átomo para as integrais de repulsão. A aproximação INDO inclui a integral de repulsão de 1- centro entre orbitais atômicos de um mesmo átomo.

Capítulo II

Existem outros métodos baseados nas aproximações citadas anteriormente, como o MINDO (Modified Intermediate Neglect Differential Overlap), MNDO (Modified Neglect Differential Overlap), INDO/S, AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametrized Model number 3), sendo estes últimos utilizados nesta dissertação. Na otimização das geometrias moleculares é utilizado o PM3 e o pacote ZINDO/S-SCI determina as propriedades espectroscópicas da molécula.

O Método AM1 parametriza os seguintes átomos: H, B, C, N, O, F, Si, S, Cl, Br, I, Hg, Zn, fazendo a utilização de uma a quatro Gaussianas por elemento para a função repulsão.

O método PM3 parametriza um número maior de átomos se comparado com o AM1, sendo estes: H, C, N, O, F, Al, Si, S, Cl, Br, I, Hg, Zn, Ge, Sn, Pl, P, As, Se, Te, F, Bi, Be, Mg, Cd, utilizando uma função Gaussiana para a função repulsão e, em alguns casos o método PM3 tem mais precisão de resultado do que o método AM1. Para a análise das propriedades espectroscópicas utilizando o método INDO, também conhecida como ZINDO/S que inclui interação de configuração (CI) simples e duplas [37].

Os métodos AM1 e PM3 estão implementados em diversos programas computacionais como GAUSSIAN, Hyperchem, Chem3D, MOPAC, entre outros.

CAPÍTULO III

Resultados e Discussões

3.1 – Modelos de Millikan-Lauritsen (ML) e Fowler-Nordheim (FN)

Emissão de elétrons por campo é caracterizada pela emissão de elétrons induzidos por campos eletromagnéticos externos. No período de 1880 a 1930 foram estudados os elétrons em campos elétricos estáticos fortes (ou quase estáticos), conhecido como efeito Richardson-Dushman.

Nos anos de 1920 a mecânica quântica conseguiu explicar através do tunelamento quântico dos elétrons a emissão por campo, que foi proposta pelos físicos Ralph Howard Fowler e Lothar Wolfgang Nordheim, sendo utilizado aproximações de equações denominadas "equações de Fowler–Nordheim". Essas equações descrevem a emissão por campo de materiais metálicos, com o objetivo de explicar a emissão de elétrons da superfície de um condutor que sofre influência de um determinado campo elétrico externo. Estas equações também são utilizadas para descrever a emissão de elétrons em materiais não metálicos e também a outros corpos sólidos cristalinos.

O físico Lothar Wolfgang Nordheim (1928) realizou o estudo da corrente de tunelamento, no qual, constatou a travessia de elétrons na barreira de potencial mesmo estes

Capítulo III

elétrons apresentando uma energia cinética menor que a energia potencial da barreira. Desta forma, tem-se o modelo termiônico que é baseado no aumento da temperatura para a travessia destes elétrons na barreira de potencial e, o modelo de campo que consiste na aplicação de campo elétrico externo na superfície do metal, sendo estes efeitos denominadas de "efeito túnel" ou Tunelamento quântico.

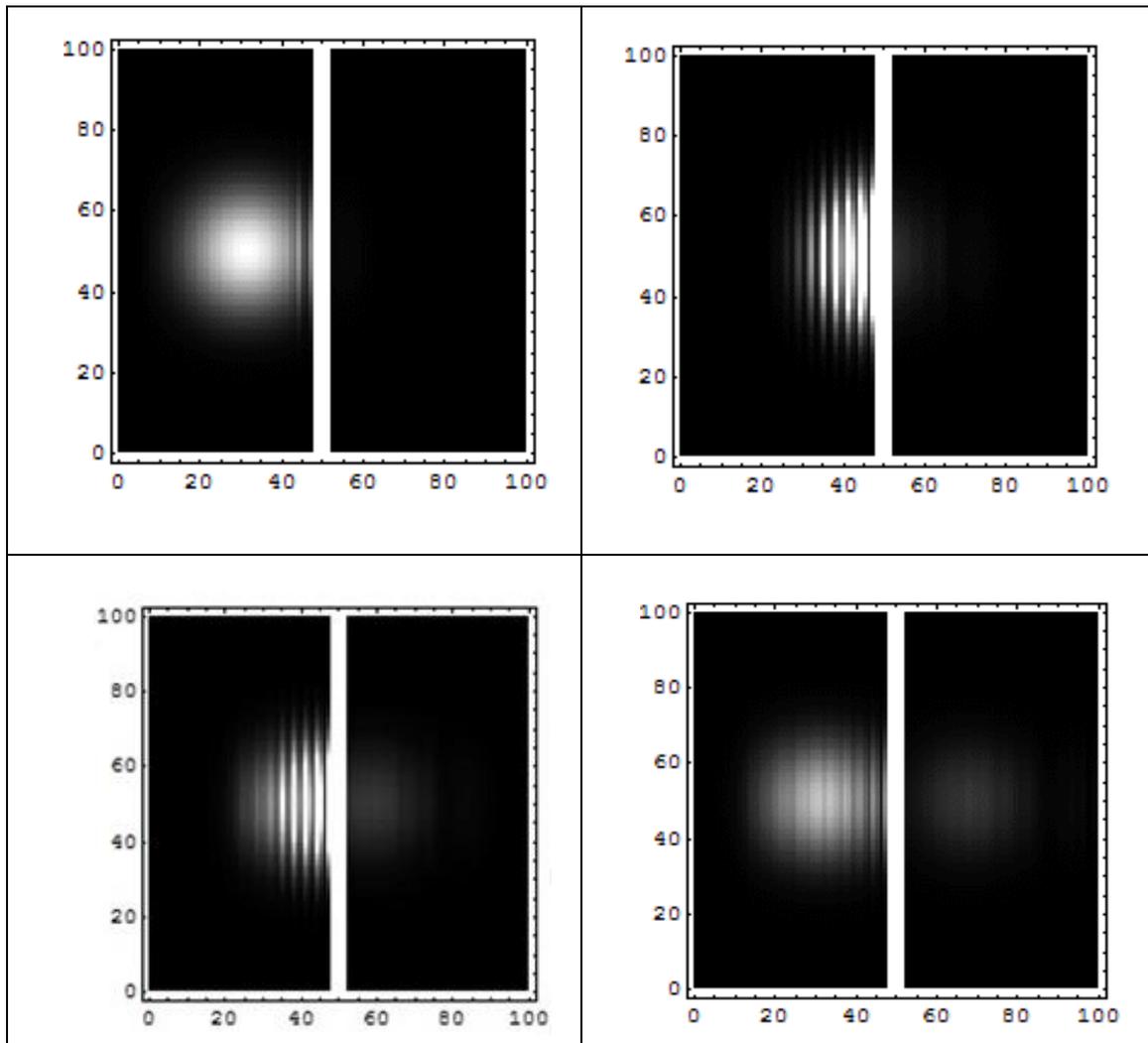


Figura 9 - Reflexão e tunelamento através de uma barreira potencial por um pacote de ondas.

Na figura 9 uma parte do pacote de onda atravessa a barreira de potencial o que não é possível na física clássica, isto é, esta transposição de um estado de energia é classicamente proibido.

Capítulo III

A fração de elétrons que consegue atravessar a barreira de potencial, é definida pelo Coeficiente de Transmissão (T) de uma determinada barreira, que depende da massa (m) da partícula, a largura (L) da barreira e a diferença de energia de $Ub - E$ entre a energia máxima da barreira e a energia da partícula:

$$T = e^{-2bL} \quad (3.1.1)$$

$$b = \sqrt{\frac{8\pi^2 m (Ub - E)}{h^2}} \quad (3.1.2)$$

A corrente de tunelamento pode ser estudada na emissão Termoiônica, Fowler-Nordheim e Tunelamento direto conforme o formato da barreira em que o portador precisa atravessar:

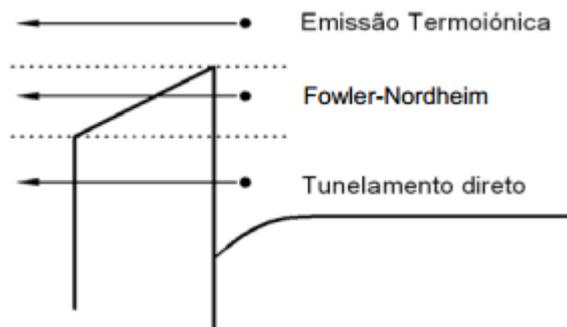


Figura 10 - Diagrama de faixas exemplificando os três principais tipos de corrente de tunelamento.

Se uma partícula incide sobre uma barreira de potencial com energia menor ou maior que a altura do degrau, ela pode ser refletida ou transmitida. A transmissão no caso de energia menor que a barreira (efeito túnel) e a reflexão no caso de energia maior que a barreira são situações não previstas pela Mecânica Clássica. As probabilidades de transmissão e reflexão em cada caso são obtidas pelas leis da Mecânica Quântica.

Capítulo III

Muitas pesquisas são realizadas para o estudo do transporte eletrônico sob a influência de um campo elétrico externo e suas aplicações baseadas na Lei de Moore que foi iniciada em 1897 que possui como marco os sensores que conseguem captar as imagens nas câmeras fotográficas profissionais.

Em 1897, R. W. Wood descobriu o efeito de emissão de campo baseado na aplicação de campo elétrico externo elevado para a extração de elétrons de um determinado material, sendo este processo bastante eficiente se comparado com outros processos de emissão de elétrons.

Em 1922 o grupo de pesquisa do físico Millikan do *Norman Bridge Laboratory of Physics*, do instituto de tecnologia da Califórnia e o de *Glossling da General Electric Company* em Londres tornaram experimental o estudo da extração de elétrons a partir da aplicação de um campo elétrico externo em materiais metálicos buscando a compreensão da emissão eletrônica através dos resultados experimentais de corrente e voltagem ($i \times V$) dados de maneira diferente em uma linha reta que apresentam comportamento peculiar no ponto de ruptura em um determinado intervalo de potencial elétrico.

O físico Millikan verificou a viabilidade de uma nova descrição adotando $\ln(i) \times V$, porém os gráficos não estavam conduzindo a uma reta, sendo sugerida a mudança no sistema de coordenadas para $\ln(i) \times V^{-1/2}$ comprovada experimentalmente por Schottky em 1923 para o entendimento dos pontos de ruptura, porém com a presença de um potencial elétrico pequeno não foi possível ter as retas que relacionavam ao aumento significativo de corrente e, através de métodos teóricos, Schottky, constatou que o campo elétrico aplicado para a emissão de elétrons era superior a barreira de potencial na superfície do material. Em 1926, Eyring, Gossling e Millikan através de experimentos observaram que em temperaturas baixas ($\leq 1500^\circ\text{K}$) a corrente de emissão não é afetada, sendo uma nova definição para a corrente-termiônica onde tem-se a aplicação de temperaturas para a mudança de corrente no metal ou outro material, ou seja, a variação da temperatura estabelece o ritmo das emissões de corrente.

Com embasamento nos estudos de Schottky e Millikan, o físico Charles Christian Lauritsen (1892-1968) fez a descoberta que utilizando-se do sistema $\ln(i) \times V^{-1}$

Capítulo III

tem-se retas adequadas para o ponto de ruptura, sendo baseado de forma empírica através da equação que em 1928 foi publicada por Millikan e Lauritsen (ML):

$$I = I_0 e^{-B/V} \quad (3.1.3)$$

Onde, I é a corrente, V a voltagem, B e I_0 constantes. Millikan e Lauritsen através da equação (1) mostram que a corrente de emissão tem variação exponencial com a aplicação de potencial elétrico.

3.2 Transporte Eletrônico e os Modelos de Millikan-Lauritsen e Fowler-Nordheim

À quebra das junções moleculares é ocasionada pelos campos elétricos elevados gerados pelas centenas de volts aplicadas através da voltagem eletrônica para que ocorra o tunelamento ressonante de forma induzida, para sanar esta dificuldade, os físicos Fowler-Nordheim desenvolveram a Espectroscopia de Voltagem de Transição (EVT) que realiza a extração posicional dos orbitais moleculares de fronteira do desempenho da estrutura de Corrente e Tensão (I-V), mesmo sem o nível de tensão necessário para se conseguir o tunelamento ressonante.

A forma geral que Milikan-Lauritsen explicavam a aplicação de campo elétrico com a mudança do comportamento de corrente, fez com que se gerassem inúmeras críticas. Os físicos Fowler-Nordheim completaram a teoria de ML com o embasamento no tunelamento induzido provocada através da emissão eletrônica gerada pela função elétrica aplicada, conforme as estatísticas de Fermi-Dirac, nos portadores de cargas minoritários dos estados ocupados. Neste contexto, o modelo de FN utiliza as propostas dos físicos ML e considera o estudo no átomo de hidrogênio (assim como realizou o físico Schrödinger, devido o fato do Hidrogênio ser monoeletrônico, fato que facilita os estudos teóricos e físicos desta molécula, devido a simplicidade por possuir apenas um núcleo e um elétron), sem a consideração de campos elétricos intensos, faz com esta molécula de hidrogênio sofra a ação de campo elétrico externo para o estudo da emissão eletrônica

Capítulo III

A corrente que atravessa uma determinada barreira de potencial através de aplicação de um campo elétrico externo, foram estudados pelo modelo empírico de ML e a teoria de FN, onde as funções logarítmicas propostas caracterizam através de um potencial elétrico aplicado, o efeito da emissão de corrente eletrônica em uma determinada estrutura. Historicamente as funções de Fowler-Nordheim são mais utilizadas para a análise das curvas de corrente e tensão (I-V) através do tunelamento quântico, do que o modelo proposto por Milikan-Lauritsen. O pesquisador Forbes verificou que a teoria de FN é uma complementação da descrição de ML, sendo esta última adequada para substituição das funções logarítmica propostas por FN, ou seja, o tunelamento quântico também é possível ser explicado de forma parecida ao FN pelas funções empíricas de ML, mesmo que isso não seja utilizado com tanta frequência.

Em 1928 os físicos Fowler e Nordheim criticaram a pesquisa de Milikan e Lauritsen, explicando que a emissão de campo é um fenômeno baseado no modelo mecânico-quântico onde os elétrons atravessam devido o efeito de tunelamento a barreira de potencial do material para o vácuo, utilizando como base as estatísticas de Fermi-Dirac com a condução do metal. Para a emissão de corrente é necessário que o campo elétrico externo aplicado próximo a barreira potencial seja alto o suficiente (aproximadamente entre $10^7 - 10^9$ V/cm) para que ocorra o tunelamento dos elétrons:

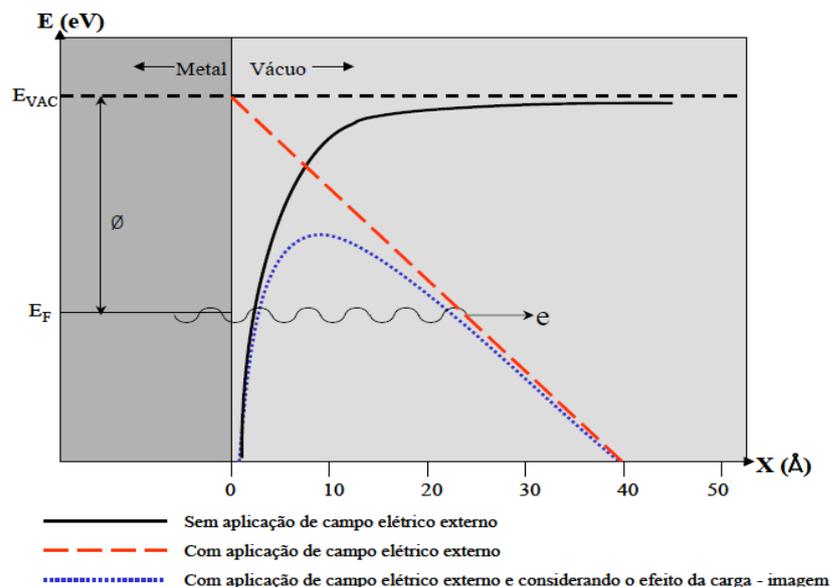


Figura 11 - Modelo da barreira de potencial com e sem campo elétrico externo.[38]

Considerando uma barreira infinita de potencial \mathbf{P} e resolvendo a equação de Schrodinger unidimensional, a teoria de Fowler e Nordheim para um elétron de superfície é dada por:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2(\mathbf{P} - j + Fx)y = 0 \quad (x > 0) \quad (3.1.4)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2\mathbf{P}y = 0 \quad (x < 0) \quad (3.1.5)$$

Através da utilização de funções de Bessel's, pode-se normalizar a barreira infinita de potencial \mathbf{P} com base na teoria do físico Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld para metais que utiliza a distribuição (quântica) de Fermi-Dirac, ou seja, a teoria de Soomerfeld para a normalização da barreira de potencial do número de elétrons incidentes através de uma unidade de área juntamente com a resolução da equação de Schrödinger para um átomo monoelétrônico na superfície de um determinado metal que está submetido a uma barreira de potencial e, aplicando-se as aproximações das funções de Bessel e a função de distribuição eletrônica nas estatísticas de Fermi-Dirac, os físicos Fowler e Nordheim apresentaram como fórmula da corrente a seguinte equação:

$$I = 6.2 \times 10^{-6} \frac{\mu^{1/2}}{(\chi + \mu)\chi^{1/2}} F^2 e^{\left(\frac{-2 \times 10^8 \chi^{5/2}}{F}\right)} \quad (3.1.6)$$

O parâmetro de distribuição eletrônica da função de Fermi-Dirac é μ e χ está representando a função trabalho termodinâmica.

Capítulo III

Com a equação de Fowler-Nordheim é possível calcular a emissão de corrente através da tensão aplicada, graficamente é nítida a linearidade com a utilização do sistema $\ln\left(\frac{1}{V^2}\right)V^{-1}$.

As funções empíricas de Millikan-Lauritsen e Fowler-Nordheim baseiam-se na teoria de tunelamento quântico e no modelo da energia potencial, sendo o principal objetivo calcular a emissão da corrente de elétrons que atravessa uma determinada barreira de potencial através da influência de um campo elétrico uniforme.

Historicamente a teoria de Fowler-Nordheim é mais utilizada do que de Millikan-Lauritsen para a análise das curvas de corrente versus tensão, no entanto, a teoria de FN pode ser vista como um completo das análises empíricas de ML com a aplicação do campo elétrico externo para a emissão de elétrons. Este estudo de nano-antenas visa apresentar o estudo das curvas de corrente versus tensão tanto pelo formalismo de ML como pela função logarítmica de FN, pois ambos permitem as descrições para o tunelamento quântico em eletrônica molecular.

O modelo de FN unidimensional só tem validade para escalas reduzidas com um modelo de barreira de potencial assimétrica, devido o fato da dimensão correlacionar o sistema molecular a largura da barreira de potencial, então, Simmons no ano de 1963 fez a derivação de uma fórmula teórica para a emissão da corrente através de uma barreira generalizada, sendo esta teoria aplicada para o problema da barreira retangular:

$$I = \frac{qA}{4\pi^2\hbar d^2} \left\{ \phi - \frac{qV}{2} \right\} \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\phi - \frac{qV}{2}} \right) - \left(\phi + \frac{qV}{2} \right) \exp\left\{ \left(-\frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\phi - \frac{qV}{2}} \right) \right\} \quad (3.1.7)$$

Sendo:

A : área de junção

d : largura da barreira de potencial

ϕ : altura da barreira de potencial

Capítulo III

m_e : massa efetiva do elétron

V : tensão diagonal aplicada

q : carga do elétron

Quando a altura da barreira de potencial é menor que a polarização aplicada, tem-se uma barreira trapezoidal descrita conforme a equação (3.1.7), porém caso a polarização seja nula, a barreira de potencial será modificada para uma barreira retangular (estudado por Sommerfeld, Bethe e Holm) e, com isso pode-se reescrever a equação (3.1.8):

$$I \propto V e^{\left(\frac{-2d\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}\right)} \quad (3.1.8)$$

Desse modo tem-se a proporcionalidade entre $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ e $\ln\left(\frac{I}{V}\right)$. Quando a altura da barreira de potencial é excedida pela aplicação de polarização, tem-se a transição da barreira inicialmente trapezoidal para uma barreira triangular e, a equação que descreve a dependência de corrente e tensão (I-V) pode ser reescrita:

$$I \propto V^2 e^{\left(\frac{-4d\sqrt{2m_e\phi^3}}{3\hbar qV}\right)} \quad (3.1.9)$$

Com a equação (3.1.9) tem-se a proporcionalidade $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto -\frac{I}{V}$, tendo com polarizações pequenas um crescimento logarítmico. Sendo observado uma inflexão na curva $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto -\frac{I}{V}$ caso a polarização aplicada fique próxima da altura da barreira de potencial, transicionando a curva para o crescimento logarítmico linear. O potencial mínimo de inflexão (V_{min}) corresponde a tensão mínima para que ocorra a mudança da barreira de potencial trapezoidal para a triangular.

A figura 12 mostra o comportamento da curva de Fowler-Nordheim em relação ao tunelamento quântico e a tensão diagonal aplicada, sendo possível observar a tensão mínima (V_{min}) para o ponto de inflexão:

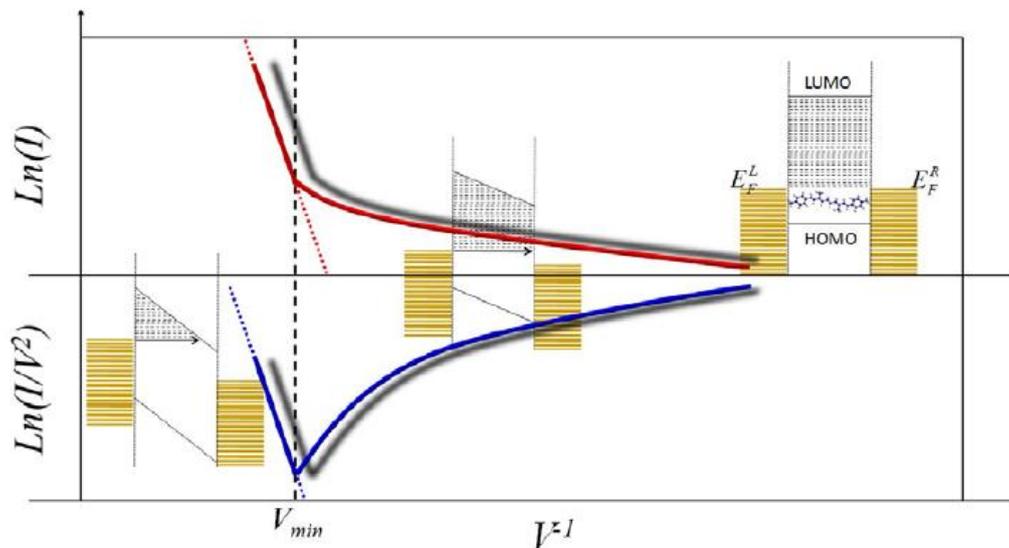


Figura 12 - Inflexão na curva do método de Fowler-Nordheim [38]

Analisando a figura 12 é possível observar que os níveis moleculares ocupados HOMO (Highest occupied molecular orbital) estão abaixo da linha de Fermi, enquanto que, os níveis moleculares desocupados LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) estão acima da linha de Fermi. Com a aplicação de tensão suficiente para o deslocamento dos níveis moleculares tem-se o tunelamento eletrônico ressonante entre os níveis HOMO e LUMO, ocasionando nesta faixa de tensão o potencial mínimo de inflexão (V_{min}).

É possível constatar que o gráfico de FN determina o potencial mínimo (V_{min}) em tensões baixas, ou seja, antes que ocorra a quebra de junção, pois como já foi abordado anteriormente, a aplicação de potencial elétrico elevado faz com que a molécula seja saturada. A distinção das junções de túnel a vácuo é feita através da utilização do estudo do Modelo de FN.

A Espectroscopia de Voltagem de Transição é baseada no modelo de Simmons, que utiliza o transporte de tunelamento à vácuo para a explicação do transporte eletrônico em junções moleculares, onde tem-se a consideração apenas do comprimento da ponte para a análise da estrutura. Na figura abaixo, é possível observar o transporte de tunelamento direto V_{baixo} na EVT que com a indução de uma tensão elétrica externa a emissão de campo elétrico

Capítulo III

alto V_{alto} é realizada, ocasionando a mudança de barreira de potencial que muda de trapezoidal para triangular :

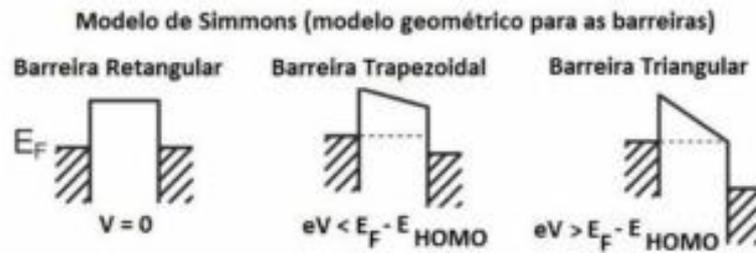


Figura 13 - Modelo de Simmons para eletrodos.

No modelo de Simmons [39] apresentado na figura 13, tem-se o eletrodos em equilíbrio (Barreira retangular), posteriormente a tensão elétrica externa é aplicada e os eletrodos passam a ter um desequilíbrio (Barreira trapezoidal) e, por fim, a aplicação elétrica externa atinge a V_{min} gerando a barreira triangular. Alguns resultados experimentais não explicam a interpretação proposta pelo modelo de Simmons, ocasionando críticas a este modelo e inconsistências devido o fato de não considerar os níveis entre as pontes, sendo proposto por Landauer um Modelo de Transporte Coerente, que utiliza como explicação o fato do V_{min} ocorrer devido os níveis em ressonância da região espalhadora ser acima dos níveis de Fermi dos eletrodos e, não devido o processo de tunelamento direto das barreiras como foi proposto por Simmos, este processo é descrito pela figura 14:

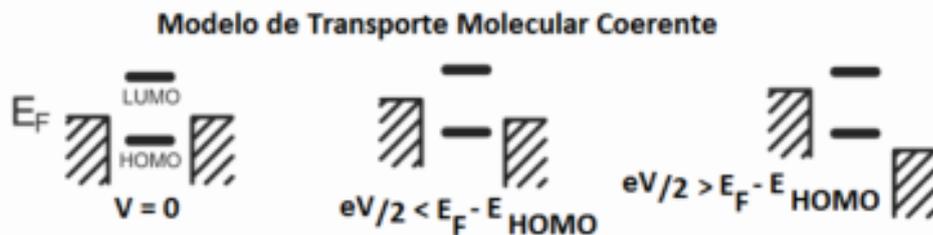


Figura 14 - Modelo de Transporte Molecular Coerente baseado na Fórmula de Landauer.

Capítulo III

No modelo de Landauer os eletrodos inicialmente estão em equilíbrio, posteriormente a tensão aplicada varia e gera um desequilíbrio no sistema e por fim o estado atinge a V_{min} devido à variação nos níveis de energia discretos da ponte, ocasionando o transporte eletrônico.

Teoricamente, foi possível comprovar que o modelo de transporte molecular coerente tem o embasamento físico correto na interpretação da Espectroscopia de Voltagem de Transição.

O modelo de FN é historicamente mais utilizado para análise de corrente e tensão de emissão de campo em materiais metálicos, porém os gráficos empíricos propostos por ML são de fácil compreensão para uma quantidade diferente de materiais, sendo que o modelo de ML é mais flexível para uma estimativa nos valores dos parâmetros que não demonstrados quando as dependências de tensão são desconhecidas.

Millikan e Lauritsen buscavam duas formas de dados usados para analisar corrente-tensão ($i \times V$) dos dados obtidos em experimentos nos campos de emissão de elétrons. O modelo de Millikan-Lauritsen (ML tem uma forma mais fácil, e mais flexível, quando se quer fazer correções para todas as fontes físicas da dependência de tensão nos dados, ou para estimar incertezas nos valores de parâmetro derivado, quando as dependências de tensão necessários não são conhecidos.

A figuras 15 mostra os resultados logarítmicos entre os métodos de FN e ML, onde para o método de Millikan-Lauritsen tem-se aproximadamente o mesmo ponto de inflexão (V_{min}) em $0,42 V^{-1}$ nas regiões de ressonância no dendrímero de Geração 0 (curvas y e z), não sendo presente o ponto de inflexão no método de FN.

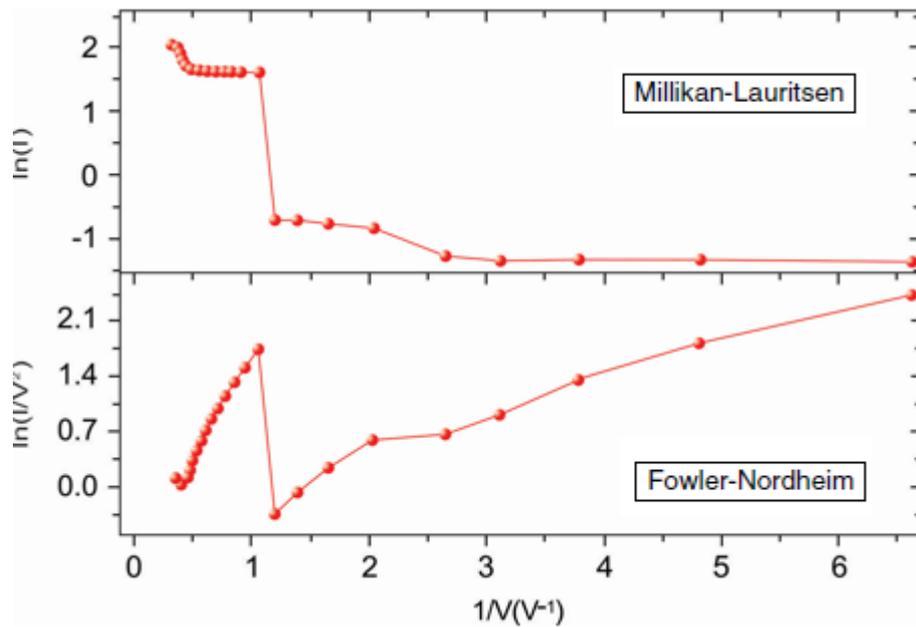


Figura 15 – Gráficos ML e FL para Dendrímero Geração 0.

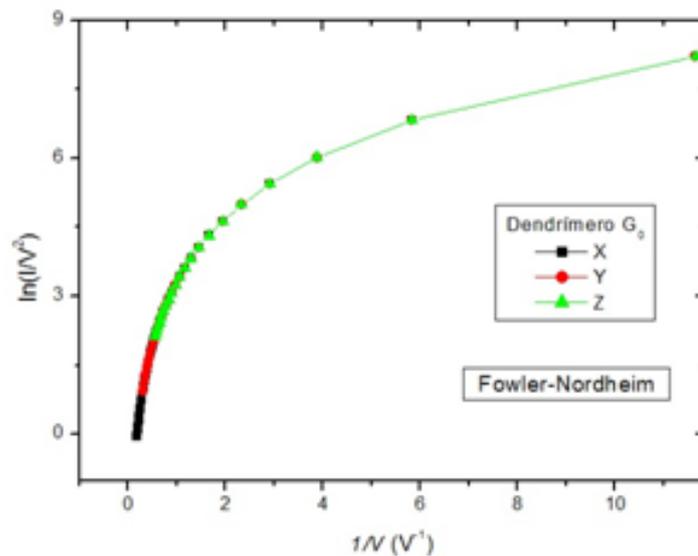


Figura 16 - Modelo Fowler-Nordheim para o Dendrímero Geração 0.

A figura 16 mostra o modelo FN aplicado ao dendrímero de geração 0, nas três direções da estrutura, sendo possível constatar que os gráficos de FN não correspondem ao de ML quanto a tendência qualitativa de crescimento e, pontos de inflexão, pois como pode ser

Capítulo III

observado, o gráfico de FN não capturou o potencial mínimo V_{min} para a ocorrência do ponto de inflexão, fato já presente nos gráficos de ML.

Os dendrímeros de Geração 0 e Geração 1 pelo modelo de ML são demonstrados na figura 17, respectivamente. Sendo apresentado na Geração 1, dois pontos de ressonância que coincidem no potencial mínimo V_{min} em aproximadamente em $0,42 V^{-1}$ para as direções y e z, e para a direção x tem-se dois pontos de ressonância, sendo o primeiro em 1,4 Volts e o segundo em 4,2 volts, sendo verificado no gráfico de ML que o ponto de V_{min} para a direção x é em $0,6 V^{-1}$.

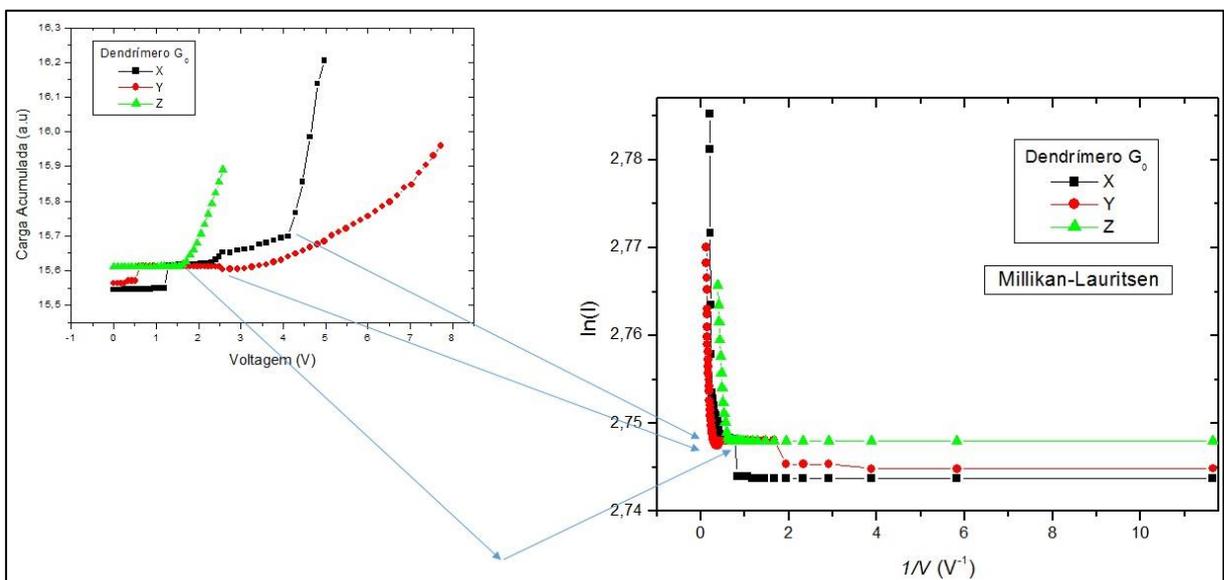


Figura 17 - Modelo Millikan-Lauritsen para Dendrímero Geração 0.

O modelo ML para o dendrímero Geração 1 é apresentado na figura 18, sendo possível constatar que em todas as direções tem-se um potencial mínimo V_{min} diferente. Os pontos de ressonância são ocorridos em 4,9 volts, 2,2 volts e 1,9 volts, respectivamente para as direções x, y e z. Na análise de ML os pontos de inflexão com V_{min} para a direção x em $0,44 V^{-1}$, $0,49 V^{-1}$ na direção y e, $1,5 V^{-1}$ na direção z. Dessa forma a análise de ML entre as Gerações 0 e 1 diferem devido a diferença das interações entre as estruturas no que diz respeito a quantidade de interações moleculares, pois como sabe-se o dendrímero G1 apresenta um número de moléculas superior ao da Geração 0 e conseqüentemente curvas de tensão e correntes diferenciadas.

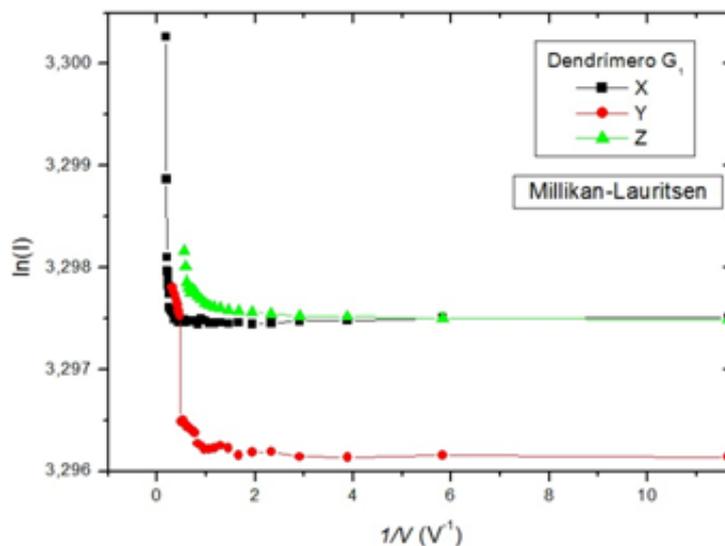


Figura 18 - Modelo Millikan-Lauritsen para o Dendrímero Geração 1.

Da mesma maneira que o Modelo de Transporte coerente mostrou-se como melhor explicação física se comparado ao modelo de Simmons para as junções moleculares simples com eletrodos orgânicos, os gráficos de ML nesta dissertação mostraram um melhor embasamento físico com a presença dos pontos de potencial mínimo para o rompimento da barreira de potencial, fato não apresentado nos gráficos de FN.

3.3 – Análises das curvas I-V

Como mostrado no Capítulo 2, a metodologia utilizada de Hartree-Fock forneceu bons resultados sobre a estrutura dendrímica, sendo otimizada através do método de Roothaan-Hall, com a aplicação de campo elétrico externo para a análise do acúmulo de cargas na geração 0 e geração 1 do dendrímero. Através dos gráficos de I-V é possível constatar que a nano-antena de dendrímero tem sua operação em aproximadamente 0,67 volts e capacitância de 0,36 mF, sendo uma investigação inédita na literatura.

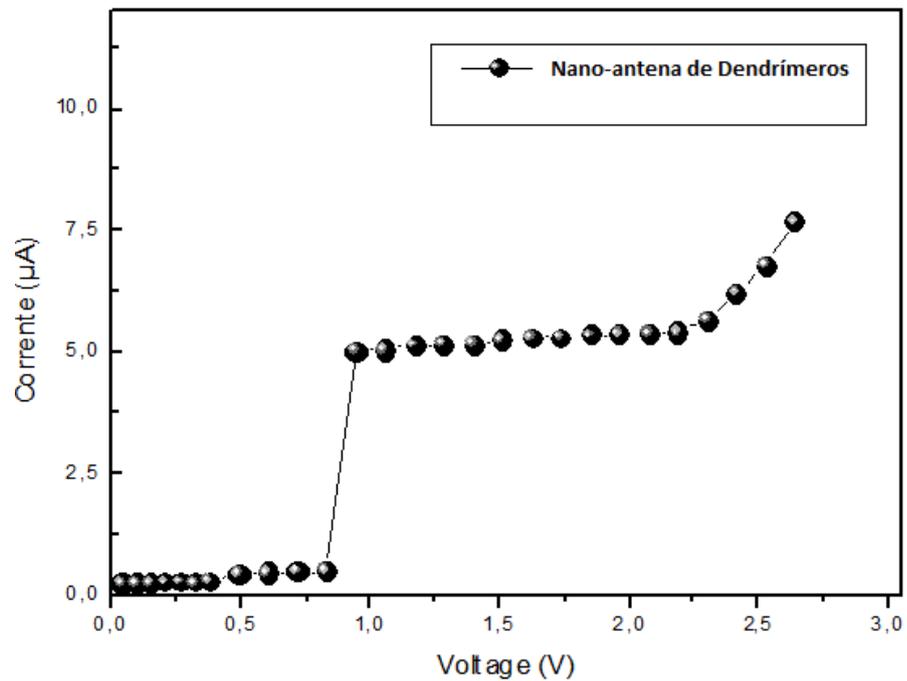


Figura 19 – Curvas normalizadas I x V, Dendrímero Geração 0.

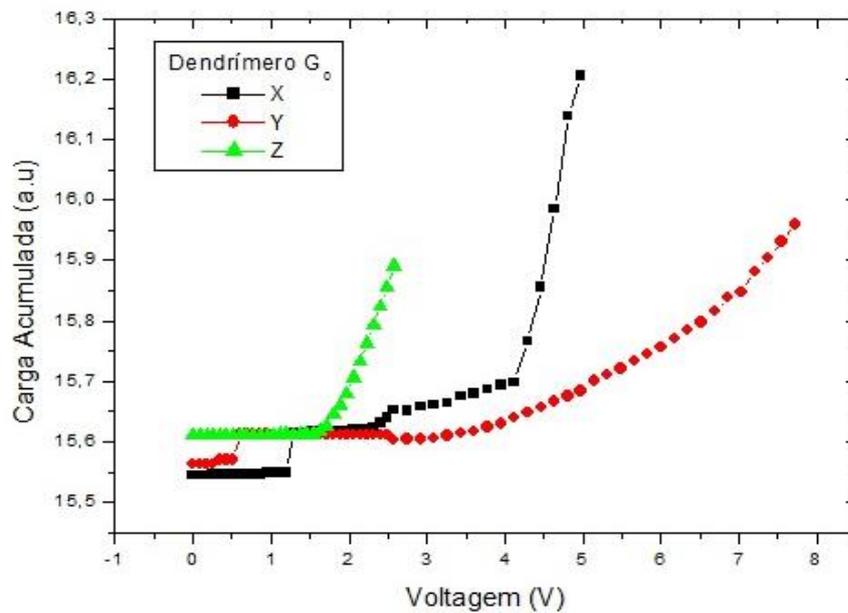


Figura 20 - Característica elétrica do Dendrímero G0 com aplicação de um campo Elétrico.

A figura 20 demonstra, por exemplo, um comportamento ôhmico de até 0,8 volts e ressonância igual a 0,43 volts para Geração 0 na direção x.

Capítulo III

Através da dinâmica molecular foi possível realizar as simulações para as três direções cartesianas (x, y e z) do Dendrímero de geração 0 e 1. Aplicando um campo elétrico externo à molécula até sua completa saturação. Conforme o gráfico acima, é perceptível que o Dendrímero apresenta o comportamento de um diodo.

O diodo é um dispositivo constituído por uma junção de dois materiais semicondutores (em geral silício ou germânio dopados), um do tipo N e o outro do tipo P, ou de um material semicondutor e de um metal. Ao se juntar um elemento P a um elemento N, no ponto onde os dois cristais se tocam, ocorrerá uma migração de elétrons e lacunas, até que se estabeleça um equilíbrio, esse processo ocorre devido o elemento P possuir excesso de lacunas e o elemento N excesso de elétrons. Os elétrons e as lacunas ficam concentrados próximos a região da junção dos dois materiais (P e N), formando uma região de depleção. Essa região é caracterizada por uma barreira de potencial, no qual, exige que seja aplicada uma diferença de potencial nos terminais do diodo com valor superior ao valor da barreira para se obter a corrente elétrica.

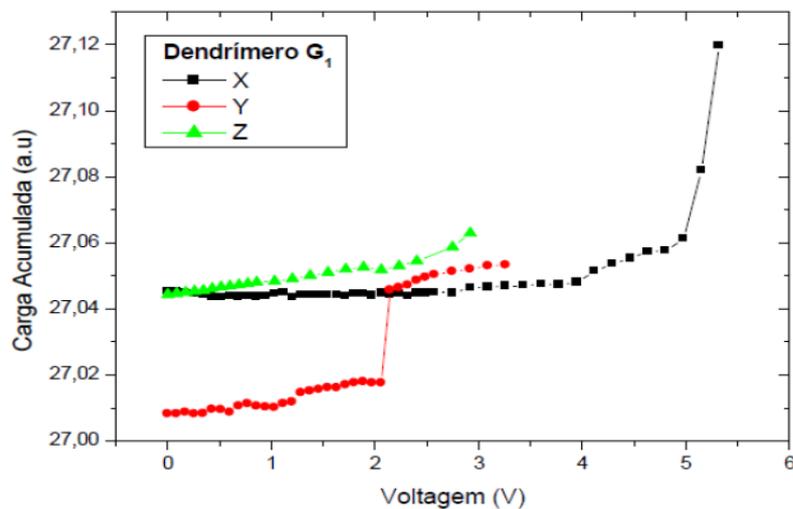


Figura 21 - Característica elétrica do Dendrímero G1 com aplicação de um campo Elétrico.

Capítulo III

A resposta obtida do Dendrímero na direção z para Geração 0 e direção x para Geração 1 mostrou um comportamento de um diodo PN. De acordo com as figuras 20 e 21, pode-se observar que nesta direção do Dendrímero tem-se uma relação não linear entre tensão e corrente. É possível verificar que somente depois da tensão no sentido direto atingir um determinado valor (aproximadamente 1.5V G0 e 3.7V G1, sendo esses valores a tensão de joelho do sistema) é que a corrente no sentido direto começa a se elevar. Fator explicado pela necessidade da tensão conseguir romper a barreira de potencial existente na junção do diodo. Essa região é denominada de polarização direta.

Na direção x e y para Geração 0 e direção y para Geração 1 os gráficos mostram que a tensão aplicada no sentido inverso cresce até atingir um determinado valor (0.6V e 1.8 V para Geração 0 e 1.2 V para Geração 1). Essa tensão inversa aplicada às extremidades de uma junção PN não pode ser aumentada indefinidamente. Com efeito, o aumento da diferença de potencial no sentido inverso provoca uma aceleração dos portadores minoritários.

Quando a tensão inversa aplicada em um diodo atinge determinado valor, ocorre um efeito tipo ruptura que pode ser observado nos gráficos e dessa forma o dendrímero apresenta o comportamento de um diodo Zener. Com o aumento/ da tensão reversa sobre o diodo também a um aumento da velocidade das cargas elétricas no semiconductor. Esse aumento de velocidade faz com que os choques dos elétrons livres contra a rede cristalina produza energia suficiente para libertar elétrons da camada de valência (ionização). O Elétron que foi libertado também é acelerado libertando outros elétrons, isso da origem a uma reação em cadeia conhecida com efeito avalanche, devido ao fato de que o campo consegue retirar alguns elétrons da estrutura cristalina do material e ocorre o surgimento de uma corrente de fuga. Essa região é mostrada nas figuras 20 e 21 na direção x e y para Geração 0 e direção y para Geração 1, sendo denominada região de avalanche. Nessa situação, o diodo passa a conduzir e pequenas variações de tensão produzem grandes variações de corrente, isto é, a curva se torna praticamente vertical.

Para a Geração 0 do Dendrímero na direção z, pode-se visualizar uma região quase linear do diodo. Nessa região o diodo atua como uma espécie de amplificador de tensão, onde é gerada uma corrente aproximadamente proporcional ao campo aplicado.

Capítulo III

A figura 20 e 21 representam, de maneira geral, o aumento do fluxo de carga ocasionada pelo aumento do campo elétrico aplicado no Dendrímero, obtendo-se como resposta gráfica em determinadas direções o diodo PN e diodo zener.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado o transporte eletrônico para a molécula de Dendrímero nas gerações 0 e 1, com o objetivo do design de uma nano-antena, com a utilização de métodos da estrutura eletrônica derivados de Hartree-Fock, por apresentar bons resultados sobre a estrutura eletrônica do sistema de dendrímeros e os parâmetros estruturais dos gráficos apresentados foram otimizados com embasamento no modelo de Roothaan-Hall e as características da resposta elétrica de Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen.

O campo elétrico externo foi aplicado na molécula com os seguintes objetivos: (i) a ressonância ocorre na geração 0 e 1 do dendrímero, (ii) a resposta elétrica da molécula com o método de Hartree-Fock, ML e LM, demonstram a janela operacional do dispositivo; (iii) aplicação do dendrímero como um diodo zener.

Nano-antenas estão sendo alvo de investigação de vários grupos de pesquisas devido sua alta capacidade tecnológica quando comparada as antenas convencionais, proporcionando novas arquiteturas de dispositivos eletrônicos que possam utilizar esta nano-antena dendrímica como meio de recepção/transmissão aos moldes da nano-antena de carbono apresentada no capítulo 1.

Sendo este trabalho o primeiro passo para o design de uma nano-antena dendrímica com perspectivas da realização do diagrama de irradiação vertical e horizontal da antena, cálculo de diretividade e todos os parâmetros apresentados no capítulo 1 que são fundamentais na teoria de antenas juntamente com o aumento das gerações do dendrímero, pois quanto maior sua geração o mesmo proporcionará uma melhor reatividade, ponto fundamental para uma performance de qualidade do sinal de irradiação.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Minoli, Nanotechnology applications to telecommunications and networking, *Wiley*, Nova Iorque (2005).
- [2] <http://redes-e-servidores.blogspot.com.br/2011/01/nanotecnologia.html>. Acesso em: 01/10/2013.
- [3] D. P. Alisson, P. Hinterdorfer, W. Han, Biomolecular force measurements and the atomic force microscope, *Curr. Opin. Biotech.* 13, p. 47-51 (2002).
- [4] E. Giannelis, Discovering materials science and engineering, *Universidade Cornell* (2002).
- [5] R. Marangoni, Materiais e dispositivos semicondutores, envolvendo também materiais plásticos (polímeros), cerâmicas, materiais isolantes e materiais metálicos de alta resistência e confiabilidade, materiais biológicos entre outros, Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal do Paraná*, Paraná (2005).
- [6] C. Silva, Uma introdução à nanotecnologia: Cadernos de Estudos Avançados, *Instituto Oswaldo Cruz*, Rio de Janeiro (2003).
- [7] http://nano hoje.blogspot.com/2011_03_01_archive.html. Acesso em 12/11/2013.
- [8] A. Houaiss, Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa, *Objetiva*, Rio de Janeiro (2009).
- [9] <http://cacm.acm.org/magazines/2013/10/168173-tuning-in-to-graphene/fulltext>. Acesso em 10/01/2014.
- [10] J. Medeiros. Princípios de telecomunicações: teoria e prática, *Érica*, 3ª Edição, São Paulo (2010).
- [11] <http://www.news.gatech.edu/2013/12/11/graphene-based-nano-antennas-may-enable-networks-tiny-machines/> Acesso em 10/01/2014.

- [12] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, p. 56-58, (1991).
- [13] P. Ajayan, Nanotubes from carbon, *J. Chem Soc.* 99, p. 1787-1799, (1999).
- [14] D. Tomalia et. al., A new class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules, *Smith Polymer Journal* 17, p. 117 – 132, (1985).
- [15] K. Prabal et. al., Structure of polyamidoamide dendrimers up to limiting generations: A mesoscale description, *J. Chem. Phys.* 130, p. 144902-1, (2009).
- [16] C. Hawker, K. Wooley, J. Frechet, Unimolecular micelles and globular amphiphiles: dendritic macromolecules as novel recyclable solubilization agents, *J. Chem. Soc. – Perkin Transactions* 1, p. 1287-1297 (1993).
- [17] U. Boas, P. Heegaard, Dendrimers in Drug Research, *J. Chem. Soc. Rev.* 33, p. 43-63, (2004).
- [18] L. Brostein, Z. Shifrina, Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 111, p. 5301-5344 (2011).
- [19] T. Cadin et. al., Molecular Modeling of dendrimers for nanoscale applications, *Nanotech.* 11, p. 77-84 (2000).
- [20] P. Scano, C. Thompson, Comparison of semiempirical MO methods applied to large molecules, *J. Comp. Chem.* 12, p. 172-174 (1991).
- [21] G. Dekeys, Dendrimers: a review of their appeal and applications, *J. Chem. Technology and Biotechnology* 76, p. 903-918, (2001).
- [22] J. Klos, J. Sommer, Simulations of terminally charged dendrimers with flexible spacer chains and explicit counterions. *J. Macromolecules* 43, p. 4418-4427 (2010).
- [23] **A. Balanis, Teoria de antenas: análise e síntese**, LTC, 3ª Edição, São Paulo (2009).
- [24] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, *McGraw-Hill*, 1ª Edição, Nova Iorque (1989).

- [25] J. Viana, A. Fazzio, S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional, *Livraria da Física*, São Paulo (2004).
- [26] A. Saraiva-Souza et. al., Electrical Rectification in Betaine Derivatives, *J. Phys. Chem.* 112, p. 12008-12011 (2008).
- [27] S. Sanyasi, K. Bhanuprakash, B. Choudary, Electrical rectification through cumulenic bridge: a computational study, *Synthetic metals* 148, p. 27-235 (2005).
- [28] R. Eisberg, R. Resnick, Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas, *Campus*, Rio de Janeiro (1979).
- [29] D.C Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, *Wiley*, Nova Iorque (2001).
- [30] F. Jensen; Introduction to Computational Chemistry, *Wiley*, Nova Iorque (1999).
- [31] A. Saraiva-Souza, C.P. Melo, P. Peixoto and J. Del Nero, A new class of push-pull molecules for molecular electronics, *Optical Materials* 29, p. 1010-1013 (2007).
- [32] C. Roothan, *Rev. Mod Phys* 23, p. 23-69 (1951).
- [33] C. Roothan, *Rev. Mod Phys* 32, p. 32-179 (1960).
- [34] J. Dias, Química Quântica: Fundamentos e Métodos, *Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa (1982).
- [35] C. Silva Jr., Investigação das Características I x V e C x V de NCPS puro, com Nitrogênio Substitucional Carregado (-1 e +1) com Grupos Doadores (NO_2) – Aceitador (NH_2) Através de métodos Derivados de Hartree-Fock, Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal do Pará*, Pará (2006).
- [36] Hyperchem Computational Chemistry Manual, Program Hyperchem 7.51, Molecular Modeling System, *Hypercube Inc.* (2002).

- [37] J. Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, *Journal of Applied Physics* 34, p. 1793-1803 (1963).
- [38] V. Aleixo, Estudo do Transporte Eletrônico em Nanoestruturas Baseadas em Carotenoides e tétrades com fulereno C60, Tese de Doutorado, *Universidade Federal do Pará*, Pará (2012).
- [39] R. Wood, *Physical Review* 5, p. 1-10 (1897).
- [40] R. Millikan, C. Eyring, *Physical Review* 27, p. 51-67 (1926).

APÊNDICE

Artigo Publicado

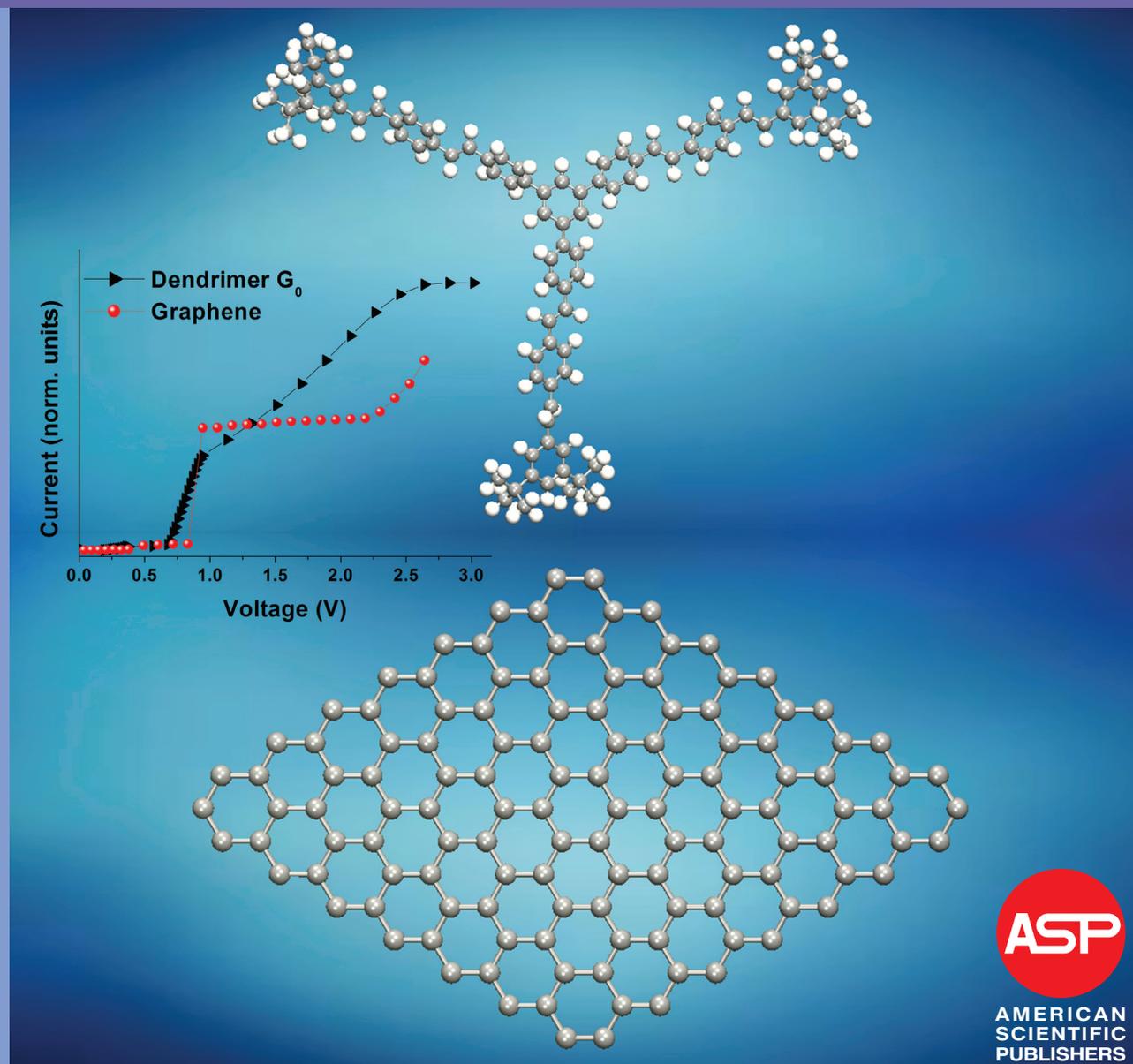
[A1] Simone C. C. Tavares, Gleida T. Conde-de-Sousa, Mário E. S. de Sousa, Vicente F.P. Aleixo, Jordan Del Nero, Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas, J. Comput. Theor. Nanosci. 11, 1899-1902 (2014).

Journal of
Computational and Theoretical
NANOSCIENCE

For all Theoretical and Computational Aspects of Nanotechnology in Science, Engineering, and Biology

www.aspbs.com/ctn

Editor-in-Chief: Prof. Dr. Wolfram Schommers, USA/Germany



AMERICAN
SCIENTIFIC
PUBLISHERS



Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas

Simone C. C. Tavares¹, Gleida T. Conde-de-Sousa¹, Mario E. S. de Sousa¹,
Vicente F. P. Aleixo², and Jordan Del Nero^{3,*}

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

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

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

Recent advances in the techniques of nanoantennas design and prototypes have led to create more efficient and reliable electronic devices. Otherwise, a commercial device has not been achieved yet. In this work we describe two possibilities of organic nanoantennas made of dendrimer and graphene. Our finds from the simulations are consistent with: (i) a rod antenna with similar characteristic as usual resistor coupled with field effect transistor device; (ii) high parasitic capacitance (from 0.36 μF and 0.43 μF) and operational frequency (tenths of THz); (iii) operational voltage around rectification (0.67 V and 0.82 V).

Keywords: Organic Nanoantenna, Dendrimer, Graphene.

1. INTRODUCTION

Since the first work on the design possibility of a nanotube antenna grounded in non-equilibrium Green function calculation. In Qi–Rui work is discussed the radiation efficiency and radiation directivity presenting results possessing lower loss and better radiation directivity and higher gain.¹ Also THz carbon nanotube arrays antenna was suggested take into consideration nanotube diameter, nanotube length and the inter-tubes distance presenting the surface current distribution.²

Matyi et al.³ made a theoretical investigation using a design procedure for single- and double-band permitting compatibility with CMOS technology at room temperature and THz rectifiers. In the same way, fundamental features of antennas dipole by carbon nanotubes were investigated by classical Hallén's-type integral equation and it was inferred the quantum mechanical conductivity, input impedance, current profile, and the radiation plot.⁴

A small review up to 2002 was done by Corkish⁵ showing advances and goals of antenna-rectifier and one topic was devoted to nanoantennas discussing harmonics production, thermodynamic efficiency, electrical noise and rectifier operation at optical frequencies. The decay rates of emitters (plasmon-polariton resonance and quantum efficiency) coupled to spheroidal nanoantennas composed of gold, copper, silver, and aluminum has been investigated.

The results present copper and gold with similar yields. With silver and aluminum, the yield presents different behavior.⁶ In the case of optical nanoantenna, the radiation resistance using optical circuit elements.⁷

In the same way, dendrimers have been investigated with several applications⁸ as: (a) Investigation of stability of encapsulated PPI dendrimer with 64 functional groups (up to G5-generation) and the influence of oxygen on the clusters stability demonstrating that huge amount of oxidation enhances the cluster stability;⁹ (b) Synthesis of organic and inorganic hybrid dendrons showing good solubility in organic solvents and the possibility of self-assembled layers of low generation dendrons and amphiphilic feature;¹⁰ (c) Carbosiloxane dendrimers were utilized to produce organic nanocrystals and the result was regular shape and size up to 100 nm presenting direct manifestation of optical properties and crystal size;¹¹ (d) Dendrimer nanostars as a tool for understanding of dendrimer^{12–14} and dendrimer/nanotube generation;^{15,16} (e) Chromatic polynomials for certain polyphenylene dendrimers;¹⁷ (f) Organic conjugated Dendrimer;¹⁸ (g) and the theoretical investigation of Hosoya index utilized to design new dendrimers possibilities and topologies^{19–21} and others.^{22–24}

In the otherwise, the development of antennas made of graphene is, at the moment, an open possibility and state-of-art technology has been developed to achieve this goal.²⁵ Llatser et al. have been proposed the importance of the graphene/antenna conductivity and their radiation

*Author to whom correspondence should be addressed.

performance for transmission and reception including resonance frequency showing dependence of dielectric substrate/size. Also, relaxation time and chemical potential have impact in radiation pattern.²⁶ THz graphene antennas have been goal to be reached and it was pursued by several groups. To find out selective and tunable enhancement establishes a graphene-based THz sensors.²⁷

Summarizing, in counterpart of high advances presented on regular antennas it is clear the necessity to investigate the fundamental properties concerning the possibility of organic antennas as nanotubes, graphene strips and dendrimers been utilized in this class of sensors.^{28–30}

In this work we investigate the electronic transport signature for two important families of organic materials used as nanoantenna device. Using *ab initio* methods we determine the electron charge distribution along the structures giving a feature related with electrical response and we present Fowler–Nordheim and Millikan–Lauritsen plot.

In the next section we present the methodology and the system investigated. After that, the results and discussion preceding the last section with our final remarks including conclusions.

2. METHODOLOGY

For the electronic structure calculation, it has been employed Hartree–Fock derivative methodology as presented in previous calculations.³¹ This methodology is a well-established methodology^{32–34} and gives good results about the structure equilibrium in correlated systems.

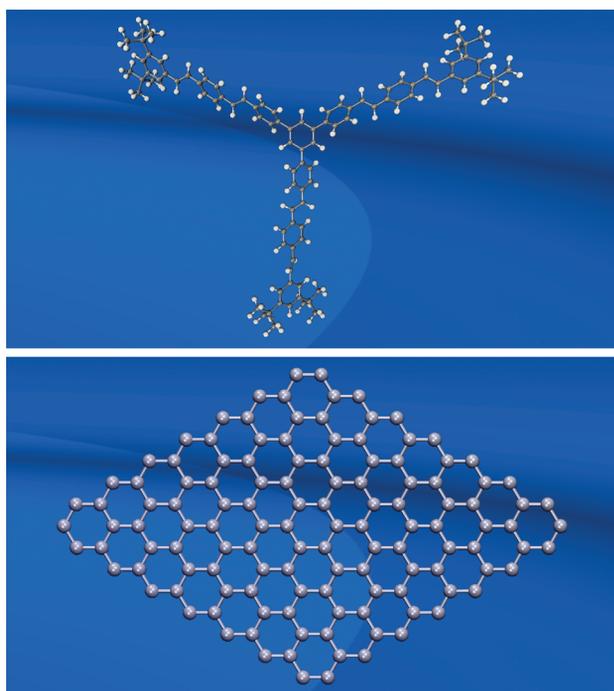


Fig. 1. Pictogram of molecular structure investigated composed by carbon and hydrogen atoms with conjugated bonds: (up) zero-generation of PPV dendrimer (see Ref. [18]); (down) strip of graphene.

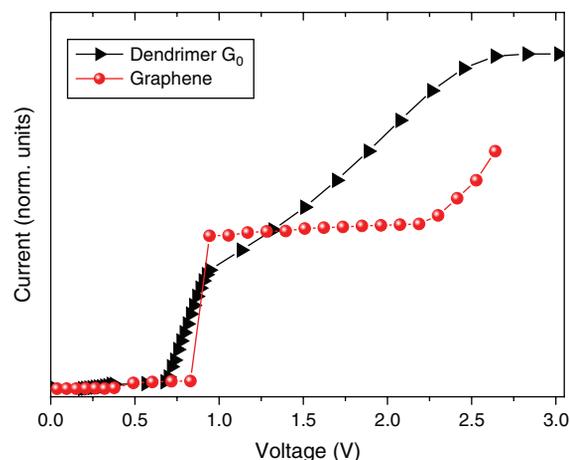


Fig. 2. Normalized electrical characteristic of devices presented in Figure 1 applying an external electrical field.

The structural parameters of the calculated structures were fully optimized including external electrical field in a closed shell model for the Roothaan–Hall matrix.^{35–37} The external electrical field over the molecule was considered with this methodology, and taking into account the correlation between electric field and charge accumulation along the dendrimer and graphene. Also, it has been done by different quantum mechanics methodologies several works to describe this kind of structure.^{38–41}

Following these leads we continue our technique to design our devices and we track two possible structures to study a nano-antenna as cited in the introduction section and competitive papers in the literature^{42–47} were employed to investigate structural molecular changes.

The systems investigated in this work are: (i) a strip of graphene with borders zigzag and armchair in the same system; (ii) the zero-generation of organic dendrimer composed by Carbon and Hydrogen atoms. The systems presented in Figure 1 have the similar methods and they are new point-of-view and applications when compared with models presented before.^{48–52}

3. RESULTS AND DISCUSSION

In previous works it has been performed simulation in different organic molecules with Source–Drain pattern^{46,48–53} to investigate devices with applications in molecular electronics. In this paper we deal with applications as antennas composed by dendrimers ($D0$) and graphene strip (GR) (Fig. 1).

In Figure 2 we present the current–Voltage for the molecular system presented in Figure 1. The results show the electronic transport as a function of external applied electric field under forward polarization and can be understood in the following behaviors:

- (i) ohmic behavior up to 0.8 V for GR (0.6 V for $D0$);
- (ii) resonance effect for both systems showing sharp (smooth) signature for GR ($D0$) at 0.8 V (0.6 V–0.9 V);

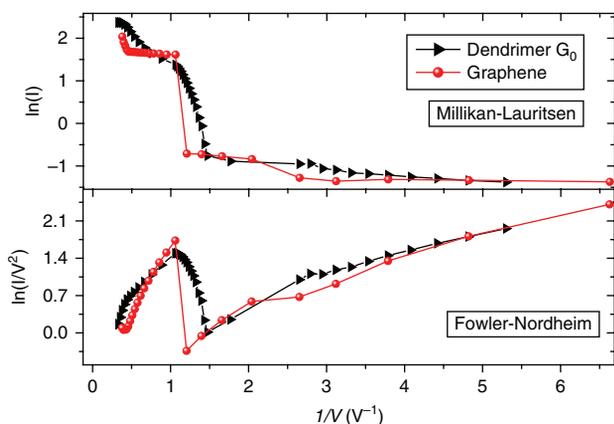


Fig. 3. (Up) Millikan-Lauritsen (ML) and (down) Fowler-Nordheim (FN) plots for forward bias of dendrimer and graphene presented in Figure 1.

(iii) new ohmic feature as (iii.a) plateau for GR up to 2.2 V and (iii.b) large increase angle electric mobility for $D0$;

(iv) inversion of electronic behavior showing possibility of a bi-directional rectification occurs as Diode for Alternating Current. This feature has a major importance of antennas design.

Figure 3 presents the Millikan-Lauritsen (ML) plot, $\ln(I)$ versus V^{-1} and Fowler-Nordheim (FN) plot, $\ln(I/V^2)$ versus V^{-1} for $D0$. The ML plot is less customary for investigation of devices than FN but ML is easier to comprehend and it can be utilized in a wide range of materials.

The results of the FN plot presented here corroborate that there is one rectification for specific bias at 0.84 V and 0.68 V corresponding of GR and $D0$, respectively, and this corresponds to the minimum operational voltage (V_{\min}) on nanoantenna. The rectification values are a bit different when we take into account the ML plot. For GR and $D0$, the values are 0.82 V and 0.67 V, respectively. This effect is due ML shows the last point before the resonance and the FN shows as minimum the beginning of resonance pattern.

Following that, we find out a very high capacitance at resonance equal to $0.43 \mu\text{F}$ and $0.36 \mu\text{F}$ for GR and $D0$, respectively, and the nanoantenna working approximately at 90 THz for both cases.

4. CONCLUSIONS AND REMARKS

In this paper were investigated the electronic transport behavior in a nanoantenna system composed by conjugated bonds for two class of materials. Also, it was included geometric twisted possibility with intention to investigate the competition between the organic structure and atomic efficiency.

The simulation was carried out as a function of an external electric field applied and our results raised up a few finds as:

- (i) the resonance happens only once for both systems;
- (ii) the electrical signature obtained by Hartree-Fock derivative simulations give us a feature about the device and we find out the best operational window of device;
- (iii) for forward bias the system have the similar characteristic as usual resistor coupled with field effect transistor device and high capacitive and operational frequency.

Overall, this work is the first step to design a complete family of nanoantennas composed by graphenes and dendrimers. The next step is the design of vertical and horizontal radiation plot to find out the best application for this kind of material. Also, others structures will be investigated and two arms antennas, and so on.

Acknowledgments: Gleida T. Conde-de-Sousa and MESS are grateful to VALE/FAPESPA and CAPES fellowship, respectively. Vicente F. P. Aleixo is grateful to UFPA/PROPESP/PARD Project, ELETROBRÁS/ELETRONORTE, and CENAPAD-SP for computational support. Jordan Del Nero acknowledges FAPESPA, VALE/FAPESPA, ELETROBRÁS/ELETRONORTE, INCT/Nanomateriais de Carbono and CNPq agencies.

References

1. Z. Qi and W. Rui, *Antennas and Propagation Society International Symposium, IEEE* 2, 1927 (2004).
2. Y. Lan, B. Zeng, H. Zhang, B. Chen, and Z. Yang, *IEEE International Journal of Infrared and Millimeter Waves* 27, 871 (2006).
3. G. Matyi, A. I. Csurgay, and W. Porod, *IEEE International Midwest Symposium on Circuits and Systems* 2, 197 (2006).
4. G. W. Hanson, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 53, 3426 (2005).
5. R. Corkish, M. A. Green, and T. Puzler, *Solar Energy* 73, 395 (2002).
6. A. Mohammadi, V. Sandoghdar, and M. Agio, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 2024 (2009).
7. A. Alu and N. Engheta, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 2009 (2009).
8. N. N. Ma, C. Ma, Y. Deng, T. Wang, and N. Y. He, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 33 (2013).
9. J. Tamuliene, M. Franckevicius, A. Kulbickas, L. Rasteniene, R. Vaisnoras, and G. Badenes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 6407 (2010).
10. G. P. Chang, R. J. Jeng, S. A. Dai, and Y. L. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 4623 (2009).
11. M. L. Zheng, Q. L. Tang, W. Q. Chen, and X. M. Duan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 1291 (2009).
12. P. Manuel, I. Rajasingh, and M. Arockiaraj, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10, 405 (2013).
13. J. X. Hao, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10, 247 (2013).
14. R. F. Wu and H. Y. Deng, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 1667 (2012).
15. S. Alikhani, R. Hasni, and G. C. Lau, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 1055 (2012).
16. J. X. Hao, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 727 (2012).
17. N. E. Arif, R. Hasni, and S. Alikhani, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 560 (2012).
18. S. J. S. da Silva and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 2209 (2011).

19. S. B. Chen, J. G. Yang, and F. L. Xia, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 1132 (2011).
20. S. B. Chen, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 656 (2011).
21. M. V. Diudea and A. Ilic, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 736 (2011).
22. M. H. Khalifeh, M. R. Darafsheh, and H. Jolany, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 220 (2011).
23. S. Alikhani and M. A. Iranmanesh, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 2314 (2010).
24. A. Nikakhtar, A. Nasehzadeh, and G. A. Mansoori, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 4, 521 (2007).
25. E. Carrasco and J. Perruisseau-Carrier, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 12, 253 (2013).
26. I. Llatser, C. Kremers, D. N. Chigrin, J. M. Jornet, M. C. Lemme, A. Cabellos-Aparicio, and E. Alarcon, *Radioengineering* 21, 4 (2012).
27. R. Filter, M. Farhat, M. Steglich, R. Alae, C. Rockstuhl, and F. Lederer, *Opt. Express* 21, 3737 (2013).
28. Z. X. Zhu, S. Joshi, S. Grover, and G. Moddel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 185101 (2013).
29. L. Yang, X. Zhou, and Y. Wang, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 936 (2012).
30. M. Mukherjee and C. K. Sarkar, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 942 (2012).
31. J. Del Nero, R. Custodio, and B. Laks, *Synth. Met.* 85, 1127 (1997).
32. J. Del Nero and B. Laks, *Synth. Met.* 84, 423 (1997).
33. A. Galembeck, S. B. C. Silva, J. A. P. Silva, and J. Del Nero, *Opt. Mater.* 24, 637 (2004).
34. A. Saraiva-Souza, C. P. de Melo, P. Peixoto, and J. Del Nero, *Opt. Mater.* 29, 1010 (2007).
35. J. Del Nero, F. M. Souza, and R. B. Capaz, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 503 (2010).
36. S. C. S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, J. Del Nero, S. B. C. Silva, and A. Galembeck, *Opt. Mater.* 30, 1432 (2008).
37. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. M. Filho, V. Meunier, B. G. Sumpster, A. G. S. Filho, and J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* 129, 204701 (2008).
38. A. Herman, *Rev. Theor. Sci.* 1, 3 (2013).
39. E. L. Pankratov and E. A. Bulaeva, *Rev. Theor. Sci.* 1, 58 (2013).
40. Q. Zhao, *Rev. Theor. Sci.* 1, 83 (2013).
41. A. Khrennikov, *Rev. Theor. Sci.* 1, 34 (2013).
42. P. K. Bose, N. Paitya, S. Bhattacharya, D. De, S. Saha, K. M. Chatterjee, S. Pahari, and K. P. Ghatak, *Quantum Matter* 1, 89 (2012).
43. B. Tüzün and C. Erkoç, *Quantum Matter* 1, 136 (2012).
44. T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *Quantum Matter* 1, 4 (2012).
45. M. Narayanan and A. J. Peter, *Quantum Matter* 1, 53 (2012).
46. M. A. L. Reis and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 567 (2008).
47. T. S. A. Filho, H. S. Martins, and J. Del Nero, *Theor. Chem. Acc.* 121, 147 (2008).
48. D. B. Lima, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 563 (2008).
49. D. B. Lima and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1445 (2008).
50. S. J. S. Silva and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 490 (2009).
51. A. Saraiva-Souza, A. G. S. Filho, B. G. Sumpster, V. Meunier, and J. Del Nero, *Journal of Physical Chemistry C* 112, 12008 (2008).
52. A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2243 (2008).
53. M. A. L. Reis, A. Saraiva-Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 101 (2009).

Received: 12 July 2013. Accepted: 10 August 2013.