

Design de novos dispositivos moleculares: Transistores
de efeito de campo e retificadores de moléculas
individuais.

Aldilene Saraiva Souza

3 de agosto de 2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Aldilene Saraiva Souza

*Design de novos dispositivos moleculares:
Transistores de efeito de campo e
retificadores de moléculas individuais.*

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

Co-orientador:

Prof. Dr. Jordan Del Nero

MESTRE EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Fortaleza – CE

11 de julho de 2008

Dissertação de Mestrado sob o título Design de novos dispositivos moleculares: Transistores de efeito de campo e retificadores de moléculas individuais, defendida por Aldilene Saraiva Souza e aprovada em 11 de Julho de 2008, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Jordan Del Nero
Departamento de Física - UFPa
Co-Orientador

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Departamento de Física - UFC

*”Destino Marajoara...
...Quando fiz as malas
Pra correr o mundo
Mergulhei meus olhos*

...

*O límpido igarapé
O Círio de Nazaré
Alter do Chão, não fique distante
Não te esqueci nenhum segundo
Teu amuleto está no mundo
Em mim, aqui, assim
Destino Marajoara”*

(À saudade que sinto de todos que amo.)

Agradecimentos

Apreendi muito cedo que gratidão e reconhecimento são sentimentos que devemos ter acima de qualquer coisa, isso porque o alicerce pessoal e profissional não é construído por duas mãos. Como minhas dívidas são inúmeras, peço perdão aos que não forem aqui citados por culpa da imperfeição da mente humana.

Quero antes de qualquer coisa agradecer a Deus, pelo beijo na testa e o sorriso em forma das duas pessoas que mais amo e que são todo o meu alicerce emocional e pessoal, minha mãe dona Maria das Graças Saraiva Souza e minha irmã que também é minha mãe Aucilene Saraiva Souza e agradecê-las pela "presença" mesmo eu estando longe, pelo colo em dias difíceis, pelo apoio, incentivo e por deixarem claro que sempre terei um endereço: minha casa.

Ao professor Dr. Antônio Gomes Souza Filho pela oportunidade, orientação e atenção dispensada, pela liberdade na escolha dos trabalhos e pelos questionamentos apresentados de forma exigente, crítica e criativa no direcionamento das idéias. Acredito sem reservas que aprendi muito com isso, bem como estes questionamentos deram norte a este trabalho, facilitando o alcance de seus objetivos.

Ao professor Dr. Jordan Del Nero pela amizade, orientação, atenção e confiança, pelos ensinamentos e paciência (todos estes anos). Por ter influenciado decisivamente meu interesse nesta linha de pesquisa. E principalmente por acompanhar cada passo que tenho dado nesta caminhada, sempre confiante transmitindo o conforto e segurança de que "tudo dará certo no final".

Ao professor Dr. Josué Mendes Filho, pessoa que aprendi a respeitar e admirar pela dedicação e compromisso com este curso bem como com as pessoas que o compõe, agradecê-lo pelo apoio, conversas e incentivo, por solidificar sempre o terreno para os próximos passos e também pela recepção em sua terra quando estive tão longe da minha.

Ao professor Dr. Fabrício Macêdo pelas discussões e cooperação. Pesquisador e pessoa por quem tenho um grande respeito, prazer e honra de trabalhar.

Ao professor Dr. Danilo Teixeira Alves, pelos conselhos serenos, apoio incondicional e atenção. Por estar "presente" em momentos importantes e pelo exemplo de ser humano.

A Luciana Del Nero pelo apoio e torcida.

Aos companheiros do dia: Danila Tavares, Arian Paulo, Cleanio Luz, Francisco Ferreira, Johnny Peter Macedo, Valdenir Silveira, Roberto, Sérgio Gomes, Luciana Angelica, Saulo Davi, Acrísio e Eduardo.

A Gardênia Souza bem como toda sua família que me receberam sempre de braços abertos, proporcionando-me o aconchego de casa.

A minha amiga Sara Rocha pela presença fraternal.

Aos meus queridos Erlania, Levi e Rafael

Ao povo de casa: Jusciane, Marilia e Roberval.

A todos os colegas do curso.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Física da UFC em especial à Rejane e dona Ana Cleide, dona Creusa e dona Luíza.

Quero deixar registrado também meu agradecimento àqueles que ficaram lá na minha terra, que estiveram sempre presentes de alguma forma.

Ao grande amigo Luis Flexa bem como toda toda sua família: Fátima, Augusto, Catarina, Marcos e Carlos pelo carinho e apoio, pessoas por quem sempre terem muito amor.

Ao meu irmão e irmão Luiz que sempre esteve presente todos estes anos.

As minhas meninas (Kika e Satini), que sempre trouxeram muitas alegrias e inspiram o conforto de carinho e amor tão desmedido quanto desinteressado.

Aos amigos Arlete, Jarlene e Wilde pela atenção, carinho e por participarem da minha vida dando sentido à afirmação de que amigos fazem parte da família.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), pela disponibilidade dos recursos computacionais e técnicos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

”O caráter de um homem é o seu destino”

Horácio

Resumo

O uso de polímeros orgânicos conjugados como materiais ativos é realidade promissora para evolução da eletrônica molecular. As aplicações esperadas neste campo vão para além da simples substituição dos semicondutores inorgânicos habituais. Neste trabalho investigamos através de métodos baseados em Hartree-Fock (HF) as propriedades elétricas e óticas de nanoestruturas baseadas em moléculas que formam uma base mais geral de sistemas do tipo Doador- ponte molecular-Aceitador.

Inicialmente estudamos sistemas Betaínicos do tipo push-pull sob efeito de campo elétrico externo. Utilizando uma combinação de técnicas HF (*MP2*), a principal conclusão está centrada na presença de uma retificação de carga eficiente fortemente afetada pelo comprimento da ponte molecular (π). Esta ponte molecular de tamanho variável acopla os pares Doador/Aceitador. O transporte de carga entre o grupo tipicamente Doador [Imidazol] conectado por uma ponte poliênica ao grupo tipicamente Aceitador [Piridina] de elétrons, apresenta uma transferência de carga inversa ($D \leftarrow A$) com o aumento do tamanho da ponte poliênica; comportamento até então nunca descrito na literatura. Esta transferência de carga é intensa e de extrema eficiência se comparada com dispositivos orgânicos já estudados, as regiões saturação e operação são acentuadas para pontes poliênicas de tamanho médio e grande que normalmente estão presentes em Transistores de Efeito Campo macroscópicos.

No sistema de acoplamento forte, observamos que a transferência eletrônica de carga em um sistema molecular constituído por um grupo Doador (dinitrobenzeno) e um grupo Aceitador (dihydrophenazina) de elétrons, acoplados diretamente e separados por uma cadeia poliênica variável (π). Os efeitos do comportamento da transferência de carga são analisados na presença de um Campo Elétrico Externo via cálculos de Hartree-Fock (HF) e *MP2*. Observamos que em moléculas com pontes $\pi = 1, 2$ e 3 há uma homogeneidade na distribuição dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs), já nas estruturas com $\pi > 3$, verificamos uma localização bem definida dos orbitais LUMO, que uma vez definido como canal de condução, nos levaria a afirmar que estas estruturas com par DA relativamente separados seriam prósperas para a criação de dispositivos moleculares, e que nas moléculas com os grupos DA muito próximos, essa homogeneidade não permitiria uma distribuição de carga bem definida nos terminais DA. Através do gráfico Carga-Potencial (Q-V), verificamos que, estando os grupos DA relativamente próximos, para esta molécula, já é encontrada uma distribuição bem definida de carga fazendo com que a estrutura já nesta conformação comporte-se como um retificador molecular, o que nos leva a acreditar, portanto, que a localização dos OMFs não é um indicativo forte e suficiente, para afirmarmos que estas estruturas de tamanho pequeno não seriam prósperas para criação de um dispositivo moleculares.

O efeito de retificação obtidos nos gráficos (Q-V) foi confirmado através de um modelo simplificado baseado em função de Green fora do equilíbrio para ambas às estruturas.

Abstract

Conjugated organic polymers as active materials are really promising for development of molecular electronics as well as the expected applications in this field go beyond the simple replacement of inorganic semiconductor. In this work was investigated by methodology based on Hartree-Fock (HF), the electrical and optical properties of nanostructures forming a broad base of Donor- molecular bridge -Acceptor type systems.

Initially, push-pull systems composed by Betaines under effect of external electric field were accomplished. Utilizing a combination of techniques HF(*MP2*), the main conclusion is centered in the presence of rectification of efficient charge highly affected by the length of the bridge molecular (π).

Our main finding is that the electric rectification is extremely sensitive to the length of the chain, undergoing a complete switching after a specific chain length. This unique process occurs for betaine-like *donor*– π *bridge*–*acceptor* systems and is directly associated with a conjugated bridge in the presence of an external electric field. The conjugated bridge between the donor and acceptor groups is composed of oligoethylene with sizes ranging from 0 to $10C = C$ units. The appearance of electric rectification occurs when the bridge size is equal to 5 units and is complete for those larger than 6 units (i.e., full inversion). This new electronic effect is advantageous for the design of large hybrid organic/inorganic circuits with an increased majority carrier flow that is necessary for the emerging needs of nanotechnology.

In system with high coupling was observed the electronic transfer in a molecular system composed of a dinitrobenzene as donor group coupled to dihydrophenazine as acceptor group by a polienic chain (carbon bridge). The effects of bridge length (π) on the rectification effect are discussed. An ab initio calculation in HF approximation is performed to find out the electron distribution through the molecule in the presence of an external electric field. For small bridges ($\pi = 0, 1, 2$ and 3) we find a homogeneous distribution of the frontier molecular orbitals (FMO), while for $\pi > 3$ a strong localization of the LUMO orbitals is verified. The localized orbitals in between the donor and acceptor groups work as conduction channels when an external electric field is applied. Calculating the charge accumulated in the donor or acceptor group as a function of the external electric field we determine the rectification behavior of this system.

The rectification effect obtained in the (Q-V) graphics was confirmed through a simplified model based on Green function out-of-equilibrium for both structures.

Sumário

Lista de Figuras	p. xi
Lista de Tabelas	p. xvii
1 Introdução	p. 18
2 Cálculo de Estrutura Eletrônica	p. 22
2.1 Tratamento <i>ab initio</i>	p. 23
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 23
2.1.2 O princípio da anti-simetria	p. 26
2.1.3 Teoria de Orbitais Moleculares	p. 26
2.1.4 Aproximação de Hartree-Fock (seu significado físico)	p. 27
2.1.5 Método de Hartree-Fock Roothaan	p. 29
2.1.6 Análise Populacional de Mülliken	p. 30
2.1.7 Conjunto de base Poliatômico	p. 32
2.1.8 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger	p. 37
2.1.9 Teoria de perturbação de Møller-Plesset	p. 40
3 Dispositivos Moleculares	p. 42
3.1 Transporte Eletrônico Molecular	p. 42
3.2 Transporte de carga em cadeias poliméricas acopladas à grupos DA de elétrons	p. 47
4 Sistema tipo <i>Push-Pull</i>	p. 49

4.1	Betaína	p. 50
4.2	Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO-LUMO)	p. 51
4.3	Transistor Molecular de Efeito Campo (MBFET)	p. 56
4.4	Retificação Elétrica em Derivados de Betaínas	p. 66
4.5	Retificador Molecular via Mecanismo de Inversão	p. 73
4.6	Conclusão	p. 80
5	Sistema Doador-Aceitador com Acoplamento Forte	p. 81
5.1	Localização do Orbital Molecular de Fronteira LUMO	p. 82
5.1.1	Transferência Eletrônica Intramolecular	p. 84
5.2	Retificador molecular via acoplamento forte.	p. 88
5.2.1	Análise de transferência de carga eletrônica	p. 89
5.3	Conclusão	p. 100
6	Conclusões e Perspectivas	p. 101
6.1	Principais conclusões do Sistema tipo <i>Push-Pull</i>	p. 101
6.1.1	Perspectivas para este sistema	p. 102
6.2	Principais conclusões para o Sistema Doador-Aceitador com Acoplamento Forte	p. 103
6.2.1	Perspectivas para este sistema	p. 105
	Apêndice A – Produção Científica Durante o Período do Mestrado	p. 106
	Referências	p. 107

Lista de Figuras

- 1 A molécula com retificação acentuada proposta por Aviram e Ratner em 1974. Tetrathiafulvalene do lado esquerdo é conhecido como um par doador de elétrons separado por uma ponte molecular de ligações simples ligada ao composto tetracya-noquinodimethane do lado direito, sendo o par aceitador de elétrons [14]. p. 42
- 2 Um modelo geral simplificado, Doador-Ponte-Aceitador, na ausência de um potencial externo ($V = 0$). p. 43
- 3 Ilustrando o conceito original de Aviran-Ratner, os eletrodos intensificam o processo de retificação e a localização dos níveis ocupados e desocupados sobre os grupos doador e aceitador, respectivamente, viabilizando este processo. Neste modelo simples, o alinhamento energético dá origem à tensão na direção da maior corrente. (a) Desvio de energia após a tensão. "A", "B" e "C" são três processos de tunelamento. (b) Aplicação da tensão reversa. p. 43
- 4 Polímero conjugado poliacetileno ($C = C$)_n. p. 44
- 5 (a) Molécula de eteno (etileno). Os dois átomos de C encontram-se ligados por uma dupla ligação. Cada átomo de C encontra-se ligado a dois átomos de H (cada hidrogênio é 1s). (b) Representação dos orbitais $2p_z$ ortogonais aos orbitais 1s. (c) se-paração dos estados eletrônicos moleculares entre os níveis conhecidos como σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria. p. 46
- 6 Níveis de energia para ligações duplas entre carbonos. A diferença de energia é menor em ligações π p. 46
- 7 Sistema D[A](Imidazol[Piridina]) constituído por Betaínas com $\pi = 0, \dots, 10$. p. 50
- 8 HOMO e LUMO, calculados via HF, para (a) $\pi = 0$, (b) $\pi = 1$, (c) $\pi = 2$, (d) $\pi = 3$, (e) $\pi = 4$, (f) $\pi = 5$, (g) $\pi = 6$, (h) $\pi = 7$, (i) $\pi = 8$, (j) $\pi = 10$, (l) $\pi = 10$ p. 52

- 9 Espectro de absorção calculado via HF- INDO/S - CI, para moléculas com ponte poliênica de diferentes π p. 53
- 10 Espectro de Emissão calculado via INDO/S-CI, para moléculas com ponte poliênica variando de $\pi = 0$ a $\pi = 9$ p. 55
- 11 Curvas Q-V, para o sistema Betaínico composto de *Fonte* - π - *Dreno*. p. 57
- 12 Curva Q-V para o sistema Betaínico composto de *Fonte* - π - *Dreno*. p. 58
- 13 Curvas Q-V para o sistema Betaínico composto de *Fonte* - π - *Dreno*. p. 59
- 14 Modelo esquemático adotado para descrever o transporte no sistema $D - \pi - A$. Um estado localizado é acoplado entre o grupo D e A, com um acoplamento mais forte à esquerda. Este acoplamento assimétrico é considerado, em nosso modelo, pelo parâmetro x , que é responsável pela retificação observada. p. 61
- 15 Carga acumulada no grupo A em função da voltagem para $\pi = 0, 2, 4$. Para $\pi = 0$ os elétrons podem passar diretamente do grupo D para A e a curva apresenta um comportamento metálico resistivo. Para $V = 0$ já há uma separação de carga bem definida devido à estrutura ser do tipo zitteriônica. Com o aumento de π , os elétrons começam a passar frequentemente de D para A, com um fluxo baixo. Para pontes grandes, onde os estados de π começam a desenvolver um papel crucial dentro do processo de condução apresentamos ponto de ressonância na condução para voltagens negativas. A ressonância em voltagens positivas não é vista, o que enfatiza que este sistema opera como um retificador com forte potencial de acúmulo de carga. p. 64

- 16 (a) Curva I-V e o ajuste do acúmulo de carga, (Q-V), sobre o grupo A via modelo de estados localizados para $\pi = 5$ sendo que este efeito se repete para $\pi = 6, 7, 8, 9$ e 10. (b) Posições de nível contra o campo externo aplicado. Em (a), observamos duas regiões ressonantes, uma em torno de $-100meV$ e outra em torno de $250meV$. Estas ressonâncias surgem quando o estado localizado da ponte acoplado ao potencial químico esquerdo recebe um ($V > 0$). Em (b) mostramos um nível localizado ϵ_l , de potencial químico $\mu_L = 0$ e $\mu_R = -eV$. As condições de ressonância seguem: $\epsilon_l = \mu_L$ para $V > 0$ e $\epsilon_l = \mu_R$ para $V < 0$ indicado através das setas. É importante observar que estas ressonâncias são assimétricas quando $V = 0$. Isto porque assumimos $x = 0,33$ como parâmetro para as assimetrias de acoplamento entre ponte e grupos DA. p. 65
- 17 (a) e (b) Representação de modelos moleculares típicos investigados na literatura constituído de pares doadores e aceitadores de elétrons, evidenciados pelo acúmulo de carga distribuído sobre os grupos aceitadores. Independentemente do tamanho molecular não apresentam retificação [41]. p. 67
- 18 O sistema eleito para retificação eficiente ainda não observada na literatura, fazendo uso de uma propriedade inusitada de inversão eletrônica de carga. Este fluxo segue o esquema do grupo $D \rightarrow A$ e $A \rightarrow D$, dependendo apenas do comprimento da ponte. Como havíamos proposto antes, sistemas com $\pi > 6$ são os propícios para projetarmos este dispositivo, que é consideravelmente mais complexo que dispositivos que apresentam poucos terminais. p. 68
- 19 Fluxo eletrônico de carga para $\circ\pi = 0$, $\blacktriangledown\pi = 1$, $\nabla\pi = 2$, $*\pi = 3$ e $\bullet\pi = 4$, sob a ação de campos elétricos externos em regiões distintas da molécula, *Doador – ponte*(π) – *Aceitador*. p. 70
- 20 Fluxo eletrônico de carga para $*\pi = 5$ e $\bullet\pi = 6$, sob a ação de campos elétricos externos em regiões distintas da molécula *Doador – ponte*(π) – *Aceitador*. p. 71
- 21 Fluxo eletrônico de carga para $\bullet\pi = 7$, $\nabla\pi = 8$, $*\pi = 9$ e $\circ\pi = 10$ sob ação de campos elétricos externos em regiões distintas da molécula, *Doador – ponte*(π) – *Aceitador*. p. 72
- 22 Modelo do Retificador Molecular usando o mecanismo de inversão. p. 73

- 23 Modelo Molecular estudado. (a) Grupo $D_1 \rightarrow A_1$ acoplado diretamente por uma ligação π . O fluxo eletrônico de carga sob ação de um campo elétrico externo é verificado no sentido D_1A_1 , caracterizando o par Doador-Aceitador $\pi = 3$, funcionando apenas como canal de condução. Neste caso não deve ocorrer condução, a ponte conecta-se novamente a um par DA onde o fluxo é verificado no sentido D_2A_2 , caracterizando mais um par Doador-Aceitador. (b) Fazemos o uso do efeito de inversão, mudando a localização dos grupos e aumentando a ponte poliênica ($\pi = 7$), que agora funcionará como canal de condução. Sob a ação do campo elétrico externo, o fluxo eletrônico percorre toda a estrutura. p. 74
- 24 Sistema molecular do tipo não Betaínico. O acúmulo de carga é verificado do grupo $D \rightarrow A$, com a ponte π funcionando apenas como contato entre os grupos ($D - \pi - A$). p. 75
- 25 Curvas I-V para um sistema Betaínico com $\pi = 3$. A_1 e A_2 tendem a acumular carga, desempenhando o papel de aceitador. D_1 e D_2 apresentam suas funções de doadores, tendendo a valores positivos de carga (e^-) à medida que aumenta-se o campo elétrico externo. p. 76
- 26 Curva I-V do grupo D_1 sob polarização direta e reversa evidenciando a falta de elétrons comportando-se como doador. Polarização direta e reversa para o grupo A_2 , acumulando carga à medida que se aumenta o campo elétrico externo, comportando-se como aceitador, grupos que não sofrem o efeito da ponte poliênica. p. 78
- 27 Curva I-V do grupo D_2 sob polarização direta e reversa evidenciando o acúmulo de elétrons funcionando como aceitador. O grupo A_1 sob polarização direta e reversa acumulando carga à medida que se aumenta o campo elétrico externo, comportando-se como um doador, grupos que sofrem inversão. p. 79
- 28 Energia do LUMO para estruturas moleculares em função do comprimento da ponte $\pi = 0, \dots, 10$. Orbital molecular de fronteira $\pi = 0$, $\pi = 1$ e $\pi = 6$ p. 83
- 29 Representação esquemática do momento de dipolo molecular no estado fundamental. OMFs (HOMO-LUMO) para $\pi = 0$ e $\pi = 7$. Isosuperfície positiva[negativa] em cinza vermelho[lilais]. p. 85

- 30 Momento de Dipolo do Estado Fundamental μ_f em função do tamanho da ponte conjugada para molécula. p. 85
- 31 Momento de Dipolo do Estado Excitado (μ_e) como função do tamanho da ponte conjugada para molécula. p. 86
- 32 Momento de Dipolo ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_f$) como função do tamanho da ponte conjugada. p. 87
- 33 Representação da estrutura molecular unitária de retificação eficiente devido ao acoplamento direto dos grupos DA. p. 89
- 34 Sob polarização reversa, o campo elétrico externo negativo é aplicado no sentido $D \leftarrow A$. Sob polarização direta, o campo Elétrico Externo positivo é aplicado no sentido $D \rightarrow A$. Para a mesma intensidade de campo em $\pi = 0$ e 1, o acúmulo de carga é maior no grupo A em uma região de polarização direta, caracterizando um retificador. Em sistemas com $\pi = 2$ e 3, observa-se uma retificação acentuada para E_- e E_+ com ressonância na região de E_+ p. 91
- 35 (a) Campo elétrico externo negativo $D \leftarrow A$ (E_-), quando o grupo A está em um potencial de polarização reversa. Campo elétrico externo positivo $D \rightarrow A$ (E_+), com regiões de retificação seguidas de ressonâncias com faixa intensa de saturação. (b) Diminuição no potencial de retificação devido ao fraco acoplamento. Grupos DA extremamente afastados. . . p. 93
- 36 Representação esquemática de um dispositivo molecular orgânico devidamente acoplado à eletrodos metálicos. p. 94
- 37 Esquema do modelo utilizado para o tunelamento ressonante no sistema $D - \pi - A$. Três níveis são acoplados no grupo D, à esquerda (L) e a um grupo A, no lado direito (R). Os elétrons passam de um reservatório para o outro, através do nível devido sua assimetria eletrônica após vencer a barreira de tunelamento. Na presença de determinadas voltagens à esquerda e à direita em E_F^L e E_F^R , respectivamente, há produção de corrente quando o sistema entra em ressonância correspondentes à voltagem. . . p. 95
- 38 Descrição da curva I-V (linha) sob a curva Q-V (pontos) para $\pi = 4$ e $\pi = 10$. Mostramos o enfraquecimento do potencial retificação devido ao acoplamento fraco, que é gerado pela distância entre os grupos DA. . . p. 99

- 39 Representação de uma molécula Betaínica ligada a um elemento (S-enxofre) do grupo tiol, posteriormente acoplada ao eletrodo de ouro com retificação eficiente. p. 103

Lista de Tabelas

- 1 Transições eletrônicas, para diferentes tamanhos de pontes poliênicas π .
Força do Oscilador em unidades atômicas (a.u.) para as bandas dos
espectros de absorção. p. 54
- 2 Parâmetros numéricos usados no modelo de transporte para o ajuste dos
cálculos *ab initio*. p. 98

1 Introdução

Por volta da metade do século XX, os interesses da indústria eletrônica, para a qual as válvulas eram extremamente importantes, ganharam nova direção com surgimento de um novo dispositivo de estado sólido: o transistor [1]. O transistor apresenta muitas vantagens sobre as tradicionais válvulas. É mais leve, não utiliza filamentos que provocam a perda de calor, é mais resistente, ocupa menos espaço, dura mais, não exige tempo de aquecimento e opera com menores valores de tensão. A descoberta deste dispositivo revolucionou a indústria eletrônica, permitindo que ela se desenvolvesse de forma rápida.

O transistor, descoberto em 1947 por J. Bardeen e W. Brattain [2], é um dispositivo semicondutor de três terminais, do tipo contato-de-ponta. Este dispositivo possui duas pontas metálicas em contato com um substrato de germânio e tem seu funcionamento baseado nas propriedades já conhecidas sobre junções metal-semicondutor. Devido à descoberta do transistor, somada a trabalhos posteriores no mesmo tema, Bardeen, Brattain e W. Shockley foram agraciados com o prêmio Nobel em física, em 1956.

Na época em que o transistor-de-contato foi apresentado, apesar do grande potencial, a estabilidade mecânica do dispositivo era muito frágil. Existia também a dificuldade de reprodução das características elétricas dos contatos metal-semicondutor, tornando o transistor um dispositivo pouco adequado para produção e aplicação em massa. Atualmente, devido aos avanços tecnológicos e às novas técnicas de preparação de filmes, a obtenção de um contato metal-semicondutor resistente e com características elétricas controláveis é possível. Porém, diodos Schottky não suportam correntes elevadas e não servem para circuitos retificadores, sendo a maior aplicação destes dispositivos envolvida em circuitos que exigem resposta em alta frequência e alta sensibilidade, como por exemplo, detectores. Pelos problemas que apresentavam, as junções metal-semicondutor foram sendo substituídas por junções p-n, cuja estrutura foi proposta por W. Shockley, em 1948 e, atualmente, essa junção é a base para a maioria dos dispositivos semicondutores usados

em circuitos eletrônicos.

Com o transistor e o desenvolvimento das técnicas de miniaturização promovido, ficou cada vez mais acelerada a confecção, o projeto de componentes e os equipamentos eletrônicos. Isto culminou com a construção do primeiro circuito integrado no final da década de sessenta, quando apareceu o primeiro amplificador operacional integrado. Este, nada mais era que a montagem miniaturizada de transistores, capacitores, resistores e diodos semicondutores, todos feitos numa só base, inicialmente em germânio.

Logo após, no início da década de setenta, os componentes passaram a ser fabricados em silício, elemento de mais fácil manipulação e menos sensível aos efeitos de avalanche térmica. Foram sendo desenvolvidas, assim, de forma exponencial novas tecnologias para a fabricação seriada em alta velocidade. Estas utilizavam componentes em larga escala de integração (LSI) e, logo após, nos anos oitenta, foi desenvolvida a extra larga escala de integração (ELSI). Esta tecnologia nos deu os microprocessadores de alta velocidade e desempenho.

Atualmente, a tecnologia trabalha na casa limite dos 13 Micrômetros ($0,000013m$), caminhando para um esgotamento no processo da miniaturização da eletrônica baseada em semicondutores como o Silício, contrariando a profetização do norte-americano, um dos fundadores da empresa Intel, Gordon Moore, em 1965, que previu a duplicação a cada 18 meses da capacidade de processamento dos microprocessadores, conhecida como a lei de Moore. A convergência para escala nanométrica ($10^{-9}m$, um bilionésimo de metro) vem como a salvação do desenvolvimento da eletrônica, onde se prevê a estruturação dos dispositivos átomo a átomo, através da manipulação em nível atômico e molecular, não restringindo-se apenas aos materiais e dispositivos semicondutores, envolvendo, também, materiais plásticos (polímeros), cerâmicas, materiais isolantes, materiais metálicos de alta resistência e confiabilidade, materiais biológicos, entre outros. Tal manipulação foi possibilitada pelo avanço obtido na física no Século XX. Avanço este caracterizado pela formulação teórica das leis que regem o mundo subatômico. Tal formalização ficou conhecida como Mecânica Quântica.

O potencial tecnológico de materiais orgânicos foi reconhecido em função de sua variedade de propriedades elétricas, óticas e magnéticas. É provável que num futuro próximo, materiais orgânicos como corantes, polímeros condutores e proteínas passem a competir com os materiais inorgânicos no setor eletrônico, principalmente pelo seu baixo custo de produção, disponibilidade e pela variedade de propriedades e aplicações. Além disso, métodos de processamento e de fabricação de filmes ultrafinos, sensores orgânicos, dispo-

sitivos eletrônicos e vastos materiais nanoestruturados, vêm sendo desenvolvidos paralelamente para que as propriedades destes materiais possam vir a ser exploradas futuramente em escala comercial.

As aplicações mais promissoras de materiais orgânicos estão em ótica integrada, sensores, recobrimentos para redução de fricção, agentes de superfície para orientação de camadas, nanotransistores e em dispositivos que possuam retificação eficiente. Neste trabalho propomos o estudo teórico de estruturas moleculares constituídas de grupos Doadores (D) e Aceitadores (A) de elétrons. Estudamos propriedades de transporte bem como o uso de canais de condução entre os grupos DA.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira:

No capítulo 2 apresentamos uma revisão de um conjunto mínimo de informações necessárias, para que o leitor com conhecimento básico em Mecânica Quântica, possa compreender o desenvolvimento do trabalho.

No capítulo 3 tratamos do transporte eletrônico em dispositivos moleculares. Discutiremos também princípios físicos e características básicas para que haja transporte eletrônico em polímeros conjugados.

No capítulo 4 propomos o estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula betaínica, com geometrias prévias calculadas via método Hartree-Fock (HF) nos pacotes, Chem2Pac [3] e Gaussian 98 [4]. Esta estrutura molecular apresenta inversão do fluxo eletrônico (DA), fenômeno até então nunca antes comunicado na literatura. Analisamos então os espectros de absorção e emissão, Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs), curvas de densidade eletrônica de carga Q versus potencial (Q - V) com ajustes de um modelo simples de transporte via função de Green fora do equilíbrio. Fazendo uso do fenômeno de inversão, apontamos um Retificador Molecular extremamente eficiente e um novo tipo de Transistor de Efeito Campo (FET), o Transistor de Efeito Campo de Ponte Molecular (MBFET do inglês: Molecular- π Bridge Field Effect Transistor).

No capítulo 5, estudamos uma estrutura molecular constituída por um grupo Doador-dinitrobenzeno e um grupo Aceitador-dihydrophenazina de elétrons, separados por uma cadeia poliênica de tamanho variável π . Verificamos que esta estrutura com grupo DA próximo, possui potencial de retificação tão eficiente quanto estruturas moleculares maiores, funcionando perfeitamente como um FET macroscópico, apontamos também que o orbital molecular de fronteira LUMO não é condição suficiente pra indicar um dispositivo molecular. Neste caso realizamos a análise dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs),

análise de momento de dipolo no estado fundamental e excitado, espectros de absorção e emissão da molécula, aplicamos campos elétricos externos e analisamos curvas Q - V no equilíbrio que traduzem exatamente curvas I - V no não equilíbrio, formalismo abordado via função de Green fora do equilíbrio.

No capítulo 6 comunicamos as principais conclusões e perspectivas deste trabalho.

No Apêndice A expomos a produção científica durante o período do mestrado.

2 Cálculo de Estrutura Eletrônica

Com o intuito de facilitar os processos de fabricação de dispositivos e, principalmente, diminuir custos de produção, muito se tem feito para estender a eletrônica de estado sólido para além dos tradicionais dispositivos. Isso é observado no grande número de trabalhos produzidos na linha de dispositivos totalmente orgânicos e materiais que fazem uso simultâneo de compostos orgânicos e inorgânicos tais como: Diodos emissores de luz, Transistores de efeito de campo e Fotodetectores, que são produzidos em laboratórios [5].

Sob este estímulo, o presente trabalho tem como objetivo investigar estruturas orgânicas que apresentem potencial significativo para aplicação em Dispositivos Nano-eletrônicos, bem como verificar suas propriedades de Transporte.

Alguns métodos de investigação de estrutura eletrônica são efetivados através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo que, na essência, resolve o problema de muitos elétrons, fazendo uso de métodos aproximativos implementados em pacotes de programas computacionais significativamente eficientes, uma ferramenta capaz de calcular: energia de uma estrutura molecular, frequências vibracionais e mais uma infinidade de propriedades de sistemas moleculares. Esta ferramenta é voltada para estruturas de moléculas e suas reatividades, que são os métodos de Mecânica Molecular e Teoria de Estrutura eletrônica. Cálculos moleculares baseados em leis da física clássica, são de custo computacional relativamente baixo, onde o relevante é a interação entre os núcleos. Os efeitos eletrônicos são adicionados através de parâmetros que se assemelham a um sistema massa-mola. Apesar do baixo custo computacional, possui limitações que estão ligadas a efeitos eletrônicos, que vão da formação à quebra de ligações químicas. Este problema é contornado por várias aproximações matemáticas, que fazem uso das leis da Mecânica Quântica, cuja solução da equação de Schrödinger fornece energia e outras propriedades de um sistema molecular. Discutiremos o método de estrutura eletrônica que foi utilizado neste trabalho: Aproximações do tipo Hartree Fock Restrito

(RHF) extremamente eficiente quando se trata de sistemas com alta separação de carga, tipo zwitteriônica. Para melhor esclarecimento desses métodos, faremos apresentação das idéias básicas relativas à teoria *ab initio*. É importante frisar que os cálculos foram realizados utilizando o método de Hartree Fock com bases estendidas do tipo aug-cc-pVQZ, assim como o pacote ZINDO/S (Zener's Intermediate Negligible Differential Overlap/Spectroscopy) [6], que é utilizado para calcular propriedades espectroscópicas. Através desses métodos fizemos previsões sobre suas propriedades físicas e químicas, tais como: propriedades estruturais, energias, probabilidades de transições eletrônicas, distribuição eletrônica da carga, espectros de absorção e emissão óptica. As geometrias utilizadas também foram parametrizadas através de bases estendidas 6-31G* e as cargas computadas usando o procedimento de população de Mülliken e CHELPG. Os cálculos realizados foram obtidos através do pacote GAUSSIAN 98 [4].

2.1 Tratamento ab initio

A resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares com muitos átomos não possui solução exata. Por isso certas aproximações ou simplificações são necessárias, visando tornar o problema molecular solúvel dentro da formulação.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os núcleos atômicos, tendo o movimento mais lento (em relação aos elétrons), criam um campo eletrostático no qual os elétrons se movem com velocidade maior que a dos núcleos. Sendo os núcleos expostos a um potencial eletrostático de pequena intensidade devido aos elétrons, somente seu movimento médio é relevante. Uma vez que a energia cinética dos núcleos é considerada nula e sua energia de interação constante, fornecendo um problema puramente eletrônico, o que simplifica consideravelmente a equação de Schrödinger. Esta aproximação é viável uma vez que assumimos que os núcleos são mais massivos que os elétrons, de tal forma que os elétrons adquirem uma velocidade média muito maior que a dos núcleos. Baseado nisto, podemos considerar modelos que descrevem um conjunto de elétrons e núcleos[6]. Nosso interesse está na solução da Equação Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Sendo H o operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do

sistema (Operador Hamiltoniano), sua estrutura completa, em unidades atômicas, é dada por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

A Eq.(2.1), escrita simplificadamente, fica:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN},$$

onde:

\hat{T}_N (Operador energia cinética dos núcleos),

\hat{T}_e (Operador energia cinética dos elétrons),

\hat{V}_{Ne} (Operador energia potencial de atração núcleo-elétron),

\hat{V}_{Ne} (Operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo).

É importante ressaltar que:

\hat{M}_A = massa do núcleo A,

\hat{Z}_A = carga do núcleo A,

\hat{R}_{iA} = a distância entre o elétron i e o núcleo A,

\hat{R}_{AB} = a distância entre o núcleo A e o núcleo B,

\hat{r}_{ij} = a distância entre os elétrons i e j.

A solução da equação de onda exige a formulação de métodos que contornem o problema de sistemas com muitos corpos. Uma das sugestões é o modelo proposto por Douglas Hartree (1897-1958) e Vladimir Fock (1898-1974), ou simplesmente, modelo de Hartree-Fock. Este modelo visa solucionar o problema da separação das interações intereletrônicas, ou seja, para sistemas multieletrônicos poderíamos subdividir os termos de repulsão em componentes monoelétrônicos. Entretanto, para chegarmos a isso, consideraremos primeiramente a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste, por simplificação, assumir que a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Faremos considerações apenas referentes à componente eletrônica da equação de Schrödinger. Obedecendo a preposição deste método, simplificaremos o Hamiltoniano acima. O termo de energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, enquanto que os de repulsão entre os núcleos é considerado constante, de modo que podemos reescrever o operador

Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elet} + \hat{H}', \quad (2.3)$$

onde:

$$\hat{H}_{elet} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.4)$$

$$\hat{H}' = \hat{V}_{Ne} = cte = E'. \quad (2.5)$$

Percebendo que os hamiltonianos diferem apenas por uma constante, deveremos possuir os mesmos auto estados, que representaremos por ϕ_{elet} . Com a aproximação acima, substituímos o problema da Eq.(2.1) pelo problema de resolver a equação:

$$\hat{H}_{elet}\phi_{elet} = E_{elet}\phi_{elet}. \quad (2.6)$$

A solução para a Eq.(2.6) constitui o problema eletrônico que trata o movimento dos elétrons gerados por núcleos fixos. Uma vez resolvido este problema, é possível obter informações do movimento dos núcleos. Se substituirmos na Eq.(2.2) os termos eletrônicos por valores correspondentes calculados usando a função de onda eletrônica, obtém-se uma função do espaço configuracional dos núcleos que descreve a variação da energia do sistema com a contribuição nuclear, ou seja, podemos obter a energia potencial (E_{pot}) para o movimento dos núcleos,

$$E_{pot} = E_{elet} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.7)$$

É importante notar que a Energia Potencial na Eq.(2.7) depende explicitamente das coordenadas nucleares, pois é calculada para uma configuração nuclear fixa. E nesta equação (ao contrário da Eq.(2.6), onde E_{elet} possui uma dependência paramétrica com relação às coordenadas dos núcleos), as coordenadas nucleares não são mantidas fixas. Deste modo, podemos escrever o Hamiltoniano nuclear, \hat{H}_{nuc} como:

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{T}_N + E_{pot}. \quad (2.8)$$

A equação de Schrödinger, para o movimento dos núcleos, é então:

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{ne} = E_{ne}\psi_{ne}. \quad (2.9)$$

Algumas considerações são pertinentes:

O índice "e" na função de onda ψ_{ne} e na energia E_{ne} , indica que tanto uma quanto a outra dependem do estado eletrônico considerado na resolução da Eq.(2.6). Esta de-

pendência transmite-se à Eq.(2.9) através da energia potencial definida na Eq(2.7). A Eq.(2.9) é base do estudo”, em Mecânica Quântica, dos movimentos nucleares e, conseqüentemente, das espectroscopias vibracional e rotacional. É a função que descreve uma superfície de energia potencial para o movimento dos núcleos no campo médio gerado pelos elétrons. Nos próximos tópicos, nos preocuparemos, apenas, com o problema eletrônico. Omitiremos o índice ”elet” nas equações.

2.1.2 O princípio da anti-simetria

Um importante questionamento que deve ser feito no estudo da estrutura eletrônica é: quando o estado de um elétron está completamente descrito? Como o Hamiltoniano eletrônico (Eq.(2.4)) depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons para que este esteja completamente descrito, é necessário determinar seu spin. Neste caso, não há a dependência temporal. Fazemos isso introduzindo duas funções de spin α (para cima) e β (para baixo). Assim, neste formalismo, a descrição de um elétron não é feita somente por três coordenadas espaciais \vec{r} , mas também por uma coordenada de spin ω . Estas quatro coordenadas podem ser escritas na forma $\vec{x} = (\vec{r}, \omega)$. A função de onda de um sistema de N elétrons é então uma função de $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$, sendo escrita como $\phi = \phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$. De acordo com o princípio de Exclusão de Pauli [7], uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada de dois elétrons quaisquer, ou seja,

$$\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = -\phi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.10)$$

Assim, a função de onda exata para o problema de N elétrons deve não apenas satisfazer à equação de Schrödinger, mas também ser anti-simétrica no sentido da Eq.(2.10). A partir de agora, discutiremos soluções aproximadas para este problema.

2.1.3 Teoria de Orbitais Moleculares

A teoria dos orbitais moleculares é uma extensão das idéias de Bohr, onde a afirmação está no fato de que: existe uma função de estado para cada elétron e sua composição, formando a função de estado total dos N elétrons. Desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothaan, Lowdin e colaboradores, é uma abordagem para a mecânica quântica que usa funções de um elétron ou orbitais para aproximar a função de onda total [7]. A função de onda para um elétron que descreve tanto sua distribuição espacial quanto

seu spin é chamada de Orbital de Spin, Orbitais de Spin restritos, pois trabalhamos com "camada fechada". Cada orbital de spin é duplamente ocupado por dois elétrons de spin opostos. Seja um orbital espacial $\psi(\vec{r})$, que possui uma interpretação estatística usual, de forma que $|\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\vec{r}$ em torno de \vec{r} . Porém, como já afirmamos, para descrever um elétron completamente é preciso especificar seu spin. Para cada orbital espacial podem-se formar dois orbitais de spin $\chi(\vec{r})$ diferentes.

$$\chi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})\alpha(\omega), \text{ ou, } \psi(\vec{r})\beta(\omega). \quad (2.11)$$

Desta forma, gera-se um produto de orbitais de spin, chamado de produto de Hartree (PH),

$$\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\dots\chi_N(\vec{x}_N). \quad (2.12)$$

A função de onda de um sistema eletrônico deve obedecer a anti-simetria. Isso é possível se escrevermos a função de onda na forma de um determinante do tipo Slater:

$$\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{N^{1/2}} \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N}}$ é o fator de normalização.

2.1.4 Aproximação de Hartree-Fock (seu significado físico)

A equação de Schrödinger não admite uma solução exata para sistemas com muitos átomos. Isto se deve ao fato de não ser possível decompô-la exatamente em equações monoelétrônicas. Para isso, existe uma importante aproximação (modelo da partícula independente) segundo a qual, *cada elétron se move sobre a ação de um campo central eficaz, resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos outros elétrons*. Assim, a função de onda anti-simétrica mais simples para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons é uma função de onda do tipo determinante de Slater de orbitais de spin, Eq.(2.13). Segundo o princípio variacional, a melhor função de onda deste tipo é aquela que resulta na menor energia possível E_0 , em um sistema de muitos elétrons [7],

$$\hat{H}_0\psi_0 = E_0\psi_0, \quad (2.14)$$

onde \widehat{H}_0 é o Hamiltoniano eletrônico, tendo o vínculo de que os orbitais de spin permanecem Ortonormais. Um conjunto de equações integro-diferenciais de autovalor, denominada de equações de Hartree-Fock, podem ser obtidas a partir do cálculo do valor esperado da energia, o que nos dá equações de autovalor na forma:

$$\widehat{f}(i)\chi_a(\vec{x}) = \varepsilon_i(\vec{x}), \quad (2.15)$$

onde \widehat{f} é um operador efetivo de um elétron, chamado de operador de Fock, dado por:

$$\widehat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \nu^{HF}(i). \quad (2.16)$$

O termo $\nu^{HF}(i)$ corresponde ao potencial médio sentido pelo i-ésimo elétron devido aos outros (N-1) elétrons. ***A essência de Hartree-Fock é substituir o complicado problema de muitos elétrons por um problema de um único elétron, onde a repulsão elétron-elétron é tratada de forma média.***

O potencial de Hartree-Fock, $\nu^{HF}(i)$, é dado por:

$$\nu^{HF}(i) = \sum_b (\widehat{J}_b(i) - \widehat{K}_b(i)), \quad (2.17)$$

onde $\widehat{J}_b(i)$ é o chamado operador de Coulomb e $\widehat{K}_b(i)$ é chamado operador de troca. São definidos, respectivamente, pelas equações:

$$\widehat{J}_b(i)\chi_a(i) = \left\{ \int d\vec{x} \chi_b^*(i)\chi_b(j) \right\} \chi_a(i), \quad (2.18)$$

$$\widehat{K}_b(i)\chi_a(i) = \left\{ \int d\vec{j} \chi_b^*(i)r_{ij}^{-1}\chi_b(j) \right\} \chi_b(i), \quad (2.19)$$

onde, para simplificar, escrevemos χ_a no lugar de $\chi_a(\vec{x}_1)$. O operador de Coulomb $\widehat{J}_a(i)$ representa o potencial local médio em \vec{x}_i devido ao elétron em χ_b . O operador de troca $\widehat{K}_b(i)$, por sua vez, não possui análogo clássico. A operação $\widehat{K}_b(i)$ sobre $\chi_a(\vec{x}_i)$ envolve uma "troca" dos elétrons (i e j) à direita de r_{ij}^{-1} na Eq.(2.19), relativamente à Eq.(2.18). Enquanto o operador de Coulomb é um operador local, dizemos que o operador de troca é um operador não local, já que não existe um potencial $\widehat{K}_b(i)(\vec{x}_i)$ definido no ponto \vec{x}_i . No entanto, o determinante de Slater não é a solução do problema. Ele apenas antissimetriza a função de onda. Porém, utilizando o princípio variacional, calculamos o valor esperado da energia e logo chegamos à equação que minimiza a energia de Hartree-Fock (ε_i),

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_i (2\widehat{J}_{ij} - \widehat{K}_{ij}), \quad (2.20)$$

onde os termos da Eq.(2.20) são, respectivamente:

$$\begin{aligned}\widehat{H}_{ii} &= \int \phi_i^*(1)H\phi_i(1)dr_1, \\ \widehat{J}_{ij} &= \int \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(1)\phi_j(2)dr_1dr_2, \\ \widehat{K}_{ij} &= \int \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(1)\phi_i(2)dr_1dr_2.\end{aligned}$$

A Eq.(2.10) é a forma dos autovalores do Hamiltoniano de Hartree-Fock, sendo ε_i a energia do orbital $F\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$. F é o operador de Fock expresso da seguinte forma:

$$\widehat{F}(i) = \widehat{H}_i^{in} + \sum_{j=i}^{n/2} (2\widehat{J}_j(i) - \widehat{K}(i)). \quad (2.21)$$

2.1.5 Método de Hartree-Fock Roothaan

O método de Hartree Fock mostrou-se bastante adequado até aqui. Entretanto, há um outro problema extremamente importante a ser solucionado: a forma matemática das funções orbitais ainda não está bem definida. Enquanto que para cálculos atômicos as equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas numericamente, para moléculas, este mesmo procedimento pode ser computacionalmente inadequado, daí surgindo o método proposto por Roothaan [27]. Roothaan sugeriu que as funções que fossem utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos, ou seja, ele propôs expandir orbitais espaciais como uma combinação linear de funções de base de um elétron. Este método ficou conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO). Inicialmente consideramos que orbitais moleculares podem ser escritos a partir de orbitais atômicos:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (2.22)$$

sendo, ϕ_{μ} funções de base.

Substituindo a equação Eq.(2.22) na equação de Hartree-Fock Eq.(2.20), obtemos a energia eletrônica em termos de orbitais atômicos, representados por: \widehat{H}_{ii} , \widehat{J}_{ij} , \widehat{K}_{ij} .

$$\begin{aligned}\widehat{H}_{ii} &= \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}c_{\nu j}\widehat{H}_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*\widehat{H}\psi_{\nu}dr_1, \\ \widehat{J}_{ij} &= \sum \mu\lambda\nu\sigma c_{\nu i}^*c_{\nu j}^*c_{\lambda i}c_{\sigma j}(\mu\nu|\lambda\sigma), \\ \widehat{K}_{ij} &= \sum \mu\lambda\nu\sigma c_{\nu i}^*c_{\lambda j}^*c_{\nu i}c_{\sigma j}(\mu\lambda|\nu\sigma),\end{aligned}$$

Substituindo os termos acima na equação de Hartree-Fock, teremos uma nova expressão

da energia eletrônica,

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\nu\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)]. \quad (2.23)$$

Fazendo uso do princípio variacional e da técnica de multiplicadores de Lagrange, verifica-se a equação de Roothaan,

$$\sum_{\mu} (F_{\sigma\mu} - \varepsilon_i S_{\sigma\mu}) c_{\mu i}, \quad (2.24)$$

sendo $S_{\sigma\mu}$ a integral de "Overlap". Podemos escrever a Eq.(2.24) na forma matricial:

$$FC = SCE. \quad (2.25)$$

Esta equação apresenta características que permitem aplicar técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais moleculares. A representação matricial acima é conhecida como equação secular. C, F, S e E são matrizes quadradas. Como os elementos das matrizes dependem uns dos outros, ou seja, os coeficientes são utilizados para o cálculo dos orbitais e desta forma calcular os elementos da matriz de Fock, isto nos leva a um método autoconsistente (SCF, Self Consistent Field). O procedimento de cálculo é repetido até que os coeficientes atinjam uma tolerância em uma interação repetida, isto é, atingindo a convergência. É conveniente salientar que todos os processos descritos até o momento não representam os efeitos de correlação eletrônica (efeito proveniente da interação causada pela posição dos elétrons no espaço). No entanto, a correção desse efeito é de súbita importância para o cálculo de propriedades como: polarizabilidade, momento dipolar e etc. Uma vez atingida a convergência no processo iterativo do campo autoconsistente, há várias formas destas funções serem analisadas. Um dos métodos mais usados é a análise populacional de Mülliken [27].

2.1.6 Análise Populacional de Mülliken

A proposição deste método é simples, no sentido de que um grande passo já foi dado, quando funções autoconsistentes já estão bem definidas. A proposta é separar os elétrons de uma molécula de N elétrons em populações líquidas de N_{μ} nas funções de base ϕ_{μ} , e populações de superposição (em inglês: "Overlap") $N_{\mu-\nu}$ para todos os pares de funções de base. O que define determinadas grandezas físicas, nosso interesse está na determinação da carga eletrônica total.

A densidade de probabilidade de encontrar um elétron no orbital ψ_i é dado por:

$$|\psi_i|^2 = \psi_i^* \psi_i = \sum_{\mu=1}^n |c_{\mu i}|^2 |\phi_\mu|^2 + \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu>\mu}^n (c_{\mu i}^* c_{\nu i} \phi_\mu \phi_\nu^*). \quad (2.26)$$

Integrando em todo o espaço e considerando que as funções orbitais são normalizadas, temos:

$$\sum_{\mu=1}^n |c_{\mu i}|^2 + \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu>\mu}^n (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\mu i} c_{\nu i}^* S_{\mu\nu}) = 1, \quad (2.27)$$

sendo os coeficientes $c_{\mu i}$ reais. A Eq.(2.27) pode ser escrita como:

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu i}^2 + \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu>\mu}^n (2c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}) = 1. \quad (2.28)$$

Os termos acima são tratados da seguinte forma, segundo Mülliken: um elétron no orbital ψ_i contribui com o termo $c_{\mu i}^2$ para população líquida em ϕ_μ e contribui com o termo $2c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}$ para população de "overlap" entre ϕ_μ e ϕ_ν ($\mu \neq \nu$).

Considere N_i elétrons no orbital molecular ψ_i ($N_i=0,1,2$). Façamos $N_{\mu i}$ simbolizarem as contribuições de elétrons no orbital molecular ψ_i , respectivamente, para população de "overlap" ϕ_μ e ϕ_ν . Temos, então:

$$N_{\mu i} = N_i c_{\mu i}^2, \quad (2.29)$$

$$N_{\mu-\nu, i} = N_i (2c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}). \quad (2.30)$$

Somando os orbitais moleculares ocupados, obtemos a *população líquida* de Mülliken de N_μ em ϕ_μ e a população de "overlap" $N_{\mu-\nu, i}$ para o par ϕ_μ e ϕ_ν sendo $\mu \neq \nu$:

$$N_\mu = \sum_{i=1}^K N_{\mu, i}, \quad (2.31)$$

$$N_{\mu-\nu} = \sum_{i=1}^K N_{\mu-\nu, i}. \quad (2.32)$$

A soma de todas as populações líquidas e de "overlap" é igual ao número de elétrons, ou carga total, na molécula:

$$\sum_{i=1}^K N_{\mu, i} + \sum_{i=1}^K N_{\mu-\nu, i} = N. \quad (2.33)$$

É conveniente, para alguns propósitos, separar os elétrons entre funções de base. Para isso, basta dividir cada população de recobrimento $N_{\mu-\nu, i}$ igualmente entre as funções de base ϕ_μ e ϕ_ν . Para cada função de base ϕ_ν , resulta em uma população bruta N_μ^b , em

ϕ_μ , que é igual à população líquida N_μ , a população de recobrimento entre ϕ_μ e todas as outras funções de base. Sendo todas as funções de base átomo-centradas, a soma das populações atômicas brutas é igual ao número de elétrons na molécula.

A carga líquida q_A , o átomo A com número atômico Z_A é definido como:

$$q_A = Z_A - N_A^b. \quad (2.34)$$

O método de Mülliken permite não só fazer análise de como as cargas estão distribuídas em um sistema, mas de outras grandezas bem como o momento de dipolo molecular $\vec{\mu}$. Classicamente, o momento de dipolo de certa distribuição de cargas uniforme q_i com valores posição \vec{r}_i é dado pela equação:

$$\vec{\mu} = \sum_i 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (2.35)$$

$$\vec{\mu} = \left\langle \psi_0 \left| - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right| \psi_0 \right\rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A. \quad (2.36)$$

Usando regras para elementos de matriz entre determinantes de Slater, podemos reescrever a Eq.(2.36), que nos leva ao momento de dipolo (Hartree-Fock) no estado fundamental da molécula:

$$\vec{\mu} = \sum_{\mu}^n \sum_{\nu=1}^n P_{\mu\nu} \langle \nu | \vec{r} | \mu \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A. \quad (2.37)$$

obs: É importante mencionar que esta análise depende da base utilizada.

2.1.7 Conjunto de base Poliatômico

Como os elétrons considerados em um sistema multieletrônico oscilam ou se movimentam com suas cargas nos respectivos orbitais, esses orbitais são descritos usualmente por um conjunto de *função de base*. Funções simples farão com que os cálculos sejam executados mais rapidamente (baixo custo computacional), sendo, porém, menos precisos nos cálculos executados com funções mais sofisticadas (com custo computacional alto), supostamente mais exatos. Diante disso, é preciso decidir qual conjunto de base deve ser usado para um determinado problema. Para esta escolha, fazemos uso do princípio variacional, condicionando que o valor da energia calculada a partir de uma função de onda aproximada nunca será inferior ao valor da energia real do sistema em questão.

(a) Conjunto de Bases:

O nível mais simples da teoria de orbitais moleculares *ab initio* envolve o uso de um conjunto de base mínimo de funções de núcleo centradas. Um conjunto de base mínimo possui exatamente o número de funções de base necessário para acomodar todos os elétrons do átomo. A série de conjuntos de base mínimo chamada de Orbitais atômicos do tipo Slater (STO), embora forneçam representações razoáveis de orbitais atômicos, têm um tratamento matemático complicado. Por outro lado, as funções atômicas do tipo Gaussiano vêm substituindo amplamente os STO. Compensando o fato de uma única função Gaussiana não fornecer uma boa representação de um orbital atômico. Este tipo de função é de fácil tratamento uma vez que o produto de duas Gaussianas é outra Gaussiana. (Combinações de Gaussianas podem ser usadas para fazer boas aproximações de orbitais atômicos. O conjunto de base mínimo ou STO-KG consiste em expandir os orbitais do tipo Slater em K funções gaussianas primitivas, sob a forma da expansão [8],

$$\phi_{nl}(\zeta = 1, \vec{r}) = \sum_{i=1}^K d_{nl,i} g_{nl}(\alpha_{nl}, \vec{r}), \quad (2.38)$$

onde n e l representam os números quânticos principais e o momento angular, respectivamente; g representa funções Gaussianas normalizadas, os expoentes α e os coeficientes d da função contraída são determinadas através do ajuste, (ajustes para ζ arbitrários são bastante conhecidos e tabelados) [9],

$$\sum_l \varepsilon_{nl} = \sum_l \int d\tau (\phi_{nl}^{STO} - \phi_{nl}^{FGC})^2, \quad (2.39)$$

cujo erro é minimizado em relação ao STO's exato. Assim, o conjunto de base que melhor representa um sistema com qualidade de resultados obtidos, em relação ao ganho computacional, é a série STO-3G. É importante ressaltar que para valores de K maiores que 3, ambos os critérios são comprometidos.

(b) Conjunto de base polarizado 6 – 31G* ou 6 – 31G:**

O conjunto de base mínimo, como STO-3G, possui algumas limitações. Suas funções gaussianas apresentam os orbitais atômicos centrados nos átomos e devem ser usadas pra sistemas atômicos relativamente grandes, deixando, a desejar, certos resultados para estruturas menores. Uma maneira de contornar essas limitações consiste em adicionar

gaussianas primitivas de diferentes simetrias e de maior momento angular à expansão, resultando em funções de núcleo não centradas. Essas bases, para valências divididas, são geralmente designadas como $a-bcG$, onde cada letra corresponde ao número de funções Gaussianas usadas em cada parte do sistema: a descreve o orbital da(s) camada(s) interna(s), b e c compreendem os dois orbitais tipo Slater (STO), necessários para descrever o orbital atômico de valência. Quanto maior este número, mais preciso é o conjunto de base, conseqüentemente maior é o custo computacional. $3-21G$ é um conjunto de base pequeno (baixo custo computacional) frequentemente usado. O conjunto $6-31G$ produz melhores respostas, com um tempo computacional aceitável. No conjunto de base tipo valência partida $6-31G$, especificamente, cada orbital atômico de camada interna é representado por uma única função em termos de 6 gaussianas primitivas, ou seja:

$$\phi_{nl}(\vec{r}) = \sum_{K=l}^K d_{nl,K} g_l(\alpha_{n,k}, \vec{r}). \quad (2.40)$$

Orbitais atômicos de valência são representados por funções $\phi'_{nl}(\vec{r})$ do tipo expandidas em termos de 3 gaussianas e $\phi''_{nl}(\vec{r})$ que envolvem uma única função gaussiana difusa. Estas funções são versões de maior "tamanho" de funções tipo s e p.

(c) Interação de Configuração:

A base de toda a teoria de orbital molecular, até o momento, é a aproximação de Hartree-Fock (HF). Embora este tratamento seja apropriado para descrever o estado fundamental de muitos sistemas moleculares, este procedimento não considera a correlação eletrônica, ou seja, a função de onda descrita do sistema por um único determinante de Slater não considera a correlação entre elétrons de spin não paralelos onde as interações eletrônicas perdem suas características e são tratadas por uma interação média auto-consistente, ou seja, um cálculo SCF (Self Consistent Field) que é a aproximação usual para este problema pois inclui o princípio de Pauli. Por outro lado este erro é característico do método variacional; assim a energia de correlação é convenientemente definida como:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}, \quad (2.41)$$

onde E_{HF} é a energia obtida pelo método HF e E_0 é a energia exata não relativística do sistema. Entre os vários métodos utilizados para a obtenção da energia de correlação que introduzem correções, encontram-se os métodos de Interação de Configurações (em inglês, Configuration Interaction ou CI) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos. O

desenvolvimento teórico e computacional dessas metodologias atribui-se a participações intensas de vários grupos de pesquisas; podemos assim citar os trabalhos desenvolvidos J. Pople, que foi laureado com o prêmio Nobel de Química em 1998 por suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais em Química Quântica.

A técnica de Interação de Configurações consiste em construir o auto-estado $|\psi\rangle$ de \hat{H} , de um sistema de n elétrons, através de uma combinação linear de determinantes de Slater. Os determinantes deste conjunto de n funções de base consideram como referência o estado fundamental de Hartree-Fock dado pela Eq.(2.15 e as demais excitações possíveis. Dessa forma, teremos os determinantes mono-excitado $|\psi_a^r\rangle$, quando um elétron ocupa o spin-orbital χ_a no estado fundamental e é promovido para outro spin-orbital χ_r que estava desocupado. Analogamente, temos para um estado duplamente excitado $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$, ou seja, quando dois elétrons ocupam os spin-orbitais χ_a e χ_b e são promovidos respectivamente para os spin-orbitais χ_r e χ_s . Similarmente, é feita a construção dos estados para as demais excitações [33]. Portanto, a função de estado CI exata é escrita como:

$$|\psi\rangle = C_0 |\psi_a^r\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.42)$$

onde os coeficientes C' s são parâmetros variacionais determinados a partir do funcional $E[\psi] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ com a condição $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, ou seja, a partir do valor esperado para a energia do sistema são calculadas as derivadas correspondentes aos coeficientes, de forma que o conjunto de equações a serem obtidas podem ser escritas na forma matricial.

$$\hat{H}A = EA, \quad (2.43)$$

onde A é a matriz coluna formada pelos coeficientes da Eq.(2.42) e \hat{H} representa o operador hamiltoniano, cujos elementos de matriz são dados por:

$$\hat{H}_{ab}^{rs} = \langle\Phi_{a\dots}^{r\dots}|\hat{H}|\Phi_{b\dots}^{s\dots}\rangle. \quad (2.44)$$

A expansão realizada na Eq.(2.42) representa a função de estado para o cálculo *CI completo* (do inglês, *Full-CI* ou *FCl*). No entanto, se a expansão contiver um número limitado de excitações, é dito *CI truncado*, ou seja, é limitada a certo número de substituições. Na Eq.(2.43), observamos que o menor valor para as energias a ser encontrado corresponde ao estado fundamental do sistema. Vale ressaltar que, embora a energia fornecida pelo *FCI* aproxima-se do valor mediante ao número de funções de bases tenderem ao infinito, este método apresenta dificuldades práticas devido ao grande número de configurações que possa conter o sistema. Segundo Pople [8], a expansão Eq.(2.42 é construída

tal que $|\psi\rangle$ contenha a simetria eletrônica e simetria de *spin* corretas, de maneira que o *CI completo* possa ser aplicado a qualquer tipo de sistema. Assim, a primeira aproximação para o *FCI*, considera unicamente os determinantes de Slater por representarem as excitações simples *CIS*. Logo, a função de onda descrita é:

$$|\psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\psi_a^r\rangle. \quad (2.45)$$

Configurações mono-excitadas $|\psi_a^r\rangle$ não interagem com a configuração do estado de Hartree-Fock $|\psi_0\rangle$. Assim, o efeito de correlação só poderá ser incluído no cálculo *CI* a partir de excitações duplas. Embora tenhamos o conhecimento de que as excitações simples não interagem com as excitações duplas que por sua vez não interagem com o estado de referência, não devemos abandonar as excitações simples, devido à importância da mesma em outras propriedades como momento de dipolo, que depende de excitações simples, assim como o espectro eletrônico que faz uso dos níveis mais baixos de estados excitados. Deve-se frisar que as excitações simples não influenciam diretamente na energia de correlação do estado fundamental, mas atuam indiretamente, pois interagem com excitações duplas que interagem com o estado de referência; a contribuição das configurações simples está na importância da determinação da função de onda, pois há elementos da matriz de Fock não nulos entre as configurações duplas e simples. Partindo desse ponto, podemos determinar qual dos orbitais "ocupados" e "desocupados" deverão ser considerados na construção das interações de configurações. A determinação da energia através do método Hartree-Fock está vinculada essencialmente aos elétrons de valência. Sendo assim, as configurações consideradas no *CI* devem estar relacionadas aos orbitais moleculares de mais alta energia, ou seja, os determinantes de Slater são obtidos através da substituição dos orbitais moleculares de maior energia pelos orbitais *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), que correspondem aos orbitais ocupados, enquanto que os orbitais de menor energia são substituídos pelo *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), que correspondem aos orbitais desocupados. A energia do HOMO representa a energia necessária para "arrancar" um elétron da última camada de valência do átomo de uma molécula, ou seja, está relacionada com a facilidade com que o elétron pode ser "doador" pela molécula, que recebe o nome de potencial de ionização. Por outro lado, a energia do LUMO está relacionada com a facilidade com que a molécula pode "receber" um elétron. Geralmente, esses dois parâmetros estão correlacionados às atividades de condução em moléculas do tipo DA, isto é, quando a principal interação entre as moléculas é a transferência de carga. Dessa maneira, podemos classificar as interações HOMO e LUMO como as mais efetivas, pois quanto mais próximos energeticamente estiverem os orbitais, maior é a separação

dos níveis de energia do sistema. A diferença entre as energias HOMO e LUMO é igual à energia necessária para promover um elétron do estado fundamental (HOMO) para o mais baixo estado excitado (LUMO), assim relacionado à absorção ótica do composto.

As energias calculadas pelo método de Hartree-Fock, como vimos, apresentam um erro inerente à própria aproximação do método auto-coerente e resultante da substituição das repulsões intereletrônicas instântaneas por valores médios de repulsão entre cada elétron e os restantes do sistema. Este método permite cálculos relativamente fáceis, mas ignora o princípio da anti-simetria. Em outras palavras, os elétrons não se movimentam em campos elétricos médios, mas seus movimentos são correlacionados de alguma forma. A aproximação usual a este problema é aplicar correções ao método de Hartree-Fock para incluir o princípio da anti-simetria. Há duas maneiras de se introduzir estas correções: i) considerando os estados eletrônicos excitados (como mostramos anteriormente), ou ii) aprimorando a teoria de perturbação no método de Hartree-Fock. O procedimento de Moller e Plesset (MP)[11] é frequentemente utilizado e o nível da teoria de perturbação é indicado por um número. Assim a correção MP2 significa incrementar a precisão de um cálculo Hartree-Fock. Em princípio, uma solução exata da equação de Schrödinger pode ser encontrada usando um conjunto de bases infinitas e flexíveis, seguido de uma correção completa para os efeitos da correlação eletrônica.

O método de Hartree-Fock fornece a descrição de estrutura eletrônica de uma molécula, o que é utilizado para determinar a sua energia. Esta energia é geralmente muito alta (devido às interações dos elétrons internos) e negativa, uma vez que ela pode se referir à diferença de energia entre a molécula e partículas isoladas.

2.1.8 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Um dos métodos de aproximação mais conhecidos e aplicados em mecânica quântica é o da Teoria de Perturbação. Esse método se baseia na expansão em séries de potências de alguns parâmetros λ considerando pequeno. A versão mais difundida é a TP de Rayleigh-Schrodinger que começa por assumir que o hamiltoniano do sistema de interesse pode ser dividido em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.46)$$

e que os autovalores e autovetores do hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 são conhecidos,

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}, \quad (2.47)$$

ou de maneira simples:

$$\widehat{H}_0|n^0\rangle = E_n^{(0)}|n^0\rangle. \quad (2.48)$$

Estamos interessados em resolver o problema de autovalores

$$(\widehat{H}_0 + \widehat{V})\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.49)$$

partindo da função de onda não perturbada $|n^0\rangle$ e da energia não perturbada E_n^0 . Para isso expandiremos a função de onda exata ψ_n e a energia exata E_n em uma série de Taylor em um parâmetro λ que pode ser introduzido no hamiltoniano da forma λ :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V}. \quad (2.50)$$

Como o hamiltoniano depende de λ , dele também dependerá ψ_n , E_n e λ poderá ser tomado igual a norma a qualquer momento. As expansões ficam então:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda_n^{(3)} E_n^{(3)} + \dots \quad (2.51)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \lambda_n^{(3)}\psi_n^{(3)} + \dots \quad (2.52)$$

onde $E_n^{(k)}$ e $\psi_n^{(k)}$ são as correções de k-ésima ordem na energia e na função de onda. Para simplificar usaremos a notação $\psi_n^{(k)} = |n^k\rangle$.

Antes de prosseguir, devemos assumir que as autofunções não perturbadas são normalizadas e que as correções na função de onda são ortogonais à autofunção não perturbada [11] correspondente, ou seja,

$$\langle n^0|n^0\rangle = 1 \quad (2.53)$$

$$\langle n^0|n^k\rangle = 0 \quad (2.54)$$

com $k = 1, 2, 3, 4, \dots$. Agora substituindo a Eq.(2.51) e Eq.(2.52) em Eq.(2.50) temos,

$$(\widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V})(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)})(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle) + \dots \quad (2.55)$$

Equacionando os termos de mesma potência de λ temos:

$$\widehat{H}_0|n^0\rangle = E_n^{(0)}|n^0\rangle \quad (2.56)$$

$$\widehat{H}_0|n^0\rangle + \widehat{V}|n^0\rangle = E_n^{(0)}|n^1\rangle + E_n^{(1)}|n^0\rangle \quad (2.57)$$

$$\widehat{H}_0|n^2\rangle + \widehat{V}|n^1\rangle = E_n^{(0)}|n^2\rangle + E_n^{(1)}|n^1\rangle + E_n^{(2)}|n^0\rangle \quad (2.58)$$

$$\widehat{H}_0|n^3\rangle + \widehat{V}|n^2\rangle = E_n^{(0)}|n^3\rangle + E_n^{(1)}|n^2\rangle + E_n^{(2)}|n^1\rangle + E_n^{(3)}|n^0\rangle \quad (2.59)$$

e assim por diante. Multiplicando essas equações por $\langle n^0|$ e usando a Eq.(2.54) temos as seguintes relações:

$$E_n^{(0)} = \langle n^0|\widehat{H}_0|n^0\rangle \quad (2.60)$$

$$E_n^{(1)} = \langle n^0|\widehat{V}_0|n^0\rangle \quad (2.61)$$

$$E_n^{(2)} = \langle n^0|\widehat{V}_0|n^1\rangle \quad (2.62)$$

$$E_n^{(3)} = \langle n^0|\widehat{V}_0|n^2\rangle \quad (2.63)$$

e assim por diante, de modo que a correção na energia em ordem k depende da correção na função de onda em ordem $k - 1$. Na verdade é possível mostrar que a função de onda de ordem k determina até a ordem $2k + 1$. A correção de primeira ordem na energia é automática, pois só depende da função de onda não perturbada. Por fim todas as correções dependerão apenas das funções de onda não perturbada, mas $E_n^{(1)}$ é dado por um cálculo simples da média da perturbação no estado de referência n enquanto todas as outras correções envolverão todo o espectro do hamiltoniano não perturbado.

Para obter as correções na função de onda é necessário expandi-la no conjunto das funções não perturbadas, que é completo, ou seja, devemos fazer

$$|n^k\rangle = \sum_i c_i^k |i^0\rangle. \quad (2.64)$$

Se agora multiplicarmos, Eq.(2.61) por $\langle m^0|$ e usaremos a expansão Eq.(2.65) encontraremos a correção de primeira ordem na função de onda que é:

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0|\widehat{V}|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle, \quad (2.65)$$

que através da Eq.(2.62) nos fornece a correção de segunda ordem na energia

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n^0|\widehat{V}|m^0\rangle \langle m^0|\widehat{V}|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0|\widehat{V}|n^0\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.66)$$

A correção de segunda ordem na função de onda é obtida multiplicando-se a Eq.(2.61) por $\langle m^0|$, o que após algumas manipulações nos leva a expressão:

$$|n^2\rangle = \sum_{l, m \neq n} \frac{\langle m^0|\widehat{V}|l^0\rangle \langle l^0|\widehat{V}|n^0\rangle}{(E^{(0)} - E^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} |m^0\rangle. \quad (2.67)$$

Correções para ordem superiores podem ser encontradas em Szabo [8].

2.1.9 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

Toma-se como hamiltoniano não perturbado o hamiltoniano de Hartree-Fock e a perturbação será dada pela diferença entre o hamiltoniano molecular Eq. (2.44) e o de Hartree-Fock dado por $H_0 = \sum_{i=1}^N f(x_i)$,

$$\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij}^{-1} - \sum_{ij} [J_j(x_i) - K_j(x_i)]. \quad (2.68)$$

A energia não perturbada do estado fundamental é $E_0^{(0)} = \sum_i \epsilon_i$ e a correção de primeira ordem é:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij}^{-1} \right| \Phi_0 \right\rangle - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{ij} J_j(x_i) - K_j(x_i) \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (2.69)$$

que pela relação de Condon-Slater resulta em:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle. \quad (2.70)$$

e portanto a energia do sistema no estado fundamental corrigida até a primeira ordem é:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle = E_{HF}. \quad (2.71)$$

Portanto esta é energia corrigida de Hartree-Fock até a primeira ordem. As correções a E_{HF} começam em segunda ordem, mostrando a eficiência do método de Hartree-Fock. A correção de segunda ordem na energia do estado fundamental através da Eq. (2.66) pode ser escrita como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0 | \widehat{V} | \psi_m^0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.72)$$

Agora os estados excitados $\psi_m^{(0)}$ podem ser novamente classificados em termos dos spin-orbitais que diferem do determinante normal Φ_0 . Considerando apenas os determinantes monoexcitados Φ_a^r temos que o numerador fica:

$$\langle \Phi_0 | \widehat{V} | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | \widehat{H} | \Phi_a^r \rangle - \langle \Phi_0 | \widehat{H} | \Phi_a^r \rangle = 0. \quad (2.73)$$

onde a primeira integral é nula pelo teorema de Brillouin e a segunda integral é nula porque Φ_0 é autofunção de \widehat{H}_0 e Φ_0 é ortogonal a Φ_a^r . Assim as excitações simples não contribuem para a correção de segunda ordem, (como havíamos discutido de forma sucinta

inicialente). Vejamos as excitações duplas Φ_{ab}^{rs} .

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{ij} r_{ij}^{-1} \right| \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_i^N v^{HF}(x_i) \right| \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle = \langle ab || rs \rangle. \quad (2.74)$$

O segundo termo é nulo porque o operador de uma função partícula não conecta funções de onda que diferem por mais de uma partícula. Por esse mesmo motivo as excitações triplas e superiores não contribuirão para correção de segunda ordem. Agora a energia não perturbada associada a Φ_{ab}^{rs} é $E_0^{(0)} - \epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s$ de modo que temos então que a correção de segunda ordem na energia é:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b}^N \sum_{r < s}^{2K} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s} = \frac{1}{4} \sum_{ab}^N \sum_{rs}^{2K} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s} \quad (2.75)$$

A correção de segunda ordem na função de onda é mais complicada pois inclui excitações simples, duplas, triplas e quádruplas. Isso aliado ao fato de que a função de onda corrigida não satisfaz o teorema de Hellman-Feynman e que as propriedades eletrônicas de interesse podem ser calculadas através da energia, fazem com que a função de onda não seja utilizada nos cálculos de teoria de perturbação. O momento de dipolo, por exemplo pode ser calculado como a derivada da energia com respeito ao campo aplicado.

3 Dispositivos Moleculares

3.1 Transporte Eletrônico Molecular

Pesquisas envolvendo sistemas moleculares unitários com retificação eficiente têm impulsionado estudos de Dispositivos Moleculares, tais como Retificadores, Diodos e Transistores de Efeito Campo Orgânicos. Os resultados obtidos são de grande contribuição para o avanço da eletrônica molecular. Uma tecnologia emergente dos dispositivos semicondutores que não são cortados litograficamente a partir de grandes cristais de silício de síntese química, mas sim sistemas que são construídos átomo a átomo dentro de uma abordagem bottom-up ([12] [13]). A proposta inicial de um sistema molecular unitário (Fig.1), com retificação acentuada, formado por um grupo Doador (D) conectado a um grupo Aceitador (A) por uma cadeia carbônica insaturada (sendo os grupos DA fixos), foi dada por Aviram e Ratner em 1974 [14].

Figura 1: A molécula com retificação acentuada proposta por Aviram e Ratner em 1974. Tetrathiafulvalene do lado esquerdo é conhecido como um par doador de elétrons separado por uma ponte molecular de ligações simples ligada ao composto tetracyanoquinodimethane do lado direito, sendo o par aceitador de elétrons [14].

Sendo a molécula colocada entre eletrodos metálicos, um tunelamento ressonante entre seus terminais é observado devido a aplicação de uma tensão externa. A transferência de elétrons parte do catodo para o anodo (eletrodos) através da molécula em três etapas: Primeiro do catodo para a parte doadora da molécula. Em seguida, no interior da molécula através da ponte para a parte aceitadora e, finalmente, do aceitador para o anodo. Neste cenário, a ênfase é colocada na ressonância energética entre os níveis de energia do sistema, ou seja, presume-se que os orbitais moleculares dos grupos doador e aceitador, em parte, também são responsáveis pelo efeito de retificação. Esta retificação acentuada foi reportada também por Metzger[15].

Figura 2: Um modelo geral simplificado, Doador-Ponte-Aceitador, na ausência de um potencial externo ($V = 0$).

A característica fundamental é o alinhamento energético do nível de Fermi:

Figura 3: Ilustrando o conceito original de Aviran-Ratner, os eletrodos intensificam o processo de retificação e a localização dos níveis ocupados e desocupados sobre os grupos doador e aceitador, respectivamente, viabilizando este processo. Neste modelo simples, o alinhamento energético dá origem à tensão na direção da maior corrente. (a) Desvio de energia após a tensão. "A", "B" e "C" são três processos de tunelamento. (b) Aplicação da tensão reversa.

Após o trabalho de Aviram e Ratner, a busca por grupos moleculares que apresentam funções úteis de dispositivo eletrônico orgânico, têm sido de grande interesse devido às evidências experimentais e teóricas que estão centradas no transporte eficiente de elétrons entre terminais DA ([16] [17] [18]). Muitos sistemas push-pull com pontes do tipo σ ou π foram analisados com o interesse focado na ponte.

Sistemas em que o par DA é acoplado por anéis aromáticos, sendo chamados de polímeros conjugados aromáticos (anéis mesoiônicos) pode equivaler a mais de sete ligações conjugadas; dependendo do anel. Estes anéis mesoiônicos se constituem em materiais promissores para propriedades ópticas não lineares ([19] [20] [21]).

Estando nosso interesse em sistemas com forte potencial de condução entre o par DA, nos limitaremos a Polímeros de constituição simples, precisamente pontes do tipo poliacetileno ($C = C$)_n, sendo n o número de unidades estruturais que se repetem. O efeito de retificação para pontes poliênicas do tipo π mostra-se mais eficiente e basea-se no acúmulo de portadores de carga sob o gupo aceitador de elétrons (em nosso caso, no acoplamento D- π -A) ([42] [23]). O interesse pelas propriedades não usuais apresentadas por certos polímeros orgânicos sob determinadas condições, como por exemplo, o alto valor de condutividade elétrica obtida sob dopagem química surgiu em 1924, quando foi sugerido que certos materiais orgânicos poderiam ser supercondutores de alta temperatura crítica, propondo que a formação de pares de Cooper poderia ocorrer em uma cadeia orgânica mediada por processos de transferência de carga entre radicais orgânicos altamente polarizáveis conectados à cadeia [24]. Dentre muitos estudos, o impulso a pesquisas de novos materiais veio em 1977 com a descoberta de que condutividade elétrica em temperatura ambiente do poliacetileno (um polímero orgânico conjugado intrinsecamente isolante), pode ser aumentada por diversas ordens de grandeza até atingir valores metálicos, o que trouxe uma revolução à ciência dos polímeros. Hoje chamados de polímeros não convencionais. Este estudo abriu portas para uma nova classe de materiais com variedade de aplicação, baixo custo e facilidade de processamento, combinando propriedades elétricas típicas de materiais inorgânicos com propriedades mecânicas e condutoras [25](ver Fig.4).

Figura 4: Polímero conjugado poliacetileno ($C = C$)_n.

Os orbitais de valência dos átomos de carbono constituintes exibem uma configuração (ou hibridização), que apresenta três orbitais híbridos sp^2 , cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a 120° uns dos outros, e um orbital $2p_z$, com o seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais [26]. A ortogonalidade entre os orbitais sp^2 e p_z , ou ainda a diferença de simetria entre eles, leva à separação dos estados eletrônicos moleculares entre os níveis conhecidos como σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria. Os níveis correspondem às ligações formadas entre os orbitais p_z dos átomos vizinhos. Ao contrário das ligações direcionais e mais "fortes", as ligações em sistemas conjugados são especialmente delocalizadas e se estendem sobre todo o esqueleto molecular sendo, portanto, responsáveis pelas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros conjugados, assim como os semicondutores orgânicos Si ou GaAs são caracterizados, devido à sua forma, por ligações químicas de simetria sigma, que podem ser assinaladas a pares específicos de átomos. O orbital molecular espacialmente estendido sobre todo o plano da molécula formado a partir do recobrimento entre orbitais p_z dos átomos adjacentes nos sistemas conjugados é facilmente analisado (ver Fig.5). A extensão efetiva do sistema define o conceito de comprimento de conjugação, que é de extrema importância no domínio dos polímeros conjugados. A superposição de funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação pode ser construtiva ou destrutiva e o resultado é um orbital ligante ou antiligante, denotado através do símbolo (*). O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio [27]. A (Fig.6) mostra os níveis de energia para um diagrama de orbital molecular conjugado. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no diagrama de energia. O orbital molecular mais alto ocupado, HOMO (do inglês: highest occupied molecular orbital), está relacionado à ligação π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado, LUMO (do inglês: lowest unoccupied molecular orbital), está relacionado à ligação π^* (antiligante). Em uma cadeia polimérica infinita, a interação Colombiana entre os orbitais π irá fazer com que o elétron fique totalmente delocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema π irá produzir um diagrama de bandas contínuas.

A alternância das ligações simples e duplas entre os carbonos dos polímeros conjugados forma um sistema de elétrons π necessário ao transporte de elétrons nesses materiais.

Figura 5: (a) Molécula de eteno (etileno). Os dois átomos de C encontram-se ligados por uma dupla ligação. Cada átomo de C encontra-se ligado a dois átomos de H (cada hidrogênio é $1s$). (b) Representação dos orbitais $2p_z$ ortogonais aos orbitais $1s$. (c) separação dos estados eletrônicos moleculares entre os níveis conhecidos como σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria.

Figura 6: Níveis de energia para ligações duplas entre carbonos. A diferença de energia é menor em ligações π .

A maioria dos polímeros são isolantes intrínsecos quando puros. Entretanto, quando conectados à grupos aceitadores (A) de elétrons e grupos doadores (D) de elétrons, há uma transição do estado isolante para o estado eletricamente condutor, acompanhado de um aumento de várias ordens de grandeza da sua condutividade elétrica. O valor da condutividade elétrica pode ser controlado pela concentração de elétrons nos grupos.

3.2 Transporte de carga em cadeias poliméricas acopladas à grupos DA de elétrons

O estudo do transporte de carga em polímeros conjugados acoplados a grupos doadores e aceitadores de elétrons é fundamental para que se entenda a aplicação em dispositivos eletrônicos. A condução de cargas elétricas neste tipo de polímero encontra-se no processo de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, que assim recebem ou cedem elétrons, respectivamente [28]. Tais processos são obtidos pela injeção de cargas ou dopagem do polímero, sendo incorporadas espécies aniônicas ou catiônicas. Neste trabalho, estes métodos de processo de dopagem e os dopantes serão completamente omitidos, pois estudaremos unicamente a mobilidade intramolecular dessas cargas quando sujeitas a um Campo Elétrico Externo (\vec{E}_{ext}), estando a cadeia polimérica acoplada à um par DA(Doador-cadeia polimérica-Aceitador).

De modo simplificado, tratamos os grupos DA como reservatórios de carga Q de potenciais químicos diferentes $\mu_D > \mu_A$. A ponte molecular que acopla os grupos DA, apresenta níveis de energia estreitos quando analisamos acoplamento fraco e níveis mais alargados ao analisarmos sistemas de acoplamento forte, em ambos os casos, a ponte funciona como canal de condução entre os grupos DA. O fluxo de elétrons por este canal ocorre via tunelamento ressonante.

Em dispositivos usuais o fluxo de elétrons se dá entre terminais, como por exemplo, no Transistor de Efeito de Campo FET de porta isolada, MOSFET ou simplesmente MOS, é um dispositivo constituído de quatro terminais: fonte (source), porta (gate), dreno (drain) e substrato ou corpo (bulk). A operação básica do MOSFET consiste no controle (por atração de cargas similar ao que ocorre em um capacitor) da condutividade entre a fonte e o dreno, e, portanto da corrente, através da tensão aplicada na porta. Adicionalmente se uma pequena tensão é aplicada entre os terminais, fonte e dreno, tem-se a passagem de corrente proporcional a tensão aplicada. Elevando a tensão, o dispositivo atinge uma situação onde a corrente permanecerá essencialmente constante, independente

de posteriores aumentos da tensão. Esta condição de saturação da corrente se deve ao estrangulamento (pinch-off) do canal de condução.

Em sistemas moleculares, devido ao tunelamento ressonante, as curvas I-V representativas apresentam mais de uma região de operação em regimes diferentes de campos elétricos positivos e negativos reespectivamente ((E_-) e (E_+)). A região de saturação, nestes regimes, apresenta ressonancias que caracterizam as regiões de operação direta e inversa.

Para se estimar o transporte de elétrons através de uma molécula bem como elegê-la para o uso como dispositivo molecular, comumente, verifica-se a extensão espacial dos Orbitais Moleculares de fronteira (HOMO e LUMO)[31]. Esta estratégia permite entender as propriedades do D (doador como subunidade) - ponte -A (aceitador como subunidade), sugerindo que, no grupo D deve estar localizado o orbital molecular HOMO e o no grupo A o orbital LUMO [29]. Assume-se que os orbitais desocupados proporcionam canais de condução para o elétron através da molécula [30]. As diferenças em termos de energia dos níveis desocupados são analisadas para se estimar os valores do potencial energético do canal de condução (LUMO) e assim estimar seu comportamento como um retificador molecular ([31], [32]). É importante ressaltar que, esta análise só se faz verdadeira quando os grupos DA estão suficientemente separados, como mostraremos em nossos resultados descritos nos próximos capítulos.

4 Sistema tipo Push-Pull

Neste capítulo, propomos o estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula do tipo Betaína Piridínica: Um grupo doador [D] e um grupo aceitador [A] de elétrons, que conectados por uma ponte poliênica de tamanho variável π , sistemas que constituem a classe mais geral de sistemas do tipo "push-pull". Ao longo deste trabalho obtivemos resultados que apontam este sistema molecular como um forte candidato para uso de dispositivos nanoeletrônicos, nosso incentivo está ligado a recentes trabalhos experimentais e teóricos em Transistores de Efeito Campo Orgânicos (OFETs) ([33] [34]). Dispositivos eletrônicos funcionam através de transferência eletrônica de carga entre seus terminais e em escala molecular ainda necessitam de aperfeiçoamento no seu extremo de eficiência. Por isso iniciamos o trabalho investigando as propriedades peculiares quanto ao papel desempenhado pelos grupos DA via Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs), que indicam o sentido da transferência eletrônica [31].

Considerando o sentido $D \rightarrow A$, a maior concentração do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) deve ser observada sempre no grupo D e do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) no grupo A. Este sistema apresenta em sua distribuição dos OMFs uma evolução anômala de oligômeros em pontes maiores que $\pi = 5$, estando a concentração do HOMO sobre o grupo A e LUMO sobre o grupo D, apresentando uma aparente saturação a partir de $\pi = 10$. Caracterizamos um fenômeno de inversão entre os grupos DA no estado fundamental nunca antes comunicado na literatura. Diante deste fenômeno, decidimos explorar o potencial de funcionamento desta molécula como dispositivo nanoeletrônico. Para isso fizemos uso de Campos Elétricos Externos uniformes e analisamos seu rearranjo interno de carga obtendo assim curvas $I - V$. Este tratamento revelou que a molécula betaínica possui características completamente inovadoras, o que nos leva a propor: Um Transistor de Efeito Campo de Ponte Molecular (MBFET do inglês: Molecular-pi Bridge Field Effect Transistor) e um Retificador Molecular, fortemente afetados pelo tamanho da ponte poliênica que separa o grupo DA.

4.1 Betaína

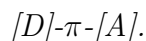
É uma nova Classe de Moléculas Tipo "Push-Pull", derivado metílico do aminoácido glicina, que ocorre normalmente como um íon dipolar. Trata-se de um importante metabólico intermediário. Em particular, betaínas piridínicas são promissoras para o desenvolvimento de Retificadores Moleculares, Transistores e para a preparação de filmes Languimuir-Blodgett, com intensa resposta de ótica não linear [35].

Estruturas Betaínicas foram estudadas inicialmente por J. Abe e Y. Shirai [36], que analisaram apenas os casos onde o grupo DA é separado por $\pi = 0$ e $\pi = 1$ em dez diferentes famílias de Betaínas, mostrando que estas pequenas Betaínas possuem valores de hiperpolarizabilidades (β) extremamente altos em relação àqueles encontrados para outros sistemas tipo doador-aceitador (DA) de tamanho similar. Outro estudo também foi feito por Paulo Peixoto [37] que, de contrapartida, verificou que talvez as moléculas betaínicas promissoras para este fenômeno físico fossem as estruturas com ponte poliênica de tamanho intermediário.

Escolhemos, para nosso estudo, uma família de Betaínas piridínicas constituída de um grupo tipicamente doador de elétrons (IMIDAZOL) e outro tipicamente aceitador de elétrons (PIRIDINA), separados por uma ponte poliênica de tamanho variável (ver Fig.7).

Figura 7: Sistema D[A](Imidazol[Piridina]) constituído por Betaínas com $\pi = 0, \dots, 10$.

Exploramos o potencial efetivo de um dispositivo molecular que possibilitasse a criação de transistores de efeito-campo (FETs). Analisamos o transporte eletrônico de carga na estrutura orgânica conjugada da seguinte forma:



A constituição simplificada deste Transistor Molecular de Efeito Campo, mostrado neste trabalho, indica o desenvolvimento de dispositivos de apenas dois terminais. Essa característica construtiva não impede a linearidade observada no fluxo de cargas entre fonte e dreno, isto é, as curvas características estão em comum acordo com a teoria de Transistores Efeito Campo.

Os resultados foram obtidos com geometrias previamente calculadas via aproximação Hartree-Fock (HF), implementados no pacote Gaussian 98 [4], bem como gráficos de Espectros de Absorção, Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs), curvas I-V (corrente x potencial) que caracterizam dispositivos nanoeletrônico, com as suas discussões pertinentes.

4.2 Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO-LUMO)

Com o intuito de entender as propriedades desta molécula, passamos a uma análise detalhada da sua estrutura eletrônica. Inicialmente investigamos a distribuição dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO / LUMO) e verificamos uma inversão anômala destes orbitais ao passarmos das menores para as maiores estruturas, um fenômeno até então não comunicado na literatura para compostos DA.

Para esta molécula com a ponte (π) variando de 0 a 10, observamos que nas pontes pequenas ($\pi < 5$) a distribuição do HOMO está mais concentrada do lado esquerdo da molécula e o LUMO do lado direito da molécula. Já nos maiores membros ($\pi > 5$), a concentração do HOMO está no lado direito e a concentração do LUMO está no lado esquerdo da molécula. Há, portanto, uma inversão no sentido de transferência de elétrons ao passarmos das menores para as maiores estruturas.

Figura 8: HOMO e LUMO, calculados via HF, para (a) $\pi = 0$, (b) $\pi = 1$, (c) $\pi = 2$, (d) $\pi = 3$, (e) $\pi = 4$, (f) $\pi = 5$, (g) $\pi = 6$, (h) $\pi = 7$, (i) $\pi = 8$, (j) $\pi = 10$, (l) $\pi = 10$.

Este fenômeno de inversão foi investigado também via método INDO/CI [8] onde calculamos espectros de absorção teóricos na fase gasosa de cada estrutura acima. Para a molécula sem ponte ($\pi = 0$), encontramos três bandas principais em torno de $530nm$, $250nm$ e $175nm$. Para molécula com ponte conjugada $\pi = 5$, verificamos um aumento na intensidade da primeira banda, enquanto que a segunda é composta pela superposição de duas bandas. E, finalmente, para $\pi = 10$, onde os OMFs sofrem uma completa inversão ganhando uma saturação a partir deste valor, sendo encontrada uma banda principal na faixa do azul. Para estes cálculos usamos aproximação de Hartree-Fock (HF). A inversão dos OMFs é confirmada e detalhes destes resultados são mostrados na (Fig.9) e na Tabela 1.

Figura 9: Espectro de absorção calculado via HF- INDO/S - CI, para moléculas com ponte poliênica de diferentes π .

Tabela 1: Transições eletrônicas, para diferentes tamanhos de pontes poliênicas π . Força do Oscilador em unidades atômicas (a.u.) para as bandas dos espectros de absorção.

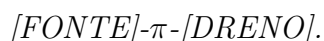
π	Bandas	F.O. (a.u.)	Energia de Transição
0	(I)	0,76	$0,99 H \rightarrow L \rangle$
	(II)	0,20	$0,91 H - 3 \rightarrow L \rangle$
	(III)	1,00	$0,59 H - 1 \rightarrow L + 5 \rangle$
	(IV)	0,96	$0,58 H - 5 \rightarrow L + 1 \rangle$
5	(I)	2,58	$0,88 H \rightarrow L \rangle$
	(II)	0,48	$0,83 H - 1 \rightarrow L \rangle$
	(III)	0,10	$0,51 H - 4 \rightarrow L \rangle$
			$0,64 H - 4 \rightarrow L + 1 \rangle$
(IV)	0,30	$0,61 H - 4 \rightarrow L + 2 \rangle$	
10	(I)	4,05	$0,81 H \rightarrow L + 1 \rangle$
	(II)	0,66	$0,75 H - 1 \rightarrow L \rangle$
	(III)	0,41	$0,48 H - 2 \rightarrow L + 1 \rangle$
	(IV)	0,17	$0,51 H - 1 \rightarrow L + 4 \rangle$

Com base nestas geometrias, realizamos cálculos ZINDO/S-CI ao invés de promover o sistema a um estado excitado qualquer, analisamos apenas a excitação eletrônica através de uma transição vertical que corresponde ao primeiro estado excitado da molécula para diferentes pontes. Na (Fig.10), apresentamos os espectros de emissão calculados para transições principais do tipo $HOMO \rightarrow LUMO$. Para $\pi = 0$ onde o par DA é ligado diretamente, verificamos uma banda em $300nm$. Em $\pi = 1$ e 4 verificamos um desvio para o vermelho em bandas principais centradas em $376nm$, $420nm$ e $525nm$, $550nm$, respectivamente. Já em $\pi = 5$ e 9 , um padrão peculiar e muito importante se faz presente. Confirmado pelo processo de inversão obtido nos OMFs HOMO/LUMO, verificamos um desvio para o azul. Este desvio começa em $545nm$ para $\pi = (5)$ e $507nm$ para $\pi = 9$.

Figura 10: Espectro de Emissão calculado via INDO/S-CI, para moléculas com ponte poliênica variando de $\pi = 0$ a $\pi = 9$.

4.3 Transistor Molecular de Efeito Campo (MBFET)

Estrutura eletrônica de moléculas do tipo Betaína, disposta na forma $D - \pi - A$, já no estado fundamental apresenta uma forte separação de carga. A forma peculiar do rearranjo de carga na estrutura, é que nos leva a tratar este sistema sob a ação de Campo Elétrico Externo. Devido à ausência de dados experimentais da geometria da molécula investigada, fizemos uso de estruturas sistemáticas, de forma a garantirmos a intensidade do acoplamento entre os terminais DA. Devido ao comportamento peculiar deste material fortemente afetado pelo tamanho da ponte poliênica que separa os terminais DA e após uma análise apurada da transferência eletrônica de carga, verificamos o grande potencial da estrutura para um dispositivo eletrônico. A maneira mais clara de investigar um dispositivo eletrônico é descrever suas curvas I-V. Sugerimos então que estas Betaínas com ponte pequena, média e grande, para o propósito de nossos cálculos, fossem submetidas a um campo elétrico externo \vec{E}_{ext} de diferentes intensidades, obtendo geometrias de mínima energia para cada π variando de 0 a 10. Verificamos uma intensificação na inversão nos OMFs [HOMO-LUMO] assumindo que os estados π participam da transferência efetiva de carga desde que os estados σ estejam completamente populados. Como foi exposto anteriormente para os OMFs, isso pode ser associado aos estados π que se estendem ao longo da molécula. Estes estados são facilmente polarizados e exercem um papel importante neste fenômeno de inversão. Fizemos também uma análise de carga líquida nestes mesmos sistemas comprovando o transporte de carga efetivo entre os terminais DA, onde D agora é tratado como fonte e A como dreno. Nosso sistema é do tipo:



Nossos resultados mostram uma saturação e uma região de operação normalmente vista em FETs macroscópicos, para um dispositivo molecular na escala nanométrica com os terminais Fonte e Dreno com pontes moleculares média e grande conectando estes terminais [38]. Para $\pi = 0$ encontramos um resultado não convencional, pois neste caso a voltagem aplicada não é intensa o bastante para que haja um potencial de saturação. Para estruturas onde ($1 \leq \pi \leq 4$), as tensões aplicadas não são suficientes para provocar uma região de saturação, conseqüentemente a região de operação não se mostra intensa. É possível observar um acúmulo de carga no grupo A, dando indícios de que em pontes maiores ($5 \leq \pi \leq 10$) a retificação pode ser eficiente. Nestes casos os valores de Q têm tendência a ter um comportamento simétrico em relação ao potencial positivo e negativo. A interação entre o grupo DA é tão forte que se torna impossível gerar um fator de res-

sonância sob qualquer potencial capaz de produzir um efeito de retificação. Observa-se que sem qualquer ação do Campo Elétrico Externo, o grupo A convenientemente chamado por nós de Dreno, possui um acúmulo de carga em torno de -0.6 para $\pi = 0$ e -0.1 para $\pi = 4$. Para estes valores de π , garantimos que já no estado fundamental os grupos DA possuem uma diferença considerável de carga relacionada ao Potencial Químico (μ) em cada reservatório doador-D e aceitador-A. Para tensões aplicadas entre $-15V/nm$ e $15V/nm$ em $\pi = 0$, a curva I-V tende a um crescimento linear. Um efeito de não linearidade é verificado para tensões em torno de $-5V/nm$. Para outras pontes ($\pi = 1, 2, 3, 4$), este efeito de não linearidade não garante uma retificação, uma vez que a ressonância não é verificada (ver Fig.11).

Figura 11: Curvas Q-V, para o sistema Betaínico composto de *Fonte* – π – *Dreno*.

Para moléculas maiores, com valores onde $5 \leq \pi \leq 10$, para a mesma intensidade de campo anterior, as curvas Q-V apresentam uma característica não linear, ganhando uma aparente saturação em $\pi = 10$. A não linearidade presente nestas moléculas com pontes maiores apresenta-se formando regiões bem definidas de polarização reversa, seguida de uma saturação e uma posterior polarização direta. À medida que aumentamos o comprimento de π , a ressonância que separa as regiões de polarização direta e reversa da saturação ganha suavidade e um deslocamento, que só reforça a aparente saturação e o grande potencial de retificação e polarização.

Sistema molecular com $\pi = 5$ (ver Fig.12), apresenta linearidade suave de $-16V/nm$ até $-7V/nm$ na transferência eletrônica de carga. Contudo verificamos uma subida abrupta a partir de $-7V/nm$ onde o sistema entra em um regime ressonante à $-4V/nm$, saturando em um intervalo de $-4V/nm$ até $+7V/m$. A partir desse ponto o sistema entra em um regime de operação caracterizado pelo fluxo eletrônico.

Figura 12: Curva Q-V para o sistema Betaínico composto de *Fonte* – π – *Dreno*.

Sistemas com $6 \leq \pi \leq 10$ (ver Fig.13), não apresentam uniformidade em suas curvas Q-V. Para o potencial negativo verificamos uma variação de carga quase imperceptível com um salto ressonante abrupto em $-4V/ang$. Observamos também mais uma região ressonante em torno de $-12V/nm$ para $\pi = 10$, neste caso o sistema perde a intensidade no fluxo eletrônico interrompendo a sua operação dois pontos distintos. Para o potencial positivo de $+7V/ang$ até $+17V/ang$, em todos os casos os sistemas apresentam regiões de operação curtas seguidas de ressonâncias acentuadas. Acreditamos que a evolução de π é marcada pela baixa taxa de fluxo eletrônico de carga, concordando com os resultados anteriores pra os OMFs.

Figura 13: Curvas Q-V para o sistema Betaínico composto de *Fonte* – π – *Dreno*.

Há um grande interesse tecnológico neste tipo de sistema que relaciona transferência de elétrons em nível molecular com dispositivos em escala macroscópica. Devido à distância entre os grupos DA ($\pi = 5$), consideramos que estes grupos estão fracamente acoplados se olharmos o conjunto como um todo. Este acoplamento fraco gera uma interação efetiva que se propaga através das ligações em toda a estrutura. No limite em que esta interação é fraca, os estados do doador e aceitador são bem localizados. Para o cálculo de acoplamento eletrônico o formalismo de funções de Green tem sido considerado uma ferramenta de grande utilidade para descrever a propagação de uma interação DA através da molécula. Fazendo análise do rearranjo da densidade de carga via HF sob ação do campo elétrico externo, somos capazes de obter informação sobre um indicativo de corrente em um Q-V característico (ver Fig.12). Para que possamos analisar o sistema com pouco mais de detalhes, propomos um modelo simples baseado em funções de Green fora do equilíbrio, que se ajustam às distribuições de carga calculadas via HF.

Para entender melhor nosso modelo, faremos uma descrição simples de transporte entre a fonte e o dreno, onde o fluxo eletrônico é mediado por um estado localizado. Na (Fig.14) mostramos uma representação esquemática do sistema considerado, sendo composto de fonte e dreno, com densidade de estados eletrônicos uniforme, assumindo potenciais químicos esquerdo (μ_L) e direito (μ_R). Um estado localizado entre estes potenciais trabalha como um canal de condução, permitindo que os elétrons passem de modo ressonante de um lado para o outro do sistema. Na ausência de uma voltagem aplicada entre fonte e dreno, nós temos $\mu_L = \mu_R$ e o estado localizado é elevado sobre μ_L e μ_R . Neste caso, nenhum elétron pode cruzar o modo ressonante do sistema através da ponte. Quando um campo externo é aplicado, entretanto, o estado localizado é trocado para cima ou para baixo de acordo com o sinal do campo e uma condição de ressonância é criada: ($\epsilon_l = \mu_\eta$, com $\eta = L$ ou R para $V < 0$ ou $V > 0$, respectivamente). A partir disso, observamos um fluxo mais íngreme da corrente.

Figura 14: Modelo esquemático adotado para descrever o transporte no sistema $D-\pi-A$. Um estado localizado é acoplado entre o grupo D e A, com um acoplamento mais forte à esquerda. Este acoplamento assimétrico é considerado, em nosso modelo, pelo parâmetro x , que é responsável pela retificação observada.

Para calcular a característica das curvas I-V, usamos a fórmula de Landauer-Büttiker [39].

$$I = \frac{2e}{h} \int d\epsilon \{f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)\} T(\epsilon), \quad (4.1)$$

onde $f_L(\epsilon)$ e $f_R(\epsilon)$ são funções de distribuição de Fermi para o lado esquerdo e direito, respectivamente,

$$f_{L/R}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu_{L/R})/(k_B T)} + 1}, \quad (4.2)$$

e $T(\epsilon)$ é o coeficiente de transmissão [63] dado por:

$$T(\epsilon) = \frac{\Gamma^L(\epsilon)\Gamma^R(\epsilon)}{\Gamma^L(\epsilon)\Gamma^R(\epsilon)} A(\epsilon), \quad (4.3)$$

onde $\Gamma^\eta = 2\pi|\Omega_\eta|^2\rho_\eta(\epsilon)$ é a função largura de linha devido aos termos η , Ω_η que apoiam o acoplamento entre o dreno e fonte $\rho_\eta(\epsilon)$ é a densidade de estados do lado η e $\Gamma(\epsilon) = \Gamma^L(\epsilon) + \Gamma^R(\epsilon)$. A (Eq.5.3) é a função espectral que descreve a ponte π , que assumimos como uma forma Lorentziana,

$$A(\epsilon) = \frac{\Gamma(\epsilon)}{[\epsilon - \epsilon_l]^2 + [\Gamma(\epsilon)/2]^2}, \quad (4.4)$$

onde ϵ_l é a energia do nível localizado. Para considerar a intensidade de campo aplicada ao longo da estrutura, assumimos aquele $\mu_L - \mu_R = eV$ e que $\epsilon_l = \epsilon_0 - xeV$, onde ϵ_0 é o nível localizado entre os reservatórios com μ_L e μ_R na ausência de campo elétrico externo e x é um parâmetro responsável pela assimetria gerada por uma certa intensidade de campo aplicado ao longo da molécula. Note que a ponte acopla-se de maneira distinta aos grupos D e A, devido às ligações $C - C$ e $C - N$. Esta assimetria é implementada em nosso modelo para um valor de $x \neq 0,5$.

Em uma base fenomenológica levamos x a uma ordem de $x = 0,33$ para um melhor resultado de distribuição de carga (ver Fig.16(a)). A força do acoplamento entre π , o grupo D e o grupo A, em nosso teste, são dadas por: $\Gamma^L = 1,5meV$ e $\Gamma^R = 0,3meV$, respectivamente. Resolvendo a (Eq.5.1) com estes parâmetros, obtemos a linha sólida (Fig.16(a)) que discutiremos com mais detalhes nos próximos parágrafos. Embora o ajuste não descreva completamente a curva de acumulação de carga obtida via HF, apresentamos um mínimo acordo entre elas, que é suficiente para descrever o sistema. Em particular, com respeito à assimetria de ressonâncias e os platos (tratados anteriormente como pontos de saturação), é importante observar que sugerimos um acordo entre o acúmulo de densidade eletrônica de carga e a corrente de retificação presente no modelo. Isto não só sugere uma solução para explicar o acúmulo de carga como também fornece informações sobre o transporte molecular.

Na (Fig.15) mostramos o acúmulo/depleção da densidade de carga eletrônica (Q) no grupo A, como função de um campo externo em pontes de diferentes comprimentos ($\pi = 0, 2, 4$). Para π pequeno, o acoplamento entre grupos D e A é bastante forte, permitindo que os elétrons passem do grupo D para o grupo A, não apresentando qualquer processo ressonante. Em particular, para $\pi = 0$ observamos que a curva I-V apresenta um comportamento metálico. É importante notar que para π pequena, o grupo A (dreno) já apresenta um acúmulo de carga em $V = 0$, o que caracteriza o sistema zwitteriônico. Com o aumento da ponte, os grupos D e A ficam mais distantes e os elétrons já não podem passar diretamente de D para A. Neste caso a densidade de estados na extremidade da ponte desempenha um papel crucial no transporte eletrônico, trabalhando como

canal de condução entre grupos D e A. Em particular para maiores valores de π veremos que irão surgir comportamentos ressonantes. Isto indica um transporte via estados localizados introduzidos no sistema pela presença da ponte. Para $\pi = 4$, observamos um comportamento mais íngreme da corrente em torno de $eV = 100meV$, que então atinge uma aparente saturação, o que não acontece para campos positivos. Nestes casos as curvas I-V mostram um comportamento linear com uma ressonância em $\pi = 4$ em torno de $eV = 150meV$. Isto mostra que a transferência de carga do grupo D para A, segue um comportamento semelhante a um diodo, com um comportamento favorável para transporte operando em campos negativos ($eV < 0$).

Um resultado extremamente interessante é encontrado quando aplicamos o modelo simples de transporte ressonante considerando um nível localizado com assimetria entre o a fonte e o dreno. Submetendo o sistema a um campo externo, obtivemos uma curva I-V de acordo com o acúmulo de densidade de carga eletrônica. Na (Fig.16(a)), mostramos um acúmulo de carga também no grupo A, onde observamos um aumento considerável no acúmulo de carga em torno de $eV = 270meV$ e $eV = -92meV$, caracterizando, assim, um transporte ressonante. Estas ressonâncias correspondem a valores $\epsilon_l = \mu_L$ e $\epsilon_l = \mu_R$, respectivamente. Na (Fig.16(b)), mostramos um modelo de transferência linear de carga, $\epsilon_l = \epsilon_0 x eV$, de nível ϵ_l , e potencial químico esquerdo ($\mu_L = 0$) e direito ($\mu_R = -eV$) sob campos elétricos externos. Neste caso, observamos a ressonância quando $\epsilon_l = \mu_L$ ($eV > 0$), em que o sistema reage a valores intensos de campo externo (em módulo). Verificamos, também, uma ressonância na região negativa $\epsilon_l = \mu_R$ ($eV < 0$). Esta análise é possível devido à escolha de $x = 0,33$ onde o modelo se ajusta e responde muito bem às assimetrias entre o nível localizado a fonte e o dreno. Para $x = 0.5$ (junção simétrica), a ressonância seria simétrica como indicado pela linha tracejada na (Fig.16(b)). Estes resultados apresentam um processo de retificação governado por duas regras gerais: (a) É necessário que os grupos DA estejam separados por um número fixo de π ; (b) A intensidade do Campo Elétrico Externo deve ser fixada. De forma interessante, a curva I-V, obtida por nosso modelo simples, é compatível com os resultados das curvas Q-V obtidos via HF, o que nos leva a afirmar que não só a análise de corrente pode dar informação sobre as propriedades de transporte, mas também, o acúmulo de densidade eletrônica, em partes opostas da molécula, é um excelente indicativo e pode ser usado como ponto de partida para discutir propriedades de transporte. A retificação informada aqui é explicada em termos de acoplamento assimétrico entre os grupos DA e a ponte. Um modelo geral confirma esta idéia. Nossos resultados mostram uma retificação eficiente para $\pi > 4$. Sendo mais específico, para campos elétricos positivos ($V > 0$), a corrente satura em valo-

res próximos de $V = 0$, até que alcance uma voltagem de 200meV . A esta voltagem temos relacionada uma ressonância que gera pontos de funcionamento. Em campos negativos, $V < 0$, a corrente se faz presente até -100meV e então, tende a saturar. Por isto, este sistema pode ser denominado como um Transistor de Efeito Campo com Ponte Molecular MBFET (do inglês: Molecular π -Bridge Field Effect Transistor).

Figura 15: Carga acumulada no grupo A em função da voltagem para $\pi = 0, 2, 4$. Para $\pi = 0$ os elétrons podem passar diretamente do grupo D para A e a curva apresenta um comportamento metálico resistivo. Para $V = 0$ já há uma separação de carga bem definida devido à estrutura ser do tipo zitteriônica. Com o aumento de π , os elétrons começam a passar freqüentemente de D para A, com um fluxo baixo. Para pontes grandes, onde os estados de π começam a desenvolver um papel crucial dentro do processo de condução apresentamos ponto de ressonância na condução para voltagens negativas. A ressonância em voltagens positivas não é vista, o que enfatiza que este sistema opera como um retificador com forte potencial de acúmulo de carga.

Figura 16: (a) Curva I-V e o ajuste do acúmulo de carga, (Q-V), sobre o grupo A via modelo de estados localizados para $\pi = 5$ sendo que este efeito se repete para $\pi = 6, 7, 8, 9$ e 10. (b) Posições de nível contra o campo externo aplicado. Em (a), observamos duas regiões ressonantes, uma em torno de -100meV e outra em torno de 250meV . Estas ressonâncias surgem quando o estado localizado da ponte acoplado ao potencial químico esquerdo recebe um ($V > 0$). Em (b) mostramos um nível localizado ϵ_l , de potencial químico $\mu_L = 0$ e $\mu_R = -eV$. As condições de ressonância seguem: $\epsilon_l = \mu_L$ para $V > 0$ e $\epsilon_l = \mu_R$ para $V < 0$ indicado através das setas. É importante observar que estas ressonâncias são assimétricas quando $V = 0$. Isto porque assumimos $x = 0,33$ como parâmetro para as assimetrias de acoplamento entre ponte e grupos DA.

4.4 Retificação Elétrica em Derivados de Betaínas

O estudo de fenômenos de retificação acentuada teve seu início com o trabalho proposto por Aviram e Ratner [14] em sistemas moleculares do tipo push-pull, composto por um grupo doador (D) e aceitador (A) de elétrons, onde o sistema é acoplado por uma ponte poliênica saturada constituída de carbono. Depois disso, a busca por sistemas com retificação elétrica têm alcançado grandes avanços, sendo estudados exaustivamente como uma linha mais geral de dispositivos moleculares. Exemplo disso é o trabalho proposto por Carter [41] que antecipa a redução do tamanho de dispositivos usuais, sugerindo a troca de determinados componentes eletrônicos por elementos em nível molecular, bem como novas aproximações para materiais e memória.

O primeiro retificador molecular experimental foi proposto por Martin et. al. [42] sendo constituído de uma molécula do tipo zwitteriônica conjugada com platina e eletrodo de magnésio. Em sistemas nesta escala, as medidas de corrente em nano Amper (nA), meio à temperaturas, podem ser estabelecidas em dois regimes distintos: (1) um regime linear em campos elétricos (voltagem) abaixo de 0.1V. (2) um regime não linear com uso de voltagem mais alta que 0.1V. Semelhantemente, estudos que combinam técnicas experimentais [43] e teóricas [44] mostraram que o benzeno-dithiolate apresenta um aumento de retificação à correntes em escala de nA como um transistor de efeito de campo pronunciado (FET). Em outro tipo de experiência, Reed [45] e Flood et. al. [46] propuseram um novo paradigma para eletrônica que consistiu em conectar eletrônica molecular à eletrônica convencional. Isto incluiu a sugestão da associação de efeitos magnéticos incorporado a determinados átomos. Em 2005, vários estudos experimentais com moléculas zwitteriônica, apontaram que estes sistemas podem agir como dispositivos moleculares e guiar o transporte de elétrons em seus pares DA [47]. Outros estudos incluem um interruptor molecular controlado por voltagem externa com correntes geradas em nA [48]. Regras específicas são atreladas às propriedades de condução eletrônicas de moléculas conectadas a contatos metálicos, o que tem gerado um extenso trabalho teórico. Por exemplo, uma estrutura molecular (benzeno) acoplada em eletrodos de ouro em ambos os lados é investigada via teorias sofisticadas de funcional densidade (DFT), Hartree-Fock (HF) e Funções de Green fora de equilíbrio. Este estudo revelou uma ressonância significativa na condutância [49]. Na literatura, muito já foi discutido sobre determinadas técnicas de integração entre moléculas e metais. A análise mais clara e fundamental frente a isso está relacionada com as propriedades de transporte intrínsecas que são cruciais. Cinco anos atrás, Nitzan e Ratner [50] propuseram algumas características/requerimentos necessários

para o aperfeiçoamento de junções moleculares: 5) efeitos de dopagem na ponte ou em outros processos de substância química; e 6) o comportamento desses sistemas quando expostos à radiação.

O dispositivo molecular originalmente proposto por Carter [41] pode ser considerado como vários dispositivos orgânicos alinhados (ver Fig.17(a)).

Figura 17: (a) e (b) Representação de modelos moleculares típicos investigados na literatura constituído de pares doadores e aceitadores de elétrons, evidenciados pelo acúmulo de carga distribuído sobre os grupos aceitadores. Independentemente do tamanho molecular não apresentam retificação [41].

Este dispositivo de Carter [41] pode ser considerado como vários dispositivos orgânicos alinhados, onde a estrutura poliênica está composta de grupos doadores (D) e aceitadores (A) de elétrons. A dificuldade de construção deste tipo de dispositivo molecular é evidente. Depois da primeira mobilidade de carga entre o D-A, o sistema não permite que o próximo grupo receba carga, impedindo assim o sistema de trabalhar como um dispositivo (veja as setas de fluxo competitivo na (Fig.17(b))). O segundo par D-A apresentará um fluxo ainda mais baixo, devido cada grupo D compartilhar com dois grupos A. Para resolver este problema, propomos um sistema onde o fluxo de carga possui retificação eficiente sob toda estrutura molecular, usando o fato de que este dispositivo seja dependente apenas

do comprimento da ponte π entre os grupos DA ($D - \pi - A$). Esta nova proposição supera o problema do sistema proposto na Fig.17(a) e (b) e também abre a possibilidade da construção de um grande dispositivo molecular (com mais de dois terminais) (ver Fig.18). Por isso iremos voltar nossa atenção agora para o comportamento único e exclusivo dos grupos frente a ponte π variável.

Figura 18: O sistema eleito para retificação eficiente ainda não observada na literatura, fazendo uso de uma propriedade inusitada de inversão eletrônica de carga. Este fluxo segue o esquema do grupo $D \rightarrow A$ e $A \rightarrow D$, dependendo apenas do comprimento da ponte. Como havíamos proposto antes, sistemas com $\pi > 6$ são os propícios para projetarmos este dispositivo, que é consideravelmente mais complexo que dispositivos que apresentam poucos terminais.

Recentemente Mizusek, Kawazoe et al. ([51], [52], [53]), investigaram propriedades de transporte em nano dispositivos. A metodologia empregada neste trabalho é apoiada em cálculos de primeiros princípios e funções de Green fora do equilíbrio, onde os sistemas investigados são moléculas conjugadas derivadas de Fenileno, Benzeno e oligotiofeno. No sistema que propomos, usamos as estruturas moleculares mostradas anteriormente (na Fig.7). A estrutura eletrônica destes sistemas é investigada em detalhes via Hartree-Fock

com aproximações do tipo *MP2* e *CI* para um espaço ativo restringido, *SCF* dentro dos pacote *Gaussian 98* [4] e *Chem2Pac* [54]. As bases iniciais foram de Pople, $6-31G$, $6-31G^*$, $6-311G$, $6-311G^*$, $6-311G^{**}$, como também correlação de Dunning consistente para todos os cálculos do tipo *cc-pvQZ* e *DGDZVP*, apresentando qualitativamente os mesmos resultados. Teoria de perturbação de muitos-corpos (*MP2/6-311G^{**}*) é completa para o campo auto-consistente (*SCF/6-311G^{**}* com até 14 elétrons ativos e 16 orbitais). Os resultados estão de acordo com *HF*. Então, foram aperfeiçoadas as geometrias das estruturas analisadas usando métodos de Hartree-Fock sob a influência de campo elétrico externo. Na (Fig.19) mostramos a transferência eletrônica de carga (Q-V) na molécula com $\pi = 0, \dots, 4$ ($C = C$). Faremos a análise deste fluxo em três regiões distintas: no grupo doador, na ponte (π) e no (*aceitador*) como uma função do campo externo aplicado. Para estas pontes achamos um resultado canônico. A transferência ocorre do grupo D para o grupo A. O grupo A apresenta uma queda linear e suave em torno de $-0,009V/Ang$ a $0,009V/Ang$ (ou seja, desempenha a função de aceitador ficando cada vez mais negativo). Em um potencial negativo de $-0,009V/Ang$ a $-0,005V/Ang$ observamos um rearranjo de carga quase constante. Neste caso, o campo aplicado não é suficiente para romper a barreira de potencial entre $A - \pi$, indicando que o grupo A, neste intervalo não recebe carga do grupo D, mas sim dispõe de um rearranjo interno de carga no próprio grupo. A transferência eletrônica acontece efetivamente a partir de $-0,004V/Ang$. É importante notar que para $\pi = 0$ este efeito não é intenso devido à proximidade dos grupos. Nestas estruturas, a ponte poliênica apresenta uma baixa contribuição no fluxo eletrônico, com desvio abrupto em $-0,002V/Ang$ para $\pi = 1$ devido ainda à proximidade dos grupos. Para outros valores de π (1, 2, 3, 4) não encontramos qualquer adversidade. Para o grupo D, como era esperado, observa-se o comportamento similar ocorrido para o grupo A (ou seja, o grupo D desempenha a função de doador). O fluxo eletrônico de carga ocorre então no sentido $D \rightarrow A$.

Figura 19: Fluxo eletrônico de carga para $\circ\pi = 0$, $\blacktriangledown\pi = 1$, $\nabla\pi = 2$, $*\pi = 3$ e $\bullet\pi = 4$, sob a ação de campos elétricos externos em regiões distintas da molécula, *Doador – ponte(π) – Aceitador*.

Na (Fig.20), mostramos o comportamento de I-V de um sistema com pontes intermediárias ($\pi = 5$ e $\pi = 6$). Para estas pontes já observamos um comportamento peculiar na transferência de carga eletrônica. Nestes casos, já verificamos a inversão no fluxo eletrônico de carga. Em $\pi = 5$, o efeito de inversão é mais evidente (devido ao fato da inversão se fazer presente a partir deste número de ligações conjugadas). O sistema apresenta um crescimento linear de $-0,009V/Ang$ até $0V/Ang$, É importante lembrar que o sistema possui uma separação de carga no estado fundamental. A partir de $0V/Ang$ verificamos uma aparente saturação. A ponte ($\pi = 5$), por sua vez, mantém seu comportamento, funcionando como canal de condução. Em $\pi = 6$, para o intervalo de $-0,009V/Ang$ a $-0,007V/Ang$, o sistema apresenta uma aparente saturação que não é constante. Em $-0,006V/Ang$ verificamos que o fluxo de carga aumenta abruptamente.

Atribuímos isso ao aumento da intensidade do campo elétrico. É como se uma injeção de carga fosse aplicada instantaneamente apresentando um acúmulo de carga no grupo D de pouca intensidade. Para o grupo A, observamos que é quase imperceptível, neste caso, que esteja cedendo carga. Sugerimos, então, que parte da carga acumulada no grupo D provém da ponte, que por sua vez deve ter acumulado carga ao longo de sua evolução. Assim, acreditamos que a ponte, a partir deste ponto, não só atua como canal de condução, mas também é responsável direta no processo de acúmulo de carga no grupo D.

Figura 20: Fluxo eletrônico de carga para $*\pi = 5$ e $\bullet\pi = 6$, sob a ação de campos elétricos externos em regiões distintas da molécula *Doador – ponte(π) – Aceitador*.

Este comportamento peculiar é evidente em sistemas com pontes grandes variando de $\pi = 7$ até $\pi = 10$ (Fig.21). Interpretamos este efeito associando estes sistemas a um diodo ressonante que trabalha em uma única direção.

Figura 21: Fluxo eletrônico de carga para $\bullet\pi = 7$, $\nabla\pi = 8$, $*\pi = 9$ e $\circ\pi = 10$ sob ação de campos elétricos externos em regiões distintas da molécula, *Doador – ponte(π) – Aceitador*.

Sistemas com pontes $\pi = 7, 8$ e 9 apresentam o mesmo comportamento. Observamos um crescimento linear para o grupo A (ou seja, o grupo A funcionando como um doador à medida que aumentamos o campo elétrico externo), com pontos ressonantes distintos. O primeiro ponto ressonante para $\pi = 7, 8$ e 9 é verificado em uma intensidade de campo externo de $-0,003V/Ang$. Os próximos pontos ressonantes são encontrados em regiões positivas de campo externo, em $0,006V/Ang$, para $\pi = 8$ e 9 e $0,007V/Ang$ para $\pi = 7$. Resultados análogos são encontrados para o grupo D (a linha decrescente indica que o

grupo D acumula elétrons à medida que aumentamos o valor do campo elétrico externo). As pontes poliênicas matêm-se como um canal de condução, sendo fundamental para o efeito de inversão nestas moléculas.

4.5 Retificador Molecular via Mecanismo de Inversão

Levando em consideração o futuro promissor destas estruturas moleculares para o desenvolvimento de retificadores moleculares e a interação peculiar dos grupos betaínicos com as pontes conjugadas, o objeto da investigação agora será o desenvolvimento de um Retificador Molecular (ver Fig.22).

Figura 22: Modelo do Retificador Molecular usando o mecanismo de inversão.

Usamos o fato de que para uma separação dos grupos DA relativamente pequena ($\pi = 1, 2, 3, 4$), a transferência de elétrons se dá no sentido $D \rightarrow A$, como mostra a Fig.23(a), enquanto que para maior distância entre os mesmos ($\pi = 5, 6, 7, 8, 9, 10$), esse sentido é $D \leftarrow A$, (Fig.23(b)). Neste sistema, o efeito líquido da transferência de elétrons sob ação de um Campo Elétrico Externo, é mais eficiente do que poderíamos esperar sem a presença do efeito de inversão.

Figura 23: Modelo Molecular estudado. (a) Grupo $D_1 \rightarrow A_1$ acoplado diretamente por uma ligação π . O fluxo eletrônico de carga sob ação de um campo elétrico externo é verificado no sentido $D_1 A_1$, caracterizando o par Doador-Aceitador $\pi = 3$, funcionando apenas como canal de condução. Neste caso não deve ocorrer condução, a ponte conecta-se novamente a um par DA onde o fluxo é verificado no sentido $D_2 A_2$, caracterizando mais um par Doador-Aceitador. (b) Fazemos o uso do efeito de inversão, mudando a localização dos grupos e aumentando a ponte poliênica ($\pi = 7$), que agora funcionará como canal de condução. Sob a ação do campo elétrico externo, o fluxo eletrônico percorre toda a estrutura.

Sistemas Orgânicos não Betaínicos devem apresentar características semelhantes aos sistemas Betaínicos separados por pontes poliênicas de tamanho pequeno ($\pi < 4$). Separando os grupos D_1A_1 , acoplados diretamente ($D_1 - \pi - A_1$), por uma ponte pequena ($\pi = 3$), agregada a outro grupo D_2A_2 , acoplado diretamente ($D_2 - \pi - A_2$), tal como mostramos na (Fig.23(a)), sob a ação de Campos Elétricos Externos positivos (E_+) e negativos (E_-) perpendiculares à ponte poliênica, a densidade de carga eletrônica deve estar localizada nos grupos A_1 e A_2 , que sob a ação dos campos externos ficam cada vez mais polarizados negativamente A_1^- e A_2^- , não contrariando assim a natureza do fluxo eletrônico, $D \rightarrow A$. Na (Fig.24), apresentamos um I-V de grupos não Betaínicos. O campo elétrico externo produz um acúmulo de elétrons sob os grupos A_1 e A_2 e uma falta de elétrons nos grupos D_1 e D_2 . Estes grupos respondem aos campos E_+ e E_- de maneira simples: Uma variação muito pequena entre a carga acumulada e cedida. A ponte molecular $\pi = 3$ só começa a responder a estes campos em torno de $-1V/nm$ a $4V/nm$. Esta resposta não é proveniente dos grupos, mas sim do rearranjo dos elétrons já existentes na ponte, uma vez que este sistema não apresenta um fluxo de carga do terminal A_1 para o terminal D_2 .

Figura 24: Sistema molecular do tipo não Betaínico. O acúmulo de carga é verificado do grupo $D \rightarrow A$, com a ponte π funcionando apenas como contato entre os grupos ($D - \pi - A$).

Para sistemas Betaínicos (D-Imidazol e A-Piridina) na Fig.25 observamos qualitativamente o mesmo efeito já verificado para sistemas não Betaínico nos grupos DA, mas com um acúmulo de carga considerável nos grupos A_1 e A_2 . Sob a ação de um E_- , o acúmulo nos grupos A_1 e A_2 gera, conseqüentemente, uma falta de elétrons nos grupos D_1 e D_2 . Estes grupos são semelhantes a capacitores planos, tendendo a acumular carga à medida que aumentamos o campo. Neste caso, a ponte responde rapidamente ao campo em torno de $-4,5V/nm$ caindo consideravelmente em $-2V/nm$ saturando até $0V/nm$ e a partir daí, aumentando levemente até $5V/nm$. Acreditamos que este efeito não é proveniente de cargas cedidas pelos grupos DA, mas sim devido ao rearranjo eletrônico da própria ponte devido à intensidade do potencial aplicado.

Figura 25: Curvas I-V para um sistema Betaínico com $\pi = 3$. A_1 e A_2 tendem a acumular carga, desempenhando o papel de aceitador. D_1 e D_2 apresentam suas funções de doadores, tendendo a valores positivos de carga (e^-) à medida que aumenta-se o campo elétrico externo.

Em sistemas Betaínicos separados por ponte poliênica grande ($\pi = 7$), mostrado na (Fig.26), verificamos mais um resultado inusitado. Além da inversão que torna este sistema especial, observamos um fluxo de carga transitando em todo o sistema. O fluxo eletrônico é mais intenso para uma região positiva de campo (Fig.26). Os grupos D_1 e A_1 ficam extremamente próximos, assemelhando-se a um condensador plano de placas paralelas. Quando um campo elétrico E_- , perpendicular à ponte conjugada como no caso anterior, na direção $A_1 - \pi - D_1$ é aplicado, a energia dos elétrons no grupo A_1 aumenta e, no grupo D_1 , a energia eletrônica diminui, aumentando assim a barreira de potencial entre os grupos D_1A_1 , estando a ponte π sem elétrons disponíveis para o fluxo eletrônico, uma vez que esse funciona apenas como canal de condução. Sua resistência é relativamente alta e com isso os elétrons do grupo D_1 não têm muita chance de se mover para o grupo A_1 . O efeito resultante é um baixo fluxo de elétrons iniciando em $3V/nm$, já esperado devido à direção do campo aplicado e à proximidade dos grupos. Trata-se de uma das correntes de polarização reversa. Aplicando um campo E_+ no sentido $D_1 - \pi - A_1$, ocorre uma diminuição na barreira de potencial elétrico entre os grupos D_1A_1 e os elétrons que se encontram no Grupo D_1 terão energia suficiente para atravessar a ponte π em direção ao grupo A_1 , gerando uma corrente de polarização direta. Os elétrons do grupo D_1 não respondem instantaneamente a E_+ . O fluxo eletrônico entra em ressonância em $2V/nm$. Neste caso, o fluxo de carga é alto e o grupo D_1 desempenha seu papel de doador. O mesmo vale para o grupo A_2 que, sob as mesmas condições, desempenha seu papel fundamental de aceitador em relação a D_2 . O grupo A_1 está separado do grupo D_2 por uma ponte poliênica $\pi = 7$. Neste caso, verificamos um Q-V peculiar (Fig.27). Os grupo A_1D_2 estão afastados o suficiente para que a barreira de potencial diminua sob a ação de um E_- . Neste caso, a energia eletrônica no grupo A_1 aumenta em relação ao grupo D_2 e o fluxo eletrônico se dar no sentido $A_1 \rightarrow D_2$. O grupo A_1 para campos em torno de $-3V/nm$ e $2V/nm$ apresenta uma característica discreta de doador, com uma variação de carga (e^-) muito pequena neste intervalo. Em torno de aproximadamente $2V/nm$ o sistema enfrenta uma ressonância abrupta devido à intensidade do potencial. Neste caso, a energia eletrônica aumenta consideravelmente e o fluxo eletrônico é intensificado. O grupo A_1 que já está polarizado devido aos campos externos e, conseqüentemente, pelas cargas vindas de D_1 passa a exercer também a função de doador. O grupo D_2 , por sua vez, recebe os elétrons vindos de A_1 repassando para A_2 de forma crescente até $5V/nm$, de forma tal que o fluxo eletrônico segue uma rota bem definida ($D_1 \rightarrow A_1 \rightarrow D_2 \rightarrow A_2$). Os grupos D_1 e A_2 desempenham seus papéis fundamentais de doador e aceitador, respectivamente. Os grupos A_1 e D_2 mantêm suas características fundamentais, mas suas funções, por sua

vez, sofrem inversão de doar e receber elétrons, respectivamente.

Verificamos que o fenômeno da inversão na transferência eletrônica de carga está estritamente relacionado à geometria molecular das Betaínas consideradas, em especial à geometria da ponte, cujo caráter conjugado e a ordem em ligações C-C simples e $C = C$ dupla apresentam-se decisivos para a ocorrência deste efeito. Apresentamos um sistema com retificação permanente até então nunca apresentado na literatura.

Figura 26: Curva I-V do grupo D_1 sob polarização direta e reversa evidenciando a falta de elétrons comportando-se como doador. Polarização direta e reversa para o grupo A_2 , acumulando carga à medida que se aumenta o campo elétrico externo, comportando-se como aceitador, grupos que não sofrem o efeito da ponte poliênica.

Figura 27: Curva I-V do grupo D_2 sob polarização direta e reversa evidenciando o acúmulo de elétrons funcionando como aceitador. O grupo A_1 sob polarização direta e reversa acumulando carga à medida que se aumenta o campo elétrico externo, comportando-se como um doador, grupos que sofrem inversão.

4.6 Conclusão

Através do método HF, verificamos a ocorrência de um fenômeno nunca antes comunicado na literatura para outros sistemas do tipo DA: Uma inversão gradual na localização espacial dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO-LUMO) ao passarmos de moléculas com pontes menores para as de pontes maiores. Mostramos que, como uma consequência da inversão HOMO-LUMO, ocorre uma transferência eletrônica inversa $D \leftarrow A$, modificando o caráter doador ou aceitador das moléculas betaínicas de pontes conjugadas maiores que cinco.

Verificamos também que o fenômeno da inversão HOMO-LUMO está estritamente relacionado à geometria molecular na Betaína considerada, em especial, à geometria da ponte, cujo caráter conjugado e a ordem em ligações $C - C$ simples e $C = C$ dupla se mostram decisivos na ocorrência deste efeito.

O que nos levou a propor o estudo de um Transistor Molecular de Efeito Campo que possui apenas terminais Fonte e Dreno, não necessitando de um Gate, terminal indispensável nos dispositivos semicondutores usuais. Em decorrência disso, o fluxo de carga através da molécula será linear na região do triodo, uma vez que não haverá influência da tensão fonte-substrato. Afirmamos, então, que temos em mão um Transistor Molecular de Efeito Campo de Ponte Molecular (MBFET) funcionando com características de um dispositivo macroscópico. A partir disso propusemos um Retificador Molecular, fazendo uso do mecanismo de inversão como parte mais geral do estudo de dispositivos, com retificação única até então.

5 Sistema Doador-Aceitador com Acoplamento Forte

Neste capítulo, estudaremos a transferência eletrônica de carga em um sistema molecular constituído por um grupo Doador-dinitrobenzeno e um grupo Aceitador-dihydrophenazina de elétrons, acoplados diretamente e separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente (π). Os efeitos do comportamento da transferência de carga são analisados na presença de um Campo Elétrico Externo via cálculos de Hartree-Fock (HF)(*MP2*). Observamos que em moléculas com pontes $\pi = 0, 1, 2$ e 3 há uma homogeneidade na distribuição dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs).

Já nas estruturas com $\pi > 3$, verificamos uma localização bem definida dos orbitais LUMO, que uma vez definido como canal de condução, nos levaria a afirmar que estas estruturas com par *DA* relativamente separados seriam prósperas para criação de dispositivos nano-eletrônico, e que nas moléculas com o *DA* muito próximos, essa homogeneidade não permitiria uma distribuição de carga bem definida nos terminais *DA*. Através do gráfico Q-V (Carga x Campo Elétrico Externo), verificamos que, estando os grupos *DA* relativamente próximos para esta molécula, já é encontrada uma distribuição bem definida de carga fazendo com que a estrutura nesta conformação comporte-se como um retificador molecular, o que nos leva a acreditar, portanto, que a localização dos OMFs não é um indicativo forte e suficiente para afirmarmos que estas estruturas de tamanho pequeno não seriam prósperas para a criação de um dispositivo molecular.

5.1 Localização do Orbital Molecular de Fronteira LUMO

Com o intuito de entendermos as propriedades eletrônicas de uma molécula composta por um grupo Doador (dinitrobenzeno) e um grupo Aceitador (dihydrophenazina) de elétrons, separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente com a ponte π variando de 0 a 10, fizemos uma análise inicial da distribuição dos orbitais moleculares de fronteira - OMFs (LUMO). Com o uso do pacote GAUSSIAN 98, usamos a Aproximação de Hartree-Fock, com funcionais do tipo B3LYP, bases 6-31G, com uma e duas funções de polarização (*, **), bem como ZINDO/S para energias conformacionais confiáveis. O efeito de retificação para pontes poliênicas do tipo π mostra-se mais eficiente e baseiam-se em evidências que impulsionam os portadores de carga na junção do dispositivo.

Vale salientar que, em algumas abordagens, os Orbitais Moleculares de Fronteira (no caso LUMO) desocupados exercem papel fundamentalmente importante no que diz respeito ao direcionamento do fluxo eletrônico. Sua densidade de nuvem eletrônica deve apresentar uma delocalização significativa na parte aceitadora da molécula para que esta possua potencial de investigação para uso em dispositivos moleculares [61].

Contudo nossos resultados mostram que a localização do orbital molecular de fronteira LUMO para essa estrutura molecular, não é suficiente para definir o potencial de retificação e também não indica se a estrutura molecular se mostra propícia ao uso em dispositivos.

Para o sistema com o par DA acoplado diretamente ($\pi = 0$) uma uniformidade no orbital LUMO com uma energia extremamente alta para seu tamanho molecular em torno de $-1,1eV$, nos levaria a acreditar que, neste caso, bem como para $\pi = 1$, com energia em torno de $-1,3eV$ a $-1,4eV$, não há um fluxo eletrônico efetivo neste tipo de acoplamento. Sua densidade eletrônica de carga deve estar distribuída em toda a estrutura.

À medida que afastamos o par DA pela ponte π , como esperado, evidenciamos um canal de condução (LUMO) estendido sobre o grupo A. É importante notar que a energia desse orbital diminui caracterizando assim o fluxo eletrônico para estruturas com pontes $\pi > 3$, esclarecemos esta afirmação expondo a molécula com ponte $\pi = 6$ (ver Fig.28).

Figura 28: Energia do LUMO para estruturas moleculares em função do comprimento da ponte $\pi = 0, \dots, 10$. Orbital molecular de fronteira $\pi = 0, \pi = 1$ e $\pi = 6$.

5.1.1 Transferência Eletrônica Intramolecular

Analizamos o momento de dipolo desse sistema calculados após a otimização da geometria previamente otimizada com cálculos HF (MP2). Em todos os casos, o momento de dipolo do estado fundamental μ_f , aponta do grupo negativamente carregado D para o grupo positivamente carregado A, com direção aproximadamente ao longo da ponte conjugada. Para os sistemas menores, verificamos que a transferência de carga contribui para a redução do momento de dipolo, sendo mais intensa do que a esperada. Isso não foi observado anteriormente nos OMFs para estruturas menores, onde a distribuição de carga não é delocalizada, mas sim, estendida em toda estrutura.

Verificamos um aumento no momento de dipolo molecular para pontes maiores, $5 < \pi < 10$. Nestes casos, μ_f continua apontando em um mesmo sentido ($D \rightarrow A$). Para estas estruturas, este resultado está em pleno acordo com a distribuição dos OMFs. A transição $HOMO \rightarrow LUMO$ resulta em uma transferência de elétrons da região de maior concentração do HOMO para a região de maior concentração do LUMO. Uma representação esquemática da relação entre a distribuição espacial dos OMFs e o sentido da transferência de elétrons é representada na Fig.29. Enfatizamos que o μ_f possui direção aproximada ao longo da ponte conjugada, de forma que a representação desse momento de dipolo é apenas esquemática. Para todas as pontes percebemos que não há mudança de sinal do momento de dipolo. Verificamos, apenas, um aumento com o tamanho da ponte poliênica, concordando com a Transferência de Carga Eletrônica. O momento de dipolo com o comprimento da ponte é uma função suave. Podemos perceber a existência de um comportamento comum: A presença de um máximo global (ver Fig.30). Podemos explicar este comportamento lembrando que para Transferência de Carga Eletrônica efetiva num sistema do Tipo ($D - \pi - A$), é necessário não apenas existir relativa localização do HOMO e LUMO em partes opostas da molécula, mas também que ocorra certa superposição ("overlap") entre eles. Aumentando o tamanho da ponte conjugada na estrutura, ocorre uma maior localização dos OMFs em partes opostas da molécula, resultando em um momento de dipolo positivo e crescente. A superposição desses orbitais diminui à medida que π aumenta e, eventualmente, torna-se pequeno suficiente para reduzir a eficiência da transição $HOMO \rightarrow LUMO$.

Figura 29: Representação esquemática do momento de dipolo molecular no estado fundamental. OMFs (HOMO-LUMO) para $\pi = 0$ e $\pi = 7$. Isosuperfície positiva[negativa] em cinza vermelho[lilais].

Figura 30: Momento de Dipolo do Estado Fundamental μ_f em função do tamanho da ponte conjugada para molécula.

Inferimos o comportamento do momento de dipolo no estado fundamental em função do comprimento de π , diretamente relacionado à evolução dos OMFs porque a transição *HOMO* \rightarrow *LUMO* possui um papel dominante e significativo (muito embora, para que uma transição contribua significativamente para uma separação de carga na molécula, ela não necessite ser uma transição dominante).

Com base nessas mesmas geometrias, realizamos cálculos para o primeiro estado excitado de cada molécula, obtendo informação quanto ao momento de dipolo μ_e após uma transição vertical. Verificamos que, após a foto-absorção e, conseqüentemente, rearranjo interno de carga, o comportamento é exatamente o mesmo verificado no estado fundamental (Fig.31), ou seja, o momento de dipolo molecular do estado excitado (μ_e), apresenta o mesmo comportamento em função do tamanho da ponte e sua direção permanece aproximadamente ao longo da ponte conjugada.

Figura 31: Momento de Dipolo do Estado Excitado (μ_e) como função do tamanho da ponte conjugada para molécula.

Para as estruturas moleculares menores ($\pi < 4$), observamos que a transferência de carga não só contribui para a redução do momento de dipolo, resultando também em um ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_f$) positivo (onde o sentido de μ_f foi adotado como o sentido de referência positivo). Esta transferência de elétrons do grupo D para o grupo A da molécula está de acordo com a observação anterior de que, nos menores sistemas, o HOMO[LUMO] é mais localizado no potencial doador[aceitador] de elétrons (sempre na posição de que a transição *HOMO* \rightarrow *LUMO* seja dominante).

Claramente, a transferência líquida de elétrons na molécula é inferida a partir da diferença ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_f$) e está de acordo com a maior concentração do HOMO[LUMO] no D[A] nas moléculas pequenas e nas maiores. Este resultado chama atenção para algo que ocorre de forma discreta: quanto mais próximo de zero for o valor de ($\Delta\mu$), menos confiável é a comparação de seu sinal com a distribuição espacial dos OMFs. (Note que quando ($\Delta\mu$) apresenta um valor absoluto distante do zero, a distribuição do HOMO-LUMO corresponde ao número de pontes que separa os grupos DA, considerando o sinal dessa variação) como mostra a Fig.32

Figura 32: Momento de Dipolo ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_f$) como função do tamanho da ponte conjugada.

Mostramos o comportamento individual de μ_f e μ_e em função do comprimento π . Observe que o momento de dipolo do estado fundamental possui mesma variação de π do estado excitado. Como consequência, o gráfico $\Delta\mu$ não possui o mesmo aspecto dos gráficos de μ versus π correspondentes. Assim, a existência de um máximo global desaparece nas curvas de $\Delta\mu$ versus π , não revelando detalhes concernentes ao rearranjo eletrônico na molécula após a transição vertical.

Como nosso maior interesse é saber como esta estrutura se comporta frente a uma Força Externa, fizemos também cálculos para o momento de Dipolo sob a influência de um Campo Elétrico de diferentes intensidades. Sabemos que um campo elétrico, ao atuar sobre um átomo ou uma molécula, causa um deslocamento das cargas positivas e negativas, que rompendo seu cancelamento exato, gera um efeito dominante que consiste na criação

de um momento de dipolo elétrico e este já foi analisado anteriormente sem a presença desta força. Nosso interesse agora é estudar a polarização da molécula via distribuição de carga eletrônica, usando o efeito combinado da polarização de todos os átomos como responsável pelas propriedades elétricas do sistema.

5.2 Retificador molecular via acoplamento forte.

Nossos resultados mostram que a delocalização dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs) HOMO[LUMO] nos grupos D[A] para molécula com ponte poliênica relativamente grande, é bem definida. Para estruturas com ponte poliênica relativamente pequena o contrário é observado e uma uniformidade dos OMFs nos terminais DA é verificada. Este resultado indica que somente estruturas com ponte poliênica relativamente grandes seriam propícias para a criação de dispositivos uma vez que o LUMO é apontado como canal de condução.

Um estudo detalhado do rearranjo molecular de carga, sob a ação de um campo elétrico externo, mostrou que, para essa estrutura em questão, o transporte de carga no grupo DA, ocorre independentemente do tamanho da ponte poliênica. E que, inusitadamente, a eficiência de retificação é maior para estrutura com $\pi = 0, 1, 2$ e 3 .

Sistemas constituídos de $D^- - \pi - A^+$ são acessíveis devido à grande possibilidade de criação de junção do tipo pn (ver Fig.33). Diante deste comportamento peculiar, sob determinadas intensidades de Campo Elétrico, o fluxo de carga é intenso o bastante para criar um potencial de saturação para este sistema com grupos DA acoplados diretamente, evidenciando uma região de saturação e uma região de operação normalmente presente em sistemas com ponte molecular relativamente grande e nos FETs macroscópicos.

O potencial de retificação para estas estruturas é tão eficiente quanto o encontrado em estruturas moleculares com pontes poliênicas grandes.

Figura 33: Representação da estrutura molecular unitária de retificação eficiente devido ao acoplamento direto dos grupos DA.

Orientamos a estrutura molecular na direção do Campo Elétrico Externo (\vec{E}_{exter}). Fizemos variações em torno de $-25V/nm \leq E_{exter} \leq 25V/nm$ para sistemas acoplados fortemente ($\pi = 0, 1, 2$ e 3). Usamos campos menos intensos para estruturas de acoplamento fraco ($\pi = 4, 5$ e 6) devido efeitos de deformações em torno de $-14V/nm \leq E_{exter} \leq 14V/nm$. O fluxo eletrônico perde intensidade para $\pi = 7, 8, 9$ e 10 , com uma variação de $-10V/nm \leq E_{exter} \leq 11V/nm$.

Estaremos concentrados, então, na distribuição de carga eletrônica que caracteriza, de fato, o fluxo eletrônico nos grupos DA.

5.2.1 Análise de transferência de carga eletrônica

Sistemas com pontes $\pi = 0, 1, 2$ e 3 apresentam acoplamento forte entre os grupos DA. Sob ação de um Campo Elétrico Externo positivo (E_+) e negativo (E_-), apresentamos curvas Q-V com um fluxo considerável de elétrons, que produz um acúmulo de elétrons no grupo A e uma falta de elétrons no grupo D.

O fluxo de carga é maior para uma região positiva de Campo Elétrico Externo (ver Fig.34). Para $\pi = 0$, os grupos DA ficam extremamete próximos, assemelhando-se a um condensador plano de placas paralelas. Esta separação de carga aumenta devido ao efeito do Campo Elétrico Externo deixando o sistema cada vez mais polarizado. Quando E_- é

aplicado no sentido $D \rightarrow A$, para molécula onde $\pi = 1$, a energia dos elétrons no grupo A aumenta e no grupo D a energia eletrônica diminui, aumentando assim a barreira de potencial entre os grupos DA. Estando a ponte π sem elétrons disponíveis para o fluxo eletrônico, uma vez que funciona apenas como canal de condução, sua resistência é relativamente alta. Com isso apenas pouquíssimos elétrons do grupo D terão a chance de se mover para o grupo A.

O efeito resultante é um baixo fluxo de elétrons, já esperado devido à direção do campo aplicado e à proximidade dos grupos. Trata-se de uma da corrente de polarização reversa.

Aplicando um campo E_+ no sentido $D \rightarrow A$, ocorre uma diminuição na barreira de potencial elétrico entre os grupos DA e os elétrons que se encontram no Grupo D terão energia suficiente para atravessar a ponte π em direção ao grupo A, gerando uma corrente de polarização direta. Os elétrons do grupo D não respondem instantaneamente à E_+ , entrando primeiramente em uma região de saturação curta, $0,00V/nm$ a $4V/nm$. Para que a polarização direta seja verificada, o fluxo eletrônico entra em ressonância. Neste caso, o fluxo é extremamente baixo devido à proximidade dos grupos DA. Para uma mesma tensão, em torno de aproximadamente $-25V/nm$ a $25V/nm$, o acúmulo de carga no grupo A é muito maior para corrente de polarização direta.

Caracterizamos, assim, um retificador em uma escala considerável. À medida que aumenta-se o número de ligações $C = C$, no caso $\pi = 2$, o grupo DA afasta-se o suficiente para que a barreira de potencial diminua sob a ação de um E_- no sentido $D \rightarrow A$, gerando uma retificação em torno de $-15V/nm$ a $-10V/nm$, que não é permanente devido à intensa barreira de potencial na ponte π e à direção do campo aplicado. Devido a isso, o sistema entra rapidamente em uma região de saturação de $-9V/nm$ a $3V/nm$, apresentando em seguida uma polarização direta na presença de um E_+ . Este efeito se intensifica para $\pi = 3$ com uma ressonância acentuada em uma região de E_+ .

Figura 34: Sob polarização reversa, o campo elétrico externo negativo é aplicado no sentido $D \leftarrow A$. Sob polarização direta, o campo Elétrico Externo positivo é aplicado no sentido $D \rightarrow A$. Para a mesma intensidade de campo em $\pi = 0$ e 1 , o acúmulo de carga é maior no grupo A em uma região de polarização direta, caracterizando um retificador. Em sistemas com $\pi = 2$ e 3 , observa-se uma retificação acentuada para E_- e E_+ com ressonância na região de E_+ .

Para a molécula com $\pi = 4, 5$ e 6 , verificamos uma região de polarização reversa e um deslocamento na região de saturação. Atribuímos este efeito a uma tentativa que o sistema tem de intensificar o fluxo de elétrons devido os grupos DA estarem mais afastados.

Em $\pi = 6$, na região de polarização reversa, verificamos uma ressonância acentuada, que se mostra mais intensa e evidente para pontes maiores, $\pi = 7, 8$ e 9 . O aparecimento e intensificação de pontos ressonantes sugere que grupos DA, separados por uma distância relativamente longa, para esta molécula, perde intensidade de retificação.

O sistema mostra um aparente desgaste no fluxo eletrônico em uma faixa de $-9V/nm$ a $-5V/nm$, após uma larga região de saturação, de $-6V/nm$ a $4V/nm$ para $\pi = 4$, $-5V/nm$ a $2V/nm$ para $\pi = 5$ e $-4V/nm$ a $3V/nm$ para $\pi = 6$ como mostra a figura (ver Fig.35(a)). Após essa saturação o sistema entra em ressonância e o fluxo de elétrons ocorre normalmente para uma região de polarização direta.

Observamos uma ressonância larga na região de polarização direta em $\pi = 7, 8, 9$ e 10 , marcada por uma região de operação inversa extremamente curta. Em dois pontos distintos, ressonâncias como estas, aparecem para a região de polarização direta fazendo com que o sistema não opere em uma longa faixa de campo externo (ver Fig.35(b)).

Muitos pontos ressonantes impedem o fluxo eficiente de elétrons. Neste caso, o aparecimento desses pontos é justificado pela distância dos grupos DA.

Figura 35: (a) Campo elétrico externo negativo $D \leftarrow A$ (E_-), quando o grupo A está em um potencial de polarização reversa. Campo elétrico externo positivo $D \rightarrow A$ (E_+), com regiões de retificação seguidas de ressonâncias com faixa intensa de saturação. (b) Diminuição no potencial de retificação devido ao fraco acoplamento. Grupos DA extremamente afastados.

Duas abordagens teóricas foram adotadas em nosso estudo: (i) cálculo *ab initio* e (ii) função de Green fora equilíbrio. Em (i) usamos o pacote Gaussian 98 que implementa a aproximação de Hartree-Fock de correlação forte em sistemas de estrutura eletrônica [62].

Esquemáticamente o modelo mostra como um sistema usado para gerar uma curva I-V no não equilíbrio traduz as curvas QV de sistemas no equilíbrio (ver Fig.36).

Figura 36: Representação esquemática de um dispositivo molecular orgânico devidamente acoplado à eletrodos metálicos.

Os efeitos de campos elétricos externos e da sua interação com a estrutura molecular estudada geram um acúmulo de carga bem localizado em grupos do tipo A (analisamos curvas Q-V). Na segunda parte [(ii) acima], desenvolvemos um modelo simples consistindo de múltiplos níveis de energia acoplados a um D, servindo como canal de condução para passagem de elétrons para o grupo A. Com a adaptação fenomenológica de determinados parâmetros, realizamos ajustes da curva Q-V no equilíbrio obtido em (i) com uma curva no não equilíbrio I-V determinada via função de Green. Surpreendentemente, tanto no equilíbrio como no não equilíbrio, os cálculos nos conduziram a resultados semelhantes. Por conseguinte, esta concordância revela que cálculos no equilíbrio podem fornecer informações sobre a propriedade de transporte no não equilíbrio para o sistema estudado.

No não equilíbrio, nosso modelo é baseado em um tunelamento ressonante e a condução se dá a partir de um grupo doador para um grupo aceitador de elétrons através de níveis localizados fracamente ou fortemente acoplados ao par DA (ver Fig.37).

Figura 37: Esquema do modelo utilizado para o tunelamento ressonante no sistema $D - \pi - A$. Três níveis são acoplados no grupo D, à esquerda (L) e a um grupo A, no lado direito (R). Os elétrons passam de um reservatório para o outro, através do nível devido sua assimetria eletrônica após vencer a barreira de tunelamento. Na presença de determinadas voltagens à esquerda e à direita em E_F^L e E_F^R , respectivamente, há produção de corrente quando o sistema entra em ressonância correspondentes à voltagem.

Três níveis (E_1, E_2, E_3) de diferentes larguras estão acoplados a um reservatório a esquerda e um à direita (representando o doador e o aceitador, respectivamente), via barreira de tunelamento. À esquerda e à direita são indicadas por energias de Fermi, E_F^L e E_F^R , respectivamente. Estas energias estão ligadas através da relação $E_F^L - E_F^R = eV$, onde V é o potencial aplicado entre os grupos doador-aceitador (reservatórios) com ($e > 0$).

Para níveis estreitos: Quando o nível está próximo do topo, a barreira de tunelamento é ampla. Os níveis estreitos dão origem às curvas I-V características. Isso acontece sempre

que esses reservatórios correspondem a potenciais químicos (positivo para o grupo doador e negativo para o aceitador). Por outro lado, o nível largo contribui para o crescimento linear da curva I-V, mesmo mantendo o emissor acima da energia de Fermi para várias tensões utilizadas. Assim o nível zero é o responsável pelo declive dos platôs (pontos de saturação) nas curvas I-V, como iremos discutir abaixo.

O sistema é descrito pelo Hamiltoniano:

$$H = H_D + H_A + H_M + H_{hib}, \quad (5.1)$$

onde H_D , H_A e H_M , são Hamiltoniano do grupo doador, grupo aceitador e da molécula respectivamente. O termo H_{hib} é usado para descrever a hibridização dos orbitais moleculares para os grupos doador/aceitador. Estes termos dão origem a corrente na presença de tensões (V), e são escritos como:

$$H_{D/A} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} c_{\alpha D/A}^{\dagger} c_{\alpha D/A},$$

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

$$H_{hib} = \sum_{\alpha n} [t c_{\alpha D/A}^{\dagger} + t^* d_n^{\dagger} c_{\alpha D/A}],$$

onde E_{α} e E_n são termos de condução dos níveis moleculares, respectivamente. Para o cálculo da corrente eletrônica no sistema, usamos a relação:

$$I_{D/A} = -e \langle dN_{D/A}/dt \rangle = -ie \langle [N_{D/A}, H] \rangle. \quad (5.2)$$

Na (Eq.(5.2)) o termo $N_{D/A}$ é o operador que representa o número de elétrons no grupo (D) e no grupo (A). O termo $\langle \dots \rangle$ denota o não equilíbrio termodinâmico médio e [...] denota o comutador.

Seguindo o procedimento padrão da função de Green fora equilíbrio [63], a corrente é dada por:

$$I_{D/A} = 2e \int dE T(E) [f_{D/A}(E) - f_{D/A}(E)], \quad (5.3)$$

onde:

$$T(E) = Tr \{ \Gamma^D G_M^r \Gamma^A G_M^a \}.$$

Os termos f_D e f_A são funções de distribuição de Fermi do grupo D e A, respectivamente, dada por:

$$f_{D/A}(E) = \frac{1}{1+e^{[(E-\mu_{D/A})/k_B T]}}.$$

Os termos μ_D e μ_A representam os potenciais químicos para os grupos D e A, respectivamente. k_B é a constante de Boltzmann. Os parâmetros Γ^D e Γ^A cedem as taxas de tunelamento entre os grupos Doador/Aceitador e da ponte (π). Em uma notação matricial, estes termos são dados por:

$$\Gamma^\eta = \begin{pmatrix} \Gamma_1^\eta & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \Gamma_2^\eta & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \Gamma_3^\eta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}^{-1}, \quad (5.4)$$

onde $\eta \equiv D$ ou A, sendo a função de Green retardada para molécula G_M^r dada por:

$$G_M^r = [EI - H_M + i(\Gamma^A + \Gamma^D)/2]^{-1}, \quad (5.5)$$

onde I é a matriz identidade e $i(\Gamma^A + \Gamma^D)/2 = i\Gamma/2$ representa a auto-energia de tunelamento. Assume-se esta quantidade para que seja independente da energia (nível alargado). Em uma matriz, esta notação de função de Green pode ser escrita como:

$$G_M^r = \begin{pmatrix} E - E_1 + i\Gamma/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E - E_2 + i\Gamma/2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E - E_3 + i\Gamma/3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}^{-1}. \quad (5.6)$$

Esta função é apropriada para descrever vários níveis não interagentes fracamente acoplados aos reservatórios. O avanço da função de Green é o complexo conjugado de G_M^r , e.i., $G_M^a = G_M^{*r}$. Desta forma, assume-se uma tensão linear de queda ao longo do sistema.

Assim, os potenciais químicos do grupo D(L) e do grupo A (R), serão dados por:

$$\mu_L = \mu_L^0, \quad (5.7)$$

$$\mu_R = \mu_R^0 - eV, \quad (5.8)$$

onde os níveis E_n são dados por

$$E_n = E_n^0 - xeV. \quad (5.9)$$

O termo x representa a assimetria na queda da corrente. As assimetrias observadas sob queda de tensão podem acontecer, por exemplo, quando os níveis moleculares são mais acoplados ao grupo D que ao grupo A (ou o contrário). Em particular, para a queda simétrica temos $x = 0.5$ (é importante mencionar que retificadores moleculares baseados em assimetrias da molécula foram estudados no capítulo 3) e no "Tour Wire"[64].

Enfatizamos que os parâmetros utilizados no modelo de transporte se ajustam aos cálculos *ab initio*, E_n , x e Γ são basicamente: E_n e x são parâmetros que definem a posição dos pontos ressonantes na curva I-V característica. Enquanto que Γ nos permite atribuir a intensidade de corrente. Veja a tabela:

Tabela 2: Parâmetros numéricos usados no modelo de transporte para o ajuste dos cálculos *ab initio*.

Modelo Físico	Valores Atribuídos (meV)	π
Tunelamento entre os níveis e Taxa de D/A	$\Gamma_0 = 2.15$	4
	$\Gamma_1^D = 0,8\Gamma_0, \Gamma_1^A = 0,8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = \Gamma_0, \Gamma_2^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D = 170\Gamma_0, \Gamma_3^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_0 = 2,15$	7
	$\Gamma_1^D = \Gamma_0, \Gamma_1^A = 0,8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = \Gamma_0, \Gamma_2^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D = 150\Gamma_0, \Gamma_3^A = 150\Gamma_0$	
	$\Gamma_0 = 2.15$	10
	$\Gamma_1^D = \Gamma_0, \Gamma_1^A = 0,8\Gamma_0$	
	$\Gamma_2^D = 2\Gamma_0, \Gamma_2^A = \Gamma_0$	
	$\Gamma_3^D = 150\Gamma_0, \Gamma_3^A = 150\Gamma_0$	
Níveis de Energia	eV	π
	$E_1^0 = 2,65, E_2^0 = 7,81, E_3^0 = 15$	4
	$E_1^0 = 1,54, E_2^0 = 3,4, E_3^0 = 11$	7
	$E_1^0 = 1,54, E_2^0 = 3,4, E_3^0 = 11$	10
Parâmetros para o potencial de assimetria	x	π
	$x = 0,68$	4
	$x = 0,6$	7
	$x = 0,6$	10

Fundamentalmente, nosso objetivo é comparar as informações a respeito da corrente no não equilíbrio com a quantidade de carga Q acumulada no equilíbrio.

As curvas I-V foram geradas considerando os níveis de diferentes larguras acoplados aos grupos DA, com potenciais químicos assimétricos. O fluxo de elétrons acontece via barreira de tunelamento. Os níveis mais elevados estão mais próximos da barreira de tunelamento, portanto são mais alargados. Nestes sistemas onde os grupos DA estão muito próximos ($\pi < 3$), acontecem sobreposições das funções de onda correspondentes, gerando o que chamamos de acoplamento forte e, conseqüentemente, é gerada um alargamento desses níveis.

A (Fig.38(a) e (b)) mostra curvas Q-V para pontes de comprimentos $\pi = 4$ e $\pi = 10$, respectivamente. As curvas Q-V revelam ressonâncias e platôs, o que é típico de sistemas com níveis acoplados a grupos DA [65]. Adicionalmente às curvas Q-V, apresentamos a curva I-V característica. De modo geral, estes sistemas representam as pontes de $\pi = 4$ até $\pi = 10$. Para estas pontes, os níveis são localizados bem abaixo da barreira de tunelamento, resultando em níveis mais estreitos.

Figura 38: Descrição da curva I-V (linha) sob a curva Q-V (pontos) para $\pi = 4$ e $\pi = 10$. Mostramos o enfraquecimento do potencial retificação devido ao acoplamento fraco, que é gerado pela distância entre os grupos DA.

Enquanto o nível mais alargado dá origem a um sistema de retificação intensa, os níveis mais estreitos geram muitos pontos ressonantes seguidos de saturações e operações curtas. No ajuste numérico, os parâmetros foram ajustados para melhor descrição da curva I-V tendo como referência a curva Q-V.

5.3 Conclusão

Propusemos um retificador baseado em uma única molécula que apresenta acoplamento forte. Os efeitos de assinatura aqui identificados não só irá afetar as propostas até então lançadas para dispositivos orgânicos, mas também oferece possibilidades de novos fenômenos que devem ser investigados experimentalmente.

Esta estrutura sob ação de campos elétricos externos, apresenta retificação tão eficiente quanto às encontradas em moléculas de tamanho superior. Além disso, a dependência dos grupos D e A com relação a canais de condução deixa de ser fator fundamental para indicação de componentes nano eletrônicos.

Assim o fluxo de elétrons deixa de ser tratado de forma tradicional (doador-canal de condução- aceitador), e novas possibilidades surgem quanto a exploração que envolvem dispositivos moleculares.

As características não equilíbrio/ equilíbrio revelam uma transferência eletrônica de carga altamente dependente da ressonância molecular.

6 Conclusões e Perspectivas

6.1 Principais conclusões do Sistema tipo Push-Pull

Em nossas considerações, propriedade de estrutura eletrônica e transporte foram analisados computacionalmente, via métodos aproximativos que fazem uso da Mecânica Quântica. Escolhemos, para nosso estudo uma molécula do tipo Betaína Piridínica, composta por um grupo tipicamente doador (D) de elétrons, conectado a um grupo tipicamente aceitador (A) de elétrons, por uma ponte poliênica de tamanho crescente (π), formando assim a classe mais geral de sistemas *push-pull*. Fizemos uma análise populacional direta dos orbitais moleculares de fronteira, onde verificamos um comportamento peculiar ao passarmos das menores para as maiores estruturas. Como foi mostrado anteriormente, este comportamento peculiar está relacionado ao fenômeno de inversão dos orbitais HOMO-LUMO. Mostramos que para moléculas com pontes $\pi \leq 4$, há uma maior concentração do HOMO no grupo D (Imidazol) e do LUMO no grupo A (Piridina). Para a molécula com ponte $\pi \geq 5$, a maior concentração do HOMO se dá no grupo A e a do LUMO no grupo D. Este fenômeno influencia diretamente no processo de transferência eletrônica intramolecular, ou seja, a inversão HOMO-LUMO tem como consequência uma inversão no sentido do fluxo de elétrons nessas moléculas. Este fenômeno até então ainda não havia sido observado para sistemas DA. Vale ressaltar que este comportamento inusitado ganha uma aparente saturação em pontes poliênicas (a partir de $\pi = 10$). Ressaltamos que este fenômeno não altera o caráter molecular da estrutura.

Detalhes pertencentes ao rearranjo eletrônico molecular como consequência da absorção ótica na estrutura foram extraídos através de uma análise de carga líquida nos grupos DA no estado fundamental e excitado. Também foi verificado que a inversão no sentido da transferência líquida, de elétrons ao passarmos das menores para as maiores moléculas, não deve ser interpretada como uma inversão correspondente no caráter Doador ou Aceitador dos grupos terminais. A constituição e o tamanho da ponte conjugada são

os fatores determinantes nesta inversão. Com esse conjunto de informações levamos em conta que moléculas orgânicas contendo grupos DA são consideradas promissoras para o desenvolvimento de retificadores moleculares [55]. A interação peculiar do grupo betaínico com pontes conjugadas, aqui identificadas, foi explorada para o desenvolvimento de transistores e retificadores moleculares mais eficientes, considerando que a otimização destes componentes representa um desafio para aplicações futuras. Originalmente em semicondutores orgânicos que são divididos em duas classes de materiais: polímeros conjugados e oligômeros correspondentes. E em ambas, foi demonstrado que condução é relacionada para mostrar delocalização por toda molécula ou polímero ([56], [57], [58]). Para que uma análise do ponto de vista eletrônico fosse feita, passamos a chamar o Grupo Doador de fonte e o Grupo Aceitador de Dreno e submetemos a estrutura a diferentes intensidades de campo, onde obtemos as curvas de potenciais típicas de Transistores de Efeito Campo (FETs). A transferência de carga líquida na estrutura *Fonte* – π – *Dreno*, apontou regiões de operação e saturação bem definidas. Curvas Q-V foram ratificadas em um modelo simples e eficiente de transporte via função de Green, confirmando que a estrutura composta do grupo DA mais a ponte, pode ser classificada, na classe dos dispositivos, como um Transistor de Efeito Campo de Ponte Molecular (MBFET).

Levamos em conta que estas Betaínas são promissoras para o desenvolvimento de transistores moleculares e que interação a peculiar dos grupos betaínicos com as pontes conjugadas, para sistemas doador-ponte-aceitador, pode ser explorada para o desenvolvimento de retificadores moleculares ([59], [60]). Assim sendo, propusemos o estudo de um Nanoretificador molecular usando o mecanismo de inversão, onde a idéia básica é que, para uma pequena separação dos grupos, potencialmente D e A, após a ação de uma força externa, a transferência de elétrons se dá no sentido $D \rightarrow A$, enquanto que para uma maior distância entre os mesmos, esse sentido é $A \leftarrow D$. Nesse retificador, mostramos que o efeito de transferência eletrônica de elétrons é mais eficiente do que poderíamos esperar sem a presença do efeito de inversão entre os grupos.

6.1.1 Perspectivas para este sistema

Fazendo uso de todas as propriedades até aqui estudadas, a continuidade das investigações para este trabalho deve envolver a combinação dessas moléculas com grupos tiol(s) acopladas diretamente a eletrodos de ouro em sistemas com diferentes pontes (ver Fig.39).

Por fim, esta investigação estará completa quando pudermos agregar, à estes resulta-

dos, medidas experimentais que comprovem de fato este fenômeno de inversão, bem como grande potencial para uso em dispositivos moleculares.

Figura 39: Representação de uma molécula Betaínica ligada a um elemento (S-enxofre) do grupo tiol, posteriormente acoplada ao eletrodo de ouro com retificação eficiente.

6.2 Principais conclusões para o Sistema Doador-Aceitador com Acoplamento Forte

Este trabalho tratou de um estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula constituída por um grupo Doador-dinitrobenzeno e um grupo Aceitador-dihydrophenazina de elétrons, separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente π .

Observamos nas estruturas com pontes $\pi = 1, 2, 3$ e 4 uma homogeneidade na distribuição dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs), já nas estruturas com $\pi > 4$, uma localização bem definida dos orbitais LUMO, que uma vez definido como canal de condução, nos levaria a afirmar que estas estruturas "maiores" seriam prosperas para criação de dispositivos nano eletrônico, e que nas moléculas "pequenas" essa homogeneidade não permitiria uma distribuição de carga bem definida nos terminais DA.

Mostramos que estas estruturas mesmo com pontes pequenas e com esta homogeneidade dos orbitais HOMO e LUMO, já apresentam uma distribuição de carga bem definida. Além da análise de orbitais moleculares de fronteira, realizamos uma análise do momento de dipolo do estado fundamental e excitado para definir a direção do fluxo eletrônico de carga nos terminais DA.

Através das curvas Q-V realizamos ajustes em curvas I-V, onde verificamos que quando os grupos DA estão relativamente próximos, para esta molécula, já há uma distribuição bem definida de carga fortemente afetada pelo acoplamento forte entre os grupos DA., e que, portanto a localização dos OMFs não é um indicativo forte e suficiente, para afirmarmos que estas estruturas de tamanho pequeno não seriam, prósperas para criação de um dispositivo nano eletrônico.

Nossa proposta fundamental é que esta estrutura molecular com grupo DA próximo, possui potencial de retificação tão eficiente quanto estruturas moleculares maiores, funcionando perfeitamente como um FET macroscópico e que o orbital molecular de fronteira LUMO não é condição suficiente para indicar um dispositivo molecular. Este trabalho tratou de um estudo teórico da estrutura eletrônica de uma molécula constituída por um grupo Doador-dinitrobenzeno e um grupo Aceitador-dihydrophenazina de elétrons, separados por uma cadeia poliênica de tamanho crescente π .

Observamos nas estruturas com pontes $\pi = 1, 2, 3$ e 4 uma homogeneidade na distribuição dos Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs), já nas estruturas com $\pi > 4$, uma localização bem definida dos orbitais LUMO, que uma vez definido como canal de condução, nos levaria a afirmar que estas estruturas "maiores" seriam prosperas para criação de dispositivos nano eletrônico, e que nas moléculas "pequenas" essa homogeneidade não permitiria uma distribuição de carga bem definida nos terminais DA.

Mostramos que estas estruturas mesmo com pontes pequenas e com esta homogeneidade dos orbitais HOMO e LUMO, já apresentam uma distribuição de carga bem definida. Além da análise de orbitais moleculares de fronteira, realizamos uma análise do momento de dipolo do estado fundamental e excitado para definir a direção do fluxo eletrônico de carga nos terminais DA.

Através das curvas Q-V realizamos ajustes em curvas I-V, onde verificamos que quando os grupos DA estão relativamente próximos, para esta molécula, já há uma distribuição bem definida de carga fortemente afetada pelo acoplamento forte entre os grupos DA., e que, portanto a localização dos OMFs não é um indicativo forte e suficiente, para afirmarmos que estas estruturas de tamanho pequeno não seriam, prósperas para criação

de um dispositivo nano eletrônico.

Nossa proposta fundamental é que esta estrutura molecular com grupo DA próximo, possui potencial de retificação tão eficiente quanto estruturas moleculares maiores, funcionando perfeitamente como um FET macroscópico e que o orbital molecular de fronteira LUMO não é condição suficiente para indicar um dispositivo molecular.

6.2.1 Perspectivas para este sistema

O estudo da estrutura eletrônica de moléculas orgânicas vem sendo investigada tanto teórico quanto experimentalmente, polímeros não-convencionais mesoiônicos (anéis heterocíclicos), têm despertado nosso interesse devido sua eficiência quando usado como canal de condução ([66], [67], [68], [69], [70], [71]).

Propomos um estudo alternativo para este tipo de ponte, acoplando-a à diferentes terminais DA. Estamos centrados no fato de que estes anéis possuem uma cadeia lateral plana, cujo átomo-alfa está no mesmo plano do anel e com momentos dipolares da ordem de 5D. Anéis mesoiônicos, devem apresentar características mais eficientes para o uso de dispositivos do que temos imaginado.

O objetivo é investigar o *design* de um dispositivo, sua estabilidade relativa, com o intuito de gerar uma condução entre os terminais fonte e dreno extremamente intensa.

Apesar dos progressos alcançados nos últimos anos na construção de dispositivos eletroluminescentes orgânicos (DEOs), sistemas cada vez mais eficientes permanecem ainda controversos, quanto a explicação de alguns dos aspectos mais básicos dos mecanismos de excitação e de emissão radiativa nesses materiais. Nossos cálculos têm mostrado uma eficiência ainda não observada pra sistemas heterociclicos.

APÊNDICE A – Produção Científica Durante o Período do Mestrado

- *Single Molecule Rectifier with Strong Push-Pull Coupling.*
Saraiva-Souza, A.; Souza, F. M.; Aleixo, V. F.; Girao, E. C.; Mendes Filho, J.; Souza Filho, A. G.; Del Nero, J.;
(2008) submit.
- *Electrical Rectification in Betaine Derivatives.*
SARAIVA-SOUZA, A.; SOUZA FILHO, A.G.; SUMPTER, B.G.; MEUNIER, V.; DEL NERO, J.,
The Journal of physical chemistry C, v. 112, p. 12008-12011, 2008.
- *Design of a Molecular p-Bridge Field Effect Transistor (MBFET).*
SARAIVA-SOUZA, A.; GESTER, R.M.; REIS, M.A.; SOUZA, F.M.; DEL NERO, J.,
Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. American Scientific Publishers. Accepted 07/09/2007.
- *A New Class of Push-Pull Molecules for Molecular Electronics.*
SARAIVA-SOUZA, A.; DE MELO, C.P.; PEIXOTO, P.; DEL NERO, J.,
Optical Materials, Elsevier. v. 29, p. 1010-1013, 2007.

Referências

- [1] Sze, S. M.; *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [2] Bardeen, J.; Brattain, W. H.; *Phys. Rev.*, **74**, p. 230 (1948).
- [3] Programa Chem2Pac, Versão 3.6.1, (1997).
- [4] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; J. C.; Burant, Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; O.; Farkas, J.; Tomasi; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; K.; Morokuma, N.; Rega; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; Gaussian 98, Revision A. 11.4, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, (2002).
- [5] Jung, S. M.; Hahn, J.; Jung, H. Y.; Suh, J. S.; *Nano Letters*, **6**, p.1560 (2006).
- [6] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S; *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [7] Pople, J. A.; Santry, D.; Segal, G. A.; *J. Chem. Phys.*, **43**, p. 4129 (1965).
- [8] Szabo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Structure Theory*, Editora Dover, New York (1996).
- [9] Pople, J. A.; Santry, D.; Segal, G. A.; *J. Chem. Phys.*, **47**, p. 2026 (1967).
- [10] Rezende, S. M.; *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2a edição (2004).
- [11] Teixeira Dias, J. C.; *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1982).
- [12] Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; Leeuw, D. M.; Boer, B.; *Nature*, **69**, p. 441 (2006).
- [13] Roth, S.; Blumentritt, S.; Burghard, M.; Jaschinski, O.; Liu, K.; Muster, J.; Philipp, G.; Zha, F.; Redlich, P.; Carrol, D.L.; Ajayan, P.M.; Curran, S.; Dusberg, G.; *Thin Solid Film.* **331**, p. 45 (1998).

- [14] Aviram, A.; Ratner, M. A.; *Chem. Phys. Lett.*, **29**, p. 277 (1974).
- [15] Metzger, R. M.; in: Aviran, A. (ed), Molecular Electronics- Science and Technology, *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* **262**, p. 85 (1992).
- [16] Cardamone, D. M.; Stafford, C. A.; Mazumdar, S.; *Nano Letters*, **6**, p. 2422 (2006).
- [17] Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A.; *Nature*, **408**, p. 541 (2000).
- [18] Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L.; *Nature* **442**, p.904 (2006).
- [19] Brédas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; *Chem. Rev.*, **94**, p. 243 (1994).
- [20] Maya, E. M.; Garcia-Frutos, E. M.; Vázquez, P.; Torres, T.; Martín, G.; Rojo, G.; Agulló-López, F.; González-Jonte, R. H.; Ferro, V. R.; de La Vega, J. M. G.; Ledoux, I.; Zyss, J.; *J. Phys.Chem. A*, **107**, p. 2120 (2003).
- [21] Moura, G. L. C.; Simas, A. M.; Miller, J.; *Chem. Phys. Lett.*, **257**, p. 639 (1996).
- [22] Martin, A .S.; Sables, J.R.; Ashwell, G.J.; *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p. 218 (1993).
- [23] Kwon, O.; McKee, M.L.; Metzger,R.M.; *Chem. Phys. Lett.*, **313**, p. 321 (1999).
- [24] Galvão, D. S.; Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados, *Tese de Doutorado UNICAMP*, (1985).
- [25] Semiconductor Industry Association (SIA), *International technology roadmap for semiconductors*, San Jose, (1999).
- [26] Possagno, R.; Transistores de Efeito Campo e Dispositivos de Memória Baseados em Polímeros e Compósitos de Polímeros e Nanotubos de Carbono, *Dissertação de Mestrado UFPR*, (2005).
- [27] Levine, I. N.; *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, (1996).
- [28] Del Nero, J.; Melo, C. P.; *Intern. J. Quant. Chem.*, **95**, p. 213 (2003).
- [29] Mizuseki, H.; Igarashi, N.; Majumder, C.; Belosludov, R.V.; Farajian, A.A.; Kawazoe, Y.; *Thin Solid Film.*, **438**, p. 235 (2003).
- [30] Ellenbogen, J. C.; Love, J. C.; *Proc. IEEE*, **88**, p. 386 (2000).
- [31] Majumder, C.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; *J. Phys. Chem. A*, **105**, p. 9454 (2001).
- [32] Mizuseki, H.; Niimura, K.; Majumder, C.; Kawazoe, Y.; *Comput.Mater. Sci.*, **27**, p. 161 (2003).
- [33] Appenzeller, J.; Radosavljevic, M.; Knoch, J.; Avouris, P.; *Phys. Rev. Lett.*, **92**, p. 048301 (2004).
- [34] Heinze, S.; Tersoff, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Avouris, P.; *Phys. Rev. Lett.*, **89**, p. 106801 (2002).

- [35] Abe, J.; Shirai, Y.; Nemoto, N.; Miyata, F.; Nagase, Y.; *J. Phys. Chem. B*, **101**, p. 576 (1997).
- [36] J. Abe, Y. Shirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, p. 4705 (1996).
- [37] Peixoto, P. H. R.; *Estrutura Eletrônica e Polarizabilidades de Betaínas*, Dissertação de Mestrado, UFPE, (2002).
- [38] Majewski, L. A.; Grell, M.; *Synth. Met.*, **151**, p. 175 (2005).
- [39] For a detailed discussion about the Landauer-Büttiker equation see, for instance; Datta, S.; *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, New York (1996).
- [40] Haug, H.; Jauho, A. P.; *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer Solid State Sciences **123** (1996).
- [41] Carter, F. L.; *J. Vacuum Sci. and Tech. B*, **1**, p. 959 (1983).
- [42] Martin, A. S.; Sables, J.R.; Ashwell, G. J.; *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p. 218 (1993).
- [43] Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M.; *Science*, **278**, p. 252 (1997).
- [44] Di Ventra, M.; Pantelides, S. T.; Lang, N.D.; *Phys. Rev. Lett.*, **84**, p. 979 (2000).
- [45] Reed, M. A.; *Nature Materials*, **3**, p. 286 (2004).
- [46] Flood, A. H.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D. W.; Heath, J. R.; *Science*, **306**, p. 2055 (2004).
- [47] Piva, P. G.; DiLabio, G. A.; Pitters, J. L.; Zikovskiy, J.; Rezeq, M.; Dogel, S.; Hofer, W. A.; Wolkow, R. A.; *Nature*, **435**, p. 658 (2005).
- [48] Blum, A. S.; Kushmerick, J. G.; Long, D. P.; Patterson, C. H.; Yang, J. C.; Henderson, J. C.; Yao, Y.; Tour, J. M.; Shashidhar, R.; Ratna, B. R.; *Nature Materials*, **4**, p. 167 (2005).
- [49] Ke, S. H.; Baranger, H. U.; Yang, W. T.; *J. Comput. and Theo. Nanosci.*, **3**, p. 819 (2006).
- [50] Nitzan, A.; Ratner, M. A.; *Science*, **300**, p. 1384 (2003).
- [51] Jiang, F.; Zhou, Y.X.; Chen, H.; Note, R.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; *Phys. Rev. B*, **72**, p. 155408 (2005).
- [52] Lee, S.U.; Belosludov, R.V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; *J. Phys. Chem. C*, **111**, p. 15397 (2007).
- [53] Zhou, Y.X.; Jiang, F.; Chen, H.; Note, R.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; *Phys. Rev. B*, **75**, p. 245407 (2007).
- [54] Kendall, R. A.; Apra, E.; Bernholdt, D. E.; Bylaska, E. J.; Dupuis, M.; Fann, G. I.; Harrison, R. J.; Ju, J.; Nichols, J. A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T. P.; Windus, T. L.; Wong, A. T.; *Comput. Phys. Commun.*, **128**, p. 260 (2000).

- [55] Dantas, S. O.; Santos, M. C.; Galvão, D. S.; *Chem. Phys. Lett.*, **256**, p. 207 (1996).
- [56] Del Nero, J.; Laks, B.; *Synth. Met.*, **84**, p. 869 (1997).
- [57] Del Nero, J.; Laks, B.; *Synth. Met.*, **84**, p. 423 (1997).
- [58] Del Nero, J.; Laks, B.; *Synth. Met.*, **101**, p. 37 (1999).
- [59] Scheib, S.; Cava, M. P.; Baldwin, J. W.; Metzger, R. M.; *Thin Solid Film.*, **100**, p. 327 (1998).
- [60] Lanig, H.; Engel, T.; Kab, G.; Schneid, F.; *Chem. Phys. Lett.*, **235**, p. 58 (1995).
- [61] Remacle, F.; Levine, R. D.; *Chem. Phys. Lett.*, **383**, p. 537 (2004).
- [62] Lee, S. U.; Belosludov, R. V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; *J. Phys. Chem. C*, **11**, p. 15397 (2007).
- [63] Haug, H.; Jauho, A. P.; *Springer series in solid-state sciences* **123** (1996).
- [64] Taylor, J.; Brandbyge, M.; Stokbro, K.; *Phys. Rev. Lett.*, **89**, p. 138301 (2002).
- [65] For instance, S.; Souza, F. M.; Egues, J. C.; Jauho, A. P.; *Phys. Rev. B*, **75**, p. 165303 (2007).
- [66] Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; Lohneysen, H. V.; *Phys. Rev. Lett.*, **88**, p. 176804 (2002).
- [67] Liang, Y. Y.; Jiang, F.; Zhou, Y. X.; Chen, H.; Note, R.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; *The J. of Chem. Phys.*, **127**, p. 084107 (2007).
- [68] Ashwell, G. J.; Kelly, S. H. B.; *Synth. Met.*, **133**, p. 641 (2003).
- [69] Silva, A. M. S.; Rocha, G. B.; Menezes, P. H.; Miller, J.; Simas, A. M.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**, p. 583 (2005).
- [70] Kergueris, C.; Bourgoïn, J. P.; Palacin, S.; Esteve, D.; Urbina, C.; Magoga, M.; Joachim, C.; *Phys. Rev. B*, **59**, p. 12505 (1999).
- [71] Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. A.; *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 4292 (2001).

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](#)