



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RETIFICADORES MOLECULARES: TRANSFERÊNCIA AUTO- CONSISTENTE DE ELÉTRONS EM SISTEMAS DOADOR- ACEITADOR

por

Augusto César Lima Moreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Celso Pinto de Melo (Orientador-UFPE)

Prof. Antônio Azevedo da Costa (DF - UFPE)

Prof. Antônio José Roque da Silva (IF - USP)

Recife - PE, Brasil

Abril – 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Moreira, Augusto César Lima

Retificadores moleculares: transferência auto-consistente de elétrons em sistemas doador-aceitador / Augusto César Lima Moreira. – Recife : O Autor, 2007.

x 131 folhas : il., fig., tab., gráf.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2007.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Física atômica e molecular . 2. Retificador molecular. 3. Inversão de orbitais moleculares 4. NDR I. Título.

539.6

CDD (22.ed.) FQ 2007-0018



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

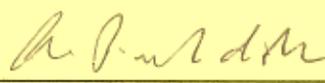
Augusto César Lima Moreira

RETIFICADORES MOLECULARES: TRANFERÊNCIA AUTO- CONSISTENTE DE ELÉTRONS EM SISTEMAS DOADOR- ACEITADOR

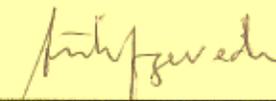
A Banca Examinadora composta pelos Professores Celso Pinto de Melo (Presidente),
Orientador, Antônio Azevedo da Cosa e os membros da Universidade Federal de Pernambuco e
Antônio José Roque da Silva, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo,
consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção (X) Aprovado () Reprovado

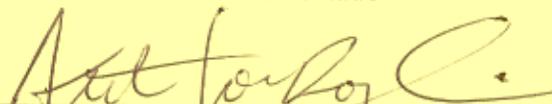
Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro
de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte de abril
de 2007.



Prof. Celso Pinto de Melo
Presidente e Orientador



Prof. Antônio Azevedo da Cosa



Prof. Antônio José Roque da Silva

Aos meus pais
José Augusto Moreira
Maria de Fátima Moreira Lima

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que devem ser agradecidos por razões diversas: André (Zangado), Antônio Mário (Cioba), Arthur, Bernardo, César Andrade, Clécio, Danieeeeeeverton, Erms (auto-valor), Eroni, Fernando (maçã), Gerson, Helinando, Hermes (auto-vetor), Karla Adriana, Leonardo Lira, Lincoln (cara lisa), Marcos Vinícius (Bd.), Max, Maxwell(cara super lisa), Moema, Patrícia, Pedro Hugo, Priscila, Rafael Cunha, Rafael Menezes, Roberto Dias, Simone (tagarela), Vladimir (né), minha família, pessoal do Motor Laranja e demais companheiros de banda de garagem, professores que contribuíram para a minha formação, meu orientador (Celso P. de Melo) e a mim mesmo (eu me ajudei deveras).

Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Conteúdo

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract	x
1 Introdução	1
1.1 Breve digressão sobre reticadores moleculares	1
1.2 Objetivos	8
2 Resultados qualitativos	12
2.1 ‘Dividindo’ a molécula ao meio	18
2.2 Região de Transição	25
2.2.1 Região 3: Orbitais 78 (LUMO+1) e 79 (LUMO+2)	31
2.2.2 Regiões 1 e 4: Orbitais 79 (LUMO+2) e 80 (LUMO+3)	32
2.2.3 Regiões 6 e 9: Orbitais 74 (HOMO-2) e 75 (HOMO-1)	34
2.2.4 Regiões 5, 8 e 10: Orbitais 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2)	35
2.3 Molécula no estado iônico	38
2.3.1 Breve Conclusão	46
3 Sequência de probabilidades: tunelamentos e transições internas na molécula.	49
3.1 Uma proposta alternativa	49
3.1.1 Transições internas de ordem zero	55

3.1.2	Transições internas de primeira ordem	56
3.1.3	Transições de segunda ordem	57
3.2	Cálculo das Probabilidades	60
3.2.1	Aplicação a penetração de barreira.	61
3.3	Determinação das probabilidades	74
3.4	Elementos da matriz P	80
3.5	Organizando as idéias	82
4	Resultados: corrente elétrica × campo elétrico aplicado	84
4.1	A ‘ponta’ do iceberg	84
4.2	Um ‘iceberg’ por inteiro	94
5	Perspectivas e conclusões	108
5.1	Conclusão	108
5.2	Perspectivas.	110
	Apêndices	112
	A Rotacionando a molécula	112
	Bibliografia	114

Lista de Figuras

1.1	<i>a) Benzeno. b) Fenil. c) Fenileno.</i>	2
1.2	<i>Mecanismo de retificação molecular proposto por Aviram e Ratner.</i>	5
1.3	<i>Curva de retificação. A corrente flui com mais facilidade numa determinada direção.</i>	5
1.4	<i>Mecanismo de retificação molecular proposto por Ellenbogen e Love [1].</i>	6
1.5	<i>Em (a), um exemplo de sistema D-$\frac{3}{4}$-A. Em (b) um sistema D-$\frac{1}{4}$-A. e em (c) um sistema-$\frac{1}{4}$ simétrico.</i>	7
1.6	<i>Sistema D-$\frac{3}{4}$-A [AMNB][2].</i>	10
1.7	<i>HOMO localizado na parte doadora da molécula e o LUMO localizado na parte aceitadora da molécula.</i>	11
2.1	<i>Energia dos orbitais em função do campo elétrico externo. (Nível de cálculo: B3LYP/6-31G**.)</i>	14
2.2	<i>À esquerda, campo elétrico aplicado no sentido positivo; o eletrodo 1 corresponde ao ânodo e o eletrodo 2 ao catodo. À direita, campo aplicado no sentido negativo; nesse caso o eletrodo 1 corresponde ao catodo e o eletrodo 2 ao ânodo.</i>	15
2.3	<i>Representação dos orbitais moleculares ocupados HOMO e HOMO-1 (Gauss View - B3LYP/6-31G**) da molécula AMNB.</i>	16
2.4	<i>Representação dos orbitais moleculares desocupados LUMO e LUMO+1 (Gauss View - B3LYP/6-31G**) da molécula AMNB.</i>	17
2.5	<i>Átomos indexados na molécula.</i>	20
2.6	<i>Probabilidade de encontrar os orbitais ocupados HOMO-3 (Orb.73), HOMO-2 (Orb.74), HOMO-1 (Orb.75) e HOMO (Orb.76) na parte aceitadora (AC) da molécula.</i>	24

2.7	<i>Probabilidade de encontrar os orbitais ocupados HOMO-3 (Orb.73), HOMO-2 (Orb.74), HOMO-1 (Orb.75) e HOMO (Orb.76) na parte doadora (DO) da molécula.</i>	25
2.8	<i>Probabilidade de encontrar os orbitais desocupados LUMO (Orb.77), LUMO+1 (Orb.78), LUMO+2 (Orb.79) e LUMO+3 (Orb.80) na parte aceitadora (AC) da molécula.</i>	26
2.9	<i>Probabilidade de encontrar os orbitais desocupados LUMO (Orb.77), LUMO+1 (Orb.78), LUMO+2 (Orb.79) e LUMO+3 (Orb.80) na parte doadora (DO) da molécula.</i>	27
2.10	<i>Componente z do momento de dipolo elétrico.</i>	28
2.11	<i>Localização dos orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO). Em destaque a região de não cruzamento (região 7) entre esses orbitais.</i>	29
2.12	<i>Localização dos orbitais 77 (LUMO) e 78 (LUMO+1). Em destaque a região de não cruzamento entre esses orbitais.</i>	30
2.13	<i>Região de não cruzamento entre os orbitais moleculares de fronteira.</i>	31
2.14	<i>Inversão entre os orbitais 78 (LUMO+1) e 79 (LUMO+2) na região 3 (de "não cruzamento").</i>	32
2.15	<i>Inversão entre os orbitais 79 (LUMO+2) e 80 (LUMO+3) nas regiões (de 'não cruzamento') 1 e 4.</i>	33
2.16	<i>Localização espacial dos orbitais 80 (LUMO+3) e 81 (LUMO+4) na região de 'não cruzamento'.</i>	34
2.17	<i>Orbitais 74 (HOMO-2) e 75 (HOMO-1) nas regiões de 'não cruzamento' (regiões 6 e 9).</i>	35
2.18	<i>Localização espacial dos orbitais 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2) nas regiões de 'não cruzamento' (regiões 5, 8 e 10).</i>	36
2.19	<i>Representação dos orbitais moleculares desocupados: 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2) obtidas através do Gauss View (B3LYP/6-31G**) para outros valores de campo elétrico.</i>	37
2.20	<i>Energia dos orbitais \otimes para a molécula com carga $-e$.</i>	40
2.21	<i>Energia dos orbitais \ominus para a molécula com carga $-e$.</i>	41
2.22	<i>Energia dos orbitais \otimes para a molécula com carga $+e$.</i>	42

2.23	<i>Energia dos orbitais π^- para a molécula com carga $+e$.</i>	43
2.24	<i>Molécula sem um elétron (cátion). Localização dos orbitais moleculares alfa ocupados.</i>	44
2.25	<i>Molécula sem um elétron (cátion). Localização dos orbitais moleculares alfa desocupados.</i>	45
2.26	<i>Regiões de ‘não cruzamento’ entre os orbitais ocupados (alfa) 75 (HOMO-1) e 76(HOMO) da molécula AMNB no estado catiônico.</i>	46
2.27	<i>Regiões de inversões locais entre os orbitais 75 (HOMO-1) e 76(HOMO) da molécula AMNB no estado catiônico.</i>	47
2.28	<i>Regiões de não cruzamento entre os orbitais (beta) moleculares 74 (HOMO-1) e 75(HOMO) da molécula AMNB no estado catiônico.</i>	48
2.29	<i>Localização dos orbitais HOMO$^\beta$ (Orb. 75b) e HOMO-1$^\beta$ (Orb. 74b).</i>	48
3.1	<i>Três probabilidades envolvidas na passagem de elétrons de um eletrodo ao outro através da molécula AMNB (sentido positivo da corrente elétrica).</i>	50
3.2	<i>Três probabilidades envolvidas na passagem de elétrons de um eletrodo ao outro através da molécula AMNB (sentido negativo da corrente elétrica).</i>	51
3.3	<i>Transporte de um elétron de um eletrodo a outro por um mesmo orbital molecular.</i>	56
3.4	<i>Transição do nível 2 para o nível 1 da molécula.</i>	57
3.5	<i>Duas transições internas na molécula: do nível 3 para o 2 e daí para o nível 1.</i>	58
3.6	<i>Quando aplicamos um campo elétrico externo, uma barreira que antes era retangular, passa a ser uma barreira trapezoidal.</i>	63
3.7	<i>Esquerda: Barreira com campo elétrico nulo. Direita: Barreira com campo elétrico aplicado na direção x positiva.</i>	64
3.8	<i>Níveis discretos \times contínuo de energias.</i>	65
3.9	<i>Possíveis ‘caminhos’ a serem trilhados pelo elétron durante o processo de transporte através da molécula AMNB.</i>	67
4.1	<i>Curva de retificação para a molécula de AMNB.</i>	87
4.2	<i>Condutância molecular da molécula AMNB.</i>	88
4.3	<i>Corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB sem a inclusão dos orbitais 75 e 76 (HOMO e HOMO-1)</i>	90

4.4	<i>Corrente × Campo Elétrico para a molécula AMNB no estado aniônico.</i>	91
4.5	<i>Corrente × Campo Elétrico para a molécula AMNB no estado catiônico.</i>	92
4.6	<i>Média das localizações dos orbitais desocupados para a molécula AMNB no estado catiônico.</i>	93
4.7	<i>Média das probabilidades de todas as possíveis transições.</i>	94
4.8	<i>Curva corrente × campo elétrico para $-0;02 u:a: \leq \rangle \leq 0;02 u:a:$.</i>	95
4.9	<i>Corrente × campo elétrico para a molécula AMNB no estado catiônico.</i>	96
4.10	<i>Corrente × campo elétrico para a molécula AMNB no estado aniônico.</i>	97
4.11	<i>Curva da corrente × campo elétrico para a molécula AMNB excluindo-se apenas o orbital 76 (HOMO). Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.</i>	98
4.12	<i>Curva da corrente × campo elétrico para a molécula AMNB excluindo-se o orbital 75. Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.</i>	99
4.13	<i>Curva da corrente × campo elétrico para a molécula AMNB excluindo-se os orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO), ao mesmo tempo. Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.</i>	100
4.14	<i>Localização dos orbitais 75 e 76 da molécula AMNB em função do campo aplicado.</i>	101
4.15	<i>Curva de corrente x campo elétrico para a molécula AMNB sem o orbital 74 (HOMO-2). Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.</i>	102
4.16	<i>Curva $I \times \rangle$ sem o orbital 73 (HOMO-3) para a molécula AMNB. Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.</i>	103
4.17	<i>Condutância obtida derivando a curva da Fig. 4.8.</i>	105
4.18	<i>Curva de condutância para a molécula AMNB excluindo-se o orbital 76 (HOMO) dos cálculos. Em detalhe, a curva de condutância com todos os orbitais moleculares.</i>	106
4.19	<i>Curva de condutância para a molécula AMNB excluindo-se os orbitais 73 e 74 dos cálculos. Em detalhe, a curva de condutância com todos os orbitais moleculares.</i>	107

Lista de Tabelas

1.1	Energias: HOMO, LUMO e $\Delta E_{HOMO-LUMO}$	4
1.2	Energias (HOMO, LUMO).	10
2.1	Orbitais Moleculares de Fronteira.	13
2.2	Localização dos OMF/ » para 0 $u:a$:	21
2.3	Localização dos OMF/ » para 0 $u:a$:(com sobreposição).	21
2.4	Localização dos OMF/ » para 0;01 $u:a$:	22
2.5	Localização dos OMF/ » para 0;01 $u:a$: (com sobreposição).	22
2.6	Localização dos OMF/ » para 0;02 $u:a$:	22
2.7	Localização dos OMF/ » para 0;02 $u:a$: (com sobreposição).	23
A.1	Energia (HOMO e LUMO) e dipolo elétrico.	113

Resumo

Através de cálculos *ab initio* Hartree-Fock e com base na teoria do funcional densidade, esta dissertação consiste em um estudo teórico sobre os efeitos do campo elétrico na estrutura eletrônica de um sistema molecular do tipo doador - ponte saturada - aceitador, como parte de uma avaliação mais completa de moléculas que possam servir como dispositivos retificadores moleculares. O sistema analisado foi a 2-amino-5-(3-mercapto-5-nitrobenzil)benzenotiol, uma molécula formada por dois anéis benzeno possuindo um grupo funcional doador (amino) e um grupo funcional aceitador (nitrobenzeno), unidos por uma ponte constituída por metileno. Inicialmente investigamos possíveis alterações nas posições dos níveis de energia e na localização espacial dos orbitais moleculares de fronteira em função da intensidade do campo elétrico externo aplicado. A compreensão, ainda que qualitativa, de tais alterações é condição necessária para o entendimento do transporte de elétrons pela molécula. Nossos resultados mostram que tanto a localização dos orbitais de fronteira quanto a posição dos níveis de energia sofrem mudanças significativas, com o cruzamento de níveis levando a efeitos importantes como a inversão na localização espacial. Uma vez melhor entendido o comportamento da molécula na presença de um campo elétrico externo, se tornou possível a obtenção de expressões para descrever a corrente elétrica e a condutância do sistema quando conectado a dois eletrodos metálicos. A corrente resulta da probabilidade conjunta de três eventos distintos (transferência eletrodo 1 - molécula; transferência intramolecular; transferência molécula - eletrodo 2) e, devido à assimetria intrínseca da molécula, um perfil de retificação deveria ser esperado na curva externa

versus corrente. Isso foi de fato observado e, em adição, efeitos de resistência diferencial negativa (NDR) se fizeram presentes.

Palavras-chave: retificador molecular, inversão de orbitais moleculares, NDR.

Abstract

By *ab initio* Hartree-Fock calculations and functional density theory, this work is a theoretical study about the effects of an electric field in the electronic structure of a donor-bridge-acceptor system, as part of a more complete evaluation of molecules that may be function as a molecular rectifier devices. The system was the 2-amine-5-(3-mercapt-5-nitrobenzil)benzenotiol, a molecule compounded by two benzene rings with a donor functional group (amine) and a acceptor functional group (nitrobenzene), joined by a metilene bridge. At first we investigated possible changes in the energy levels and in the spatial localization of the molecular frontier orbitals as a function of an external applied field. The understanding, even qualitative, of this behavior is a necessary condition to know the electron transport through the molecule. Our results show that the localization of the frontier molecular orbitals and the energy levels have significant changes with the crossing of the levels bringing effects like an orbital spatial inversion. Once understood the behavior of a molecule in a presence of an external field, mathematical expressions can be obtained to calculate the current and the condutance of the system between two eletrodes. The current is obtained multiplying three probabilities and because the intrinsic asymmetry of the molecule a rectification's curve may be expected. In fact this was observed and in adiction NDR effects were present too.

Keywords: molecular rectifier, NDR, donor-acceptor system.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Breve digressão sobre reticuladores moleculares

Nas últimas décadas, tem sido verificado que a capacidade de operação dos micro-processadores dobra a cada 18 meses. No entanto, tal constatação que é conhecida como a lei de Moore, parece estar se aproximando de um limite físico. A capacidade de processamento está relacionada com a quantidade de transistores por unidade de área (densidade superficial de transistores) presente nos microprocessadores. Quanto maior for esta densidade, maior é a potência consumida pelo microprocessador e, conseqüentemente, maior é a energia dissipada sob forma de calor. Portanto, esforços voltados tanto para o aumento de capacidade de processamento quanto para a melhoria da eficiência na dissipação (ou na redução da produção de calor) devem ocorrer concomitantemente, caso contrário o calor seria gerado em níveis acima do ‘suportável’ pelo microprocessador. Uma alternativa viável para se contornar esse problema consiste na implementação de estruturas lógicas à base da eletrônica molecular. Tais estruturas poderiam ocupar áreas um milhão de vezes menores que seus análogos de silício [1], o que permitiria passar da microeletrônica para a nanoeletrônica.

No entanto, para que moléculas possam ser usadas como dispositivos eletrônicos, é necessário aprofundar o estudo de suas propriedades tais como sua distribuição eletrônica e o

efeito do campo elétrico sobre os níveis de energia de seus orbitais, dentre outras, que influenciam o transporte de elétrons entre suas extremidades e, com isso, identificar moléculas promissoras para tais dispositivos. Atualmente, nanotubos de carbono e cadeias de polifenilenos[1] formam as duas categorias de macromoléculas que vêm se destacando em termos de transporte de cargas, sendo esta última o objeto de interesse deste trabalho.

Dispositivos moleculares à base de polifenilenos envolvem cadeias orgânicas de anéis aromáticos. Um anel de benzeno, que tem grande estabilidade química, apresenta como fórmula química C_6H_6 (Fig.1.1a). Removendo-se um dos átomos de hidrogênio, temos um grupo FENIL (Fig.1.1b), que pode se ligar a outros grupos moleculares. Se removermos dois átomos de hidrogênio, obtemos uma estrutura do tipo C_6H_4 , denominada FENILENO (Fig.1.1c), o qual, por sua vez, possui dois sítios disponíveis para ligação química com outros grupos. Ligando-se vários fenilenos uns aos outros, e saturando as extremidades da cadeia por grupos fenil, obtemos uma molécula chamada POLIFENILENO.



Figura 1.1: a) *Benzeno*. b) *Fenil*. c) *Fenileno*.

Polifenilenos podem ser ‘construídos’ de diferentes formas e tamanhos. Podemos, por exemplo, inserir outros grupos moleculares como metilenos, dimetilenos, acetilenos, etc..., em uma cadeia de fenilenos e, a partir daí, obtermos estruturas moleculares com as mais diversas propriedades. A grande vantagem dos polifenilenos quanto à utilização em dispositivos

eletrônicos está no seu conjunto de orbitais moleculares π [2], que são deslocalizados, ou seja, se estendem por grande parte da molécula e apresentam densidade eletrônica nula no plano nuclear. Essa deslocalização faz com que orbitais moleculares π parcialmente ocupados ou desocupados formem ‘canais de condução’ para o transporte de elétrons em uma molécula que se encontra sob efeito de um campo elétrico externo. Dessa forma, a presença desses orbitais é uma característica importante para a boa condutividade dos polifenílenos.

No que tange o transporte de elétrons, como exemplos contrários aos polifenílenos temos as moléculas orgânicas alifáticas [2, 3]. Tais moléculas atuam como isolantes, visto que, por não possuírem densidade eletrônica nula no plano nuclear, orbitais moleculares π não formam canais ininterruptos de condução. Cargas nucleares atômicas positivas atuam como obstáculos para as cargas negativas em caso de transporte de elétrons ao longo do plano da molécula [1]. Grupos alifáticos inseridos entre fenílenos ou cadeias de polifenílenos devem contribuir para a supressão da condutividade, ao formar barreiras [3] para o transporte de elétrons. Assim, grupos alifáticos atuam como resistores elétricos [1] em circuitos moleculares.

Até aqui, relatamos moléculas que se comportam como bons condutores (como as conjugadas- π) e outras que se comportam mais como isolantes (alifáticas). Entretanto, para que haja retificação, é preciso reproduzir em escala molecular as propriedades de uma junção p-n, similar aos dispositivos semicondutores à base de silício. Em linhas gerais podemos imaginar a ‘construção’ de moléculas tipo-p (aceitadoras) ou tipo-n (doadoras) pela substituição de **grupos funcionais doadores** ou **aceitadores** em anéis benzeno ou qualquer outra molécula aromática [2]. Os grupos funcionais doadores mais comuns são [4]: NH_2 , OH , CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, etc... . Dentre os grupos funcionais aceitadores, podemos citar [4]: NO_2 , CN , CHO e COR (onde R = cadeia alifática).

Um grupo funcional doador ligado a um anel aromático tende a aumentar a densidade

eletrônica no anel. O acréscimo na densidade eletrônica acarreta numa maior repulsão mútua entre os elétrons dos orbitais moleculares, aumentando assim a energia total do sistema. Já ligando-se um grupo funcional aceitador a um anel aromático, temos o efeito contrário, ou seja, ocorre a redução na densidade eletrônica do anel com menor repulsão entre os elétrons nos orbitais moleculares e diminuição da energia total do sistema. A Tabela 1.1 [2] ilustra o comportamento das energias do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) para uma molécula constituída por um anel aromático substituído por diferentes grupos funcionais.

Tabela 1.1: Energias: HOMO, LUMO e $\Delta E_{HOMO-LUMO}$.
Método de otimização: B3LYP/6-311G(d,p).

Sistema	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)
Tolueno ($C_6H_5 - CH_3$)	-6,71	-0,47	-6,24
Anilina ($C_6H_5 - NH_2$)	-5,57	-0,32	-5,25
Benzeno (C_6H_6)	-7,07	-0,46	-6,61
Nitrobenzeno ($C_6H_5 - NO_2$)	-7,95	-2,91	-5,04
Benzonitrila ($C_6H_5 - CN$)	-7,62	-1,84	-5,78

Uma primeira proposta de construção de uma molécula com propriedades retificadoras pela combinação de moléculas aceitadoras (tipo-p) e doadoras (tipo-n) surgiu em 1974, quando Aviram e Ratner propuseram um retificador molecular formado por moléculas tipo-p e tipo-n ligadas por uma ponte alifática [5]. Esse retificador funcionaria com base no seguinte mecanismo: sob efeito de um campo elétrico externamente aplicado, o tunelamento elástico de um elétron do HOMO (localizado na parte doadora da molécula) para o ânodo ocorreria simultaneamente com o tunelamento elástico de um elétron do catodo para o LUMO (localizado na parte aceitadora da molécula). Em um segundo momento teríamos o tunelamento inelástico do elétron da parte aceitadora para a parte doadora da molécula. Caso a diferença de potencial fosse aplicada na direção contrária, o tunelamento elástico de um elétron seria do ânodo para o LUMO (localizado na parte aceitadora) da molécula neutra, o que ocorreria simultaneamente.

amente com o tunelamento elástico de um elétron do HOMO (localizado na parte doadora) para o catodo (Fig. 1.2), seguido de um tunelamento inelástico da parte doadora para a parte aceitadora da molécula. O efeito de retificação estaria associado ao fato do estado zwitteriônico (\hat{anodo})= $D^+ - \text{M} - A^-$ =(*catodo*) ser mais acessível a partir do estado fundamental $D - \text{M} - A$ do que o estado zwitteriônico oposto (*catodo*)= $D^- - \text{M} - A^+$ =(\hat{anodo}), o que se deve ao caráter assimétrico da molécula, ou seja, o emparelhamento (ressonância) entre os níveis de energia do eletrodo e da molécula é mais facilmente obtida para uma determinada direção de campo elétrico; conseqüentemente, a corrente elétrica flui com mais facilidade para uma determinada direção da polarização da tensão aplicada (Fig. 1.3).

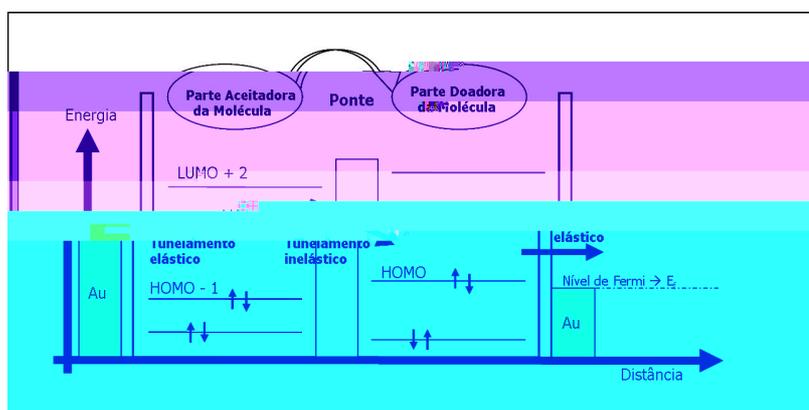


Figura 1.2: Mecanismo de retificação molecular proposto por Aviram e Ratner.

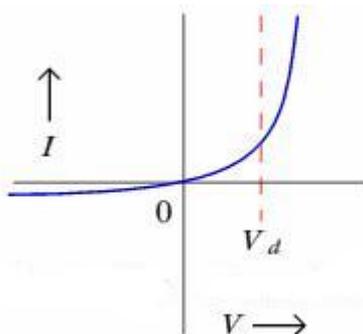


Figura 1.3: Curva de retificação. A corrente flui com mais facilidade numa determinada direção.

Um mecanismo alternativo, proposto por Ellenbogen e Love [1], sugere que o transporte de elétrons pela molécula ocorra somente via orbitais desocupados. Nesse caso, teríamos primeiramente o tunelamento elástico de um elétron do catodo para o LUMO localizado na parte aceitadora da molécula; este elétron então tunelaria inelásticamente através da barreira de potencial ‘gerada’ pela ligação σ para um outro orbital desocupado (LUMO+n) localizado na parte doadora da molécula e daí, enfim, tunelaria elasticamente para o ânodo. A diferença de energia (‘potencial drop’) entre os orbitais desocupados localizados nas diferentes partes da molécula é dado por: $\Delta E_{(PD)} = E_{LUMO} - E_{LUMO+n}$. Se a diferença de potencial entre os eletrodos for suficiente para fornecer uma quantidade de energia $\Delta E_{(PD)}$ para o elétron, então o tunelamento do LUMO para o LUMO+n passa a ser possível [2].

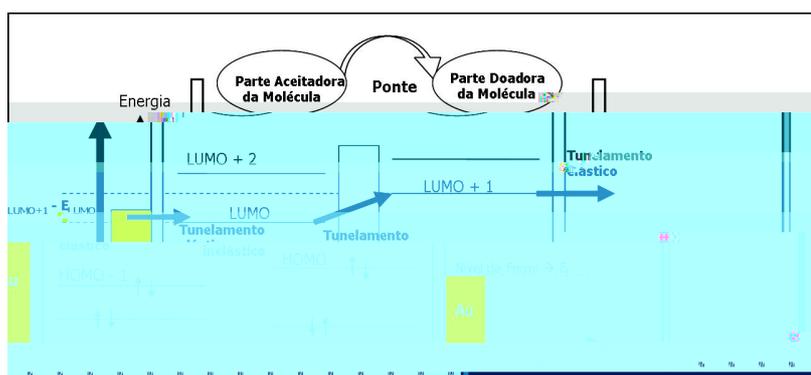


Figura 1.4: Mecanismo de retificação molecular proposto por Ellenbogen e Love [1].

Os dois mecanismos de retificação mostrados nas Fig. 1.2 e 1.4 têm um aspecto em comum: o caráter assimétrico da molécula. Tal fato restringe consideravelmente o conjunto de moléculas que poderiam ser utilizadas como dispositivos funcionais retificadores. Portanto, é importante conhecer a priori dentro desse conjunto, quais as moléculas mais promissoras.

De um modo geral, podemos identificar três tipos [6] de moléculas com propriedades retificadoras:

- i) Moléculas D- σ -A: neste caso, a ponte que conecta a parte aceitadora e doadora é do

tipo σ . Uma ponte sigma possui ligações saturadas, de modo que as partes aceitadora e doadora estão relativamente separadas, visto que ligações sigma não formam canais de condução (Fig. 1.5a);

ii) Moléculas D- π -A: são moléculas cuja ponte entre as partes aceitadora e doadora também forma um sistema de conjugação π , ou seja, é constituída por ligações não-saturadas (isto é ligações duplas e simples alternadas), de modo que as mesmas estão fortemente acopladas (Fig. 1.5b);

iii) Moléculas que possuem apenas sistemas- π , desprovidas de grupos funcionais doadores (aceitadores). Tais moléculas, apesar de possuírem orbitais moleculares π (canais de condução) para o transporte de elétrons, são simétricas. Com isso, para que tenhamos efeito de retificação, devemos quebrar a simetria do sistema, o que pode ser feito colocando a molécula de forma assimétrica entre eletrodos externos (Fig.1.5 c).

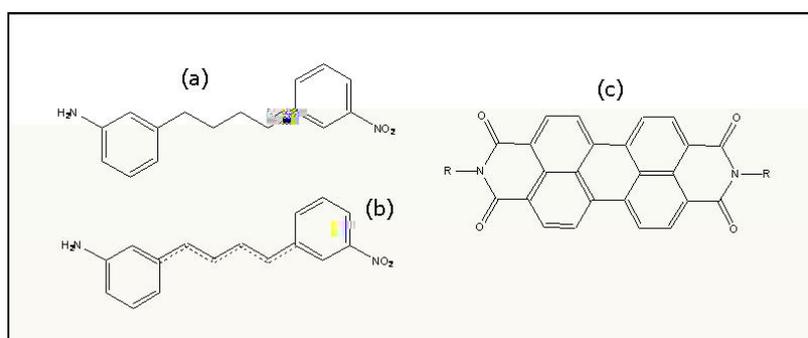


Figura 1.5: Em (a), um exemplo de sistema D- σ -A. Em (b) um sistema D- π -A. e em (c) um sistema- π simétrico.

É importante estabelecer desde o início que, para termos um dispositivo molecular efetivamente funcional, não basta considerar a molécula de forma isolada, mas sim o conjunto completo eletrodo-molécula-eletrodo deve ser analisado como um todo. Dispositivos moleculares usualmente são conectados a eletrodos de ouro através da presença de grupos tiol ($-\text{SH}$) em suas extremidades. Apesar de serem os mais usados, enxofre e ouro não formam uma ‘conexão’

perfeita, dado que a geometria dos orbitais desocupados do enxofre não permite que os orbitais π -conjugados da molécula interajam fortemente com os orbitais de condução do ouro [1]. Tal fato implica em uma barreira de potencial na interface molécula-metal [7]. Conectando-se uma molécula (D- π -A por exemplo) a eletrodos, com a parte aceitadora ligada ao catodo e a parte doadora ao ânodo, elétrons podem ser transportados do catodo para o ânodo pela aplicação de uma diferença de potencial.

O processo de transporte pode ocorrer de dois modos [8]: tunelamento ordinário (ou padrão) e tunelamento ressonante. Tunelamento padrão consiste no tunelamento de um eletrodo para o outro, sem que a molécula participe diretamente no processo de transporte. Tal tunelamento ocorre quando os estados ligados de um elétron pertencente ao catodo estiverem acima do nível de Fermi do eletrodo negativo (ânodo). Todavia, se a energia de um orbital molecular (E) estiver ‘dentro’ da janela de Fermi [9], isto é, se $E_F - eV/2 \leq E \leq E_F + eV/2$, temos o tunelamento ressonante, no qual molécula participa ativamente (por meio de seu orbital molecular) no processo de transporte. A amplitude do tunelamento ordinário é muito menor [8] do que aquele observado para o ressonante, resultando em correntes muito pequenas. No entanto, sabemos que à medida em que aumentamos a diferença de potencial entre os eletrodos, tanto a posição do nível de Fermi de cada eletrodo quanto a energia dos níveis dos orbitais moleculares sofrem alterações significativas [1, 10]. Logo, para determinados valores de campo elétrico, uma molécula pode tornar-se mais ou menos condutora, dependendo de como o campo externo altera suas propriedades.

1.2 Objetivos

Este trabalho versa, primeiramente, sobre o efeito do campo elétrico na localização dos orbitais moleculares de fronteira para um sistema D- π -A em particular, o qual será descrito de

maneira detalhada posteriormente. Entender alterações nos níveis de energia e na localização dos orbitais de fronteira em função da intensidade do campo elétrico aplicado é uma condição necessária para a compreensão do transporte de elétrons pela molécula; logo, essa primeira abordagem terá um caráter predominantemente qualitativo. Uma vez descrito o comportamento do sistema, tentaremos obter expressões para a corrente e a condutância da molécula 2-Amino-5-(3-Mercapto-5-Nitrobenzil)Benzenotiol (AMNB) que levem em consideração os aspectos relevantes discutidos na abordagem qualitativa.

A fim de estudarmos o efeito do campo elétrico utilizaremos como sistema D- π -A a molécula AMNB mostrada na Fig. 1.6. Essa molécula tem o NH₂ como grupo funcional doador e o NO₂ como grupo funcional aceitador, com um grupo metileno funcionando como ponte a ligar os dois grupos. Para a descrição da estrutura eletrônica da molécula, realizamos cálculos de otimização e da energia através do programa Gaussian 03 da seguinte forma: para obtermos uma configuração geométrica estável da molécula, fizemos primeiramente um cálculo de otimização em nível Hartree Fock, tomando como funções de base o conjunto 3-21G. Os resultados obtidos pelo método Hartree Fock serviram como parâmetro de entrada para uma otimização mais acurada com funcional densidade (B3LYP), dessa vez com o conjunto de funções de base 6-311G(d,p). De posse de uma geometria otimizada, realizamos cálculos de energia (sem alterar a geometria), submetendo a molécula a um campo elétrico externo na direção Z de intensidade variável em ambos os sentidos. Funções de polarização¹ são necessárias, visto que orbitais virtuais têm grande relevância no processo de condução de elétrons pela molécula [3].

Na busca por moléculas promissoras para funcionar como dispositivos retificadores, tanto propriedades geométricas quanto os níveis de energia da molécula acima foram exaustivamente estudadas por Majumder e colaboradores [2]. Dentre os vários aspectos relatados pelo

¹A inclusão de funções de polarização equivale a adicionar aos cálculos funções de onda relativas aos orbitais d para átomos pesados e p para o hidrogênio.

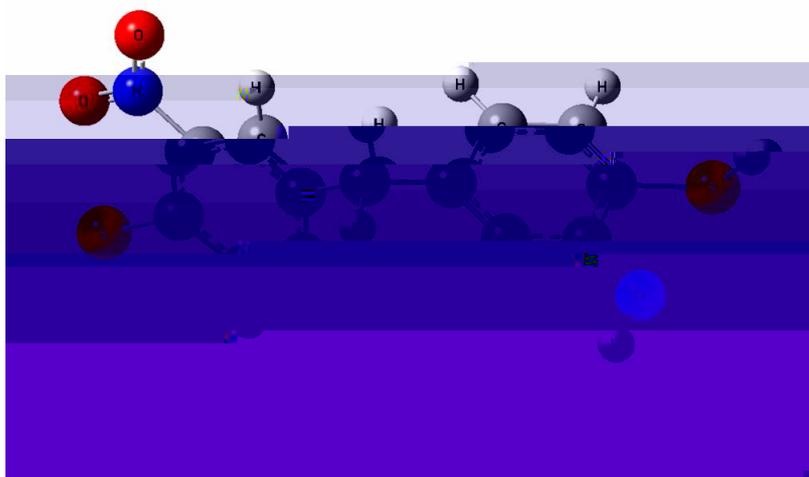


Figura 1.6: *Sistema D-3/4-A [AMNB][2]*.

autor, podemos destacar o seguinte: enquanto a energia do LUMO da molécula se assemelha à energia do LUMO do nitrobenzeno, a energia do HOMO se aproxima da energia do HOMO da anilina, conforme mostra a Tabela 1.2 . A proximidade encontrada entre os valores de energia do LUMO e do HOMO da molécula com os valores de energia do LUMO e do HOMO do nitrobenzeno e da anilina (grupo aceitador e grupo doador) pode ser atribuída à **localização espacial** dos níveis de energia do HOMO e do LUMO nos lados doador e aceitador da molécula, respectivamente, [2, 11] uma característica reveladora do caráter assimétrico da molécula (Fig. 1.7a-b).

Tabela 1.2: Energias (HOMO, LUMO).

Método de otimização: B3LYP/6-311G(d,p)		
Sistema	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Anilina ($C_6H_5 - NH_2$)	-5,57	-0,32
AMNB ($C_{13}H_{12}N_2O_2S_2$)	-6,04	-2,61
Nitrobenzeno ($C_6H_5 - NO_2$)	-7,95	-2,91

Otimizando a geometria da molécula para diferentes intensidades de campo elétrico, vemos que as principais alterações na conformação limitam-se à redução contínua do ângulo de

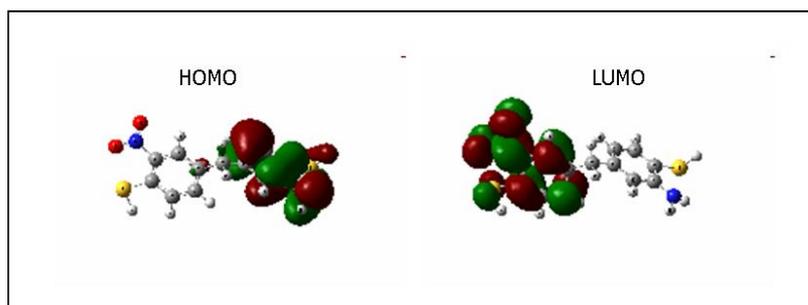


Figura 1.7: *HOMO* localizado na parte doadora da molécula e o *LUMO* localizado na parte aceitadora da molécula.

torção entre os anéis aromáticos. Devido à grande diferença de massa entre elétrons e núcleos, quando uma molécula está imersa em um campo elétrico o tempo de relaxação nuclear é muito maior que o eletrônico. Assim, podemos em uma primeira aproximação usar a hipótese de Born-Oppenheimer [12] e considerar os núcleos em uma configuração estática, resolvendo a equação de Schrodinger para elétrons que se movem em um potencial estacionário. Com isso, os cálculos da energia eletrônica da molécula na presença de diferentes valores de campo elétrico foram realizados mantendo fixa a geometria inicial obtida para o caso do campo nulo.

Para campo nulo, as componentes x , y e z do momento de dipolo ($\vec{\rho}$), bem como o módulo do mesmo (ρ), são dados (em Debyes), respectivamente, por: -4.74, 2.58, 3.51 e 6.44. Sob aplicação de um campo elétrico externo, moléculas que tenham momento de dipolo permanente tendem a alinhar seu vetor momento de dipolo com a direção do campo, de modo a minimizar a energia do sistema [13]. Como o momento de dipolo da molécula possui valores significativos nas três direções, podemos alinhar seu momento de dipolo em uma direção particular, pela aplicação de uma matriz de rotação nas coordenadas espaciais dos átomos que a constituem.

Uma vez realizada a rotação das coordenadas espaciais da molécula alinhando o seu momento de dipolo na direção z , estamos agora em condições de realizar cálculos envolvendo a presença de um campo elétrico externo, cujos detalhes serão discutidos no próximo capítulo.

Capítulo 2

Resultados qualitativos

Uma vez que a molécula se encontra orientada na direção do campo externo, isto é, com $\vec{p} = p_z$, podemos submetê-la a diferentes valores de campo elétrico ($\vec{E} = E_z$) em ambos os sentidos, de modo que $-0,02 \text{ u.a.} \leq E_z \leq 0,02 \text{ u.a.}$. Como $1 \text{ V} = nm$ corresponde a $1,94 \times 10^{-3} \text{ u.a.}$ então mesmo pequenas voltagens¹ podem distorcer significativamente a nuvem eletrônica [14]. Como veremos adiante, o cruzamento do nível de Fermi com os níveis de energia dos orbitais de fronteira da molécula ocorre nessa faixa de campo elétrico. Vale salientar ainda que, enquanto a ênfase do mecanismo de transporte proposto por Ellenbogen & Love [1] concerne o papel dos orbitais desocupados ($LUMO + n$; $n = 0;1;2;3;::$), no mecanismo proposto por Aviram & Ratner [5] os orbitais ocupados também exercem um papel importante. Logo, nessa etapa preliminar, trabalharemos com os quatro orbitais ocupados mais altos e os quatro orbitais desocupados mais baixos, cuja nomenclatura é mostrada na Tabela 2.1.

A Fig. 2.1 mostra o comportamento dos níveis de Fermi dos eletrodos e dos níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira² (Tabela 2.1), em função do campo elétrico aplicado.

Primeiramente, façamos uma análise das duas retas mostradas na figura acima. Sabemos [15] que um elétron submetido a uma diferença de potencial $V = V_2 - V_1$ tem sua energia

¹Voltagem = tensão aplicada.

²Nível de cálculo: B3LYP/6-31G**.

Tabela 2.1: Orbitais Moleculares de Fronteira.

Nomenclatura dos orbitais moleculares de fronteira
Orb.80 → LUMO+3
Orb.79 → LUMO+2
Orb.78 → LUMO+1
Orb.77 → LUMO
Orb.76 → HOMO
Orb.75 → HOMO-1
Orb.74 → HOMO-2
Orb.73 → HOMO-3
NF1→Nível de Fermi do eletrodo 1 (esquerda)
NF2→Nível de Fermi do eletrodo 2 (direita)

alterada por uma quantidade $\Delta U = q:V$. Para dois eletrodos separados por uma distância L , a diferença de potencial é dada por

$$V = - \int_0^{\vec{r}} \vec{\mathcal{E}} : d\vec{r} = - \int_0^L \mathcal{E}_z : dz = -\mathcal{E}_z : L \quad ; \quad (2.1.1)$$

Sob uma diferença de potencial, os potenciais químicos dos eletrodos podem ser escritos como [16]

$$N_{F1} = E_F - \gamma : qV \quad e \quad N_{F2} = E_F + (1 - \gamma) : qV \quad ; \quad (2.1.2)$$

onde γ é um parâmetro usado para descrever o acoplamento entre a molécula e os eletrodos. Caso tenhamos um acoplamento simétrico³, $\gamma = 0;5$. Substituindo a Eq. 2.1.1 em 2.1.2 e, levando em conta que o acoplamento é simétrico, ficamos com

$$N_{F1} = E_F + \frac{1}{2} : q\mathcal{E}_z L \quad e \quad N_{F2} = E_F - \frac{1}{2} : q\mathcal{E}_z L \quad ; \quad (2.1.3)$$

³Acoplamento simétrico pode ser interpretado a grosso modo como a molécula ligada a dois eletrodos do mesmo material (ouro, por exemplo). Todavia, a queda de potencial pode ser assimétrica mesmo para dois eletrodos do mesmo tipo.

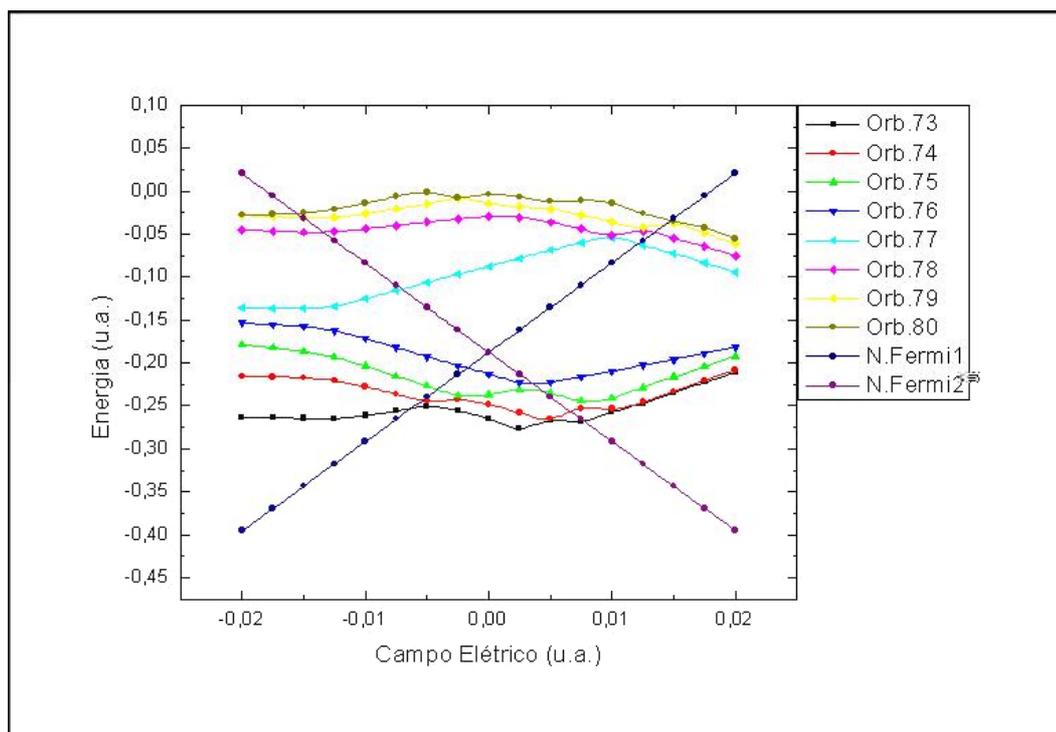


Figura 2.1: Energia dos orbitais em função do campo elétrico externo. (Nível de cálculo: *B3LYP/6-31G***.)

Na expressão acima, E_F , L e q são termos constantes que correspondem respectivamente ao nível de Fermi dos eletrodos com campo nulo, ao comprimento da molécula⁴ e à carga do elétron, cujos valores (em unidades atômicas) são -0.01874 , 20.787 e 1 , respectivamente. A expressão 2.1.3 mostram uma dependência linear dos potenciais químicos dos eletrodos com o campo elétrico com coeficientes angulares de $N_{F1} \equiv N_{F1}(z)$ e $N_{F2} \equiv N_{F2}(z)$ dados por $C_1 = +\frac{1}{2}q:L$ e $C_2 = -\frac{1}{2}q:L$. Vemos então que, para valores positivos de campo elétrico temos $N_{F1}(z) > N_{F2}(z)$, de modo que, nesse sentido do campo, enquanto N_{F1} corresponde ao catodo, N_{F2} corresponde ao ânodo do sistema. Para valores negativos de campo elétrico, o comportamento se inverte, ou seja, $N_{F1}(z) < N_{F2}(z)$, com N_{F1} funcionando como ânodo e N_{F2} assumindo o papel de catodo do sistema. Vale frisar que, como a parte aceitadora da

⁴O comprimento da molécula foi tomado como sendo a distância entre os dois hidrogênios pertencentes aos grupos tiol localizados nas extremidades da molécula.

molécula está conectada com o eletrodo1 (N_{F1}) e a parte doadora com o eletrodo2 (N_{F2}), $\mu_z > 0$ equivale ao sentido *aceitador* \rightarrow *doador* da molécula, enquanto que $\mu_z < 0$ equivale ao sentido *doador* \rightarrow *aceitador* da molécula (Fig. 2.2).

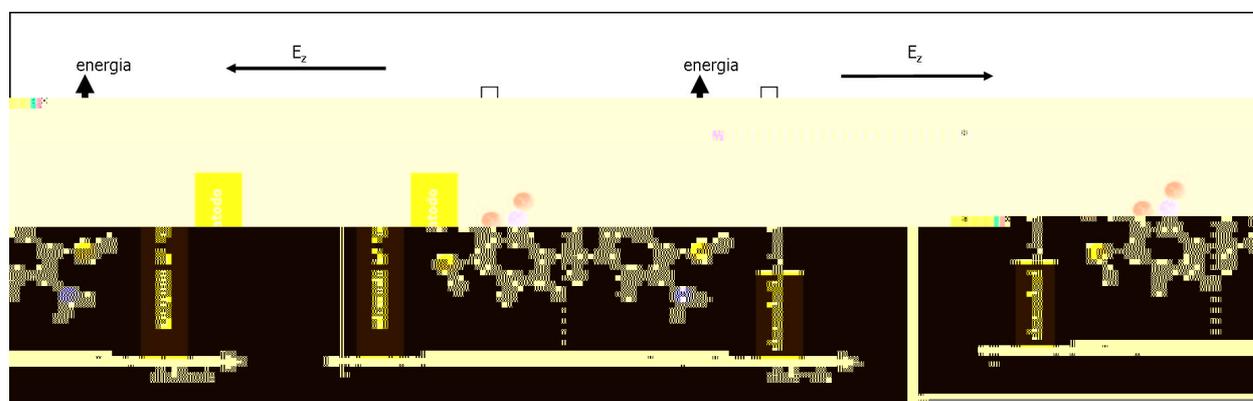


Figura 2.2: À esquerda, campo elétrico aplicado no sentido positivo; o eletrodo 1 corresponde ao ânodo e o eletrodo 2 ao catodo. À direita, campo aplicado no sentido negativo; nesse caso o eletrodo 1 corresponde ao catodo e o eletrodo 2 ao ânodo.

Com relação ao sistema (eletrodo-molécula-eletrodo) como um todo, podemos (Fig. 2.1) que, na ausência de campo elétrico, o nível de Fermi de cada eletrodo se encontra entre as energias associadas ao orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) e ao orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da molécula, sendo mais próximo deste último. Note ainda que, tanto para valores negativos quanto para positivos do campo elétrico, o nível de Fermi de cada eletrodo, E_1 e E_2 entra em ressonância primeiramente com níveis de energia de orbitais moleculares ocupados. De uma maneira geral, a ressonância entre os níveis de Fermi dos eletrodos (N_{F1} e N_{F2}) com os níveis de energia dos orbitais ocupados ocorre para $|\mu_z| < 10^{-2} u:a$. Por sua vez, para orbitais desocupados a ressonância ocorre no intervalo $|\mu_z| > 10^{-2} u:a$; exceção feita ao LUMO no caso de valores negativos de campo elétrico: para esse orbital, a ressonância ocorre em $\mu_z = -7,5 \cdot 10^{-3} u:a$. Tal fato é um indício de que o transporte de buracos⁵ pela molécula deve ser mais provável do que o transporte de elétrons. Abaixo (Fig.

⁵A ausência de um elétron devido a sua saída da molécula forma um 'buraco' que pode ser interpretado

2.3 e 2.4), representamos as nuvens eletrônicas para os dois orbitais moleculares ocupados mais alto (HOMO e HOMO-1), e para os dois orbitais moleculares mais baixo desocupados (LUMO e LUMO+1), para diferentes valores de campo elétrico.

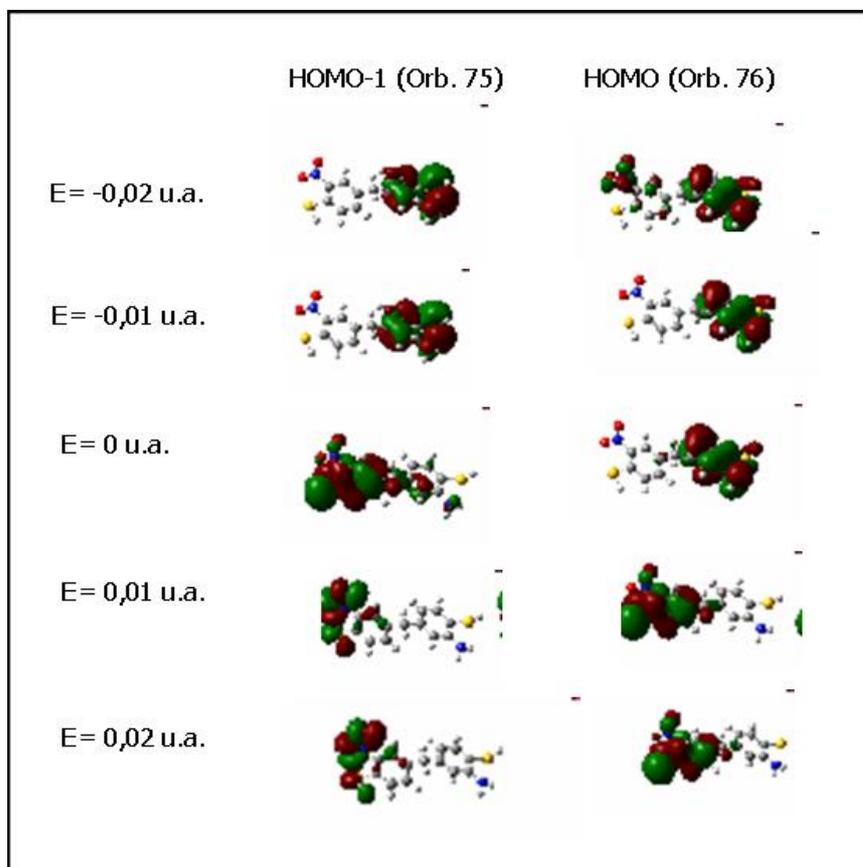


Figura 2.3: Representação dos orbitais moleculares ocupados HOMO e HOMO-1 (*Gauss View* - *B3LYP/6-31G***) da molécula AMNB.

Como esperado, na ausência de campo elétrico o HOMO está localizado na parte doadora da molécula. À medida em que a intensidade do campo elétrico varia no sentido negativo, a nuvem eletrônica permanece na parte doadora da molécula, entretanto, com uma probabilidade muito pequena de ser encontrada na parte aceitadora para $E_z = -0,02 \text{ u.a.}$. No entanto, variando o campo no sentido contrário (positivo), a situação muda completamente, ou seja, se para $E_z = 0,01 \text{ u.a.}$ a probabilidade de encontrar o HOMO localizado na parte doadora como uma partícula similar ao elétron, só que com carga positiva.

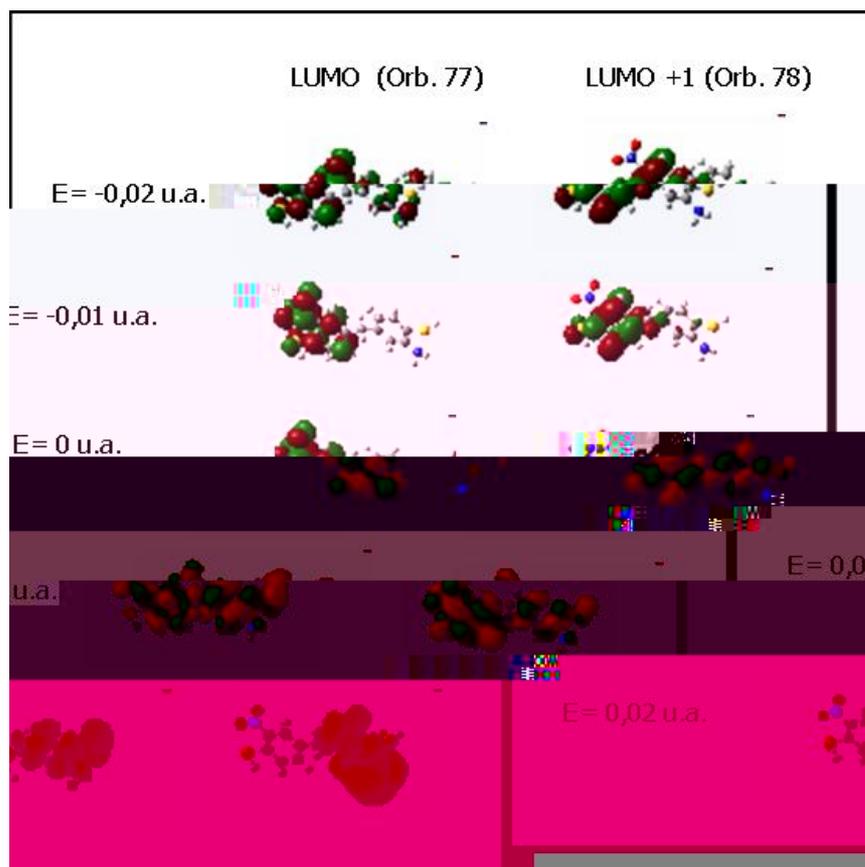


Figura 2.4: Representação dos orbitais moleculares desocupados *LUMO* e *LUMO+1* (*Gauss View - B3LYP/6-31G***) da molécula *AMNB*.

da molécula é muito pequena, para $\mu_z = 0,02 \text{ u.a.}$ essa probabilidade é praticamente nula, de modo que a nuvem eletrônica está completamente localizada na parte aceitadora da molécula. Um comportamento análogo é observado para o orbital *HOMO-1*: se em $\mu_z = -0,02 \text{ u.a.}$ e $\mu_z = -0,01 \text{ u.a.}$ o *HOMO-1* está localizado na parte doadora da molécula, para $\mu_z = 0 \text{ u.a.}$ já existe uma pequena probabilidade de encontrar o mesmo na parte aceitadora; por sua vez, para $\mu_z = 0,01 \text{ u.a.}$ e $\mu_z = 0,02 \text{ u.a.}$, o *HOMO-1* se encontra totalmente localizado na parte aceitadora da molécula.

A mesma tendência de migração da nuvem eletrônica de uma parte da molécula para a outra verifica-se nos orbitais desocupados *LUMO* e *LUMO+1*. Em linhas gerais, podemos

afirmar que para valores negativos do campo ($\eta_z < 0$) ambos encontram-se localizados na parte aceitadora da molécula. De fato, enquanto que para o LUMO temos:

- a) localização na parte aceitadora em $\eta_z = 0$ u.a.;
- b) deslocalização em $\eta_z = 0;01$ u.a. e
- c) localização na parte doadora em $\eta_z = 0;02$ u.a.

Já o LUMO+1 aparece de forma deslocalizada para $\eta_z = 0$ u.a. e $\eta_z = 0;01$ u.a., até que, em $\eta_z = 0;02$ u.a., o mesmo se encontra completamente localizado na parte doadora da molécula.

2.1 'Dividindo' a molécula ao meio

Na seção 1.1 descrevemos os mecanismos de transporte de elétrons sugeridos por Aviram e Ratner [5] e Ellobegen e Love [1], e vimos como em ambos os casos, a localização dos orbitais moleculares de fronteira desempenha um papel fundamental no processo de transporte. Dada a importância dessa localização se faz necessário quantificar o quão localizados em diferente regiões⁶ da molécula são os diferentes orbitais de fronteira.

Um orbital molecular $|i\rangle$ pode ser escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos [17] dados a priori, ou seja,

$$|i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} |A_{\mu}\rangle \quad ; \quad (2.2.1)$$

onde $|A_{\mu}\rangle$ representa o μ -ésimo orbital atômico e $c_{\mu i}$ o μ -ésimo coeficiente do i -ésimo orbital molecular. Orbitais moleculares formam um conjunto ortonormal [17], de modo que

$$\langle i | j \rangle = \langle i | \left(\int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d\vec{r} \right) | j \rangle = \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad ; \quad (2.2.2)$$

⁶Por diferentes regiões da molécula entendemos suas partes aceitadora e doadora.

O mesmo não acontece com os orbitais atômicos que, apesar de obedecerem à condição de normalização (isto é $\langle \hat{A}_\mu | \hat{A}_\mu \rangle = 1$), não são necessariamente ortogonais entre si [12]. Cada superposição ("overlap") entre dois orbitais atômicos $S_{\mu\nu}$ corresponde [17] a um elemento de matriz dado por

$$\langle \hat{A}_\mu | \hat{A}_\nu \rangle = \langle \hat{A}_\mu | \left(\int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d\vec{r} \right) | \hat{A}_\nu \rangle = \int \hat{A}_\mu^*(\vec{r}) : \hat{A}_\nu(\vec{r}) : d\vec{r} = S_{\mu\nu} \quad : \quad (2.2.3)$$

Em termos dos elementos de matriz de overlap, podemos escrever a Eq. (2.2.2) na forma:

$$\begin{aligned} \int \hat{A}_i^*(\vec{r}) : \hat{A}_j(\vec{r}) : dV &= \int \left(\sum_\mu c_{\mu i}^* \hat{A}_\mu^*(\vec{r}) \right) : \left(\sum_\nu c_{\nu j} \hat{A}_\nu(\vec{r}) \right) : d\vec{r} \\ &= \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i}^* : c_{\nu j} \int \hat{A}_\mu^*(\vec{r}) : \hat{A}_\nu(\vec{r}) : d\vec{r} \\ &= \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i}^* : c_{\nu j} : S_{\mu\nu} = \pm_{ij} \quad : \quad (2.2.4) \end{aligned}$$

De modo a estudar quantitativamente a localização dos orbitais moleculares, dividiremos a Eq. 2.2.1 em duas partes, uma contendo a soma sobre os orbitais atômicos dos átomos localizados na parte aceitadora e a outra levando em conta os orbitais atômicos dos átomos localizados na parte doadora da molécula (Fig. 2.5). Nessa consideração, os átomos pertencentes à ponte (no nosso caso, um carbono e dois hidrogênios), por estarem localizados no meio do sistema, foram arbitrariamente incluídos na parte doadora da molécula.

Assim,

$$|i\rangle = \sum_{(\mu_d)}^D C_{(\mu_d)i} |\hat{A}_{(\mu_d)}\rangle + \sum_{(\mu_a)}^A C_{(\mu_a)i} |\hat{A}_{(\mu_a)}\rangle \quad (2.2.5)$$

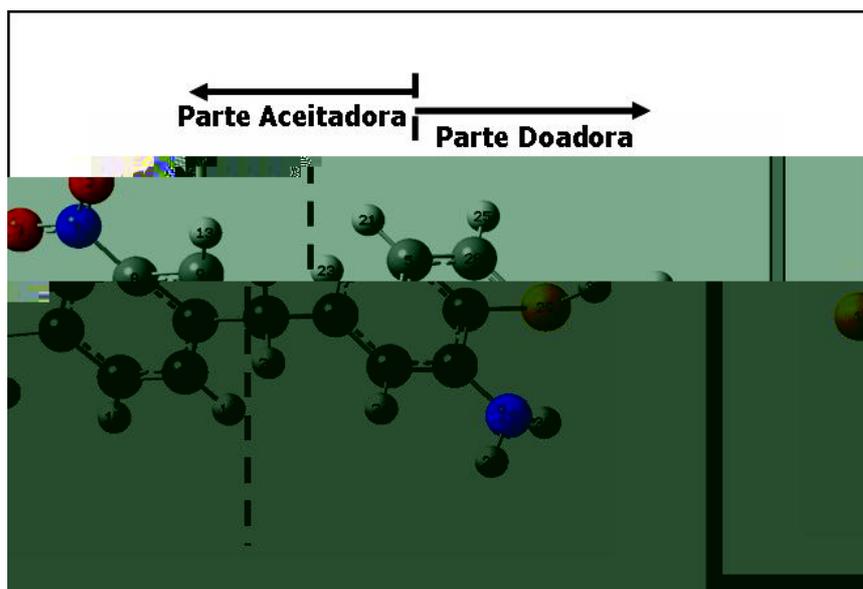


Figura 2.5: Átomos indexados na molécula.

onde os índices i_d e i_a denotam os orbitais atômicos na parte doadora e aceitadora da molécula, respectivamente. De modo similar, reescrevendo a Eq. 2.2.4 temos¹

$$\begin{aligned}
 \int \psi_i^* \psi_j d\vec{r} &= \int \left(\sum_{(\mu_d)} C_{(\mu_d)i}^* \hat{A}_{(\mu_d)}^* + \sum_{(\mu_a)} C_{(\mu_a)i}^* \hat{A}_{(\mu_a)}^* \right) \left(\sum_{(\nu_d)} C_{(\nu_d)j} \hat{A}_{(\nu_d)} + \sum_{(\nu_a)} C_{(\nu_a)j} \hat{A}_{(\nu_a)} \right) d\vec{r} \\
 &= \sum_{(\mu_d)} \sum_{(\nu_d)} C_{(\mu_d)i}^* C_{(\nu_d)j} \int \hat{A}_{(\mu_d)}^* \hat{A}_{(\nu_d)} d\vec{r} + \sum_{(\mu_a)} \sum_{(\nu_a)} C_{(\mu_a)i}^* C_{(\nu_a)j} \int \hat{A}_{(\mu_a)}^* \hat{A}_{(\nu_a)} d\vec{r} \\
 &\quad + \sum_{(\mu_d)} \sum_{(\nu_a)} C_{(\mu_d)i}^* C_{(\nu_a)j} \int \hat{A}_{(\mu_d)}^* \hat{A}_{(\nu_a)} d\vec{r} + \sum_{(\mu_a)} \sum_{(\nu_d)} C_{(\mu_a)i}^* C_{(\nu_d)j} \int \hat{A}_{(\mu_a)}^* \hat{A}_{(\nu_d)} d\vec{r} \\
 &= \sum_{(\mu_d)} \sum_{(\nu_d)} C_{(\mu_d)i}^* C_{(\nu_d)j} S_{(\mu_d)(\nu_d)} + \sum_{(\mu_a)} \sum_{(\nu_a)} C_{(\mu_a)i}^* C_{(\nu_a)j} S_{(\mu_a)(\nu_a)} + \\
 &\quad \sum_{(\mu_d)} \sum_{(\nu_a)} C_{(\mu_d)i}^* C_{(\nu_a)j} S_{(\mu_d)(\nu_a)} + \sum_{(\mu_a)} \sum_{(\nu_d)} C_{(\mu_a)i}^* C_{(\nu_d)j} S_{(\mu_a)(\nu_d)} = \pm_{ij} \quad (2.2.6)
 \end{aligned}$$

¹Para não sobrecarregar a notação, omitiremos a dependência explícita em \vec{r} , de modo que $\phi(\vec{r}) = \phi$ e $\varphi(\vec{r}) = \varphi$.

O primeiro e o segundo termo da expressão final da Eq. 2.2.6 correspondem, respectivamente, à probabilidade de encontrarmos o i -ésimo orbital molecular inteiramente localizado na parte doadora e aceitadora. Por sua vez, o terceiro e o quarto termo de 2.2.6 correspondem à superposição entre as duas partes da molécula, ou seja, apresentam uma espécie de overlap entre as partes doadora e aceitadora. Como os orbitais moleculares são ortonormalizados, a soma dos quatro termos é igual a um, para $i = j$.

No arquivo de saída do programa Gaussian dispomos da matriz de overlap (S_{ij}) e dos coeficientes ($C_{\mu i}$). Através de um programa escrito em Fortran, criamos um algoritmo que 'quebra' a soma na Eq. 2.2.1 nas quatro somas da Eq. 2.2.6. Repetindo esse processo para todos os valores de campo elétrico, obtemos um 'mapa' da localização de cada orbital molecular em função do campo. As tabelas a seguir mostram a localização de alguns orbitais de fronteira⁷ (75 \rightarrow 78) da molécula (neutra) para certos valores de campo elétrico.

Tabela 2.2: Localização dos OMF/ » para 0 u:a:

Orbital	Doador	Aceitador	Overlap1	Overlap 2	Total
78 (LUMO+1)	0.2240	0.7852	-0.0046	-0.0046	1.0000
77 (LUMO)	0.0033	0.9945	0.0011	0.0011	1.0000
76 (HOMO)	0.9813	0.0205	-0.0009	-0.0009	1.0000
75 (HOMO-1)	0.0866	0.9386	-0.0126	-0.0126	1.0000

Tabela 2.3: Localização dos OMF/ » para 0 u:a:(com sobreposição).

Orbital	Doa.+Over.1	Aceit.+Over.2	Total
78(LUMO+1)	0.2194	0.7806	1.0000
77 (LUMO)	0.0043	0.9957	1.0000
76 (HOMO)	0.9804	0.0196	1.0000
75 (HOMO-1)	0.0741	0.9259	1.0000

Nas Tabelas 2.2, 2.4 e 2.6 constam os quatro termos da Eq. 2.2.6. Vemos que, de fato, a

⁷Arbitrariamente escolhidos.

Tabela 2.4: Localização dos OMF/ » para 0;01 $u:a$:

Orbital	Doador	Aceitador	Overlap1	Overlap 2	Total
78 (LUMO+1)	0.2581	0.7639	-0.0110	-0.0110	1.0000
77 (LUMO)	0.7565	0.2589	-0.0077	-0.0077	1.0000
76 (HOMO)	0.0340	0.9826	-0.0083	-0.0083	1.0000
75 (HOMO-1)	0.0024	0.9992	-0.0008	-0.0008	1.0000

Tabela 2.5: Localização dos OMF/ » para 0;01 $u:a$: (com sobreposição).

Orbital	Doa.+Over.1	Aceit.+Over.2	Total
78 (LUMO+1)	0.2471	0.7529	1.0000
77 (LUMO)	0.7488	0.2512	1.0000
76 (HOMO)	0.0257	0.9743	1.0000
75 (HOMO-1)	0.0017	0.9983	1.0000

soma dos quatro termos é sempre igual a um. Além disso, os termos envolvendo a superposição entre as partes doadora e aceitadora são sempre simétricos e, na maioria das vezes, com termos negativos. Note, no entanto, que se ao dividirmos a molécula em duas partes considerássemos apenas as partes puramente doadora e aceitadora (primeiro e segundo termos da Eq. 2.2.6), a soma dos termos corresponderia a probabilidades maiores que um. Tal problema pode ser contornado adicionando-se os termos de superposição na soma das partes doadora e aceitadora, conforme mostrado nas Tabelas 2.3, 2.5 e 2.7.

Uma simples comparação mostra que os resultados numéricos das Tabelas 2.3, 2.5 e 2.7, estão de acordo com os resultados qualitativos das Figs. 2.3 e 2.4. Para $\mu = 0$ $u:a$; ou seja, a campo nulo, enquanto o HOMO está localizado do lado doador da molécula, o LUMO e o HOMO-1 se concentram na parte aceitadora, tendo o último uma leve porcentagem ($\sim 7,4$

Tabela 2.6: Localização dos OMF/ » para 0;02 $u:a$:

Orbital	Doador	Aceitador	Overlap1	Overlap 2	Total
78 (LUMO+1)	0.9892	0.0096	0.0006	0.0006	1.0000
77 (LUMO)	1.0033	0.0233	-0.0133	-0.0133	1.0000
76 (HOMO)	0.0213	0.9871	-0.0042	-0.0042	1.0000
75 (HOMO-1)	0.0014	1.0003	-0.0008	-0.0008	1.0000

Tabela 2.7: Localização dos OMF/ μ para 0;02 u:a: (com sobreposição).

Orbital	Doa.+Over.1	Aceit.+Over.2	Total
78 (LUMO+1)	0.9897	0.0103	1.0000
77(LUMO)	0.9900	0.0100	1.0000
76 (HOMO)	0.0171	0.9829	1.0000
75 (HOMO-1)	0.0006	0.9993	1.0000

%) na parte doadora. Para esse valor de campo, o LUMO+1 encontra-se deslocado, com 22% e 78% nas partes doadora e aceitadora, respectivamente. Já para $\mu = 0;01$ u:a: temos o HOMO e o HOMO-1 localizados na parte aceitadora, com um pequeno percentual ($\sim 2\%$) no lado doador, enquanto que para o LUMO e o LUMO+1 as porcentagens correspondem à 75% e 25% nas partes doadora e aceitadora, respectivamente. Por fim, para $\mu = 0;02$ u:a: o HOMO-1 e o HOMO encontram-se na parte aceitadora enquanto que o LUMO e o LUMO+1 estão na parte doadora da molécula.

O parágrafo acima mostra que os valores numéricos estão de acordo com as imagens obtidas pelo uso do Gaussview. Uma vez em condições de quantificar a localização dos orbitais moleculares, podemos plotar a localização das partes aceitadora e doadora da molécula para os demais valores de campo elétrico. Dessa forma, nas Figs. 2.6 \rightarrow 2.9 representamos separadamente as probabilidades de encontrarmos os orbitais ocupados (OMOS) e desocupados (UMOS), nas partes doadora (DO) e aceitadora (AC) da molécula.

Primeiramente, como seria de se esperar, vemos que para um mesmo conjunto de orbitais as probabilidades de localização da parte doadora e aceitadora são complementares, ou seja, para um dado orbital a soma da probabilidade na parte doadora com a probabilidade da parte aceitadora resulta em 100%. Para valores negativos de campo elétrico, os orbitais ocupados (OMOS) estão inicialmente localizados na parte doadora da molécula, exceção feita ao orbital 73 (HOMO-3) cuja localização 'oscila' entre os dois lados da molécula. A região de campo elétrico compreendida entre $-0;01$ u:a: $\leq \mu < 0;01$ u:a: corresponde a uma região

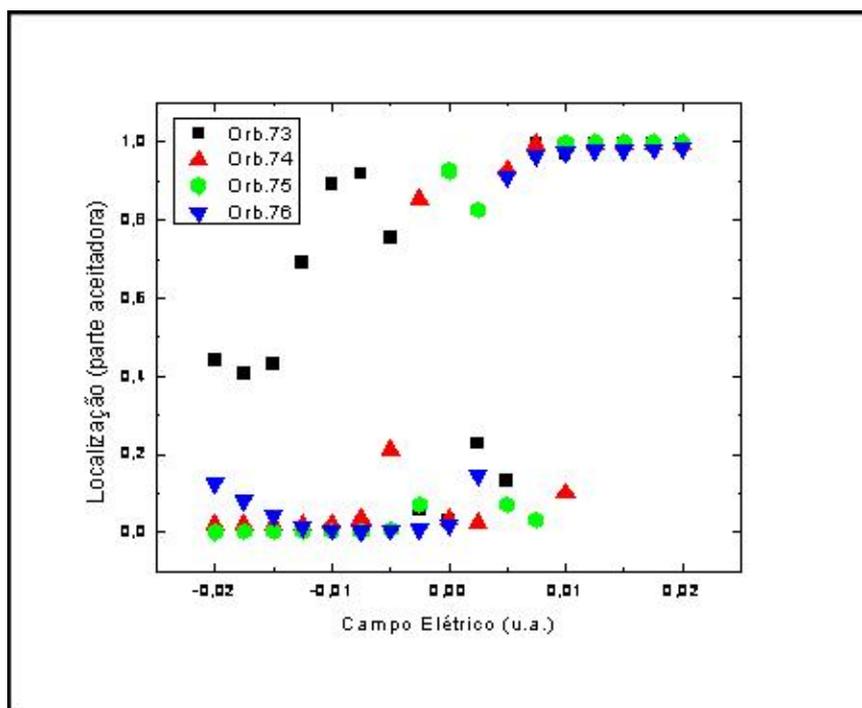


Figura 2.6: Probabilidade de encontrar os orbitais ocupados HOMO-3 (Orb.73), HOMO-2 (Orb.74), HOMO-1 (Orb.75) e HOMO (Orb.76) na parte aceitadora (AC) da molécula.

de transição na qual os OMOS migram para o lado aceitador da molécula. A transição pode ocorrer uniformemente, como no caso do orbital 76 (HOMO), ou de maneira brusca com a localização 'oscilando' entre as partes doadora e aceitadora da molécula (orbitais 73, 74 e 75).

No caso dos orbitais desocupados (UMOS), observamos a mesma tendência (inversão na localização), só que no sentido oposto, ou seja, para valores negativos de campo elétrico os orbitais desocupados (UMOS) estão inicialmente localizados na parte aceitadora da molécula. Também para os UMOS existe uma região de transição ($-0,005 \text{ u.a.} \leq \text{ » } \leq 0,015 \text{ u.a.}$) a partir da qual os orbitais desocupados passam a estar localizados predominantemente do lado doador da molécula. Ressaltamos ainda que, tanto para orbitais ocupados quanto para os desocupados, a região de transição ocorre para valores do campo elétrico externo para os quais a componente Z do momento de dipolo elétrico troca de sinal (Fig. 2.10).

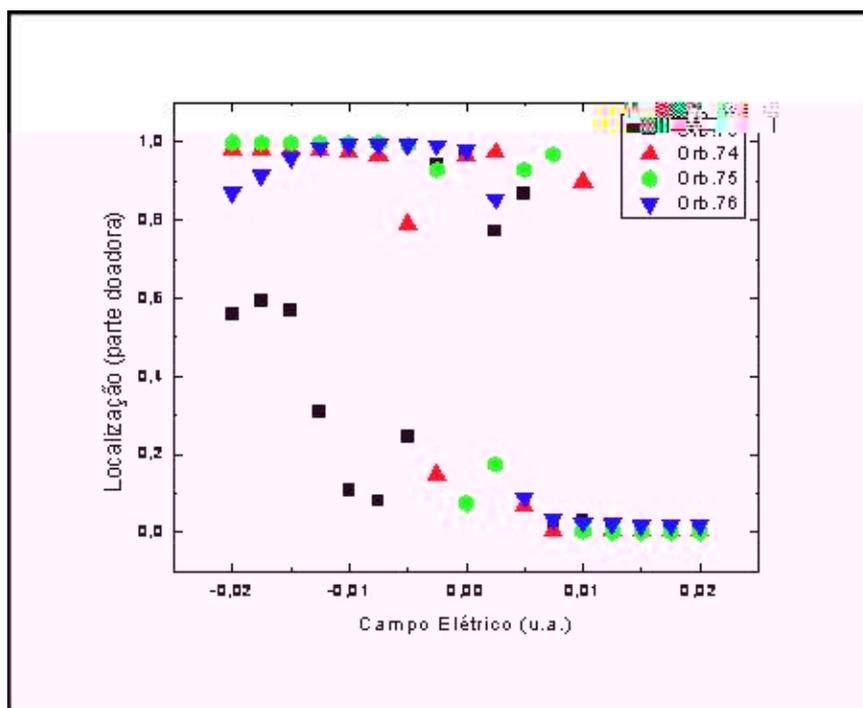


Figura 2.7: Probabilidade de encontrar os orbitais ocupados HOMO-3 (Orb.73), HOMO-2 (Orb.74), HOMO-1 (Orb.75) e HOMO (Orb.76) na parte doadora (DO) da molécula.

2.2 Região de Transição

Até agora descrevemos um panorama geral sobre a localização dos orbitais. De uma maneira geral, vemos que ao variar o campo elétrico de $\approx -0,02$ u.a. até $\approx +0,02$ u.a., enquanto os OMOS migram da parte doadora para a aceitadora da molécula, os UMOS caminham no sentido inverso (ou seja, da região aceitadora para a doadora). Resta saber o que de fato ocorre na região de transição. Para isso, estudaremos alguns orbitais separadamente e posteriormente tentaremos estabelecer uma regra geral para o comportamento dos níveis eletrônicos.

Na Fig. 2.11 é mostrada a localização na parte doadora (DO) de dois orbitais ocupados: HOMO-1 (Orb.75 DO) e HOMO (Orb.76 DO); e na Fig. 2.12 a localização de dois orbitais desocupados: LUMO (Orb.77 DO) e LUMO+1 (Orb.78 DO).

De acordo com esses resultados, vemos que na região de campo compreendida entre

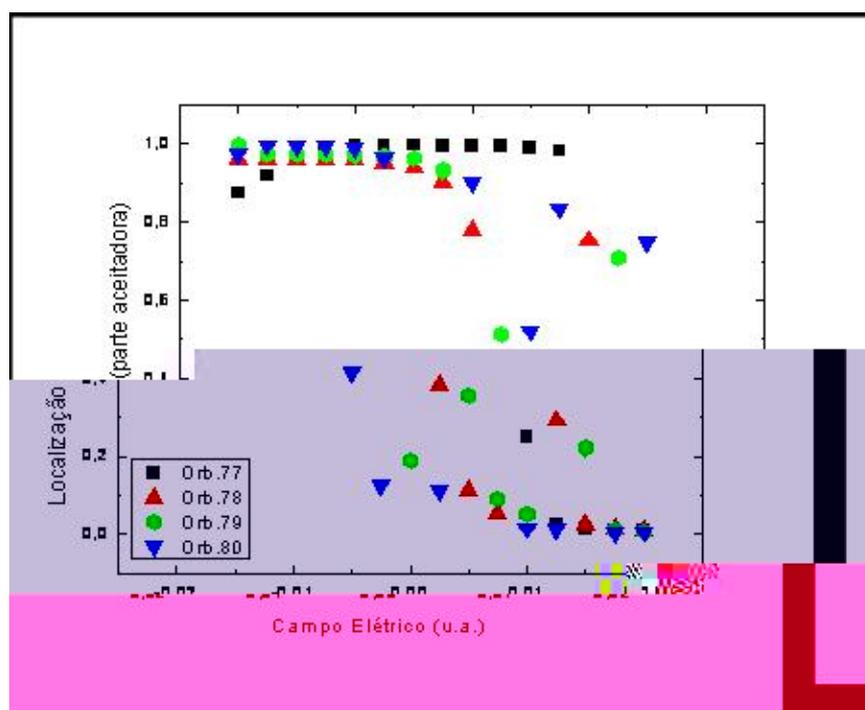


Figura 2.8: Probabilidade de encontrar os orbitais desocupados LUMO (Orb.77), LUMO+1 (Orb.78), LUMO+2 (Orb.79) e LUMO+3 (Orb.80) na parte aceitadora (AC) da molécula.

$\epsilon = 0$ u.a. e $\epsilon = 0,0075$ u.a., o HOMO e o HOMO-1, que estavam respectivamente localizados na parte doadora e aceitadora, sofrem uma inversão na localização, seguindo posteriormente a tendência de localização na parte aceitadora. Comportamento análogo ocorre para o LUMO e o LUMO+1 na faixa de campo que vai de $\epsilon = 0,005$ u.a. até $\epsilon = 0,01$ u.a., uma vez que nesse intervalo o LUMO e o LUMO+1, inicialmente localizados nas partes aceitadora e doadora, respectivamente, sofrem uma inversão na localização (inversão parcial para o LUMO+1) para depois seguir a tendência geral de migração para o lado doador da molécula.

Vemos então que, além da tendência geral de inversão do tipo *doador* \rightarrow *aceitador* para (todos) os orbitais ocupados e *aceitador* \rightarrow *doador* para (todos) os orbitais desocupados, ocorrem ainda inversões locais⁸ entre dois orbitais localizados em diferentes partes da molécula, ou apenas a inversão de um dos orbitais quando os dois estão localizados do mesmo lado da

⁸Locais com relação à faixa de campo elétrico.

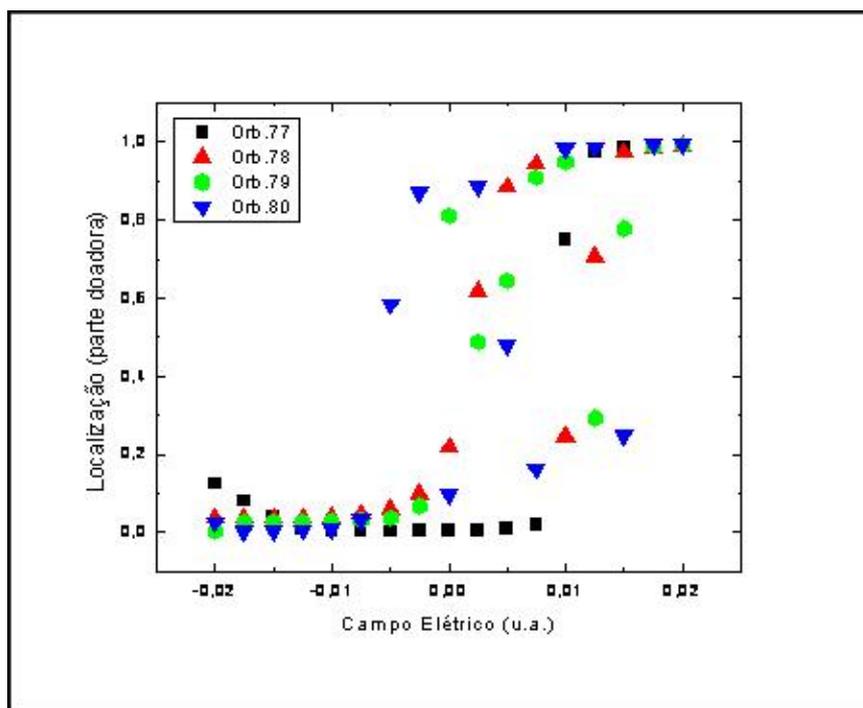


Figura 2.9: Probabilidade de encontrar os orbitais desocupados LUMO (Orb.77), LUMO+1 (Orb.78), LUMO+2 (Orb.79) e LUMO+3 (Orb.80) na parte doadora (DO) da molécula.

molécula. O mecanismo dessas inversões locais está relacionado com o ‘não cruzamento’[14] (em inglês avoided crossing) de dois orbitais moleculares. Para compreendermos essas inversões locais, considere um sistema de dois níveis⁹ $|\tilde{A}_1\rangle$ e $|\tilde{A}_2\rangle$ onde o Hamiltoniano H_0 não perturbado do sistema possui auto-valores E_1 e E_2 . Se perturbarmos o sistema (com um campo elétrico externo por exemplo) o Hamiltoniano passa a ser dado por[18] $H = H_0 + W$, onde os auto-estados de H são dados por $|\tilde{A}_+\rangle$ e $|\tilde{A}_-\rangle$ com auto-valores E_+ e E_- . A matriz representando esse sistema perturbado é dada por[18]

$$(H) = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix}$$

Diagonalizando a matriz acima obtemos[18]

⁹ $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$ podem ser os auto-estados de dois orbitais moleculares quaisquer.

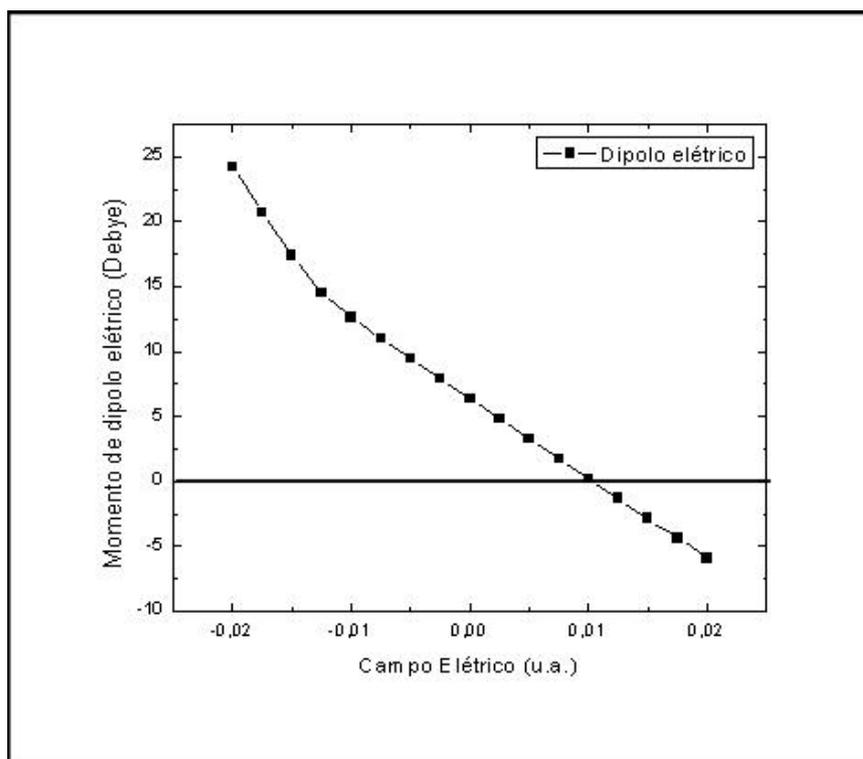


Figura 2.10: *Componente z do momento de dipolo elétrico.*

$$E_+ = \frac{1}{2}(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2) + \frac{1}{2}\sqrt{(\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2)^2 + 4|W_{12}|^2}$$

$$E_- = \frac{1}{2}(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2) - \frac{1}{2}\sqrt{(\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2)^2 + 4|W_{12}|^2}$$

e os auto-estados de H são dados por[18]

$$|\tilde{A}_+\rangle = \cos\left(\frac{\mu}{2}\right):e^{-i\frac{\delta}{2}}:|\tilde{A}_1\rangle + \sin\left(\frac{\mu}{2}\right):e^{i\frac{\delta}{2}}:|\tilde{A}_2\rangle \quad (2.2.7a)$$

$$|\tilde{A}_-\rangle = -\sin\left(\frac{\mu}{2}\right):e^{-i\frac{\delta}{2}}:|\tilde{A}_1\rangle + \cos\left(\frac{\mu}{2}\right):e^{i\frac{\delta}{2}}:|\tilde{A}_2\rangle \quad (2.2.7b)$$

onde $\mathfrak{A}_1 = E_1 + W_{11}$, $\mathfrak{A}_2 = E_2 + W_{22}$ e

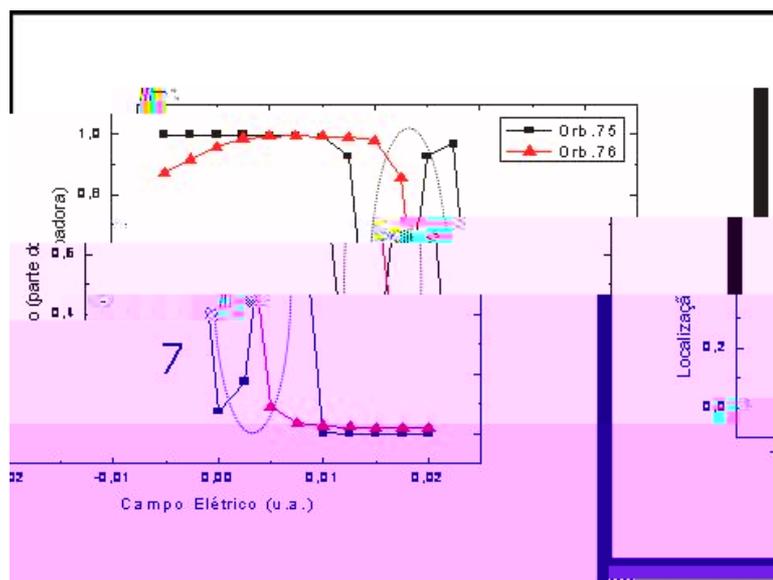


Figura 2.11: *Localização dos orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO). Em destaque a região de não cruzamento (região 7) entre esses orbitais.*

$$\tan(\mu) = \frac{2|W_{12}|}{\varkappa_1 - \varkappa_2} \quad (0 \leq \mu \leq \frac{1}{4}) \quad : \quad (2.2.8)$$

Suponha que $|\hat{A}_1\rangle$ esteja localizado na parte doadora da molécula e $|\hat{A}_2\rangle$ na parte aceitadora. Para interpretar os resultados em 2.2.7 vamos considerar três valores para o ângulo μ : 0, $\frac{\pi}{2}$ e $\frac{1}{4}$.

i) Se $\mu = 0$ então $\varkappa_1 - \varkappa_2 \gg 2|W_{12}|$ de modo que as eq. 2.2.7a e 2.2.7b são dadas por $|\tilde{A}_+\rangle = e^{-i\frac{\delta}{2}}|\hat{A}_1\rangle$ e $|\tilde{A}_-\rangle = e^{i\frac{\delta}{2}}|\hat{A}_2\rangle$. Portanto, a menos de um fator de fase, os auto-estados $|\tilde{A}_-\rangle$ e $|\tilde{A}_+\rangle$ correspondem aos auto-estados do sistema não perturbado, com $|\tilde{A}_+\rangle$ localizado na parte doadora da molécula e $|\tilde{A}_-\rangle$ localizado na parte aceitadora.

ii) Se $\mu \rightarrow \frac{\pi}{2}$ então $\tan(\mu) \rightarrow \infty$, ou seja, $\varkappa_1 - \varkappa_2 \approx 0$ e, nesse caso, tanto $|\hat{A}_1\rangle$ quanto $|\hat{A}_2\rangle$ ‘contribuem’ com 50% em $|\tilde{A}_+\rangle$ e $|\tilde{A}_-\rangle$. Como inicialmente $|\hat{A}_1\rangle$ estava localizado na parte doadora da molécula e $|\hat{A}_2\rangle$ na parte aceitadora, com $\mu \rightarrow \frac{\pi}{2}$ os orbitais moleculares $|\tilde{A}_+\rangle$ e $|\tilde{A}_-\rangle$ são deslocalizados por toda a molécula.

iii) Se $\mu = \frac{1}{4}$ então as eq. 2.2.7a e 2.2.7b são dadas por $|\tilde{A}_+\rangle = e^{i\frac{\delta}{2}}|\hat{A}_2\rangle$ e $|\tilde{A}_-\rangle =$

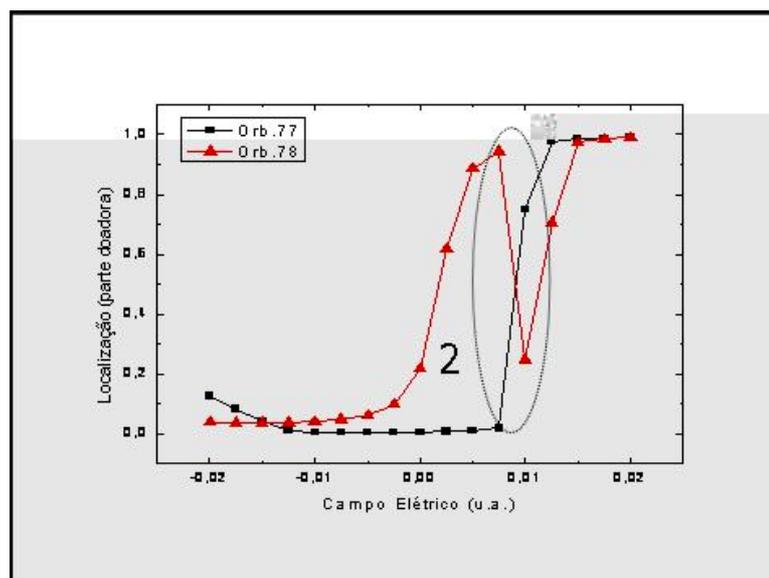


Figura 2.12: Localização dos orbitais 77 (LUMO) e 78 (LUMO+1). Em destaque a região de não cruzamento entre esses orbitais.

$e^{-i\frac{\delta}{2}}|\tilde{A}_1\rangle$. Assim como no ítem i), a menos de um fator de fase, os auto-estados $|\tilde{A}_-\rangle$ e $|\tilde{A}_+\rangle$ correspondem aos auto-estados do sistema não perturbado todavia, com $|\tilde{A}_+\rangle$ localizado na parte aceitadora da molécula e $|\tilde{A}_-\rangle$ localizado na parte doadora. Temos então um processo de inversão de orbitais moleculares causado pela variação na diferença $\Delta = \epsilon_1 - \epsilon_2$ decorrente da ação do campo elétrico externo (perturbação).

De acordo com a Figs. 2.11 e 2.12, vemos que esse fenômeno (não cruzamento) ocorre exatamente para as duas regiões de campo elétrico cuja a diferença nos valores de energia dos orbitais sofrem os efeitos descritos no parágrafo anterior. Logo, esperamos que haja inversão da localização espacial para valores de campo elétrico no entorno das regiões de ‘não cruzamento’ entre orbitais, de acordo com a Fig. 2.13.

As Figs. 2.11 e 2.12 mostraram a existência de inversões locais entre os orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO) e entre os orbitais 77 (LUMO) e 78 (LUMO+1) provocadas pelo não cruzamento entre esses orbitais para os valores de campo indicados pelas regiões 2 e 7, respectivamente. Mostraremos a seguir, que nas demais regiões destacadas na Fig. 2.13, inversões

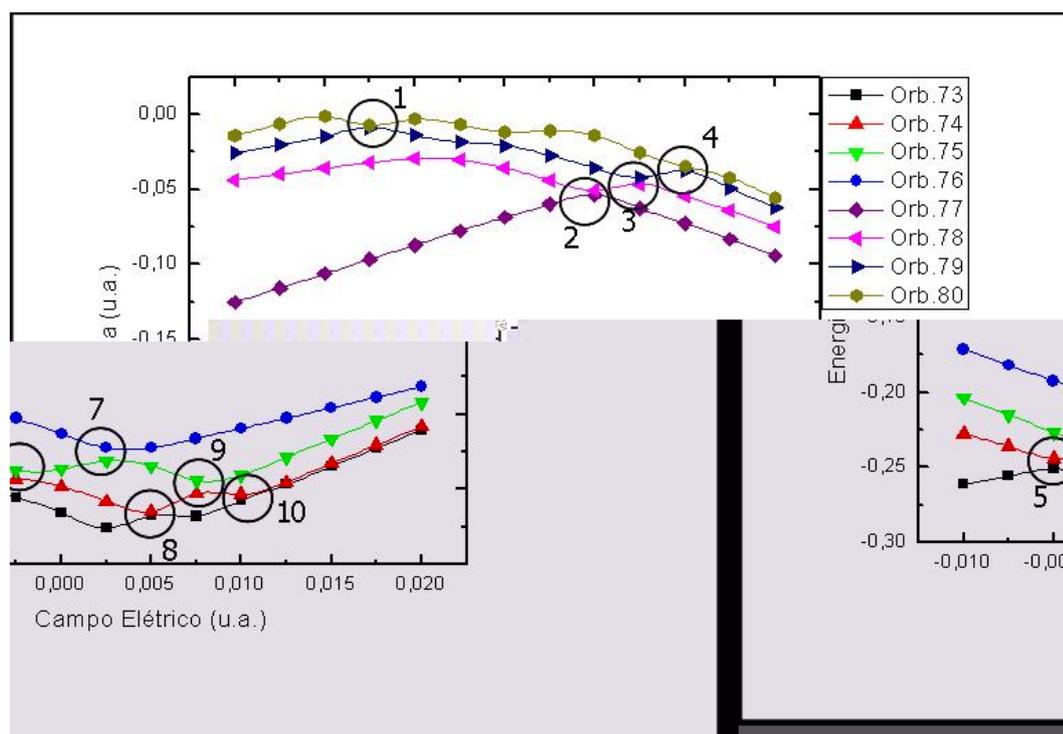


Figura 2.13: Região de não cruzamento entre os orbitais moleculares de fronteira.

locais entre os orbitais moleculares envolvidos no ‘não cruzamento’, também estão presentes.

2.2.1 Região 3: Orbitais 78 (LUMO+1) e 79 (LUMO+2)

Na Fig. 2.6 vemos que na faixa de campo elétrico compreendida entre $\mathcal{E} = 0,010 \text{ u.a.}$ e $\mathcal{E} = 0,015 \text{ u.a.}$, temos um ‘não cruzamento’ envolvendo os orbitais 78 e 79 (LUMO+1 e LUMO+2). A figura abaixo mostra o que acontece na localização desses dois orbitais para essa região de campo elétrico.

De acordo com a Fig. 2.14, vemos que para $\mathcal{E} = 0,010 \text{ u.a.}$, o orbital 78 está predominantemente ($\approx 80\%$) localizado na parte aceitadora da molécula. Já o orbital 79 encontra-se localizado no lado doador. Em aproximadamente $\mathcal{E} = 0,0125 \text{ u.a.}$, a situação se inverte de modo que o orbital 78 passa a ser encontrado predominantemente do lado doador ($\approx 70\%$) da molécula, e o orbital 79 predominantemente na parte aceitadora da molécula ($\approx 30\%$). Após

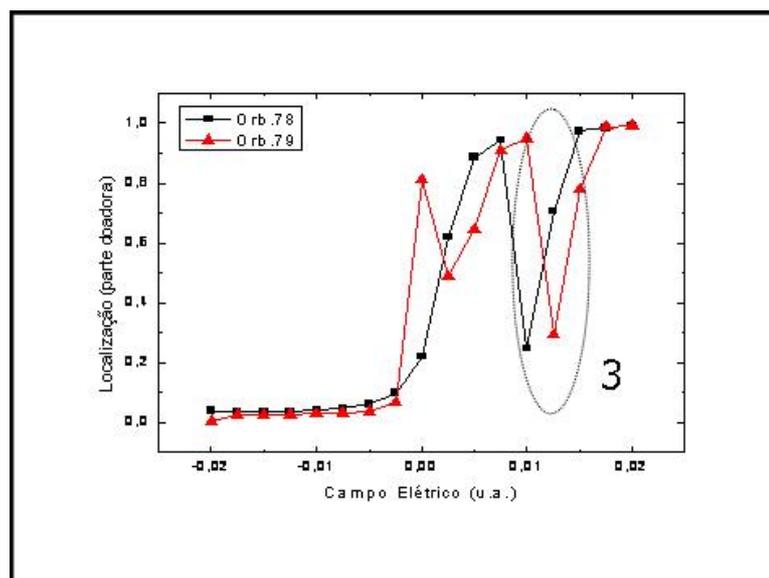


Figura 2.14: *Inversão entre os orbitais 78 (LUMO+1) e 79 (LUMO+2) na região 3 (de "não cruzamento").*

esse valor de campo, ambos os orbitais migram para a parte doadora da molécula, seguindo a tendência geral dos demais orbitais desocupados.

2.2.2 Regiões 1 e 4: Orbitais 79 (LUMO+2) e 80 (LUMO+3)

Voltando para a Fig. 2.13, vemos que as regiões 1 e 4 correspondem a regiões de 'não cruzamento' entre os orbitais 79 (LUMO+2) e 80 (LUMO+3). Esperamos novamente que nessas regiões de 'não cruzamento' haja inversões locais entre os orbitais envolvidos (79 e 80). Para isso, considere por exemplo a Fig. 2.15, onde é mostrado o comportamento na localização espacial dos orbitais 79 (LUMO+2) e 80 (LUMO+3) em função do campo elétrico.

Acima, vemos que o entorno das regiões 1 e 4 corresponde aos intervalos de campo $\mathcal{E} = [-0;005 \text{ u.a.}; 0 \text{ u.a.}]$ e $\mathcal{E} = [0;0125 \text{ u.a.}; 0;0175 \text{ u.a.}]$, respectivamente. Em $\mathcal{E} = -0;0025 \text{ u.a.}$, enquanto o orbital 80 encontra-se localizado predominantemente na parte doadora da molécula ($\sim 83\%$), o orbital 79 possui cerca de 7% de chances de ser encontrado desse lado (doador) da molécula. Já em $\mathcal{E} = 0 \text{ u.a.}$, a situação se inverte, ou seja, temos o orbital 80 com

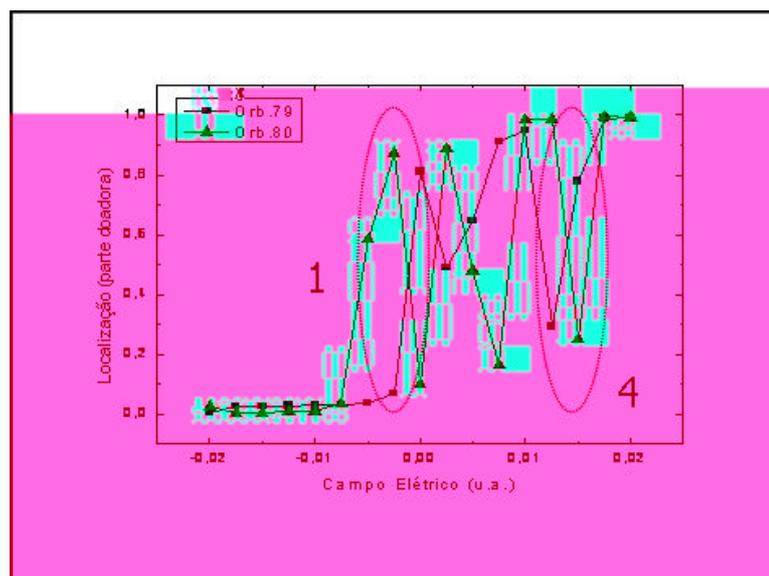


Figura 2.15: *Inversão entre os orbitais 79 (LUMO+2) e 80 (LUMO+3) nas regiões (de ‘não cruzamento’) 1 e 4.*

aproximadamente 9% de chances de ser encontrado na parte doadora da molécula, enquanto o orbital 79 tem 81% de localização nesse lado da molécula.

Ainda na Fig. 2.15 vemos que entre as regiões 1 e 4, isto é, na faixa de campo elétrico compreendido entre $0,0025 \text{ u.a.} \leq \mathcal{E} \leq 0,0075 \text{ u.a.}$, o orbital 80 sofre uma inversão na localização sem que até agora tenhamos identificado algum ‘motivo aparente’, ou seja, nessa região não há ‘cruzamento’ entre os orbitais 80 e 79. Todavia, a inversão do orbital 80 poderia ser explicada se houvesse um ‘não cruzamento’ entre esse orbital e o orbital 81, que até o presente momento não foi levado em consideração. Se a hipótese anterior estiver correta, então, provavelmente existe uma inversão na localização desses orbitais (80 e 81) para essa região de campo elétrico ($\mathcal{E} = [0,0025 \text{ u.a.}; 0,0075 \text{ u.a.}]$). Como não levamos em conta o orbital 81, faremos uso do Gauss View para identificar a localização dos orbitais 80 e 81 para essa faixa de campo elétrico; assim poderemos ver se, de fato, ocorre a inversão entre esses orbitais (Fig. 2.16).

Vemos, portanto, que a inversão do orbital 80 nesta região de campo elétrico ($\mathcal{E} =$

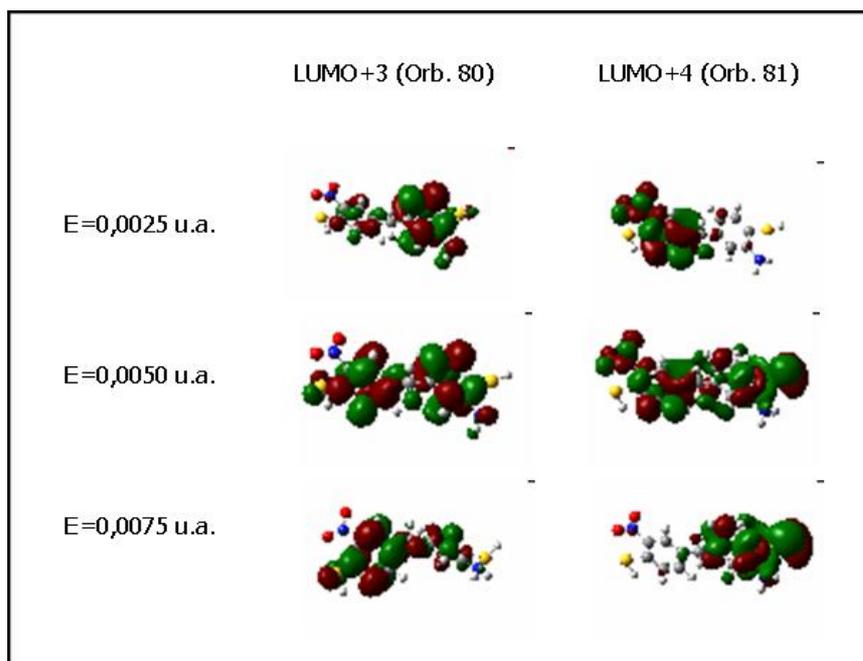


Figura 2.16: *Localização espacial dos orbitais 80 (LUMO+3) e 81 (LUMO+4) na região de ‘não cruzamento’.*

[0;0025 u.a.; 0;0075 u.a.]) ocorre devido a uma interação com orbital 81.

2.2.3 Regiões 6 e 9: Orbitais 74 (HOMO-2) e 75 (HOMO-1)

Em se tratando de orbitais ocupados, vemos (Fig. 2.6) que nas regiões de campo elétrico compreendidas entre $-0;005 \text{ u.a.} \leq \mathfrak{z} \leq 0 \text{ u.a.}$ e $0;005 \text{ u.a.} \leq \mathfrak{z} \leq 0;010 \text{ u.a.}$ (regiões 6 e 9), temos o ‘não cruzamento’ entre os orbitais 74 (HOMO-2) e 75 (HOMO-1). A Fig. 2.17 mostra a localização desses dois orbitais em função do campo elétrico.

Na Fig. 2.17 vemos que, para $\mathfrak{z} = -0;0025 \text{ u.a.}$, os orbitais 74 e 75 estão localizados na parte doadora da molécula com percentuais de 92% e 13%, respectivamente. Já em $\mathfrak{z} = 0 \text{ u.a.}$, a localização se inverte, de modo que os orbitais 74 e 75 passam a ter uma localização na parte doadora de 9% e 93%. Situação análoga acontece para a região $0;005 \text{ u.a.} \leq \mathfrak{z} \leq 0;010 \text{ u.a.}$: enquanto em $\mathfrak{z} = 0;0075 \text{ u.a.}$, 93% do orbital 75 está localizado na parte doadora e apenas 2% do orbital 74 se encontra nesse lado da molécula, para $\mathfrak{z} = 0;010 \text{ u.a.}$ o percentual de

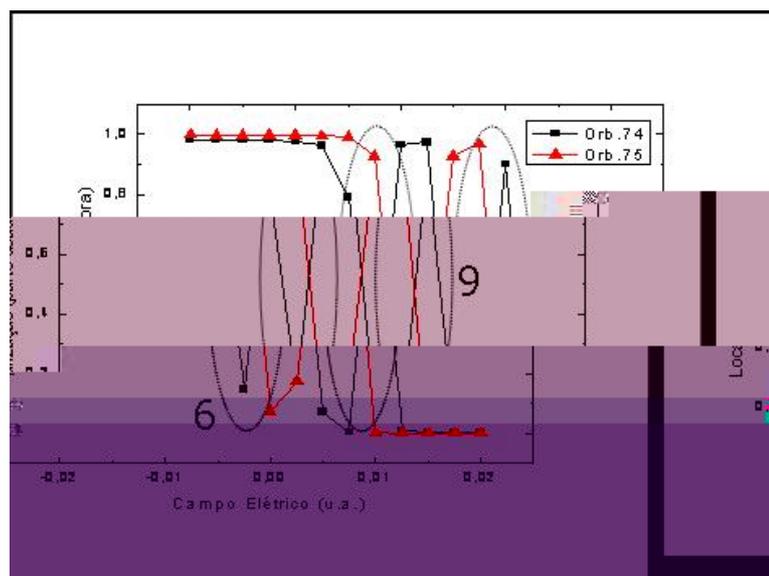


Figura 2.17: Orbitais 74 (HOMO-2) e 75 (HOMO-1) nas regiões de ‘não cruzamento’ (regiões 6 e 9).

localização dos orbitais 75 e 74 na parte doadora corresponde a 2% e 91% , respectivamente.

Vale frizar que na região de campo elétrico compreendida entre $0;0025 \text{ u.a.} \leq \mathcal{E} \leq 0;005 \text{ u.a.}$, existe uma inversão na localização desses orbitais (74 e 75) sem que haja um ‘não cruzamento’ entre eles. No entanto, se considerarmos também os orbitais 73 e 76 na região de campo elétrico entre $0 \text{ u.a.} \leq \mathcal{E} \leq 0;005 \text{ u.a.}$ podemos observar que a inversão do orbital 75 está atrelada ao comportamento do orbital 76 (Fig. 2.11) e, como veremos um pouco mais adiante (Fig. 2.18), a inversão do orbital 74 está vinculada ao que ocorre com o orbital 73. Portanto, a inversão local dos orbitais 74 e 75 nessa faixa de campo é causada pela interação deles com os orbitais 73 (HOMO-3) e 76 (HOMO), respectivamente, sendo esse o motivo pelo qual não vemos o ‘não cruzamento’ entre esses orbitais (Orb.74 com o Orb.75) na Fig. 2.1.

2.2.4 Regiões 5, 8 e 10: Orbitais 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2)

Para completar temos de analisar as regiões de ‘não cruzamento’ entre os orbitais 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2). Para esses dois orbitais o ‘não cruzamento’ ocorre para $\mathcal{E} = -0;005 \text{ u.a.}$,

0;005 $u:a$: e 0;010 $u:a$:. A Fig. 2.18 mostra a localização desses dois orbitais em função do campo elétrico.

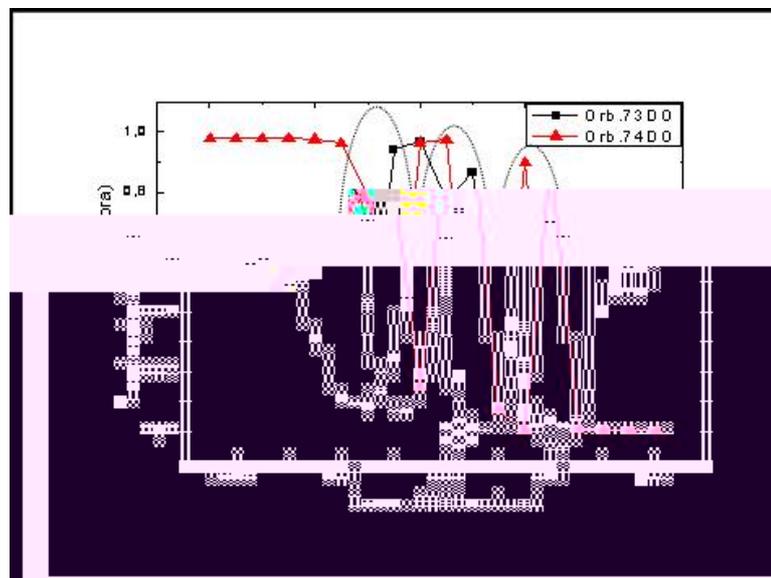


Figura 2.18: Localização espacial dos orbitais 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2) nas regiões de ‘não cruzamento’ (regiões 5, 8 e 10).

Na região 5, para valores de campo elétrico entre $-0;0075 u:a \leq \mathfrak{E} \leq -0;0025 u:a$, vemos o comportamento do orbital 74, o qual para $\mathfrak{E} = -0;0075 u:a$: tinha 98% de chances de ser encontrado na parte doadora da molécula, enquanto que para $\mathfrak{E} = -0;0025 u:a$: essa porcentagem é reduzida para 14%. Já para o orbital 73 o comportamento é o inverso, ou seja, se para $\mathfrak{E} = -0;0075 u:a$: esse orbital tinha 8% de chances de ser encontrado na parte doadora, em $\mathfrak{E} = -0;0025 u:a$: esse percentual sobe para 93%.

Por sua vez, para a região 8 a situação é um tanto quanto diferente, pois para os valores de campo correspondentes, a inversão está aparentemente presente em apenas um dos orbitais envolvidos (Orb.74) e não nos dois, como vinha ocorrendo antes.

Contudo, vale lembrar que estamos variando o campo em intervalos de $\Delta\mathfrak{E} = 0;0025 u:a$. Se diminuirmos o intervalo de variação do campo elétrico no entorno de $\mathfrak{E} = 0;005 u:a$: (ou seja, para a região de ‘não cruzamento’ entre os orbitais 73 e 74) para $\Delta\mathfrak{E} = 0;0010 u:a$, por

exemplo, a visualização dessa inversão talvez se torne possível. A Fig. 2.19 mostra as nuvens eletrônicas para $\mathcal{E} = 0;005 \pm 0;001 \text{ u.a.}$, obtidas com a ajuda do Gauss View.

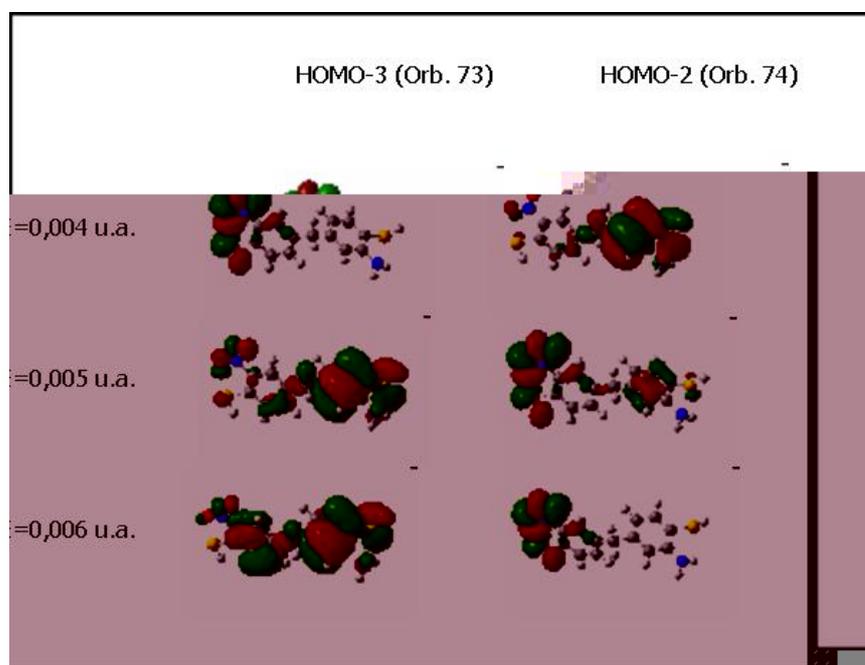


Figura 2.19: Representação dos orbitais moleculares desocupados: 73 (HOMO-3) e 74 (HOMO-2) obtidas através do Gauss View (B3LYP/6-31G**) para outros valores de campo elétrico.

De acordo com os resultados acima vemos que, de fato, nessa faixa de campo elétrico ($0;002 \text{ u.a.} \leq \mathcal{E} \leq 0;005 \text{ u.a.}$) a ‘taxa’ (Variação da localização / Variação do campo elétrico) de migração do orbital 73 (HOMO-3) da parte doadora para a parte aceitadora é muito rápida, de modo que, com intervalos de $\Delta\mathcal{E} = 0;0025 \text{ u.a.}$ usados anteriormente, não era possível notarmos tal migração e, portanto, a inversão local entre esses dois orbitais (73 e 74) mostrados na Fig. 2.19 não era evidente como na Fig. 2.18.

Por fim, vemos que a inversão do orbital 74 na região 10 (Fig. 2.18) é semelhante a aquela que aparece na região 9 da Fig. 2.17. O não cruzamento desses orbitais não se dá como nos demais¹⁰ e, portanto, os efeitos do campo elétrico aplicado prevalecem sobre o efeito de não cruzamento nesses orbitais, para essa faixa de campo elétrico.

¹⁰Aproximação, seguido pelo afastamento, dos níveis de energia.

De acordo com alguns autores [14], de modo a contribuir de forma efetiva para o transporte de elétrons, o ‘peso’ da densidade eletrônica de um orbital deve ser significativo tanto na parte doadora quanto na parte aceitadora da molécula. Portanto, de acordo com esse ponto de vista, salvo os casos em que a nuvem encontra-se totalmente localizada em apenas um lado da molécula, a contribuição dos orbitais de fronteira será sempre não nula para o processo de transporte. De acordo com os resultados acima, quando um nível de energia da molécula cruza com o nível de Fermi de um dos eletrodos, abre-se um canal de condutividade. Logo, um elétron só será transportado de um eletrodo ao outro se esse canal (orbital molecular) se estender, mesmo que de maneira não uniforme, por toda a molécula, ou seja, se for deslocalizado. Contudo, a localização de um orbital molecular pode sofrer alterações para a molécula em um estado iônico, fato esse que analisaremos a seguir.

2.3 Molécula no estado iônico

As considerações feitas até o momento levam em conta a aproximação [16] de que o tempo de tunelamento de um elétron através da molécula é muito menor que o tempo de relaxação intramolecular, ou seja, a molécula não se torna carregada no processo de tunelamento (tunelamento ressonante coerente). No entanto, após o tunelamento pode haver redistribuição de carga na molécula, o que levaria a uma reconsideração na posição dos níveis de energia dos orbitais, modificando os valores do momento de dipolo e, conseqüentemente, afetando o processo global de transporte [4]. Por tal motivo, é válido investigar o comportamento dos níveis de energia correspondentes aos orbitais de fronteira para os casos em que a molécula esteja carregada tanto negativamente quanto positivamente.

Diferentemente da molécula neutra, a molécula AMNB no estado iônico monovalente (AMNB^{-1} ou AMNB^{+1}) possui um elétron desemparelhado. Quando os elétrons estão (todos)

emparelhados aos pares, podemos atribuir uma mesma função espacial para cada par de elétrons [19]. Contudo, se o orbital 77 (LUMO) receber um elétron, por exemplo, os dois elétrons do orbital 76 (HOMO) ‘sentem’ de forma diferenciada a presença desse novo elétron, pois, de acordo com o princípio da exclusão de Pauling, elétrons com o mesmo spin tendem em média a se manter mais afastados. Se denotarmos a função de onda dos dois elétrons (spin para cima e spin para baixo) do orbital 76 por¹¹ ψ_{76}^{α} e ψ_{76}^{β} , respectivamente, e do elétron do orbital 77 por ψ_{77}^{α} , a interação entre os elétrons cujas funções de onda são dadas por ψ_{76}^{α} e ψ_{77}^{α} é diferente da interação entre os elétrons com as funções de onda ψ_{76}^{β} e ψ_{77}^{α} e, portanto, é razoável que as funções de onda espaciais sejam diferentes para elétrons com spin para cima (\uparrow) e para elétrons com spin para baixo (\downarrow), acarretando assim uma pequena diferença de energia para elétrons \uparrow e \downarrow pertencentes a um mesmo orbital molecular [19].

Nas Figs. 2.20-2.24 mostramos as posições dos níveis de energia da molécula em seus estados iônicos (cátion e ânion) e do nível de Fermi de cada eletrodo (NF1 e NF2). Vale frizar que daqui por diante indexaremos orbitais \uparrow com a letra *a*, e os orbitais \downarrow com a letra *b*. Assim, *Orb:73a* indica o orbital 73 cujo elétron tem spin +1/2 (spin up) e de modo análogo, *Orb:73b* indica o orbital 73 cujo elétron tem spin -1/2 (spin down).

Vemos que, de fato, os valores dos níveis de energia da molécula carregada mudam consideravelmente quando comparados com os níveis correspondentes da molécula neutra. A presença de um elétron adicional na molécula causa um aumento na energia de seus níveis de energia, de modo que todos os orbitais de fronteira ocupados passam a estar completamente acima do ‘nível de Fermi mais baixo’, para ambas as direções de campo elétrico. Além disso, na região de campo compreendida entre $\Phi = -0,0075 \text{ u.a.}$ e $\Phi = 0,0075 \text{ u.a.}$, os orbitais ocupados também ficam acima do nível de Fermi mais alto. Vemos então que, nesse caso, temos dois possíveis caminhos para o elétron adicional: ou ele sai pelo ânodo ($< E_F$), completando a

¹¹Os índices superiores α e β denotam spin para cima e spin para baixo, respectivamente.

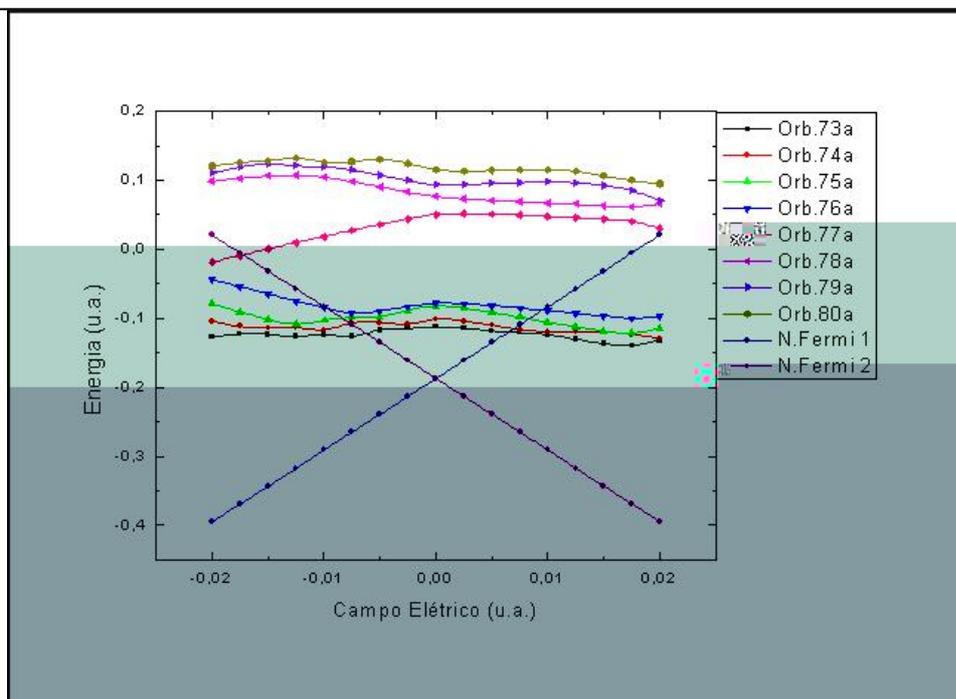


Figura 2.20: Energia dos orbitais [®] para a molécula com carga $-e$.

travessia pela molécula, ou sai pelo catodo ($> E_F$), voltando ao eletrodo de origem. A molécula pode então ter um caráter mais condutor ou mais capacitivo dependendo por qual via (eletrodo) o elétron segue. No nosso caso, como a entrada de um elétron está vinculada ao cruzamento do catodo com os níveis de energia desocupados da molécula, poderíamos *a priori* atribuir à molécula um caráter mais condutor, pois como tal cruzamento só vem a ocorrer para valores onde $|\mathcal{E}| > 0,010 \text{ u.a.}$; a molécula só tem uma probabilidade razoável de ser encontrada como um ânion acima desse valor de campo.

Para o cátion, ou seja, para o caso em que a molécula perdeu um elétron, a situação é contrária, isto é, quando a molécula perde um elétron para o ânodo¹², seus níveis de energia se deslocam para valores menores, fazendo com que os orbitais desocupados cruzem o nível de Fermi para valores onde $|\mathcal{E}| > 0,005 \text{ u.a.}$ e, com isso, para essa região de campo elétrico a probabilidade de entrada de um elétron do catodo para um nível desocupado aumenta consid-

¹²Lembrando que no sentido positivo do campo aplicado, o ânodo corresponde ao eletrodo da direita.

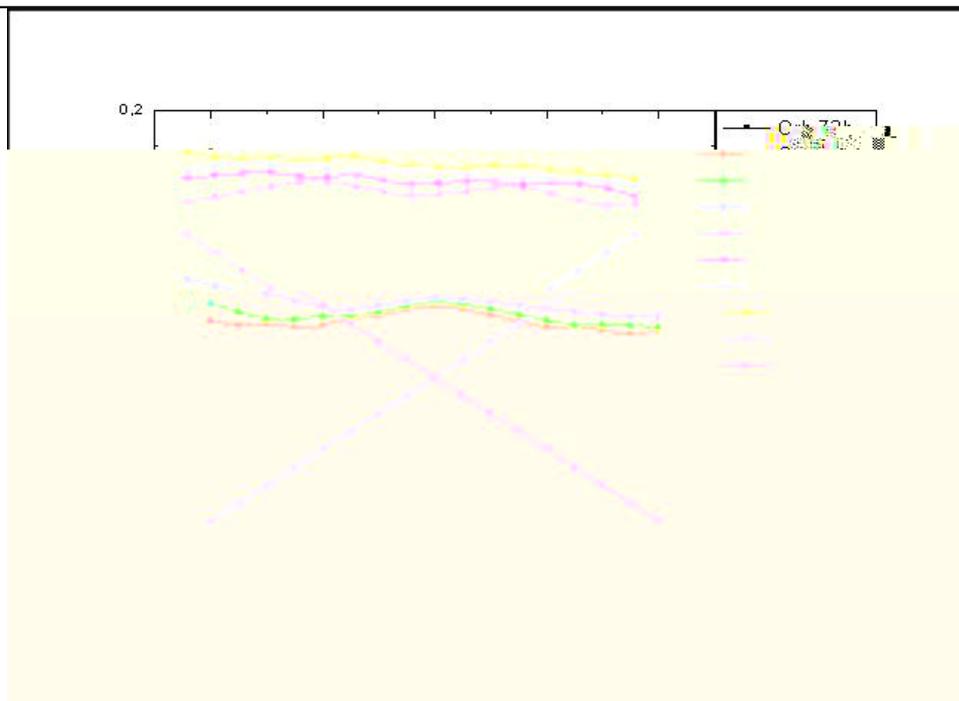


Figura 2.21: Energia dos orbitais \bar{e} para a molécula com carga $-e$.

eravelmente. Contudo, os níveis ocupados da molécula que antes (no caso da molécula neutra) estavam acima do nível de Fermi do ânodo, passam a ficar abaixo do mesmo, podendo então ocorrer o retorno do elétron para a molécula. Novamente poderíamos atribuir à molécula um caráter mais condutor ou mais capacitivo, dependendo por qual via o elétron segue. *A priori*, também poderíamos atribuir à molécula um caráter mais condutor, uma vez que na ausência de um elétron temos cinco orbitais moleculares desocupados abaixo do nível de Fermi do catodo e apenas o orbital desocupado *Orb:76b* (LUMO beta) abaixo do nível de Fermi do ânodo. Logo a probabilidade de passagem de um elétron do catodo para a molécula é aparentemente maior do que a transferência do ânodo para a molécula.

Os dois parágrafos anteriores mostram que os níveis de energia dos orbitais moleculares no estado iônico são consideravelmente afetados pela presença ou pela ausência de um elétron, a ponto de influir no processo de transporte de elétrons pela molécula, pelo fato de que no

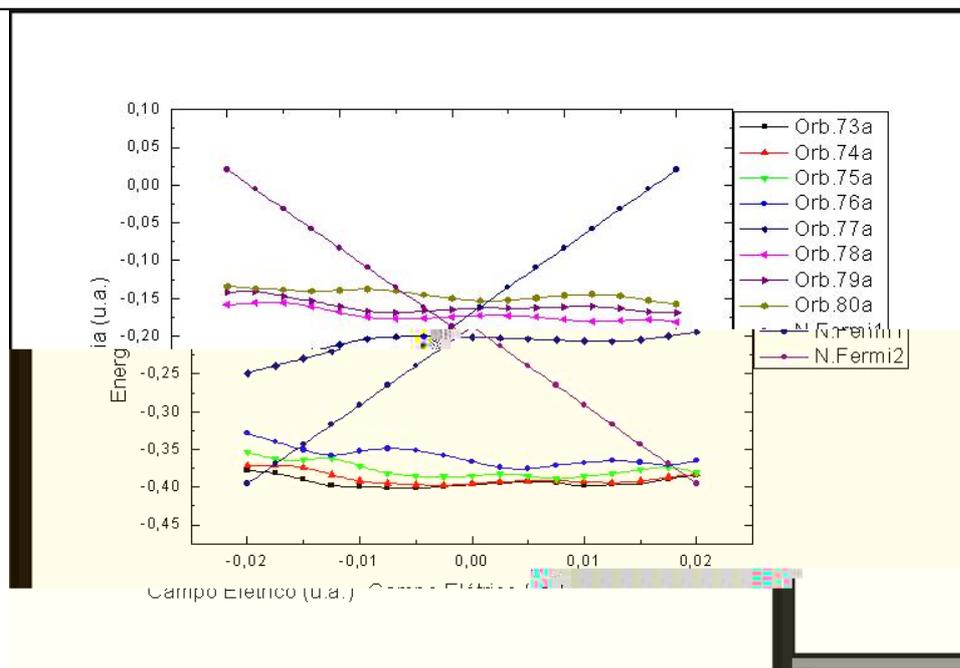


Figura 2.22: Energia dos orbitais \otimes para a molécula com carga $+e$.

caso da molécula estar carregada ‘a princípio’ se abrem novas possibilidades para a trajetória do elétron. O termo ‘a princípio’ lembra que, também com a molécula no estado iônico, no processo de transporte devemos levar em consideração a localização dos orbitais moleculares. Para isso, considere como exemplo, a localização dos orbitais moleculares \otimes da molécula no estado catiônico (Figs. 2.24 e 2.25).

De acordo com esses resultados, vemos que ao menos nessa faixa de campo elétrico ($-0,02 \text{ u.a.} \leq \mathcal{E} \leq 0,02 \text{ u.a.}$), os orbitais moleculares \otimes da molécula no estado catiônico não seguem a tendência geral de inversão do tipo *doador* \rightarrow *aceitador* para (todos) os orbitais ocupados e *aceitador* \rightarrow *doador* para (todos) os orbitais desocupados, antes verificada para a molécula neutra. Em se tratando de condutividade, essa ‘quebra’ de simetria constitui um aspecto positivo pois, conforme dito anteriormente, de modo a contribuir de forma efetiva para o transporte de elétrons, um orbital deve ter uma probabilidade razoável de ser encontrado em ambos os lados da molécula. Portanto, para certos valores de campo elétrico, orbitais que

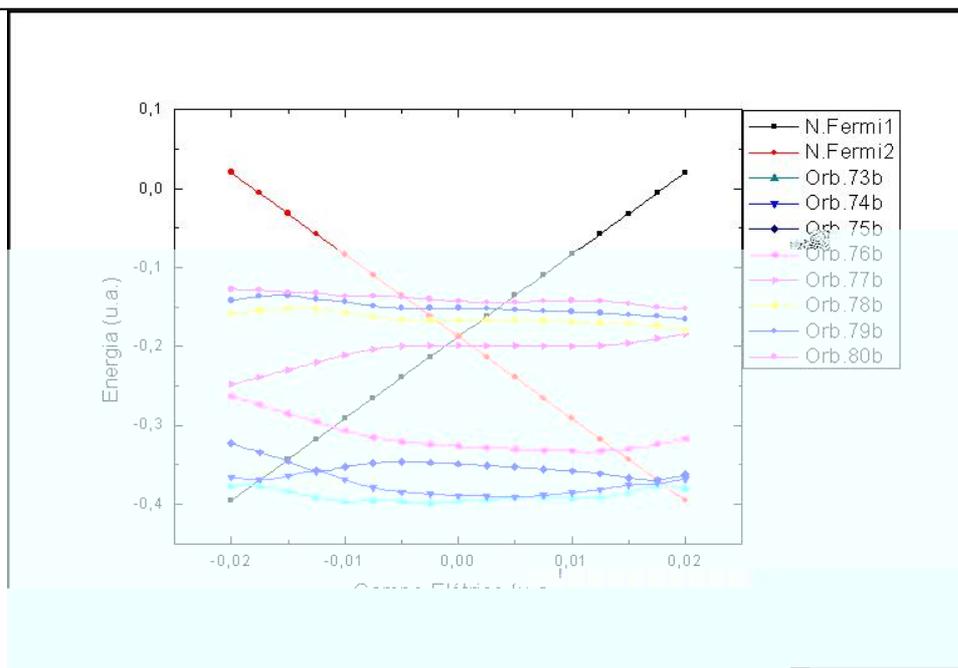


Figura 2.23: Energia dos orbitais β para a molécula com carga $+e$.

antes, com a molécula no estado iônico, estavam plenamente localizados na parte doadora (ou aceitadora), podem agora se tornar deslocalizados, ou até mesmo inverter a sua localização. Considere por exemplo o LUMO (Orb. 77): de acordo com a Fig. 2.9, esse orbital que para $\lambda > 0$; $0 < \lambda < 1$, na molécula neutra estava localizado predominantemente na parte doadora, no caso do cátion tem probabilidade praticamente nula de se localizar no lado doador da molécula. Em suma, vemos então que a presença de carga altera a localização dos orbitais.

Para os orbitais beta da molécula no estado catiônico, bem como para os orbitais (α e β) da molécula no estado aniônico, vale o mesmo raciocínio, de modo que ao invés de persistir na ‘quebra’ de simetria na localização dos orbitais moleculares, mostraremos que inversões locais também estão presentes na molécula no estado iônico. Nesses casos, veremos que a mesma regra válida para a molécula neutra, é também observada para a molécula nos estados iônicos, ou seja, existe uma inversão local entre os orbitais envolvidos no ‘não cruzamento’. Para demonstrar isso, selecionaremos alguns pontos de ‘não cruzamento’ entre orbitais moleculares

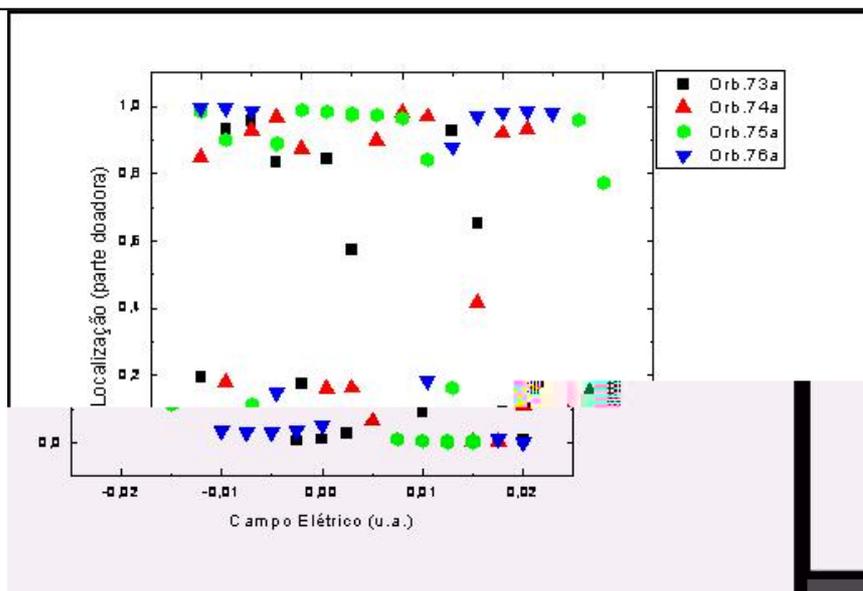


Figura 2.24: Molécula sem um elétron (cátion). Localização dos orbitais moleculares alfa ocupados.

(\oplus e \ominus) da molécula no estado catiônico e, procedendo da mesma maneira como na molécula neutra, veremos o que acontece com os orbitais nas vizinhanças desse valor de campo elétrico.

Regiões 1, 2 e 3: HOMO $^{\alpha}$ (Orb.76a) e HOMO-1 $^{\alpha}$ (Orb.75a)

Nas regiões 1, 2 e 3 da Fig 2.26 temos o ‘não cruzamento’ entre os orbitais 75 e 76. O primeiro ‘não cruzamento’ (região 1) ocorre para $\mathcal{E} = -0,0125$ u.a.e, na Fig. 2.27, vemos que, em $\mathcal{E} = -0,015$ u.a., enquanto o HOMO $^{\alpha}$ (Orb. 76a) está completamente localizado na parte doadora da molécula, o HOMO-1 $^{\alpha}$ (Orb. 75a) possui apenas 10% de chances de ser encontrado nessa região da molécula. Já para $\mathcal{E} = -0,010$ u.a., a situação se inverte de modo que aí temos probabilidades de 3% e 98% de encontrarmos o HOMO $^{\alpha}$ e o HOMO-1 $^{\alpha}$ localizados na parte doadora da molécula. Os demais ‘não cruzamentos’ (2 e 3) ocorrem para $\mathcal{E} = 0,0025$ u.a. e $\mathcal{E} = 0,0175$ u.a., respectivamente. A Fig. 2.27 mostra claramente que no entorno desses valores de campo elétrico há uma inversão na localização desses orbitais moleculares.

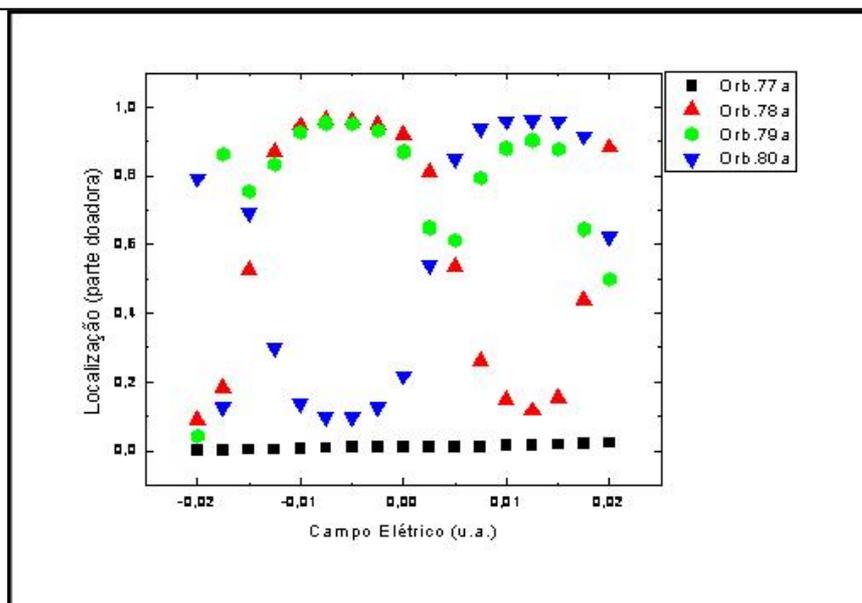


Figura 2.25: Molécula sem um elétron (cátion). Localização dos orbitais moleculares alfa desocupados.

Regiões 4 e 5: HOMO^β (Orb.75b) e HOMO-1^β (Orb.74b)

O mesmo comportamento é observado para os orbitais β da molécula no estado catiônico, ou seja, no entorno de cada valor de campo elétrico onde há um ‘não cruzamento’ entre dois orbitais, a localização sofre uma inversão. Para verificarmos que esse comportamento realmente está presente também para os orbitais beta, vamos considerar, por exemplo, as regiões 4 e 5 (Fig. 2.28), onde temos um ‘não cruzamento’ entre os orbitais HOMO^β (Orb. 75b) e HOMO-1^β (Orb. 74b). Os ‘não cruzamentos’ entre esses orbitais ocorrem para $\mu = -0;0125 \text{ u.a.}$ e $\mu = 0;0175 \text{ u.a.}$ e, de acordo com a Fig. 2.29, vemos que na região situada entre $-0;015 \text{ u.a.} \leq \mu \leq -0;010 \text{ u.a.}$ o HOMO^β e o HOMO-1^β , que estavam localizados predominantemente na parte doadora e aceitadora (94%) da molécula, invertem suas localizações. O mesmo acontece na região de campo elétrico compreendida entre $0;0150 \text{ u.a.} \leq \mu \leq 0;0175 \text{ u.a.}$.

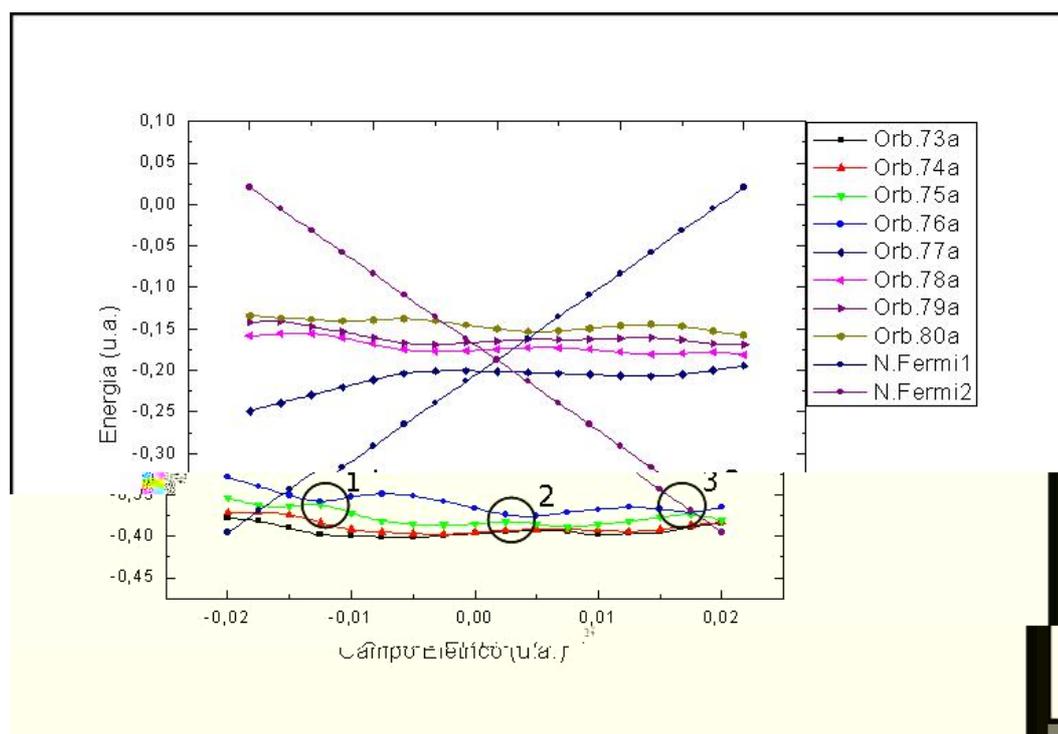


Figura 2.26: Regiões de ‘não cruzamento’ entre os orbitais ocupados (alfa) 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO) da molécula AMNB no estado catiônico.

2.3.1 Breve Conclusao

As discussões acima mostram que existem várias peculiaridades quando a molécula é submetida a um campo elétrico externo. Níveis de energia e localização de orbitais sofrem constantes alterações. Se à primeira vista tais alterações podem ser atribuídas ao campo elétrico, em um segundo olhar essas alterações decorrem das interações dos próprios orbitais com seus vizinhos (em energia) mais próximos e, assim sendo, ao limitarmos o estudo de transporte de um elétron à apenas dois canais de condução (HOMO e LUMO), estamos perdendo ‘informações’ importantes sobre o sistema como um todo.

Vale lembrar ainda que a molécula no estado iônico sofre alterações significativas tanto na localização, quanto nos níveis de energia dos orbitais. Uma vez que ao variar a intensidade do campo aplicado estamos, concomitantemente, alterando diversas características da molécula, o

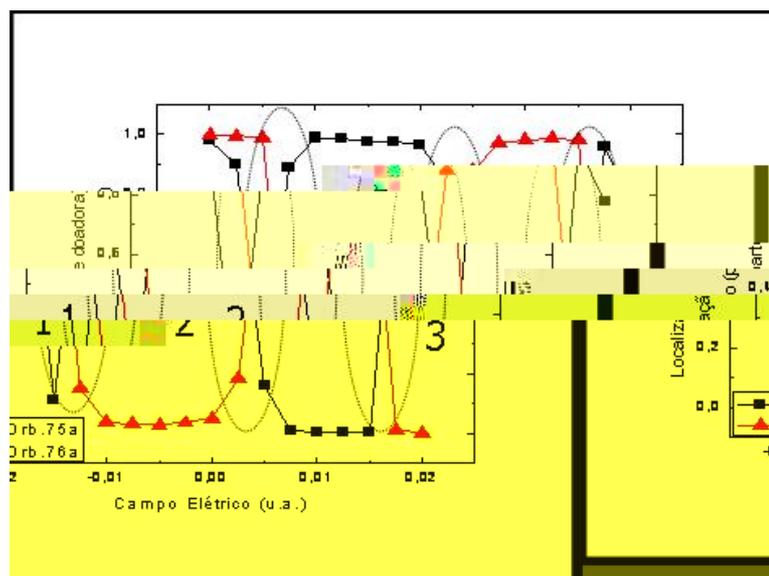


Figura 2.27: *Regiões de inversões locais entre os orbitais 75 (HOMO-1) e 76(HOMO) da molécula AMNB no estado catiônico.*

transporte de um elétron através da mesma deve ser tratado como um processo dinâmico¹³; em caso contrário, estaremos correndo o risco de perder ‘informações’ relevantes sobre o sistema.

¹³Entendemos por características dinâmicas aquelas que variam com relação a um parâmetro que não é necessariamente o tempo. O campo elétrico aplicado corresponde ao parâmetro nesse caso.

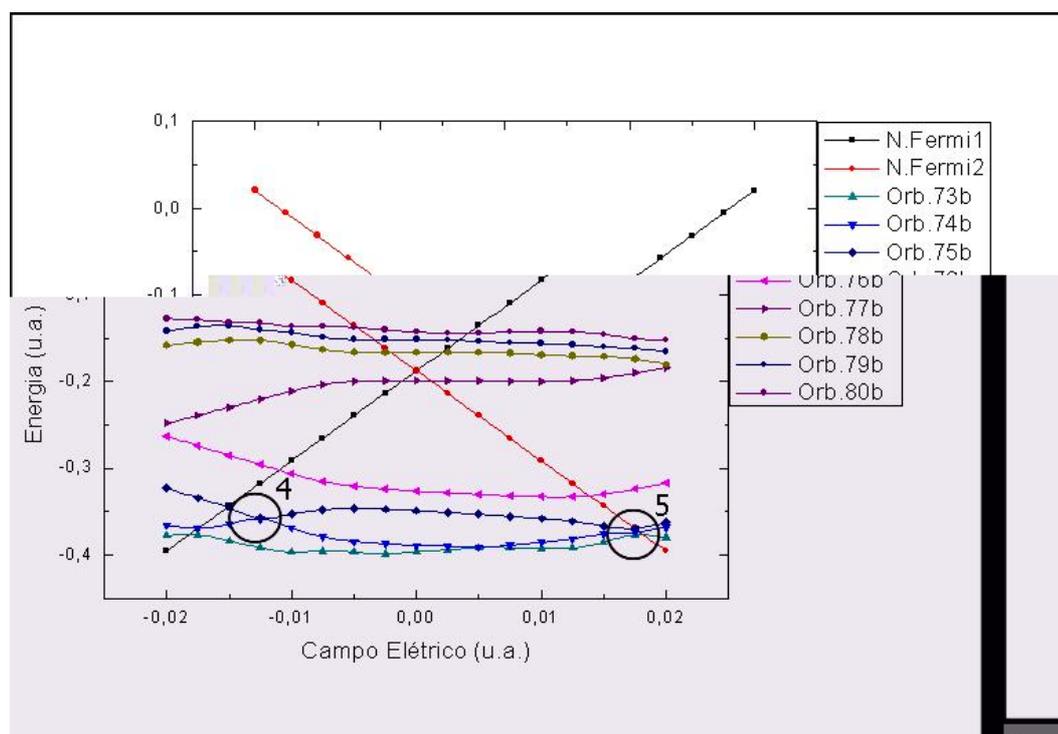


Figura 2.28: Regiões de não cruzamento entre os orbitais (beta) moleculares 74 (HOMO-1) e 75(HOMO) da molécula AMNB no estado catiônico.

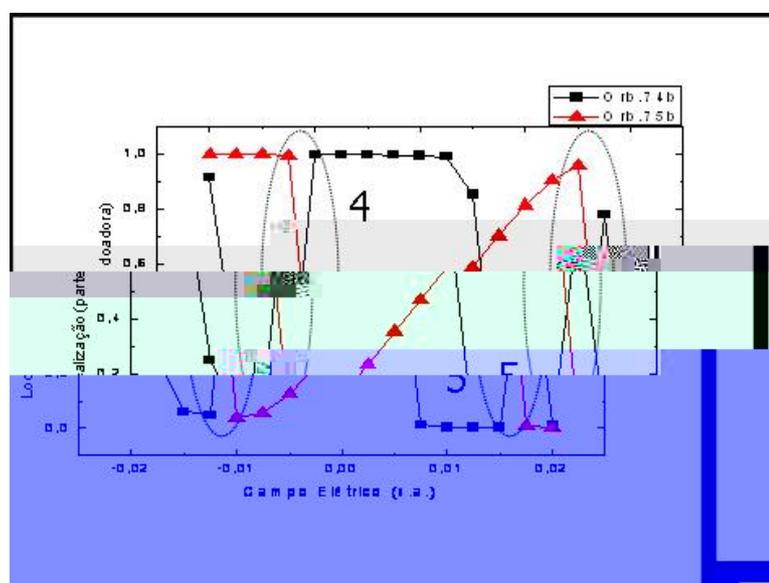


Figura 2.29: Localização dos orbitais $HOMO^\beta$ (Orb. 75b) e $HOMO-1^\beta$ (Orb. 74b).

Capítulo 3

Sequência de probabilidades: tunelamentos e transições internas na molécula.

3.1 Uma proposta alternativa

Muito esforço tem sido feito para se encontrar uma fórmula analítica que melhor descreva o processo de transporte de carga através de moléculas. De um modo geral podemos classificar o transporte de um sistema eletrodo-molécula-eletrodo tomando por base dois limites [20]. O primeiro limite leva em consideração um acoplamento fraco entre a molécula e, nesse caso, o transporte de um elétron de um eletrodo ao outro através da molécula ocorre por meio de uma sequência de tunelamentos. Já o segundo limite leva em consideração um acoplamento forte entre molécula e eletrodos de modo que, nesse caso, o processo de transporte ocorre via tunelamento coerente (modelos de Landauer [21] e Ratner [22]). De uma maneira geral, ambos os tratamentos possuem lacunas: enquanto o tunelamento coerente não leva em conta os possíveis estados iônicos da molécula, o tunelamento sequencial considera a molécula como um ponto quântico e, conseqüentemente, desprovida de ‘estrutura interna’. Dessa forma, nesses modelos a localização de orbitais moleculares bem como deslocamentos nos níveis de energia da molécula em seu estado iônico não são levados em consideração no processo de transporte

[16, 20].

Neste capítulo, propomos um modelo simples para o transporte de elétrons através de uma molécula, que considere as possíveis alterações de sua estrutura interna decorrentes tanto do campo elétrico externo aplicado quanto da molécula no estados iônico. A idéia básica consiste em dividir o transporte de elétrons pela molécula em três etapas distintas, e associar uma probabilidade específica a cada uma delas. Assim a passagem de elétrons de um eletrodo para o outro, através da molécula, estaria relacionado com o produto das três probabilidades. Os três ‘sub-processos’ são (Fig. 3.1 e 3.2);

- i) a entrada de um elétron de um dos eletrodos¹ para a molécula, cuja probabilidade será denotada por P_e ;
- ii) a saída de um elétron da molécula para o outro eletrodo, cuja probabilidade é P_s ;
- iii) a transição eletrônica de um estado excitado da molécula para o estado fundamental, cuja probabilidade denotaremos por P_t .

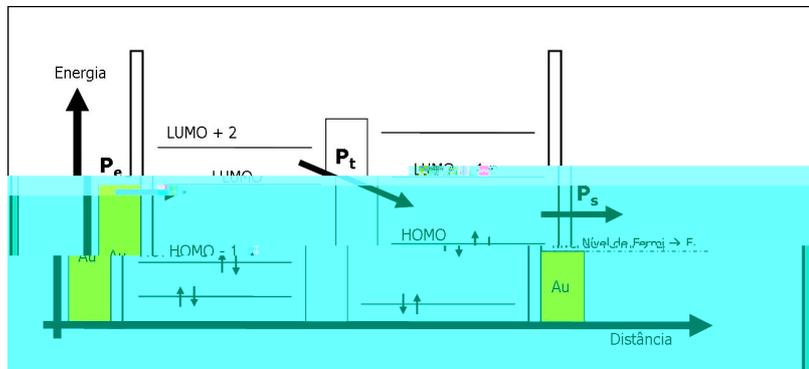


Figura 3.1: *Três probabilidades envolvidas na passagem de elétrons de um eletrodo ao outro através da molécula AMNB (sentido positivo da corrente elétrica).*

Conforme visto no Capítulo 1, os níveis de energia da molécula sofrem alterações na presença de campo elétrico. Tais alterações podem fazer com que tanto os orbitais moleculares desocupados (UMOS), quanto os ocupados (OMOS), entrem em ressonância com os níveis

¹O eletrodo em questão depende do sentido do campo elétrico aplicado.

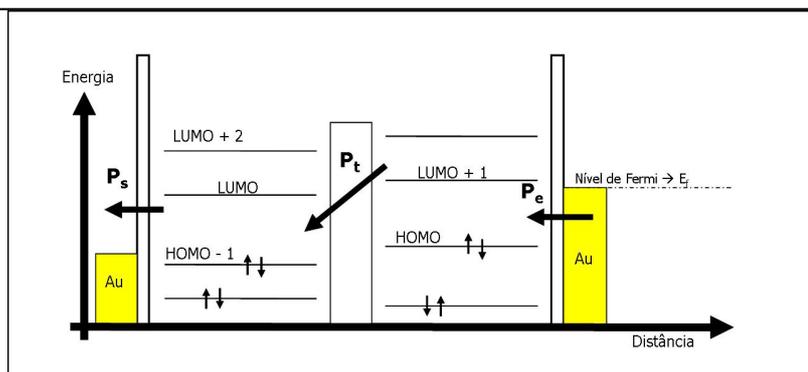


Figura 3.2: Três probabilidades envolvidas na passagem de elétrons de um eletrodo ao outro através da molécula AMNB (sentido negativo da corrente elétrica).

ocupados e desocupados dos eletrodos, respectivamente. Nas situações em que isso acontecer, abrem-se vários canais de condução para o transporte de elétrons pela molécula. Como o tunelamento ressonante pode ocorrer para vários níveis, no cálculo das probabilidades devemos levar em consideração a contribuição de todos esses caminhos. Primeiramente, mostraremos como levar em conta todas as probabilidades para, posteriormente, entrarmos nos detalhes referentes à obtenção das probabilidades P_e , P_s e P_t .

Suponha que para uma determinada faixa de campo elétrico, N (onde N é um número natural) níveis ocupados/desocupados de energia da molécula entram em ressonância com níveis desocupados/ocupados dos eletrodos. Neste caso, para determinados valores de campo elétrico pode ocorrer tunelamento de um elétron do eletrodo para um nível desocupado da molécula, ou tunelamento de um elétron da molécula para um nível de energia vazio do eletrodo. No entanto, quando a molécula se encontra ionizada (seja como cátion ou como ânion) seus níveis de energia sofrem alterações significativas e, com isso, orbitais moleculares que antes (ou seja, na molécula neutra) não estavam em ressonância com os eletrodos, podem passar a ter papel relevante no processo de transporte. Portanto, além dos níveis ressonantes da molécula neutra, devemos levar em conta todos os níveis da molécula em seu estado iônico que porventura venham a entrar em ressonância com os eletrodos.

Considere o conjunto dos N níveis moleculares que atendem às ‘exigências’ do parágrafo anterior, e dois eletrodos, 1 e 2. Podemos atribuir um vetor contendo N elementos à probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para a molécula (P_{e1}), onde o i -ésimo elemento está associado com a probabilidade de tunelamento de um elétron do eletrodo 1 para o i -ésimo nível de energia da molécula. De modo análogo, podemos atribuir um vetor contendo N elementos à probabilidade de saída de um elétron da molécula (P_{s2}), de modo que o j -ésimo elemento esteja associado com a probabilidade de tunelamento de um elétron do j -ésimo nível de energia da molécula para o eletrodo 2. Caso o transporte ocorra no sentido inverso, isto é, do eletrodo 2 para o eletrodo 1, teríamos P_{e2} e P_{s1} , respectivamente. Tomando o sentido $1 \rightarrow 2$, na notação de Dirac temos:

$$|P_{e1}\rangle = \begin{bmatrix} P_{e1}^1 \\ P_{e1}^2 \\ \vdots \\ P_{e1}^{N-1} \\ P_{e1}^N \end{bmatrix}; \text{ onde } \langle P_{e1}| = [P_{e1}^1 \quad P_{e1}^2 \quad \dots \quad P_{e1}^{N-1} \quad P_{e1}^N] \quad (3.1.1)$$

e

$$(|P_{e1}\rangle)^\dagger \equiv \langle P_{e1}| \quad ;$$

$$|P_{s2}\rangle = \begin{bmatrix} P_{s2}^1 \\ P_{s2}^2 \\ \vdots \\ P_{s2}^{N-1} \\ P_{s2}^N \end{bmatrix}; \text{ onde } \langle P_{s2}| = [P_{s2}^1 \quad P_{s2}^2 \quad \dots \quad P_{s2}^{N-1} \quad P_{s2}^N] \quad (3.1.2)$$

e

$$(|P_{s2}\rangle)^\dagger \equiv \langle P_{s2}| \quad ;$$

No que tange as transições, podemos associar a elas uma matriz $N \times N$, de modo que um elemento T_{ij} dessa matriz represente a probabilidade de transição do i -ésimo para o j -ésimo nível de energia da molécula. Elementos onde $i > j$ representam transições por decaimento,

enquanto que para $i < j$ temos transições por excitação. Como para $i = j$ não temos transições, os elementos da diagonal principal são nulos. Assim:

$$P_t = \begin{bmatrix} 0 & T_{12} & \cdots & T_{1(N-1)} & T_{1N} \\ T_{21} & 0 & \cdots & T_{2(N-1)} & T_{2N} \\ \vdots & \vdots & 0 & \cdots & T_{3N} \\ T_{(N-1)1} & T_{(N-1)2} & T_{(N-1)3} & \ddots & \vdots \\ T_{N1} & T_{N2} & T_{N3} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (3.1.3)$$

No nosso caso, como estamos considerando apenas transições por decaimento, os elementos T_{ij} onde com $i < j$ serão todos nulos. A matriz passa então a ter a forma simplificada

$$P_t = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ T_{21} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & 0 & \cdots & 0 \\ T_{(N-1)1} & T_{(N-1)2} & T_{(N-1)3} & \ddots & \vdots \\ T_{N1} & T_{N2} & T_{N3} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (3.1.4)$$

As transições acima consideradas são de primeira ordem em sua natureza, ou seja, a transição T_{ij} entre o i -ésimo e o j -ésimo estados ocorre em uma única etapa. No entanto, existem casos em que a transição pode ocorrer em duas etapas, ou seja, a transição entre os estados i e j envolve um estado intermediário k . Tais transições, denominadas de segunda ordem, podem ser descritas por $(P_t)^2$. De modo análogo, transições de terceira ordem podem ser descritas por meio de $(P_t)^3$, e assim sucessivamente, de modo que para uma ordem qualquer, teríamos $(P_t)^n$. Note que se $n = 0$, então $(P_t)^0 = I$, onde I é uma matriz identidade ($N \times N$). Portanto, para $n = 0$ não há transições entre estados, o que pode ser interpretado como o transporte de um elétron pela molécula de um eletrodo ao outro através de um único orbital molecular.

Uma propriedade de interesse da matriz P_t em sua forma simplificada diz respeito à sua inversa. Se A é uma matriz $n \times n$, dizemos que A é nilpotente se $(A)^k = 0$ para algum inteiro positivo k [23]. Como toda matriz nilpotente é singular (e portanto não admite inversa),

não podemos encontrar $(A)^{-1}$. Todavia a matriz $I_n - A$ é invertível, de modo que podemos determinar $(I_n - A)^{-1}$. Podemos expandir $(I_n - A)^{-1}$ em série de Taylor [24] de modo que ficamos com

$$(I_n - A)^{-1} = (A)^0 + (A)^1 + (A)^2 + \dots + (A)^{k-1} + 0 + 0 + \dots = \sum_{n=0}^{k-1} (A)^n \quad ; \quad (3.1.5)$$

Portanto, se P_t é uma matriz $n \times n$ como na Eq. (3.1.4), então ela é nilpotente² de ordem n , ou seja, $(P_t)^k = 0$ se $k \geq n$, de modo que $(I_n - P_t)^{-1}$ pode ser expandido em série de Taylor contendo $n - 1$ termos. Como exemplo do que foi dito até agora, considere um sistema de 4 níveis. Para transições de até segunda ordem temos

$$(P_t)^0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad ; \quad P_t = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{21} & 0 & 0 & 0 \\ T_{31} & T_{32} & 0 & 0 \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad (3.1.6a)$$

$$e \quad (P_t)^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{32} \cdot T_{21} & 0 & 0 & 0 \\ T_{42} \cdot T_{21} + T_{43} \cdot T_{31} & T_{43} \cdot T_{32} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad (3.1.6b)$$

Se os vetores de entrada e saída forem $|P_{e1}\rangle = \begin{bmatrix} P_{e1}^1 \\ P_{e1}^2 \\ P_{e1}^3 \\ P_{e1}^4 \end{bmatrix}$ e $|P_{s2}\rangle = \begin{bmatrix} P_{s2}^1 \\ P_{s2}^2 \\ P_{s2}^3 \\ P_{s2}^4 \end{bmatrix}$, então, até segunda ordem, o produto das três probabilidades (Υ) seria dado por

$$\Upsilon = \langle P_{e1} | \left[\sum_{k=0}^3 (P_t)^k \right] | P_{s2} \rangle = \langle P_{e1} | [(P_t)^0 + (P_t)^1 + (P_t)^2] | P_{s2} \rangle \quad ;$$

onde

²Fisicamente a nilpotência da matriz está associada ao fato de limitarmos as possíveis transições, ou seja, estamos apenas considerando decaimentos.

$$\begin{aligned}
\Upsilon &= \begin{bmatrix} P_{e1}^1 & P_{e1}^2 & P_{e1}^3 & P_{e1}^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ T_{21} & 1 & 0 & 0 \\ T_{31} + T_{32}T_{21} & T_{32} & 1 & 0 \\ T_{41} + T_{42}T_{21} + T_{43}T_{31} & T_{42} + T_{43}T_{32} & T_{43} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_{s2}^1 \\ P_{s2}^2 \\ P_{s2}^3 \\ P_{s2}^4 \end{bmatrix} \\
&= [P_{e1}^1 + P_{e1}^2:T_{21} + P_{e1}^3:(T_{31} + T_{32}T_{21}) + P_{e1}^4:(T_{41} + T_{42}T_{21} + T_{43}T_{31})]:P_{s2}^1 + \\
&\quad [P_{e1}^2 + P_{e1}^3:T_{32} + P_{e1}^4:(T_{42} + T_{43}T_{32})]:P_{s2}^2 + (P_{e1}^3 + P_{e1}^4:T_{43}):P_{s2}^3 + P_{e1}^4:P_{s2}^4 \\
&= [P_{e1}^1:P_{s2}^1 + P_{e1}^2:P_{s2}^2 + P_{e1}^3:P_{s2}^3 + P_{e1}^4:P_{s2}^4 + P_{e1}^2:T_{21}:P_{s2}^1 + P_{e1}^3:T_{31}:P_{s2}^1 + \\
&\quad P_{e1}^4:T_{41}:P_{s2}^1 + P_{e1}^3:T_{32}:P_{s2}^2 + P_{e1}^4:T_{42}:P_{s2}^2 + P_{e1}^4:T_{43}:P_{s2}^3 + P_{e1}^3:T_{32}:T_{21}:P_{s2}^1 + \\
&\quad P_{e1}^4:T_{42}:T_{21}:P_{s2}^1 + P_{e1}^4:T_{43}:T_{31}:P_{s2}^1 + P_{e1}^4:T_{43}:T_{32}:P_{s2}^2]: \quad (3.1.7)
\end{aligned}$$

Na Eq. 3.1.7 temos a soma de 15 elementos, que serão melhores detalhados nas seções subsequentes.

3.1.1 Transições internas de ordem zero

Os quatro primeiros termos na expressão final da Eq. 3.1.7 correspondem a transições internas de ordem zero, ou seja, nesses casos tanto a entrada de um elétron do catodo para a molécula quanto a saída desse elétron da molécula para o anodo ocorrem por meio de um único orbital molecular. O termo $P_{e1}^1:P_{s2}^1$, por exemplo, pode ser interpretado como a probabilidade de um elétron do eletrodo 1 entrar na molécula pelo nível 1 e sair para o eletrodo 2 pelo mesmo nível (ou sair do nível 1 da molécula para o eletrodo 2 e entrar um elétron do eletrodo 1 neste mesmo nível); logo, nesse caso, não haveria decaimento do elétron de um nível (superior) para outro (inferior), visto que o transporte de cargas através da molécula envolve um único nível (Fig 3.3). O mesmo vale para os produtos $P_{e1}^2:P_{s2}^2$, $P_{e1}^3:P_{s2}^3$ e $P_{e1}^4:P_{s2}^4$, isto é, todos os termos do tipo

$P_{e1}^i:P_{s2}^i$ representam entrada e saída (não necessariamente nessa ordem) de um elétron por um mesmo orbital molecular sem que haja transição interna (decaimento) do nível eletrônico na molécula e, por tal motivo, esses termos representam transições internas de ordem zero.

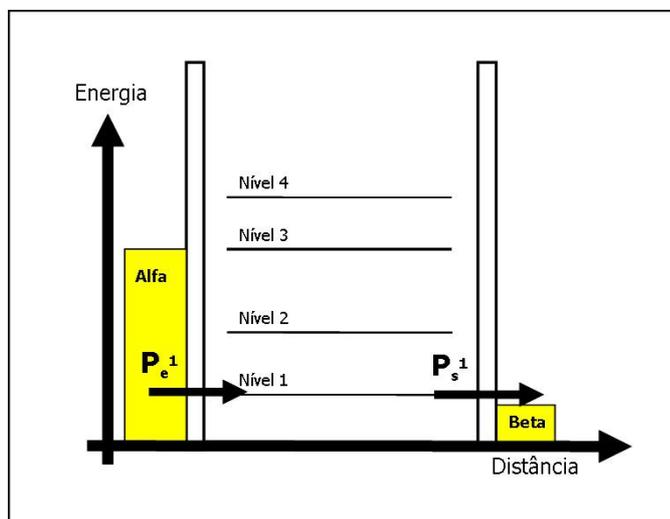


Figura 3.3: Transporte de um elétron de um eletrodo a outro por um mesmo orbital molecular.

3.1.2 Transições internas de primeira ordem

Por sua vez, se a entrada e a saída de um elétron acontecer através de diferentes orbitais moleculares, existe uma transição interna (decaimento) entre os níveis envolvidos. Se essa transição ocorrer diretamente entre os orbitais envolvidos na entrada e na saída do elétron, temos então uma transição de primeira ordem. Considere, por exemplo, o termo $P_{e1}^2:T_{21}:P_{s2}^1$ da Eq. 3.1.7. Nesse termo temos o produto da probabilidade de um elétron do eletrodo 1 entrar no nível 2 da molécula (P_{e1}^2) pela probabilidade de sair um elétron do nível 1 da molécula para o eletrodo 2 (P_{s2}^1), juntamente com a probabilidade da transição do nível 2 para o nível 1 (T_{21}) (Fig 3.4). Como todos os termos do tipo $P_{e1}^i:T_{i>j}:P_{s2}^j$ ($P_{e1}^2:T_{21}:P_{s2}^1$, $P_{e1}^3:T_{31}:P_{s2}^1$, $P_{e1}^4:T_{41}:P_{s2}^1$, $P_{e1}^3:T_{32}:P_{s2}^2$, $P_{e1}^4:T_{42}:P_{s2}^2$, $P_{e1}^4:T_{43}:P_{s2}^3$) envolvem transições internas (decaimento) sem ‘passar’ por níveis intermediários então, tais transições são denominadas transições de primeira ordem.

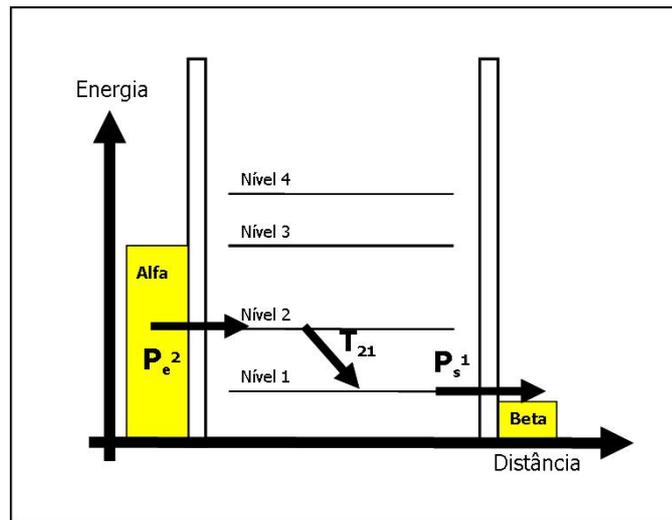


Figura 3.4: *Transição do nível 2 para o nível 1 da molécula.*

3.1.3 Transições de segunda ordem

Se na seção anterior o decaimento de um elétron do nível 3 para o nível 1 acontecesse por intermédio do nível 2, duas transições internas estariam envolvidas: uma que corresponderia a um decaimento do nível 3 para o nível 2 (T_{32}), e outra relativa ao decaimento do nível 2 para o nível 1 (T_{21}). Nesse caso, a entrada de um elétron do eletrodo 1 para o nível 3 da molécula, e a subsequente saída de um elétron do nível 1 da molécula para o eletrodo 2, corresponderia ao termo $P_{e1}^3 \cdot T_{32} \cdot T_{21} \cdot P_{s2}^1$ da Eq. 3.1.7 (Fig. 3.5). Vemos então que termos do tipo $P_{e1}^i \cdot T_{i>j} \cdot T_{j>k} \cdot P_{s2}^k$ devem envolver, além das probabilidades de entrada de um elétron do eletrodo 1 para o i -ésimo nível da molécula e de saída desse elétron do k -ésimo nível da molécula para o eletrodo 2, também a transição interna entre o nível i e o nível k por meio de um nível intermediário j , sendo, portanto, transições de segunda ordem. Processos desse tipo correspondem aos termos $P_{e1}^4 \cdot T_{42} \cdot T_{21} \cdot P_{s2}^1$, $P_{e1}^4 \cdot T_{43} \cdot T_{31} \cdot P_{s2}^1$, $P_{e1}^4 \cdot T_{43} \cdot T_{32} \cdot P_{s2}^2$ e $P_{e1}^3 \cdot T_{32} \cdot T_{21} \cdot P_{s2}^1$ da Eq. 3.1.7.

No entanto, devemos observar que, muito embora a definição de Υ apresentada no parágrafo anterior não leve em consideração o caráter iônico da molécula, a molécula pode:

- i) primeiramente receber um elétron de um dos eletrodos, tornando-se um ânion, para

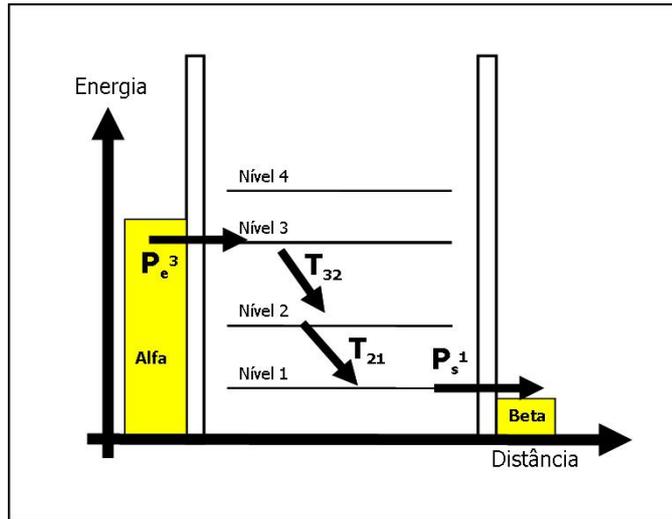


Figura 3.5: *Dois transições internas na molécula: do nível 3 para o 2 e daí para o nível 1.*

posteriormente ceder um elétron para o outro eletrodo,

ii) ou então, ceder um elétron para um dos eletrodos (tornando-se um cátion) e, a partir daí, receber um elétron do outro eletrodo.

Com isso, o termo $P_{e1}^2 : T_{21} : P_{s2}^1$ pode ser interpretado tanto como a probabilidade de entrar na molécula um elétron vindo do eletrodo 1, assegurado que a molécula tenha primeiramente cedido um elétron para o eletrodo 2, ou então, a probabilidade de sair um elétron da molécula para o eletrodo 2, desde que primeiramente a molécula tenha recebido um elétron do eletrodo 1. As duas situações são possíveis, e portanto ambas devem ser consideradas. Uma maneira de lidar com isso é considerar Υ como a soma dos dois casos possíveis, ou seja, $\Upsilon = \Upsilon^+ + \Upsilon^-$ onde Υ^+ e Υ^- são dados por:

$$\Upsilon^+ = \langle P_{e1}^+ | [\sum_{k=0}^n (P_t)^k] | P_{s2} \rangle \quad \text{com} \quad | P_{e1}^+ \rangle = \begin{bmatrix} P_{e\alpha}^{1+} \\ P_{e\alpha}^{2+} \\ \vdots \\ P_{e\alpha}^{n+} \end{bmatrix} \quad (3.1.8)$$

e

$$\Upsilon^- = \langle P_{e1} | [\sum_{k=0}^n (P_t)^k] | P_{s2}^- \rangle \quad \text{com} \quad | P_{s2}^- \rangle = \begin{bmatrix} P_{s\beta}^{1-} \\ P_{s\beta}^{2-} \\ \vdots \\ P_{s\beta}^{n-} \end{bmatrix} ; \quad (3.1.9)$$

e, portanto, Υ passa a ser dado por

$$\Upsilon = \Upsilon^+ + \Upsilon^- = \langle P_{e1}^+ | [\sum_{k=0}^n (P_t)^k] | P_{s2} \rangle + \langle P_{e1} | [\sum_{k=0}^n (P_t)^k] | P_{s2}^- \rangle ; \quad (3.1.10)$$

Para o sistema de 4 níveis descrito anteriormente, teríamos então

$$\Upsilon = [P_{e1}^{1+} + P_{e1}^{2+} : T_{21} + P_{e1}^{3+} : (T_{31} + T_{32} T_{21}) + P_{e1}^{4+} : (T_{41} + T_{42} T_{21} + T_{43} T_{31} + T_{43} T_{32} T_{21})] : P_{s2}^{1+}$$

$$[P_{e1}^{2+} + P_{e1}^{3+} : T_{32} + P_{e1}^{4+} : (T_{42} + T_{43} T_{32})] : P_{s2}^{2+} + (P_{e1}^{3+} + P_{e1}^{4+} : T_{43}) : P_{s2}^{3+} + P_{e1}^{4+} : P_{s2}^{4+}$$

$$[P_{e1}^{1-} + P_{e1}^{2-} : T_{21} + P_{e1}^{3-} : (T_{31} + T_{32} T_{21}) + P_{e1}^{4-} : (T_{41} + T_{42} T_{21} + T_{43} T_{31} + T_{43} T_{32} T_{21})] : P_{s2}^{1-} +$$

$$[P_{e1}^{2-} + P_{e1}^{3-} : T_{32} + P_{e1}^{4-} : (T_{42} + T_{43} T_{32})] : P_{s2}^{2-} + (P_{e1}^{3-} + P_{e1}^{4-} : T_{43}) : P_{s2}^{3-} + P_{e1}^{4-} : P_{s2}^{4-}$$

O termo $P_{e1}^{1+} : P_{s2}^1$ (oriundo de Υ^+) corresponde à probabilidade de um elétron do eletrodo 1 entrar no nível 1 da molécula no estado catiônico, desde que tenha saído um elétron do nível 1 da molécula neutra para o eletrodo 2. De modo análogo, o termo $P_{e1}^{1-} : P_{s2}^{1-}$ (oriundo de Υ^-) pode ser interpretado como a probabilidade de sair um elétron do nível 1 da molécula no estado aniônico para o eletrodo 2, admitindo que um elétron do eletrodo 2 tenha entrado no nível 1 da molécula neutra. Raciocínio análogo vale para os demais termos. Vemos então que os termos Υ^+ e Υ^- envolvem probabilidades condicionais e, portanto, levam em conta a molécula em seus possíveis estados iônicos.

3.2 Cálculo das Probabilidades

Uma vez descrito o mecanismo geral de trabalho com probabilidades, resta saber como obter as expressões para P_e^i , P_s^i e P_t . Dado que é preciso considerar [1, 7] a existência de uma barreira de potencial na junção molécula-metal, as probabilidades P_e^i e P_s^i podem ser calculadas pela razão entre uma corrente de tunelamento de entrada (saída) na molécula J_e^i (J_s^i) e o fluxo de elétrons incidentes (J_{inc}) na barreira. Para tal, usaremos o método de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) aplicado à penetração de barreira. Como esse método é amplamente discutido em livros texto [15], faremos uso de seus resultados sem apresentar maiores detalhes sobre o mesmo. As probabilidades de transição P_t serão discutidas posteriormente.

Imagine uma partícula com energia E movendo-se em uma região onde o potencial $V(x)$ é constante. Se $E > V$, a função de onda da partícula é da forma $\tilde{A}(x) = A \exp[\pm(ikx)]$, com $k \equiv \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}$.

A função de onda é oscilatória, com comprimento de onda e amplitude constantes e dados por $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{k}$ e A , respectivamente. Suponha agora que V e λ não são mais constantes, mas que $V(x)$ varia lentamente com x , quando comparado com $\lambda(x)$. Nessas condições ($\left| \frac{dV(x)}{dx} \right| \ll \frac{d\lambda(x)}{dx}$), ainda podemos considerar $\tilde{A}(x)$ como uma função oscilatória, exceto que agora o comprimento de onda e a amplitude variam lentamente com x , ou seja, $k = k(x)$ e $A = A(x)$. Essa é a idéia principal por trás do método WKB. Fazendo-se $\tilde{A}(x) = A(x) \exp[\pm i\int k(x) dx]$, substituindo na equação de Schrödinger (independente do tempo), e levando em conta as condições citadas acima, obtemos $\tilde{A}(x) = \pm \int k(x) dx$, onde $k(x) = \frac{\sqrt{2m[E - V(x)]}}{\hbar}$ e $A(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}}$, onde C é uma constante.

De posse das expressões de $A(x)$ e $\tilde{A}(x)$, a função de onda (independente do tempo) tem a forma

$$\tilde{A}(x) = \frac{C^\pm}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ \pm i \int^x \frac{\sqrt{2m[E - V(x')]} dx'}{\quad} \right\} \quad (3.2.1)$$

Incluindo a dependência temporal, teríamos por fim,

$$\Psi(x; t) = \frac{C^\pm}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ \pm i \int^x \frac{\sqrt{2m[E - V(x')]} dx' - i! t \right\} \quad (3.2.2)$$

3.2.1 Aplicação da penetração de barreira.

Considere uma situação em que a função de onda progressiva³ associada a uma partícula é fortemente atenuada em uma região classicamente proibida que se estende de x_1 até x_2 . De acordo com a aproximação WKB para $\Psi(x; t)$, a razão $\frac{a(x_2, t)}{a(x_1, t)}$ pode ser escrita como [15]:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi(x_2; t)}{\Psi(x_1; t)} &= \frac{\frac{C}{\sqrt{k(x_2)}} \exp \left\{ i \int^{x_2} \frac{\sqrt{2m[E - V(x')]} dx' - i! t \right\}}{\frac{C}{\sqrt{k(x_1)}} \exp \left\{ i \int^{x_1} \frac{\sqrt{2m[E - V(x')]} dx' - i! t \right\}} \\ \frac{\Psi(x_2; t)}{\Psi(x_1; t)} &= \sqrt{\frac{k(x_1)}{k(x_2)}} \exp \left\{ i \int_{x_1}^{x_2} \frac{\sqrt{2m[E - V(x)]} dx \right\} \\ \frac{\Psi(x_2; t)}{\Psi(x_1; t)} &= \sqrt{\frac{\gamma(x_1)}{\gamma(x_2)}} \exp \left\{ - \int_{x_1}^{x_2} \gamma(x) dx \right\} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

onde

$$\gamma(x) = \frac{\sqrt{2m[V(x) - E]}}{\quad} \quad (3.2.4)$$

³Estamos considerando como progressiva uma onda que se desloca da esquerda para a direita.

Dessa forma, o coeficiente de transmissão através da região classicamente proibida correspondente é dado por

$$t = \left| \frac{\Psi(x_2; t)}{\Psi(x_1; t)} \right|^2 \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = \exp \left[-2 \int_{x_1}^{x_2} \kappa(x) dx \right] \quad ; \quad (3.2.5)$$

onde v_1 e v_2 são as respectivas velocidades da partícula nas regiões 1 e 2.

Vamos considerar o caso de uma barreira trapezoidal, ou seja, $V(x) = 0$ para $x < x_1$ e $x > x_2$; $V(x) = W - \alpha(x - x_1)$ para $x_1 \leq x \leq x_2$, onde $\alpha = |q\mathcal{E}|$ é uma constante ($q \rightarrow$ carga, $\mathcal{E} \rightarrow$ campo elétrico), uma vez que essa será a forma resultante da aplicação de um campo elétrico uniforme (na direção positiva) em uma barreira retangular (Fig. 3.6). Consideraremos o caso em que a região $[x_1; x_2]$ está completamente na região classicamente proibida. Se t_{trap} designar o coeficiente de transmissão para tal barreira trapezoidal, então substituindo $V(x) = W - \alpha(x - x_1)$ nas Eqs. 3.2.4 e 3.2.5, temos

$$t_{trap} = \exp \left[-2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{\sqrt{2m[W - E - \alpha(x - x_1)]}}{\hbar} dx \right] \quad ; \quad (3.2.6)$$

e

$$t_{trap} = \exp \left\{ -\frac{4(2m)^{1/2}}{3\hbar\alpha} \left[(W - E)^{3/2} - [W - E - \alpha(x_2 - x_1)]^{3/2} \right] \right\} \quad ; \quad (3.2.7)$$

Se $\alpha > 0$, temos um campo elétrico aplicado no sentido positivo⁴ e, conseqüentemente, corrente elétrica nesse mesmo sentido. Para $\alpha < 0$, temos campo elétrico e corrente elétrica no sentido negativo. Uma vez que $\alpha = q\mathcal{E}$, então para um valor fixo de carga (q), a inclinação da aresta superior do trapézio é dada exclusivamente pelo módulo do campo elétrico (\mathcal{E}). Quanto maior o valor do campo elétrico, maior é a inclinação no topo do trapézio, de modo que na ausência de campo teríamos inclinação nula, recuperando a barreira retangular. Tal fato pode

⁴Estamos considerando como sentido positivo um vetor do campo elétrico que aponta da esquerda para a direita.

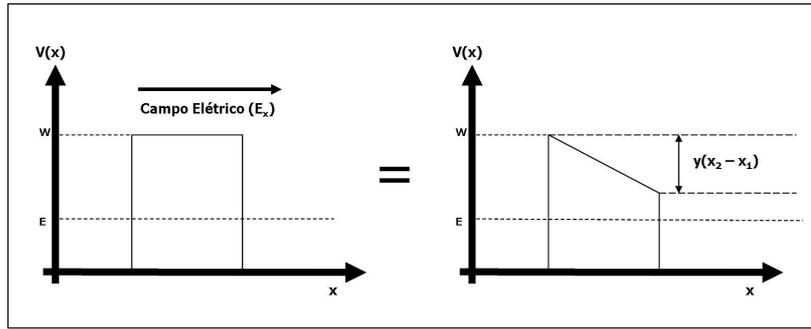


Figura 3.6: Quando aplicamos um campo elétrico externo, uma barreira que antes era retangular, passa a ser uma barreira trapezoidal.

ser visto tomando-se uma aproximação binomial com os limites apropriados na Eq. 3.2.7, ou seja,

$$\begin{aligned}
 [W - E - \phi(x_2 - x_1)]^{3/2} &= (W - E)^{3/2} \left[1 - \frac{\phi(x_2 - x_1)}{(W - E)} \right]^{3/2} \\
 &\approx (W - E)^{3/2} \left[1 - \frac{3\phi(x_2 - x_1)}{2(W - E)} + \frac{3\phi^2(x_2 - x_1)^2}{8(W - E)^2} \right] \\
 &\approx \left[(W - E)^{3/2} - \frac{3\phi(x_2 - x_1)(W - E)^{1/2}}{2} + \frac{3\phi^2(x_2 - x_1)^2}{8(W - E)^{1/2}} \right] :
 \end{aligned}$$

Substituindo essa expansão na Eq. 3.2.7, temos que o coeficiente de transmissão para uma barreira trapezoidal válida para pequenos valores de campo elétrico adota a forma

$$\dot{\zeta}_{trap} \approx \exp \left\{ -\frac{4(2m)^{1/2}}{3} \left[\frac{3\phi(x_2 - x_1)(W - E)^{1/2}}{2} - \frac{3\phi^2(x_2 - x_1)^2}{8(W - E)^{1/2}} \right] \right\} : \quad (3.2.8 \text{ a})$$

Note que para $\phi = 0$ recuperamos o coeficiente para uma barreira retangular, na forma

$$\dot{\zeta}_{ret} \approx \exp \left\{ -\frac{2d[2m:(W - E)]^{1/2}}{3} \right\} ; \quad \text{onde } d = x_2 - x_1 : \quad (3.2.8 \text{ b})$$

Um típico diagrama eletrodo-isolante-eletrodo pode ser visualizado abaixo, na Fig. 3.7. Na ausência de campo elétrico, eletrodos constituídos de um mesmo material apresentam nível de Fermi equiparados. Aplicando-se uma diferença de potencial (ddp), a situação muda e o nível de Fermi dos eletrodos passa a ter valores distintos, E_{F1} e E_{F2} , onde $|E_{F1} - E_{F2}| = eV$. Caso tenhamos uma molécula entre os eletrodos, E_{F1} e E_{F2} assumem os valores [16]: $E_{F1} = E_F + (1 - \gamma)eV$ e $E_{F2} = E_F - \gamma eV$, onde γ é um parâmetro usado para descrever a intensidade de acoplamento entre os eletrodos e ambos os lados da molécula. Em caso de acoplamento simétrico temos $\gamma = 1/2$, resultando em: $E_{F1} = E_F + \frac{eV}{2}$, $E_{F2} = E_F - \frac{eV}{2}$.

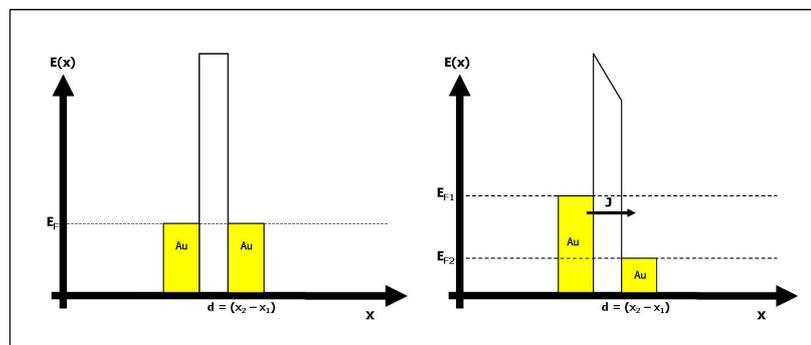


Figura 3.7: *Esquerda: Barreira com campo elétrico nulo. Direita: Barreira com campo elétrico aplicado na direção x positiva.*

Em se tratando de uma transição metal-molécula, a situação é análoga, porém com a seguinte ressalva: como os níveis de energia da molécula não são suficientemente próximos uns dos outros, do outro lado da barreira (ou seja, do lado molecular) devemos considerar apenas níveis discretos (Fig. 3.8). Em outras palavras, como a densidade de estados da molécula para um intervalo de energia (ΔE) fixo é muito menor quando comparado à de um sólido, não podemos aproximar os níveis de energia da molécula por um espectro contínuo.

Para determinarmos a corrente de tunelamento através de uma barreira em função da tensão aplicada, devemos primeiramente levar em consideração o fluxo de elétrons incidentes na barreira. Para tal, vamos considerar o número de estados por unidade de energia por unidade de

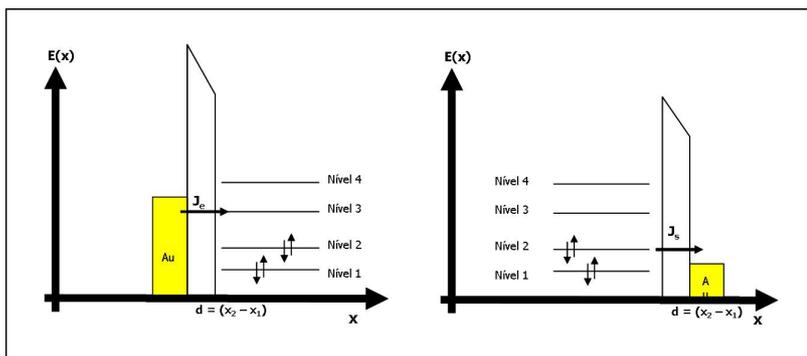


Figura 3.8: Níveis discretos \times contínuo de energias.

momento. Seja $g(E; p_x)$ a densidade de estados caracterizada pela componente x do momento, de modo que

$$g(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E; p_x) : dp_x \quad (3.2.9)$$

Temos então que [15] $2:g(E; p_x):dE:dp_x$ representa o número de estados eletrônicos com energia entre E e $E + dE$, e com componente x do momento linear entre p_x e $p_x + dp_x$ (o fator 2 leva em consideração a degenerescência de spin [15]). Uma vez que a probabilidade de ocupação é dada pela distribuição de Fermi-Dirac $f(E)$, o número de estados ocupados correspondentes é $2:f(E):g(E; p_x):dE:dp_x$. O produto do número de estados ocupados pela componente x da velocidade $v_x = \frac{p_x}{m}$ resulta no fluxo de elétrons incidentes na barreira com componente x do momento entre p_x e $p_x + dp_x$, ou seja,

$$Fluxo = 2:\left(\frac{p_x}{m}\right):f(E):g(E; p_x):dE:dp_x \quad (3.2.10)$$

Como a probabilidade de que um elétron incidente penetre na barreira varia com a componente x do momento, para movimentos ao longo da direção x as componentes y e z do momento não contribuem diretamente na penetração da barreira $V(x)$ e, por tal motivo, a energia em $\psi(x)$ pode ser escrita como $\psi(x) = \frac{\sqrt{2m:V(x) - p_x^2}}{\dots}$ para o caso de um elétron

livre e $v(x) = \frac{\sqrt{2m[V(x) - U] - p_x^2}}{m}$, para um elétron na presença de um potencial U . Logo $j \equiv j(p_x)$, de modo que o número máximo de elétrons que pode cruzar a barreira dentro de uma determinada faixa de momento e energia é dado por

$$(Fluxo): j(p_x) = 2 \cdot \left(\frac{p_x}{m}\right) \cdot j(p_x) \cdot f(E) \cdot g(E; p_x) \cdot dE \cdot dp_x \quad ; \quad (3.2.11)$$

Um elétron só pode tunelar se houver um estado vazio correspondente (de mesma energia) do outro lado da barreira. Portanto, devemos multiplicar a expressão acima pela probabilidade de encontrar um estado vazio correspondente. Como a função de Fermi-Dirac dá a probabilidade de ocupação, então a probabilidade de ‘não ocupação’ pode ser definida como $A(E) = 1 - f(E)$. Se $J(E; p_x) \cdot dE \cdot dp_x$ denotar a corrente parcial de tunelamento de elétrons com momento e energia entre $[p_x; p_x + dp_x]$ e $[E; E + dE]$, então

$$J(E; p_x) \cdot dE \cdot dp_x = 2 \cdot \left(\frac{p_x}{m}\right) \cdot j(p_x) \cdot f(E) \cdot A(E) \cdot g(E; p_x) \cdot dE \cdot dp_x \quad ; \quad (3.2.12)$$

Como existe a possibilidade de uma corrente reversa, então a corrente efetiva será determinada pela diferença líquida entre as duas. Se no sistema não houvesse a presença de uma molécula entre os eletrodos, a corrente parcial efetiva seria dada por

$$J_{ef}(E; p_x) \cdot dE \cdot dp_x = 2 \cdot \left(\frac{p_x}{m}\right) \cdot j(p_x) \cdot [f_1(E) \cdot g_1(E; p_x) \cdot A_2(E) - f_2(E) \cdot g_2(E; p_x) \cdot A_1(E)] \cdot dE \cdot dp_x \quad ; \quad (3.2.13)$$

onde

$$A_2(E) = 1 - f_2(E) \quad e \quad A_1(E) = 1 - f_1(E):$$

A corrente total poderia então ser obtida integrando a corrente parcial acima, ou seja,

$$J_{ef}^{tot}(E; p_x) = \int \int J_{ef}(E; p_x) : dE : dp_x$$

$$= \int \int 2 : \left(\frac{p_x}{m} \right) : \zeta(p_x) : [f_1(E) : g_1(E; p_x) : A_2(E) - f_2(E) : g_2(E; p_x) : A_1(E)] : dE : dp_x : \quad (3.2.14)$$

Todavia o sistema é composto por dois eletrodos conectados por uma molécula. Neste caso, a corrente reversa requer uma interpretação um pouco diferente. A Fig. 3.9 ilustra os possíveis processos que podem ocorrer no processo de condução do elétron pela molécula e, ela nos servirá de base para a discussão mais detalhada de cada uma dessas possibilidades.

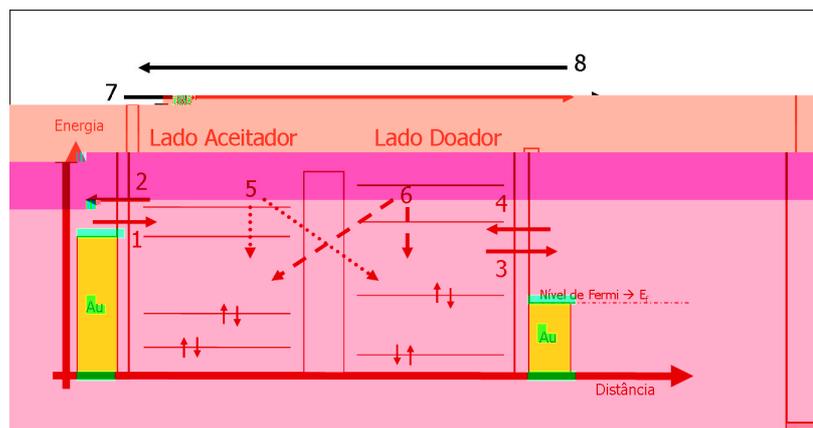


Figura 3.9: Possíveis 'caminhos' a serem trilhados pelo elétron durante o processo de transporte através da molécula AMNB.

'Corrente de ida'

De acordo com Fig. 3.9 vemos que um possível processo para a 'corrente de ida' (7) corresponderia primeiramente à saída de um elétron de um orbital molecular ocupado para o eletrodo 2 (3). Com a perda de um elétron, a molécula deixa de ser neutra, passando para o estado catiônico. Com a molécula nesse estado iônico (cátion), poderíamos ter a entrada de um elétron do eletrodo 1 para um estado desocupado da molécula (1). Após a entrada desse elétron, a

molécula se encontraria num estado excitado de modo que, a etapa seguinte, corresponderia à transição desse estado excitado para o estado fundamental (5). De acordo com a descrição anterior, a ordem dos processos envolvidos na corrente de ida ($3 \rightarrow 1 \rightarrow 5$) faz com que molécula possa ser encontrada no estado neutro ou como um cátion. Entretanto, a priori, nada impede que na ‘corrente de ida’ a ordem seja dada por $1 \rightarrow 3 \rightarrow 5$. Nesse caso, teríamos primeiramente a entrada de um elétron do eletrodo 1 para um orbital molecular desocupado (1) e a molécula se tornaria um ânion. Posteriormente, teríamos a saída de um elétron de um orbital ocupado da molécula no estado aniônico para o eletrodo 2, com a molécula retornando ao estado neutro, porém excitado. A transição desse estado excitado para o estado fundamental, fecharia o ciclo de transporte do elétron através da molécula.

De acordo com o parágrafo anterior, vemos que o estado iônico na qual a molécula pode ser encontrada durante o transporte depende da ordem dos processos envolvidos na ‘corrente de ida’. Como tanto a ordem $1 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ quanto $3 \rightarrow 1 \rightarrow 5$ são possíveis, devemos somar essas duas possibilidades, uma vez que ambas devem contribuir (embora não simultaneamente) para a ‘corrente de ida’. Como a molécula no estado catiônico está atrelada à ordem $3 \rightarrow 1 \rightarrow 5$, usaremos a notação $P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j$ para descrever o produto das probabilidades aí envolvidas. Enquanto o sinal de + ao lado do índice i em P_{e1}^{i+} nos diz que o cálculo da probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para o i -ésimo orbital molecular desocupado foi realizado levando-se em conta a molécula no estado catiônico, a ausência de sinal em P_{s2}^j mostra que a probabilidade calculada para a saída de um elétron do j -ésimo orbital molecular ocupado para o eletrodo 2 foi obtida levando-se em conta a molécula neutra. De modo análogo, como a ordem $1 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ envolve a molécula no estado aniônico, usaremos a notação $P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-}$ para o produto das três probabilidades. Nesse caso, a ausência de sinal em P_{e1}^i indica que a probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para o i -ésimo orbital molecular desocupado foi obtida

com a molécula neutra e, o sinal negativo em P_{s2}^{j-} indica que a probabilidade de saída de um elétron do j -ésimo orbital molecular ocupado para o eletrodo 2 foi calculada com a molécula no estado aniônico. Somando-se as duas contribuições para a ‘corrente de ida’ temos por fim⁵

$$\Upsilon_1^{ida} = \sum_{j \leq i} (P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} + P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j) \quad ;$$

‘Corrente de volta’

Para a ‘corrente de volta’ (ou reversa) (8) também temos duas situações possíveis, onde mais uma vez cada uma delas corresponde a um estado iônico diferente da molécula. Se na Fig. 3.9 considerarmos num primeiro momento a entrada de um elétron do eletrodo 2 para um estado desocupado da molécula neutra (4), em um segundo momento a saída de um elétron da molécula no estado aniônico para o eletrodo 1 (2) e, por último, a transição do estado excitado para o fundamental (6), então a ordem $4 \rightarrow 2 \rightarrow 6$ está relacionada com o molécula no estado aniônico. Caso a ordem dos processos seja dada por $2 \rightarrow 4 \rightarrow 6$, temos primeiramente a saída de um elétron de um orbital molecular ocupado para o eletrodo 1. Com a molécula no estado catiônico, temos a entrada de um elétron do eletrodo 2 para um nível desocupado da molécula e, posteriormente, decaimento do estado excitado para o estado fundamental. Portanto a ordem $2 \rightarrow 4 \rightarrow 6$ envolve a molécula no estado catiônico. Novamente, como temos dois modos distintos e não simultâneos de corrente (neste caso, corrente reversa), devemos somar as duas contribuições. Com isso, a corrente reversa é dada por

$$\Upsilon_1^{reversa} = \sum_{j \leq i} (P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-} + P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j) \quad ;$$

onde os sinais de $-$ e $+$ em P_{s1}^{j-} e em P_{e2}^{i+} indicam que os cálculos das probabilidades foram obtidos com a molécula nos estados aniônico e catiônico, respectivamente. Também aqui, a ausência

⁵A razão do uso do índice inferior 1 em Υ_1^{ida} ficará evidente mais adiante.

de sinais diz que estamos lidando com a molécula neutra nos cálculos das probabilidades. A corrente efetiva seria dada pela ‘corrente de ida’ menos a corrente reversa. Levando-se agora em conta os possíveis estados iônicos da molécula, a probabilidade efetiva (Υ^{ef}) de travessia de um elétron através da molécula ficaria, por fim, na forma

$$\Upsilon_1^{ef} = \sum_{j \leq i} [(P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} + P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j) - (P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-} + P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j)] \quad : \quad (3.2.15)$$

Outras possibilidades

Os possíveis processos envolvendo transporte de elétrons não estão restritos à ‘corrente de ida’ e a corrente reversa. Ainda de acordo com a Fig. 3.9, vemos que existem outras trajetórias possíveis para o transporte eletrônico, as quais serão discutidas a seguir.

Possibilidade 1 Um provável ‘caminho’ adicional a ser trilhado por um elétron consistiria em sua entrada do eletrodo 1 para um estado vazio da molécula (1), de modo que esta última ficaria no estado aniônico. Com a molécula no estado aniônico, teríamos a saída de um elétron de um orbital molecular ocupado para o eletrodo 1 (2) e, posteriormente, decaimento do estado excitado para o fundamental (5). De acordo com a Fig. 3.9, a ordem desses processos estaria relacionada com a molécula no estado aniônico e seria dada por $1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$. No entanto, nada impede que primeiramente tenhamos a molécula no estado catiônico, ou seja, que saia um elétron de um orbital molecular ocupado para o eletrodo 1. Com a molécula nesse estado (cátion), podemos ter a entrada de um elétron do eletrodo 1 para um estado desocupado da molécula e, posteriormente, decaimento do estado excitado para o estado fundamental. Se os processos seguissem essa ordem ($2 \rightarrow 1 \rightarrow 5$), teríamos a molécula no estado catiônico. O produto das probabilidades envolvendo $1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$ seria dado por $P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-}$, onde o sinal negativo em P_{s1}^{j-} e a ausência de sinal em P_{e1}^i indicam que as probabilidades em questão foram obtidas levando-se em conta a molécula nos estados aniônico e neutro, respectivamente. Caso a

ordem fosse $2 \rightarrow 1 \rightarrow 5$, o produto das probabilidades seria dado por $P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j$, com o sinal de + em P_{e1}^{i+} indicando que a probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para o i -ésimo da molécula foi obtido com ela no estado catiônico e a ausência de sinal em P_{s1}^j indicando que a entrada do elétron ocorreu com a molécula neutra. Uma vez que esses termos representam a probabilidade de entrada e saída (não necessária) de elétrons durante

com os sinais negativo e positivo em P_{s2}^{j-} e P_{e2}^{i+} e a ausência de sinais em P_{s2}^j e P_{e2}^i seguindo a mesma lógica que nos casos anteriores. Também para esses dois termos, uma relação de ‘impedimento’ é muito mais plausível do que uma contribuição efetiva para a corrente em si. Como temos duas possibilidades de impedimento (não simultâneas), a contribuição desses dois estados iônicos seria dada pela soma das duas possibilidades, na forma

$$\Upsilon_2^{beta} = \sum_{j \leq i} (P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} + P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j) \quad ;$$

Somando-se os dois termos relacionados ao eletrodo 1 com os dois termos relacionados ao eletrodo 2 teríamos:

$$\Upsilon_2^{ef} = \pm \sum_{j \leq i} [(P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-} + P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j) + (P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} + P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j)] \quad ; \quad (3.2.16)$$

Se escrevermos as probabilidades envolvidas na corrente de ida ($P_{e1}^i, P_{s2}^{j-}, P_{e1}^{i+}, P_{s2}^j$) como reais e as probabilidades envolvidas na corrente reversa ($P_{e2}^i, P_{s1}^{j-}, P_{e2}^{i+}, P_{s1}^j$) como complexas (ou imaginárias) teríamos

$$\begin{aligned} \Upsilon^{ef} &= \sum_{j \leq i} [(P_{e1}^i + i : P_{e2}^i) : T_{ij} : (P_{s2}^{j-} + i : P_{s1}^{j-})] + [(P_{e1}^{i+} + i : P_{e2}^{i+}) : T_{ij} : (P_{s2}^j + i : P_{s1}^j)] \\ &= \sum_{j \leq i} [(P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} - : P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-}) + i (P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} + P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-})] + \\ &\quad [(P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j - : P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j) + i (P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j + P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j)] \quad ; \end{aligned}$$

Agrupando as partes real e imaginária

$$\begin{aligned} \Upsilon^{ef} &= \sum_{j \leq i} [(P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-} + P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j) - (P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j + P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-})] + \\ &\quad i : [(P_{e1}^{i+} : T_{ij} : P_{s1}^j + P_{e1}^i : T_{ij} : P_{s1}^{j-}) + (P_{e2}^{i+} : T_{ij} : P_{s2}^j + P_{e2}^i : T_{ij} : P_{s2}^{j-})] \end{aligned}$$

resulta em

$$\Upsilon^{ef} = \Upsilon_1^{ef} + i : \Upsilon_2^{ef} \quad ; \quad (3.2.17)$$

onde I_0 é dado por^[25]⁸

$$I_0 = \frac{2e}{h}[E_{F_1} - E_{F_2}] \quad (3.2.19)$$

3.3 Determinação das probabilidades

Uma vez definidas as grandezas relevantes para a expressão acima, estamos em condições de obter a corrente de tunelamento total. A razão entre a corrente total de tunelamento e a quantidade de partículas que chegam na barreira por unidade de tempo por unidade de área (F_0) ($\frac{J_{ef}^{tot}(E;p_x)}{F_0}$) resulta em uma grandeza adimensional que denota a probabilidade de tunelamento. Portanto, a probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para um nível desocupado da molécula neutra é dada por

$$P_{e1} = \frac{\int \int 2: \left(\frac{\rho_x}{m}\right) : \zeta(\rho_x) : [f_1(E) : g_1(E; \rho_x) : A_\mu(E)] : dE : d\rho_x}{F_0} \quad ; \quad (3.2.20a)$$

Se a molécula estiver positivamente carregada (cátion), temos de levar em consideração a molécula nesse estado iônico, e a probabilidade de entrada será dada por

$$P_{e1}^+ = \frac{\int \int \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\rho_x}{m}\right) : \zeta(\rho_x) : [f_1(E) : g_1(E; \rho_x) : A_\mu(E^+)] : dE : d\rho_x}{F_0} \quad ; \quad (3.2.20b)$$

onde E^+ denota a energia dos orbitais moleculares no estado catiônico e o somatório ‘substitui’ o fator 2 de degenerescência, visto que agora temos os orbitais moleculares $^{\oplus}$ e $^{\ominus}$. De modo análogo, a probabilidade de saída de um elétron da molécula neutra para o eletrodo 2 é

$$P_{s2} = \frac{\int \int 2: \left(\frac{\rho_x}{m}\right) : \zeta(\rho_x) : [f_\mu(E) : g_\mu(E; \rho_x) : A_2(E)] : dE : d\rho_x}{F_0} \quad ; \quad (3.2.20c)$$

⁸Um possível valor para I_0 seria a corrente elétrica medida entre duas pontas de AFM ligadas diretamente sem a presença de uma molécula entre elas.

Caso a molécula esteja no estado aniônico, a probabilidade de saída de um elétron da molécula nesse estado para o eletrodo 2 é dada por

$$P_{s2}^- = \frac{\int \int \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\rho_x}{m}\right) \cdot \dot{z}(\rho_x) \cdot [f_\mu(E^-) \cdot g_\mu(E^-; \rho_x) \cdot A_2(E)] \cdot dE \cdot d\rho_x}{F_0} ; \quad (3.2.20d)$$

Para a corrente reversa, as probabilidades são obtidas da mesma forma como foram para o caso da ‘corrente de ida’; entretanto, nessa situação devemos lembrar que o eletrodo em questão corresponde ao eletrodo 2 e por isso a probabilidade de ocupação e a densidade de estados concernem a este eletrodo. Como também na corrente reversa estão envolvidos os diferentes estados iônicos da molécula, temos novamente dois termos correspondendo à entrada de um elétron do eletrodo 2 para a molécula nos estados catiônico (P_{e2}^+) e neutro (P_{e2}), além de dois termos associados com a probabilidade de saída de elétrons da molécula para o eletrodo 1 com a molécula nos estados aniônico (P_{s1}^-) e neutro (P_{s1}). Esses dois últimos termos são dados por:

$$P_{e2} = \frac{\int \int 2 \cdot \left(\frac{\rho_x}{m}\right) \cdot \dot{z}(\rho_x) \cdot [f_2(E) \cdot g_2(E; \rho_x) \cdot A_\mu(E)] \cdot dE \cdot d\rho_x}{F_0} ; \quad (3.2.20e)$$

$$P_{e2}^+ = \frac{\int \int \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\rho_x}{m}\right) \cdot \dot{z}(\rho_x) \cdot [f_2(E) \cdot g_2(E; \rho_x) \cdot A_\mu(E^+)] \cdot dE \cdot d\rho_x}{F_0} ; \quad (3.2.20f)$$

$$P_{s1} = \frac{\int \int 2 \cdot \left(\frac{\rho_x}{m}\right) \cdot \dot{z}(\rho_x) \cdot [f_\mu(E) \cdot g_\mu(E; \rho_x) \cdot A_1(E)] \cdot dE \cdot d\rho_x}{F_0} ; \quad (3.2.20g)$$

e

$$P_{s1}^- = \frac{\int \int \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\rho_x}{m}\right) \cdot \dot{z}(\rho_x) \cdot [f_\mu(E^-) \cdot g_\mu(E^-; \rho_x) \cdot A_1(E)] \cdot dE \cdot d\rho_x}{F_0} ; \quad (3.2.20h)$$

Até agora, vimos uma forma geral de lidar com as diversas probabilidades relacionadas com a entrada e saída de elétrons do eletrodo para a molécula (e vice versa) que leva em conta vários níveis de energia, além de determinarmos a forma de se obter tais probabilidades. Resta saber quem são os termos f , A , ζ , F_0 e g nas equações acima (Eq. 3.2.20a-h) para, de fato, obtermos valores para a corrente elétrica.

Para uma barreira trapezoidal vimos que

$$\zeta_{trap}(p_x) = \exp \left\{ -\frac{4(2m)^{1/2}}{3} \left[\frac{3(x_2 - x_1)(W - U - \frac{p_x^2}{2m})^{1/2}}{2} - \frac{3(x_2 - x_1)^2}{8(W - U - \frac{p_x^2}{2m})^{1/2}} \right] \right\} \quad (3.2.21)$$

corresponde aos coeficientes de transmissão para um elétron submetido a um potencial U (lembrando que se $U = 0$, temos um elétron livre). Para os eletrodos 1 e 2 a probabilidade de ocupação [15] $f(E)$ e a probabilidade de não ocupação $A(E)$ serão dadas pela função de Fermi-Dirac, ou seja,

$$f_{1,2}(E) = \frac{1}{1 + \exp[-(E - E_{F_{1,2}})]} \quad (3.2.22)$$

e

$$A_{1,2}(E) = 1 - \frac{1}{1 + \exp[-(E - E_{F_{1,2}})]} = \frac{1}{1 + \exp[-(E - E_{F_{1,2}})]} \quad (3.2.23)$$

A densidade de estados [26] dos eletrodos é definida como $g_{1,2}(E) = \sum_i 2 \delta(E - E_i)$. Como no modelo de elétron livre o momento linear é dado por [15] $p_i = \hbar K_i = \frac{\hbar n_i \pi}{L}$ com $n_i = 1; 2; 3; \dots$, então a densidade de estados por unidade de momento linear ($\Delta p_i = \frac{\pi \hbar n_i}{L} = \frac{\pi \hbar}{L}$) e por unidade de volume é

$$g_{1,2}(E; p_x) = \sum_i \frac{2 \delta(E - E_i)}{\hbar \pi V} \quad (3.2.24)$$

No caso de uma molécula, a probabilidade de ocupação/não-ocupação pode ser também definida pela função de Fermi-Dirac, entretanto, com níveis discretos de energia da molécula

(E_j). Uma das condições para que haja tunelamento do eletrodo para a molécula é a presença de um nível vazio do outro lado da barreira. Entretanto, não basta a existência de tal nível: é necessário que o mesmo tenha uma probabilidade razoável de ser encontrado próximo à barreira [3, 14]. Portanto, devemos vincular a probabilidade de ocupação/não-ocupação de um orbital molecular ao grau de localização do mesmo, o que pode ser feito por meio da probabilidade $\Gamma(E)$ discutida no Capítulo 1. Temos então

$$f_\mu = \frac{\Gamma(E)}{1 + \exp[-(E - E_{FM})]} \quad e \quad A_\mu = \frac{\Gamma(E)}{1 + \exp[-(E - E_{FM})]} \quad ; \quad (3.2.25)$$

onde E_{FM} , que exerce o papel de nível de Fermi da molécula, pode ser definido de forma semelhante ao nível de Fermi para semicondutores [27], ou seja

$$E_{FM}^z = \frac{E_{LUMO}^z + E_{HOMO}^z}{2} \quad ; \quad (3.2.26)$$

onde o índice superior z indica o estado iônico da molécula (ou seja, $z = +, -,$ ou 0). Por fim, a densidade de estados da molécula por unidade de momento linear pode ser escrita de forma similar à dos eletrodos, trocando-se E_i pelos níveis da molécula E_j , na forma

$$g_\mu(E; p_x) = \sum_j \frac{2 \cdot L \cdot \pm(E - E_j)}{\mathcal{V}} \quad ; \quad (3.2.27)$$

Substituindo as definições acima na Eq. 3.2.20a, temos²

$$P_{e1} = \frac{\int_0^\infty dp_x \int_{\frac{p_x^2}{2m}}^\infty dE \left(\frac{2 \cdot \rho_x \cdot \zeta_{trap}(p_x)}{m} \right) \left[\left(\sum_i \frac{L \cdot \pm(E - E_i)}{\mathcal{V}} \frac{\Gamma(E)}{(1 + \exp[-(E - E_F)]) (1 + \exp[-(E - E_{FM})])} \right) \right]}{F_0}$$

Integrando em E , e levando em conta a condição de ressonância (conservação de energia $\rightarrow E_i = E_j$), ou seja, $E_{i \pm j} = \{0 \rightarrow i \neq j; E_j \rightarrow i = j\}$; temos

²O mesmo vale para um elétron submetido a um potencial U .

$$P_{e1} = \frac{\sum_i \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{2 \cdot \rho_x \cdot L \cdot \zeta_{trap}(\rho_x)}{m^{3/2} V} \right) \left(\frac{1}{(1 + \exp[-(E_j - E_F)])} \cdot \frac{\Gamma(E_j)}{(1 + \exp[-(E_j - E_{FM})])} \right) \right\} d\rho_x}{F_0} ;$$

Como para o j -ésimo orbital, ρ_x pode ter como valor máximo $\rho_x = \sqrt{2mE_j}$, então para cada nível de energia devemos atribuir $\sqrt{2mE_j}$ como limite superior na integral. Para tal, considere a função degrau unitário de Heavside $\Theta(x - x_0) = \{1 \rightarrow x \geq x_0, 0 \rightarrow x < x_0\}$. Podemos atribuir uma função Θ para cada nível energia, de modo que

$$P_{e1} = \frac{\sum_j H_{e1}(E_j) \int_0^\infty \left\{ \Theta(\sqrt{2mE_j} - \rho_x) \left(\frac{2 \cdot \rho_x \cdot L \cdot \zeta_{trap}(\rho_x)}{m^{3/2} V} \right) \right\} d\rho_x}{F_0} ;$$

onde

$$H_{e1}(E_j) = \left[\frac{\Gamma(E_j)}{(1 + \exp[-(E_j - E_F)]) + \exp[-(E_j - E_{FM})] + \exp[-(E_{FM} - E_F)])} \right] ;$$

Como

$$\Theta(\sqrt{2mE_j} - \rho_x) = \left\{ 0 \rightarrow \rho_x > \sqrt{2mE_j} \quad e \quad 1 \rightarrow \rho_x \leq \sqrt{2mE_j} \right\} ;$$

a integral acima só não é nula no intervalo $[0; \sqrt{2mE_j}]$, ou seja,

$$P_{e1} = \frac{\sum_j H_{e1}(E_j) \int_0^{\sqrt{2mE_j}} \frac{2 \cdot \rho_x \cdot L \cdot \zeta_{trap}(\rho_x)}{m^{3/2} V} d\rho_x}{F_0} ; \quad (3.2.28)$$

A integral no numerador da Eq. 3.2.28 só pode ser resolvida numericamente. Todavia, vale salientar que cada termo do somatório acima corresponde a um elemento do vetor

$$|P_{e1}\rangle = \begin{bmatrix} P_e^1 \\ P_e^2 \\ \vdots \\ P_e^{N-1} \\ P_e^N \end{bmatrix} ;$$

o qual, conforme visto anteriormente, está relacionado com a probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para um nível de ocupado da molécula. De modo análogo, a probabilidade de saída de um elétron na molécula neutra para o eletrodo 2 (P_{s2}) seria dada por

$$P_{s2} = \frac{\sum_j H_{s2}(E_j) \int_0^{\sqrt{2mE_j}} \frac{2 \cdot L \cdot p_x}{\sqrt{4} \cdot V m} \cdot \dot{\zeta}_{trap}(p_x) \cdot dp_x}{F_0} ; \quad (3.2.29)$$

com

$$H_{s2}(E_j) = \left[\frac{W(E_j)}{(1 + \exp[-(E_j - E_{FM})]) + \exp[-(E_j - E_F)] + \exp[-(E_F - E_{FM})])} \right] ;$$

O mesmo raciocínio vale para as demais probabilidades encontradas.

O termo F_0 no denominador da Eq. 3.2.29 corresponde ao fluxo incidente de partículas na barreira⁹ que chegam ao sistema eletrodo-molécula-eletrodo. Vemos então que F_0 equivale a uma densidade superficial de corrente com um fio puramente de ouro no lugar da molécula (I_0) dividida pela carga fundamental q , ou seja,

$$F_0 = \int \int 2 \cdot \left(\frac{p_x}{m} \right) \cdot [f_1(E) \cdot g_1(E; p_x)] \cdot dE \cdot dp_x ;$$

$$F_0 = \sum_j \int \int \left(\frac{p_x}{\sqrt{4} \cdot V m} \right) \cdot \frac{2 \cdot L \cdot \pm(E - E_j)}{1 + \exp[-(E - E_{F_{1,2}})]} \cdot dE \cdot dp_x \quad (3.2.30)$$

Substituindo a Eq. 3.2.30 na Eq. 3.2.28, e lembrando que o volume pode ser escrito com a área da seção reta usando $V = L \cdot S$, ficamos com

⁹Número de partículas por unidade de área por unidade de tempo.

$$\begin{aligned}
P_{e1} &= \frac{\sum_j H_{e1}(E_j) \int_0^{\sqrt{2mE_j}} \frac{2:L:p_x}{\mathcal{H}:L:S:m} \dot{\zeta}_{trap}(\rho_x) : dp_x}{\sum_j \frac{1}{1 + \exp[-(E_j - E_{F1})]} \int_0^{\sqrt{2mE_j}} \frac{2:L:p_x}{\mathcal{H}:L:S:m} : dp_x} \\
&= \frac{\sum_j H_{e1}(E_j) \int_0^{\sqrt{2mE_j}} \rho_x \dot{\zeta}_{trap}(\rho_x) : dp_x}{\sum_j \frac{m:E_j}{1 + \exp[-(E_j - E_{F1})]}} : \quad (3.2.31)
\end{aligned}$$

De modo análogo, para P_{s2} teríamos

$$P_{s2} = \frac{\sum_j H_{s2}(E_j) \int_0^{\sqrt{2mE_j}} \rho_x \dot{\zeta}_{trap}(\rho_x) : dp_x}{\sum_j \frac{m:E_j}{1 + \exp[-(E_j - E_{F1})]}} : \quad (3.2.33)$$

Para completar o cálculo envolvendo o produto das três probabilidades, nos resta saber quais são os elementos (não diagonais) da matriz P_t .

3.4 Elementos da matriz P

Os elementos da matriz P_t correspondem às probabilidades de transição (em primeira ordem) de um estado excitado (de maior energia) para o estado fundamental (de menor energia). Uma grandeza física adimensional que denota a transição entre dois estados ($n \rightarrow o$) é a força de oscilador [18] a qual será representada por f_{no} . Em unidades atômicas ($m = e = \hbar = c = 1$) a força de oscilador é dada por [28]

$$f_{no} = \frac{2:\Delta E:|M_{fi}|^2}{3} ; \quad (3.2.34)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados inicial e o final. O termo M_{if} corresponde à transição do momento de dipolo $M_{if} = \langle \Psi_i | \Sigma r | \Psi_f \rangle$, onde Ψ_i e Ψ_f são as funções de onda

dos estados inicial e final da molécula. Se reescrevermos M_{if} usando a função de onda de configuração de interação (CI) [29] dada por $\Psi = \sum_k C_k \cdot \Phi_k$, ficamos com

$$M_{if} = \langle \Psi_i \left| \sum \vec{r} \right| \Psi_f \rangle = \sum_k \sum_l C_{ki} \cdot C_{lf} \langle \Phi_k \left| \sum \vec{r} \right| \Phi_l \rangle \quad (3.2.35)$$

onde C_{ki} e C_{lf} correspondem aos coeficientes CI das funções de estado de configurações Φ_k e Φ_l para os estados inicial e final, respectivamente. Se para o estado fundamental (inicial) Ψ_i for dado por $\Psi_i = \Phi_{SCF}$ e o estado final por $\Psi_f = \sum_k C_{kf} \cdot \Phi_k$, então M_{if} pode ser escrito como

$$M_{if} = \langle \Psi_i \left| \sum \vec{r} \right| \Psi_f \rangle = \sum_k \sum_l C_{kf} \cdot \langle \Phi_{SCF} \left| \sum \vec{r} \right| \Phi_k \rangle \quad : \quad (3.2.36)$$

Como o quadrado do coeficiente C_{kf} corresponde ao peso que uma transição intramolecular em particular ($k \rightarrow f$) contribui para a probabilidade de transição [29] f_{no} , então os elementos da matriz P_t são dados por $f_{no} \cdot |C_{kf}|^2$.

Considere, por exemplo, dois estados excitados (1 e 2), onde a contribuição de cada estado excitado é dada pela combinação linear de três possíveis configurações, ou seja, para a força de oscilador f_{10} a função de onda do estado excitado Ψ_f^1 é dada pela combinação linear $\Psi_f^1 = C_{11} \cdot \Phi_1 + C_{21} \cdot \Phi_2 + C_{31} \cdot \Phi_3$ e, de modo análogo, para o estado excitado 2 (f_2) temos $\Psi_f^2 = C_{12} \cdot \Phi_1 + C_{22} \cdot \Phi_2 + C_{32} \cdot \Phi_3$. Para o primeiro estado excitado, a configuração Φ_1 contribui com um peso dado por $|C_{11}|^2$ para a força de oscilador f_{10} , Φ_2 com um peso dado por $|C_{21}|^2$ para f_{10} e, Φ_3 com um peso dado por $|C_{31}|^2$. Portanto $f_{10} \cdot |C_{11}|^2$ corresponde à probabilidade de que transição do estado excitado 1 para o estado fundamental ocorra com a função de onda do estado excitado dada pela configuração Φ_1 , em particular. Da mesma maneira, $f_{10} \cdot |C_{21}|^2$ representa a probabilidade de que a transição do estado excitado 1 para o estado fundamental com a função de onda do estado excitado dada pela configuração Φ_2 em particular, e assim sucessivamente.

Para f_{20} vale o mesmo raciocínio, ou seja, as contribuições (pesos) de Φ_1 , Φ_2 e Φ_3 para esse estado excitado são dadas, respectivamente, por $|C_{12}|^2$, $|C_{22}|^2$ e $|C_{32}|^2$, de modo que

$f_{20} \cdot |C_{12}|^2$, $f_{20} \cdot |C_{22}|^2$ e $f_{20} \cdot |C_{32}|^2$ representam as probabilidades de que a função de onda nesse estado excitado (f_{20}) seja dada por Φ_1 , Φ_2 e Φ_3 , respectivamente. Através de cálculos CIS (configuração de interação singular) realizados com o programa Gaussian, obtemos tanto os coeficientes quanto os valores da força de oscilador e, com isso, as probabilidades de transição para diferentes valores de campo elétrico.

3.5 Organizando as ideias

É muito provável que após essa ‘enxurrada’ de equações e conceitos, o leitor tenha esquecido quais são os objetivos principais desta dissertação. Por tal motivo, faremos um breve resumo sobre nossas pretensões.

Queremos plotar uma curva teórica ($I \times \nu$) de retificação para uma molécula em particular. Para isso, estamos considerando que a corrente elétrica que atravessa a molécula é dada por um fluxo incidente (F_0) multiplicada pelo produto de três probabilidades, sendo duas delas envolvendo o tunelamento de elétrons na interface eletrodo-molécula (entrada e saída) através de uma barreira trapezoidal, e uma probabilidade envolvendo uma transição interna correspondente ao decaimento de um estado excitado da molécula para o estado fundamental da mesma.

Para lidar com um sistema de 8 níveis (quatro ocupados e quatro desocupados), escrevemos as probabilidades de entrada e saída em notação vetorial, de modo que cada elemento de um vetor está associado com um nível de energia da molécula. As possíveis transições internas (de primeira ordem) entre dois níveis por sua vez, correspondem à elementos de uma matriz que, uma vez apropriadamente ‘inserida’ entre os vetores de entrada e saída permite considerar os diferentes caminhos que um elétron poderia fazer ao ir de um eletrodo ao outro através da molécula.

A seguir, apresentaremos os resultados obtidos a partir das idéias desenvolvidas no presente capítulo.

Capítulo 4

Resultados: corrente elétrica × campo elétrico aplicado

4.1 A 'ponta' do iceberg

Os resultados de corrente elétrica e condutância que apresentaremos a seguir foram obtidos após os parâmetros de interesse, tais como: (a) os níveis de energia da molécula; (b) a localização espacial de seus orbitais; (c) o nível de Fermi dos eletrodos e, (d) as probabilidades de transição, terem sido ajustados como função da intensidade do campo elétrico aplicado¹. Uma vez tendo sido esses parâmetros obtidos em função de campo, através do software Mathematica [30], geramos uma tabela onde a integração numérica das equações do capítulo anterior foi realizada para valores de campo elétrico compreendidos entre $-0,02 \text{ u.a.}$ e $0,02 \text{ u.a.}$ com intervalos de 10^{-5} u.a. .

Conforme visto no Capítulo 3, cada elemento do 'vetor probabilidade'², onde cada elemento desse vetor corresponde a um nível de energia da molécula, considerando tanto a molécula em seu estado neutro como em seus possíveis estados iônicos (cátion e ânion) envolvidos no processo. Assim, por exemplo, o vetor o vetor $|P_{e1}\rangle$, corresponde a um vetor coluna

¹O que foi possível pelo uso de funções gaussianas, lorentzianas, polinomiais, exponenciais, dentre outras.

²Cada elemento desse vetor contém as probabilidades de entrada de um elétron do eletrodo para um possível nível de energia da molécula.

dado por

$$|P_{e1}(\gg)\rangle = [P_{e1}^{73}(\gg); P_{e1}^{74}(\gg); P_{e1}^{75}(\gg); P_{e1}^{76}(\gg); P_{e1}^{77}(\gg); P_{e1}^{78}(\gg); P_{e1}^{79}(\gg); P_{e1}^{80}(\gg)] \quad ;$$

onde \gg indica que as probabilidades em questão estão calculadas em função do campo elétrico. O vetor $|P_{e\alpha}(\gg)\rangle$ denota a probabilidade (como função do campo elétrico) de um elétron passar do eletrodo 1 para um estado desocupado da molécula. Mesmo sendo orbitais ocupados, os orbitais 73 \rightarrow 76 foram inseridos no vetor $|P_{e1}(\gg)\rangle$ visto que o termo de Fermi de 'não ocupação' dado por $A(E_{(\xi)})$ se 'encarrega' de que seja nula a probabilidade de que elétrons sejam transferidos para esses orbitais (já ocupados). De modo análogo, como $|P_{s2}(\gg)\rangle$ denota a saída de um elétron de um orbital ocupado da molécula para um estado não ocupado da molécula para o eletrodo 2, os quatro últimos elementos de $|P_{s2}(\gg)\rangle$ são nulos devido ao fator $f(E_{(\xi)})$. Para os casos em que a molécula se encontra carregada, a probabilidade de entrada (saída) de um elétron do eletrodo 1 (2) para a molécula seria dada por

$$|P_{e1}^+(\gg)\rangle = [P_{e1}^{73\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{73\beta+}(\gg); P_{e1}^{74\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{74\beta+}(\gg); P_{e1}^{75\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{75\beta+}(\gg);$$

$$P_{e1}^{76\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{76\beta+}(\gg); P_{e1}^{77\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{77\beta+}(\gg); P_{e1}^{78\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{78\beta+}(\gg);$$

$$P_{e1}^{79\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{79\beta+}(\gg); P_{e1}^{80\alpha+}(\gg) + P_{e1}^{80\beta+}(\gg)] \quad (4.1.1)$$

e

$$|P_{s2}^-(\gg)\rangle = [P_{s2}^{73\alpha-}(\gg) + P_{s2}^{73\beta-}(\gg); P_{s2}^{74\alpha-}(\gg) + P_{s2}^{74\beta-}(\gg); P_{s2}^{75\alpha-}(\gg) + P_{s2}^{75\beta-}(\gg);$$

$$P_{s2}^{76\alpha-}(\gg) + P_{s2}^{76\beta-}(\gg); P_{s2}^{77\alpha-}(\gg) + P_{s2}^{77\beta-}(\gg); P_{s2}^{78\alpha-}(\gg) + P_{s2}^{78\beta-}(\gg);$$

$$P_{s_2}^{79\alpha-}(\gg) + P_{s_2}^{79\beta-}(\gg); P_{s_2}^{80\alpha-}(\gg) + P_{s_2}^{80\beta-}(\gg)] \quad ; \quad (4.1.2)$$

A determinação dos 'vetores probabilidades' envolvendo a corrente reversa $|P_{s_1}^-(\gg)\rangle$ e $|P_{e_2}^+(\gg)\rangle$ segue raciocínio análogo. Por sua vez, a matriz $P_t \equiv P_t(\gg)$, cujos elementos $T_{i>j}(\gg)$ denotam transições, pode ser expressa até primeira ordem como

$$P_t(\gg) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{74-73} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{75-73} & T_{75-74} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{76-73} & T_{76-74} & T_{76-75} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{77-73} & T_{77-74} & T_{77-75} & T_{77-76} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ T_{78-73} & T_{78-74} & T_{78-75} & T_{78-76} & T_{78-77} & 1 & 0 & 0 \\ T_{79-73} & T_{79-74} & T_{79-75} & T_{79-76} & T_{79-77} & T_{79-78} & 1 & 0 \\ T_{80-73} & T_{80-74} & T_{80-75} & T_{80-76} & T_{80-77} & T_{80-78} & T_{80-79} & 1 \end{bmatrix} \quad ;$$

Consideraremos apenas transições entre um estado desocupado e um estado ocupado: com isso, a transição entre dois orbitais ocupados e desocupados são nulas, ou seja, $T_{74-73} = T_{75-73} = T_{76-73} = T_{75-74} = T_{76-74} = T_{76-75} = 0$ e $T_{78-77} = T_{79-77} = T_{79-78} = T_{80-77} = T_{80-78} = T_{80-79} = 0$ para estados desocupados. Dessa forma, matriz P_t fica então reduzida a

$$P_t(\gg) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{77-73} & T_{77-74} & T_{77-75} & T_{77-76} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ T_{78-73} & T_{78-74} & T_{78-75} & T_{78-76} & 0 & 1 & 0 & 0 \\ T_{79-73} & T_{79-74} & T_{79-75} & T_{79-76} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ T_{80-73} & T_{80-74} & T_{80-75} & T_{80-76} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad ; \quad (4.1.3)$$

de tal forma que a probabilidade dada pela Eq. 3.2.17 (Cap. 3) se torna

$$\begin{aligned} \Upsilon^{ef}(\gg) &= \Upsilon_1^{ef}(\gg) + i:\Upsilon_2^{ef}(\gg) = \Upsilon_1^{+ef}(\gg) + i:\Upsilon_2^{+ef}(\gg) + \Upsilon_1^{-ef}(\gg) + i:\Upsilon_2^{-ef}(\gg) \\ &= \left(\Upsilon_1^{+ef}(\gg) + \Upsilon_1^{-ef}(\gg) \right) + i: \left(\Upsilon_2^{-ef}(\gg) + \Upsilon_2^{+ef}(\gg) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= [\langle P_{e1}^+ | + i: \langle P_{e2}^+ |] \left[\sum_{k=0}^1 (P_t)^k [|P_{s2}\rangle + i: |P_{s1}\rangle] \right] + \\
&[\langle P_{e1}^- | + i: \langle P_{e2}^- |] \left[\sum_{k=0}^1 (P_t)^k [|P_{s2}^-\rangle + i: |P_{s1}^-\rangle] \right] \quad : \quad (4.1.4)
\end{aligned}$$

Como discutido, para cada valor de campo elétrico temos diferentes vetores probabilidade e elementos matriz de transição distintos. O produto de I_0 por $\Upsilon^{ef}(\mathcal{E})$ denota a corrente elétrica que passa pela molécula quando a parte doadora está conectada ao ânodo (eletrodo 2) e a parte aceitadora conectada ao cátodo (eletrodo 1). A condutância da molécula pode ser entendida como a taxa de variação da corrente elétrica em função da tensão aplicada, ou seja, $C = \frac{dI}{dV}$). A Fig. 4.1 mostra a corrente elétrica e a Fig. 4.2, a condutância da molécula em função do campo obtidas pela utilização do método acima.

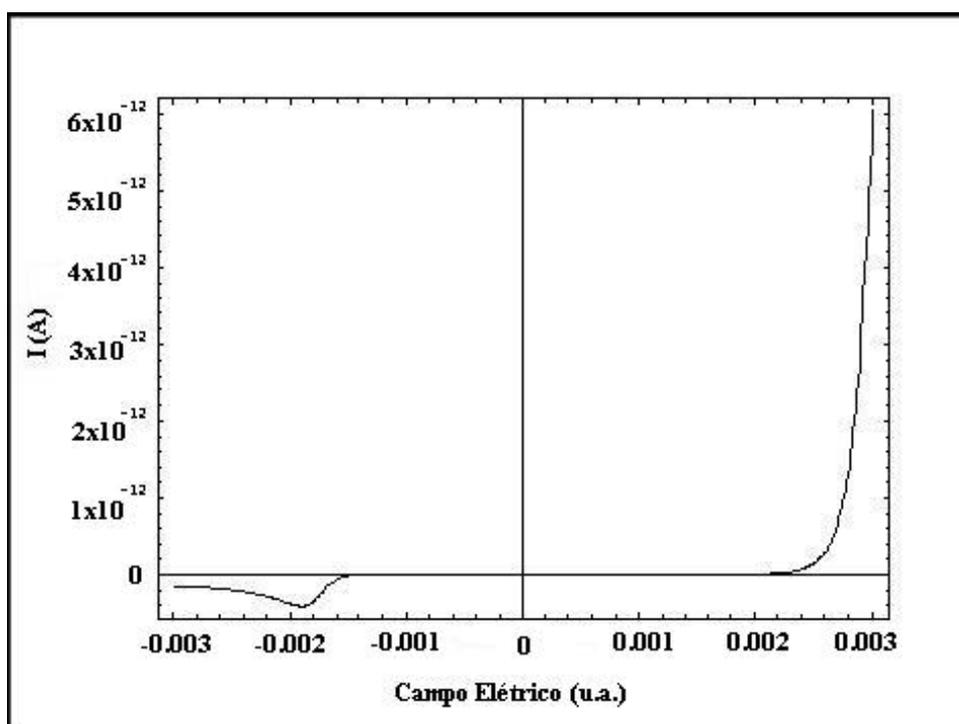


Figura 4.1: Curva de retificação para a molécula de AMNB.

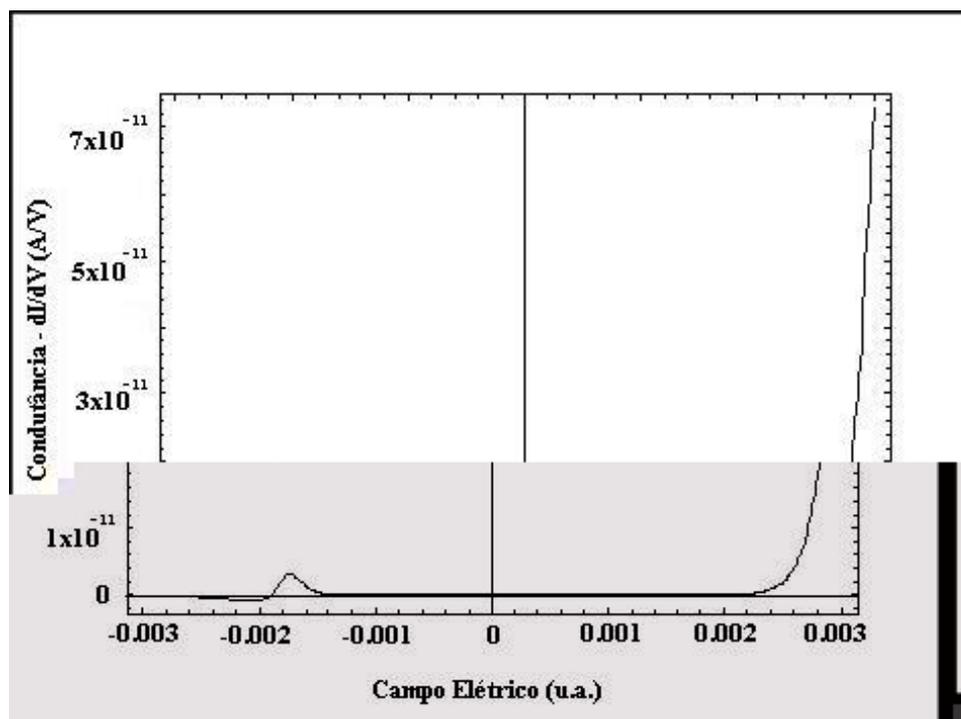


Figura 4.2: *Condutância molecular da molécula AMNB.*

A Fig. 4.1 tem claramente as características de uma curva de retificação, com a corrente que passa pela molécula sendo praticamente nula para valores negativos de campo elétrico, enquanto que, para campos elétricos mais elevados (a partir de $\approx 0,0026$ u.a.) aplicados no sentido inverso, a molécula passa a ser boa condutora. Como 1 u.a. de campo elétrico equivale a $51,422 \times 10^{10} V/m$, e a distância entre os eletrodos é de aproximadamente $11 \text{ \AA} = 11 \times 10^{-10} m$, o valor de campo citado acima equivale a uma diferença de potencial aplicada de $\Delta V = 1,47$ Volt. Na literatura, comportamentos de retificação para valores de campo elétrico da mesma ordem são encontrados em moléculas similares à AMNB [31, 20].

Uma simples explicação para a curva de retificação acima pode ser encontrada através de uma análise das Figs. 2.1 e 2.4 \rightarrow 2.7. De acordo com a Fig. 2.1, a faixa de campo elétrico onde ocorre retificação coincide com a faixa de campo onde o nível de Fermi do eletrodo 2 (ânodo) cruza (isto é, entra em ressonância) com os níveis **ocupados** da molécula neutra,

mais especificamente com o HOMO e o HOMO-1 (orbitais 76 e 75). Com isso, esperamos que a contribuição para as probabilidades mostradas na Eq. 4.1.2 correspondente à molécula no estado catiônico predomine sobre a contribuição da molécula como íon negativo: assim, a probabilidade de saída de um elétron da parte doadora da molécula para o eletrodo 2 deve ser maior que a probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 1 para a molécula. Além disso, dentre os orbitais ocupados espera-se que o HOMO seja o responsável pela 'gatilho' da corrente elétrica (comportamento que deve ser seguido de perto pelo HOMO-1), visto que o nível de Fermi do ânodo cruza com os níveis de energia desses orbitais próximo ao referido valor de campo elétrico. Uma maneira de verificar se de fato o 'disparo' da corrente se deve ao HOMO (ou ao HOMO-1) consiste em 'retirar' esses orbitais dos cálculos acima³. Na ausência do HOMO e do HOMO-1, a curva corrente \times campo elétrico teria o aspecto da Figura 4.3 .

Para valores negativos do campo elétrico externamente aplicado, vemos (Fig. 4.3) uma saliência na curva corrente \times campo que tem início em $\approx -0,0016$ u.a. De acordo com a Fig. 2.1, nesse valor de campo temos também um cruzamento entre o nível de Fermi do ânodo com o HOMO (orbital 76). Portanto, também para o sentido negativo do campo elétrico o transporte de buracos prevalece sobre o transporte de elétrons, ou seja, nessa faixa de campo a probabilidade de saída de um elétron da parte aceitadora⁴ da molécula para o eletrodo 1 é maior que a probabilidade de entrada de um elétron do eletrodo 2 para a molécula. Para sumarizar esses efeitos, nas Figs. 4.4 e 4.5 são mostradas as correntes calculadas para a molécula em cada um de seus dois estados iônicos simples.

Pela análise dos resultados mostrados nas Figs. 4.4 e 4.5, vemos que o estado iônico positivo da molécula corresponde ao mecanismo mais provável, visto que, enquanto a ordem

³Isso equivale a multiplicar por zero as equações envolvidas no cálculo da probabilidade de entrada (saída) dos orbitais em questão.

⁴Como estamos na situação em que o campo elétrico está aplicado no sentido negativo, a saída de um elétron ocorre agora pela parte aceitadora da molécula.

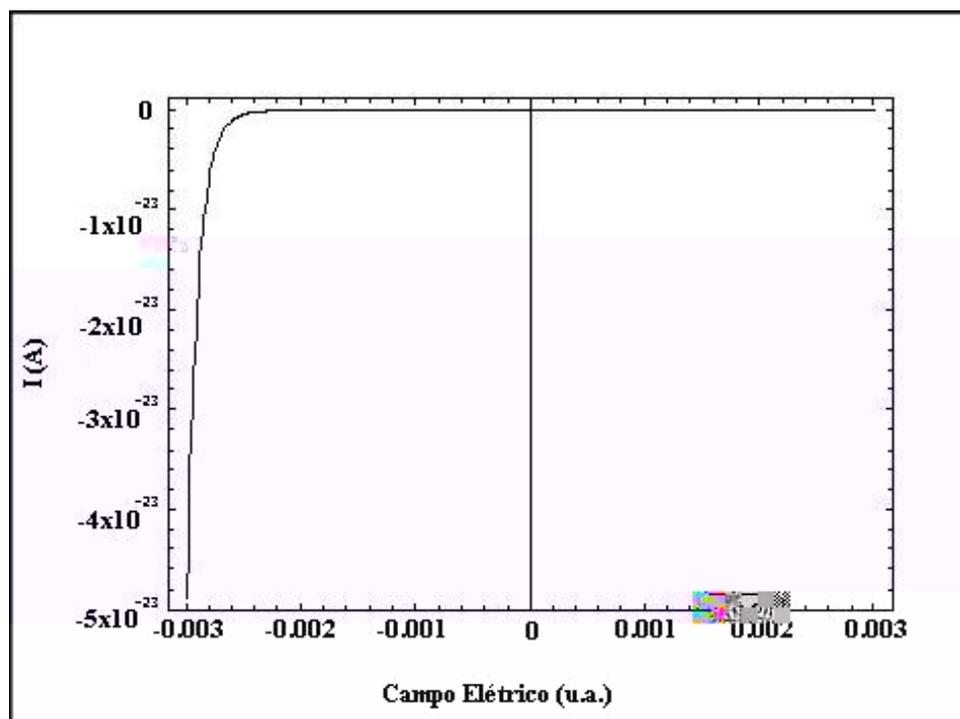


Figura 4.3: *Corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB sem a inclusão dos orbitais 75 e 76 (HOMO e HOMO-1)*

de grandeza da corrente para a molécula no estado catiônico é de $10^{-12}A$, para o estado iônico negativo ela é da ordem de $10^{-33}A$ o que, portanto, pode ser considerado como uma contribuição desprezível.

De nada valeria a ressonância entre os níveis se os orbitais ocupados da molécula neutra não estivessem localizados na parte doadora da molécula. Como o HOMO é o grande responsável pela mudança de comportamento da corrente e, de acordo com a Fig. 2.5, a probabilidade de encontrá-lo na parte doadora da molécula para esse intervalo de valores do campo elétrico é de aproximadamente 20%, podemos concluir que a existência de uma probabilidade não nula [9] (do lado de interesse da molécula) é suficiente para que surja a retificação mostrada na curva da Fig. 4.1. Em outras palavras, não é preciso que o orbital em questão esteja predominantemente localizado na parte doadora da molécula para termos a abertura de um canal de

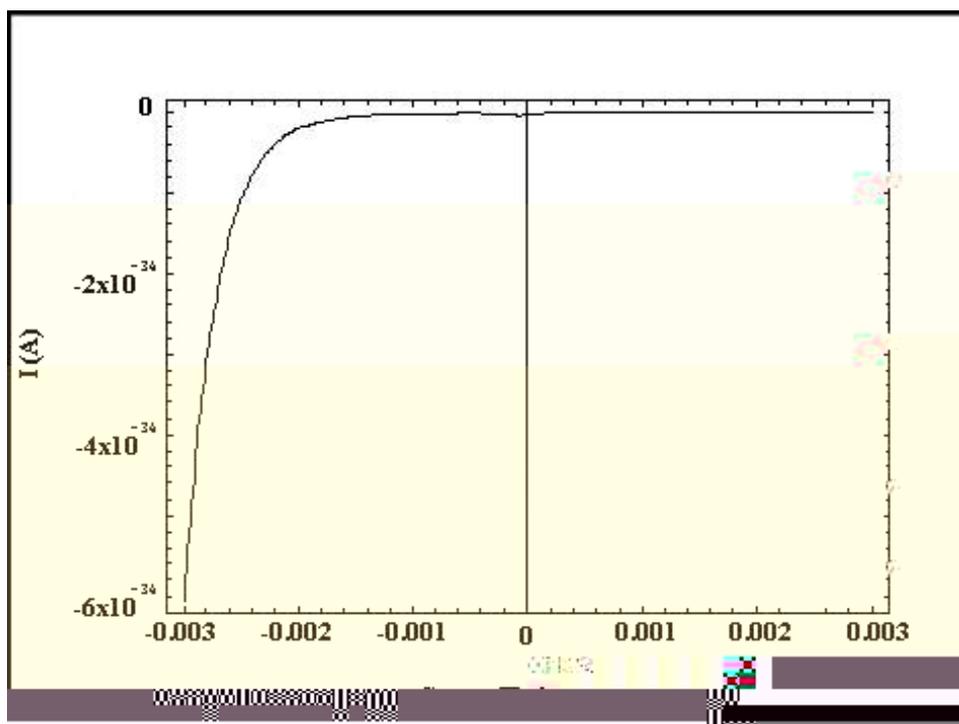


Figura 4.4: *Corrente × Campo Elétrico para a molécula AMNB no estado aniônico.*

condução pela molécula: uma probabilidade não nula (como de 10%, por exemplo) já se mostra suficiente para que isso (a abertura de um canal de condução) ocorra.

Por outro lado, como a corrente é proporcionada pelo produto das probabilidades de entrada, saída e de transição interna, devemos também observar a localização dos orbitais desocupados da molécula no estado catiônico. Para isso faremos uma média da localização dos orbitais desocupados da molécula carregada positivamente, ou seja, somaremos a probabilidade de localização dos orbitais desocupados⁵ (tanto \oplus_s quanto \ominus_s) e dividiremos essa soma pela quantidade desses orbitais ($Localização\ Média = \frac{\sum_i \Gamma_i}{\sum_i i}$). Vale salientar que essa média proporciona apenas uma visão geral da localização dos orbitais, de modo que, a partir dela, não é possível identificar a priori a localização de um orbital em particular.

De acordo com a Fig. 4.6, na região onde a corrente elétrica "dispara" ($\approx 0,0028$

⁵Lembrando que o orbital 76-beta corresponde à um estado desocupado quando a molécula está no estado catiônico.

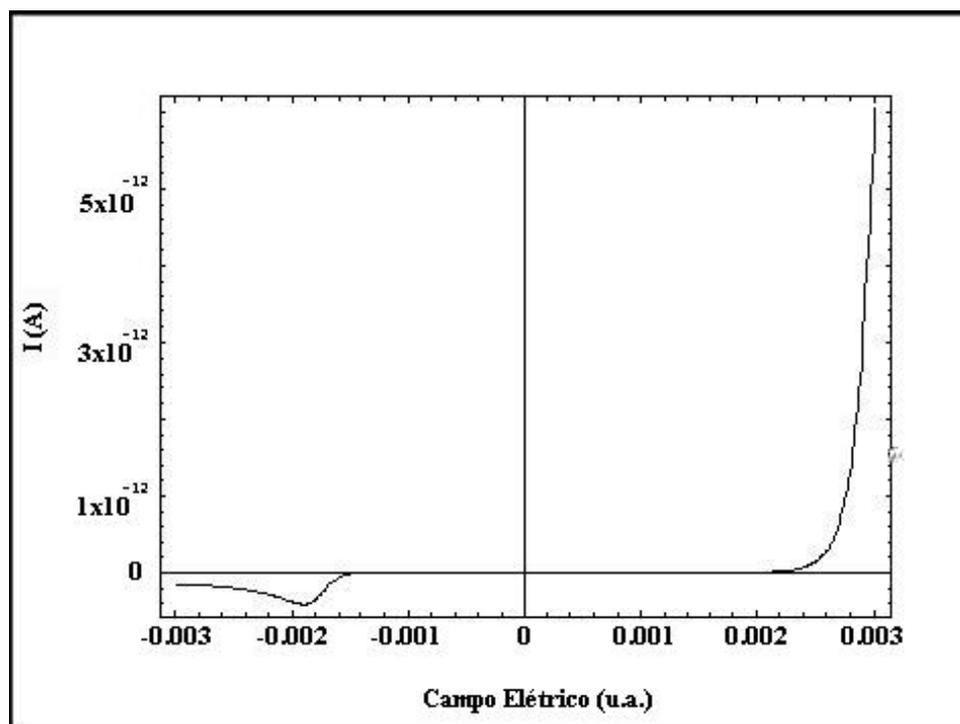


Figura 4.5: *Corrente \times Campo Elétrico para a molécula AMNB no estado catiônico.*

u.a.:) vemos que (em média) os orbitais desocupados da molécula no estado catiônico estão localizados: 52% no lado doador e 48% no lado aceitador. Portanto, existe uma probabilidade considerável de localização desses orbitais na parte aceitadora e, conseqüentemente, neste estado iônico a entrada de um elétron do catodo (ou a saída de um buraco da molécula para esse eletrodo) para a molécula, torna-se possível. Vemos então que o mecanismo mais provável para o transporte de cargas pela molécula corresponde à saída de um elétron de um orbital molecular ocupado da molécula para o ânodo, seguido da entrada de um elétron do catodo para um orbital molecular desocupado. Se os orbitais moleculares envolvidos nesses dois processos forem diferentes, então a configuração da molécula após esses dois processos corresponde a um estado excitado. O passo seguinte seria uma transição intramolecular desse estado excitado para o fundamental, fechando-se assim um ciclo. Portanto, de nada valeria a entrada e a saída de um elétron em orbitais moleculares diferentes, se a probabilidade transição entre esses dois orbitais

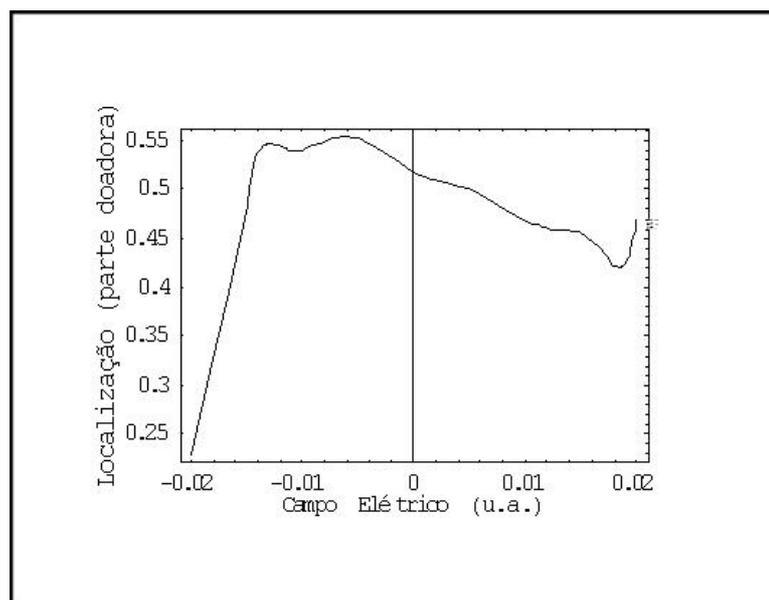


Figura 4.6: Média das localizações dos orbitais desocupados para a molécula AMNB no estado catiônico.

for nula. A Fig. 4.7, mostra uma média das probabilidades dessas transições que corresponde à soma das probabilidades de todas as transições possíveis dividida pela quantidade dessas transições.

De uma maneira geral, vemos que para a faixa de campo elétrico investigada ($\mathcal{E} = [-0;003 \text{ u.a.}; 0;003 \text{ u.a.}]$), as três probabilidades envolvidas no processo são diferentes de zero e, por tal motivo, temos uma curva de retificação.

Uma vez determinada a curva de corrente \times campo elétrico temos, enfim, condições de calcular a condutância da molécula. A Fig. 4.2 mostra que a partir de $\mathcal{E} \approx 0;002 \text{ a.u.}$ temos valores não nulos de condutância e um pequeno pico em $\mathcal{E} = -0;0017 \text{ u.a.}$ Nesses valores de campo elétrico, verificamos a passagem de corrente pela molécula e, portanto, a condutância está relacionada com a abertura de 'canais' de condução para o transporte de elétrons. Conforme mostramos na Fig. 4.3, na região de campo em questão esses canais correspondem ao orbital 76 (HOMO), tanto para o lado positivo quanto para o negativo do

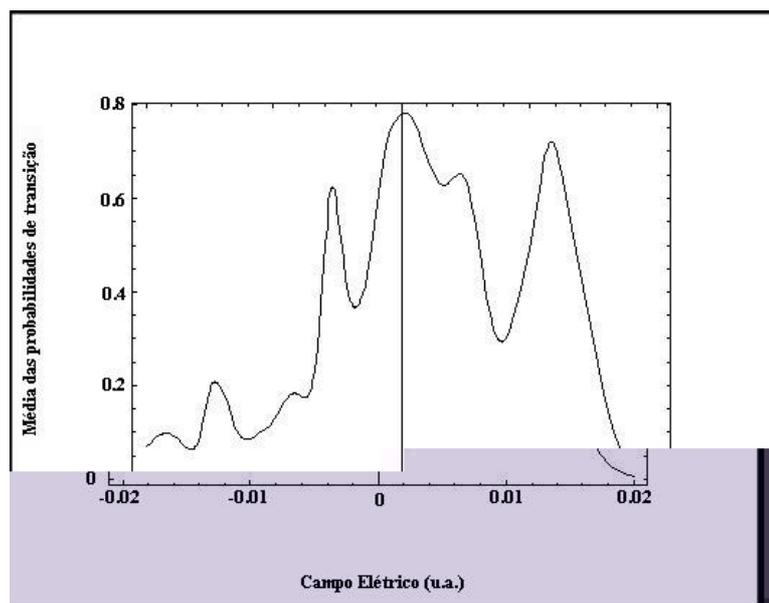


Figura 4.7: Média das probabilidades de todas as possíveis transições.

campo elétrico.

4.2 Um 'iceberg' por inteiro

Poderíamos ir um pouco mais além para valores de campo elétrico aplicado, e ver como se comportaria a curva da variação da corrente versus campo elétrico aplicado caso continuássemos aumentando a intensidade do mesmo.

De acordo com a Fig. 4.8, vemos que a curva de retificação mostrada inicialmente é apenas parte de um processo mais complexo: muito embora a tendência de uma boa condutividade seja mantida, para o sentido positivo de campo elétrico com intervalo entre $\approx -0,02$ u.a. e $\approx 0,02$ u.a., ao invés de uma simples curva de retificação temos três picos na corrente elétrica no lado positivo do campo aplicado e dois picos na parte negativa. Curvas de tensão \times corrente semelhantes a essa também sugerem na literatura [32, 33] na faixa de campo elétrico considerada. Enquanto o primeiro pico tem início em $\approx 0,002$ u.a. com o máximo em $\approx 0,0024$ u.a., o início do segundo ocorre durante o processo de fechamento do primeiro, tendo seu

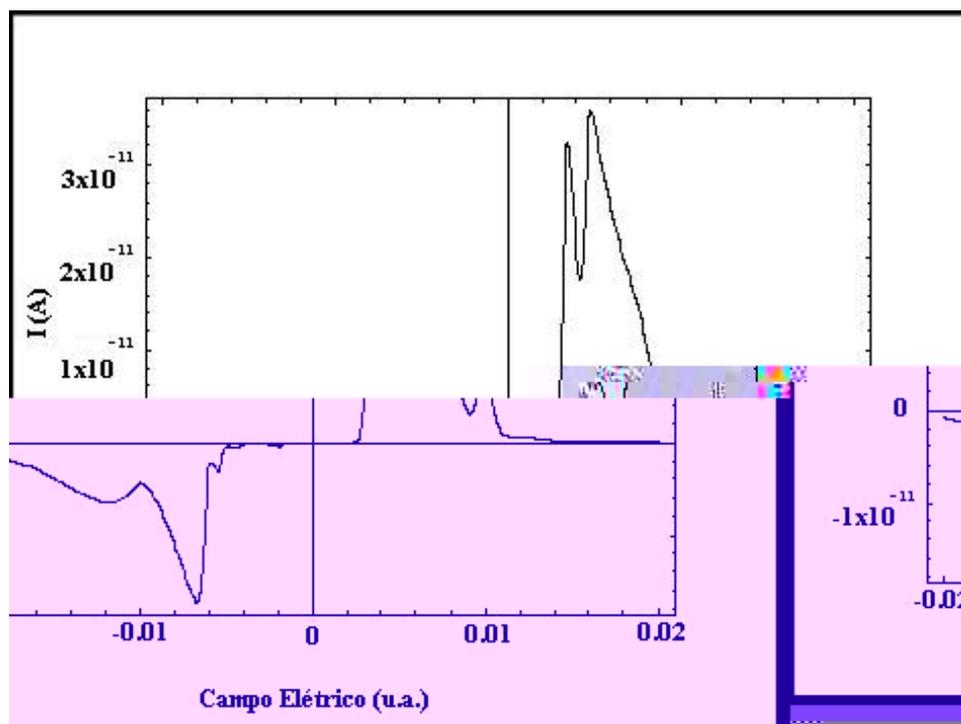


Figura 4.8: Curva corrente \times campo elétrico para $-0;02 \text{ u.a.} \leq \varphi \leq 0;02 \text{ u.a.}$.

valor máximo em $\varphi \approx 0;0043 \text{ u.a.}$. Após esse valor, a corrente decai, chegando a um mínimo local em $\varphi \approx 0;009 \text{ u.a.}$ e em seguida, a partir desse valor, a corrente aumenta novamente, atingindo um máximo local em $\varphi \approx 0;01 \text{ u.a.}$, tornando-se nula a partir daí.

A presença de picos mostra que para determinados valores de campo elétrico a corrente é 'ligada', enquanto que para outros ela é 'desligada'. Como a barreira (trapezoidal) por onde o elétron tunela não sofre alterações radicais com a alteração do campo elétrico, é razoável esperar que esse comportamento da corrente surja como reflexo de dois fatores. O primeiro deles deve corresponder ao cruzamento entre os níveis de energia da molécula e o nível de Fermi do eletrodo: uma vez satisfeita a condição de ressonância, a probabilidade de tunelamento de um elétron de um dos eletrodos para a molécula aumenta consideravelmente. O segundo fator diz respeito à localização dos orbitais moleculares: o tunelamento ressonante entre molécula e eletrodo só é possível se existir uma probabilidade finita de encontrarmos o orbital em questão localizado

do outro lado da barreira. No entanto, como vimos no Capítulo 2, a localização de um orbital molecular muda bruscamente com a variação do campo elétrico e, em um segundo momento, com a possível interação dos orbitais moleculares (como no caso do 'não cruzamento'). Logo, esperamos que tal comportamento também esteja presente na corrente elétrica.

Como o cruzamento do nível de Fermi do ânodo com os níveis de energia ocupados da molécula ocorre primeiro que o cruzamento do nível de Fermi do catodo com os orbitais desocupados, mais uma vez nossa expectativa deve ser de que o transporte de buracos (saída de um elétron da parte doadora da molécula) prevaleça sobre o transporte de elétrons (entrada de um elétron da parte aceitadora da molécula). Abaixo, Nas Figs. 4.9 e 4.10, mostramos o comportamento esperado tanto para o cátion quanto para o ânion, quando o campo elétrico varia na faixa em questão.

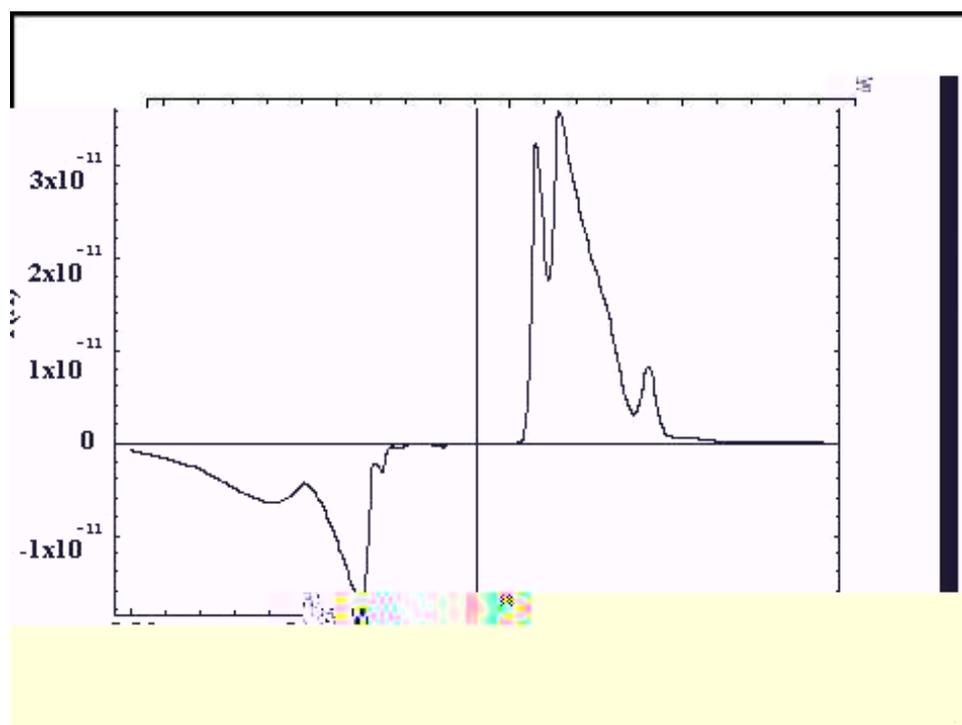


Figura 4.9: *Corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB no estado catiônico.*

As Figs. 4.9 e 4.10 mostram que, de fato, para a molécula no estado catiônico a

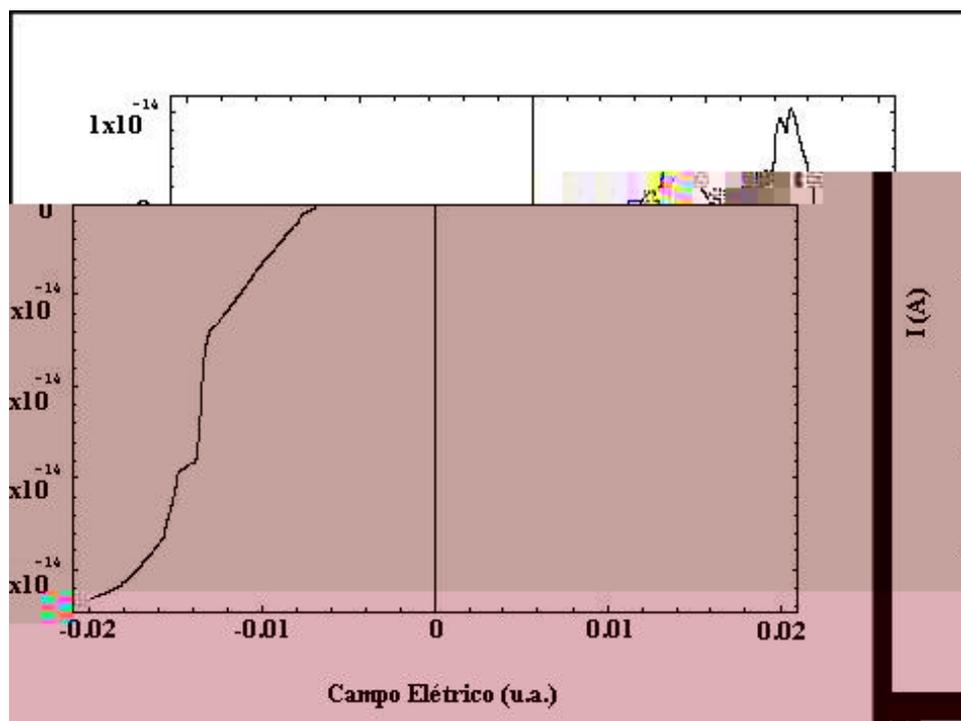


Figura 4.10: *Corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB no estado aniônico.*

corrente é cerca de mil vezes maior que para o caso aniônico e, portanto, ao tentar entender o comportamento da corrente que passa pela molécula em função do campo elétrico aplicado, iremos limitar nossa discussão a esse estado (cátion).

Inicialmente, devemos salientar que os picos na corrente elétrica observados na Fig. 4.8 estão relacionados com a molécula no estado catiônico. De fato, de acordo com a Fig. 2.1, a região entre o cruzamento do ânodo com os níveis ocupados corresponde à faixa de campo elétrico dada por $\approx [0;0026 \text{ u.a.}; 0;0080 \text{ u.a.}]$, enquanto que, para os níveis desocupados, o cruzamento com o catodo ocorre no intervalo $\approx [0;012 \text{ u.a.}; 0;015 \text{ u.a.}]$. Vemos então que para o campo elétrico aplicado no sentido positivo, a origem do primeiro pico de corrente corresponde ao cruzamento entre os dois orbitais ocupados de maior energia (HOMO e HOMO-1) visto que, tanto para o HOMO-2 (orbital 74) como para o HOMO-3 (orbital 73), a ressonância com o nível de Fermi do eletrodo 2 só ocorre a partir de $\approx 0;006 \text{ u.a.}$, uma região para a qual a

corrente é decrescente. Caso a contribuição dos orbitais 74 e 73 fosse efetiva, isso acarretaria uma mudança de comportamento na corrente para os valores de campo onde o nível de Fermi do ânodo cruza com esses orbitais, fato que não é verificado. Como ilustração da contribuição do orbital 76 (HOMO), a exclusão⁶ desse orbital das equações que deram origem à curva da Fig. 4.8, altera o perfil da curva de $I \times \lambda$ para aquele dado pela Fig. 4.11.

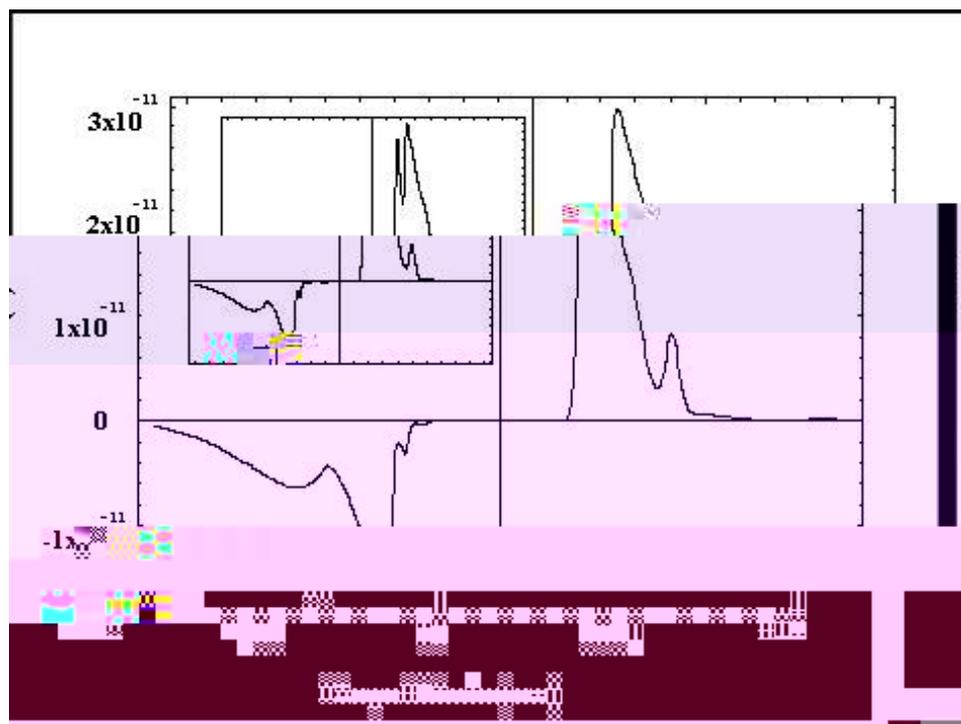


Figura 4.11: Curva da corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB excluindo-se apenas o orbital 76 (HOMO). Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.

Vemos então que, de fato, o primeiro pico na curva $I \times \lambda$ é gerado pelo HOMO. Excluindo agora o orbital 75 (HOMO-1), a curva $I \times \lambda$ teria o perfil mostrado na Fig. 4.12.

Se agora, multiplicarmos por zero ao mesmo tempo as funções que envolvem as probabilidades de entrada e saída relacionadas com os orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO), a curva de corrente \times campo teria o perfil da Fig. 4.13.

⁶O verbo excluir neste caso deve ser interpretado como multiplicar por zero as equações que envolvem as probabilidades de entrada e saída do orbital em questão.

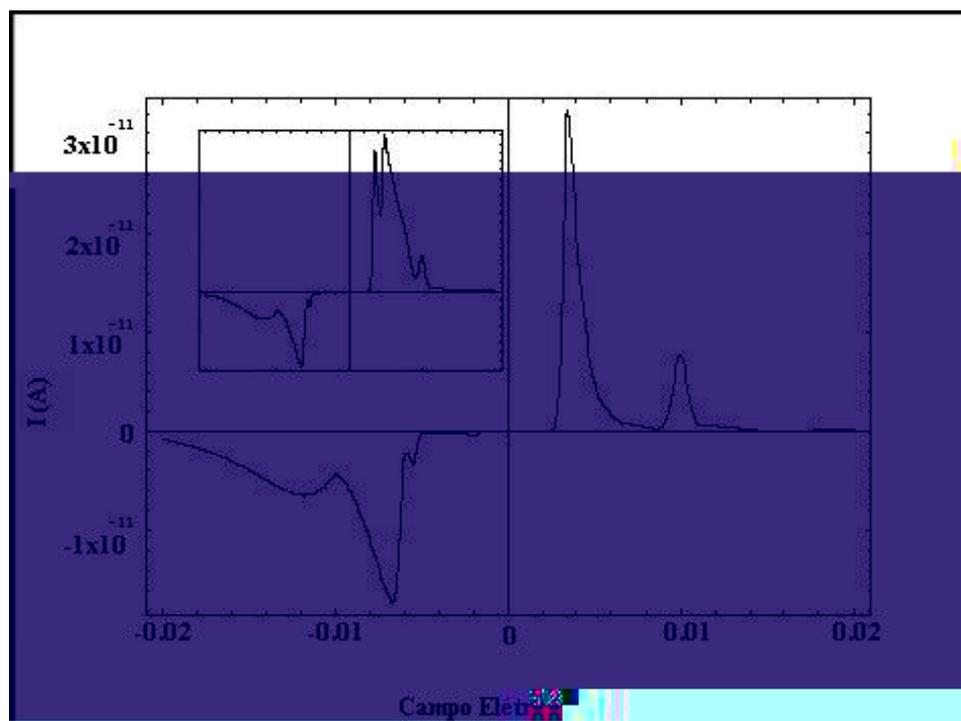


Figura 4.12: Curva da corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB excluindo-se o orbital 75. Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.

De acordo com a Fig. 4.11, vemos que para a parte positiva do campo elétrico, o primeiro pico de corrente corresponde à 'abertura' do orbital 76 (HOMO), enquanto canal de condução para o transporte de elétrons pela molécula. Concomitantemente com a abertura e o fechamento desse canal (orbital 76), temos a abertura de outro canal de condução, dessa vez representado pela contribuição do orbital 75 (HOMO-1). Para o sentido positivo do campo aplicado, a abertura desses dois canais ocorre para valores de campo elétrico muito próximos ($\approx 0,0035 \text{ u.a.}$ e $\approx 0,004 \text{ u.a.}$), fato esse que pode ser entendido mediante uma análise da Fig. 2.1. Nela, vemos que a ressonância entre o catodo e esses níveis ocorre numa região de não cruzamento entre esses orbitais e, conseqüentemente, nessa região é pequena a diferença de energia entre esses dois níveis.

Ainda com relação aos orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO), vemos que existe uma

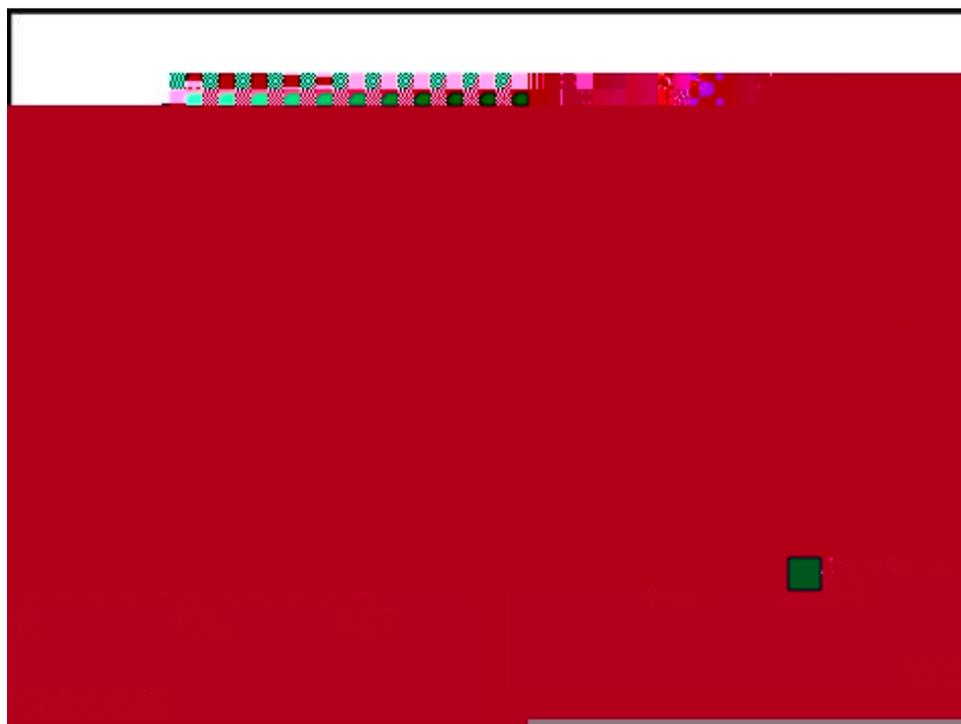


Figura 4.13: *Curva da corrente \times campo elétrico para a molécula AMNB excluindo-se os orbitais 75 (HOMO-1) e 76 (HOMO), ao mesmo tempo. Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.*

diferença considerável na largura dos picos, ou seja, o pico relativo ao orbital 76 (HOMO) é muito mais estreito que o pico relativo ao orbital 75 (HOMO-1). A explicação para esse fato pode ser obtida novamente com o auxílio dos resultados do Capítulo 2. De acordo com as Figs. 2.5 vemos que a partir de $\mu = 0,005$ u.a.: o orbital 76 (HOMO) está predominantemente localizado na parte aceitadora da molécula, fato esse que reduz a probabilidade de tunelamento de um elétron desse orbital para o ânodo; em outras palavras, temos um processo de fechamento deste canal de condução logo após a sua abertura (Fig. 2.5). Já para o orbital 75 (HOMO-1), o 'tempo de permanência' desse orbital na parte doadora da molécula se estende para valores superiores a $\mu = 0,005$ u.a. (Fig. 2.5) e, conseqüentemente, o pico mais largo da curva $I \times V$ (referente ao orbital 75) é reflexo desse comportamento.

Os resultados apresentados até o agora mostram que para valores de campo elétrico

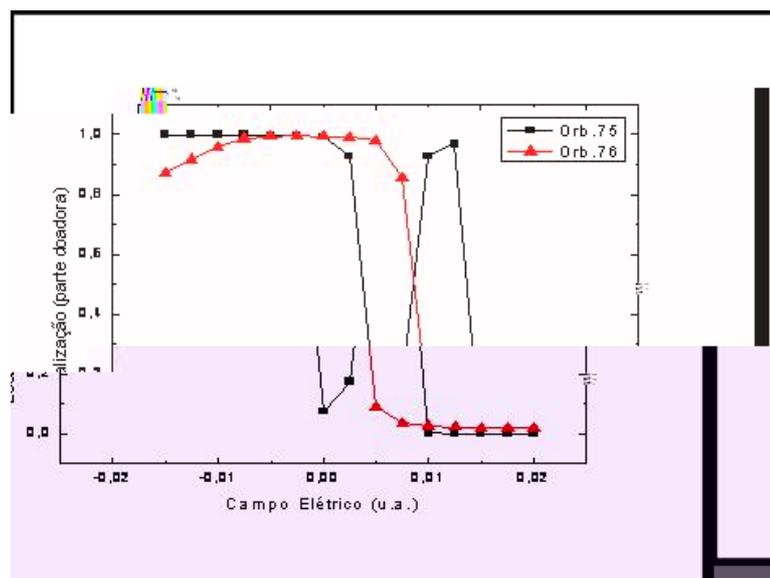


Figura 4.14: Localização dos orbitais 75 e 76 da molécula AMNB em função do campo aplicado.

com intervalo entre $-0,02 \text{ u.a.} \leq x \leq 0,02 \text{ u.a.}$, o transporte de buracos pela molécula predomina sobre o transporte de elétrons e, como tal transporte implica em um tunelamento ressonante de elétrons localizados na parte doadora da molécula para o ânodo, a mudança na localização dos orbitais ocupados (HOMO e HOMO-1) da parte doadora para a aceitadora reduz a probabilidade de tunelamento e, com isso, a corrente cai consideravelmente. Tal efeito é conhecido na literatura [32] como NDR (negative differential resistance) e, moléculas que apresentam esse comportamento tem sido sugeridas como adequadas para uso em 'dispositivos de memória' [32].

Note no entanto que até agora, nada foi falado a respeito dos orbitais 74 (HOMO-2) e 73 (HOMO-3). Uma vez que nas curvas mostradas nas Figs. 4.11 \rightarrow 4.13 esses orbitais sempre estiveram presentes nos cálculos, podemos concluir que tanto o lado negativo da corrente, quanto o pequeno pico em $x = 0,01 \text{ u.a.}$, estão atrelados a esses orbitais. O pequeno pico na curva $I \times x$, em $x \approx 0,01 \text{ u.a.}$, corresponde a uma região do campo aplicado onde não há cruzamento entre o nível de Fermi do ânodo com qualquer orbital ocupado. Novamente,

se recorrermos ao Capítulo 2 vemos que na Fig. 2.1 essa região de campo corresponde ao 'não cruzamento' entre os orbitais 73 e 74 e, portanto, nessa região temos uma inversão na localização do orbital 74 (Fig. 2.5). Esperamos com isso que o segundo pico de corrente seja de 'responsabilidade' do orbital 74, de modo que se excluíssemos este orbital dos cálculos o segundo pico não mais estaria presente na curva. A Fig. 4.15 mostra que isso de fato acontece.

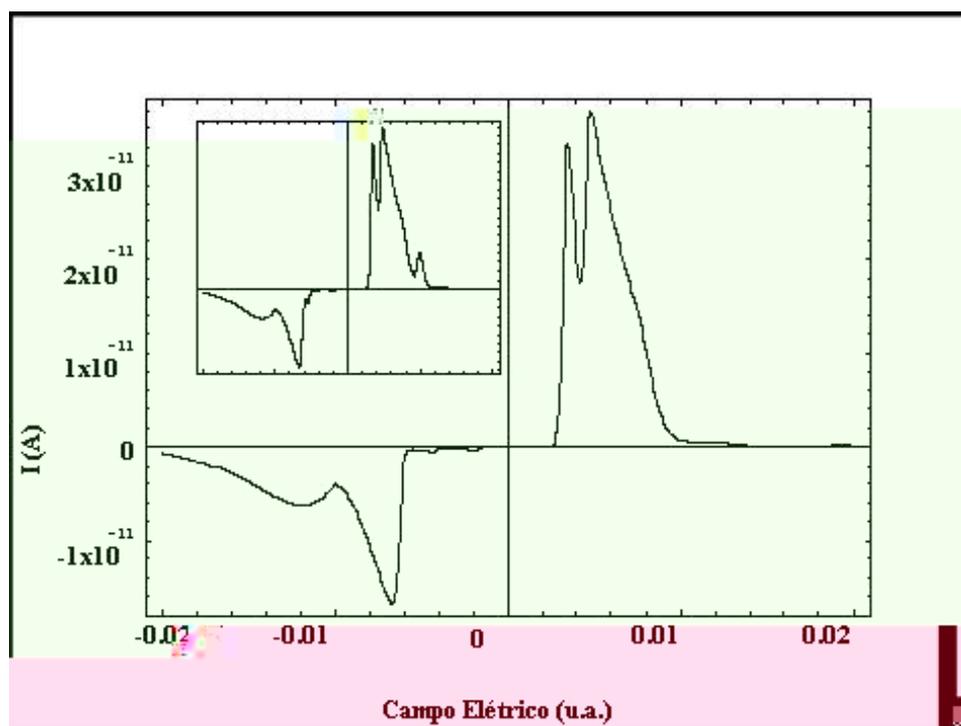


Figura 4.15: Curva de corrente x campo elétrico para a molécula AMNB sem o orbital 74 (HOMO-2). Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.

Por fim, vemos que de todos os picos encontrados quando da aplicação de um campo externo no sentido positivo do campo, nenhum está relacionado com o orbital 73 (HOMO-3). Uma vez que, de acordo com a Fig. 2.1, o cruzamento do nível de Fermi do ânodo com esse orbital acontece para $\mu = 0,0075$ u.a. e que, como pode ser visto na Fig. 2.5, a probabilidade de encontrarmos esse orbital localizado na parte doadora da molécula em $\mu = 0,0075$ u.a. é muito pequena ($\approx 1\%$), vemos que para $\mu > 0$ u.a. a contribuição desse orbital para a curva

$I \times \eta$ não dá origem a nenhum pico, limitando-se a causar uma pequena 'saliência' na parte decrescente do pico gerado pelo orbital 75, conforme mostra a Fig. 4.16.

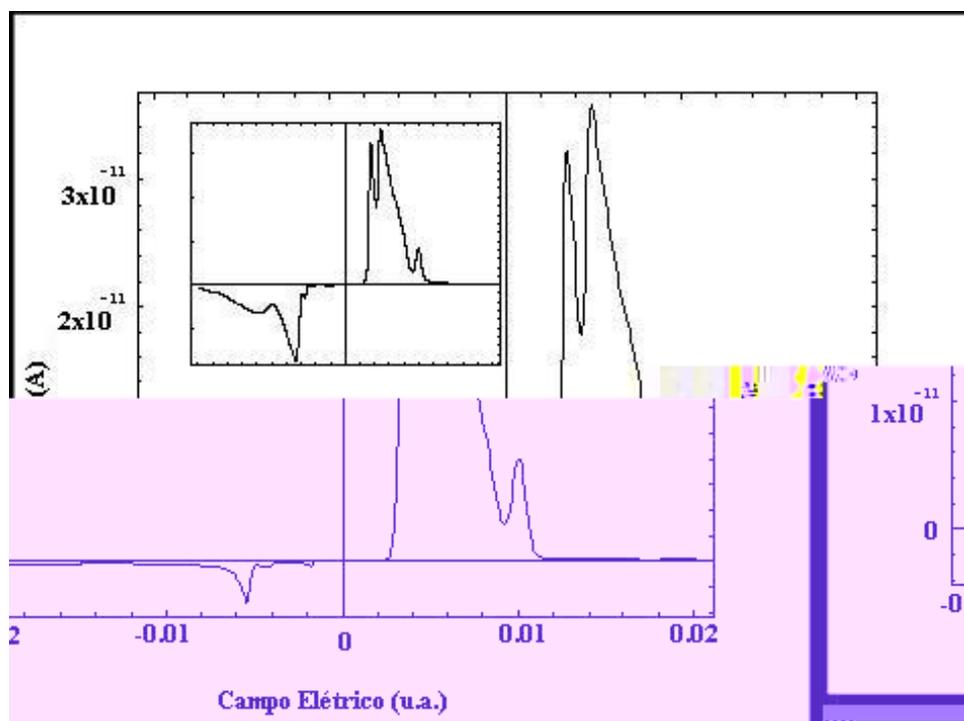


Figura 4.16: Curva $I \times \eta$ sem o orbital 73 (HOMO-3) para a molécula AMNB. Em detalhe, a curva original levando-se em conta todos os orbitais.

Muito embora de acordo com o que é mostrado na Fig. 4.16, a contribuição do orbital 73 seja desprezível para o sentido positivo do campo elétrico, o mesmo não podemos afirmar para o sentido negativo do mesmo. Para esse sentido, vemos que com exceção de um pequeno pico em $\eta \approx -0;0055 \text{ u.a.}$ (que, de acordo com a Fig. 4.15, está atrelado ao orbital 74 (HOMO-2)), o restante da curva $I \times \eta$ é predominantemente determinado apenas pelo orbital 73 (HOMO-3). O motivo do 'monopólio' desse orbital para o sentido negativo do campo aplicado pode ser entendido novamente com o auxílio das Figs. 2.1 e 2.5. De acordo com essas figuras, vemos que o nível de Fermi do ânodo cruza com esse orbital em $\eta = 0;006 \text{ u.a.}$; valor de campo elétrico para o qual a corrente elétrica é 'ligada'. A corrente atinge um máximo global em $\eta = -0;0075 \text{ u.a.}$, valor de campo que coincide com a probabilidade máxima desse orbital ser encontrado na

parte aceitadora da molécula neutra. Uma vez que a corrente depende não apenas da saída de um elétron da molécula para o ânodo, mas também da entrada de um elétron do cátodo para a molécula no estado catiônico, o decréscimo da corrente até valores próximos de zero, se deve ao fato de que a localização média dos orbitais desocupados no lado doador da molécula no estado catiônico tende a zero (Fig. 4.6).

Por último, porém não menos importante, é o cálculo da condutância da molécula (Fig. 4.17). Desde que atendidos outros requisitos como a localização do orbital, quando temos um cruzamento de um orbital molecular com um nível de Fermi abre-se um canal de condução para o transporte de elétrons (ou buracos). A abertura de um canal de condução implica em um 'pico positivo' de condutância. Analogamente, o fechamento de um canal deve resultar em um 'pico negativo'. Como para o sentido positivo do campo elétrico temos duas aberturas e dois fechamentos de 'canais' de condução, a condutância nessa faixa de campo corresponderá a dois picos positivos e dois picos negativos.

De acordo com a análise da corrente elétrica, o primeiro pico positivo na condutância corresponde ao cruzamento do nível de energia do orbital 76 com o nível de Fermi do ânodo. O fechamento desse canal de condução provocado pela mudança na localização corresponde ao primeiro pico negativo. Entretanto, conforme dito anteriormente, tanto a 'abertura' quanto o 'fechamento' do orbital 76 acontecem simultaneamente com a 'abertura' do orbital 75. Portanto o segundo pico na curva da condutância corresponde à sobreposição da abertura do orbital 75 com o fechamento do orbital 76, e não, necessariamente, à abertura desse canal de condução (orbital 75) em si. Assim, se excluíssemos o orbital 76 nos cálculos da condutância teríamos o comportamento que seria devido puramente ao orbital 75, sem qualquer influência do seu 'vizinho' (Fig. 4.18).

Por sua vez, o terceiro pico positivo e o terceiro pico negativo correspondem à 'abertura'

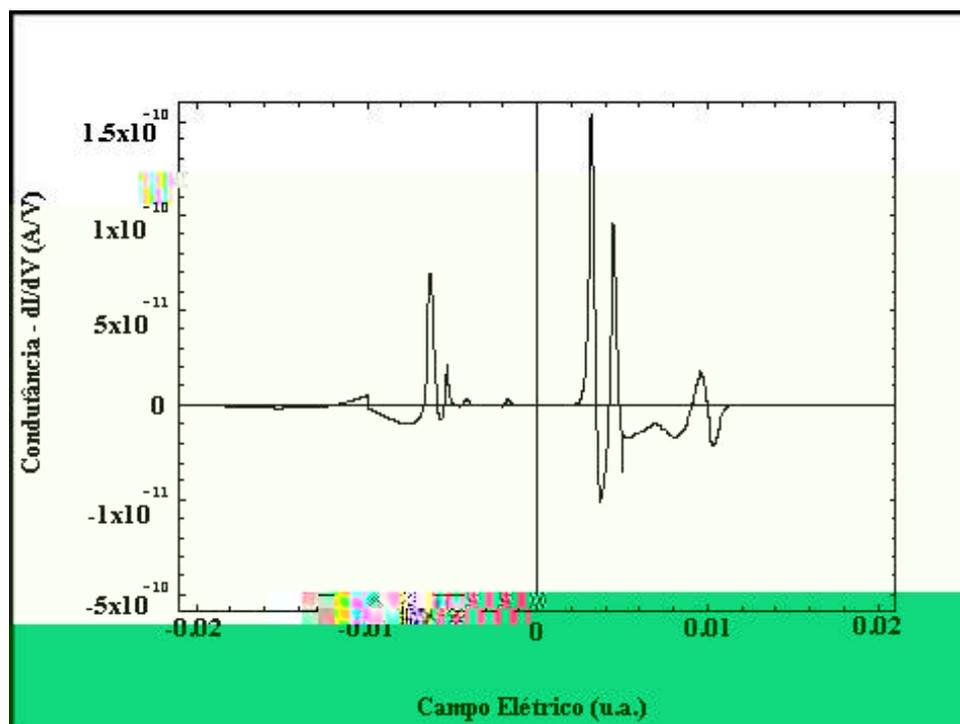


Figura 4.17: *Condutância obtida derivando a curva da Fig. 4.8.*

e ao 'fechamento' do orbital 74 como canal de condução. A abertura desse canal está relacionada com a inversão local (brusca) desse orbital, causada pelo não cruzamento com o orbital 73. Para o lado negativo do campo elétrico, as únicas contribuições não desprezíveis ocorrem em $x = -0,005 \text{ u.a.}$ e em $x = -0,006 \text{ u.a.}$. De fato, nesses pontos temos um pequeno pico positivo seguido por um outro negativo, correspondentes à 'abertura' e ao 'fechamento' do orbital 74 e com a 'abertura' e a migração suave da localização do orbital 73 para a parte aceitadora da molécula. Se excluíssemos esses dois orbitais (73 e 74), a curva de condutância seria dada pela Fig. 4.19.

Por fim, para valores de campo aplicado onde $|x| < 0,013 \text{ u.a.}$ não temos mais o surgimento de picos. Nessa região de campo elétrico, mesmo havendo o cruzamento do nível de Fermi do catodo com orbitais moleculares desocupados (UMOS), não temos abertura de 'canais' de condução. A abertura de um canal de condução para o sentido negativo do campo

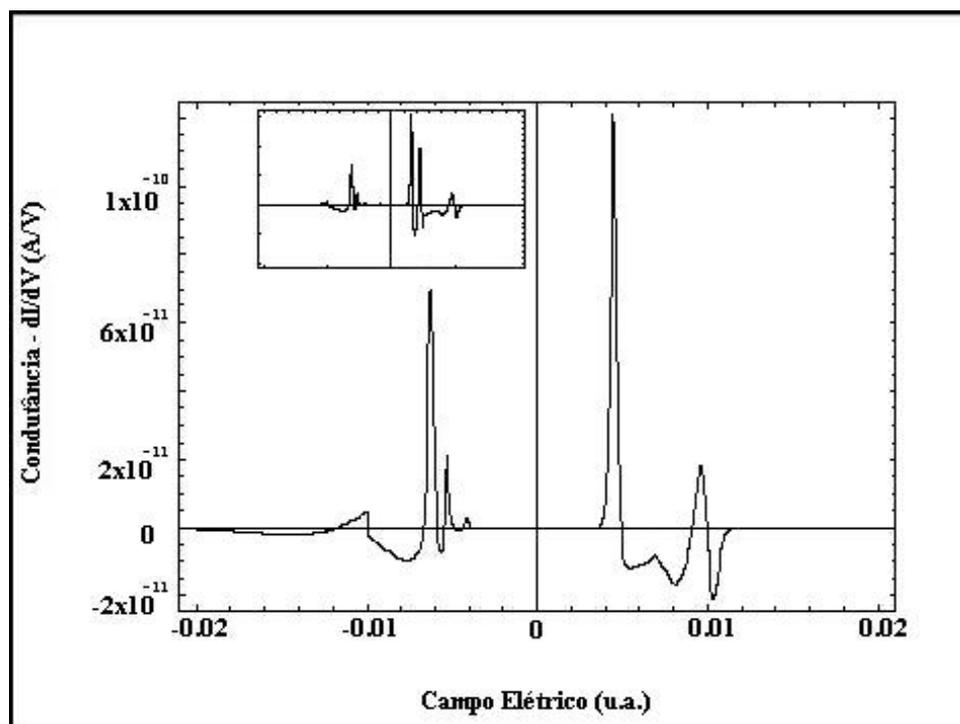


Figura 4.18: Curva de condutância para a molécula AMNB excluindo-se o orbital 76 (HOMO) dos cálculos. Em detalhe, a curva de condutância com todos os orbitais moleculares.

elétrico implica tanto na ressonância entre os níveis ocupados do catodo (eletrodo 2) com os níveis desocupados da molécula, quanto na localização desses orbitais desocupados (UMOS) na parte doadora da molécula. Dessa forma, de acordo com a Fig. 2.7 vemos que os UMOS estão predominantemente localizados na parte aceitadora da molécula e, por tal motivo, mesmo havendo cruzamento entre um nível ocupado do eletro e desocupado da molécula, não temos a abertura de canais de condução. O mesmo raciocínio vale para o sentido positivo do campo elétrico: para que de fato tenhamos a abertura de canais de condução, além da ressonância entre níveis ocupados do eletrodo 1 (catodo) com os UMOS da molécula, é necessário que os orbitais desocupados estejam localizados na parte aceitadora da molécula. Novamente de acordo com as Figs. 2.7 e 2.1, sempre que há ressonância entre um nível ocupado do catodo com um nível desocupado da molécula, este último encontra-se localizado na parte doadora, acarretando na

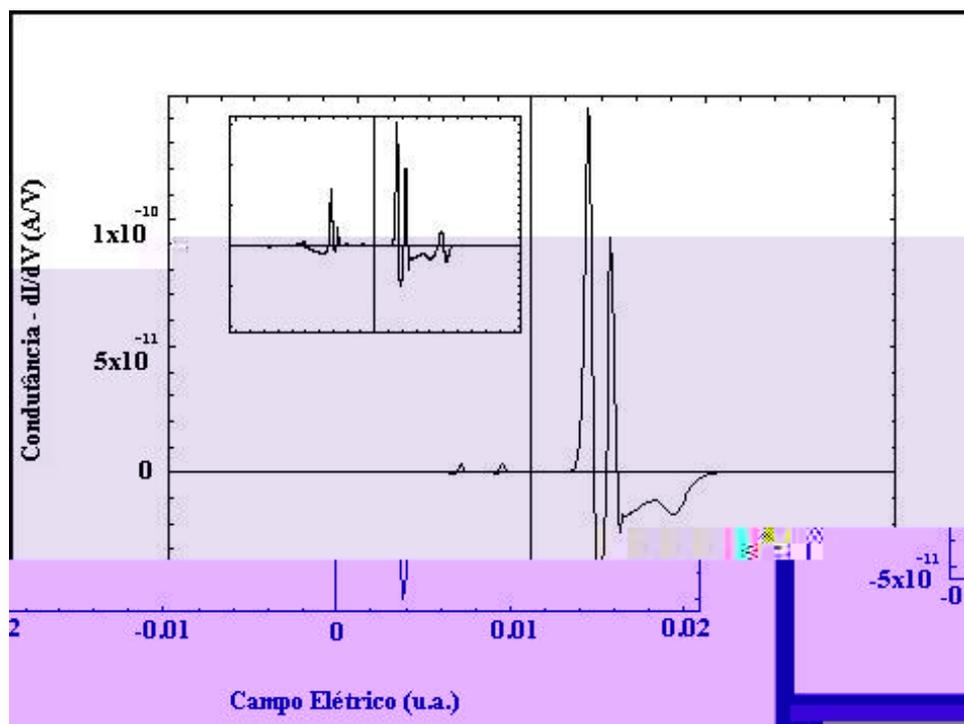


Figura 4.19: Curva de condutância para a molécula AMNB excluindo-se os orbitais 73 e 74 dos cálculos. Em detalhe, a curva de condutância com todos os orbitais moleculares.

não abertura de canais de condução também nesse sentido do campo aplicado.

Então, como regra geral vemos que não basta haver ressonância. Para que o transporte de elétrons (ou de buracos) ocorra através da molécula é preciso também que haja uma localização dos orbitais moleculares de fronteira na parte de 'interesse' da molécula, o que discutiremos com mais detalhes no capítulo 5.

Capítulo 5

Perspectivas e conclusões

5.1 Conclusão

Nessa dissertação desenvolvemos um modelo de transporte de elétrons entre dois eletrodos através de uma única molécula (AMNB) a eles conectada, levando-se em conta três processos: dois envolvendo o tunelamento entre molécula-metal e metal-molécula, e um terceiro envolvendo um decaimento de um estado excitado da molécula para seu estado fundamental. A diferença básica entre esse e os demais trabalhos [16, 21, 22, 20] não reside nos processos de transferência do elétron (metal-molécula-metal), mas sim no tratamento dado para a molécula durante esse processo que, dentre outros, inclui a localização espacial dos orbitais de fronteira na molécula em todos os possíveis estados iônicos.

Assumindo que o acoplamento entre molécula e eletrodo é forte ($> e^2/h$) em ambos os lados, devemos usar a teoria de Landauer, que por sua vez é baseada em espalhamento [21]. Por considerar que o tempo de tunelamento é muito menor que o tempo de relaxação intramolecular, esse modelo não leva em conta a molécula em seus possíveis estados iônicos [16]. Em contrapartida, se o acoplamento entre a molécula e os eletrodos for fraco ($< e^2/h$) e as energias envolvidas no processo de tunelamento forem muito maiores que $K_B T$, o transporte se dá por uma sequência de tunelamentos, com a molécula sendo sucessivamente carregada e

descarregada. Vale salientar que, neste último caso, a molécula é tratada como um ponto quântico [16].

Um ponto quântico é uma nanoestrutura pontual, uma pequena ilha de um material com um certo gap sobre a superfície de um outro material de gap maior. Dessa forma, o elétron fica confinado nas três direções, e dizemos então que este sistema apresenta dimensão zero. Devido ao confinamento, os elétrons em um ponto quântico têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Por esta razão, pontos quânticos são por vezes chamados átomos artificiais [34]. Modelar a molécula como um ponto quântico implica em atribuir uma dimensão zero à mesma, um tratamento que não foi adotado neste trabalho sob a seguinte justificativa: apesar de confinado em níveis discretos, os elétrons nos orbitais moleculares possuem uma distribuição espacial não nula, ou seja, mesmo confinados em um nível de energia discreto, um elétron em uma molécula tem probabilidade finita de ser encontrado em diversas regiões do espaço. Por tal motivo, tratamos a molécula com uma estrutura interna mais rica que a de um simples ponto quântico.

Os resultados apresentados nesse trabalho mostram que não basta que haja ressonância entre níveis ocupados (desocupados) dos eletrodos com níveis moleculares desocupados (ocupados). A condição de ressonância deve ocorrer simultaneamente com a localização espacial de um orbital molecular na região apropriada. O fator de localização Γ introduzido no Capítulo 3 ajuda a melhor identificar a mudança da localização espacial dos orbitais de fronteira por ação do campo aplicado como o grande responsável pela abertura e fechamento de canais de condução na molécula, tanto como por aqueles causados por inversões locais nas regiões de não cruzamento. Caso não tivéssemos introduzido a contribuição específica do Γ , efeitos como NDR não estariam presentes na curva $I \times V$.

Além disso, ao considerarmos ainda as localizações dos orbitais de fronteira para a

molécula no estado iônico, vimos que orbitais que antes (molécula neutra) estavam localizados em uma parte específica da molécula (doadora ou aceitadora), no estado iônico, passam a ser deslocalizados. Tal fato faz com que uma probabilidade ¹ que antes (molécula neutra) era nula, passe a ser diferente de zero. Como estamos lidando com uma sequência de probabilidades, uma probabilidade nula resultaria em uma curva $I \times \mu$ também nula: tal fato resolve o problema da previsão de corrente nula [20] para pequenos valores de campo elétrico em sequência de tunelamentos.

5.2 Perspectivas.

Sabemos que apesar de obtermos resultados fisicamente plausíveis, eles concernem apenas a uma molécula. Logo, é natural a extensão do presente trabalho pela busca por resultados mais consistentes através da aplicação do método desenvolvido nessa dissertação em outras moléculas. Além disso, é bem sabido [33] que tanto os níveis de energia, quanto a estrutura eletrônica de uma molécula, diferem quando ligamos a mesma à átomos de ouro. Portanto, obter curvas de corrente elétrica em função do campo externo aplicado ($I \times \mu$) com a presença de átomos de ouro ligados à molécula bem como uma consideração explícita do acoplamento entre os átomos de enxofre com os átomos de ouro, também seria uma extensão natural desse trabalho. Uma possível maneira de realizar tal tarefa seria considerar a largura da barreira trapezoidal como uma largura efetiva, ou seja, $d^{ef} = d(1 - \pm)$: onde \pm é uma grandeza adimensional ($0 \leq \pm \leq 1$) que ‘mede’ o grau de acoplamento entre os átomos de ouro e enxofre na molécula. Assim sendo, caso tivéssemos $\pm = 1$ não haveria barreira e, se $\pm = 0$ a largura da barreira seria dada pela distância entre os átomos de ouro e de enxofre.

Vimos também que nas equações desenvolvidas no Capítulo 3 para o cálculo da corrente que passa através da molécula, a presença não apenas de um termo real relativo à corrente

¹Pode ser, por exemplo, a probabilidade de saída de um elétron da molécula (ânion) para o ânodo.

efetiva, mas também o surgimento de uma parte imaginária que, em última instância, pode ser interpretada como uma espécie de ‘capacitância molecular’. A partir dessas grandezas adimensionais, podemos imaginar primeiramente um circuito com corrente não estacionária, 100% molecular, com um formalismo análogo ao de um circuito RC (clássico), com as devidas ressalvas: um mesmo orbital molecular pode apresentar, simultaneamente, propriedades capacitivas e resistivas, ou seja, um orbital molecular pode ser 40% capacitor e 60% resistor ou vice-versa. Para isso, poderíamos associar as propriedades ‘capacitivas’ e ‘resistivas’ da molécula com as partes real e imaginária da impedância de um circuito RC (clássico) e, a partir daí, inserir explicitamente dependências temporais oscilatórias, imaginando assim a construção de um circuito de corrente alternada puramente molecular.

Apêndice A

Rotacionando a molécula

Para rotacionar a molécula AMNB no espaço considere a matriz de rotação do tipo

$$R = \begin{bmatrix} \cos(\mu)\cos(\hat{A}) & \cos(\mu)\sin(\hat{A}) & -\sin(\mu) \\ -\sin(\hat{A}) & \cos(\hat{A}) & 0 \\ \sin(\mu)\cos(\hat{A}) & \sin(\mu)\sin(\hat{A}) & \cos(\mu) \end{bmatrix} ;$$

onde μ e \hat{A} denotam as componentes angulares usuais do sistema de coordenadas esférico.

De posse dos valores do módulo e das três componentes de dipolo elétrico (e com um pouco de geometria elementar), podemos determinar os senos e cossenos dos ângulos \hat{A} e μ envolvidos na matriz de rotação acima. Para os valores de momento de dipolo descritos acima, a matriz de rotação R , adota a forma

$$R = \begin{bmatrix} -0.098018 & -0.23090 & -0.968000 \\ 0.920498 & -0.39075 & 0.000000 \\ -0.378246 & -0.89100 & 0.250846 \end{bmatrix} ;$$

Aplicando-se a matriz acima nas componentes cartesianas otimizadas, obtemos um novo conjunto de dados (coordenadas) de entrada, com os quais podemos realizar um outro cálculo de otimização da molécula. Através da palavra chave ‘nosymm’ evitamos que o Gaussian faça uso de simetria no cálculo de otimização e altere a disposição espacial da molécula. Procedendo dessa maneira, asseguramos a geometria molecular estável obtida anteriormente

com o vetor momento de dipolo em uma direção particular. A Tabela A.1 mostra os valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO (E_{HOMO} e E_{LUMO}), as componentes do momento de dipolo e o momento de dipolo total antes e depois da aplicação da matriz de rotação nas coordenadas espaciais da molécula.

Tabela A.1: Energia (HOMO e LUMO) e dipolo elétrico.

Energia (u.a.)	Sem Rotação	Com Rotação
E_{HOMO}	-0.2129	-0.2129
E_{LUMO}	-0.0873	-0.0873
Dipolo (Debye)	Sem Rotação	Com Rotação
ρ_x	-4.7104	+0.0216
ρ_y	2.4720	+0.0801
ρ_z	3.4355	+6.3385
ρ_{tot}	6.3325	+6.3390

Bibliografia

- [1] James C. Ellenbogen e J.Christopher Love. Architectures for molecular electronic computers: logic structures and an adder built from molecular electronic diodes. July 1999.
- [2] Chiranjib Majumder, Hiroshi Mizuseki, e Yoshiyuki Kawazoe. Molecular scale rectifier: theoretical study. *J. Phys. Chem.*, **105**, 9454–9459, 2001.
- [3] Sanyasi Sitha, K. Bhanuprakash, e B.M. Choudary. Electrical rectification through cumuleninic bridge: a computational study. *Synthetic metals*, **148**, 227–235, 2005.
- [4] Kamil Walczak. Sequential toy model for electron transfer in donor-bridge-acceptor systems. <http://www.citebase.org/abstract?id=oai>
- [5] A. Aviram e M.A. Ratner. Molecular rectifier. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277–283, 1974.
- [6] Siegmar Roth, Steffi Blumentritt, Marko Burghard, Erika Cammi, David Carrol, Seamus Curran, Georg Dusberg, Kun Liu, Jorg Muster, Gunther Philipp, e Thomas Rabenau. Molecular rectifiers and transistors based on π -conjugated materials. *Synthetic Metals*, **94**, 105–110, 1998.
- [7] C. Zhou, M.R.Deshpande, e M.A.Reed. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Applied Physics Letters*, **71**, 611–613, 1997.
- [8] I.I. Oleynik, M.A. Kozhushner, V.S. Posvyanskii, e L. Yu. Rectification mechanism in diblock oligomer molecular diodes. *Physical Review Letters*, **96**, 096803(4), 2006.
- [9] F. Remacle e R.D. Levine. Voltage-induced phase transition in arrays of metallic nanodots: computed transport and surface potential structure. *Applied Physics Letters*, **82**, 4543–4545, 2003.

- [10] Norton D. Lang e Paul M. Solomon. Charge control in a model biphenyl molecular transistor. *Nano Letters*, **5**, 921–924, 2005.
- [11] Hiroshi Mizuseki, Kenji Niimura, Chiranjib Majumder, e Yoshiyuki Kawazoe. Theoretical study of the alkyl derivative molecule for use as a stable molecular rectifier: geometric and electronic structures. *Computational Materials Science*, **27**, 161–165, 2003.
- [12] Attila Szabo e Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications., 1989.
- [13] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. 1998.
- [14] F. Remeacle e R.D. Levine. Electrical transmission of molecular bridges. *Chemical Physics Letters*, **383**, 537–543, 2004.
- [15] Jr. Albert Thomas Fromhold. *Quantum mechanics for applied physics and engineering*. Dover Publications., 1991.
- [16] C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin, D.Esteve, C. Urbina, M. Magoga, e C. Joachim. Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Physical Review B*, **59**, 12505–12513, 1999.
- [17] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, e Sylvio Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [18] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, e Franck Laloe. *Quantum mechanics: volume two*. 1977.
- [19] Ira N. Levine. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- [20] J.P. Bourgoin. Molecular electronics: a review of metal-molecule-metal junctions. *Lecture Notes in Physics*, **579**, 105–124, 2001.
- [21] M. Buttiker, Y. Imry, R. Landauer, e S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, **31**, 6207–6215, 1985.
- [22] V. Mujica, M. Kemp, e Mark A. Ratner. Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism. *J. Chem. Phys.*, **101**, 6849–6855, 1994.

- [23] Bernard Kolman. *Introdução á álgebra linear com aplicações*. LTC, 1998.
- [24] Sadri Hassani. *Mathematical physics: a modern introduction to its foundations*. Springer-Verlag, 1999.
- [25] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [26] S. Doniach e E.H.Sondheimer. *Green's Functions for Solid State Physicists*. W.A.Benjamin, INC., 1974.
- [27] Donald A. Neamen. *Semiconductor physics & devices: basic principles*. Irwin, 1997.
- [28] Umpei Nagashima, Toshicazu Takada, e Kimio Ohno. *Ab initio SCF-CI calculation on free base porphin and chlorin; theoretical analysis on intensities of the absorption spectra*. *J.Chem.Phys*, **85**, 4524–4529, 1986.
- [29] B.F.Parsons, D.E. Szpunar, e L.J. Butler. *Emission spectroscopy of dissociative allyl iodide and allyl alcohol excited at 199.7 nm*. *J.Chem.Phys.*, **104**, 10669–10674, 2000.
- [30] Stephen Wolfram. *Mathematica: a system for doing mathematics by computer*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1991.
- [31] C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D.Vuillaume, e R. M. Metzger. *Theory of electrical rectification in a molecular monolayer*. *Physical Review B*, **64**, 085405(6), 2001.
- [32] Z.H. Lu, M.W.C. Dharma-wardana, R.S. Khangura, Marek Z. Zgiersky, e Douglas Ritchie. *Molecular electronics exploiting sharp structure in the electrode density-of-states. Negative differential resistance and resonant tunneling in a poled molecular layer on Al/LiF electrodes*. *Applied Physics Letters*, **85**, 323–325, 2004.
- [33] Sokrates T. Pantelides, Massimiliano Di Ventra, Norton D. Lang, e Sergey N. Rashkeev. *Molecular electronics by the numbers*. *Nanotech*, **2**, 295–297, 2002.
- [34] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Accueil>.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)