ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE NANOFITAS DE GRAFENO

Poliana Lima da Silva

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE NANOFITAS DE GRAFENO

Poliana Lima da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, QUÍMICA E NEUROCIÊNCIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS: ÁREA DE FÍSICA: TEORA QUÂNTICA DOS MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves (DCNAT-UFSJ)

Prof. Dr. Marco Antonio Schiavon (DCNAT-UFSJ)

Prof. Dr. Elmo Salomão Alves (UFMG-MG)

Prof. Dr. Mário Sergio C. Mazzoni (UFMG-MG)

SÃO JOÃO DEL REI, MG - BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

POLIANA LIMA DA SILVA

ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE NANOFITAS DE GRAFENO

Dissertação de Mestrado apresentada à Pós-graduação em Física, Química e Neurociência da Universidade Federal de São João del Rei para obtenção do título de Mestre em Ciências.

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ LUIZ AARESTRUP ALVES

SÃO JOÃO DEL REI

FEVEREIRO DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO AUTOR.

Da SILVA, POLIANA LIMA.

Estudos Teórico e Experimental de Nanofitas de Grafeno [Minas Gerais] 2010.

XI, 208 p. 29,7 cm (DCNAT/UFSJ, M.sc., Mestrado em Física, Química e Neurociência 2010)

Dissertação - Universidade Federal de São João del Rei, Programa de Pós-Graduação em Física, Química e Neurociência, 2010.

1. Nanofitas de Grafeno. 2. Propriedades Estruturais, Eletrônicas e de Transporte. 3. Síntese e Caracterização.

I. FIQUINE/UFSJ II.Titulo (série)

Dedico este trabalho aos meus pais, Antonia e Marcos Antonio, meus grandes mestres e provas concretas da graça de Deus em minha vida. Dedico este trabalho, também, aos meus irmãos Davi César e Marcos Vinícios, com carinho e afeto.

Agradecimentos

A Deus por me conduzir durante esta longa caminhada, por me dar forças, paciência e perseverança e não me deixar desistir.

A toda minha família, em especial, aos meus pais pelo amor e apoio incondicionais, por viverem no meu tempo e abandonarem seus próprios planos; aos meus irmãos Davi César e Marcos Vinícios por todo o carinho e compreensão.

Ao Professor José Luiz pela orientação concedida durante a iniciação científica e o mestrado, pela oportunidade, paciência, e dedicação, pelos conhecimentos transmitidos, pelas discussões enriquecedoras e pela convivência nos últimos cinco anos.

Ao Professor Marco Antonio Schiavon, pela colaboração para a realização da parte experimental deste trabalho, pela dedicação, disponibilidade, boa vontade e pelas discussões dos resultados. Agradeço também aos seus alunos de iniciação científica, Juliana S. Silva e Kayo O. Vieira, pelo auxílio no laboratório e pela ajuda na realização das sínteses.

Ao Prof. Bernardo R. de Almeida Neves do Departamento de Física da UFMG e a sua aluna Elisângela Silva Pinto pela disponibilidade, pelas análises de AFM e pela discussão dos resultados obtidos. Ao Prof. Marcos Pimenta, também do Departamento de Física da UFMG pelas análises de espalhamento Raman realizadas.

A todos os professores do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ e aos funcionários, em especial, à Luzia Kellen por toda a ajuda e apoio.

À Carolina por me acolher na minha chegada a São João e à Fernanda e às demais meninas da República por me acolherem neste último ano mestrado; à Kellen, Marisa, Graziella, Michele, Sheila, Patrícia, Milene e Gabriele por todo carinho, camaradagem, paciência e pela convivência na República dos Ventos.

À turma das salas 3.09 e 3.11 pela troca de conhecimento e pelos muitos dedinhos de prosa. Em especial, agradeço à Margareth, pelo carinho e amizade; ao Luellerson, pela generosidade e atenção, pelos vários “cafés” e por toda ajuda quando estive em BH; ao Diego pela amizade, ajuda e disponibilidade; ao Luiz Cláudio, pela amizade e incentivo; à Regiane e ao Amaury pela amizade e pelas discussões sobre transporte quântico; à Débora Fernandes por toda a ajuda na iniciação e no mestrado; ao amigo Everton pelas conversas divertidas e animadas; à Elidiane, ao Tiago e à Rosalva pela amizade, companheirismo, cuidado e por compartilharem tempo e experiências, neste último ano, em nosso grupo de oração.

À CAPES pela bolsa concedida, ao CNPq, à FAPEMIG, ao Instituto do Milênio de Nanotecnologia (MCT/CNPq) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia: Nanomateriais de Carbono (MCT/ CNPq/ FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

Resumo da dissertação apresentada ao FiQUINE/UFSJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE NANOFITAS DE GRAFENO

Poliana Lima da Silva

Fevereiro /2010

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves

Programa: FIQUINE

Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico das estruturas atômica e eletrônica, com e sem campos elétricos externos aplicados, e das propriedades de transporte quântico de nanofitas de grafeno com bordas *armchair* e *zigzag* e de vários tamanhos. Empregamos métodos semi-empíricos de química quântica para o estudo das estruturas atômica e eletrônica e o formalismo de Landauer-Büttiker e da Função de Green de Não-Equilíbrio para a simulação do transporte quântico das nanofitas. Obtivemos as geometrias de equilíbrio, densidades de estados, orbitais moleculares e suas distribuições de carga, cargas atômicas, *gap's* de energia HOMO-LUMO, momentos de dipolo elétrico, transmitâncias quânticas, curvas de intensidade de corrente versus voltagem e curvas de condutância versus voltagem. Dos resultados de estrutura atômica e eletrônica incluindo a aplicação de campo elétrico externo, extraímos as constantes elásticas e as polarizabilidades elétricas das nanofitas. Aparentemente, existe uma transição de fase eletrônica associada à variação de dimensões das nanofitas que se traduz por um comportamento anômalo do *gap* HOMO-LUMO. O campo elétrico externo tende a deformar as nanofitas e a provocar polarizações elétricas que podem interferir nas propriedades estruturais e de transporte de dispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de grafeno. As transmitâncias eletrônicas, e consequentemente as condutâncias, das nanofitas com bordas *zigzag* são maiores que as das com bordas *armchair* e tendem a diminuir com o aumento de suas dimensões. Também foi realizado um estudo experimental destinado à obtenção de flocos de grafeno por meio de uma rota sintética química. As amostras obtidas foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível e na região do infravermelho, por espalhamento Raman e por microscopia de força atômica.

Abstract of the dissertation presented to FIQUINE/UFSJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF GRAPHENE NANORIBBONS

Poliana Lima da Silva

February /2010

Advisor: Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves

Program: FIQUINE

We present a theoretical study of atomic and electronic structures, with and without external electric fields applied, and quantum transport properties of graphene nanoribbons of various sizes with armchair and zigzag edges. We employ semi-empirical methods of quantum chemistry to study the atomic and electronic structures and the formalism of Landauer-Büttiker and the Green's Function of Non-Equilibrium for the simulation of quantum transport of the nanoribbons. We obtain the equilibrium geometries, densities of states, molecular orbitals and their charge distributions, atomic charges, HOMO-LUMO energy gaps, dipole moments, quantum transmission curves, current intensity versus voltage and conductance versus voltage curves. From the results of atomic and electronic structures including the application of external electric field, we extracted the elastic constants and the electric polarizabilities of the nanoribbons. Apparently, there is an electronic phase transition associated with the variation of the dimensions of the nanoribbons which results in an anomalous behavior of the HOMO-LUMO gap. The external electric field tends to deform the nanoribbons and to cause electrical polarizations that can affect the structural and transport properties of electronic devices based on graphene nanoribbons. The electronic transmissions, and hence the conductances of the nanoribbons with zigzag edges are larger than those with armchair edges and tend to decrease with the increase of their dimensions. We also performed an experimental study aimed at obtaining flakes of graphene by means of a chemical synthetic route. The samples were analyzed by ultraviolet-visible and infrared spectroscopies, by Raman scattering and by atomic force microscopy.

Sumário

1. Introdução 1
2. O Grafeno e Suas Nanofitas 3
2.1. O Grafeno 3
2.2. Nanofitas de Grafeno 8
3. Metodologia Teórica 12
3.1. Introdução 12
3.2. O método *ab initio* Hartree-Fock 13
3.3. O Método MNDO e os Métodos Relacionados AM1 e PM3 18
3.4. O Formalismo de Função de Green de Não-Equilíbrio Aplicado ao Estudo do Transporte Molecular 27
3.4.1. Introdução 27
3.4.2. O Código Huckel I-V 32
3.4.2.1. Considerações Gerais 32
3.4.2.2. O Hamiltoniano da EHT 32
3.4.2.3. Os Eletrodos de Ouro 33
3.4.2.4. Localização da Energia de Fermi 34
3.4.2.5. Energia de Carregamento 35
4. Resultados Teóricos e Discussões 39
4.1. Estruturas Atômica e Eletrônica das Nanofitas de Grafeno 39
4.1.1. Passivação das Nanofitas de Grafeno por Átomos de Hidrogênio 39
4.1.2. Estruturas Atômicas de Equilíbrio das Nanofitas de Grafeno 40
4.1.3. Estruturas Eletrônicas das Nanofitas de Grafeno 47
4.1.4. Estruturas Atômicas das Nanofitas de Grafeno Sujeitas a Campo Elétrico Externo 66
4.1.4.1. Estruturas Atômicas das Nanofitas ZZ 67
4.1.4.2. Estruturas Atômicas das Nanofitas AC 73
4.1.5. Distribuição de Cargas das Nanofitas Sujeitas a Campo Elétrico Externo 79
4.1.5.1. Análise Detalhada das Variações das Cargas nas Nanofitas AC e ZZ 83
4.1.5.2. Momentos de Dipolo das Nanofitas AC e ZZ 92
4.1.6. Estrutura Eletrônica das Nanofitas de Grafeno Sujeitas a Campo Elétrico Externo 99

4.2. Propriedades de Transporte Quântico das Nanofitas de Grafeno.....116
5. Síntese e Caracterização de Flocos de Grafeno.....132
5.1. Introdução.....132
5.2. Procedimento Experimental.....133
5.3. Caracterização.....134
5.3.1. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis) 134
5.3.2. Espectroscopia no Infravermelho (IVTF) 134
5.3.3. Microscopia de Força Atômica.....134
5.4. Resultado e Discussões 135
6. Considerações Finais.....138
6.1. Conclusões 138
6.2. Perspectivas Futuras 140
Referência Bibliográficas.....142
Apêndice A 149
Apêndice B 162
Apêndice C 202

Capítulo 1

Introdução

Desde sua descoberta em 2004, o grafeno tem atraído a atenção devido às suas propriedades eletrônicas interessantes, que o tornam passível de aplicações tanto na área acadêmica quanto na industrial. O grafeno é um cristal bidimensional formado por uma rede hexagonal de átomos de carbono. Este material é um semicondutor de *gap* nulo devido a um cruzamento das bandas de valência e de condução que forma uma dispersão de energia linear nos pontos K não equivalentes do espaço recíproco, fazendo com que seus elétrons se comportem como férmions de Dirac, o que permite uma ligação entre física da matéria condensada e a eletrodinâmica quântica. Além disto, a concentração e a mobilidade dos portadores de carga podem ser altas no grafeno, tornando-o um material promissor para aplicação em dispositivos eletrônicos.

As nanofitas de grafeno são estruturas derivadas de cortes da folha de grafeno. Elas podem apresentar bordas *armchair* (AC) ou *zigzag* (ZZ) dependendo das direções cristalográficas tomadas para os cortes. É previsto que estas estruturas apresentem a mobilidade e a concentração de portadores característicos do grafeno; aliado a isto, as nanofitas de grafeno apresentam um *gap* de energia não nulo, decorrente do confinamento quântico dos elétrons, o que permite a sua utilização em transistores de efeito de campo (FET's). O *gap* das nanofitas é dependente da largura, do comprimento e da quiralidade das bordas, de acordo com estudos teóricos, e pode ser controlado através de passivação, de dopagem e de campo elétrico externo.

Este trabalho trata de um estudo teórico das nanofitas de grafeno e de um estudo experimental voltado para a preparação de flocos de grafeno solúveis em solventes orgânicos. A parte teórica consiste em um estudo detalhado das estruturas atômica e eletrônica e das propriedades de transporte quântico de nanofitas de grafeno AC e ZZ finitas de várias larguras e comprimentos. Para o estudo das propriedades eletrônicas, empregamos o método quântico semi-empírico PM3, implementado nos códigos Gaussian e MOPAC [1, 2]; para o estudo de transporte, utilizamos o método Hückel Estendido juntamente com o formalismo de Landauer-Büttiker e da Função de Green de Não-Equilíbrio, implementados no código computacional Huckel I-V 2.0 [3]. A parte experimental compreende a preparação das

amostras a partir de microcristais grafite, via rota química ácida, seguida da funcionalização por amina de cadeia longa e solubilização em solventes orgânicos como o tetrahidrofurano ou diclorometano. A análise dos resultados teóricos baseia-se nas geometrias de equilíbrio obtidas a partir da minimização da energia, na variação do *gap* de energia entre o orbital mais alto ocupado (HOMO) e o orbital mais baixo desocupado (LUMO), nas densidades de estados eletrônicos, nas distribuições de cargas de Mülliken, nos orbitais moleculares, nas curvas de transmitância e nas curvas de corrente e de condutância em função da voltagem. A análise dos resultados experimentais, por sua vez, baseia-se no espectro de absorção óptica na região do ultravioleta-visível, no espectro vibracional na região do infravermelho e nas imagens obtidas através de microscopia de força atômica.

O Capítulo 2, **Grafeno e Suas Nanofitas**, trata de um breve apanhado da evolução do estudo do grafeno desde a sua descoberta até a produção das nanofitas. No Capítulo 3, **Metodologia Teórica**, é feita uma breve descrição do método *ab initio* Hartree-Fock, do semi-empírico PM3 derivado deste método e do formalismo de transporte quântico de Landauer-Büttiker baseado na Função de Green de Não-Equilíbrio (NEGF). No Capítulo 4, **Resultados Teóricos e Discussões**, são apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio de cálculos de estrutura eletrônica e de transporte quântico. O Capítulo 5, **Preparação e Caracterização de Flocos de Grafeno**, refere-se ao estudo experimental e é dividido em uma breve introdução, procedimento experimental, caracterização, resultados e discussões. No Capítulo 6, **Considerações Finais**, são apresentadas conclusões decorrentes dos resultados teóricos e experimentais obtidos e algumas perspectivas para trabalhos futuros. Na sequência, são apresentadas as **Referências Bibliográficas** utilizadas no trabalho. No **Apêndice A**, apresentamos uma descrição mais detalhada da metodologia de transporte quântico utilizada. No **Apêndice B**, apresentamos resultados obtidos dos cálculos de estrutura eletrônica e de transporte quântico complementares àqueles mostrados no corpo da dissertação. No **Apêndice C**, é feita uma síntese dos métodos experimentais de caracterização utilizados, e é mostrada a análise da distribuição do tamanho do grafite ROCOL utilizado como amostra de partida na síntese química.

Capítulo 2

Grafeno e Suas Nanofitas

2.1 – O Grafeno

O carbono é um dos elementos mais intrigantes da tabela periódica, muito devido à sua capacidade de formar cadeias complicadas, fundamentais na química orgânica e para a existência da vida na forma em que conhecemos. Além disso, apresenta vários alótropos que vêm sendo estudados em decorrência das suas propriedades que os tornam atrativos tanto para a pesquisa básica quanto para as aplicações tecnológicas. Os alótropos do carbono mais antigos conhecidos são o grafite e o diamante (materiais tridimensionais-3D); os fullerenos (zero dimensionais-0D) e os nanotubos (unidimensionais-1D) são mais recentes, descobertos em meados da década de 80; o grafeno é a última variedade alotrópica descoberta em 2004, o primeiro cristal bidimensional (2D) identificado na natureza [4, 5, 6].

O grupo da Universidade de Manchester, liderado pelos professores Andre Geim e Kostya Novoselov, isolou o grafeno pela primeira vez através da clivagem de planos de grafite, por meio de uma fita adesiva, partindo do pressuposto que o grafite nada mais era do que planos de grafeno empilhados, fracamente acoplados [5].

É interessante observar que segundo a teoria de Landau e Peierls, formulada há mais de 70 anos e estendida por Mermin, cristais bidimensionais não poderiam existir, pois, as flutuações térmicas em cristais de baixa dimensionalidade provocariam deslocamento dos átomos que seriam comparáveis aos comprimentos das ligações químicas em temperatura finita. Isto é corroborado por várias evidências experimentais [4,5]. Deste modo, materiais bidimensionais só poderiam existir se fossem suportados por uma matriz cristalina 3D. O grafeno e outros materiais 2D (Fig. 2.1) obtidos em substrato não cristalino ou como membranas suspensas, ao contrário, existem e são estáveis termodinamicamente. Os motivos de sua existência se devem ao seu pequeno tamanho (<<1 mm) e às fortes ligações interatômicas que não permitem o aparecimento de defeitos como deslocamento atômico, mesmo em temperaturas elevadas. As ondulações que aparecem no plano (~1 nm), observadas experimentalmente, contribuem para sua estabilidade por conduzirem a um ganho de energia elástica e suprimirem as vibrações térmicas (que teoricamente, seriam grandes em materiais de baixa dimensionalidade) [5, 7, 8].

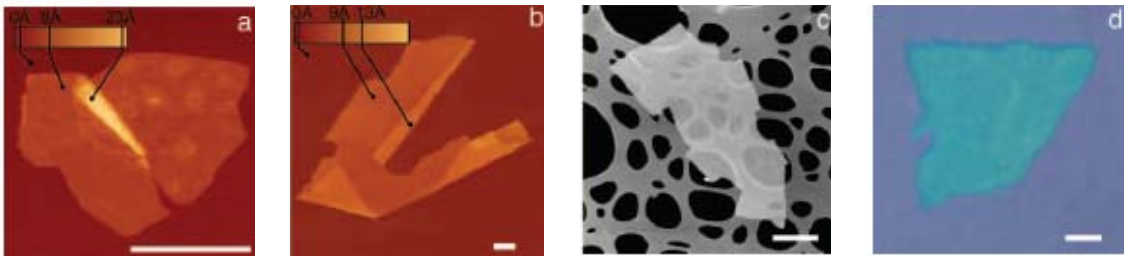


Figura 2.1. Materiais bidimensionais. Monocamadas de $NbSe_2$ (a), grafeno (b), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (c) e MoS_2 (d). Microscopia de força atômica, em (a) e (b); microscopia de varredura eletrônica, em (c); e microscopia óptica, em (d) [7].

A qualidade cristalina do grafeno traduz-se em um efeito de campo elétrico ambipolar pronunciado no qual os portadores de carga podem ser variados continuamente entre elétrons e buracos em concentrações **n** tão altas quanto ~10^{13} cm^{-2} e suas mobilidades μ podem exceder 15.000 cm^2Vs em condições ambientes, sendo fracamente dependentes da temperatura, e podem atingir um valor μ ~ 100.000 cm^2Vs, sendo limitadas apenas pela presença de impurezas. No grafeno, μ permanece alta, mesmo em alta concentração de portadores (**n** > 10^{12} cm^{-2}), fazendo com que o transporte seja balístico em escala submicrométrica (~ 0,3 μm) e à temperatura ambiente [5, 9].

O grafeno é formado pelo empacotamento de átomos de carbono em um arranjo hexagonal, denso e planar. Este alótropo do carbono é estudado teoricamente há 60 anos [10], pois é ponto de partida para cálculos das estruturas do grafite, dos nanotubos e dos fullerenos (Fig. 2.2).

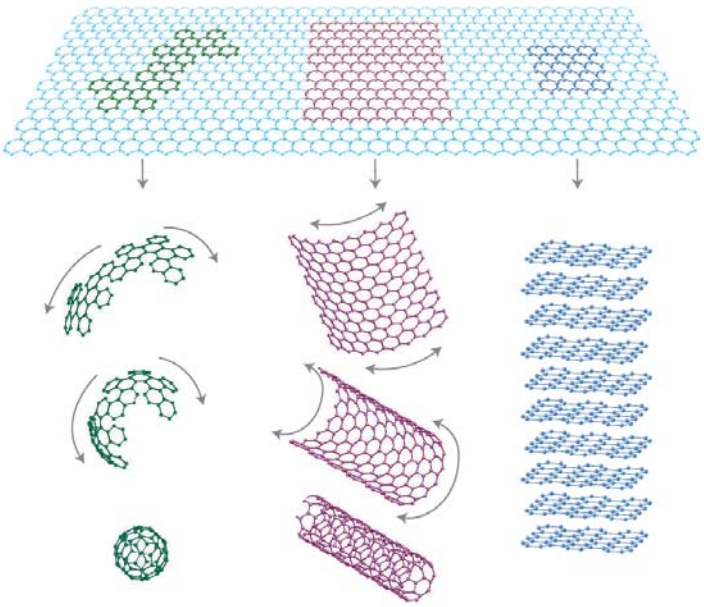
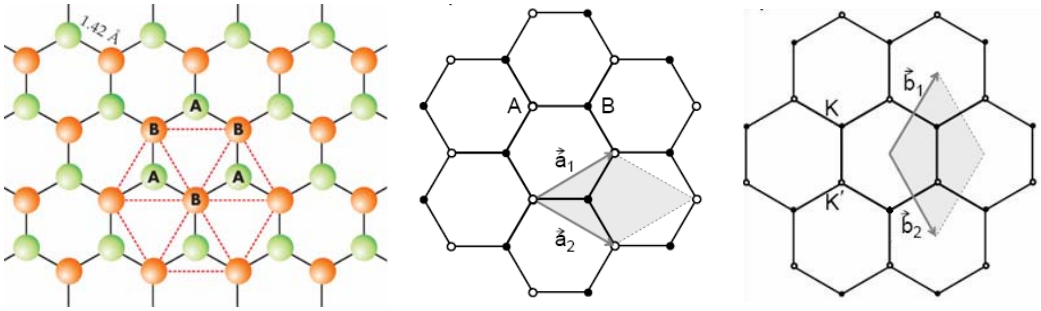


Figura 2.2. Grafeno (2D) como bloco de construção para materiais de carbono de todas as dimensionalidades. Embrulhado, dá origem aos fullerenos (0D), enrolado, aos nanotubos (1D) e empilhado ao grafite (3D) [5].

A rede cristalina do grafeno é constituída de duas sub-redes triangulares A e B não-equivalentes que se interpenetram: os sítios da uma sub-rede (verde) estão nos centros dos triângulos definidos pela outra sub-rede (laranja) (Fig. 2.3 (a)) [11]. A rede consequentemente possui dois átomos de carbono por célula unitária, designados por A e B e é invariante sob uma rotação de 120° em torno de qualquer sítio. As células unitárias do grafeno, nos espaços real e recíproco são mostradas na Fig. 2.3 (b) e (c).



(a) (b) (c)

Fig. 2.3. (a) Monocamada de grafeno. Sub-redes A (verde) e B (laranja) [10]. (b) Célula unitária no espaço real delimitada pelos vetores de rede $\mathbf{a_1}$ e $\mathbf{a_2}$. (c) Célula unitária no espaço recíproco, delimitada pelos vetores de rede $\mathbf{b_1}$ e $\mathbf{b_2}$.

A zona de Brillouin do grafeno é hexagonal e em seus vértices se alternam os vetores $\vec{K}$ e $\vec{K}'$, não equivalentes entre si por operações de translação no espaço recíproco. Por outro lado, os vetores $\vec{K}$, separadamente, são relacionados entre si por vetores da rede recíproca; o mesmo acontece com os vetores $\vec{K}'$.

Os orbitais dos átomos de carbono s, p_x e p_y, que estão no plano atômico, hibridizam-se e dão origem às bandas σ (valência) e σ^* (condução); os orbitais p_z puros, perpendiculares a esse plano, sofrem *overlap* e dão origem às bandas π (valência) e π^* (condução). As ligações σ são ligações covalentes fortes e não contribuem para a condutividade do grafeno; as ligações π e π^* são desacopladas das ligações σ e σ^* devido à simetria de inversão e estão mais próximas da energia de Fermi porque participam menos da ligação química [11]. Estas bandas π e π^* tocam-se nos pontos $\vec{K}$ e $\vec{K}'$ (Fig. 2.4), formando um espectro cônico em energias (E) próximas de E=0 eV, no qual a dispersão é linear. Deste modo, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo e, embora os seus elétrons não sejam relativísticos, sua interação com o potencial periódico da rede pode ser descrita, nas proximidades de E=0 eV, por um Hamiltoniano do tipo Dirac:

$$\hat{H} = \hbar \upsilon_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar \upsilon_F \, \vec{\sigma} \cdot \vec{k} \, , \qquad (2.1.1)$$

em que, $\upsilon_F \approx 10^6$ m s^{-1} é a velocidade de propagação de Fermi, que desempenha o papel da velocidade da luz, $\vec{k}$ é o momento dos elétrons e $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli. A adequação do Hamiltoniano de Dirac é uma consequência da simetria cristalina do grafeno. Como vimos anteriormente, a sua rede cristalina é formada de duas sub-redes equivalentes A e B cujas respectivas bandas de energia se cruzam na energia E=0 eV, próximo aos vértices da zona de Brillouin. Os estados eletrônicos próximos da energia E=0 eV são compostos de estados pertencentes às diferentes sub-redes e sua contribuição relativa pode ser levada em conta por meio de um índice indicativo das sub-redes A e B que é semelhante ao índice de spin (*up* e *down*) da Eletrodinâmica Quântica (EDQ) e, portanto, é referido como um pseudospin. Assim, na descrição formal do grafeno por meio da Hamiltoniano do tipo Dirac (Eq. 2.1.1) $\vec{\sigma}$ se refere ao pseudospin ao invés do spin real dos elétrons (que deve ser descrito por termos adicionais no Hamiltoniano) [4, 5, 11].

Por analogia com a EDQ, pode-se também introduzir uma quantidade chamada quiralidade que é formalmente a projeção de $\vec{\sigma}$ na direção do movimento $\vec{k}$ e é positiva para estados de elétrons e negativa para estados de buracos. Em essência, quiralidade no grafeno se refere ao fato de que estados $\vec{k}$ de elétrons e $-\vec{k}$ de buracos serem conectados por se originarem das mesmas sub-redes de carbono. Os conceitos de quiralidade e pseudospin são importantes porque muitos processos eletrônicos no grafeno podem ser entendidos como devidos à conservação destas quantidades [11].

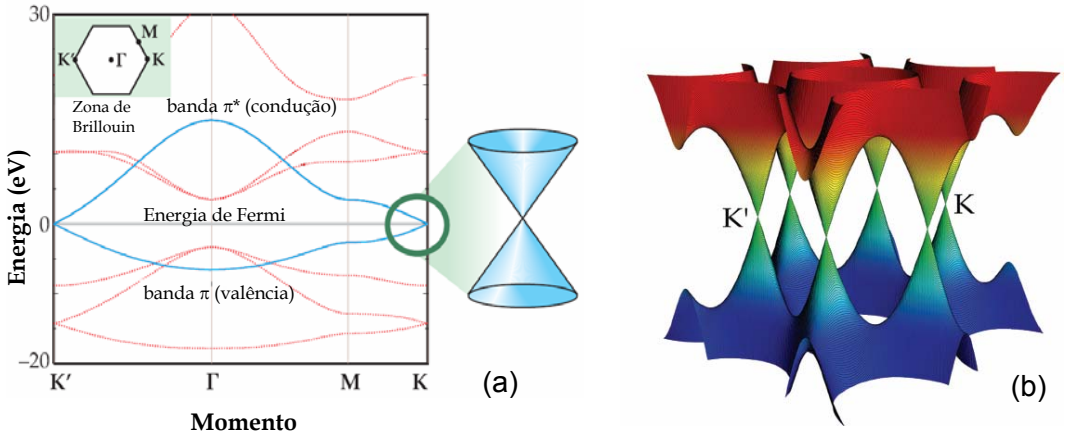
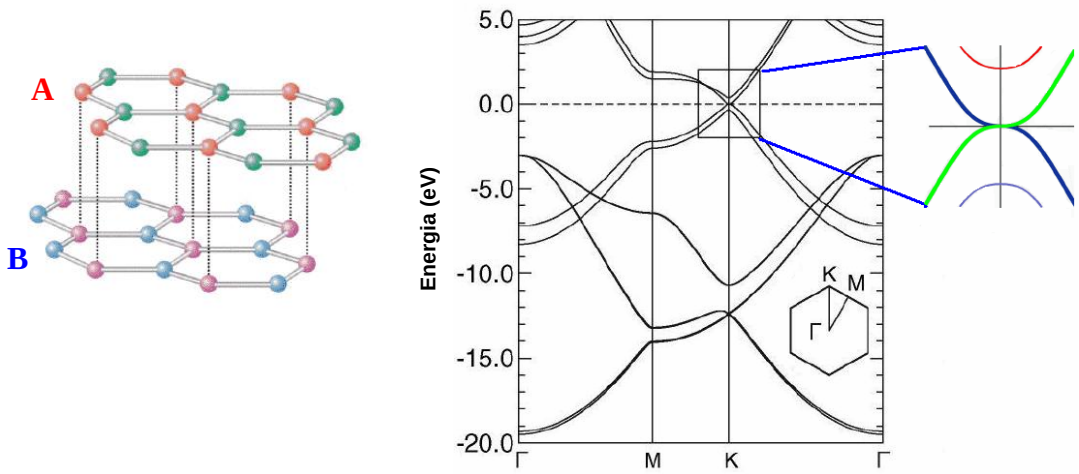


Figura 2.4. (a) Estrutura de bandas do grafeno. No detalhe à esquerda é mostrada a zona de Brillouin junto com os pontos de alta simetria Γ, M, K e K'; o detalhe à direita é uma ampliação da região próxima de E=0 eV onde a dispersão é linear [11]. (b) Estrutura de bandas tridimensional do grafeno [4].

A bicamada de grafeno (Fig. 2.5 (a)), por sua vez, apresenta uma dispersão parabólica semelhante à de um semicondutor convencional (Fig. 2.5 (b)) em razão de suas partículas apresentarem massa finita (m = 0,05m_0, em que m_0 é a massa de repouso do elétron). Assim como o grafeno, é um semicondutor de *gap* nulo, cujas partículas são quirais e regidas pelo Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\begin{pmatrix} 0 & (k_x - ik_y)^2 \\ (k_x + ik_y)^2 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.1.2}$$

Como pode ser visto no detalhe da Fig. 2.5 (b), aparecem duas bandas π e duas π^* no espectro da bicamada. As duas bandas adicionais (que não aparecem no espectro da monocamada) surgem devido às fracas ligações entre os planos A e B (empilhamento Bernal AB) [5, 12].



(a) (b)

Figura 2.5. (a) Representação da bicamada de grafeno. A e B referem-se ao empilhamento Bernal (no grafite ABAB). (b) Estrutura de bandas da bicamada (extraída e modificada de [12]). No interior do gráfico a zona de Brillouin com os pontos de simetria K, M e Γ. No detalhe aparece uma ampliação da dispersão parabólica.

É possível verificar uma fase de Berry π e 2π na função de onda dos elétrons do grafeno e de sua bicamada, respectivamente, que dá origem aos efeitos Hall quântico anômalos na monocamada e na bicamada quando estes sistemas são expostos a campos elétrico e magnético simultaneamente [4, 5, 11, 13, 14, 15].

Da descrição da estrutura eletrônica do grafeno a partir do Hamiltoniano tipo Dirac, surge um vínculo entre a física da matéria condensada e a EDQ. Assim, o paradoxo de Klein, um fenômeno descrito pela EDQ, pode ser observado em experimentos simples de bancada com o grafeno. O paradoxo de Klein ocorre no

grafeno porque, ao contrário do que seria esperado no tunelamento quântico, a probabilidade de transmissão eletrônica cresce frente a uma barreira de potencial alta. Isto ocorre porque quando o elétron incide na barreira de potencial, estados de pósitron (análogo aos buracos em matéria condensada) são criados no interior desta barreira. As energias do elétron e do pósitron alinham-se e a função de onda do elétron atravessa a barreira com um coeficiente de transmissão igual 1. Por outro lado, no caso da bicamada, a penetração das partículas com incidência normal é fortemente suprimida, até mais do que em semicondutores convencionais, ocorrendo somente em alguns ângulos de incidência [4,16]. Na construção de transistores de efeito de campo, o paradoxo é visto como um empecilho uma vez que as partículas tunelam mesmo em voltagens de *gate* altas [4]. Uma solução seria construir dispositivos baseados na bicamada de grafeno ou em nanofitas obtidas a partir do grafeno.

2.2 – Nanofitas de Grafeno

Para construir dispositivos com o grafeno bidimensional, nos quais fosse possível controlar a concentração de portadores, seria necessário abrir um *band gap*. Sabe-se da teoria quântica que o confinamento das funções de onda dos elétrons é um meio que pode ser utilizado para modificar a estrutura eletrônica. Quando uma folha de grafeno é cortada em nanofitas de largura finita e comprimento infinito, a presença de bordas abre um *band gap*. Dependendo da direção cristalográfica de corte da folha de grafeno, as nanofitas podem apresentar bordas *zigzag* (ZZ) ou *armchair* (AC) (Fig. 2.6) [17].

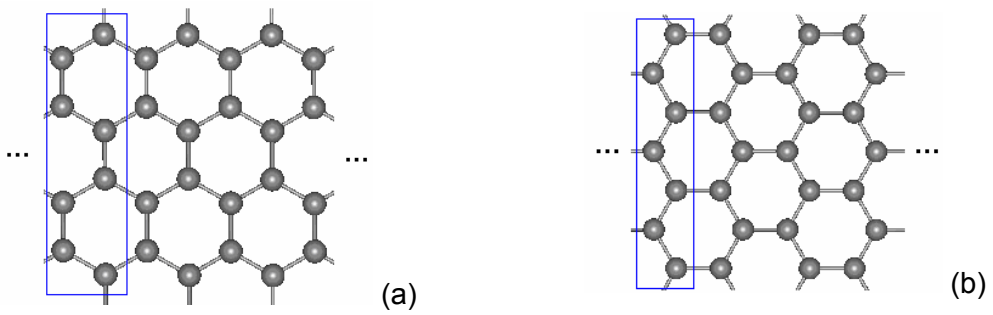


Figura 2.6. Nanofitas de grafeno de comprimento infinito (a) ZZ e (b) AC. Nos detalhes, são mostradas as células unitárias correspondentes.

Nas nanofitas de bordas ZZ, as funções de onda das bandas de valência e de condução são localizadas nas bordas. Os estados mais próximos do nível de Fermi apresentam uma pequena dispersão e podem ser controlados por meio de campo

elétrico externo aplicado, conduzindo a um sistema semi-metálico. Em contrapartida, as funções de onda das bandas de valência e de condução mais próximas do nível de Fermi distribuem-se ao longo da largura nas nanofitas de bordas AC e as bandas apresentam um caráter parabólico num intervalo de dezenas de meV [18, 19].

Resultados teóricos, obtidos através de cálculos de primeiros princípios [20], indicam que as nanofitas ZZ não apresentam um *gap* dependente da largura como as nanofitas AC. Desta forma, as nanofitas ZZ são metálicas em todas as larguras e as nanofitas AC podem ser metálicas ou semicondutoras dependendo de sua largura. Com o método *tight binding* [21] também foi encontrado que para todas as larguras estudadas as nanofitas ZZ são metálicas.

Quando as nanofitas são, também, confinadas na direção do comprimento, as ZZ continuam condutoras e as AC metálicas passam a exibir um *gap* dependente do comprimento. Esta dependência surge devido à deslocalização das funções de onda dos orbitais HOMO e LUMO na extensão das nanofitas AC, como mostram os cálculos de primeiro princípios [20, 22]. Experimentalmente, é verificada a dependência do *gap* com a largura das nanofitas, mas não com a natureza de suas bordas. Isto se deve a uma dificuldade em produzir nanofitas de grafeno com bordas uniformes, dificultando a comparação entre os resultados teóricos e experimentais [23].

As nanofitas de grafeno compartilham com os nanotubos, além da rede hexagonal de átomos de carbono, propriedades físicas interessantes. Prova disso, são as evidências experimentais de transporte balístico, os grandes comprimentos de coerência de fase e a capacidade de suportar alta densidade de corrente. As nanofitas apresentam, também, propriedades mecânicas e elásticas semelhantes às dos nanotubos de carbono. Além disto, as nanofitas possuem propriedades magnéticas previstas teoricamente e verificadas experimentalmente [24]. Uma possível vantagem das nanofitas de grafeno é a estrutura planar que pode torná-las mais fáceis de manipular do que os nanotubos. Devido a esta estrutura, técnicas litográficas padrões podem ser usadas para projetar dispositivos de uma maneira controlável e reprodutível [23, 24, 25].

Alguns métodos químicos e físicos estão sendo desenvolvidos ou aperfeiçoados a fim de obter as nanofitas de grafeno. Utilizando a litografia é possível obter nanofitas com uma largura de ~10 a ~20 nm, mas ainda não tem sido possível fabricá-las com bordas uniformes [26].

Em um outro método, as nanofitas produzidas apresentam larguras < ~10 nm; neste método, grafite microcristalino é oxidado via rota química ácida e depois é aquecido a 1000 °C, na presença de gás argônio e hidrogênio, o que causa sua

esfoliação. Em seguida, as nanofitas são dispersas em uma solução de dicloroetano e do polímero PmPV, produzindo uma solução homogênea [27].

Em um método relatado recentemente, as nanofitas de grafeno são obtidas a partir de nanotubos de carbono, com bordas suaves e distribuição de larguras de 10-20 nm. Neste processo (Fig. 2.7), os nanotubos são parcialmente embebidos numa matriz polimérica (PMMA) e em seguida são expostos a um plasma de argônio, fazendo com que somente a superfície dos nanotubos que não está em contato com o polímero seja destruída. Após este processo, a matriz polimérica é removida e as nanofitas depositadas em uma superfície de óxido de silício [28].

Tendo em vista o progresso na fabricação das nanofitas, uma de suas aplicações mais importantes encontra-se nos FET's. Estudos teóricos usando métodos de primeiros princípios mostram que os FET's baseados em nanofitas de grafeno exibem desempenho similar àqueles de FET's baseados em nanotubos de carbono. Nestas simulações, para um nanofita de grafeno com largura ~1,5 nm, foi mostrado que há uma relação entre o coeficiente de transmissão e o comprimento do canal de condução *L* (quanto maior o *L*, menor o coeficiente de transmissão); o transistor apresenta uma razão de corrente ON/OFF ~2000, um valor comparável ao de FET's de nanotubos de carbono; para voltagem de *gate* nula e um canal de condução com *L*= 5,91 nm, a corrente em um intervalo (-1, 1) V apresenta um valor < 0,5 μA [29]. Grosso modo, estes resultados teóricos podem ser comparados a medidas experimentais realizadas em nanofitas de grafeno, com largura < ~10 nm [27].

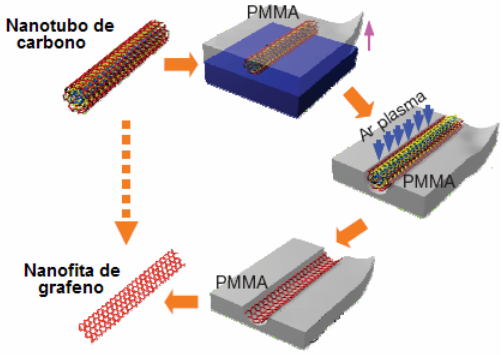


Figura 2.7. Produção de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono (figura extraída e modificada de [28]).

Outra aplicação do grafeno relatada recentemente é sua utilização como sensor químico de gases como NO_2 e NH_3 [30]. Por outro lado, resultados teóricos que descrevem as propriedades de transporte de nanofitas quando moléculas orgânicas baseadas em benzeno se ligam às bordas das nanofitas mostram que as nanofitas de grafeno podem ser utilizadas em dispositivos sensores espectrográficos [25].

Considerando o que foi descrito a respeito das propriedades das nanofitas, sobre os processos de fabricação e sobre algumas das suas vantagens em comparação aos nanotubos de carbono no que se refere à fabricação de dispositivos, o presente trabalho trata de um estudo teórico detalhado das estruturas atômica e eletrônica e das propriedades de transporte quântico de nanofitas de grafeno com geometrias não muito estudadas mas convenientes ao nosso estudo de transporte eletrônico.

Este trabalho trata, também, de um estudo experimental referente à preparação e à caracterização de flocos de grafeno solúvel em solventes orgânicos, partindo de grafite microcristalino e utilizando uma rota química ácida. A preparação de flocos através de uma rota química constitui uma alternativa aos outros processos usuais de obtenção de filmes de grafeno (técnica de *scotch-tape*, pirólise de cânfora, esfoliação de óxido de grafite, conversão de nanodiamante, redução de carbeto de silício [31]). Segundo consta na literatura, este processo possui as vantagens de necessitar de apenas baixas temperaturas, ser relativamente fácil, barato e rápido, e permitir a deposição controlada de camadas de grafeno sobre diferentes substratos, de qualquer tamanho, e mesmo sobre eletrodos já preparados [32, 33].

Capítulo 3

Metodologia Teórica

3.1 – Introdução

Os métodos de química quântica *ab initio* (ou seja, de primeiros princípios) permitem solucionar a equação de Schrödinger independente do tempo através de aproximações bem definidas, sem uso de valores experimentais, exceto os das constantes físicas fundamentais. O formalismo dos métodos *ab initio*, principalmente o método Hartree-Fock, é o ponto de partida para a maioria dos chamados métodos semi-empíricos que utilizam aproximações drásticas, como, por exemplo, a não consideração de muitos termos importantes das equações *ab initio*, compensada com a utilização de parâmetros empíricos, experimentais ou teóricos.

O método Hückel, desenvolvido por E. Hückel em 1931 [34], foi uma das primeiras aproximações semi-empíricas em química quântica e não deriva de um método *ab initio*. Este método trata somente os elétrons π e apresenta resultados, que dão informações, pelo menos qualitativas, sobre a estrutura, estabilidade e espectroscopia de moléculas insaturadas. Esta aproximação foi estendida para descrever todos os elétrons de valência e todos os átomos da tabela periódica, por R. Hoffmann em 1963 [35], o que tornou possível sua utilização no estudo de sistemas orgânicos, inorgânicos e organometálicos.

Os métodos do tipo Hückel não tratam a interação elétron-elétron, considerando somente as integrais que envolvem apenas um elétron. Os métodos semi-empíricos de campo auto-consistente (SCF), por sua vez, incluem esse tipo de interação. O primeiro destes métodos semi-empíricos SCF é o chamado Pariser – Parr – Pople, desenvolvido em 1953 [36], e considera somente os elétrons π. Sua generalização foi feita por J. A. Pople em 1965 [37], que introduziu aproximações nos cálculos de integrais, aproximações estas que satisfazem critérios de consistência e de invariância rotacional. Tais aproximações são incorporadas em métodos semi-empíricos como CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) e NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap).

M.J.S. Dewar e seus colaboradores [38] desenvolveram o método MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) baseado no INDO e dois outros

baseados no NDDO, MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) e AM1 (Austin Model 1). Uma parametrização posterior do MNDO deu origem ao PM3 (Parametric Method number 3). O AM1 e o PM3 são extensões do MNDO, diferenciando-se deste no que se refere à função empírica de repulsão de *core* usada.

O desenvolvimento das ferramentas semi-empíricas tem sido estimulado pela existência de problemas moleculares complexos de interesse químico, físico e biológico e pela disponibilidade computacional da época. Nos anos 60, o desenvolvimento das metodologias semi-empíricas foi motivado pelo poder computacional reduzido, que só permitia a realização de cálculos *ab initio* de pequeno porte. Em 1980, os métodos semi-empíricos, particularmente, MNDO e AM1 tornaram-se os mais utilizados da química computacional. Nos anos 90, a disponibilização da DFT (Density Functional Theory) para cálculos de química teórica fez com que os métodos semi-empíricos SCF fossem trocados em muitas das aplicações envolvendo moléculas contendo até 100 átomos. Contudo, a rapidez dos cálculos utilizando métodos semi-empíricos era maior em cerca de duas ordens de grandeza quando comparada aos cálculos utilizando DFT. Assim, os semi-empíricos passaram a ser utilizados no estudo de moléculas grandes e em aplicações em que houvesse uma grande demanda de cálculo numérico. A partir dos anos 90, muitos esforços têm sido feitos para corrigir as falhas da metodologia semi-empírica: implementação de novas funções base (para melhor descrição dos metais de transição), melhoramento da parametrização, aumento do número de parâmetros etc.

Os métodos semi-empíricos SCF desenvolvidos até 1990, ainda hoje são bastante utilizados no estudo de vários sistemas, o que tem resultado em milhares de publicações como indicado pelo *Science Citation Index*, em que o número de citações aos artigos originais do MNDO, AM1 e PM3, em 2010, chega a 6.120, 12.136 e 6.115, respectivamente. O método PM3, em particular, é usado extensivamente na otimização de estruturas moleculares e, além de permitir uma modelagem de sistemas grandes com grande eficiência computacional, possui uma precisão comparável à de métodos *ab initio* com conjunto de funções base de tamanho moderado (por exemplo, HF/6-31G).

3.2 – O Método *ab initio* Hartree-Fock

Consideremos uma molécula que possui uma configuração eletrônica em que $2N$ elétrons são emparelhados (por exemplo, H_2O). Tal configuração é chamada

configuração de camada fechada. O estado eletrônico da molécula é aproximado por uma função de onda Ψ que é o determinante de Slater formado de spin-orbitais de um-elétron:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \det\{\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\cdots\phi_N\beta(2N)\} = \left|\phi_1\overline{\phi}_1\cdots\overline{\phi}_N\right| \qquad (3.2.1)$$

Os spin orbitais têm uma parte espacial ϕ_i e uma parte de spin α ou β. Os orbitais ϕ_i são orbitais moleculares e formam um conjunto ortonormal:

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \left\langle \phi_i \middle| \phi_j \right\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & se \quad i = j \\ 0 & se \quad i \neq j \end{cases}. \qquad (3.2.2)$$

O valor médio da energia total da molécula, expressa em unidades atômicas [1], é

$$E = \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle = \left\langle \left|\phi_1\overline{\phi}_1\cdots\overline{\phi}_N\right| \middle| \sum_{i=1}^{2N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\mu}\frac{Z_\mu}{r_{i\mu}}\right) + \sum_{i=1}^{2N-1}\sum_{j=i+1}^{2N}\frac{1}{r_{ij}} \middle| \left|\phi_1\overline{\phi}_1\cdots\overline{\phi}_N\right| \right\rangle. \qquad (3.2.3)$$

Para uma configuração de camada fechada, a Eq. 3.2.3 toma a forma

$$E = \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle = 2\sum_{i=1}^{N} H_{ii} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(2J_{ij} - K_{ij}\right), \qquad (3.2.4)$$

em que, H_{ii} é o valor médio da soma das energias cinética e potencial eletrostática de atração entre os núcleos e o elétron de vetor posição $\vec{r}_1$ ocupando o orbital $\phi_i(1)$:

$$H_{ii} = \left\langle \phi_i(1) \middle| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu}\frac{Z_\mu}{r_{1\mu}} \middle| \phi_i(1) \right\rangle; \qquad (3.2.5)$$

J_{ij}, chamada integral de Coulomb, é a energia potencial de repulsão eletrostática entre o elétron com função densidade eletrônica $\left|\phi_i\right|^2$ e o elétron com função densidade eletrônica $\left|\phi_j\right|^2$,

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\,\phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(1)\,\phi_j(2) \right\rangle; \qquad (3.2.6)$$

1 Massa do elétron= m_e=1; carga do próton= e= 1; $\hbar$=1; raio de bohr= a_0= 1 bohr; 1 hartree = 27,2116 eV.

e K_{ij}, chamada integral de *exchange*, decorre do requisito de anti-simetria de Ψ com relação à permutação das coordenadas de quaisquer dois elétrons,

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(2)\phi_j(1) \right\rangle . \tag{3.2.7}$$

Dado qualquer conjunto de orbitais moleculares $\{\phi_i\}$ que satisfaz as condições de fronteira do problema e a Eq. 3.2.2, a energia E calculada na Eq.3.2.3 será sempre maior que a verdadeira energia do estado fundamental da molécula. Desejamos encontrar o conjunto de orbitais moleculares que minimiza o valor de E. Desde que $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ deve ser estacionário em relação a pequenas variações nos orbitais moleculares, $\delta\phi$, no mínimo de energia e desde que $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ deve permanecer constante para um $\delta\phi$ pequeno, o "método de multiplicadores indeterminados de Lagrange" pode ser usado para derivar a expressão [39]

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) , \tag{3.2.8}$$

em que, ε_i é um multiplicador de Lagrange, e $\hat{F}$ é o operador de Fock,

$$\hat{F}(1) = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_\mu}{r_{1\mu}} \right) + \sum_{j=1}^{N} \left(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right), \tag{3.2.9}$$

em que $\hat{J}_j(1)$ é o operador de Coulomb,

$$\hat{J}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \delta\tau_2 = \left\langle \phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_j(2) \right\rangle \tag{3.2.10}$$

e, $\hat{K}_j(1)$ é o operador de *exchange* definido em relação ao orbital sobre o qual ele opera,

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left(\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \delta\tau_2 \right) \phi_j(1) = \left(\left\langle \phi_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(2) \right\rangle \right) \phi_j(1) . \tag{3.2.11}$$

Suponhamos ϕ_i aproximada por uma combinação linear de funções base χ_y

$$\phi_i = \sum_{y=1}^{b} c_{yi}\chi_y \ . \tag{3.2.12}$$

As funções base são orbitais de 1-elétron, tais como orbitais atômicos localizados sobre os núcleos, b é o número de funções base e os coeficientes c_{yi} são constantes. Substituindo a Eq. 3.2.12 na Eq. 3.2.8 resulta em

$$\sum_{y=1}^{b} c_{yi}\hat{F}(1)\chi_y = \sum_{y=1}^{b} c_{yi}\left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu}\frac{Z_\mu}{r_{1\mu}}\right) + \sum_{j=1}^{N}\left(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)\right)\right]\chi_y = \varepsilon_i \sum_{y=1}^{b} c_{yi}\chi_y \ , \tag{3.2.13}$$

em que, os operadores de Coulomb e *exchange* se tornam

$$\hat{J}_j(1) = \sum_{m=1}^{b}\sum_{n=1}^{b} c_{mj}^{*} c_{nj} \left\langle \chi_m(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \chi_n(2) \right\rangle$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_y(1) = \sum_{m=1}^{b}\sum_{n=1}^{b} c_{mj}^{*} c_{nj} \left\langle \chi_m(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \chi_y(2) \right\rangle \chi_n(1) \ .$$

Se a Eq. 3.2.13 é multiplicada por χ_z e integrada em todo o espaço,

$$\sum_{y=1}^{b} c_{yi} \left\langle \chi_z \middle| \hat{F}(1) \middle| \chi_y \right\rangle = \varepsilon_i \sum_{y=1}^{b} c_{yi} \left\langle \chi_z \middle| \chi_y \right\rangle \ . \tag{3.2.14}$$

Definindo, $F_{zy} = \left\langle \chi_z \middle| \hat{F}(1) \middle| \chi_y \right\rangle$ e $S_{zy} = \left\langle \chi_z \middle| \chi_y \right\rangle$, então, a Eq. 3.2.14 torna-se

$$\sum_{y=1}^{b} c_{yi}\left(F_{zy} - \varepsilon_i S_{zy}\right) = 0 \ . \tag{3.2.15}$$

A Eq. 3.2.15 é a chamada equação secular do problema e existem b equações deste tipo, uma para cada valor de z, de 1 a b. Para obtermos uma solução não trivial da Eq. 3.2.15, isto é, uma solução para a qual os valores dos coeficientes c_{yi} não são todos nulos, o determinante formado pelos termos dentro do parênteses na Eq. 3.2.15 deve ser igual a zero:

$$\det\left(F_{zy} - \varepsilon_i S_{zy}\right) = \begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1b} - \varepsilon_i S_{1b} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & F_{2b} - \varepsilon_i S_{2b} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{b1} - \varepsilon_i S_{b1} & F_{b2} - \varepsilon_i S_{b2} & \cdots & F_{bb} - \varepsilon_i S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \,. \quad (3.2.16)$$

O determinante na Eq. 3.2.16 é o chamado determinante secular [40].

Para obtemos o conjunto de orbitais moleculares $\{\phi_i\}$ que minimiza o valor de E, começamos por uma escolha de um conjunto de funções base $\{\chi_y\}$ e de uma estimativa para o conjunto de valores iniciais dos coeficientes c_{yi}. Estes χ_y's e os valores iniciais dos coeficientes c_{yi} são usados para calcular os operadores de Coulomb e de *exchange* e finalmente o operador de Fock, Eq. 3.2.13. Em seguida, os elementos F_{zy} e S_{zy} da equação secular, Eq. 3.2.15, são calculados e a equação determinantal, Eq. 3.2.16, é resolvida para obtermos um conjunto de valores para os ε_i's. Estes valores obtidos para os ε_i's são substituídos na equação secular, Eq. 3.2.15, e um novo conjunto de valores para os coeficientes c_{yi} é computado. Os novos valores para os c_{yi}'s são então usados para construir um novo operador de Fock, Eq. 3.2.13, que é usado para computar novos elementos F_{zy}. Os novos elementos são substituídos na equação determinantal, Eq. 3.2.16, que é resolvida para obtermos um novo conjunto de valores para os ε_i's que são substituídos novamente na equação secular Eq. 3.2.15 e, assim, um novo conjunto melhorado de valores dos coeficientes c_{yi} é encontrado. Este processo iterativo é continuado até que as variações nos valores dos ε_i's e c_{yi}'s de um ciclo para o seguinte sejam inferiores a um limite arbitrário (critério de convergência). Neste ponto, o processo terá convergido e os valores finais obtidos para os c_{yi}'s usados para obter os ϕ_i's, Eq. 3.2.12, que minimizam o valor da energia total E. Desde que estes ϕ_i's são quase idênticos aos orbitais usados para calcular os operadores de Coulomb e de *exchange*, Eq. 3.2.13, no último ciclo, são chamados orbitais auto-consistentes e o processo é chamado método de campo auto-consistente [39,40].

A energia eletrônica total é

$$E = \sum_{i=1}^{N} \left[2\varepsilon_i - \sum_{j=1}^{N} \left(2J_{ij} - K_{ij} \right) \right]. \qquad (3.2.17)$$

A energia de repulsão internuclear, Eq. 3.2.18, para uma geometria molecular específica,

$$V_{NN} = \sum_{\mu=1} \sum_{\nu=\mu+1} \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}} \qquad (3.2.18)$$

é adicionada à energia total eletrônica para se obter a energia total Hartree-Fock, E_{HF} [39,40].

$$E_{HF} = E + V_{NN} \qquad (3.2.19)$$

3.3 – O Método MNDO e os Métodos Relacionados AM1 e PM3

No método *ab initio* Hartree-Fock, as integrais de dois elétrons e de multi-centros J_{ij} e K_{ij} são resolvidas explicitamente. Nos métodos semi-empíricos estas integrais ou são desprezadas ou são parametrizadas e apenas os elétrons de valência são considerados. O operador Hamiltoniano toma a forma

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{N_\nu} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i) \right) + \sum_{i=1}^{N_\nu - 1} \sum_{j=i+1}^{N_\nu} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{N_\nu} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{N_\nu - 1} \sum_{j=i+1}^{N_\nu} \frac{1}{r_{ij}}, \qquad (3.3.1)$$

em que, N_ν é o número total de elétrons de valência na molécula, $V(i)$ é a energia potencial do i-ésimo elétron no campo dos núcleos e de todos os elétrons de camadas internas [2,38 (b, e)] e

$$\hat{H}_{val}^{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i)$$

Os métodos semi-empíricos que em geral são incluídos em pacotes computacionais, como, por exemplo, o Gaussian, são o MNDO, o AM1 e o PM3. Estes métodos empregam funções base do tipo Slater (STO's)

$$\chi = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{3.3.2}$$

e fazem a aproximação,

$$\int\int \frac{\chi_z^*(1)\chi_y(1)\chi_m^*(2)\chi_n(2)}{r_{12}} d\upsilon_1\, d\upsilon_2 = \delta_{zy}\delta_{mn}(zy\,|\,mn) \tag{3.3.3}$$

em que, δ_{zy}=1 se $z = y$ ou se $z \neq y$ e as funções χ_z e χ_y estão localizadas num mesmo átomo. Em todos os outros casos δ_{zy}=0. Da mesma forma, δ_{mn}=1 se $m = n$ e $m \neq n$ as funções χ_m e χ_n estão centradas no mesmo átomo, e δ_{mn}=0 em todos os outros casos. A notação $(zy\,|\,mn)$ refere-se à integral de interação de 2-elétrons [39,40],

$$(zy\,|\,mn) = \int\int \frac{\chi_z^*(1)\chi_y(1)\chi_m^*(2)\chi_n(2)}{r_{12}} d\upsilon_1 d\upsilon_2\,. \tag{3.3.4}$$

Os termos diagonais, F_{yy}, no determinante secular [2,38 (b, e)] são

$$F_{yy} = U_{yy} - \sum_{B\neq A} C_B(yy\,|\,s_B s_B) + \sum_z^A P_{zz}\left[(yy\,|\,zz) - 1/2(yz\,|\,yz)\right] +$$

$$+ \sum_{B\neq A}\sum_p^B\sum_q^B P_{pq}(yy\,|\,pq), \tag{3.3.5}$$

em que U_{yy} é a integral do *core*

$$U_{yy} = \left\langle \chi_y \middle| -1/2\nabla^2 + V_A \middle| \chi_y \right\rangle. \tag{3.3.6}$$

Os orbitais χ_y e χ_z são centrados no átomo A e os orbitais χ_p e χ_q são centrados no átomo B. O segundo termo na Eq. 3.3.5 é uma aproximação da integral $\left\langle \chi_y \middle| V_B \middle| \chi_y \right\rangle$; C_B é a carga de *core* do átomo B, isto é, o número atômico do átomo B menos o número de elétrons das camadas internas; $(yy\,|\,s_B s_B)$ é uma integral de interação de 2-elétrons e de 2-centros. O orbital s_B é o orbital s de valência do átomo B. P_{zz} e P_{pq} são os chamados elementos de matriz densidade e são definidos por

$$P_{zz} \equiv 2\sum_{j=1}^{N_v/2} c_{zj}^{*} c_{zj} \quad \text{e} \quad P_{pq} \equiv 2\sum_{j=1}^{N_v/2} c_{pj}^{*} c_{qj} \tag{3.3.7}$$

para configurações de camada fechada.

Existem dois tipos de elementos fora da diagonal, F_{zy}, no determinante secular. O elemento em que os orbitais χ_z e χ_y pertencem ao mesmo átomo constitui um tipo, o qual denotamos por F_{zy}^{AA}. O outro tipo é o em que os orbitais χ_z e χ_y pertencem a átomos diferentes e que denotamos por F_{zp}^{AB}:

$$F_{zy}^{AA} = -\sum_{A\neq B} C_B(zy \mid s_B s_B) + 1/2\, P_{zz}\left[3(zy \mid zy) - (zz \mid yy)\right] + \sum_{A\neq B}\sum_{p}^{B}\sum_{q}^{B} P_{pq}(zy \mid pq) \tag{3.3.8}$$

$$F_{zp}^{AB} = 1/2\left(\beta_z + \beta_p\right) S_{zp} - 1/2 \sum_{y}^{A}\sum_{q}^{B} P_{yq}(zy \mid pq), \tag{3.3.9}$$

S_{zp} é a integral de *overlap* $\langle \chi_z | \chi_p \rangle$ que é calculada exatamente. β_z e β_p são parâmetros característicos dos orbitais dos átomos A e B. A energia total da molécula, E_{total}, é a soma da energia eletrônica de valência total, E_{el}, com a energia de repulsão entre o *core* do átomo A e o *core* do átomo B.

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{B>A}\sum_{A}\left[C_A C_B (s_A s_A \mid s_B s_B) + f_{AB}\right]. \tag{3.3.10}$$

No método MNDO,

$$f_{AB} = C_A C_B (s_A s_A \mid s_B s_B)\left(e^{(-\alpha_A R_{AB})} + e^{(-\alpha_B R_{AB})}\right), \tag{3.3.11}$$

em que, C_A e C_B são parâmetros e R_{AB} é a distância internuclear. As integrais de interação de 1-centro e 2-elétrons, $(yy \mid zz)$ e $(zy \mid zy)$, nas Eqs. 3.3.5 e 3.3.8 são avaliadas por um procedimento que envolve o ajuste das energias teóricas dos átomos a dados espectroscópicos experimentais. Os valores destas integrais de interação de 1-centro e 2-elétrons e as distâncias internucleares são usados para computar as integrais de interação de 2-centros e 2-elétrons $(zy \mid pq)$ nas Eqs. 3.3.5, 3.3.8, e 3.3.9.

Os parâmetros atômicos ζ, Eq. 3.3.2, U_{yy}, β_z, β_p, α_A e α_B são avaliados por um procedimento de otimização não-linear de mínimos quadrados. Este procedimento envolve a seleção de um conjunto de moléculas que contêm os elementos para os quais estes parâmetros atômicos são otimizados. São escolhidas moléculas para as quais a entalpia de formação, a geometria molecular e momento de dipolo são conhecidos experimentalmente. Os valores calculados e os experimentais são comparados, um novo conjunto de parâmetros é escolhido e as entalpias de formação, as geometrias moleculares e momentos de dipolo são recalculados. Este processo iterativo é continuado até que os quadrados das diferenças ponderadas entre os valores calculados e experimentais sejam minimizados [40]. Os valores otimizados dos parâmetros atômicos ζ, U_{yy}, β_z, β_p, α_A e α_B para cada elemento são armazenados no caso do MNDO. Estes valores são acessados e usados para calcular os termos F_{yy} e F_{zy} do determinante secular a cada vez que um cálculo MNDO é realizado.

O método AM1 difere pouco do método MNDO; nele, os valores dos parâmetros ζ para os orbitais *s* e *p* não são feitos iguais entre si e uma expressão adicional é acrescentada ao termo f_{AB} da Eq. 3.3.11.

Diferentemente do método AM1, o método PM3 trata as integrais de interação de 1-centro e 2-elétrons, $(yy|zz)$ e $(zy|zy)$, como parâmetros. O procedimento usado para otimizar os parâmetros atômicos também difere do procedimento descrito acima [38 (e)].

O PM3 foi desenvolvido por Jimmy P. Stewart no final dos anos 80 [2,38 (e)]. O "3" refere-se ao fato de que este método é o terceiro dos métodos NDDO (desenvolvido após o MNDO e o AM1). Os métodos baseados na aproximação NDDO têm como característica considerar um *overlap* diferencial nulo entre orbitais atômicos situados em diferentes centros (o que, de imediato, exclui integrais envolvendo funções localizadas em três ou quatro centros). Assim sendo, a Eq. 3.2.15 passa a ser escrita como:

$$\sum_{y=1}^{b} c_{yi}\left(F_{zy} - \varepsilon_i\right) = 0\,, \tag{3.3.12}$$

A matriz densidade é obtida a partir dos orbitais moleculares ocupados,

$$P_{yz} = 2\sum_{i}^{occ} c_{yi} c_{zi}\ . \tag{3.3.13}$$

O efeito de ignorar o *overlap* diferencial entre χ_m e χ_n centrados em átomos diferentes é excluir o termo de Coulomb dos elementos da matriz de Fock, F_{mn}, os quais se tornam

$$F_{mn} = H_{mn} - \sum_{y}^{A}\sum_{z}^{B} P_{yz}^{\alpha}\langle mn|yz\rangle . \qquad (3.3.14)$$

Quando as funções χ_m e χ_n forem diferentes, mas centradas no mesmo átomo os elementos fora da diagonal, F_{mn}, desconsideram as integrais $\langle mn|yz\rangle$; isto se deve à ortogonalidade das funções atômicas. Se $m = n$ e $y = z$ ou $m = y$ e $z = n$ os elementos fora de diagonal ficam

$$F_{mn} = H_{mn} - 2P_{nn}^{\alpha+\beta}\langle mn|mn\rangle - P_{mn}^{\alpha}\left(\langle mn|mn\rangle + \langle mm|nn\rangle\right). \qquad (3.3.15)$$

Com χ_m = χ_n, os elementos da diagonal de F_{mn} são reduzidos a

$$F_{mm}^{\alpha} = H_{mm} - \sum_{n}^{A}\left(P_{nn}^{\alpha+\beta}\langle mm|nn\rangle - P_{nn}^{\alpha}\langle mn|mn\rangle\right) + \sum_{B}\sum_{y}^{B}\sum_{z}^{B} P_{yz}^{\alpha+\beta}\langle mm|yz\rangle . \qquad (3.3.16)$$

Os valores das integrais de 2-elétrons e 1-centro e de 2-elétrons e 2-centros são otimizados de modo a reproduzir resultados experimentais de moléculas conhecidas. Existem cinco tipos de integrais de 2-elétrons e 1-centro para cada átomo: $\langle ss|ss\rangle, \langle ss|pp\rangle, \langle sp|sp\rangle, \langle pp|pp\rangle$ e $\langle p\,p|p'\,p'\rangle$, em que, p e p' são orbitais do tipo p diferentes. Há uma sexta integral do tipo $\langle pp'|pp'\rangle$, mas esta é obtida a partir de

$$\langle pp'|pp'\rangle = \frac{1}{2}\left(\langle pp|pp\rangle - \langle pp|p'\,p'\rangle\right). \qquad (3.3.17)$$

Estas cinco integrais são denotadas $\langle ss|ss\rangle = G_{ss}$, $\langle ss|pp\rangle = G_{sp}$, $\langle sp|sp\rangle = H_{sp}$, $\langle pp|pp\rangle = G_{pp}$, $\langle pp|p'\,p'\rangle = G_{p2}$.

Os elementos da matriz de Fock, escritos nesta notação, tornam-se:

$$F_{ss}^{\alpha} = P_{ss}^{\beta} G_{ss} + \left(P_{px}^{\alpha+\beta} + P_{py}^{\alpha+\beta} + P_{pz}^{\alpha+\beta}\right) G_{sp} - \left(P_{px}^{\alpha} + P_{py}^{\alpha} + P_{pz}^{\alpha}\right) H_{sp}$$

$$F_{sp}^{\alpha} = 2P_{sp}^{\alpha+\beta} H_{sp} - P_{sp}^{\alpha}\left(H_{sp} + G_{sp}\right)$$

$$F_{pp}^{\alpha} = P_{ss}^{\alpha+\beta} G_{sp} - P_{ss}^{\alpha} H_{sp} + P_{pp}^{\beta} G_{pp} + \left(P_{p'p'}^{\alpha+\beta} + P_{p''p''}^{\alpha+\beta}\right) G_{p^2} - \frac{1}{2}\left(P_{p'p'}^{\alpha} + P_{p''p''}^{\alpha}\right)\left(G_{pp} - G_{p^2}\right)$$

$$F_{pp'}^{\alpha} = P_{p'p'}^{\alpha+\beta}\left(G_{pp} - G_{p^2}\right) - \frac{1}{2} P_{pp'}^{\alpha}\left(G_{pp} - G_{p^2}\right) \qquad (3.3.18)$$

Expressões análogas são definidas para os elementos P_{mn}^{β}. Para camada fechada $P_{mn}^{\alpha} = P_{mn}^{\beta}$.

Para cada par de átomos existem 22 integrais de 2-elétrons e 2-centros que são listadas na Tabela 3.I. Cada integral representa a energia de interação entre a distribuição eletrônica do elétron 1 (devida à interação de dois orbitais atômicos) e a distribuição eletrônica do elétron 2 (que surge em decorrência da interação de outros dois orbitais atômicos).

Tabela 3.I. Integrais de dois centros e dois elétrons.

1	$\langle ss \mid ss \rangle$	9	$\langle p_\sigma p_\sigma \mid p_\pi p_\pi \rangle$	17	$\langle sp_\pi \mid sp_\pi \rangle$
2	$\langle ss \mid p_\pi p_\pi \rangle$	10	$\langle p_\sigma p_\sigma \mid p_\sigma p_\sigma \rangle$	18	$\langle sp_\sigma \mid sp_\sigma \rangle$
3	$\langle ss \mid p_\sigma p_\sigma \rangle$	11	$\langle sp_\sigma \mid ss \rangle$	19	$\langle sp_\pi \mid p_\pi p_\sigma \rangle$
4	$\langle p_\pi p_\pi \mid ss \rangle$	12	$\langle sp_\sigma \mid p_\pi p_\pi \rangle$	20	$\langle p_\pi p_\sigma \mid sp_\pi \rangle$
5	$\langle p_\sigma p_\sigma \mid ss \rangle$	13	$\langle sp_\sigma \mid p_\pi p_\pi \rangle$	21	$\langle p_\pi p_\sigma \mid p_\pi p_\sigma \rangle$
6	$\langle p_\pi p_\pi \mid p_\pi p_\pi \rangle$	14	$\langle ss \mid sp_\sigma \rangle$	22	$\langle p_\pi p'_\pi \mid p_\pi p'_\pi \rangle$
7	$\langle p_\pi p_\pi \mid p'_\pi \; p'_\pi \rangle$	15	$\langle p_\pi p_\pi \mid sp_\sigma \rangle$		
8	$\langle p_\pi p_\pi \mid p_\sigma p_\sigma \rangle$	16	$\langle p_\sigma p_\sigma \mid sp_\sigma \rangle$		

As distribuições de densidade eletrônica são aproximadas por uma série de cargas pontuais, com quatro tipos possíveis mostrados na Tabela 3.II. Cada tipo corresponde a um produto entre orbitais atômicos (Tabela 3.III) [2,38 (b, e)].

Tabela 3.II. Tipos de aproximação de densidade eletrônica.

Monopolo (1 carga)	Carga unitária centrada no núcleo
Dipolo (2 cargas)	+1/2 carga localizada na posição (x,y,z), -1/2 carga localizada na posição (-x,-y,-z)
Quadrupolo linear (3 cargas)	+1/2 carga localizada no núcleo, -1/4 carga na posição (x,y,z) e em (-x,-y,-z)
Quadrupolo quadrado (4 cargas)	Quatro cargas de magnitudes +1/4, -1/4, +1/4, -1/4 formando um quadrado centrado no núcleo.

Tabela 3.III. Distribuições de densidade devidas aos pares de orbitais atômicos.

Orbitais atômicos	Distribuição Multipolo	Número de cargas
$\langle ss \vert$	Monopolo	1
$\langle sp \vert$	Dipolo	2
$\langle pp \vert$	Monopolo mais quadrupolo linear	4
$\langle pp' \vert$	Quadrupolo quadrado	4

Cada integral de interação de 2-elétrons é a soma de todas as interações decorrentes da distribuição de carga representando um par de orbitais com a distribuição de carga representando um segundo par. Consequentemente, no caso mais simples, a interação $\langle ss \vert ss \rangle$ é representada pela repulsão de dois monopolos enquanto uma interação $\langle p_\pi p_\pi \vert p'_\pi \, p'_\pi \rangle$ é uma interação muito mais complicada representada por 16 termos decorrentes de quatro cargas representando o monopolo e o quadrupolo linear em um centro interagindo com um conjunto equivalente no segundo centro.

Assim, tem-se a aproximação

$$\langle s\,s \vert s\,s \rangle = \frac{1}{\left(\left(R + c_A + c_B \right)^2 + 1/4 \, \left(1/G_A + 1/G_B \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}, \qquad (3.3.19)$$

em que, R é distância entre os núcleos A e B e c_A (c_B) é a distância de uma carga de multipolo ao seu núcleo A (B).

No caso do produto sp, c passa a ser dado pelo módulo D_1 de um vetor apontando na direção do eixo p

$$D_1 = \frac{(2n+1)\left(4\zeta_s\zeta_p\right)^{(n+1/2)}}{\sqrt{3}\left(\zeta_s+\zeta_p\right)^{(2n+2)}}. \tag{3.3.20}$$

As distâncias correspondentes das cargas ao núcleo, para os casos dos quadrupolos linear e quadrado, são, respectivamente, $2D_2$ e $\sqrt{2}\ D_2$, em que

$$D_2 = \left(\frac{4n^2+6n+2}{20}\right)^{1/2}\frac{1}{\xi_p}. \tag{3.3.21}$$

Assim, tem-se também a aproximação

$$\langle s\,s|\,p_\pi p_\pi\rangle = \frac{1}{\left(R_{AB}^2+1/2\left[1/G_A+1/G_B\right]^2\right)^{\frac{1}{2}}}+\frac{1}{\left(R_{AB}^2+(2D_2^B)^2\,1/2\left[1/G_A+1/H_{ppB}\right]^2\right)^{\frac{1}{2}}}+$$
$$+\frac{1}{\left(R_{AB}^2+1/2\left[1/G_A+1/H_{ppB}\right]^2\right)^{\frac{1}{2}}}, \tag{3.3.22}$$

em que, $H_{ppB} = 1/2\left(G_{pp}-G_{p2}\right)$.

As integrais de interação elétron-elétron e elétron-*core* não assumem a forma c/R_{AB} para distâncias de separação além dos raios de van der Waal's. A interação eletrostática simples conduz a uma repulsão líquida entre dois átomos ou moléculas neutras. Para corrigir essa repulsão excessiva, no método PM3 usa-se o funcional

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B\left(\langle s_A s_A|\,s_B s_B\rangle\left(1+e^{-\alpha_A R_{AB}}+e^{-\alpha_B R_{AB}}\right)\right)+$$
$$+\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\left(\sum_k a_{kA}\,e^{-b_{kA}(R_{AB}-c_{kA})^2}+\sum_k a_{kB}\,e^{-b_{kB}(R_{AB}-c_{kB})^2}\right) \tag{3.3.23}$$

os α's são parâmetros atômicos; os a, b e c's são parâmetros ajustáveis. No PM3 são usadas duas gaussianas por átomo.

Convergidas as matrizes de Fock, densidade e do Hamiltoniano de 1-elétron, é calculada a energia eletrônica total, a partir de

$$E_{elec} = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}\left(H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}\right). \tag{3.3.24}$$

A energia de repulsão *core-core* total, por sua vez, é dada pela Eq. 3.3.23

$$E_{nuc} = \sum_{A}\sum_{B<A} E_N(A,B)$$

A soma dessas duas energias representa a energia liberada quando os íons e os elétrons de valência se combinam para formar uma molécula.

Da definição de densidade de carga é possível determinar a carga associada a cada átomo, embora, fisicamente, não seja possível determinar a quantidade de elétrons associada a cada átomo em uma molécula. A chamada Análise Populacional de Mulliken, é uma atribuição arbitrária de cargas aos átomos como se segue [39].

O número total de elétrons na molécula é

$$N = 2\sum_{a}^{N/2}\int \left|\phi_a(\vec{r})\right|^2 d\vec{r}\,, \tag{3.3.25}$$

que em termos da matriz densidade fica

$$N = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}S_{\nu\mu} = \sum_{\mu}\left(PS\right)_{\mu\mu} = trPS\,, \tag{3.3.26}$$

em que $S_{\nu\mu} = \int \chi_{\nu}^{*}\,\chi_{\mu}dr$ e $\left(PS\right)_{\mu\mu}$ é o número de elétrons relacionados com a função χ_{μ}.

Assim, considerando que as funções χ_i estejam centradas nos átomos, a carga associada a um átomo A pode ser definida por

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu\in A}\left(PS\right)_{\mu\mu} \tag{3.3.27}$$

em que Z_A é a carga do *core* do átomo A.

Outra grandeza que pode ser associada a uma molécula é o momento de dipolo que para sistemas neutros, decomposto nas coordenadas cartesianas, fica

$$\mu_x = \sum_{A} Q_A x_A + 2\sum_{A} P\left(s - p_x\right)_A D_1(A)$$

$$\mu_y = \sum_A Q_A y_A + 2\sum_A P\left(s - p_y\right)_A D_1(A)$$

$$\mu_z = \sum_A Q_A z_A + 2\sum_A P\left(s - p_z\right)_A D_1(A) \qquad (3.3.28)$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_x + \vec{\mu}_y + \vec{\mu}_z \qquad (3.3.29)$$

em que, $s - p_{(x,y,z)}$ nas Eqs. 3.3.28 representa os termos *lone pair*, que contribuem para o dipolo; o fator de contribuição é $D_1(A)$ que foi definido previamente na Eq. (3.3.20).

3.4 – O Formalismo de Função de Green de Não-Equilíbrio Aplicado ao Estudo do Transporte Molecular.

3.4.1- Introdução

O dispositivo molecular que estudaremos neste trabalho é simulado da forma que se segue; a molécula em estudo é ligada em suas extremidades a dois eletrodos de ouro por meio de átomos de enxofre adicionados a ela (Fig. 3.1). Esta estrutura de ligação já foi bastante utilizada em trabalhos anteriores [41] e será discutida com mais detalhes na Secção 3.4.2.5.

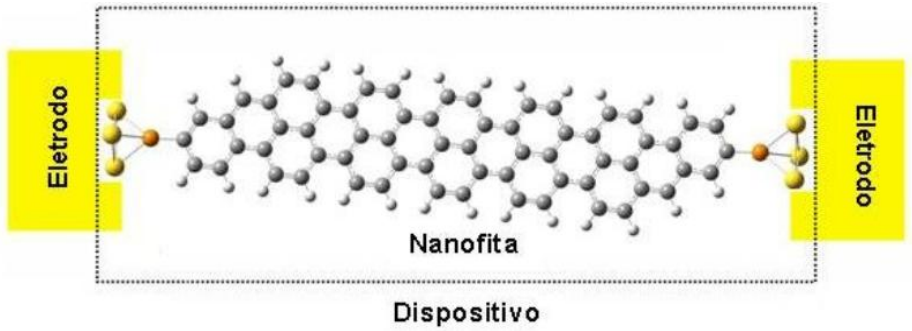


Figura 3.1. Simulação esquemática de uma nanofita de grafeno ligada quimicamente a eletrodos de ouro por meio de átomos de enxofre.

O trabalho original de Landauer relacionou a condutância elétrica à probabilidade de transmissão através de uma região de espalhadores elásticos entre

dois reservatórios de elétrons [42][2]. Posteriormente, seu formalismo foi estendido para o caso de múltiplos canais, para incluir efeitos de espalhamento inelástico dentro da amostra, para considerar dispositivos com diferentes geometrias e para temperatura e voltagem finitas [42 (a)]. Um meio de fazer a extensão do formalismo de Landauer é através do formalismo de Função de Green de Não-Equilíbrio (FGNE) que fornece uma base conceitual forte para o desenvolvimento de modelos quantitativos para o transporte quântico através do dispositivo molecular descrito pela Fig. 3.1. O propósito desta secção é apresentar uma discussão simplificada das equações FGNE aplicadas ao transporte molecular baseada na referência [43]. Uma discussão mais detalhada é apresentada no Apêndice A.

O procedimento de simulação do dispositivo molecular realiza uma solução auto-consistente de uma equação de transporte e da equação de Poisson. A equação de transporte calcula a densidade eletrônica $n(r)$ e a corrente I para um dado potencial $U(r)$, enquanto a equação de Poisson calcula o potencial $U(r)$ que um elétron sente devido à presença dos outros elétrons na molécula. Os dois cálculos, de $n(r)$ e $U(r)$, são iterados até que cada um convirja para um valor auto-consistente (Fig. 3.2).

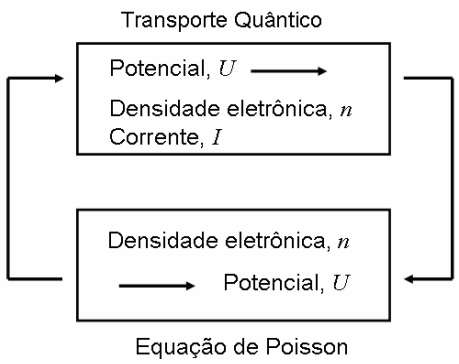


Figura 3.2. Solução iterativa da equação de transporte e da equação de Poisson [43].

Consideremos um dispositivo muito simples que possui apenas um nível de energia ε na faixa de energia de interesse (Fig. 3.3). O número N de elétrons do dispositivo é bem definido no caso de todo o sistema estar em equilíbrio com uma energia de Fermi, E_F, em comum, estabelecida pelas funções trabalho dos contatos de fonte e dreno. Contudo, quando uma voltagem V é aplicada, as energias de Fermi nos contatos fonte e dreno, respectivamente μ_1 e μ_2, se separam (Fig. 3.3):

[2] No formalismo de Landauer a expressão da corrente é dada por: $I(E) = \left(e^2/\pi\hbar\right) T(E) V$, em que, e é a carga do elétron, $T(E)$ é o coeficiente de transmissão do canal de condução e V é a voltagem aplicada.

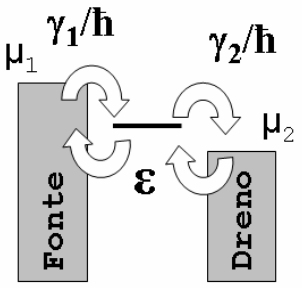


Figura 3.3. Fluxo de elétrons entre o canal de energia ε e os eletrodos nas taxas $\gamma_1/\hbar$ e $\gamma_2/\hbar$ [43].

$$\mu_1 = E_F + (qV/2) \quad \text{e} \quad \mu_2 = E_F - (qV/2) \tag{3.4.1}$$

dando origem a duas funções de Fermi distintas, f_1 e f_2, para os dois contatos. Se o dispositivo estivesse em equilíbrio com o contato fonte, o número de elétrons, N, seria f_1, mas se estivesse em equilíbrio com o dreno seria f_2, sendo

$$f_{1,2}(\varepsilon) = \left(e^{(\varepsilon-\mu_{1,2})/K_B T} + 1\right)^{-1}. \tag{3.4.2}$$

Na verdade, o número de elétrons N será intermediário entre f_1 e f_2 e pode ser determinado pelas equações de corrente $I_{1,2}$ atravessando as interfaces dos contatos (Fig. 3.3):

$$I_1 = \frac{q\gamma_1}{\hbar}\left(f_1 - N\right) \quad \text{e} \quad I_2 = \frac{q\gamma_2}{\hbar}\left(N - f_2\right) \tag{3.4.3}$$

em que, $\gamma_1/\hbar$ e $\gamma_2/\hbar$ representam as taxas nas quais um elétron no dispositivo escapa para o contato fonte ou dreno, respectivamente.

Fazendo, $I = I_1 = I_2$, obtemos o número de elétrons e a corrente no estado estacionário:

$$N = \frac{\gamma_1 f_1(\varepsilon) + \gamma_2 f_2(\varepsilon)}{\gamma_1 + \gamma_2} \tag{3.4.4}$$

$$I = \frac{q}{\hbar}\frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}\left(f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon)\right) \tag{3.4.5}$$

Esta derivação elementar ilustra a física essencial do fluxo de corrente através de um condutor simples ligado a dois reservatórios que tentam mantê-lo nas diferentes

ocupações f_1 e f_2. A ocupação real é intermediária entre f_1 e f_2; um dos reservatórios bombeia elétrons tentando aumentar seu número no dispositivo, enquanto o outro drena, tentando diminuir seu número. O efeito total é um fluxo contínuo de elétrons de um reservatório para o outro, levando a uma corrente líquida no circuito externo (Eq. 3.4.5).

O acoplamento aos contatos fonte e dreno resulta num alargamento do nível discreto do dispositivo, tornando-o uma distribuição:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\gamma/2)^2 + (E - \varepsilon - \Delta)^2} \tag{3.4.6}$$

tendo uma largura de distribuição γ e um deslocamento da posição do nível de energia de ε para $\varepsilon + \Delta$; $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ e $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$.

O alargamento do nível pode ser incluído nas Eqs. 3.4.4 e 3.4.5 pela inclusão de uma integral em todas as energias ponderadas pela distribuição $D(E)$:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) \frac{\gamma_1 f_1(\varepsilon) + \gamma_2 f_2(\varepsilon)}{\gamma_1 + \gamma_2} dE \tag{3.4.7}$$

$$I = \frac{q}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} D(E) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \left(f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon) \right) dE \tag{3.4.8}$$

As Eqs. 3.4.7 e 3.4.8 podem ser reescritas nas formas

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \left[A_1(E) f_1(E) + A_2(E) f_2(E) \right] \tag{3.4.9}$$

$$I = \frac{q}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE \, \overline{T}(E) \left[f_1(E) - f_2(E) \right] \tag{3.4.10}$$

em que,

$$A_1(E) = G \gamma_1 G^{\dagger}, \; A_2(E) = G \gamma_2 G^{\dagger}, \; \overline{T} = \gamma_1 G \gamma_2 G^{\dagger}, \tag{3.4.11}$$

$$G = \left[E - \varepsilon - \sigma_1 - \sigma_2 \right]^{-1}, \; \sigma_{1,2} \equiv \Delta_{1,2} - i \gamma_{1,2} / 2 . \tag{3.4.12}$$

Até agora, supusemos que o dispositivo tem apenas um único nível de energia ε. Num caso real, certamente existem muitos níveis de energia na faixa de energia de interesse. Neste caso, o dispositivo é descrito pela sua matriz do Hamiltoniano, H, cujos autovalores definem os níveis de energia permitidos. Por exemplo, se o dispositivo é descrito por um Hamiltoniano de massa efetiva $H = -\left(\hbar^2/2m\right)\nabla^2 + U(r)$, podemos representá-lo por uma matriz N x N, escolhendo uma rede discreta de N pontos, e usar o método de diferenças finitas (ver Apêndice A). Isto corresponde a usar um conjunto de funções base discretizado. De modo mais geral, podemos usar orbitais de valência atômicos como funções base e escrever Hamiltonianos de métodos semi-empíricos ou, incluir os orbitais de *core* e escrever um Hamiltoniano *ab initio*. De maneira semelhante, uma vez escolhida uma base de funções, podem ser definidas as matrizes de auto-energia, $\Sigma_{1,2}$, que descrevem o alargamento e o deslocamento dos níveis de energia devidos ao acoplamento do dispositivo aos contatos fonte e dreno. As equações apropriadas da FGNE são obtidas a partir das Eqs. 3.4.9 e 3.4.10, pela substituição das quantidades escalares como ε e $\sigma_{1,2}$ pelas matrizes correspondentes, H e $\Sigma_{1,2}$. Assim,

$$G = \left[E\,\mathrm{I} - H - \Sigma_1 - \Sigma_2\right]^{-1}\ ,\ \Gamma_{1,2} = i\left[\Sigma_{1,2} - \Sigma_{1,2}^{\dagger}\right] \tag{3.4.13}$$

$$A_1(E) = G\,\Gamma_1\,G^{\dagger}, \quad A_2(E) = G\,\Gamma_2\,G^{\dagger}, \tag{3.4.14}$$

em que I é a matriz identidade de mesma dimensão que as outras.

O número de elétrons N, Eq. 3.4.9, é substituído pela matriz densidade dada por uma expressão análoga,

$$\rho = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi}\left[A_1(E)\,f_1(E) + A_2(E)\,f_2(E)\right]. \tag{3.4.15}$$

A corrente é ainda dada pela Eq. 3.4.10 se definimos a transmitância como o traço de uma expressão matricial análoga:

$$\overline{T} = Tr\left[\Gamma_1\,G\,\Gamma_2\,G^{\dagger}\right]. \tag{3.4.16}$$

Ambas as equações 3.4.9 e 3.4.10 devem ser multiplicadas por 2 para considerar a degenerescência de spin, a menos que já considerada explicitamente na matriz H.

O desenvolvimento realizado acima não representa uma real derivação das equações FGNE. O que foi feito corretamente foi uma derivação de uma versão escalar para um nível (Eqs. 3.4.7 - 3.4.12); a versão para uma matriz de muitos níveis (Eqs. 3.4.10 e 3.4.13 – 3.4.16) se segue dela apenas se as matrizes forem diagonais. Mas, em geral, as matrizes H e $\Sigma_{1,2}$ não podem ser diagonalizadas simultaneamente e um tratamento mais rigoroso é necessário [42 (b), 44] (ver Apêndice A).

As equações FGNE apresentadas aqui não incluem os efeitos de processos de espalhamento incoerentes dentro do dispositivo (tal como a interação elétron-fônon) e que se tornam mais importantes à proporção que o dispositivo se torna maior. Processos de espalhamento podem ser incluídos no formalismo FGNE pela definição de matrizes de auto-energia adicionais como as definidas para os contatos fonte e dreno (de uma maneira qualitativa, pode-se considerar os processos de espalhamento como sendo contatos adicionais “flutuantes” que extraem elétrons do dispositivo). Mas os detalhes são mais complicados [42 (b)].

3.4.2 – O Código Huckel I-V

3.4.2.1 – Considerações Gerais

O código Huckel I-V [3 (a)] é um método quantitativo simples, que permite calcular curvas de corrente e de condutância em função da voltagem aplicada (*bias*) a moléculas “sanduichadas” entre dois contatos metálicos e é usado em nosso trabalho. Algumas simplificações são adotadas neste código: os contatos são supostos serem de ouro e terem uma densidade de estados constante no intervalo de energia de interesse e mudanças estruturais na molécula sob *bias* não são consideradas. Os cálculos são realizados a uma temperatura de 298 K. O código utiliza a Teoria Hückel Estendida (EHT) [35] (Secção 3.4.2.2) e o formalismo da FGNE (Secção 3.4.1) para obtenção das matrizes necessárias ao cálculo das propriedades de transporte de uma molécula.

As curvas características de corrente em função da voltagem, a serem obtidas, são fortemente dependentes de três fatores: da localização da energia de Fermi, do potencial da molécula e do acoplamento da molécula aos eletrodos sob *bias*. Nas secções que se seguem é feita uma descrição destes fatores.

3.4.2.2 – O Hamiltoniano da EHT

Como foi visto, para determinar as funções de auto-energia dos contatos e a função de Green do dispositivo é necessário obter primeiro a matriz do Hamiltoniano.

Isto pode ser feito por meio de métodos *ab initio* ou semi-empíricos. A EHT fornece uma maneira particularmente útil e simples para a definição da matriz H do Hamiltoniano. A EHT usa todos os orbitais de valência dos átomos como funções base, definidas como STO's que permitem um cálculo eficiente da matriz de *overlap* $S_{ij} = \langle i | j \rangle$. Os elementos de matriz do Hamiltoniano EHT são definidos pelas equações

$$H_{ii} = -V_i \tag{3.4.17}$$

$$H_{ij} = \frac{K}{2}\left(H_{ii} + H_{jj}\right) S_{ij} \ . \tag{3.4.18}$$

Os elementos da diagonal H_{ii} são tomados como o negativo das energias de ionização dos elétrons valência, $-V_i$, obtidas experimentalmente ou calculadas por métodos mais sofisticados. Os elementos fora da diagonal, H_{ij}, são obtidos a partir dos elementos diagonais e dos elementos correspondentes da matriz de *overlap*; a constante de proporcionalidade é usualmente tomada K =1,75. Consequentemente, dada uma geometria molecular, as matrizes de *overlap* e do Hamiltoniano podem ser facilmente calculadas.

3.4.2.3 – Os Eletrodos de Ouro

Os eletrodos metálicos utilizados em nossos cálculos são constituídos por átomos de ouro (que possuem uma grande afinidade química pelos átomos de enxofre que são usados por nós nas extremidades das nanofitas). Na Fig. 3.4, é mostrada a densidade de estados de um eletrodo de ouro "semi-infinito" simulado por um *cluster* de dimensões 51x51x51 orientado na direção normal à superfície Au (111) levando em consideração uma rede FCC do *bulk*. A densidade de estados foi calculada por intermédio da EHT (distância entre primeiros vizinhos Au-Au igual a 2,885 Å) em que cada átomo de ouro é descrito por três orbitais *5p*, cinco *5d* e um *6s*. Cada um destes orbitais contribui para a densidade de estados total (Fig. 3.4) e, como pode ser observado, as bandas *5d* e *5p* delimitam uma região de densidades de estados aproximadamente constante da banda *6s*. A energia de Fermi calculada para o *cluster* de ouro, com condições periódicas de contorno, é E_F= -9,50 eV [3]; vemos, assim, que nas proximidades da energia de Fermi a banda *6s* do ouro domina a densidade de

[3] Este valor difere da função trabalho do ouro (~5,3 eV) porque os níveis de energia Hückel são ~4-5 eV mais baixos do que os valores corretos relativos ao vácuo.

estados e, consequentemente, as propriedades relacionadas aos acoplamentos dos contatos de ouro com os níveis de energia moleculares.

A ligação de uma molécula aos dois eletrodos de ouro é feita por meio de dois átomos de enxofre localizados nas suas extremidades, cada um conectado a três átomos de ouro da superfície (111) do *cluster*, a distância ouro-enxofre sendo 2.53 Å.

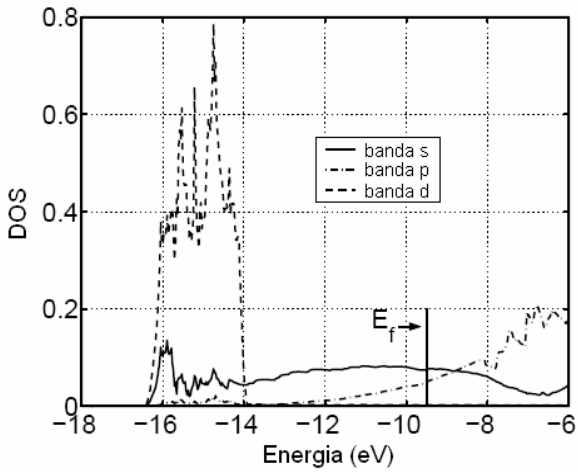


Figura 3.4. Densidade de estados da superfície de Au (111) para um *cluster* 51x51x51 e as respectivas contribuições dos orbitais *5p, 5d* e *6s* (figura extraída e modificada de [3 (a)]).

3.4.2.4 – Localização da Energia de Fermi

A localização do nível de Fermi em relação aos níveis de energia da molécula ligada aos eletrodos de ouro, é feita através da integração da curva de densidade de estados da molécula, $D(E)$, até o valor da energia correspondente ao número total de elétrons da molécula neutra, ou seja,

$$n^{\circ}{}_{eletrons} = \int_{-\infty}^{E_F} D(E)dE \ . \qquad (3.4.19)$$

Como a densidade de estados dentro do *gap* HOMO-LUMO é muito pequena, a localização exata do nível de Fermi (Fig. 3.5) fica bastante sensível a qualquer quantidade de carga transferida do eletrodo para a molécula, o que pode ter grande influência nos resultados teóricos. A localização do nível de Fermi em relação aos níveis de energia da molécula é, então, tomada como um parâmetro ajustável, dentro de certos limites, o que nos permite prever os resultados experimentais com maior flexibilidade.

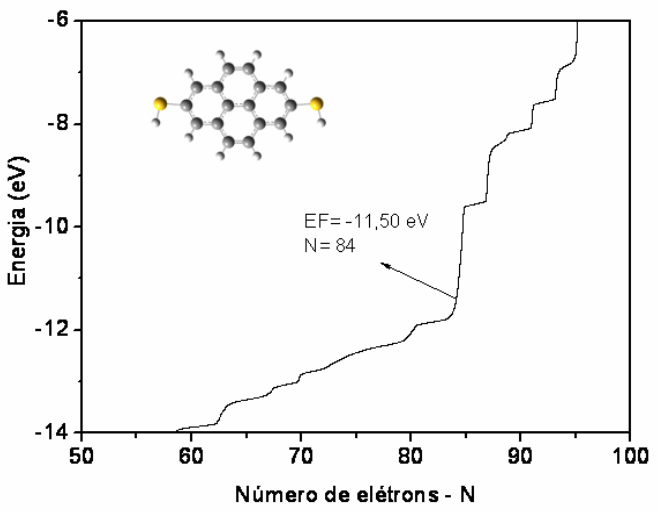


Figura 3.5. Energia de Fermi como função do número de elétrons na molécula pirenoditiol. Note a grande variação na energia de Fermi em resposta a pequenas variações no número de elétrons em torno de N=84; isto torna a localização correta do nível de Fermi muito sensível aos erros numéricos.

3.4.2.5 – Energia de Carregamento

A energia de carregamento, U_0, da molécula ligada aos eletrodos refere-se à variação de sua energia potencial eletrostática em decorrência da adição de uma carga q a ela. A grosso modo, $U_0 = q^2 / 2C$, em que, C é a capacitância da molécula.

Para tratar a interação elétron-elétron que deve haver na molécula em decorrência das transferências de carga que acontecem entre ela e os eletrodos, devemos considerar, então, a influência da energia de carregamento, pois a interação elétron-elétron regula o número de elétrons na molécula e, consequentemente, o seu potencial U (Secção 3.4.1).

Consideremos uma molécula isolada representada por um único nível de energia ε_0. Ligada aos eletrodos e adquirindo um potencial U, seu nível de energia se desloca e pode ser aproximado por

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + U \,, \tag{3.4.20}$$

em que U é dado por

$$U = U_0 \left(N - 2 f(\varepsilon_0, \mu_0) \right) . \tag{3.4.21}$$

Nesta equação, N é a ocupação eletrônica da molécula em certa voltagem V e $f(\varepsilon_0, \mu_0)$ corresponde à distribuição de Fermi da molécula em voltagem nula. Portanto, U define o quanto a energia do estado da molécula, ε_0, se desloca em decorrência das mudanças em sua ocupação de elétrons. A Eq. 3.4.21 tem que ser resolvida iterativamente, uma vez que, a energia potencial U é dependente de N e o cálculo de N (Eq. 3.4.4) depende do valor de U (que define ε por meio da Eq. 3.4.20). Este procedimento iterativo deve ser repetido para cada valor da voltagem aplicada.

Consideremos um sistema simples como o da Fig. 3.6 em que inicialmente não há voltagem aplicada ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$) e o nível de energia da molécula é $\varepsilon_0 > \mu_0$. Quando aplicamos uma voltagem progressiva, os potenciais químicos dos eletrodos se alteram (por exemplo, para $\mu_1 > \mu_2$) e enquanto $\varepsilon_0 > \mu_1 > \mu_2$ não há condução e a energia do estado molecular ε_0 não muda (porque não há carga adicional no sistema). Quando, para certa voltagem, $\mu_1 = \varepsilon_0 > \mu_2$, inicia-se a condução elétrica, a ocupação do nível, que inicialmente era nula, começa a aumentar e seu efeito sobre a corrente depende da energia de carregamento. Se $U_0 = 0$, a corrente sofre uma variação brusca quando o *bias* excede $(2/e)|\varepsilon_0 - \mu_0|$ e atinge seu valor máximo para o estado particular da molécula, conforme mostrado na Fig. 3.6. Se $U_0 \neq 0$, a dependência linear do potencial U com N (Eq. 3.4.21) induz uma variação linear da corrente I com o *bias* V, conforme mostrado na Fig. 3.6. Neste caso, o potencial U desloca o nível de energia para $\varepsilon > \varepsilon_0$ e a corrente assume um valor menor que no caso $U_0 = 0$ para a mesma voltagem (isto ocorre por causa do alargamento do nível de energia cuja posição nunca está completamente dentro da "janela" de voltagem). Ainda neste caso, quando o *bias* atinge o valor $2|\mu_0 - \varepsilon_0| + 2U$ (o fator 2 decorre da Eq. 3.4.1) o potencial U não pode mais deslocar o nível de energia e a corrente atinge seu valor máximo.

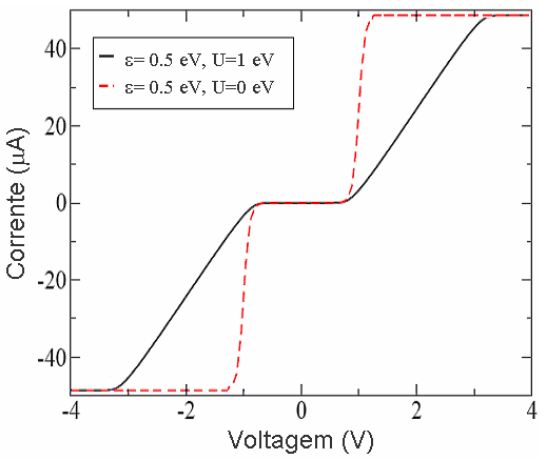


Figura 3.6. Corrente como função da voltagem para uma molécula, representada por um único nível de energia, acoplada a dois contatos metálicos. O nível de energia molecular é posicionado, inicialmente, acima do potencial químico dos contatos $\varepsilon_0 > \mu_0$. As energias de carregamento consideradas são U_0 =0 (linha tracejada) e U_0 =1 (sólida) (extraído e modificado de [3 (b)]).

Se considerarmos as Eqs. 3.4.4 e 3.4.5, no caso de $U_0 = 0$ (ou seja, $\varepsilon = \varepsilon_0$), vemos que a corrente sempre será simétrica em relação à voltagem aplicada porque se permutarmos γ_1 e γ_2 as expressões da corrente e da ocupação permanecem inalteradas.

Por outro lado, usando a Eq. 3.4.4 na Eq. 3.4.20, podemos escrever

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + U_0 \left(\frac{\gamma_1 f_1(\varepsilon) + \gamma_2 f_2(\varepsilon)}{\gamma_1 + \gamma_2} - 2 f_0(\varepsilon_0) \right). \qquad (3.4.22)$$

Vemos, então, que no caso $U \neq 0$, o nível de energia ε não é invariante à permuta de γ_1 e γ_2. Consequentemente, assimetrias ocorrerão na curva de corrente versus oltagem se $U \neq 0$ e $\gamma_1 \neq \gamma_2$. Na fig. 3.7, são mostrados esses efeitos da energia de carregamento e dos acoplamentos.

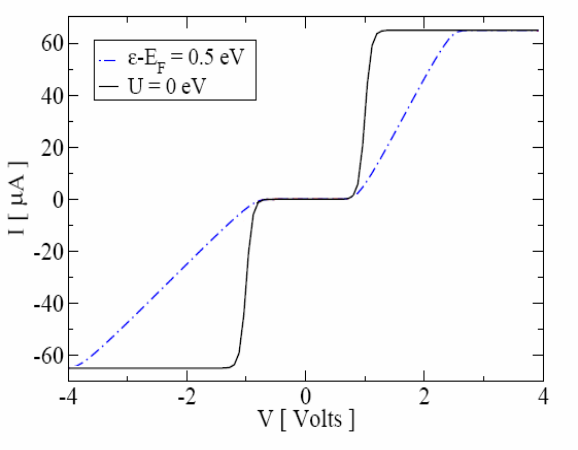


Figura 3.7. Curva característica de corrente como função da voltagem para uma molécula (representada por um único nível de energia) acoplada a dois contatos metálicos. Neste caso $\gamma_1 \neq \gamma_2$, o nível de energia molecular foi inicialmente posicionado acima do potencial químico dos contatos. A energia de carregamento é U_0 =1 eV (figura extraída e modificada de [3 (b)]).

Capítulo 4

Resultados Teóricos e Discussões

4.1 – Estruturas Atômica e Eletrônica das Nanofitas de Grafeno

4.1.1 – Passivação das Nanofitas de Grafeno por Átomos de Hidrogênio

Estudos teóricos prevêem que os estados de borda nas nanofitas de grafeno afetam fortemente suas propriedades físicas [45]. Uma questão ligada aos estados de borda refere-se à presença de ligações pendentes dos átomos de carbono das bordas (*dangling bonds*), as quais podem introduzir níveis de energia na região do *band-gap*, alterando as reais propriedades eletrônicas das nanofitas [45,46].

Em estudos teóricos, para evitar as *dangling bonds* e estudar as propriedades eletrônicas e de transporte quântico (resultantes do confinamento dos elétrons devido à geometria, ao comprimento, à largura das nanofitas e à natureza de suas bordas) é usual a passivação das bordas com átomos de hidrogênio [22,47,48,49]. Além disto, estudos têm sido realizados para determinar os efeitos de diferentes tipos de passivação, pela substituição de átomos de hidrogênio das bordas das nanofitas por outros átomos ou grupos funcionais [50].

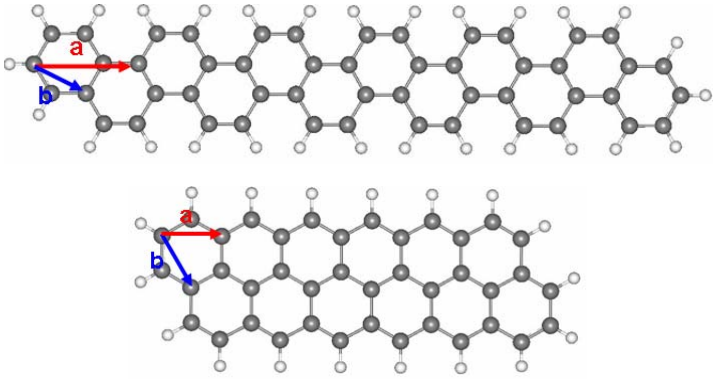
Experimentalmente, algumas técnicas vêm sendo empregadas para evitar que as *dangling bonds* reajam com outros elementos químicos presentes no material do processo de fabricação (C, N, O e outros grupos químicos formados a partir destes átomos), uma vez que elas têm uma reatividade química relativamente alta. A passivação das bordas com átomos de hidrogênio é uma das técnicas e um dos procedimentos adotados requer o aquecimento das amostras fabricadas em altas temperaturas, seguido pela exposição a hidrogênio atômico para passivar as bordas [45]. Recentemente, Datta *et al.* relataram um outro procedimento em que as amostras de grafeno podem ser cortadas ao longo de eixos cristalográficos por um mecanismo de hidrogenação com a ajuda de nanopartículas metálicas [51]. Neste processo, ainda é possível controlar o *band-gap* de nanofitas AC (no caso de semicondutoras), variando-se o potencial químico do hidrogênio que controla a percentagem dos átomos de carbono das bordas com hibridização sp^2 (ligados a um átomo de hidrogênio) e sp^3 (ligados a dois átomos de hidrogênio). Este procedimento pode abrir um novo caminho

para controlar a estrutura de bandas das nanofitas simplesmente por meio do processo de hidrogenação [17].

Tendo como justificativa os estudos teóricos e experimentais realizados, neste trabalho, foram estudadas teoricamente nanofitas com bordas passivadas por átomos de hidrogênio. Para o estudo das propriedades de transporte quântico, dois átomos de hidrogênio, um em cada extremidade da nanofita, foram substituídos por grupos tiol (-SH) a fim de promover o acoplamento das nanofitas aos contatos de ouro através da ligação S-Au (Secção 4.2).

4.1.2 – Estruturas Atômicas de Equilíbrio das Nanofitas de Grafeno

Em nossos cálculos, utilizamos o método PM3 para determinar as geometrias de equilíbrio das nanofitas passivadas [(2,L)-AC, L= 2,...,16; (3,L)-AC, L= 2,...,14; (4,L)-AC, L= 2,...,14; (5,L)-AC, L= 2,...,10; (6,L)-AC, L= 2,...,10; (2,L)-ZZ, L= 2,...,16; (3,L)-ZZ, L= 2,...,14; (4,L)-ZZ, L= 2,...,14; (5,L)-ZZ, L= 2,...,10; (6,L)-ZZ, L= 2,...,10], cujas larguras e comprimentos estão, respectivamente, nos intervalos (0,4-1,4) nm e (0,5-7) nm. A nomenclatura adotada para as nanofitas é definida na Fig. 4.1.



(W,L)-AC (a)

(W,L)-ZZ (b)

Figura 4.1. Nomenclatura das nanofitas *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). W define a largura e corresponde ao número de translações do vetor **b**; L define o comprimento e é referente ao número de translações do vetor **a**. (a) (2,6)-AC e (b), (2,6)-ZZ.

Analisando os resultados obtidos podemos dizer que as ligações C-C, que no grafeno são uniformes (1,42 Å), variam de comprimento nas nanofitas passivadas (Tabela 4.I, Figs. 4.2 e 4.3); em particular, nas bordas há alternância entre ligações carbono-carbono duplas (~1,35 Å) e simples (~1,41 Å). Os ângulos entre as ligações C-C (Tabela 4.I) também apresentam um pequeno desvio em relação aos ângulos entre as ligações no grafeno (120°). Os valores encontrados para as ligações duplas e simples estão de acordo com os encontrados em cálculos DFT (ligações duplas 1,35 Å

e simples 1,42 Å) [52]. As nanofitas possuem simetria de inversão, o que se evidencia na distribuição de comprimentos de ligação em cada uma. Além disto, observando uma fileira de átomos ao longo de uma borda, constatamos que enquanto os comprimentos das ligações duplas aumentam numa direção os das ligações simples aumentam na direção contrária no caso das nanofitas ZZ, e que as ligações duplas e simples, que estão na direção do comprimento, das nanofitas AC aumentam em uma direção e aquelas fora desta direção aumentam na direção contrária; no corpo das nanofitas (AC e ZZ), as ligações são simples como no caso do grafeno.

As ligações C-H apresentam uma pequena diferença comparando as nanofitas AC e ZZ e seus valores são bem próximos do valor experimental (1,080 Å) e do calculado utilizando DFT (1,093 Å) [53].

Tabela 4.I. Faixas de variação dos comprimentos e ângulos de ligação entre as ligações carbono-carbono das nanofitas AC e ZZ.

	C=C (Å)	C-C (Å)	C-H (Å)	C-C-C(°)	H-C-C (°)
AC	1,347 – 1,384	1,393 – 1,448	1,095 – 1,101	118,0 – 120,30	118,80 – 121,35
ZZ	1,345 – 1,383	1,387 – 1,455	1,095 – 1,097	119,2 – 121,70	119,50 – 121,74

Também, devido à passivação, as cargas dos átomos de carbono passivados (Figs. 4.2 (c) e 4.3 (c)) são negativas (~-0,2 *e*) e as dos átomos de hidrogênio positivas (~+0,2 *e*). As cargas dos átomos de carbono situados no corpo das nanofitas são praticamente nulas, como no grafeno infinito.

No caso das nanofitas passivadas por átomos de hidrogênio e por dois grupos tiol, foi feito um estudo detalhado da influência dos grupos tiol em suas extremidades a fim de conhecer os efeitos destes grupos nos comprimentos de ligação carbono-carbono, nos ângulos entre estas ligações carbono-carbono e nas cargas dos átomos mais próximos.

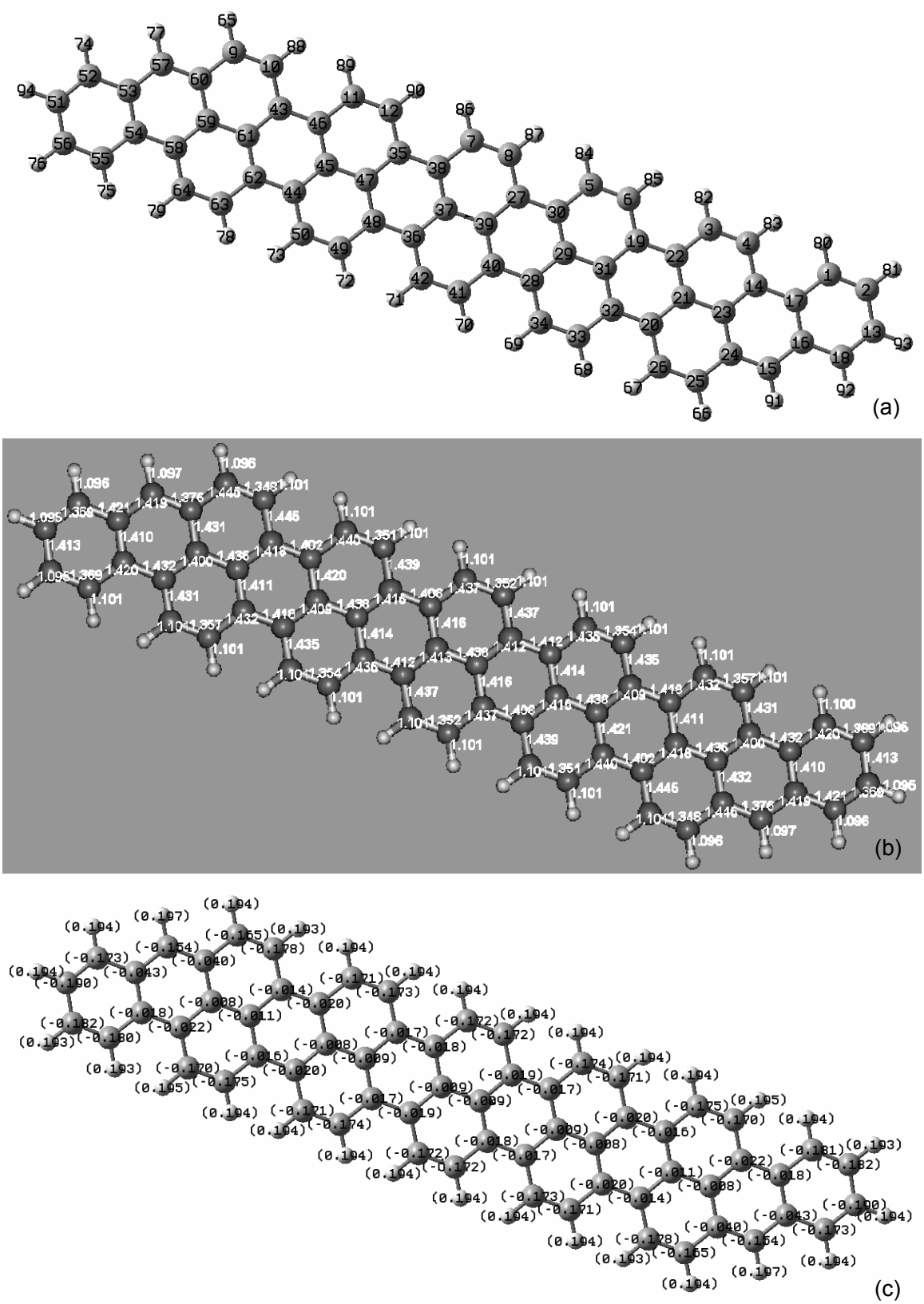


Figura 4.2. Nanofita (3,6)-AC. (a) Numeração dos átomos; (b) comprimentos de ligação em Å; (c) cargas atômicas em unidade de carga do elétron.

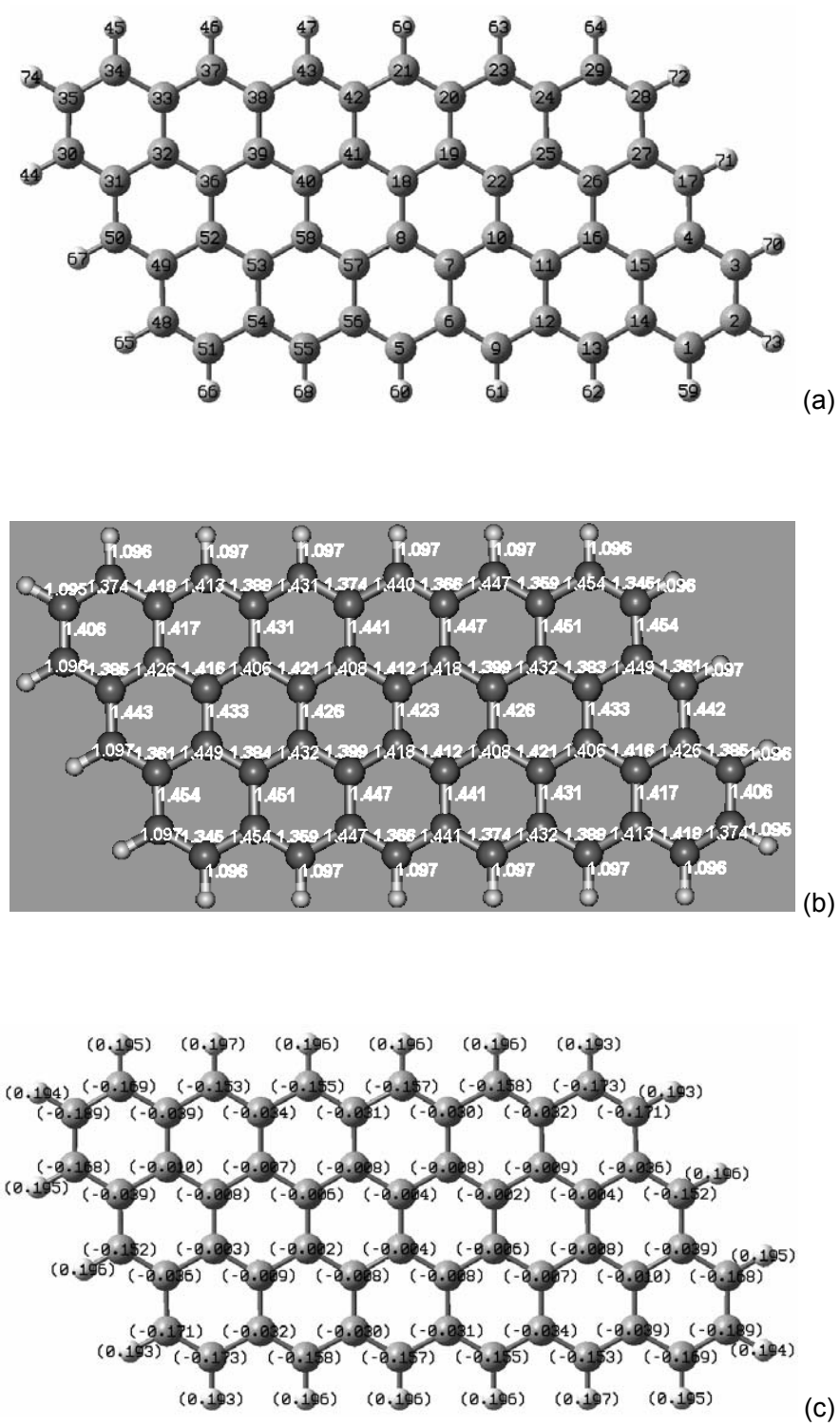


Figura 4.3. Nanofita (3,6)-ZZ. (a) Numeração dos átomos; (b) comprimentos de ligação em Å; (c) cargas atômicas em unidade de carga do elétron.

Nas Tabelas 4.II e 4.III, mostramos as variações de geometria de uma nanofita AC ((4,4)-AC) para examinar as influências dos grupos tiol, nos comprimentos das ligações e nos ângulos entre as ligações do anel hexagonal a que o grupo tiol é ligado (Fig. 4.4).

No caso das nanofitas ZZ, consideramos os grupos tiol ligados em dois arranjos diferentes, conforme é mostrado na Fig. 4.5[4]. As Tabelas 4.IV e 4.V apresentam os resultados para o *arranjo 1* da estrutura (3,4)-ZZ. No caso *do arranjo 2* as variações de geometria são mostradas nas Tabelas VI e VII para a estrutura (4,3)-ZZ.

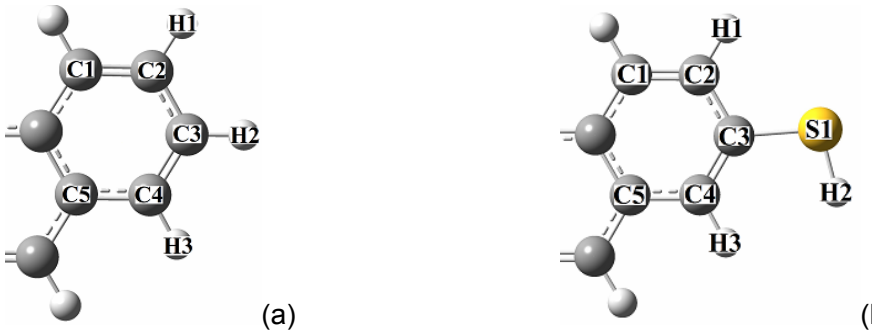


Figura 4.4. Extremidade de uma nanofita AC; (a) sem grupo tiol; (b) com um grupo tiol.

Tabela 4.II. Ângulos de ligação para a nanofita (4,4)-AC, com e sem o grupo tiol. A numeração dos átomos refere-se à Fig. 4.4.

	H2-C3-C4/ S1-C3-C4 (°)	**H1-C2-C3 (°)**	**H3-C4-C3 (°)**	**C2-C3-C4(°)**
(4,4)-AC	120,64	119,10	120,79	120,30
(4,4)-AC (-SH)	124,97	118,73	121,09	119,72

Tabela 4.III. Comprimentos de ligação para a nanofita (4,4)-AC, com e sem o grupo tiol. A numeração dos átomos refere-se à Fig. 4.4.

	S1-C3 (Å)	**S1-H2 (Å)**	**C2-C3 (Å)**	**C3-C4 (Å)**
(4,4)-AC	-	-	1,407	1,371
(4,4)-AC (-SH)	1,755	1,310	1,413	1,371
	C1-C2 (Å)	**C4-C5 (Å)**	**C2-H1 (Å)**	**C4-H3 (Å)**
(4,4)-AC	1,367	1,425	1,095	1,096
(4,4)-AC (-SH)	1,364	1,424	1,097	1,098

4 Uma nanofita (2,4)-ZZ é idêntica a uma (4,2)-ZZ, por exemplo; ao longo da seqüência de nanofitas estudadas, quando pertinente, tomamos arranjos diferentes dos grupos tiol para considerar situações fisicamente diferentes, tendo em vista os cálculos posteriores de transporte.

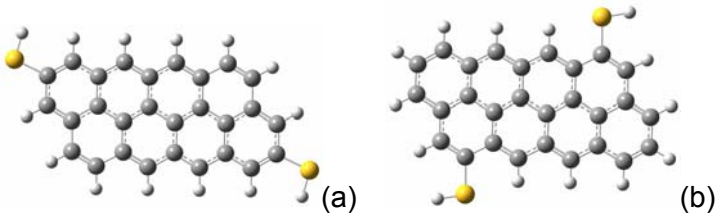


Figura 4.5. Ligação dos grupos tiol em diferentes posições das nanofitas ZZ; (a) *arranjo1;* (b) *arranjo 2.*

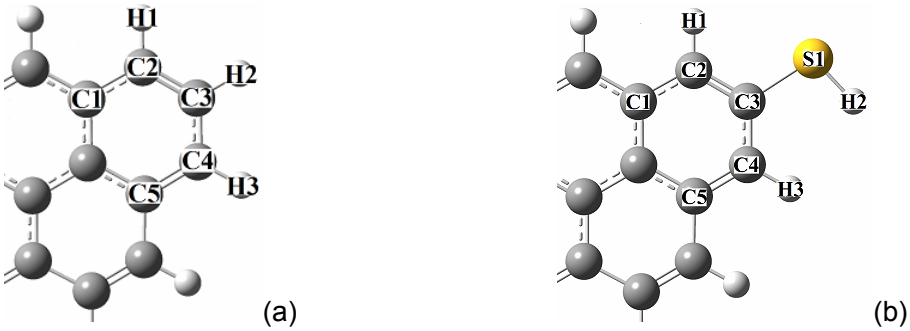


Figura 4.6 Numeração dos átomos considerados para as nanofitas ZZ com o *arranjo1*. (a) sem grupo tiol; (b) com o grupo tiol.

Tabela 4.IV. Ângulos de ligação para a nanofita (3,4)-ZZ, com e sem o grupo tiol (*arranjo1*). A numeração dos átomos refere-se à Fig. 4.6.

	H2-C3-C4/ S1-C3-C4 (°)	**H1-C2-C3 (°)**	**H3-C4-C3 (°)**	**C2-C3-C4 (°)**
(3,4)-ZZ	119,26	120,30	120,92	121,74
(3,4)-ZZ (-SH)	123,19	119,97	120,68	120,36

Tabela 4.V. Comprimentos de ligação para a nanofita (3,4)-ZZ, com e sem o grupo tiol (*arranjo1*). A numeração dos átomos refere-se à Fig. 4.6.

	S1-C3 (Å)	**S1-H2 (Å)**	**C1-C2 (Å)**	**C2-C3 (Å)**
(3,4)-ZZ	-	-	1,409	1,382
(3,4)-ZZ (-SH)	1,759	1,310	1,407	1,389
	C3-C4 (Å)	**C4-C5 (Å)**	**C2-H1 (Å)**	**C4-H3 (Å)**
(3,4)-ZZ	1,397	1,392	1,095	1,096
(3,4)-ZZ (-SH)	1,403	1,391	1,098	1,097

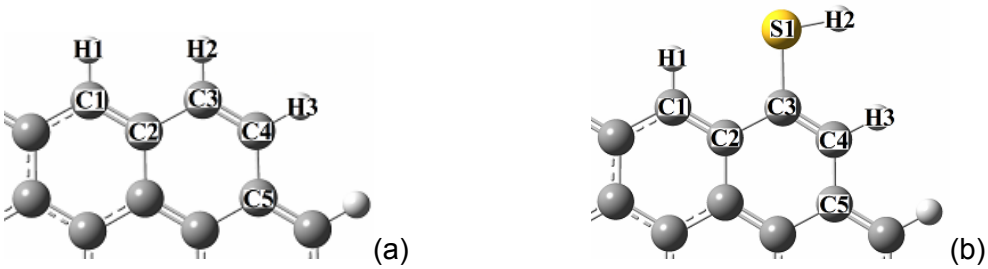


Figura 4.7. Numeração dos átomos considerados para as nanofitas ZZ com o *arranjo 2*. (a) sem grupo tiol; (b) com grupo tiol.

Tabela 4.VI. Ângulos de ligação para a nanofita (4,3)-ZZ com e sem o grupo tiol (*arranjo 2*). A numeração dos átomos refere-se à Fig 4.7.

	H2-C3-C4/ S1-C3-C4 (°)	H1-C1-C2 (°)	H3-C4-C3 (°)	C2-C3-C4 (°)
(4,3)-ZZ	120,91	120,68	120,92	121,74
(4,3)-ZZ (-SH)	122,76	120,65	121,13	120,76

Tabela 4.VII. Comprimentos de ligação para a nanofita (4,3)-ZZ com e sem o grupo tiol (*arranjo 2*). A numeração dos átomos refere-se à Fig 4.7.

	S1-C3 (Å)	S1-H2 (Å)	C1-C2 (Å)	C2-C3 (Å)
(4,3)-ZZ	-	-	1,361	1,454
(4,3)-ZZ (-SH)	1,764	1,312	1,362	1,464
	C3-C4 (Å)	**C4-C5 (Å)**	**C1-H1 (Å)**	**C4-H3 (Å)**
(4,3)-ZZ	1,345	1,453	1,097	1,096
(4,3)-ZZ (-SH)	1,353	1,449	1,101	1,099

Os comprimentos da ligação C-S encontrados (~1.76 Å) são menores que os encontrados para a estrutura do fenilditiol (PDT) obtida a nível Hartree-Fock/LANL2DZ (1,83 Å) [54], DFT (1,80 Å) [55] e para uma nanofita de grafeno calculada a nível DFT/B3LYP (1,97 Å) [56]. No caso da ligação S-H o comprimento encontrado (~1,30 Å) é menor do que o encontrado para o PDT obtido com DFT ~1,40 Å [55].

Existe uma deformação relativamente pequena na estrutura dos anéis hexagonais das extremidades das nanofitas AC e ZZ, aos quais os grupos tiol são adicionados, o que é confirmado pela análise dos comprimentos de ligação e dos ângulos (entre os átomos mais próximos daquele anel a que o grupo tiol é ligado). As demais ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio do restante das nanofitas ficam praticamente inalteradas. Isso é coerente com o fato de que não há rearranjo de

cargas com a adição dos grupos tiol, que pelos nossos cálculos, adquire um caráter positivo (0,06 *e* para S e 0,06 *e* para H), embora menor que aquele dos átomos de hidrogênio que passivam as bordas das nanofitas.

Na Fig. 4.8 (a) e (c), mostramos as distribuições de carga para as nanofitas (4,4)-AC e (4,4)-ZZ em que fica evidenciada a concentração de cargas nos átomos de carbono das bordas, aos pares na nanofita AC e individualmente na ZZ. Esta distribuição não é alterada pela adição dos grupos tiol (Figura 4.8 (b) e (d)).

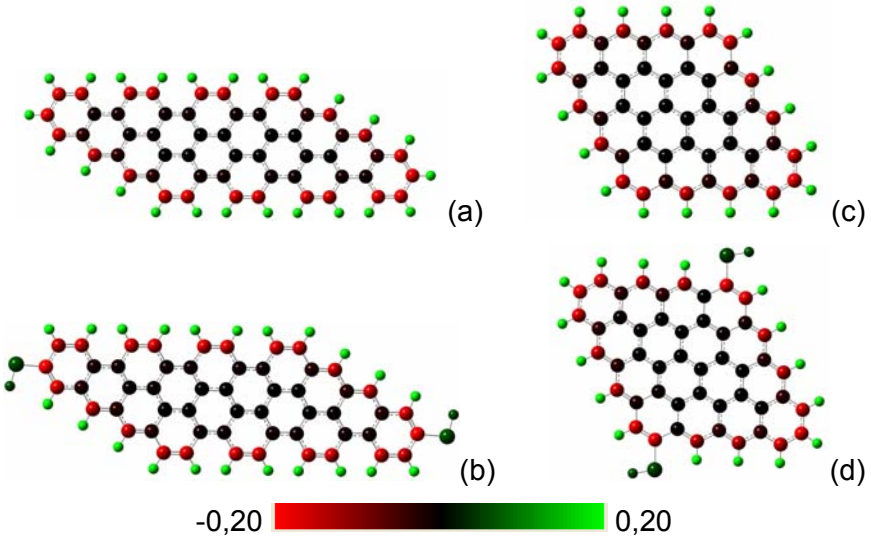


Figura 4.8. Distribuição de carga em nanofias: (a) (4,4)-AC; (b) (4,4)-AC (-SH); (c) (4,4)-ZZ; (d) (4,4)-ZZ (-SH). A escala de cor mostra a variação de positivo (cor verde) para negativo (cor vermelha), com o ponto de neutralidade entre os dois extremos (cor preta); o intervalo vai de -0.220 a 0.220*e* (em que *e* é a carga elementar do elétron).

Assim, é possível concluir que tanto a passivação por átomos de hidrogênio quanto a ligação dos grupos tiol às extremidades das nanofitas não altera drasticamente suas propriedades estruturais em relação ao grafeno. A seguir, na próxima secção, é feita uma análise da estrutura eletrônica com e sem a presença de grupos tiol.

4.1.3 – Estruturas Eletrônicas das Nanofitas de Grafeno

Abaixo, seguem alguns resultados obtidos dos cálculos de estrutura eletrônica realizados para as nanofitas AC e ZZ. São mostradas as variações do *gap* de energia entre os orbitais HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lower Unoccupied Molecular Orbital) com o comprimento (L) e a Largura (W); a densidade de estados (DOS); e os orbitais moleculares HOMO-1 (primeiro orbital abaixo do HOMO), HOMO, LUMO, LUMO+1 (primeiro orbital acima do LUMO).

Comparando a variação do *gap* das nanofitas AC e ZZ, com e sem grupos tiol, constatamos que uma maior influência destes grupos ocorre nas nanofitas AC com W=2 de L=2 a L=7 como pode ser visto na Fig. 4.9 (a); para as demais larguras W=3 e 4 (Fig. 9 (b) e (c)), a variação do *gap* das nanofitas com e sem os grupos tiol é a mesma, ocorrendo a superposição das curvas; este mesmo comportamento é observado para as nanofitas com W=5 e 6 (não mostrado no texto). No caso das ZZ, não há diferença na variação do *gap* das nanofitas com e sem o grupo tiol (as curvas superpõem-se), como pode ser observado para W= 2, 3 e 4 (Fig. 4.10), o que também foi observado para W= 5 e 6 (não mostradas no texto). É conveniente observar que da mesma forma que o método Hartree-Fock, do qual se origina, o PM3 superestima o *gap* em relação aos valores experimentais.

Conforme mostrado nas Fig. 4.9 e 4.10, os *gap's* das nanofitas tendem para um valor definido quando o comprimento L aumenta. Para certas larguras (no caso W= 2, 3), esta convergência é monotônica: ~7,1eV ((2,L)-AC); ~4,7 eV ((3,L)-AC); ~3,2 eV ((2,L)-ZZ); ~2,0 eV ((3,L)-ZZ). Para certa largura (no caso W= 4), o comportamento do *gap* não é monotônico, havendo uma queda brusca para a (4,10)-AC e um aumento inesperado para a (4,10)-ZZ. Tais comportamentos serão discutidos ao longo desta secção.

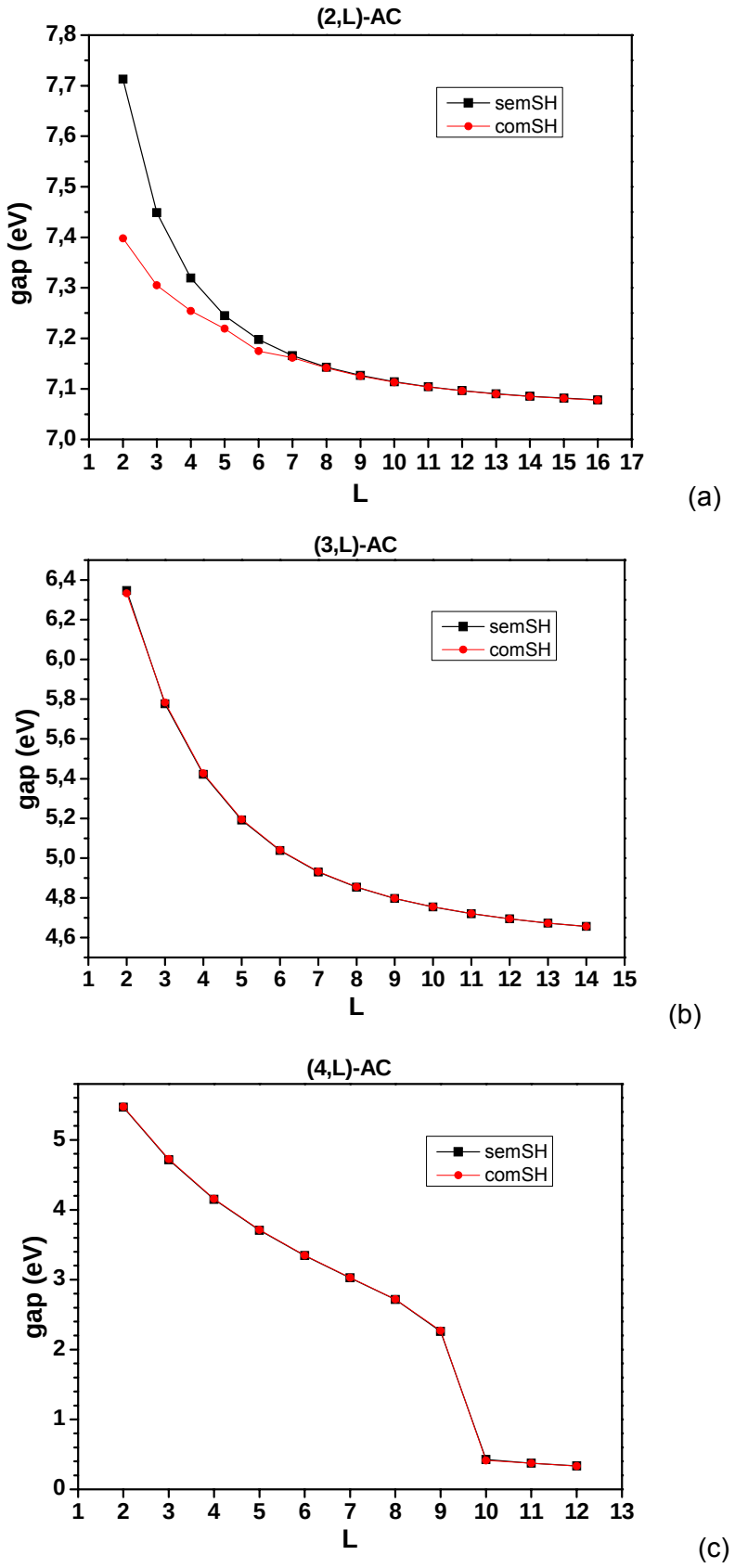
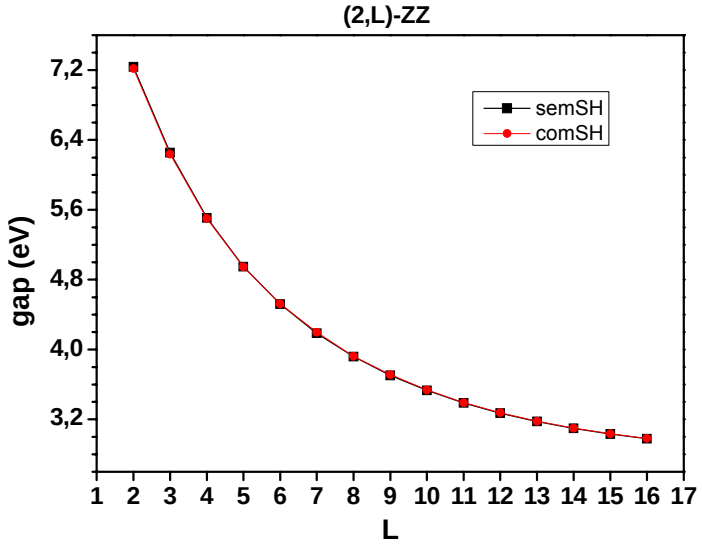
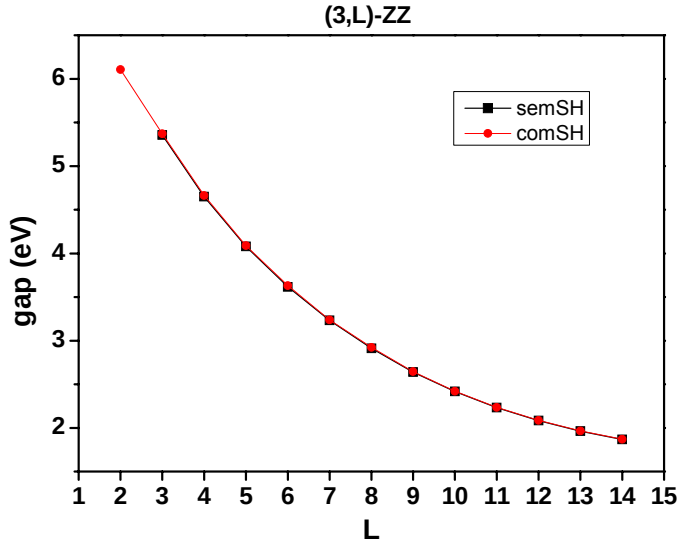


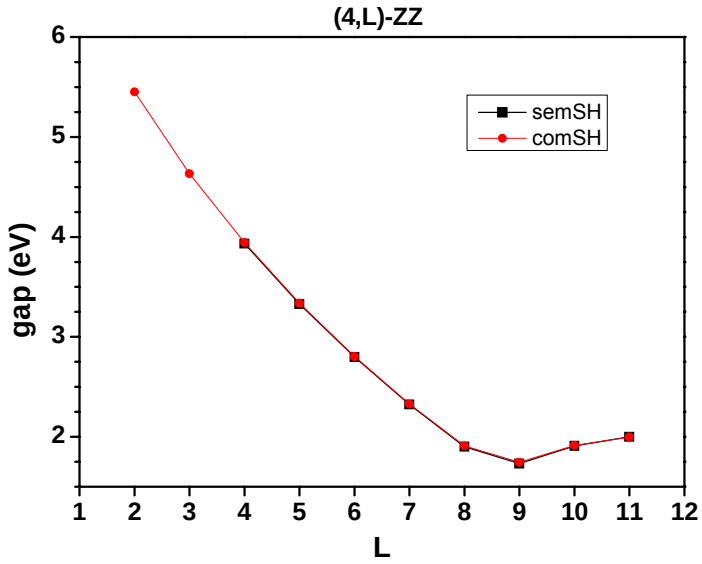
Figura 4.9. Variação do *gap* com o comprimento (L) e a largura (W) para as nanofitas (W,L)-AC. (a) (2,L)-AC, (b) (3,L)-AC e (c) (4,L)-AC.



(a)



(b)



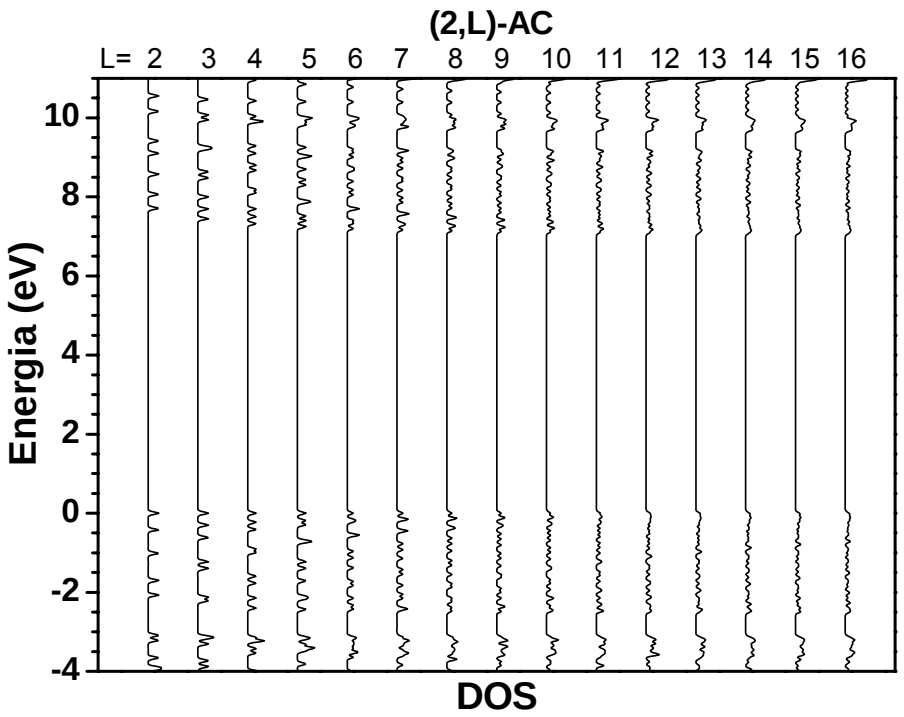
(c)

Figura 4.10. Variação do *gap* com o comprimento (L) e a largura (W) para as nanofitas (W,L)-ZZ. (a) (2,L)-ZZ, (b) (3,L)-ZZ e (c) (4,L)-ZZ.

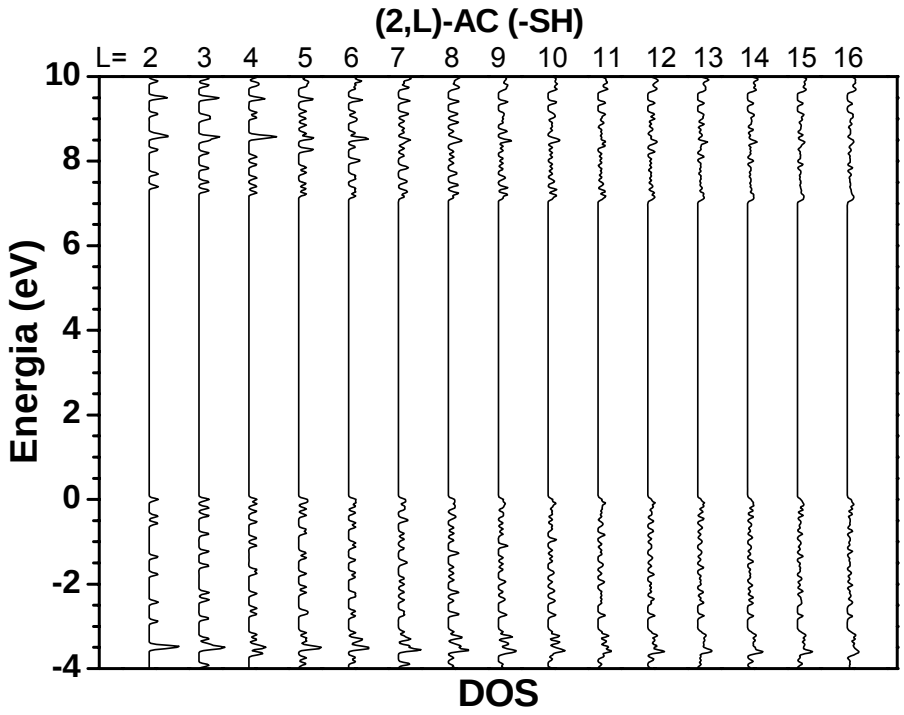
Nas Figs. 4.11-4.13, são mostradas curvas de DOS de nanofitas AC, com e sem o grupo tiol. Constatamos que os grupos tiol não induzem grandes modificações na região do *gap* influenciando apenas as densidades em níveis mais profundos e, possivelmente, produzindo algumas quebras de degenerescência; além disto, estas pequenas influências dos grupos tiol são maiores para as nanofitas de pequenas dimensões, tornando-se tanto menores quanto maiores as larguras e os comprimentos das nanofitas. Nas nanofitas ZZ, as influências dos grupos tiol são análogas e também pequenas na região do *gap*.

Em concordância com a Fig. 4.9, observamos nas Fig. 4.11 e 4.12, que o *gap* de energia diminui e se estabiliza a partir ~ L=11 (~7,0 eV para (2,L)-AC e ~5 eV para (3,L)-AC) tendendo para o valor em L= ∞, sendo, portanto, tanto menor quanto menor o confinamento eletrônico. Ainda em concordância com a Fig. 4.9, observamos que para a nanofita (4,L)-AC, o *gap* de energia tem um comportamento monotônico até L=9 (~2,8 eV) e assume um valor igual a ~0,5 eV para L > 9. Aparentemente, ocorre uma "transição de fase eletrônica" a partir de L=10, havendo uma redistribuição drástica de densidades de estado, como podemos ver na Fig. 4.13. Um comportamento análogo é observado nas curvas de DOS das nanofitas (5,L)-AC e (6,L)-AC.

Também em concordância com a Fig. 4.10, observamos nas Fig. 4.14 e 4.15, que o *gap* de energia diminui e tende a se estabilizar a partir ~ L=16 (~3,0 eV para (2,L)-ZZ e ~2,0 eV para (3,L)-ZZ), sendo, portanto, tanto menor quanto menor o confinamento eletrônico e tendendo a ser menor que o das (2,L)-AC e (3,L)-AC. Ainda em concordância com a Fig. 4.10, observamos que para a nanofita (4,L)-AC, o *gap* de energia decresce monotonicamente até L=9 (~1,0 eV) e volta a crescer para L>9 tendendo se estabilizar em ~2,0 eV. Aparentemente, ocorre um rearranjo eletrônico a partir de L=10, havendo uma redistribuição de densidades de estado fora da região do *gap* (menos drástico que para as nanofitas AC) como pode ser observado na Fig. 4.16. Um comportamento análogo é observado nas curvas de DOS das nanofitas (5,L)-ZZ e (6,L)-ZZ. Tais efeitos serão ainda analisados no restante desta secção.

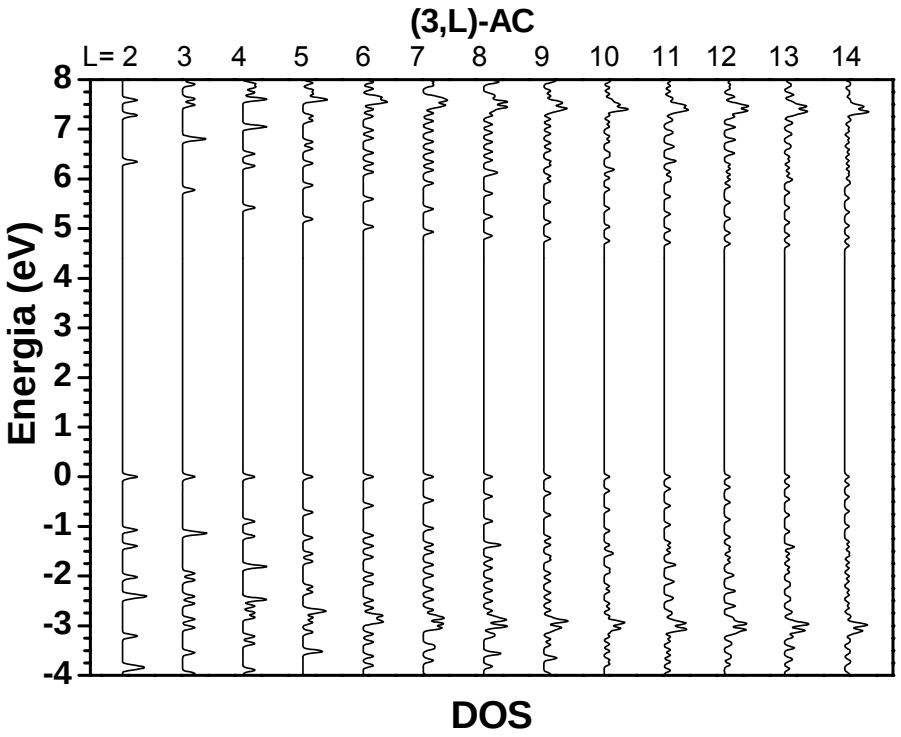


(a)

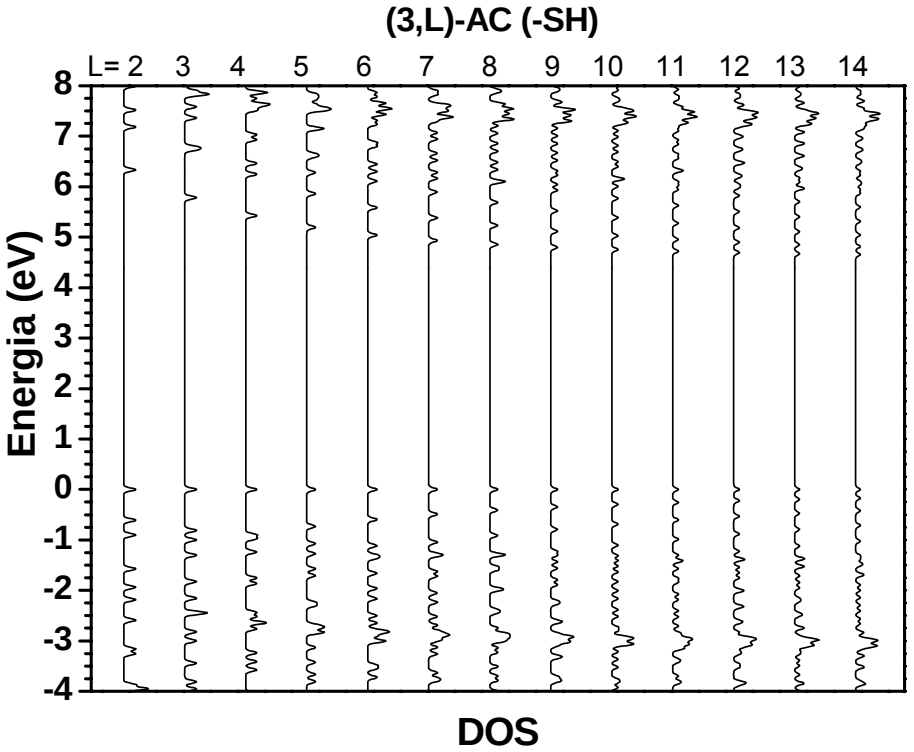


(b)

Figura 4.11. Densidade de estados para as nanofitas (2,L)-AC (L=2,...,16). (a) Sem grupos tiol; (b) com grupos tiol. O nível HOMO é o nível de energia com E=0 eV.



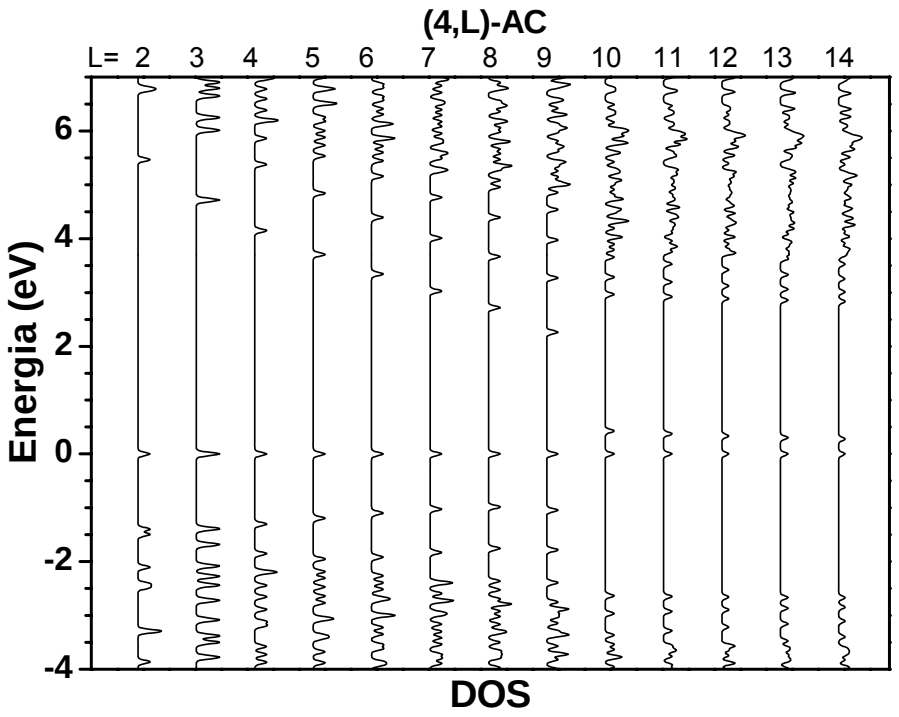
(a)



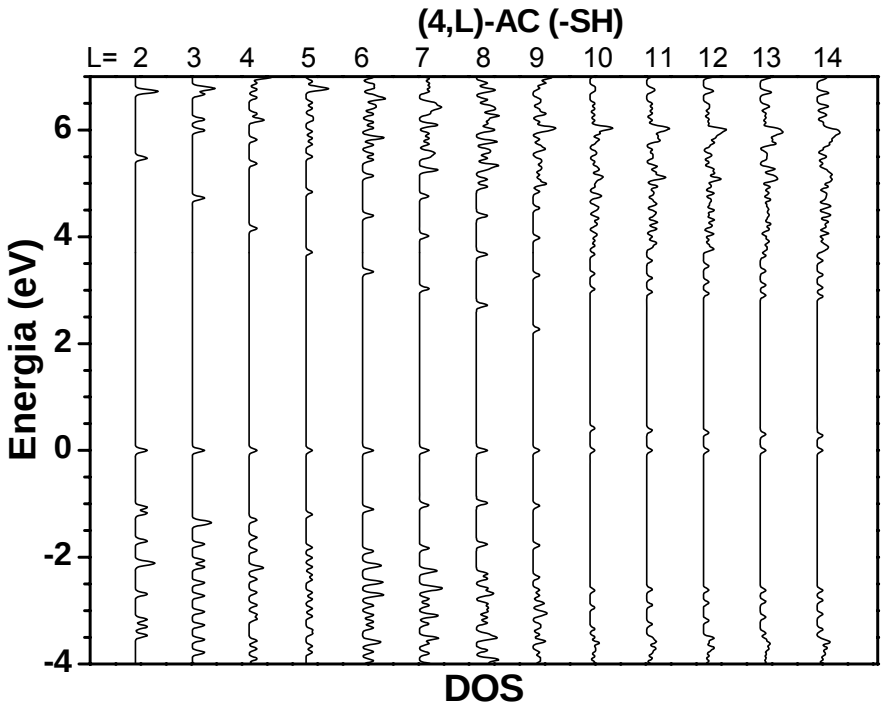
(b)

Figura 4.12. Densidade de estados para as nanofitas (3,L)-AC (L=2,...,14). (a) Sem grupos tiol; (b) com grupos tiol. O nível HOMO é o nível de energia com E=0 eV.

.

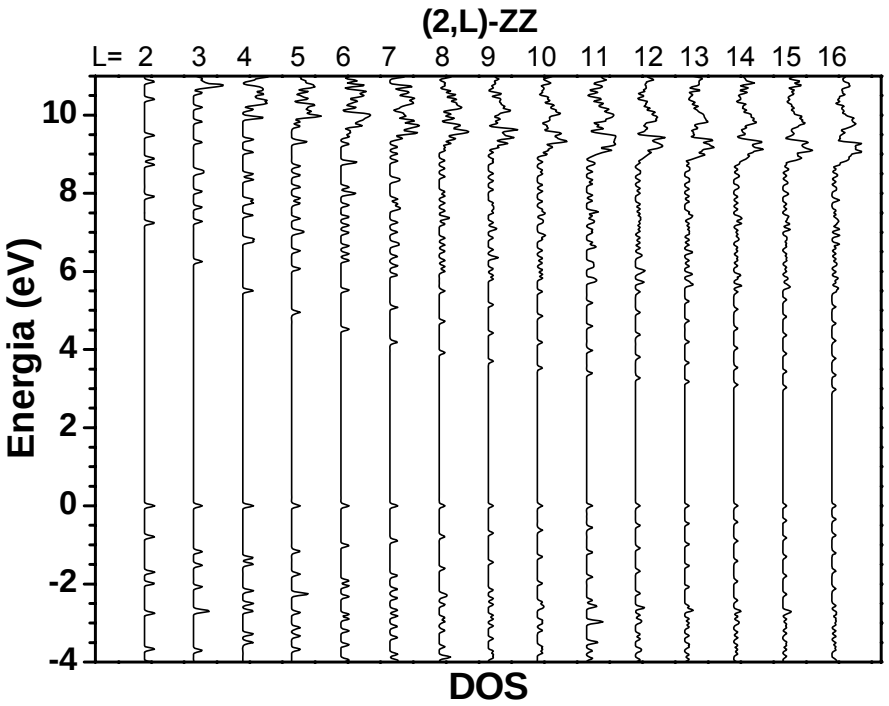


(a)

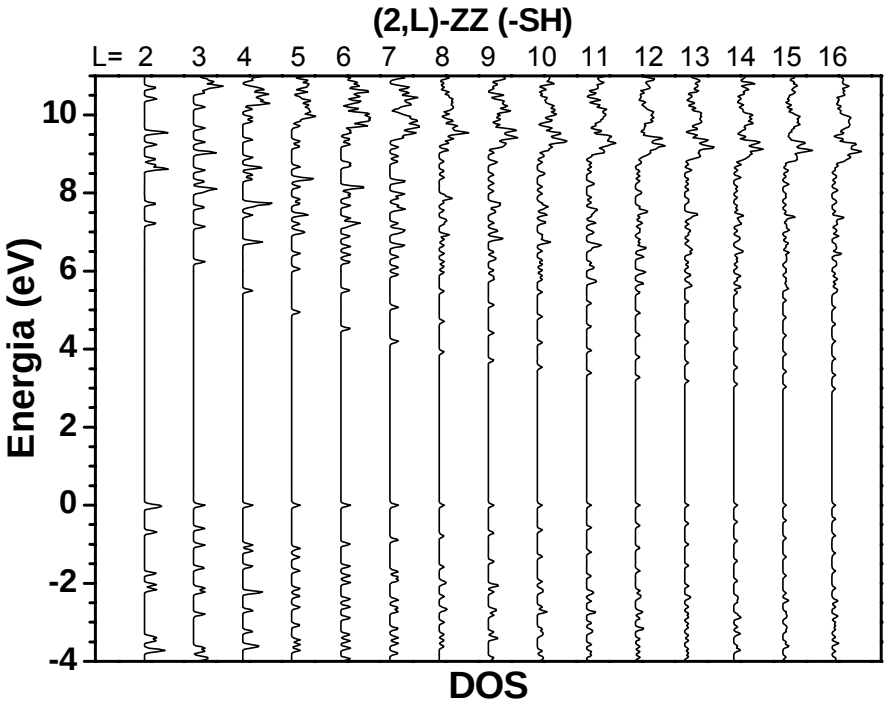


(b)

Figura 4.13. Densidade de estados para as nanofitas (4,L)-AC (L=2,...,14). (a) Sem grupos tiol; (b) com grupos tiol. O nível HOMO é o nível de energia com E=0 eV.

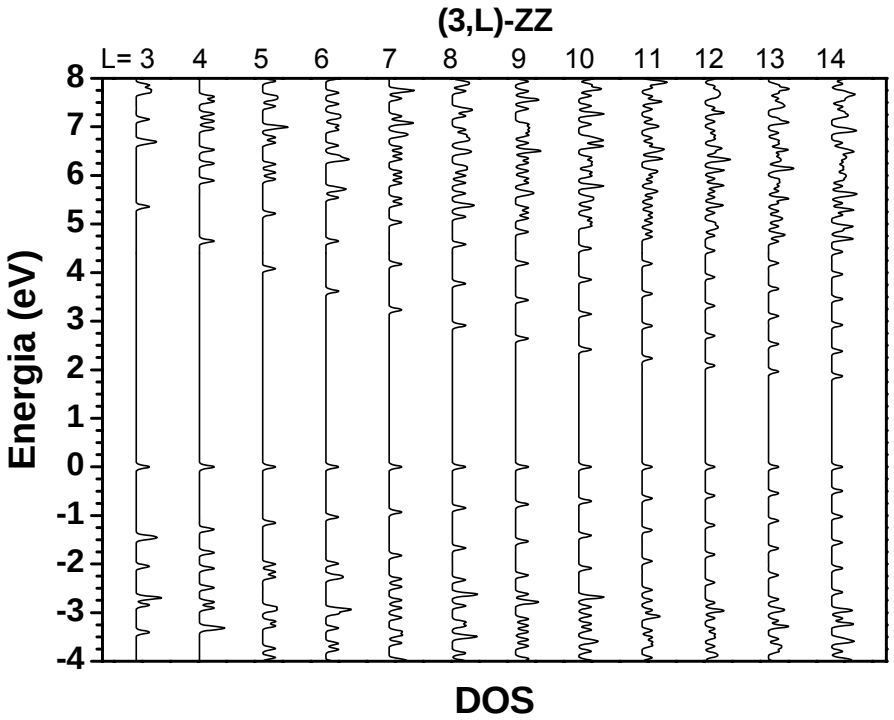


(a)

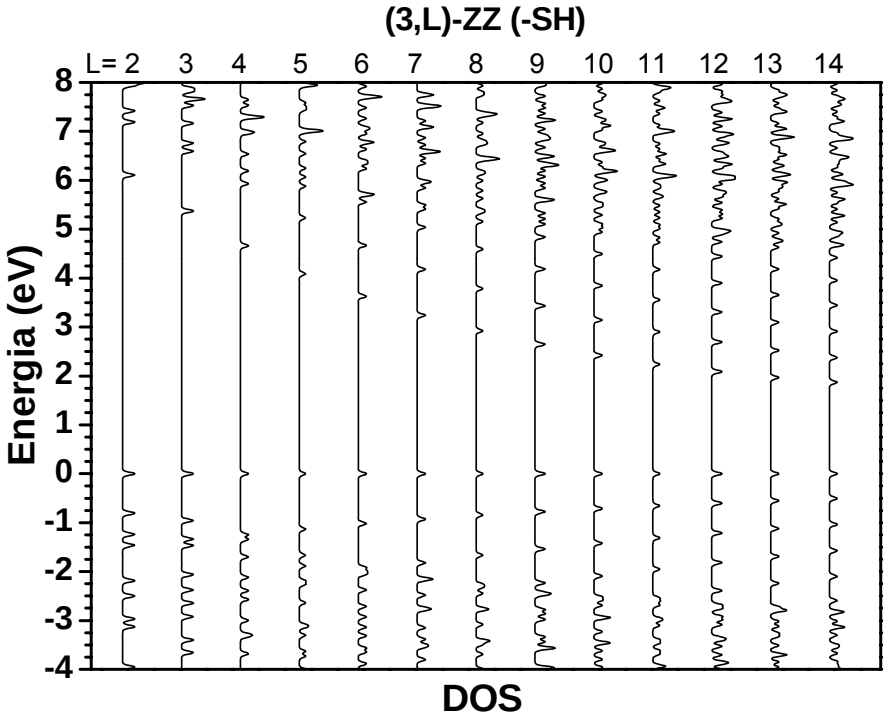


(b)

Figura 4.14. Densidade de estados para as nanofitas (2,L)-ZZ (L=2,...,16). (a) Sem grupos tiol; (b) com grupos tiol. O nível HOMO é o nível de energia com E=0 eV.

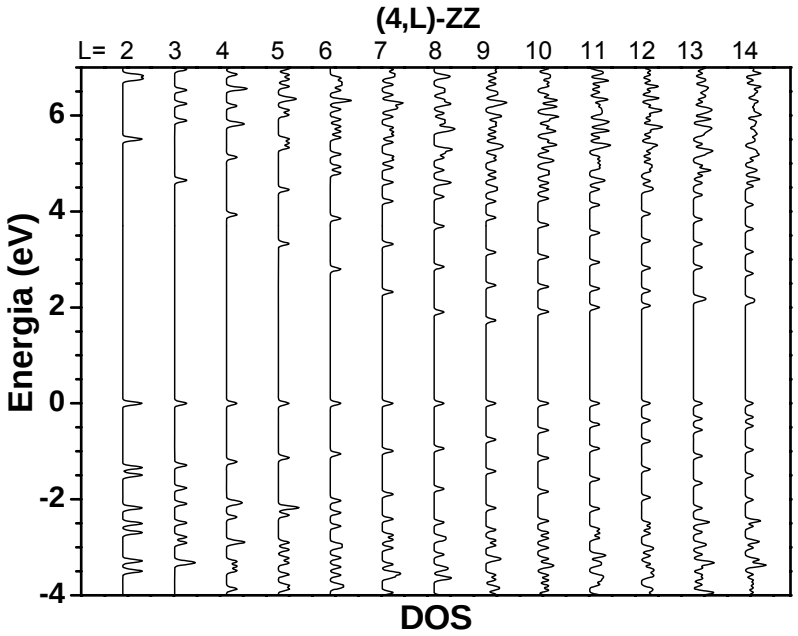


(a)

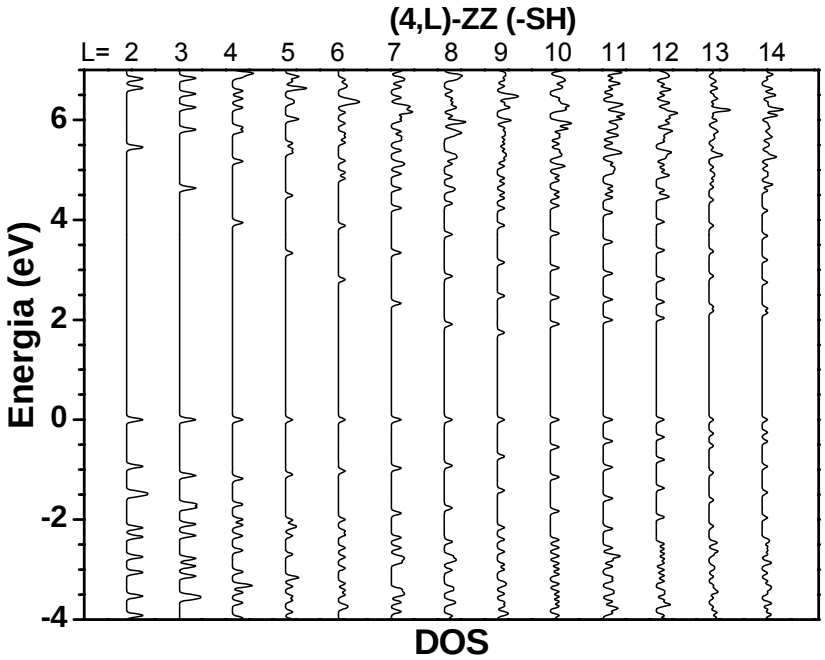


(b)

Figura 4.15. Densidade de estados para as nanofitas (3,L)-ZZ (L=2,...,14). (a) Sem grupos tiol; (b) com grupos tiol. O nível HOMO é o nível de energia com E=0 eV.



(a)



(b)

Figura 4.16. Densidade de estados para as nanofitas (4,L)-AC (L=2,...,14). (a) Sem grupos tiol; (b) com grupos tiol. O nível HOMO é o nível de energia com E=0 eV.

Nas Figs. 4.17 e 4.18, são mostrados, como exemplos, os orbitais moleculares de fronteira para a nanofita (2,10)-AC, com e sem os grupos tiol. Observamos que os grupos tiol, apesar de terem uma contribuição pequena ou nula para estes orbitais, alteram o caráter dos orbitais HOMO-1 e LUMO+1; os caracteres do HOMO e do LUMO permanecem essencialmente os mesmos o que se traduz pela identidade dos

gap's mostrados na Fig. 4.9 (a). Os grupos tiol têm uma participação pronunciada nos orbitais de fronteira quando as nanofitas são de pequenas dimensões, provocando alterações na distribuição de carga, conforme verificamos em nossos cálculos (efeitos não mostrados aqui mas manifestos na Fig 4.9 (a) para L< 7).

Nas Figs. 4.19 e 4.20, são mostrados, também como exemplos, os orbitais moleculares de fronteira para a nanofita (3,9)-AC, com e sem os grupos tiol. Observamos que os grupos tiol não participam e não alteram estes orbitais, o que se repete em todos os outros casos que serão estudados a seguir. Observamos na Fig. 4.19 que os orbitais moleculares HOMO-1 e HOMO são compostos de contribuições de pares de átomos que se orientam ao longo do comprimento e se localizam fora do eixo central da nanofita. Os orbitais moleculares LUMO e LUMO+1 são compostos de contribuições de pares de átomos que se orientam transversalmente ao comprimento, numa disposição em ziguezague, e se localizam fora do eixo central da nanofita. Ao longo da sequência de orbitais moleculares eles mudam de região de concentração na nanofita na ordem HOMO-1 (extremidades), HOMO (parte central), LUMO (parte central) e LUMO+1 (extremidades).

A fim de analisarmos a variação brusca de *gap* entre as nanofitas (4,9)-AC e (4,10)-AC (Fig. 4.9 (c)) mostramos os seus orbitais moleculares de fronteira nas Figs. 4.21 e 4.22, respectivamente. No caso da nanofita (4,9)-AC, observamos que o orbital molecular HOMO-1, nas extremidades da nanofita, é composto de contribuições de pares de átomos que se orientam ao longo do comprimento; na parte central da nanofita este orbital é composto de contribuições transversais ao comprimento. O orbital molecular HOMO é composto de contribuições de pares de átomos que se orientam ao longo do comprimento e se concentram mais no corpo da nanofita. O orbital molecular LUMO é composto de contribuições de átomos individuais e de ternos de átomos que tendem a se organizar transversalmente na parte central da nanofita. O orbital molecular LUMO+1 é composto de contribuições de átomos individuais e de ternos de átomos; na parte central da nanofita este orbital é composto de contribuições individuais e de pares de átomos ao longo do comprimento. No caso da nanofita (4,10)-AC, o orbital molecular HOMO-1 é caracterizado pela contribuição de ternos de átomos localizados na parte central da nanofita, o HOMO e o LUMO por contribuições individuais localizadas nas extremidades da nanofita e o LUMO+1 por contribuições longitudinais de pares de átomos localizadas na parte central da nanofita. Como já observamos antes, aparentemente, ocorre uma "transição de fase eletrônica" quando passamos da nanofita (4,9)-AC para a (4,10)-AC, em que há uma variação drástica da distribuição de cargas associada aos orbitais HOMO e LUMO.

Verificamos este mesmo comportamento em nossos cálculos das nanofitas (5,5)-AC e (5,6)-AC, (6,4)-AC e (6,5)-AC.

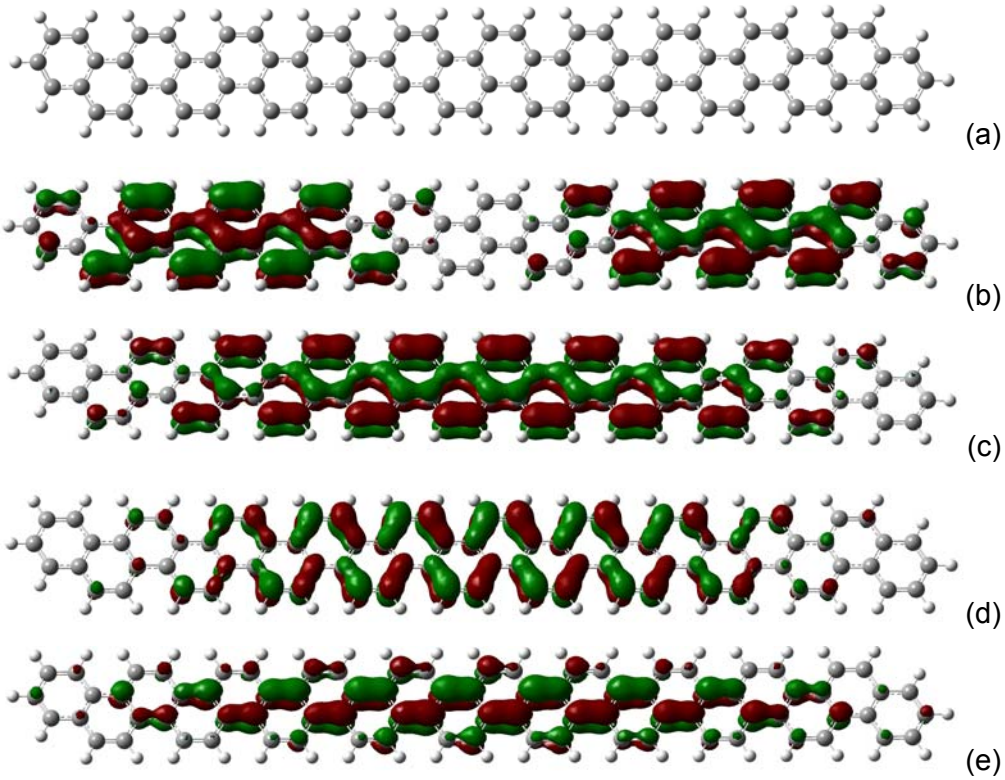


Figura 4.17. Orbitais moleculares da nanofita (2,10)-AC sem o grupo tiol (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

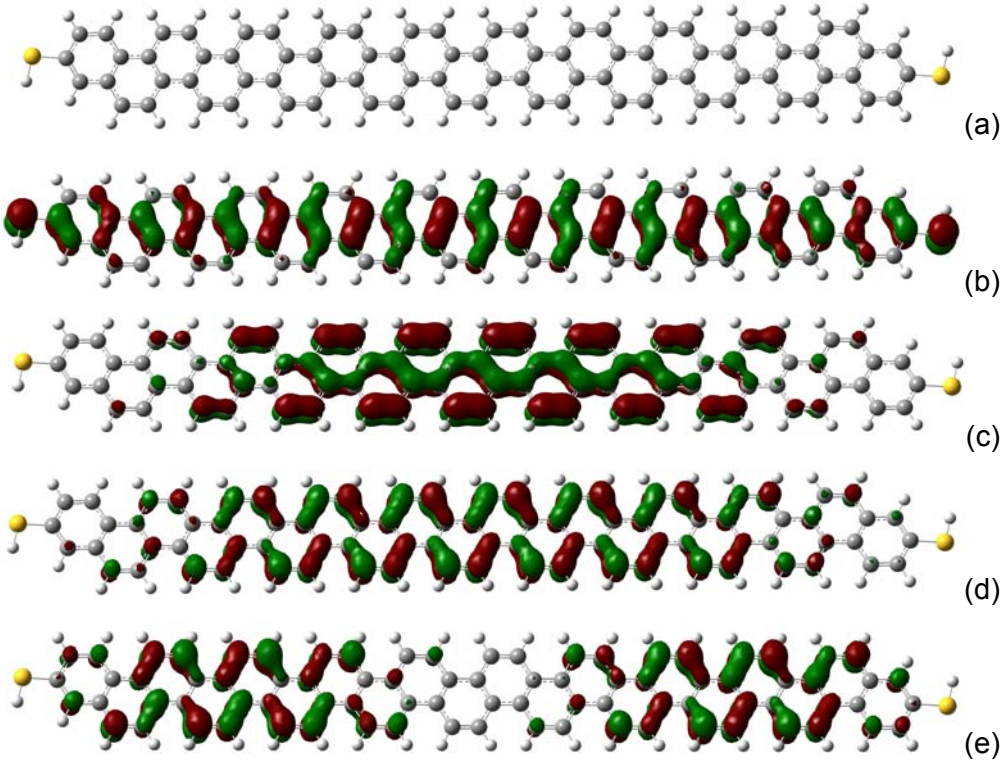


Figura 4.18. Orbitais moleculares da nanofita (2,10)-AC com o grupo tiol (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

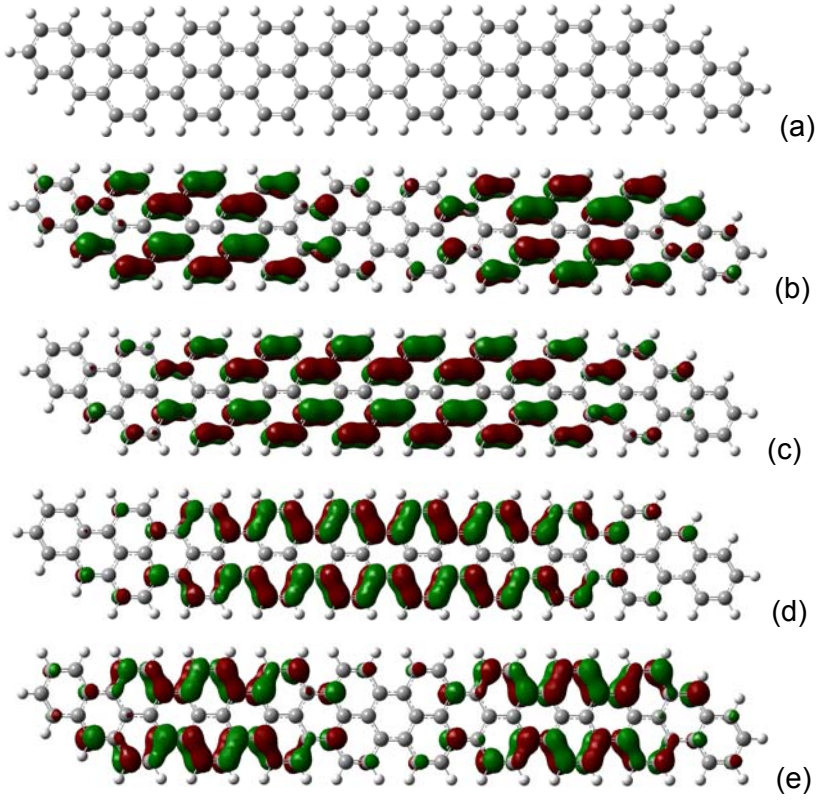


Figura 4.19. Orbitais moleculares da nanofita (3,9)-AC sem o grupo tiol (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

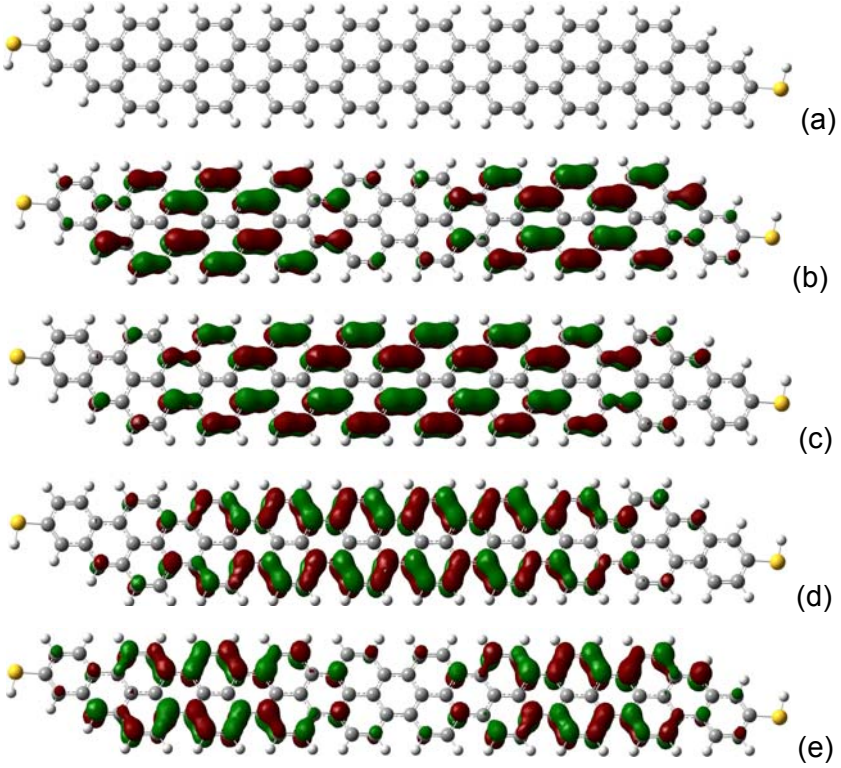


Figura 4.20. Orbitais moleculares da nanofita (3,9)-AC com o grupo tiol (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

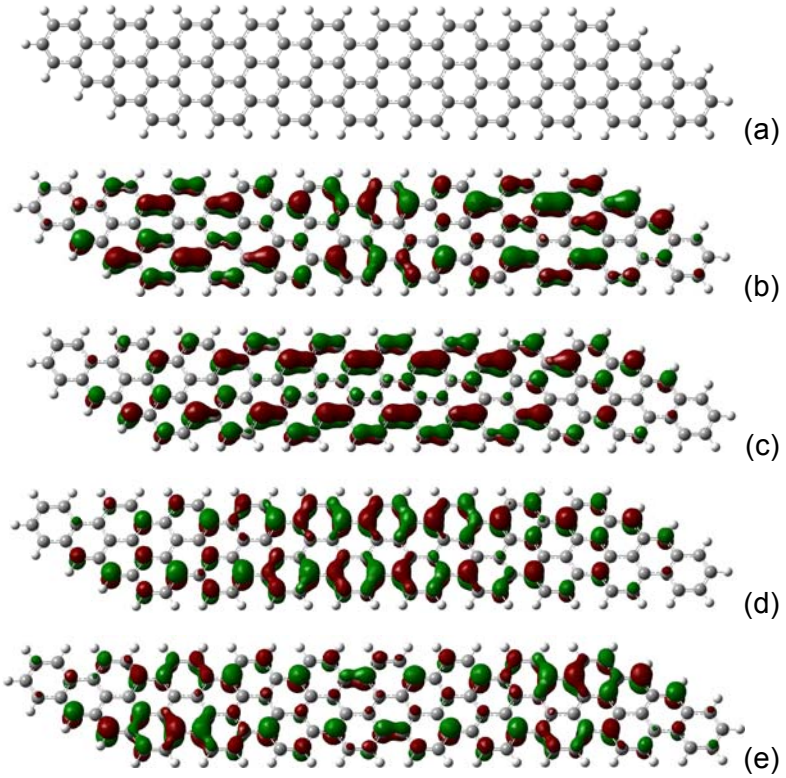


Figura 4.21. Orbitais moleculares da nanofita (4,9)-AC sem o grupo tiol (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

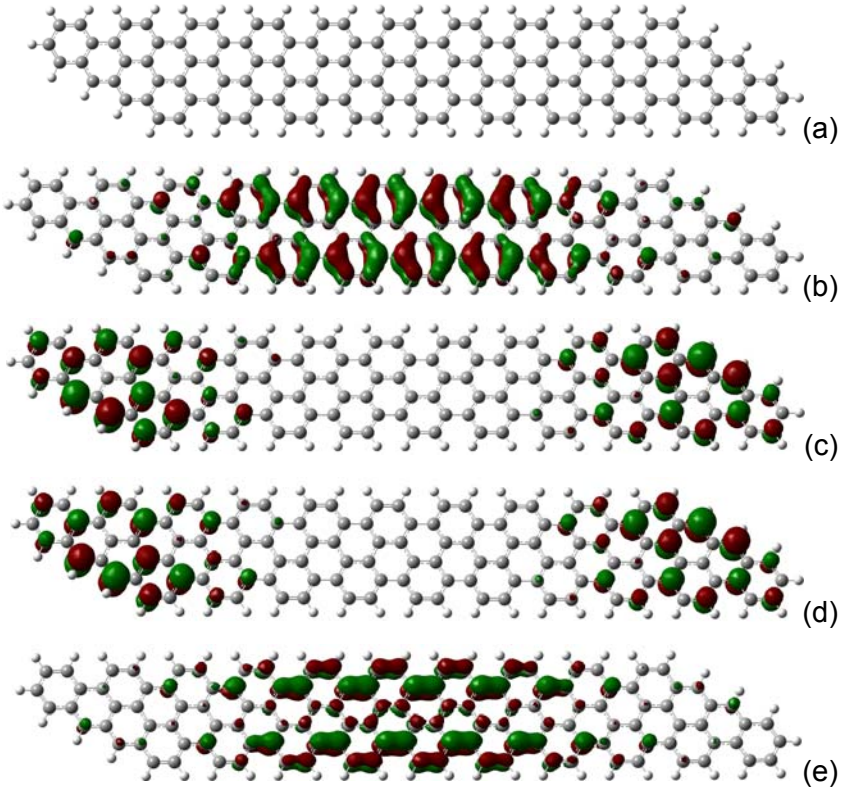


Figura 4.22. Orbitais moleculares da nanofita (4,10)-AC sem o grupo tiol (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

Na Fig. 4.23, são mostrados, como exemplo, os orbitais moleculares de fronteira para a nanofita (2,10)-ZZ. Da mesma forma que para as nanofitas (2,10)-AC, observamos que os grupos tiol alteram o caráter dos orbitais HOMO-1 e LUMO+1 mas o caráter dos orbitais HOMO e LUMO permanecem essencialmente os mesmos, o que se traduz pela identidade dos *gap's* mostrados na Fig. 4.10 (a). Também no caso das nanofitas ZZ, os grupos tiol têm uma participação pronunciada nos orbitais de fronteira quando as nanofitas são de pequenas dimensões, provocando alterações na distribuição de carga, conforme verificamos em nossos cálculos.

Na Fig. 4.24, são mostrados os orbitais moleculares de fronteira para a nanofita (3,9)-ZZ. Observamos que todos os orbitais moleculares tendem a ocupar todo o corpo da nanofita e que possuem contribuições de átomos individuais localizados nas bordas e de pares de átomos no corpo da nanofita. De acordo com os nossos cálculos, esta tendência de contribuição dos átomos das bordas é acentuada à proporção que o comprimento das nanofitas (3,L)-ZZ aumenta.

Da mesma forma que fizemos para o estudo das nanofitas AC, analisamos agora a variação do *gap* entre as nanofitas (4,9)-ZZ e (4,10)-ZZ (Fig. 4.10 (c)). Nas Figs. 4.25 e 4.26, mostramos os seus orbitais moleculares de fronteira. No caso da nanofita (4,9)-ZZ, observamos que nesta nanofita mais larga os orbitais moleculares acentuam sua tendência a receber maiores contribuições dos átomos de carbono das bordas; à proporção que o comprimento aumenta, esta tendência também aumenta e o *gap* diminui (Fig. 4.10 (c)). Todavia, para $L \geq 10$, os orbitais moleculares ficam um pouco mais deslocalizados e o *gap* volta a aumentar um pouco. Verificamos este mesmo comportamento em nossos cálculos das nanofitas (5,7)-ZZ e (5,8)-ZZ, (6,6)-ZZ e (6,7)-ZZ.

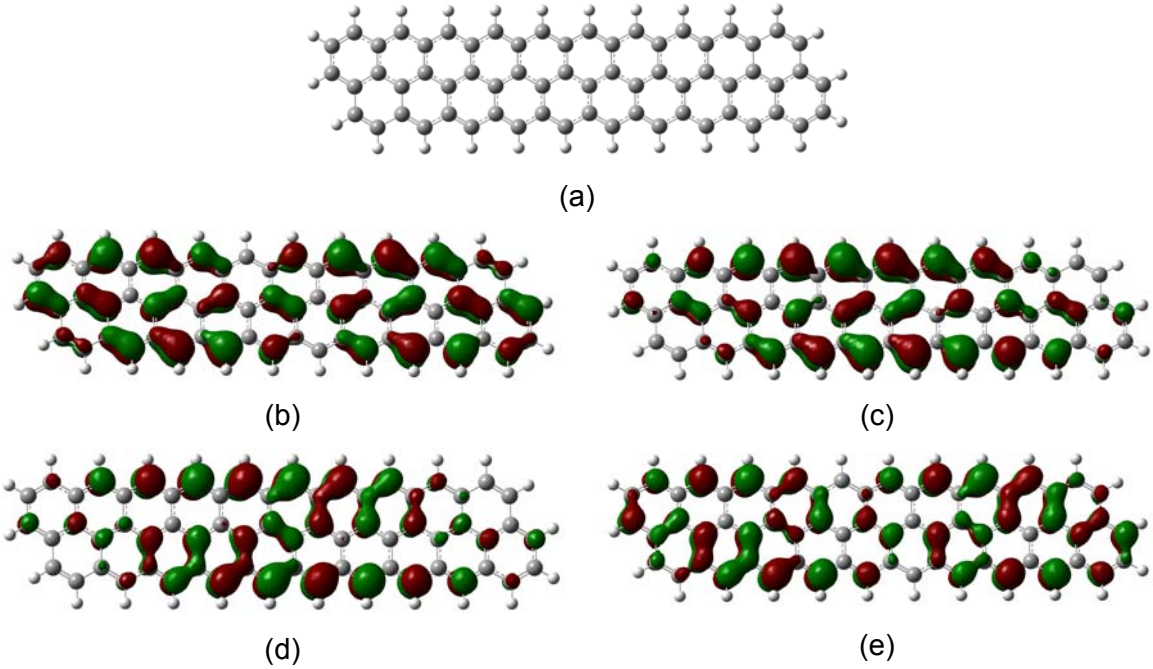


Figura 4.23. Orbitais moleculares da nanofita (2,10)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

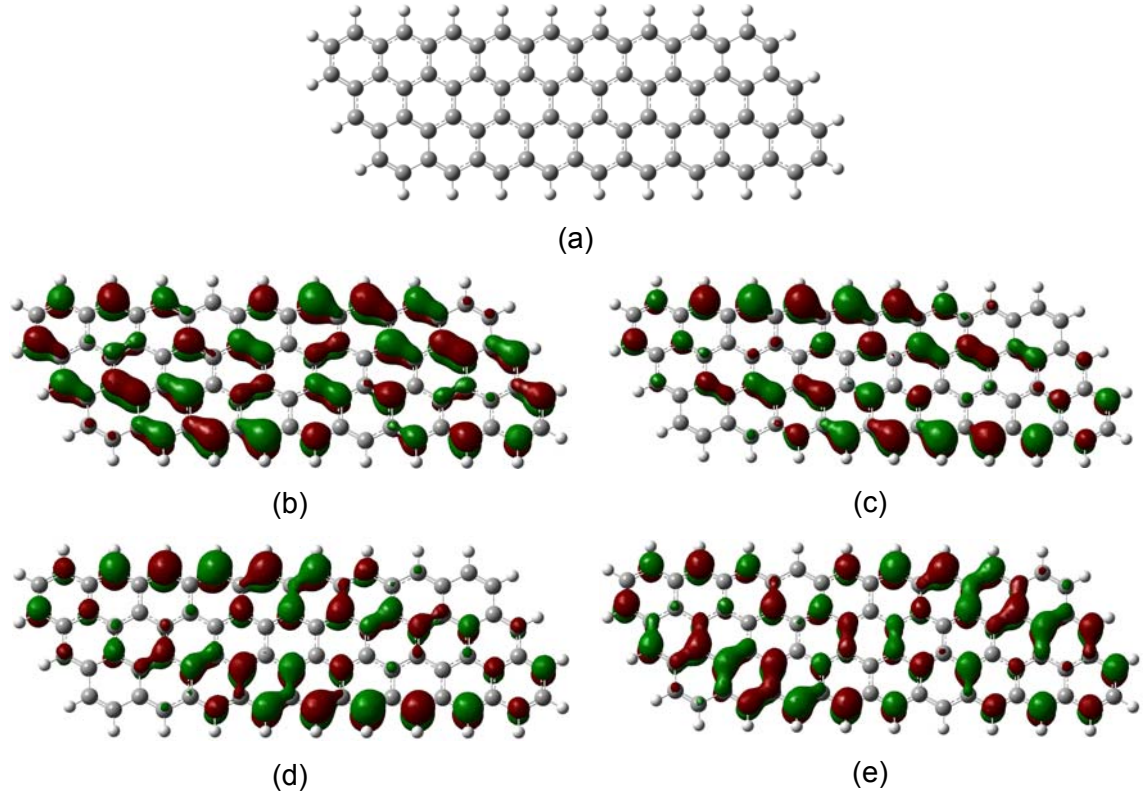


Figura 4.24. Orbitais moleculares da nanofita (3,9)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

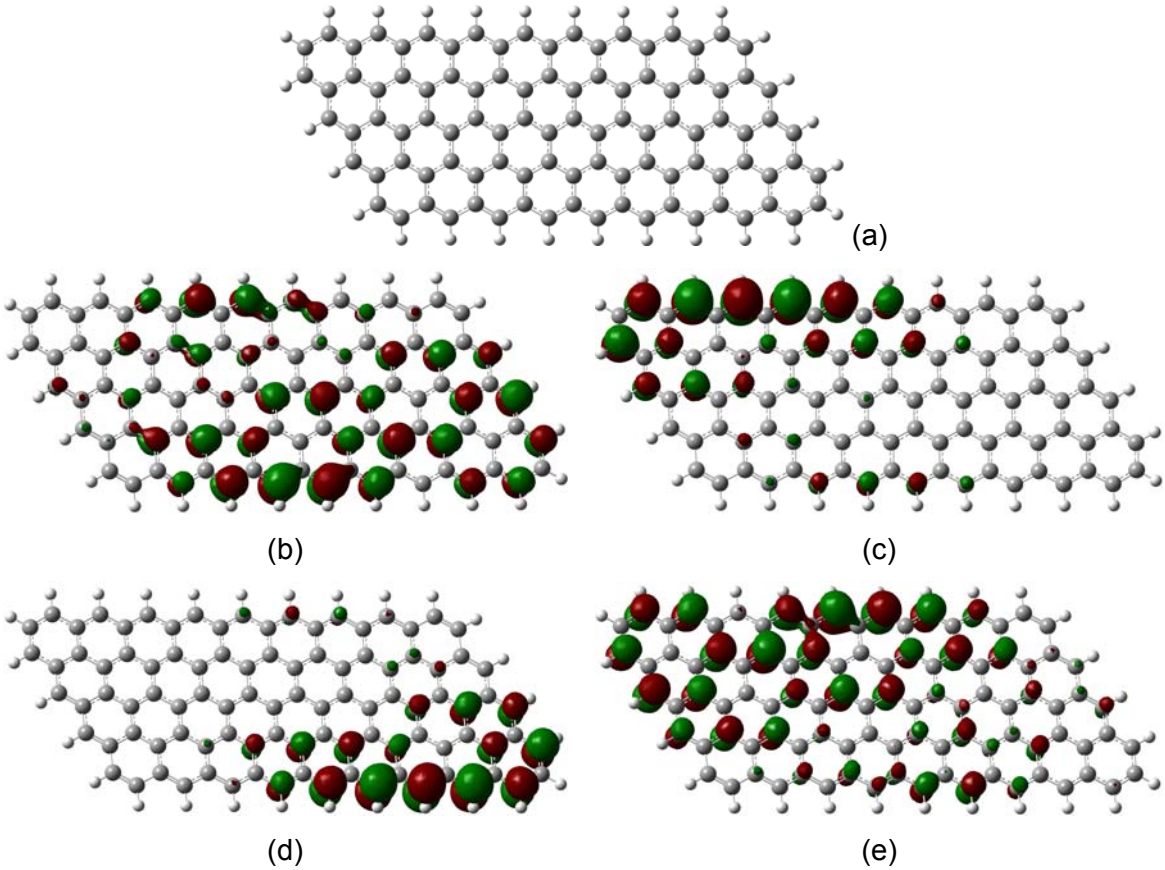


Figura 4.25. Orbitais moleculares da nanofita (4,9)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

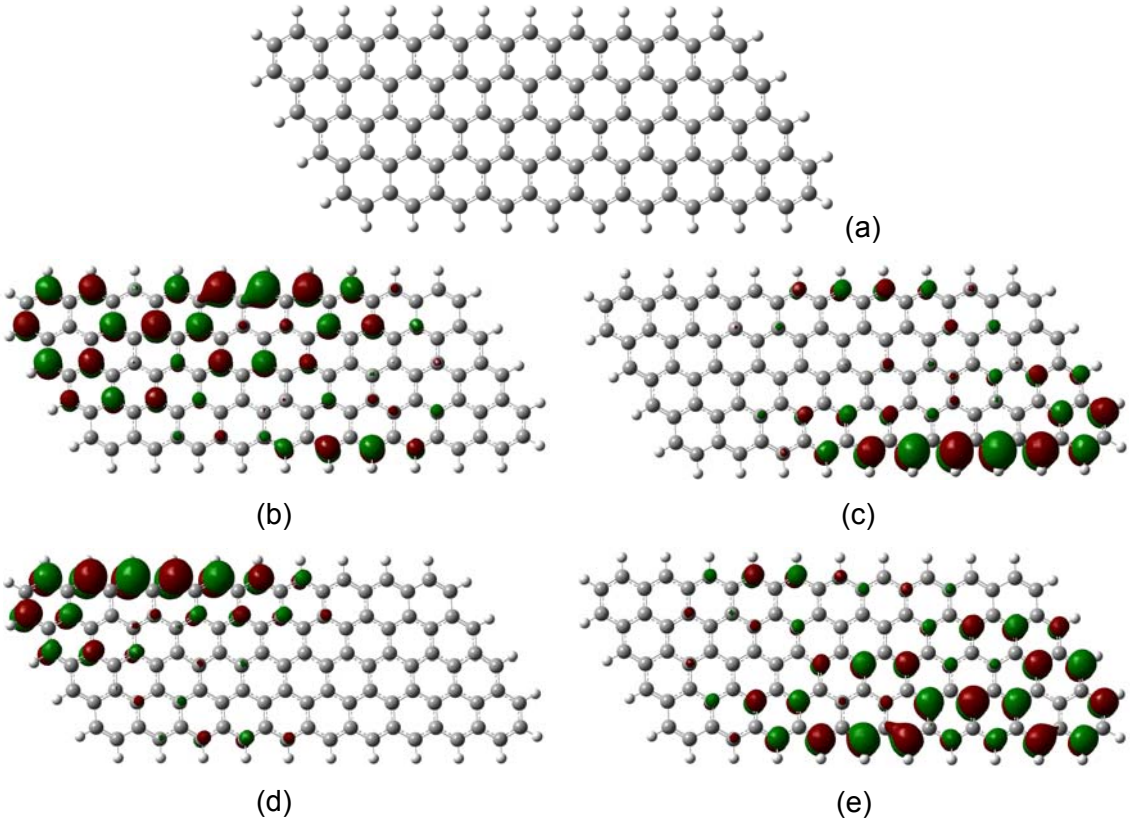


Figura 4.26. Orbitais moleculares da nanofita (4,10)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

No que se segue, sintetizamos o comportamento do *gap* das nanofitas com o aumento do comprimento.

Para as nanofitas (2,L)-AC e (3,L)-AC conforme a FIg. 4.9, o *gap* diminui monotonicamente com o aumento do comprimento das nanofitas. Concomitantemente, os orbitais moleculares também sofrem variações monotônicas. Para a nanofita (4,L)-AC, na passagem de L= 9 para L= 10 o decréscimo brusco do *gap* (Fig. 4.9 e 4.13) é acompanhado de uma variação brusca dos orbitais moleculares que passam de deslocalizados (Figs. 4.21) para localizados nas extremidades (Fig. 4.22)[5]. Podemos entender o comportamento do *gap* considerando a dependência (independência) das energias dos orbitais deslocalizados (localizados) com o comprimento das nanofitas. Nos orbitais deslocalizados, a maior parte da função de onda está distribuída ao longo da nanofita; à proporção que o comprimento aumenta há um aumento da energia do HOMO e uma diminuição da energia do LUMO (Fig. 4.27). No caso dos orbitais localizados, suas energias independem do comprimento das nanofitas, a posição dos níveis de energia ficando praticamente as mesmas com o seu aumento. Os comportamentos das nanofitas (5,L)-AC e (6,L)-AC são mostrados no apêndice B.

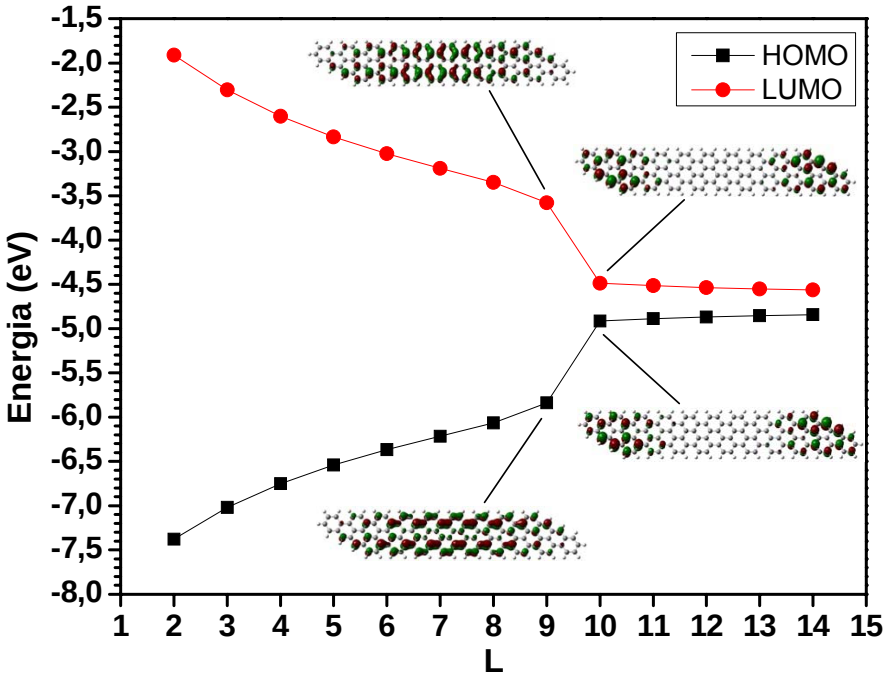


Figura 4.27. Variação da energia dos orbitais HOMO e LUMO das nanofitas (4,L)-AC com o comprimento. São mostrados os orbitais moleculares correspondentes a L=9 e L=10.

5 O Hamiltoniano de um sistema, geralmente, exibe todas as suas possíveis simetrias; assim, na evolução do estado de menor energia da nanofita em função do parâmetro comprimento (L), podem ocorrer mudanças espontâneas de simetria acompanhadas de mudanças na densidade de estados e na distribuição eletrônica (por exemplo, o HOMO passando de simétrico para anti-simétrico e o LUMO de anti-simétrico para simétrico). Vide Figs. 4.13, 4.21-4.22, 4.27.

No caso das nanofitas (2,L)-ZZ e (3,L)-ZZ, o comportamento do *gap* é análogo ao das nanofitas (2,L)- AC e (3,L)-AC (Fig. 4.10). Para a nanofita (4,L)-ZZ, também há uma mudança de comportamento de L=9 para L=10; contudo, neste caso, não se observa uma variação brusca do *gap* que apenas volta a aumentar moderadamente. Neste caso, até L=9 ocorre um confinamento da função de onda sobre as bordas que estão na direção do comprimento (Figs. 4.25 e 4.26), implicando que a energia dos orbitais dependa do comprimento das nanofitas; desta forma a energia do HOMO aumenta, a do LUMO diminui e o *gap* atinge um mínimo em L= 9 (Fig. 4.28). Para L ≥ 10 a função de onda fica um pouco menos localizada e o *gap* aumenta monotonicamente e moderadamente. Os comportamentos das nanofitas (5,L)-ZZ e (6,L)-ZZ são mostrados no apêndice B.

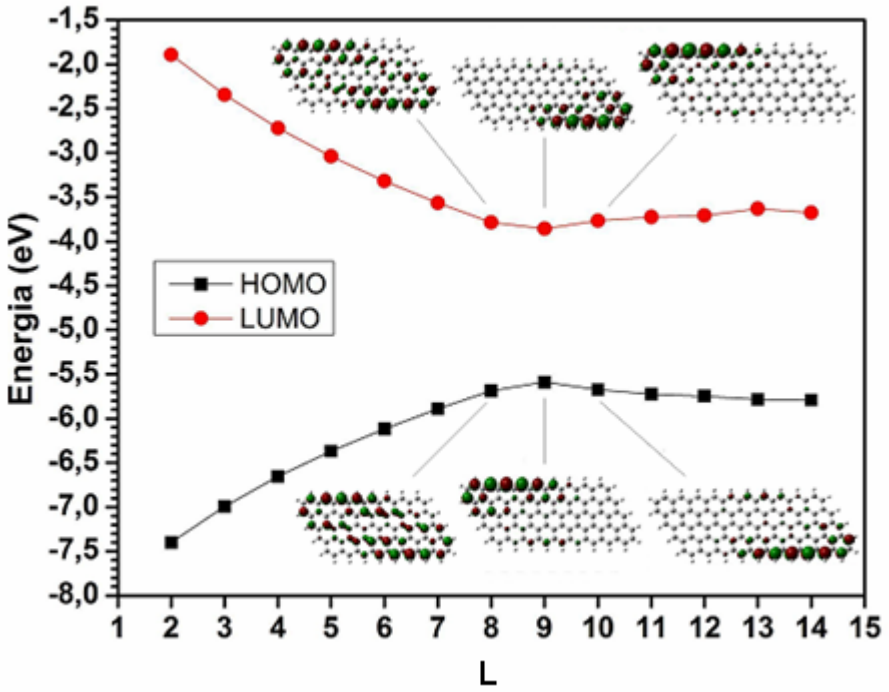


Figura 4.28. Variação da energia dos orbitais HOMO e LUMO das nanofitas (4,C)-ZZ com o comprimento. São mostrados os orbitais correspondentes a L= 8, 9 e 10.

Em resumo, constatamos que os grupos tiol só afetam as estruturas eletrônicas das nanofitas pequenas e que a partir de certa largura e comprimento as propriedades eletrônicas são ditadas pelas bordas *zigzag* das nanofitas, em que os orbitais de fronteira passam a se localizar.

4.1.4 – Estruturas Atômicas das Nanofitas de Grafeno Sujeitas a Campo Elétrico Externo

Foram realizados cálculos de otimização de geometria das nanofitas (sem os grupos tiol) na presença de um campo elétrico externo de várias intensidades E = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 V/Å e nas direções dos eixos X, Y e Z (Fig. 4.29) [57,58,59,60]. Foram estudados os sistemas (2, L= 2,6,10)-AC, (3, L= 2,6,10)-AC, (2, L= 2,6,10)-ZZ e (3, L= 2,6,10)-ZZ para os quais foram analisadas as variações das estruturas atômicas, das cargas e dos momentos de dipolo elétrico em relação aos correspondentes valores na ausência de campo elétrico aplicado.

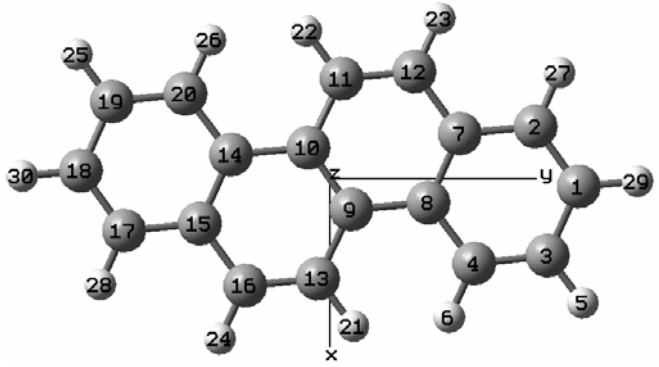


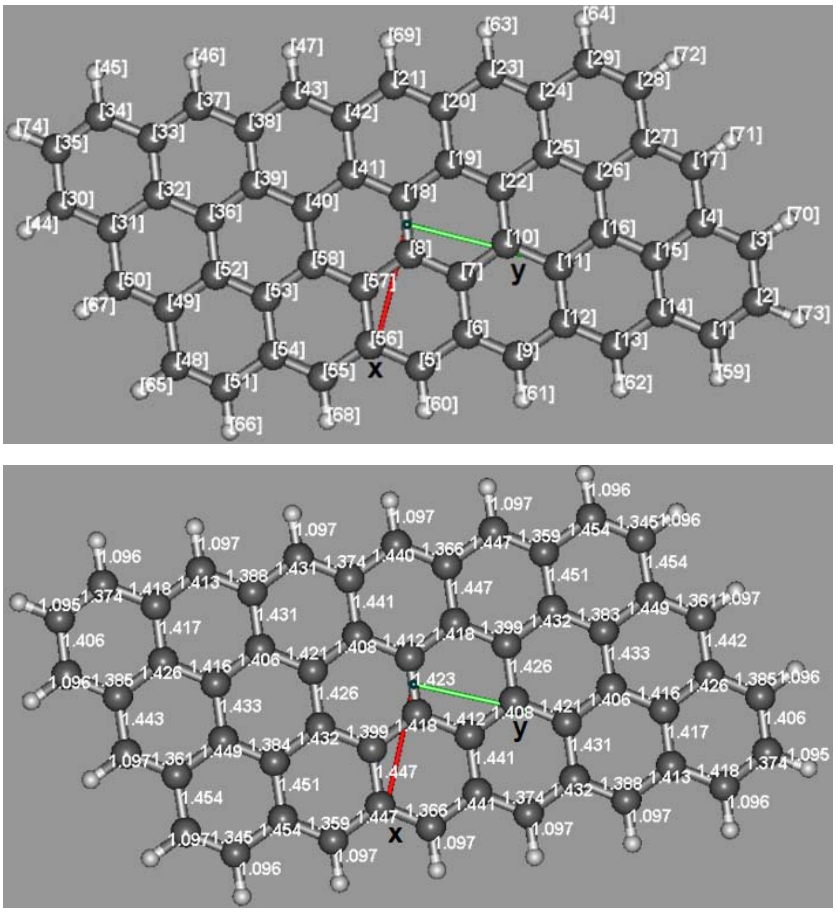
Figura 4.29. Nanofita (2,2)-AC e os eixos coordenados adotados[6].

A fim de simplificar a discussão, serão apresentados apenas os resultados obtidos para as nanofitas ZZ e AC com W=3.

4.1.4.1 – Estruturas Atômicas das Nanofitas ZZ

Para o caso da nanofita (3,6)-ZZ (Fig. 4.30), com o campo elétrico aplicado na direção do eixo X e considerando as ligações das bordas (Fig. 4.31 (a)), constatamos que há uma oscilação nas variações dos *CLs*, as ligações C-C diminuindo e as C=C aumentando. No corpo da nanofita, verificamos que há também oscilação nas variações dos *CLs*, pois, as ligações menores tendem a aumentar e as maiores a diminuir como evidenciado na Fig. 4.31 (b). Em geral, as variações são tanto maiores quanto maior o valor do campo na direção X, ≤ 4,3 % para as ligações C-C e C=C das bordas e ≤ 2,5 % para as ligações C-C do corpo. Analisando a nanofita (3,6)-ZZ para o maior campo aplicado, E = 1,0 V/Å, verificamos que suas bordas se curvam na direção do eixo X de um ângulo ~0,35°; além disso, há um aumento do comprimento total da nanofita de ~0,02 Å.

6 O sistema de eixos XYZ sempre foi escolhido do seguinte modo: Y dirigido ao longo do comprimento passando por dois átomos de hidrogênio extremos (no caso da figura, 29 e 30) convenientes para estudos posteriores de transporte eletrônico (secção 4.1.5); X dirigido perpendicularmente a Y e passando pelo centro de simetria; Z dirigido perpendicularmente ao plano da nanofita.



(a)

(b)

Figura 4.30. Nanofitas (3,6)-ZZ. Numeração em (a) e comprimentos de ligação em (b).

Para o campo na direção do eixo Y (Figs. 4.32 (a) e (b)), da mesma forma que no caso do campo na direção X, verificamos que há uma oscilação nas variações dos *CLs* das bordas, em geral as ligações C-C diminuindo e as C=C aumentando (Fig. 4.32 (a)). No corpo da nanofita, as ligações menores tendem a aumentar e as maiores a diminuir como evidenciado na Fig. 4.32 (b). Geralmente, as variações são tanto maiores quanto maior o valor do campo na direção Y, as ligações C-C e C=C das bordas apresentam variação ≤ 5,0 %, e as C-C do corpo, ≤ 3,9 %. Nesta direção, o campo aplicado provoca um aumento do comprimento total da nanofita de ~0,18 Å e um estreitamento ≤0,1 Å.

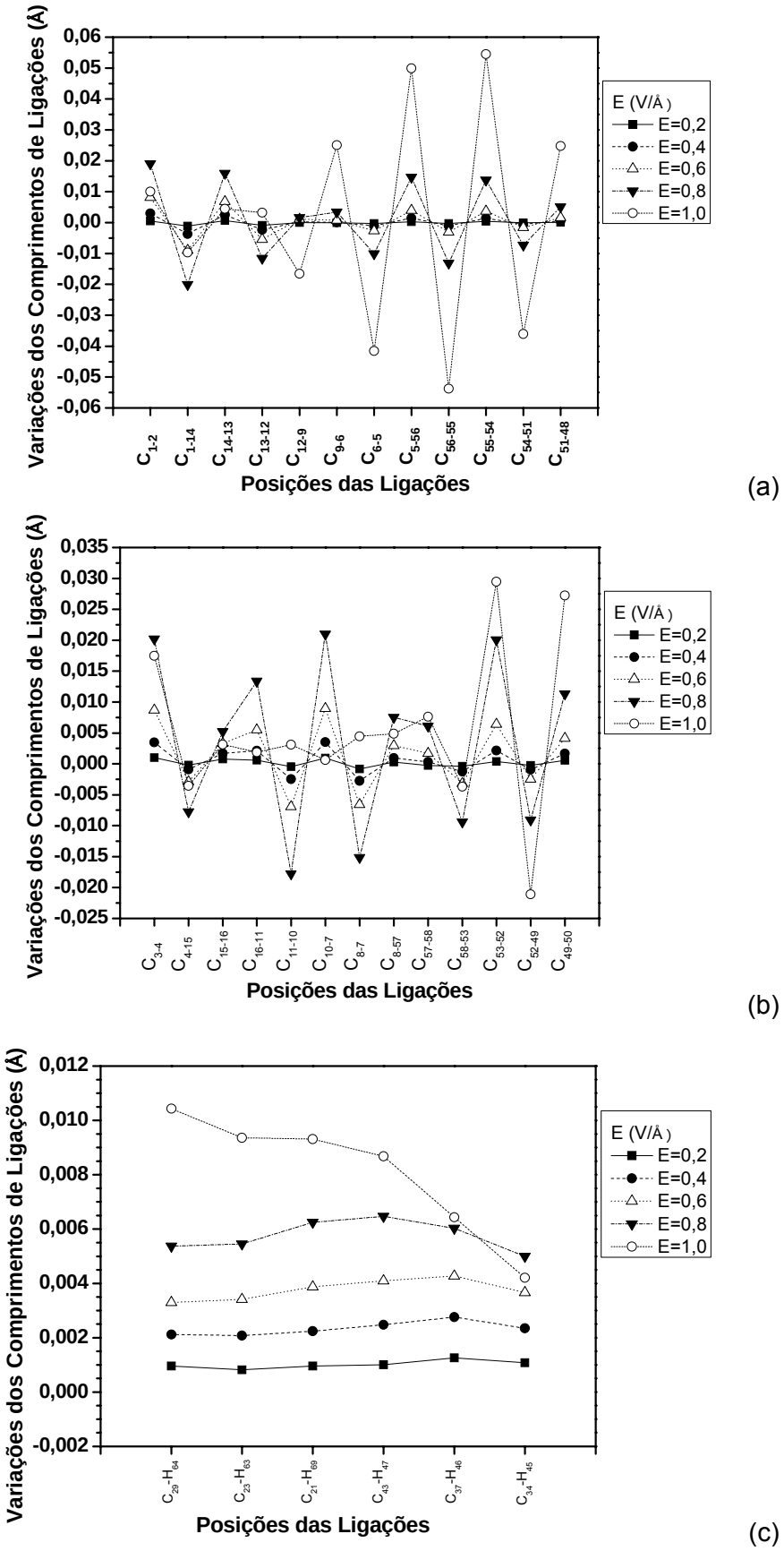
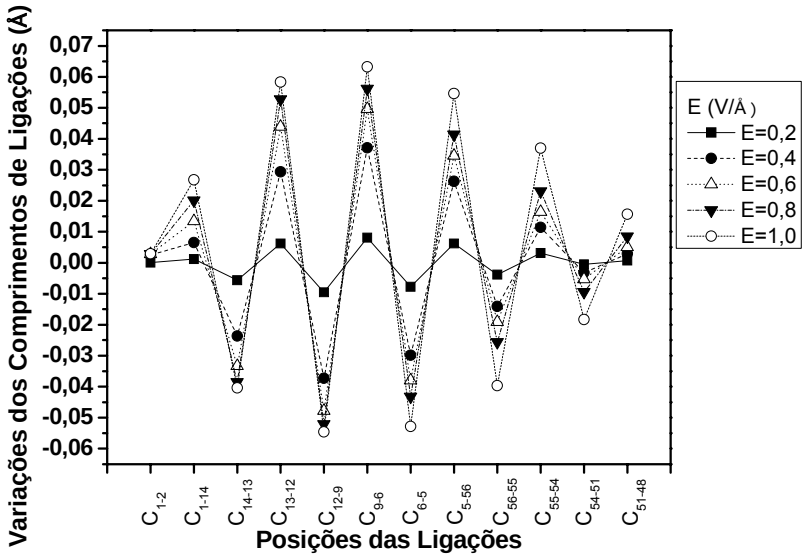
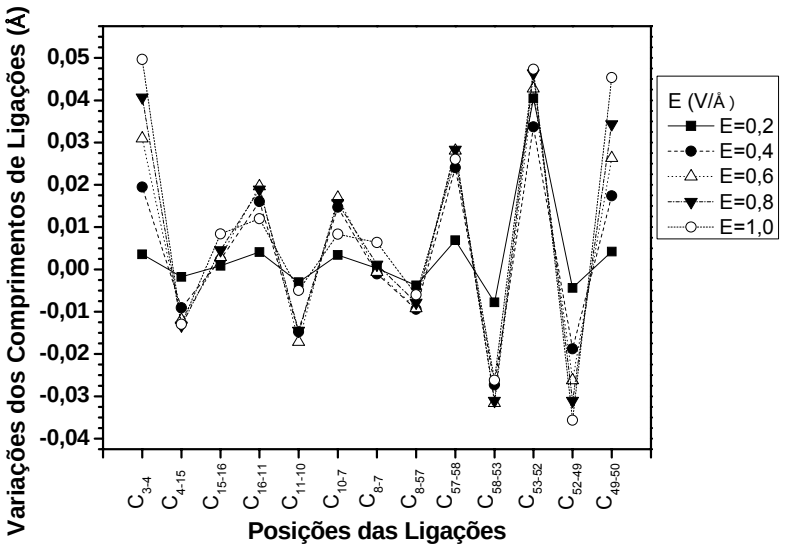


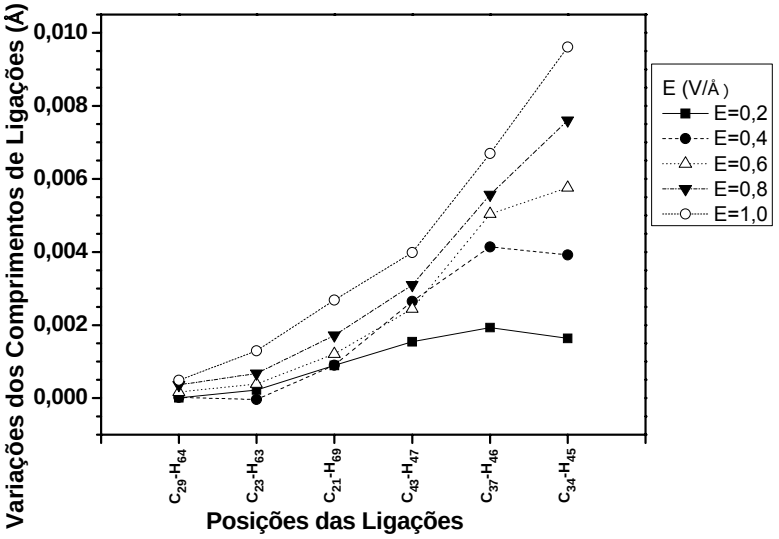
Figura 4.31. Variação dos comprimentos de ligação da nanofita (3,6)-ZZ (Fig. 4.30) com o campo elétrico aplicado na direção do eixo X. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.32. Variação dos comprimentos de ligação da nanofita (3,6)-ZZ (Fig. 4.30) com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Y. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

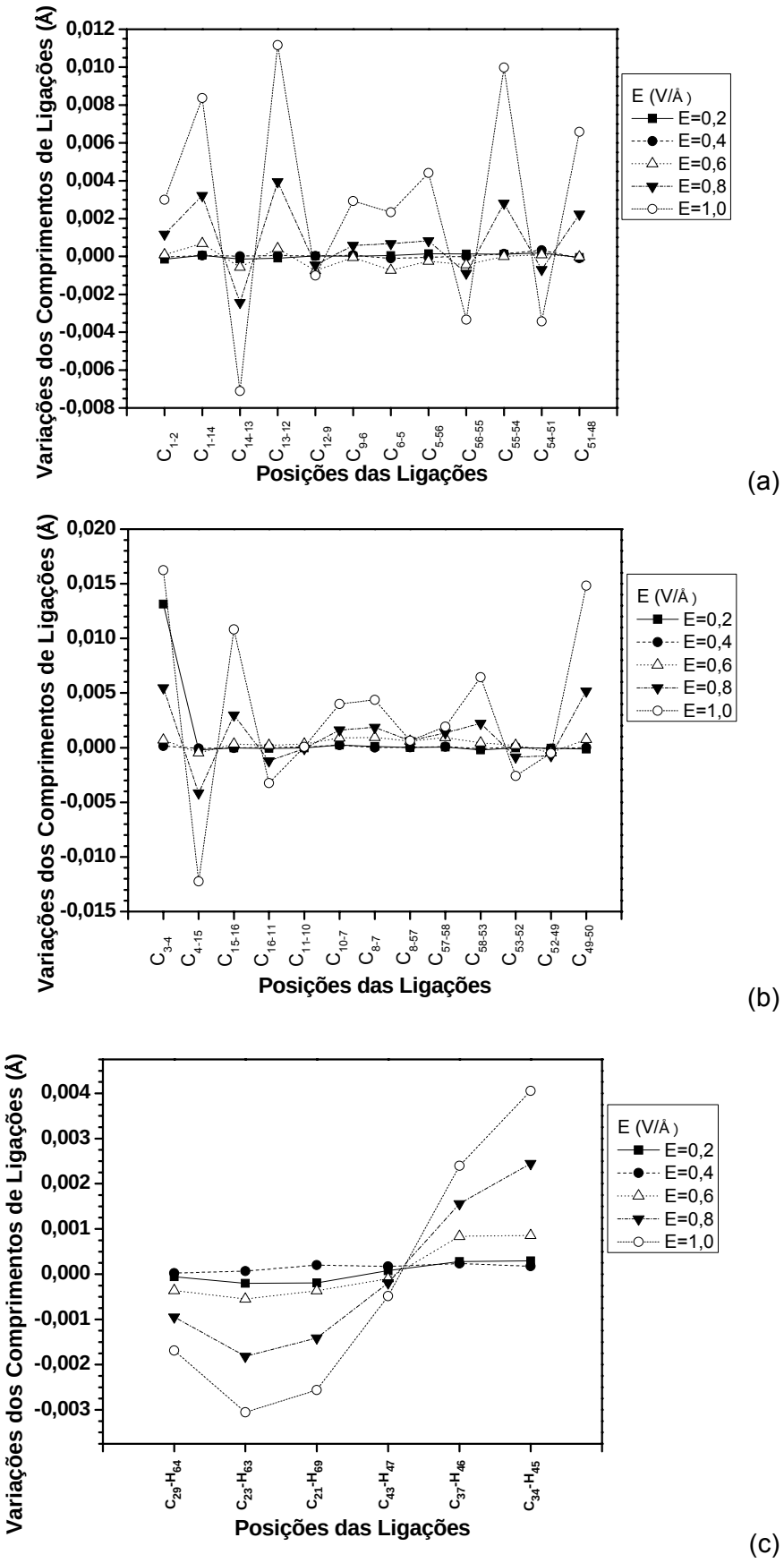


Figura 4.33. Variação dos comprimentos de ligação da nanofita (3,6)-ZZ (Fig. 4.30) com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Z. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

Com o campo aplicado na direção do eixo Z (Figs. 4.33), verificamos que, assim como nas direções dos eixos X e Y, o campo provoca oscilação nas variações dos *CLs* das bordas; em geral as ligações, C-C diminuem e as C=C aumentam (Fig. 4.33 (a)). No corpo da nanofita, as ligações menores tendem a aumentar e as maiores a diminuir como evidenciado na Fig. 4.33 (b). As maiores variações ocorrem a partir de E = 0,6 V/Å, nas ligações C-C e C=C das bordas (≤ 0,85 %) e nas ligações C-C do corpo (≤ 1,43 %).

As variações dos *CLs* é, no geral, uma ordem de grandeza mais baixa para o campo na direção do eixo Z do que para o campo aplicado nas demais direções; contudo, nesta direção o campo externo faz com que a nanofita (3,6)-ZZ se curve em torno do eixo X (Fig. 4.34). Nas nanofitas ZZ, este efeito do campo elétrico foi observado na largura W=2, a partir de E = 1,0 V/Å e na largura W=3 a partir de E = 0,6 V/Å. Na Fig. 4.35, mostramos as nanofitas (2,6)-ZZ e (2,10)-ZZ.

No caso das ligações C-H, as variações são pequenas (≤ 1,2 %) para qualquer direção do campo elétrico externo (Figs. 4.31 (c), 4.32 (c) e 4.33 (c)).

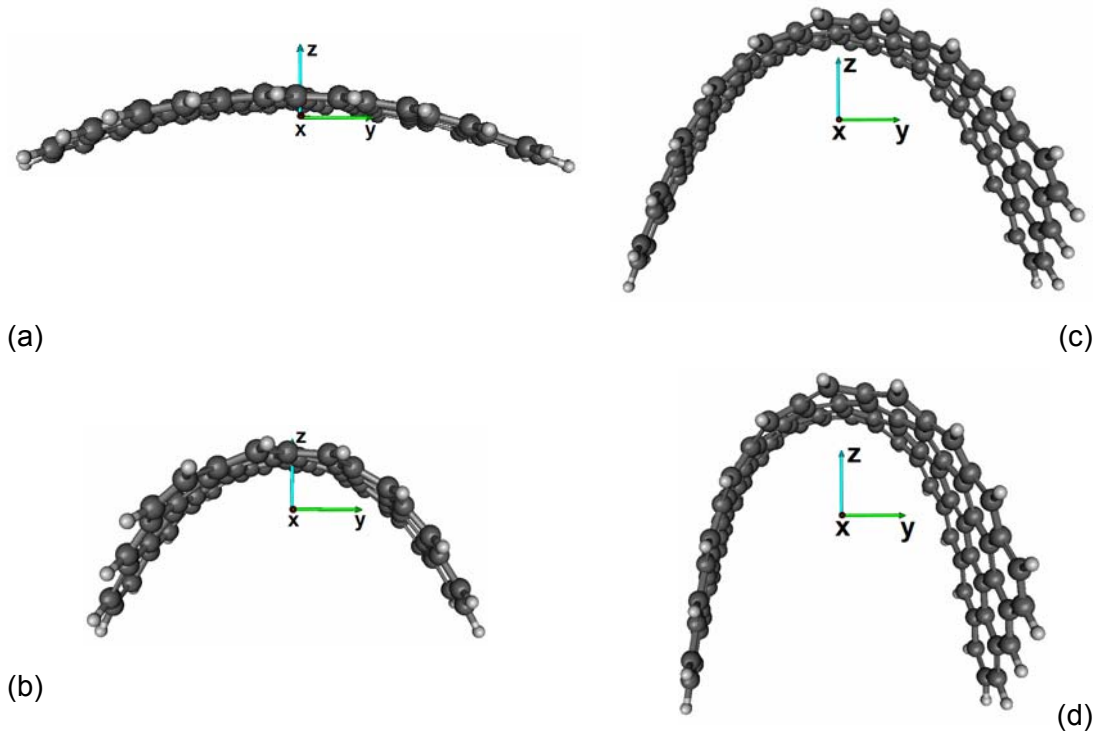


Figura 4.34. Deformação das nanofitas para campo aplicado na direção do eixo Z. (a) (3,6)-ZZ, E=0,6 V/Å (deflexão na direção Z de ~2 Å); (b) (3,6)-ZZ, E=1,0 V/Å (deflexão de ~6 Å); (c) (3,10)-ZZ, E=0,6 V/Å (deflexão ~11 Å); (d) (3,10)-ZZ, E=1,0 V/Å (deflexão ~12 Å).

No caso das nanofitas ZZ, constatamos que, em geral, as variações dos *CLs* são maiores nas bordas e nas extremidades; as ligações C-C diminuem e as ligações C=C aumentam. Apesar de o comportamento das variações dos *CLs* ser semelhante nas três direções X, Y e Z de aplicação do campo elétrico, foi possível perceber que o

efeito de cada campo em cada direção é distinto, e que em alguns casos há um campo limite a partir do qual, as variações dos *CLs* deixam de ser monotônicas e a nanofita começa a se curvar pronunciadamente.

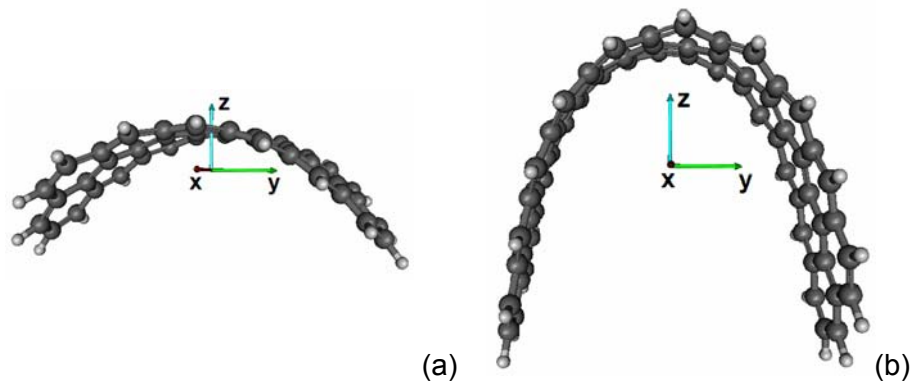


Figura 4.35. Deformação das nanofitas com campo aplicado na direção do eixo Z. (a) (2,6)-ZZ, E=1,0 V/Å (deflexão na direção Z de ~5 Å);(b) (2,10)-ZZ, E=1,0 V/Å (deflexão de ~ 11 Å).

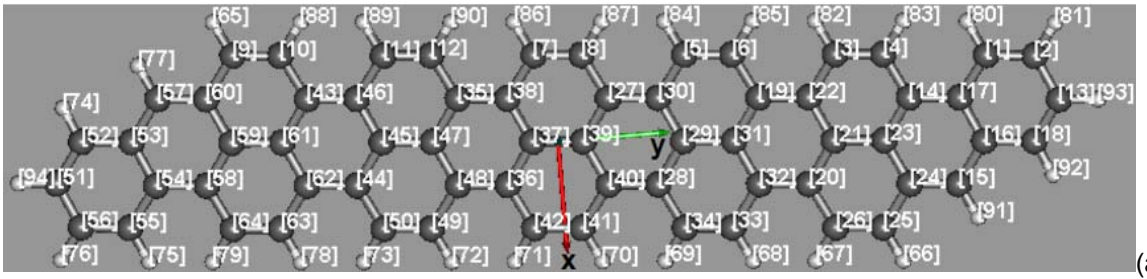
4.1.4.2 – Estruturas Atômicas das Nanofitas AC

No caso das nanofitas AC, para os campos aplicados nas três direções, percebemos que os *CLs* das ligações C-C que estão na direção do comprimento nas bordas (fora das bordas) tendem, em geral, a aumentar (diminuir); os *CLs* das ligações C-C nas bordas (fora das bordas) que não estão na direção do comprimento tendem a diminuir (aumentar); as ligações C=C, por sua vez, sempre tendem a aumentar com os campos aplicados.

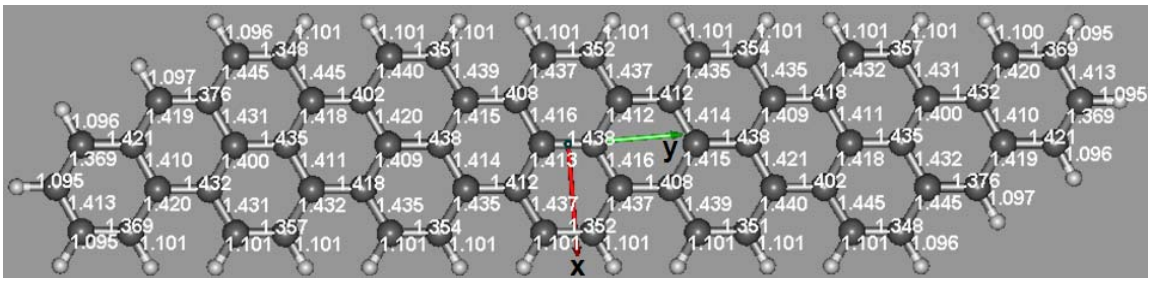
No caso da nanofita (3,6)-AC (Fig. 4.36), para campo aplicado na direção do eixo X (Fig. 4.37), a variação dos *CLs* é monotônica com o aumento do campo. Assim como no caso das nanofitas ZZ, há uma oscilação das variações dos *CLs*; as ligações C=C e C-C (na direção do comprimento) das bordas aumentam e as ligações C-C (fora da direção do comprimento) diminuem (Fig. 4.37 (a)). No corpo da nanofita (Fig. 4.37 (b)), as ligações C-C na direção do comprimento tendem a diminuir e aquelas fora desta direção tendem a aumentar. Nesta direção, as maiores variações para as ligações C-C e C=C das bordas são ≤ 0,64 % e para as ligações C-C do corpo são ≤ 0,5%. Analisando a nanofita (3,6)-AC para o maior campo aplicado E = 1,0 V/Å, verificamos que suas bordas se curvam na direção do eixo X de um ângulo ~0,16°.

Para campo aplicado na direção do eixo Y (Fig. 4.38), sua influência tende a ser uniforme ao longo da nanofita; as variações dos *CLs* não são monotônicas: oscilam à proporção que o campo externo aumenta. Notamos também que as ligações C-C e C=C das bordas que estão na direção do comprimento da nanofita (Fig. 4.38 (a)) aumentam com o aumento do campo; as ligações C-C do corpo da nanofita (Fig. 4.38 (b)) que estão na direção do comprimento diminuem e aquelas fora desta direção

tendem a aumentar com o campo aplicado. As maiores variações nesta direção para as ligações C-C e C=C das bordas são ≤ 6,43 % e para as ligações C-C do corpo das nanofitas são ≤ 3,57 %. A partir da análise da nanofita em (E =1,0 V/Å) constatamos o aumento do comprimento total da nanofita ~0,89 Å acompanhado do estreitamento de ~0,13 Å.



(a)



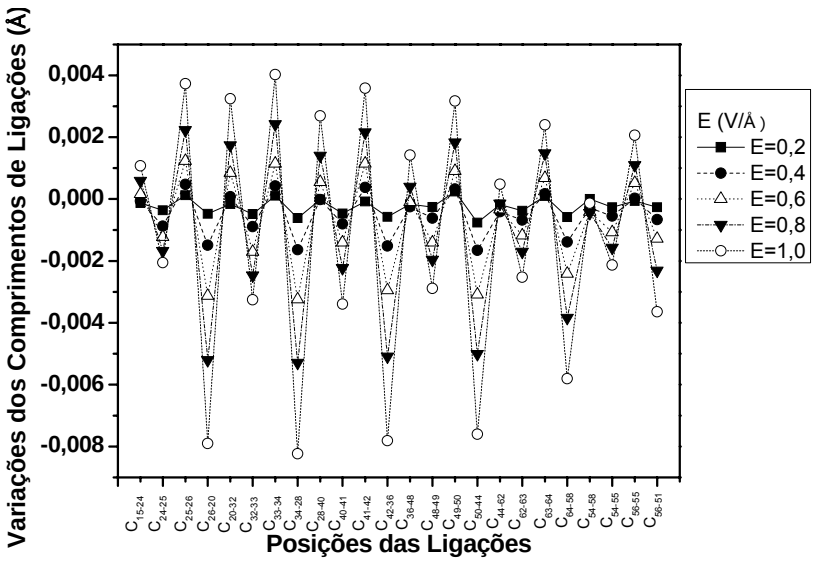
(b)

Figura 4.36. Nanofitas (3,6)-AC. (a)Numeração; (b) comprimentos de ligação.

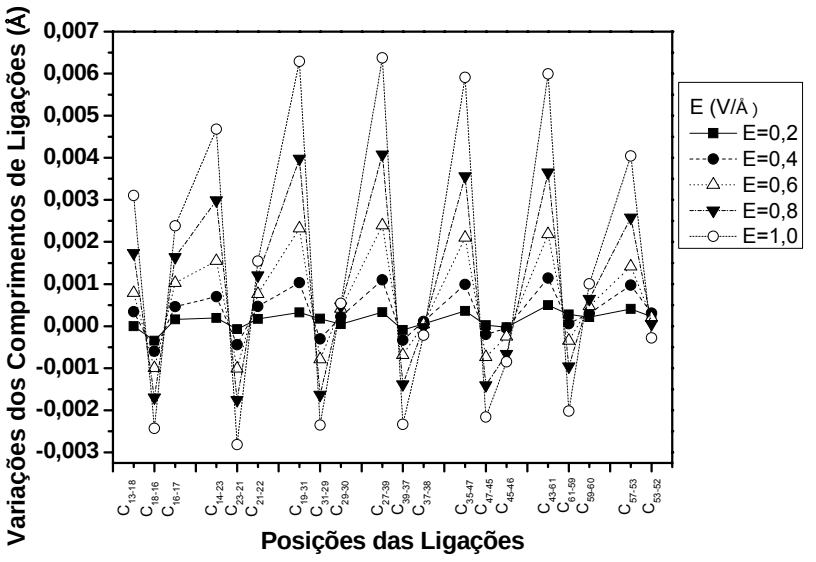
Na direção do eixo Z (Fig. 4.39), as variações mais pronunciadas acontecem para o campo E = 1,0 V/Å e são maiores nas extremidades. Como nas demais direções há oscilação na variação dos *CLs*, nas bordas as ligações C=C e C-C na direção do comprimento tendem a aumentar e as C-C fora desta direção tendem a diminuir (Fig. 4.39 (a)). No corpo da nanofita, as ligações C-C na direção do comprimento tendem, em geral, a diminuir e as aquelas fora desta direção tendem a aumentar (Fig. 4.39 (B)). As variações para as ligações C-C (das bordas e do corpo da nanofita) e C=C são ≤ 4,29 %.

As variações das ligações C-H (Figs. 4.37 (c), 4.38 (c) e 4.39 (c)) são geralmente pequenas e apresentam maior valor com o campo aplicado no eixo Z (≤ 0,8 %).

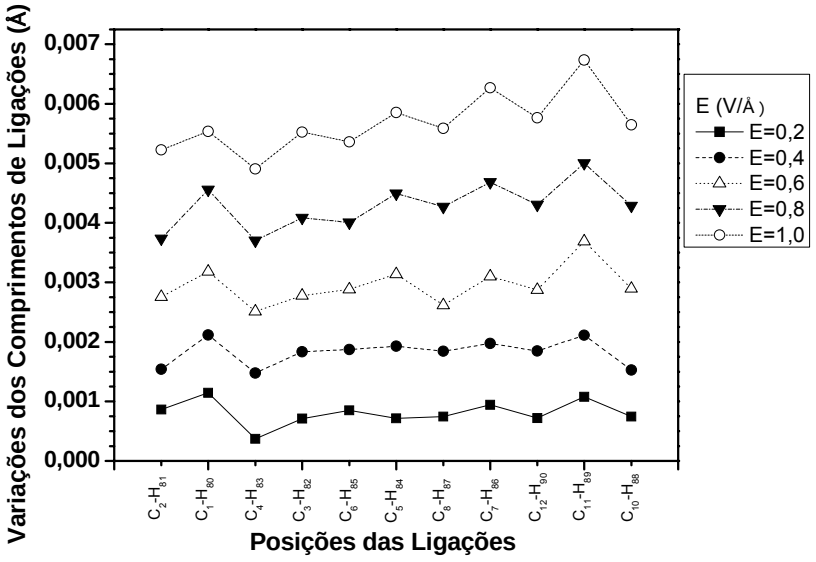
No caso das nanofitas AC, somente o campo elétrico mais alto, E =1,0 V/Å, foi capaz de fazer com que a nanofita (3,6)-AC se curvasse em torno do eixo X; nas demais nanofitas com W=3 este efeito foi observado apenas para a nanofita (3,10)-AC, também em E =1,0 V/Å. Nas nanofitas com W=2 tal efeito não foi observado. Na Fig. 4.40, é mostrada a deformação estrutural das nanofitas (3,6)-AC e (3,10)-AC, cuja deflexão na direção do eixo Z chega a ~22 Å.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.37. Variação dos comprimentos de ligação da nanofita (3,6)-AC (Fig. 4.36) com o campo elétrico aplicado na direção do eixo X. (a) Ligações carbono-carbono da borda, (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

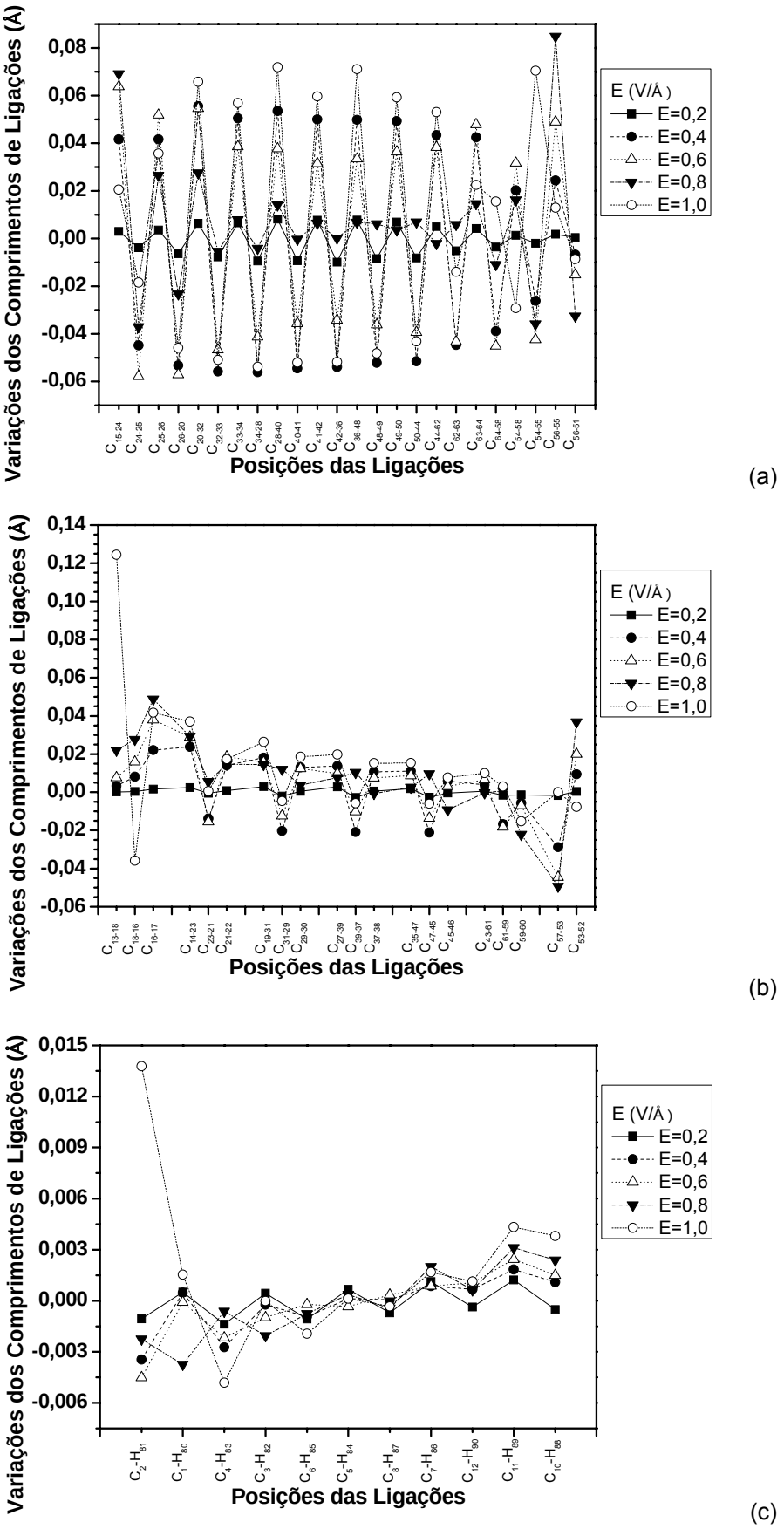


Figura 4.38. Variação dos comprimentos de ligação da nanofita (3,6)-AC (Fig. 4.36) com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Y. (a) Ligações carbono-carbono da borda, (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

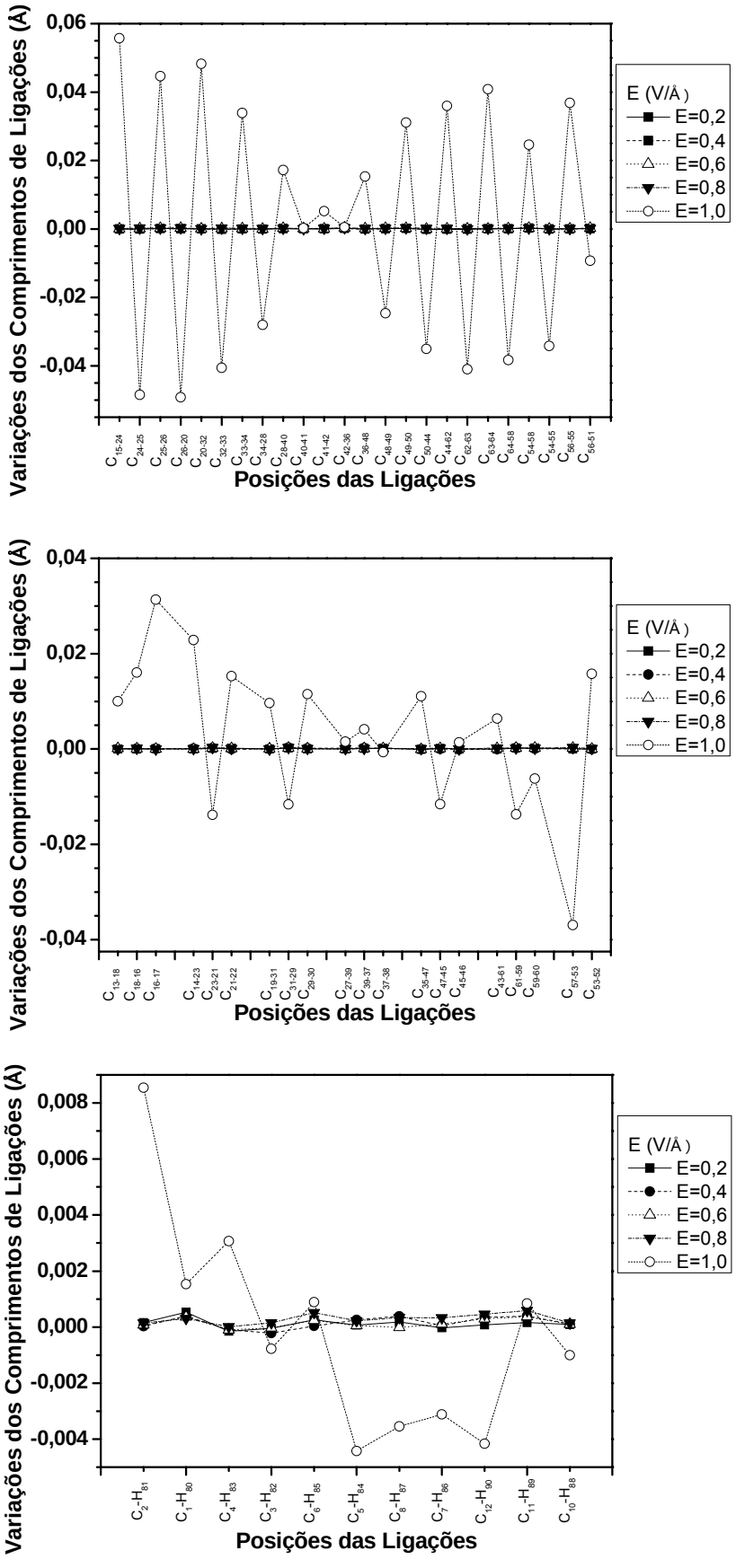


Figura 4.39. Variação dos comprimentos de ligação da nanofita (3,6)-AC (Fig. 4.36) com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Z. (a) Ligações carbono-carbono da borda, (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

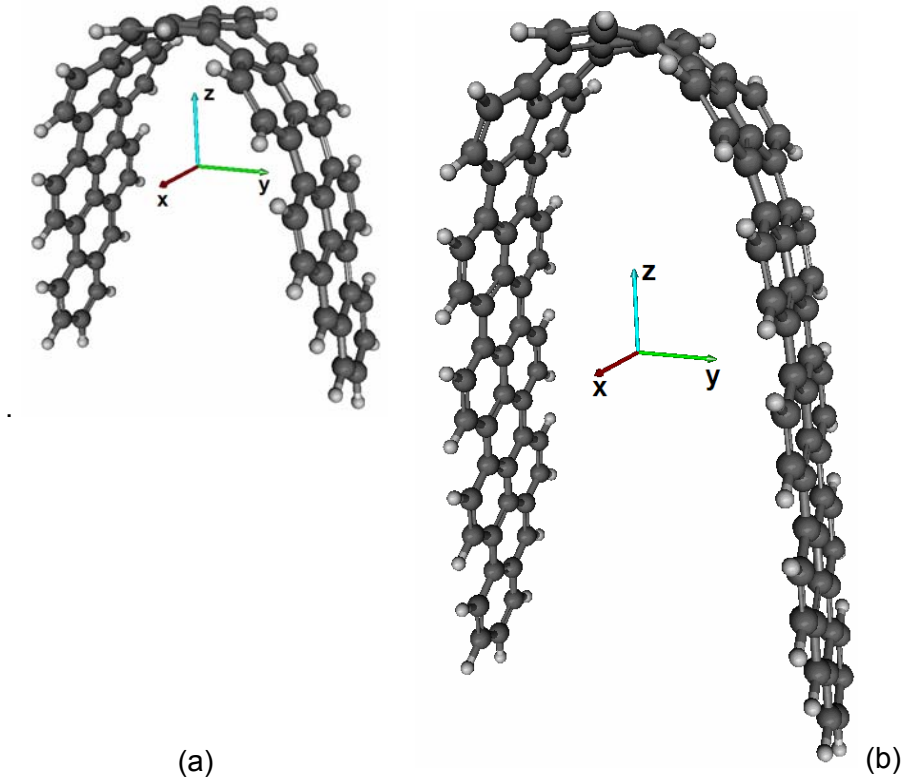


Figura 4.40. Deformação das nanofitas para E = 1,0 V/Å aplicado na direção do eixo Z. (a) (3,6)-AC (deflexão ~13 Å na direção Z); (b) (3,10)-AC (deflexão de ~22 Å).

Comparando os comportamentos das nanofitas (3,6)-AC e (3,6)-ZZ, pode-se dizer que a nanofita (3,6)-ZZ se curva mais facilmente do que a (3,6)-AC para campo aplicado na direção do eixo X. Quando o campo está na direção do eixo Y, constatamos que a nanofita (3,6)-AC é mais influenciada do que a (3,6)-ZZ: ela fica mais estreita e a variação de seu comprimento em relação ao da nanofita (3,6)-ZZ é maior (~5 vezes), sob a ação do mesmo campo elétrico. Para o campo aplicado no eixo Z, as nanofitas (3,6)-ZZ tendem a se curvar para campos elétricos mais baixos, em comparação à (3,6)-AC. Esta tendência foi confirmada pela comparação das constantes de elasticidade K das nanofitas (3,2)-ZZ(AC), (3,6)-ZZ(AC) e (3,10)-ZZ(AC), obtidas a partir das curvas de energia total em função da deflexão das nanofitas, frente aos campos elétricos aplicados. O valor de K para as nanofitas ZZ é de ~0,15 hartree/ $Å^2$ e para as nanofitas AC de ~0,32 hartree/ $Å^2$, que correspondem a módulos de Young na faixa 0,8-1,7 TPa. A obtenção teórica da resposta mecânica frente ao campo elétrico aplicado é interessante uma vez que experimentalmente é difícil quantificar tais efeitos em escala nanométrica. Por outro lado, os efeitos mecânicos provocados pela aplicação do campo elétrico (encurvamento, estreitamento e alongamento) tendem a provocar tensões no dispositivo baseado em nanofita de grafeno.

Os campos elétricos aplicados nas direções dos eixos X e Z podem ser relacionados a uma voltagem de *gate* e o campo aplicado na direção do eixo Y pode ser relacionado ao *bias*. Como foi observado, há uma tendência das nanofitas de se curvarem em torno dos eixos X e Z para o campo aplicado nestas direções e de se esticarem para o campo aplicado na direção do eixo Y. Isto mostra que, experimentalmente, pode haver uma tensão mecânica entre as nanofitas e um substrato ou eletrodos provocada pela aplicação de voltagens; além disso, as curvaturas que ocorrem com o campo aplicado nas direções X e Z podem provocar, ainda, perda da aderência das nanofitas ao substrato, o que pode interferir no desempenho do dispositivo.

Em resumo, nossos cálculos permitiram estudar a influência do campo elétrico sobre a estrutura atômica de uma nanofita. Juntamente com a deformação estrutural há uma mudança da densidade de carga, que tem influência na estrutura eletrônica, que por sua vez está intimamente ligada aos canais de condução de corrente no transporte molecular quântico, como veremos mais adiante.

4.1.5 – Distribuições de Cargas das Nanofitas Sujeitas a Campo Elétrico Externo

Para a situação de campo externo nulo, como já foi visto (secção 4.1.2), verificamos que nas bordas *zigzag,* os átomos de carbono apresentam carga negativa; os átomos de hidrogênio apresentam carga positiva e nas bordas *armchair* os átomos de carbono ligados aos átomos de hidrogênio apresentam carga negativa. Já os átomos de carbono no corpo das nanofitas possuem carga nula. Ao aplicar campo elétrico, constatamos que esta configuração muda; seus efeitos sobre as nanofitas (3,6)-ZZ e (3,6)-AC são apresentados nas Figs. 4.41-4.46. Em qualquer caso o corpo da nanofita tende a permanecer neutro mesmo quando sob a ação do campo elétrico. No caso da nanofita (3,6)-ZZ, verificamos que mesmo sob a ação do campo há uma tendência de serem mantidas bordas carregadas. Com o aumento do campo nas direções X ou Y, há uma nítida transferência de carga de uma borda para a outra na direção do campo. A carga nos átomos de borda para o campo máximo na direção X (na direção Y), são cerca de 2,5 (2,7) vezes maior que a carga correspondente na ausência de campo; para campos aplicados na direção Z, o efeito de transferência de carga só ocorre a partir de certo valor do campo, quando então a nanofita começa a se dobrar. As cargas nos átomos de borda para o campo máximo na direção Z, são cerca de 1,75 vezes maior que a carga correspondente na ausência de campo; neste caso, a

transferência de carga é como se fosse ao longo de duas nanofitas equivalentes dispostas na direção do campo.

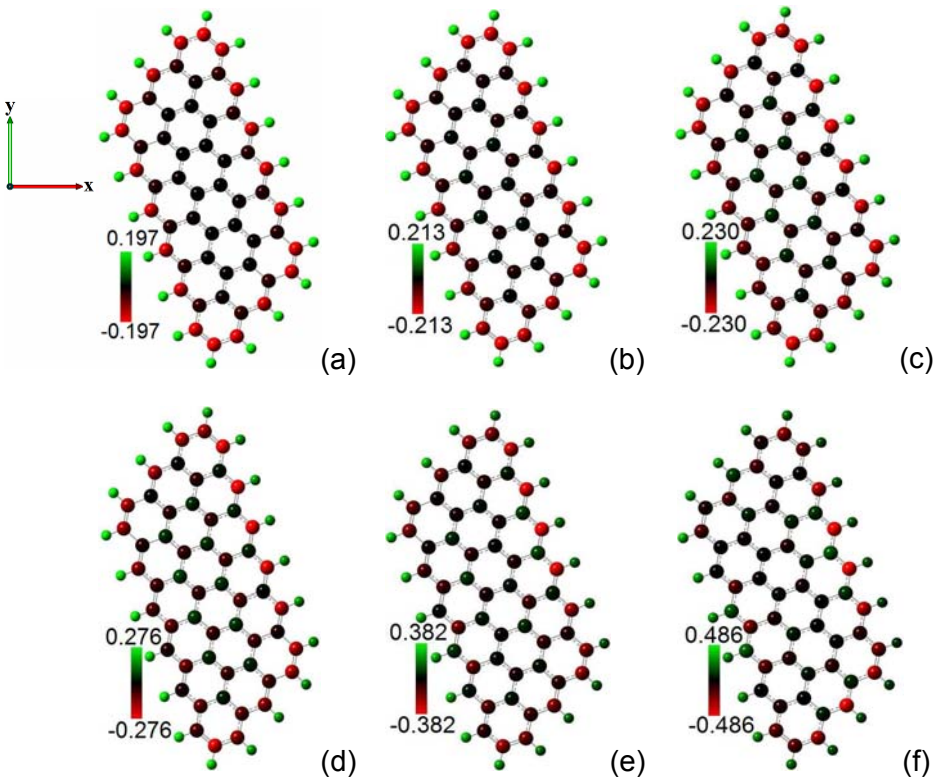


Figura 4.41. Distribuição de cargas da nanofita (3,6)-ZZ em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo X. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0 V/Å.

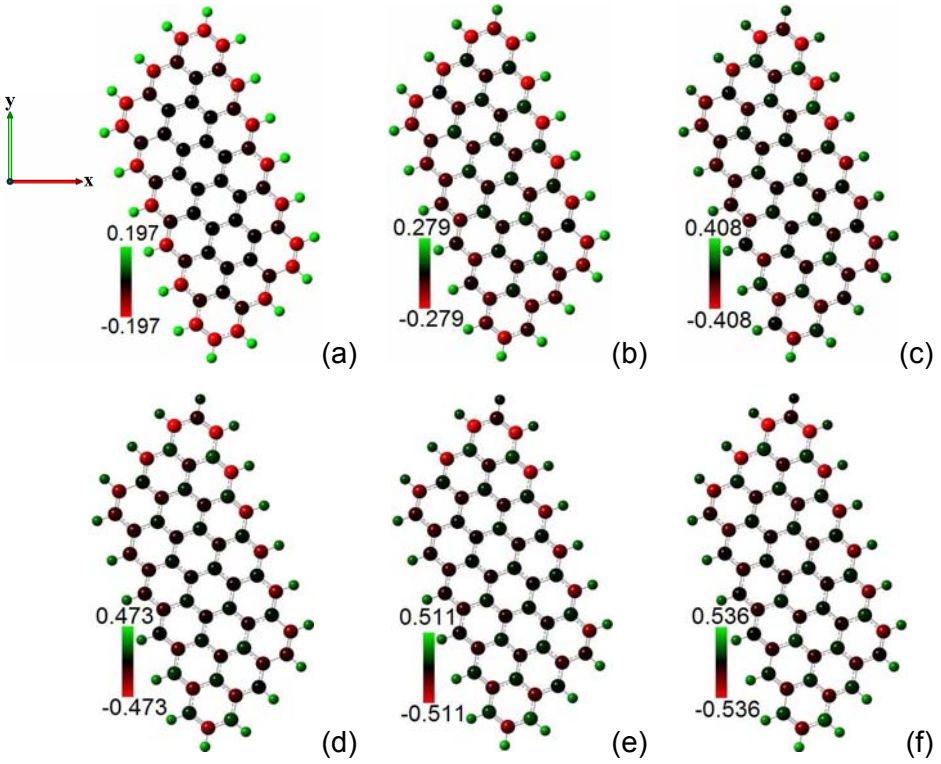


Figura 4.42. Distribuição de cargas da nanofita (3,6)-ZZ em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Y. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0 V/Å.

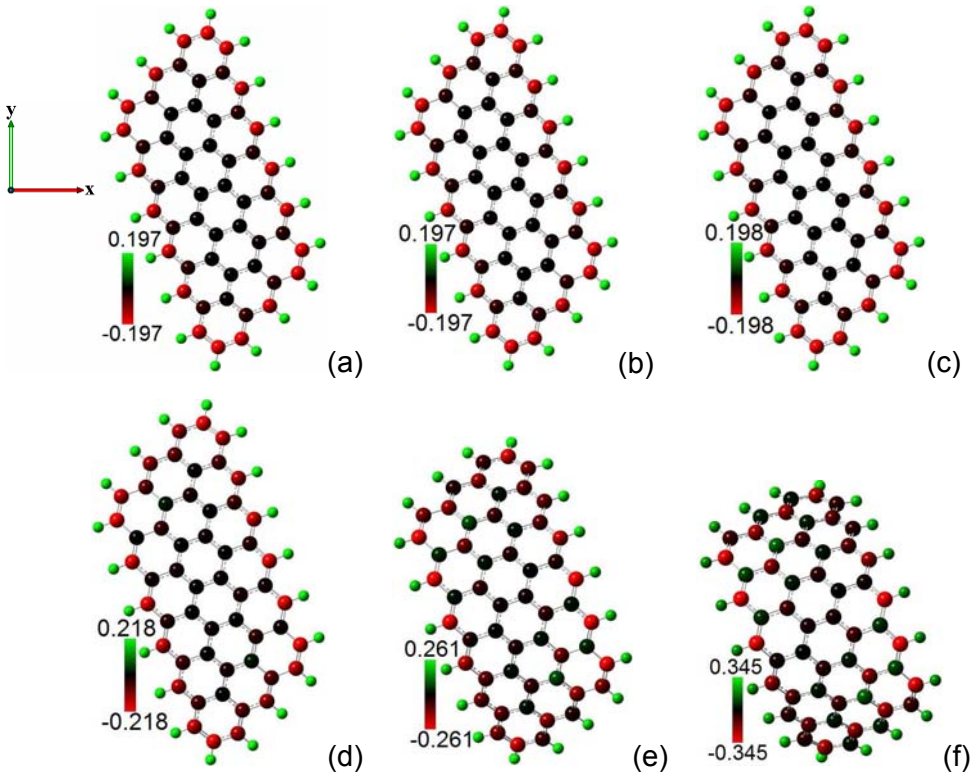


Figura 4.43. Distribuição de cargas da nanofita (3,6)-ZZ em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Z. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0 V/Å.

No caso da nanofita (3,6)-AC, o efeito de transferência de carga quando o campo é aplicado na direção X é menor que no caso da (3,6)-ZZ, e ocorrem dipolos locais ao longo das bordas AC. As cargas atômicas para campo máximo na direção X são cerca de 1,4 vezes maior que para campo nulo. Para campo aplicado na direção Y, observamos uma maior transferência de carga que para a (3,6)-ZZ, as cargas atômicas para campo máximo na direção Y, sendo cerca de 3,2 vezes maior que para campo nulo, e a formação de um dipolo envolvendo as extremidades da nanofita. Da mesma forma que para as nanofitas (3,6)-ZZ, há uma transferência de carga após o dobramento da nanofita, com uma carga para campo máximo na direção Z, 1,95 vezes maior do que na ausência de campo. É aparente que as diferentes respostas das nanofitas (3,6)-ZZ e (3,6)-AC aos diferentes valores e direções do campo elétrico são devidas principalmente às naturezas das bordas *zigzag* e *armchair*.

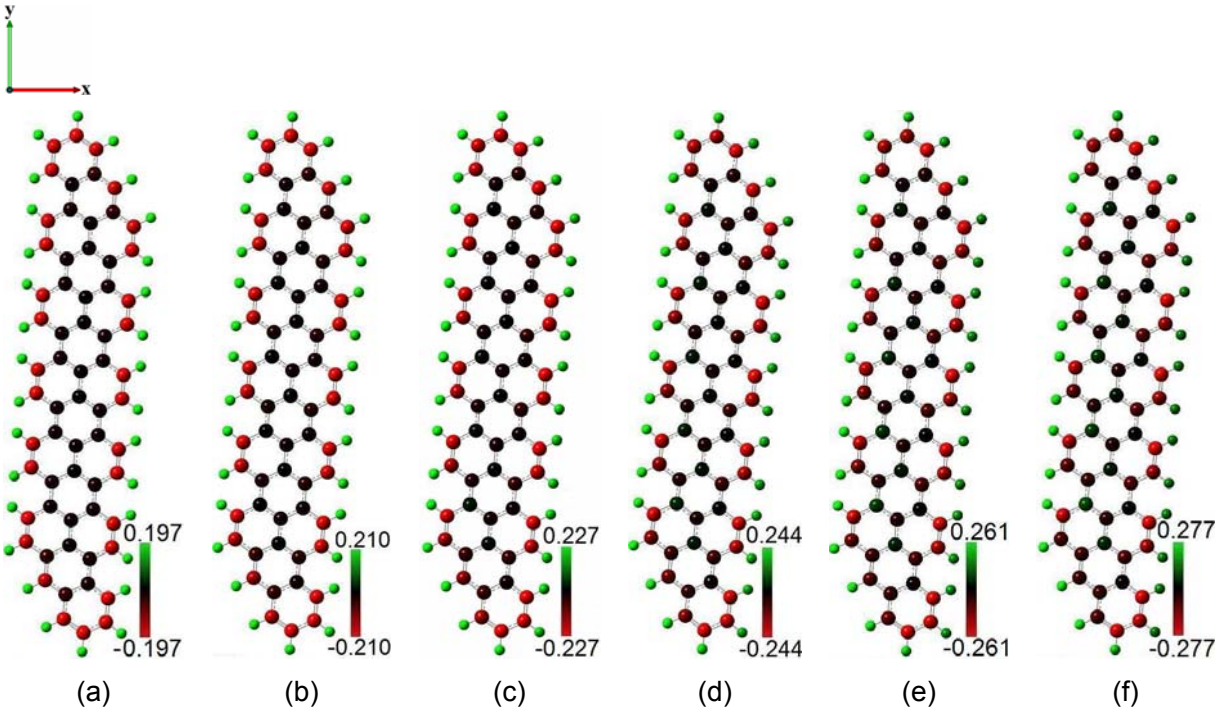


Figura 4.44. Distribuição de cargas da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo X. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0 V/Å.

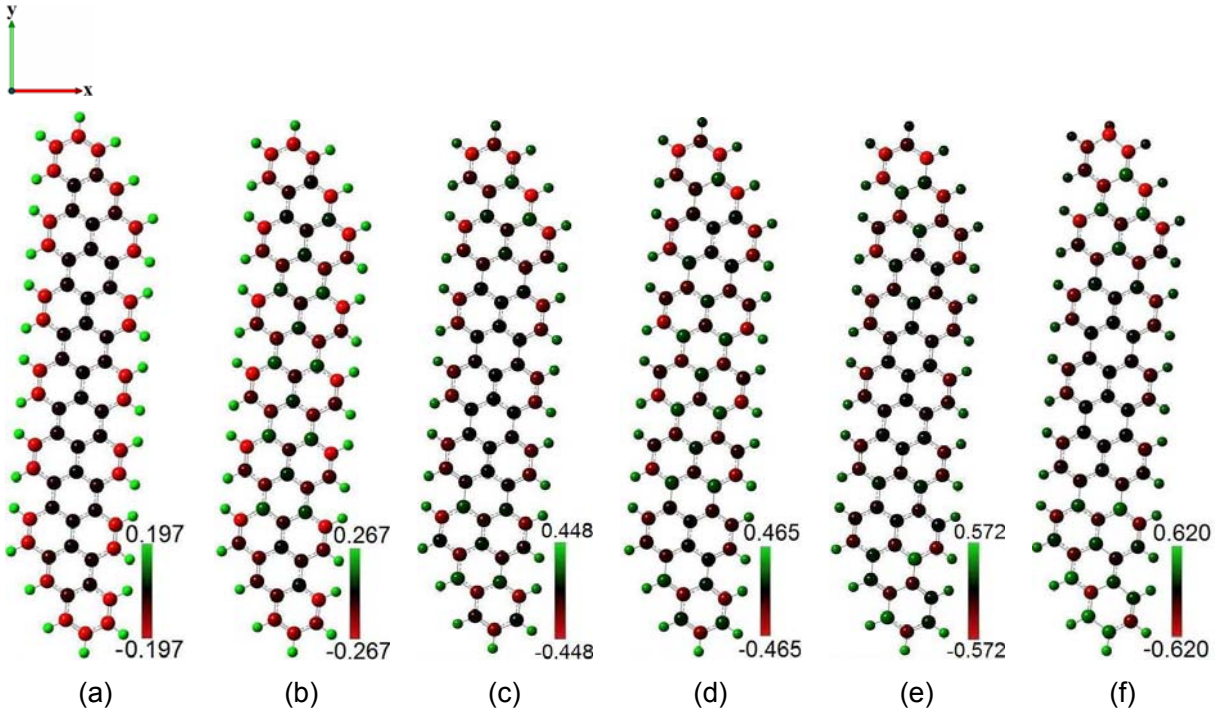


Figura 4.45. Distribuição de cargas da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Y. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0 V/Å.

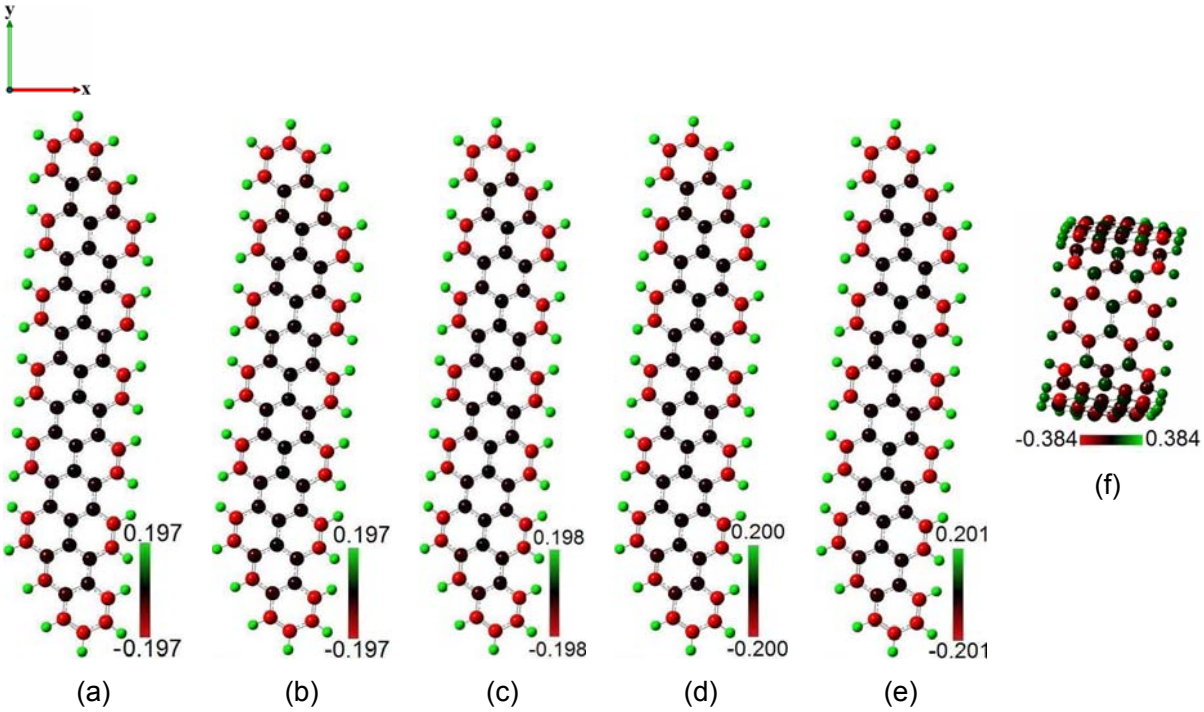


Figura 4.46. Distribuição de cargas da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Z. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0 V/Å.

4.1.5.1 – Análise Detalhada das Variações das Cargas nas Nanofitas ZZ e AC

Analisando a nanofita (3,6)-ZZ (Fig. 4.47) e considerando campo elétrico aplicado na direção do eixo X, constatamos que cada átomo de carbono ao longo das bordas (Fig. 4.49 (a)) sofre variações de carga monotônicas com o aumento do campo; estas variações não são uniformes, as maiores ocorrendo no centro das bordas. No caso dos átomos das ligações C-C do corpo da nanofitas (Fig. 4.49 (b)), verificamos que as variações de carga geralmente são uniformes e não são monotônicas. Para essa direção de campo, as maiores variações nas bordas e no corpo da nanofita são, respectivamente, ~0,35 e ~0,075 *e*.

Para campo elétrico aplicado na direção do eixo Y (Fig. 4.50), as variações das cargas em cada átomo não são nem monotônicas e nem uniformes nas bordas (Fig. 4.50 (a)). Para os átomos das ligações no corpo das nanofitas (Fig. 4.50 (a)), verificamos que as variações das cargas são geralmente uniformes com exceção dos átomos das extremidades. As maiores variações das cargas nas bordas e no corpo da nanofitas foram, respectivamente de ~0,30 e ~0,40 *e*.

No eixo Z (Fig. 4.51), o campo aplicado provoca variações monotônicas das cargas e não uniformes a partir de E =0,6 V/Å para as ligações C-C e C=C das bordas (Fig. 4.51 (a)) e para as ligações C-C no corpo da nanofita (Fig. 4.51 (a)). Nesta

direção, as maiores variações para as ligações das bordas e do corpo são, respectivamente, de ~0,19 e ~0,17 *e*.

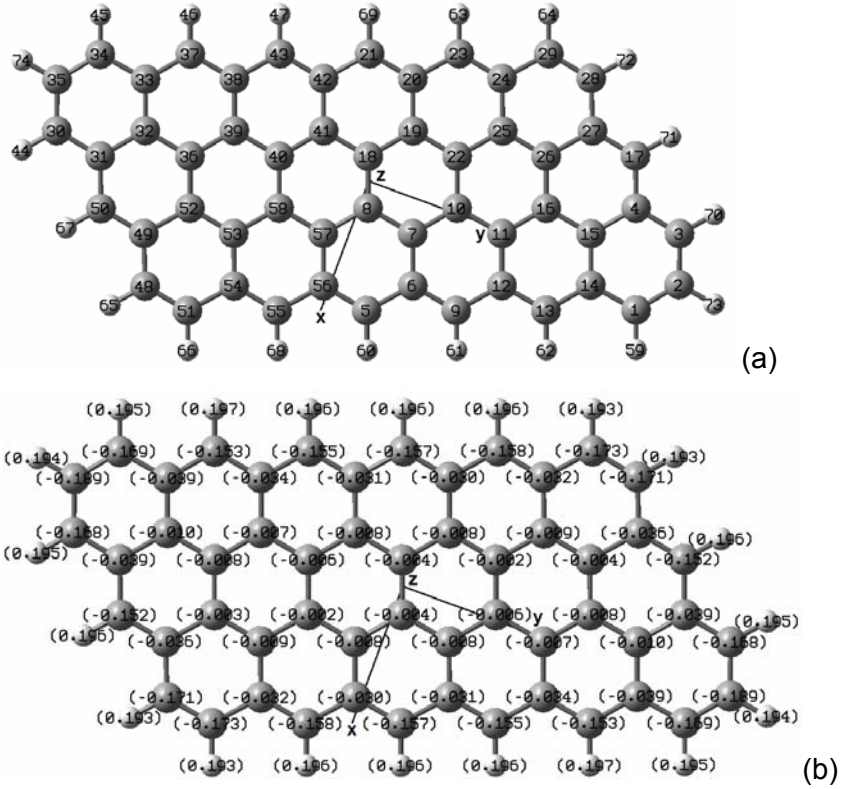


Figura 4.47. Nanofita (3,6)-ZZ. (a) Numeração; (b) cargas dos átomos para campo externo nulo.

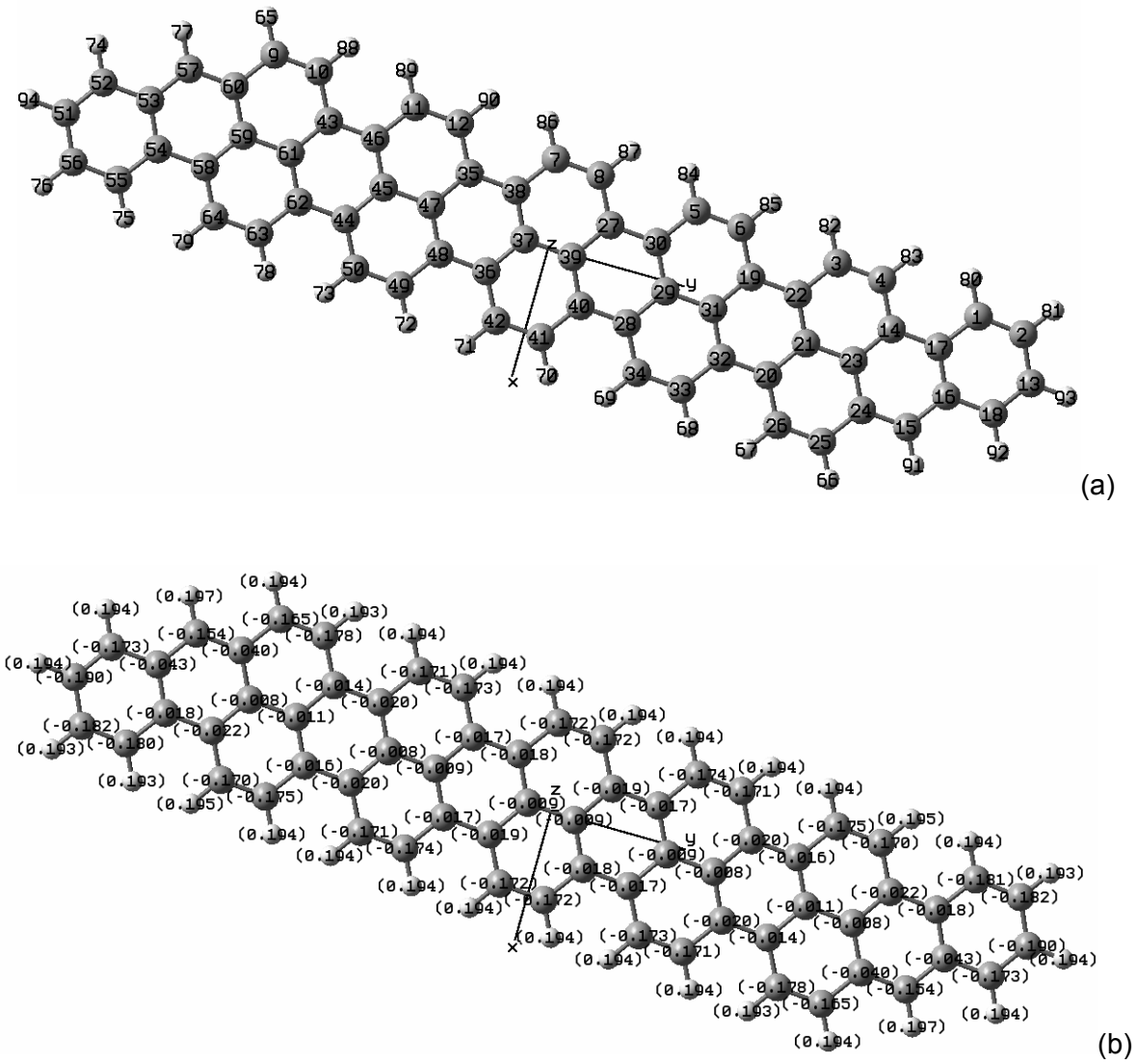
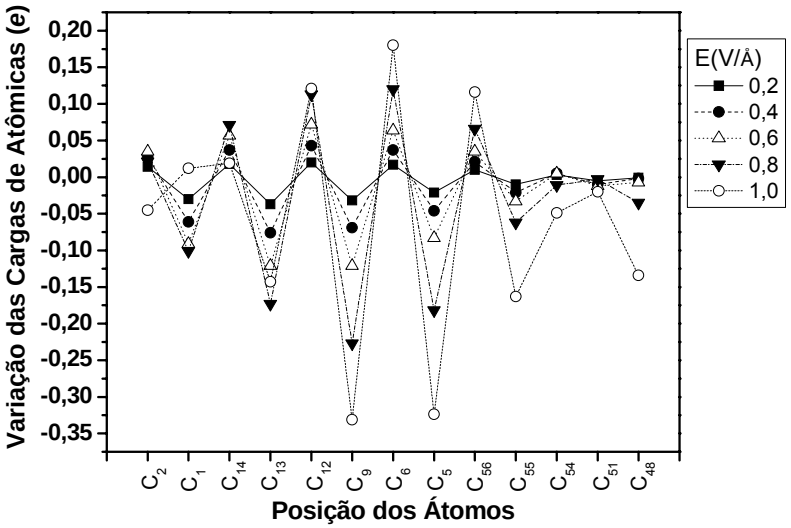


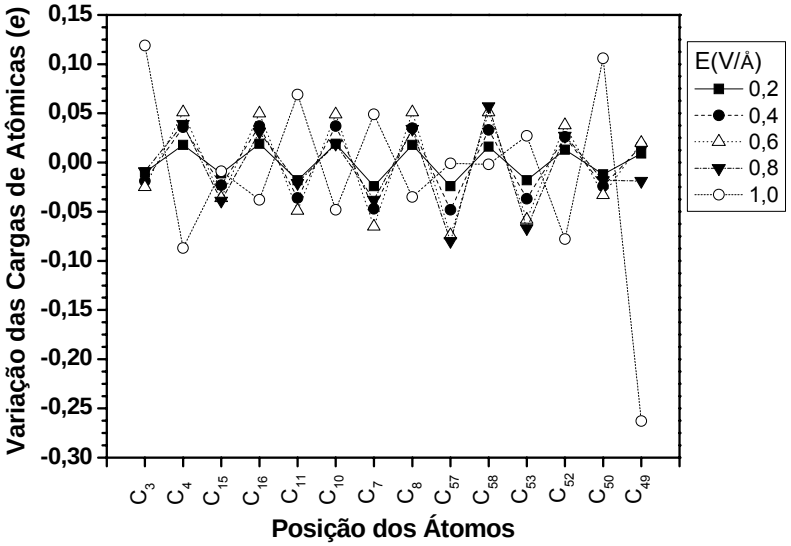
Figura 4.48. Nanofita (3,6)-AC. (a) Numeração; (b) cargas dos átomos para campo externo nulo.

No caso das ligações C-H (Fig. 4.49 (c), 4.50(c), 4.51 (c)), observamos que as variações de carga não foram uniformes ao longo da borda em todas as direções de campo aplicado, que foram monotônicas para o campo aplicado na direção X e não monotônicas para as direções Y e Z. As maiores variações para o campo aplicado na direção dos eixos X, Y e Z foram, respectivamente, de ~0,08; 0,08; 0,05 *e* nos átomos de hidrogênio de ~0,35; 0,30; 0,19 *e* nos átomos de carbono.

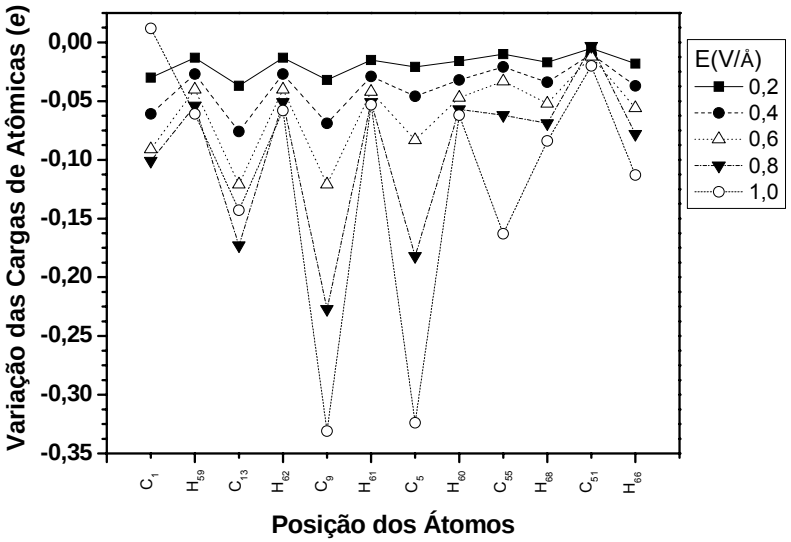
No caso das nanofitas (3,6)-AC, são mostradas nas Figs. 4.52-4.54, as variações de carga dos átomos das ligações da borda, do corpo e das ligações C-H, para os campos aplicados nas direções dos eixos X, Y e Z, a partir das quais o mesmo tipo de análise pode ser feita.



(a)

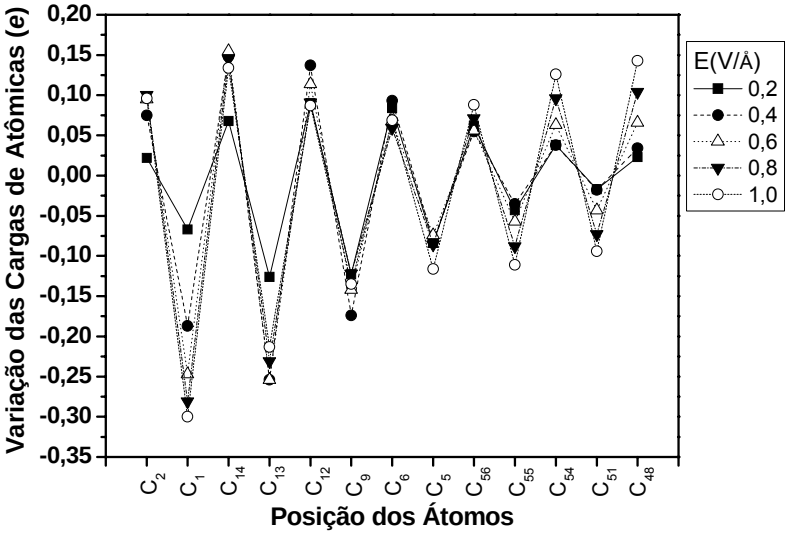


(b)

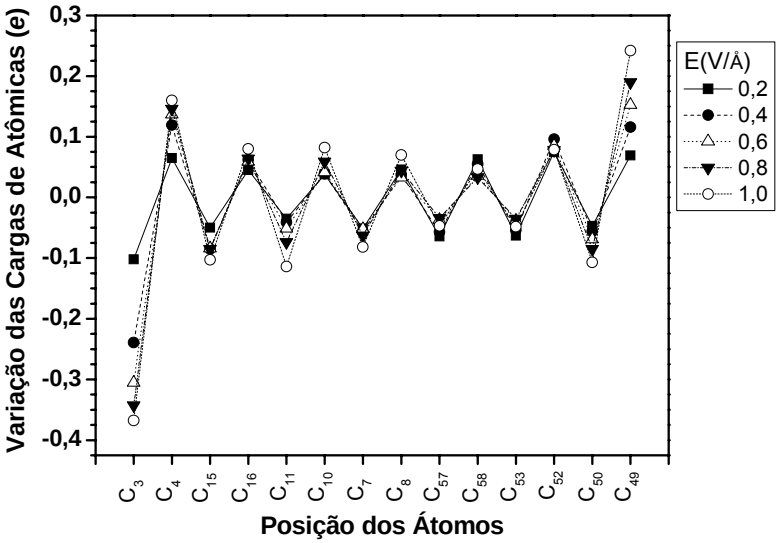


(c)

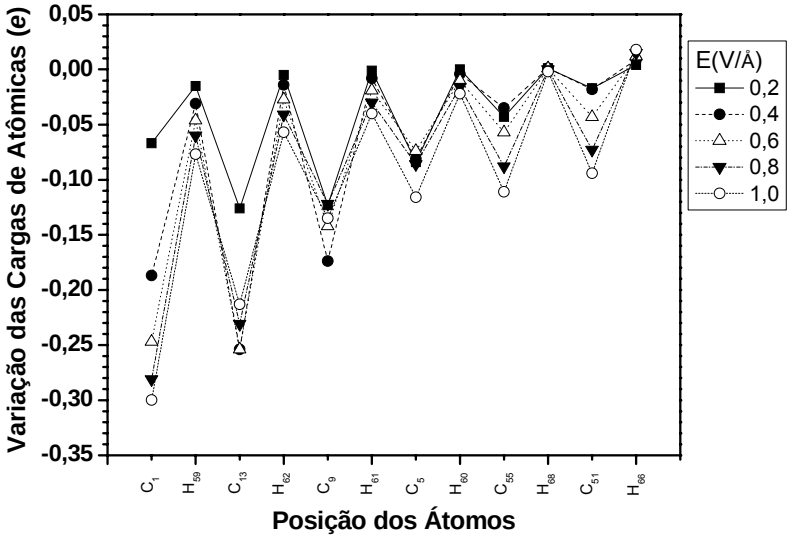
Figura 4.49. Variações das cargas nos átomos da nanofita (3,6)-ZZ com o campo elétrico aplicado na direção do eixo X. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.



(a)



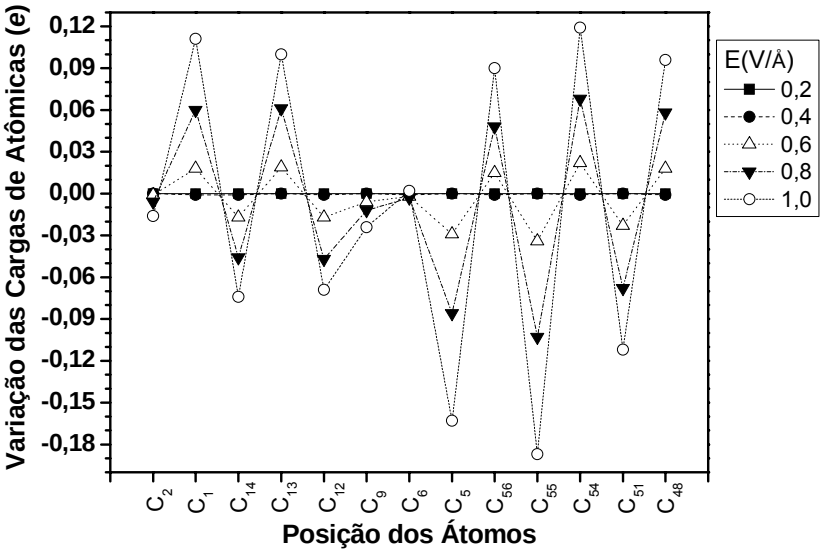
(b)



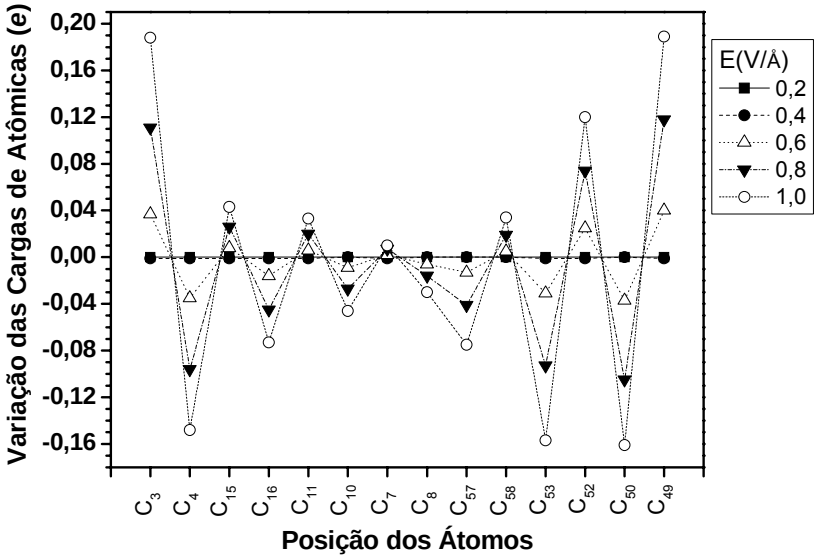
(c)

Figura 4.50. Variações das cargas nos átomos da nanofita (3,6)-ZZ com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Y. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

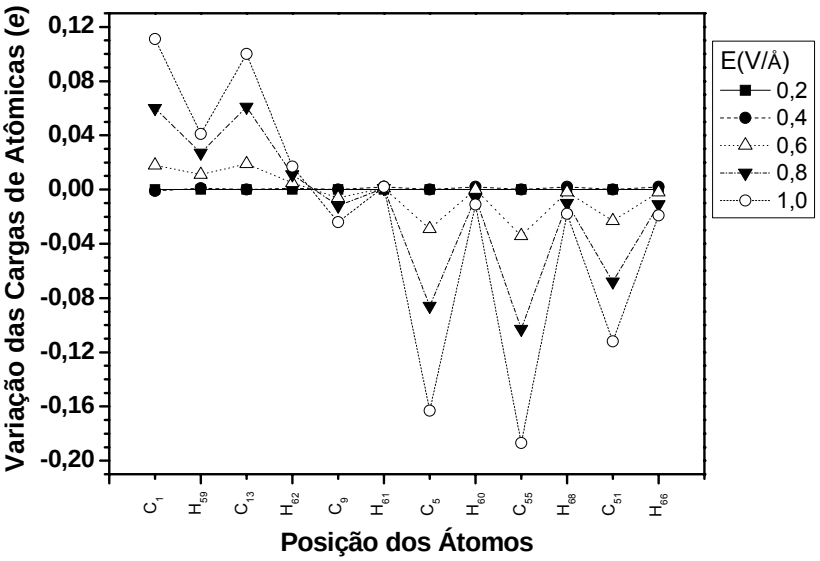
.



(a)

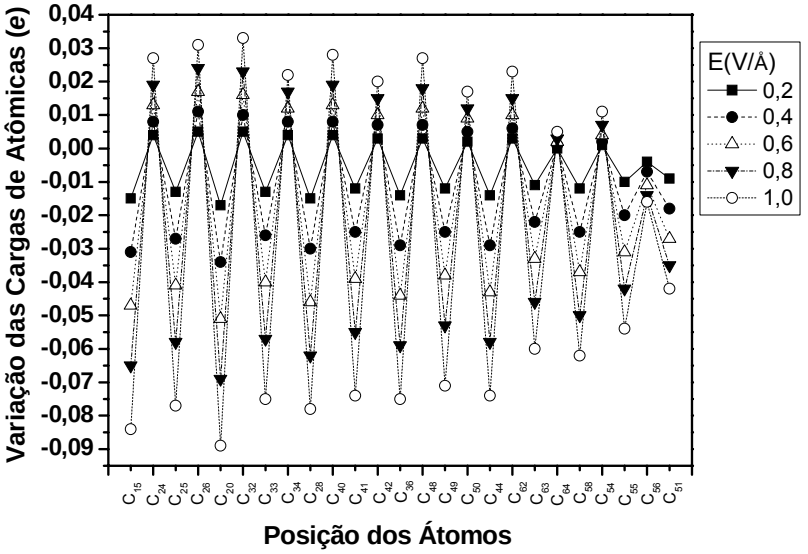


(b)

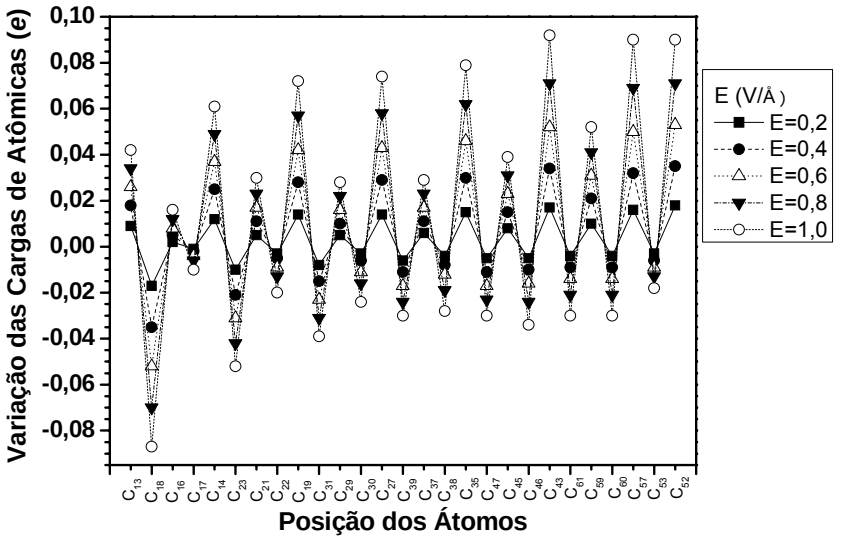


(c)

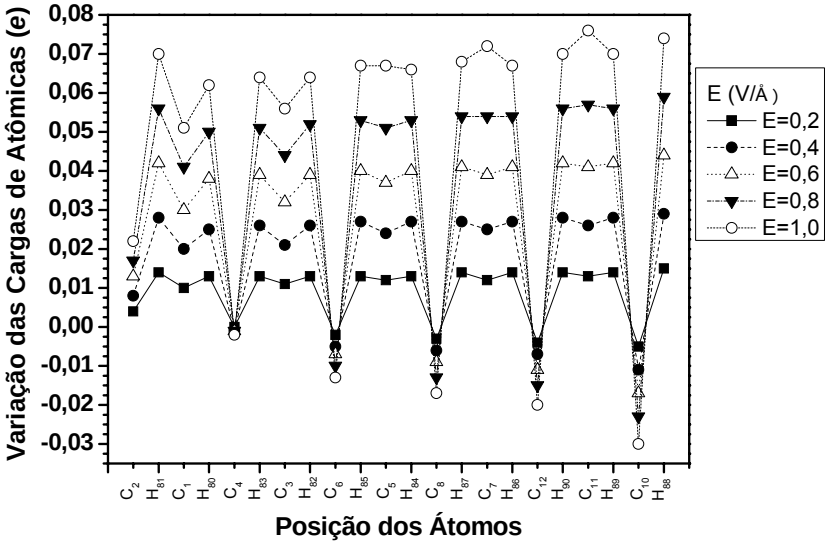
Figura 4.51. Variações das cargas nos átomos da nanofita (3,6)-ZZ com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Z. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.



(a)

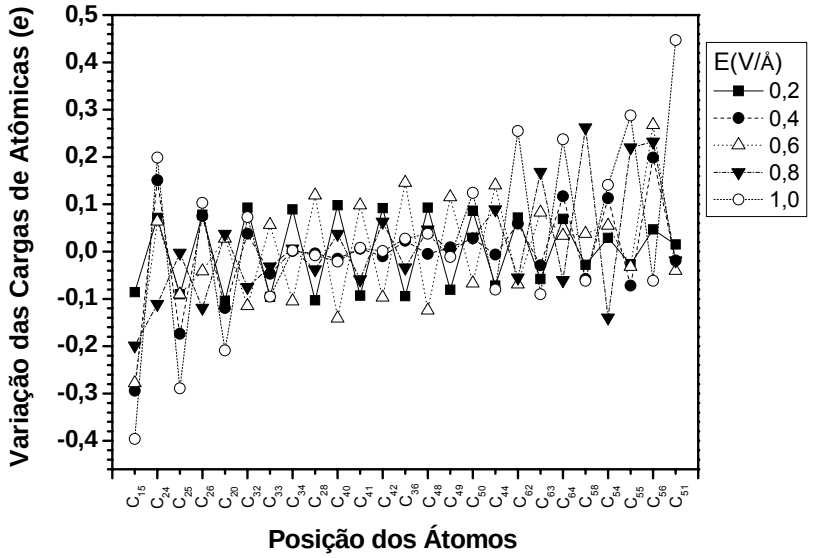


(b)

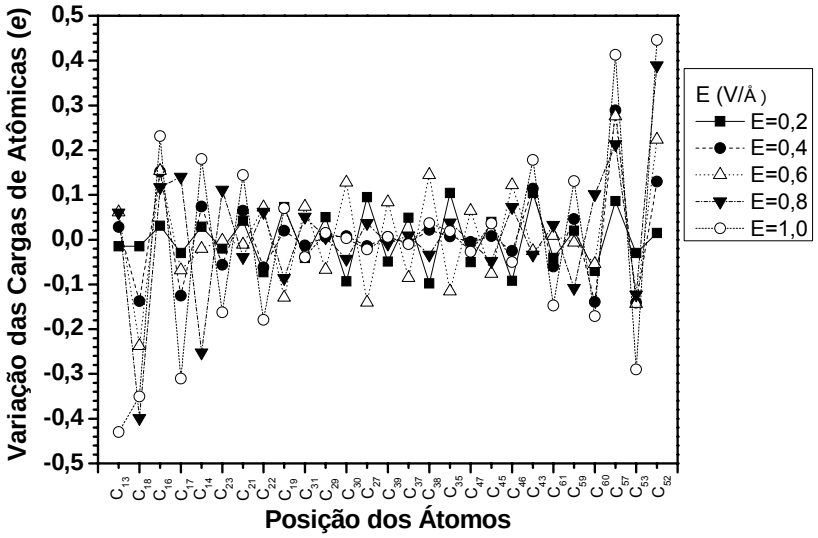


(c)

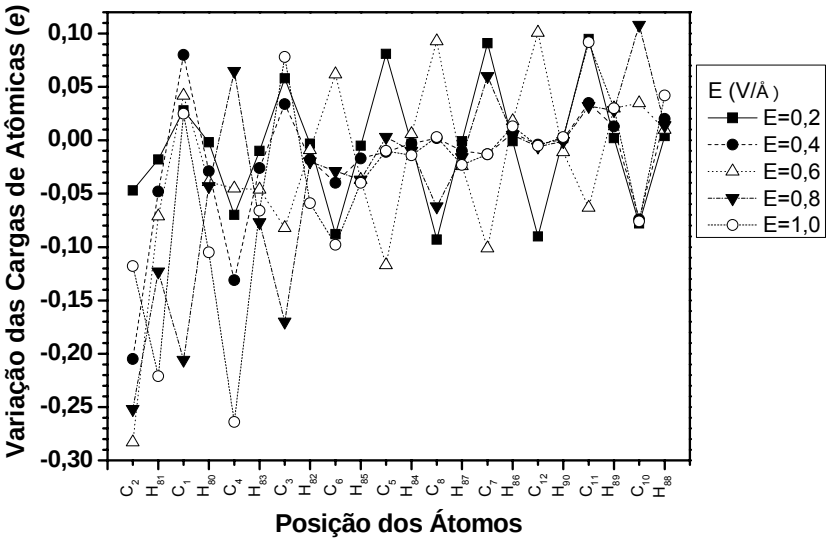
Figura 4.52. Variações das cargas nos átomos da nanofita (3,6)-AC com o campo elétrico aplicado na direção do eixo X. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.53. Variações das cargas nos átomos da nanofita (3,6)-AC com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Y. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

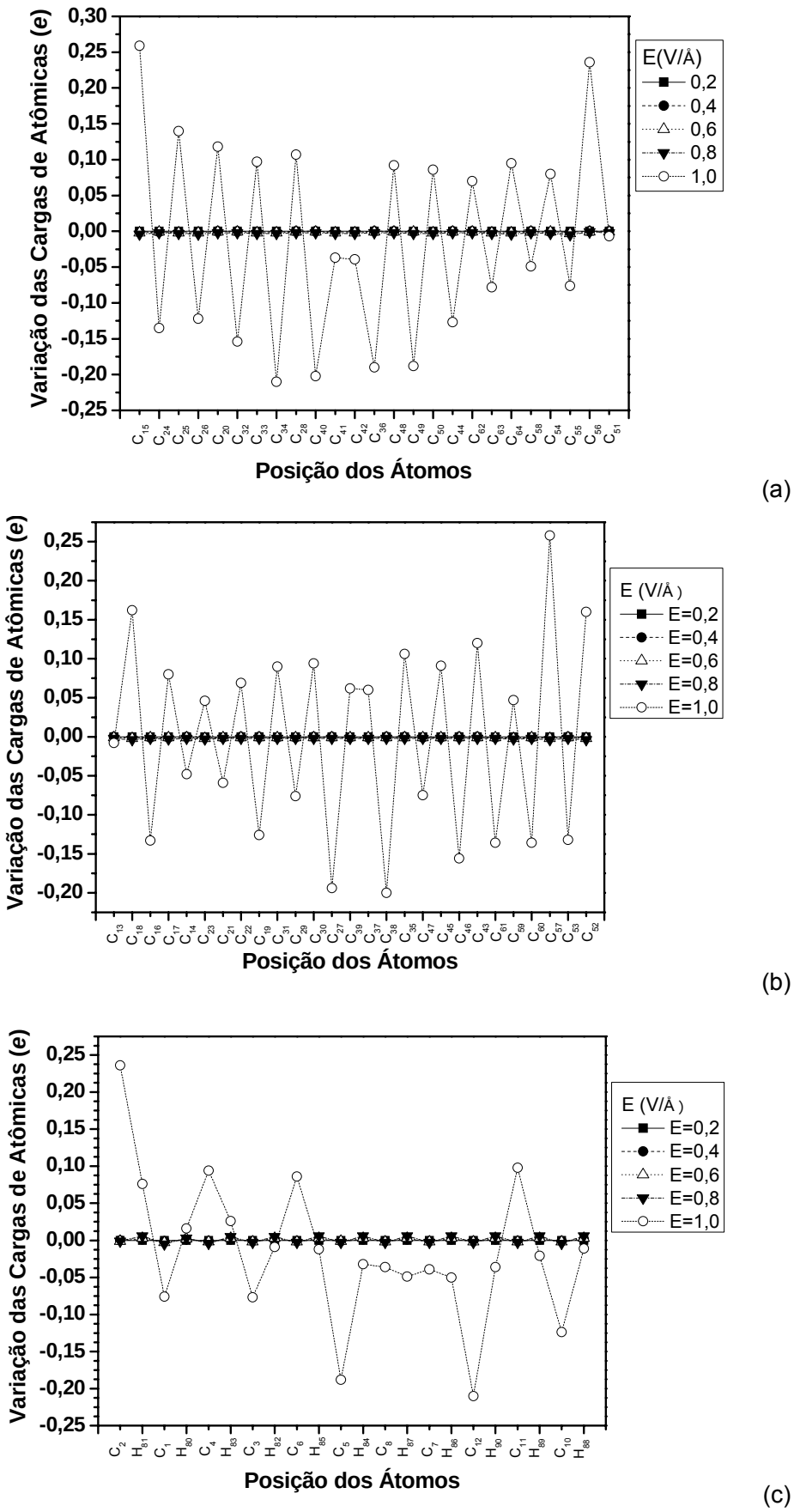


Figura 4.54. Variações das cargas nos átomos da nanofita (3,6)-AC com o campo elétrico aplicado na direção do eixo Z. (a) Ligações carbono-carbono da borda; (b) ligações carbono-carbono fora da borda; (c) ligações C-H.

4.1.5.2 – Momentos de Dipolo das Nanofitas AC e ZZ

Como foi visto, na análise da variação da estrutura atômica, há uma tentativa de alinhamento das nanofitas com o campo elétrico aplicado. Tal efeito se deve principalmente à polarização elétrica, que provoca uma separação de cargas negativas e positivas em direções opostas [61]. Essa redistribuição das cargas, que ocorre devida à interação do campo com o sistema de elétrons π deslocalizados, provoca o surgimento de um momento de dipolo tal como acontece com moléculas orgânicas conjugadas [62].

Nas Tabelas 4.VIII e 4.IX, são mostrados os momentos de dipolo para as nanofitas (3,6)-ZZ e (3,6)-AC; notamos que há uma dependência do momento de dipolo com o módulo e com a direção do campo elétrico externo e que o dipolo tende a alinhar-se na direção do campo elétrico. Os momentos de dipolo, para campos aplicados na direção Y, são maiores que os momentos de dipolo aplicados na direção X (~3 vezes maiores para as nanofitas (3,6)-ZZ e ~5 vezes para as (3,6)-AC); por outro lado, para as (3,6)-AC são ~3 vezes maiores que para as (3,6)-ZZ. Para campos aplicados na direção Z, os momentos de dipolo só são significativos quando as nanofitas se dobram (E ~1,0 V/Å).

As Figs. 4.55 e 4.56 mostram a variação dos momentos de dipolo de nanofitas de vários comprimentos em função da intensidade do campo elétrico. Notamos que há um comportamento predominantemente linear; observamos, mais uma vez, que para campo elétrico na direção Z, a nanofita só adquire momento de dipolo significativo acima de certo valor de campo elétrico, quando então, ela se dobra.

Das curvas de momento de dipolo em função do campo elétrico é possível obter a polarizabilidade elétrica das nanofitas a partir de suas inclinações. Esta grandeza usada para avaliar a modificação da distribuição das cargas nas nanofitas é definida como a medida de quão facilmente uma molécula polariza-se em resposta a um campo elétrico externo aplicado [63].

As polarizabilidades elétricas encontradas para as nanofitas (3,2)-ZZ, (3,6)-ZZ e (3,10)-ZZ (Fig. 4.55) são respectivamente 24,93, 54,71 e 116,41 debye/VÅ^{-1} para campo na direção do eixo X e 13,96, 106,85 e 308,73 debye/VÅ^{-1} para campo na direção Y. As polarizabilidades elétricas encontradas para as nanofitas (3,2)-AC, (3,6)-AC e (3,10)-AC (Fig. 4.56) são respectivamente 14,57, 38,09 e 59,66 debye/VÅ^{-1} para campo na direção do eixo X e 34,51, 340,59 e 1103,27 debye/VÅ^{-1} para campo na direção Y.

Tabela 4.VIII. Momentos de dipolo da nanofita (3,6)-ZZ para campos elétricos aplicados nas direções dos eixos X, Y, Z.

E (V/ Å)	μ (debye) – eixo x			Total	μ (debye) – eixo y			Total	μ (debye) – eixo z			Total
	x	y	z		x	y	z		x	y	z	
0	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001
0,2	-7,392	-1,664	0,000	7,577	-1,080	-24,879	0,000	24,902	0,000	0,000	-0,302	0,302
0,4	-15,014	-3,604	0,000	15,440	0,857	-54,924	-0,001	54,931	-0,001	-0,002	-0,618	0,618
0,6	-23,339	-6,157	0,000	24,137	3,155	-73,253	-0,001	73,320	0,005	0,000	-3,654	3,654
0,8	-35,131	-7,581	0,000	35,940	4,864	-89,269	-0,001	89,402	0,004	0,005	-13,326	13,326
1,0	-55,349	16,793	0,010	57,841	6,605	-107,003	-0,001	107,207	0,006	-0,016	-26,809	26,809

Tabela 4.IX. Momentos de dipolo da nanofita (3,6)-AC para campos elétricos aplicados nas direções dos eixos X, Y, Z.

E (V/ Å)	μ (debye) – eixo x			Total	μ (debye) – eixo y			Total	μ (debye) – eixo z			Total
	x	y	z		x	y	z		x	y	z	
0	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001
0,2	-7,320	-1,059	0,000	7,397	-1,374	-30,635	0,000	30,666	0,002	0,000	-0,403	0,403
0,4	-14,680	-2,210	0,000	14,846	-5,134	-110,805	0,000	110,924	0,000	0,000	-0,815	0,815
0,6	-22,115	-3,562	0,000	22,400	-5,382	-153,464	0,000	153,559	0,002	0,001	-1,252	1,252
0,8	-29,677	-5,263	0,000	30,140	-6,165	-234,530	0,000	234,611	0,001	0,000	-1,719	1,719
1,0	-37,424	-7,538	0,000	38,176	-10,866	-345,770	0,000	345,930	-0,151	-0,422	-81,617	81,618

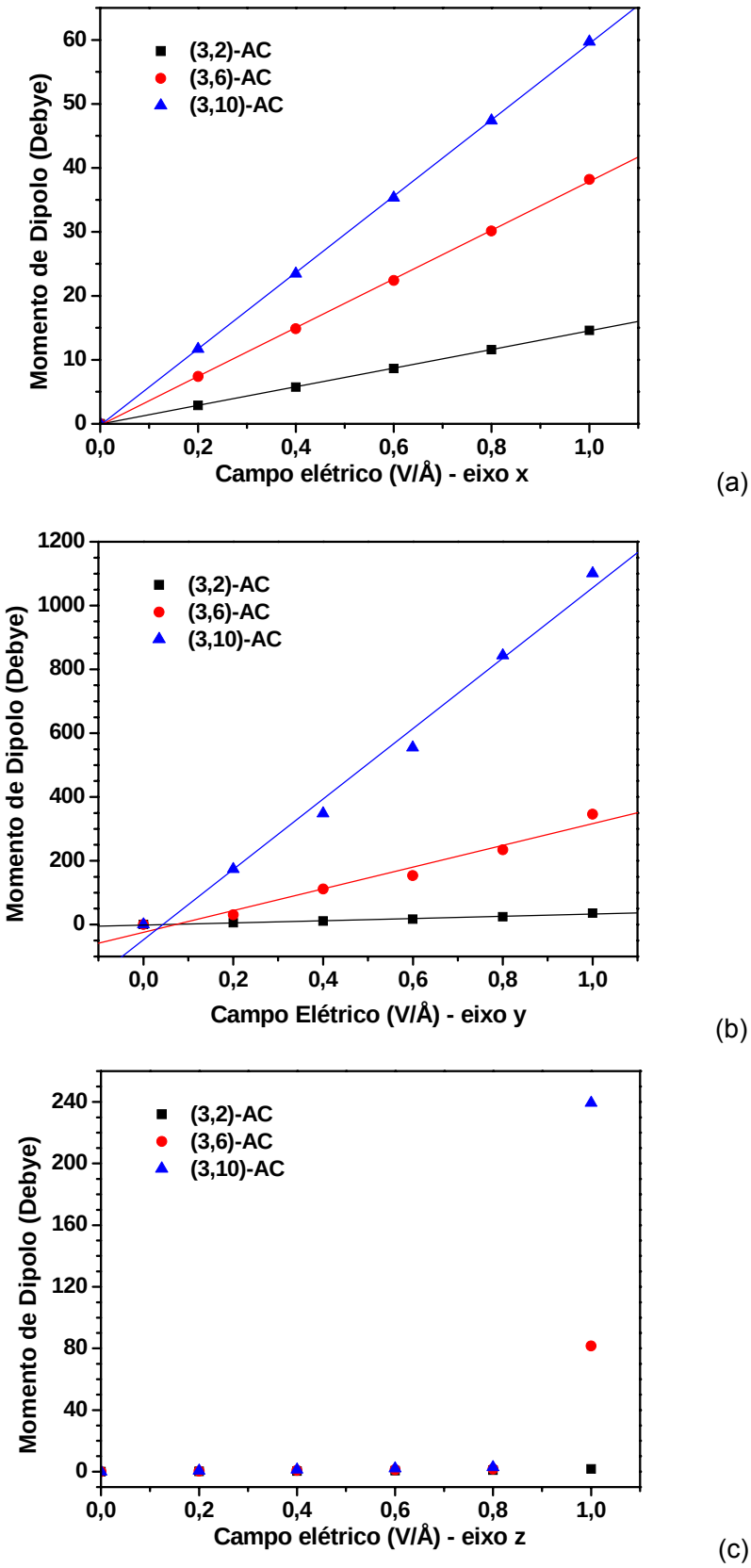
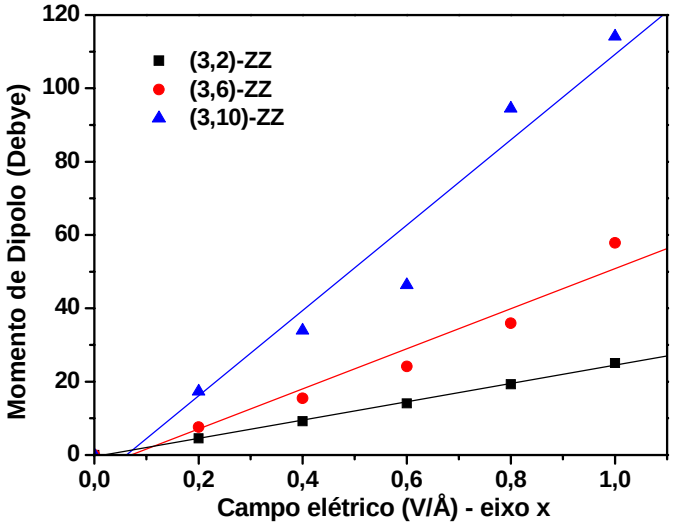
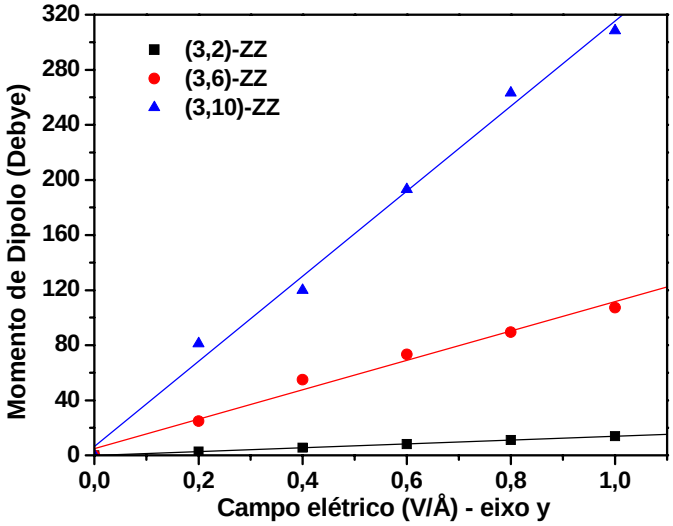


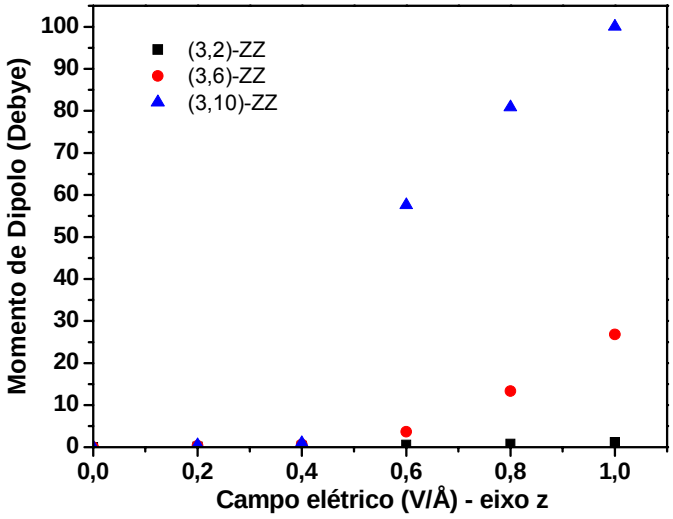
Figura 4.55. Variação do momento de dipolo das nanofitas AC com o campo elétrico aplicado nos eixos X (a), Y (b) e Z (c).



(a)



(b)



(c)

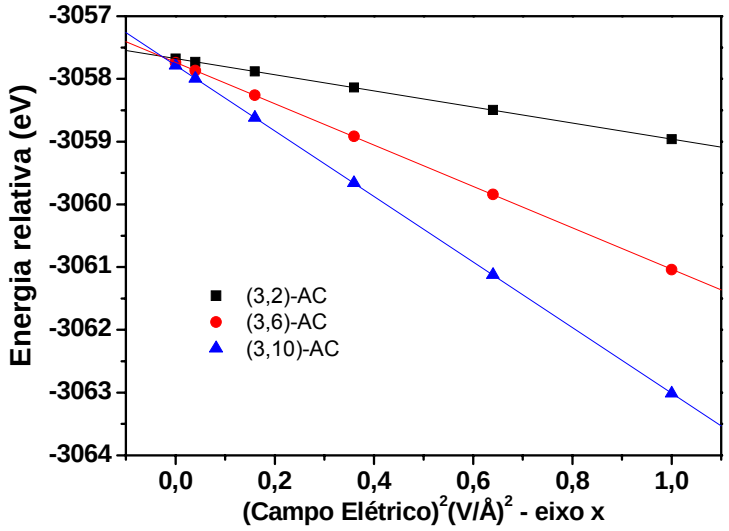
Figura 4.56. Variação do momento de dipolo das nanofitas ZZ com o campo elétrico aplicado nos eixos X (a), Y (b) e Z (c).

Outra maneira de obter a polarizabilidade elétrica é por meio da relação entre a energia da molécula ε e o campo elétrico aplicado, descrita pela equação [64]

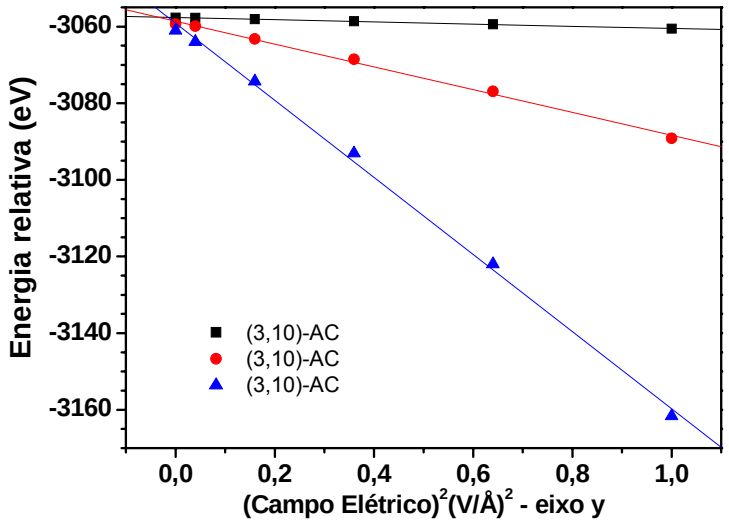
$$\varepsilon(E) = \varepsilon_0 - \frac{1}{2}\alpha E^2 - \frac{1}{4!}\gamma E^4 - \ldots, \tag{4.1}$$

em que, ε_0 é a energia da molécula na ausência do campo elétrico externo, α é a polarizabilidade elétrica.

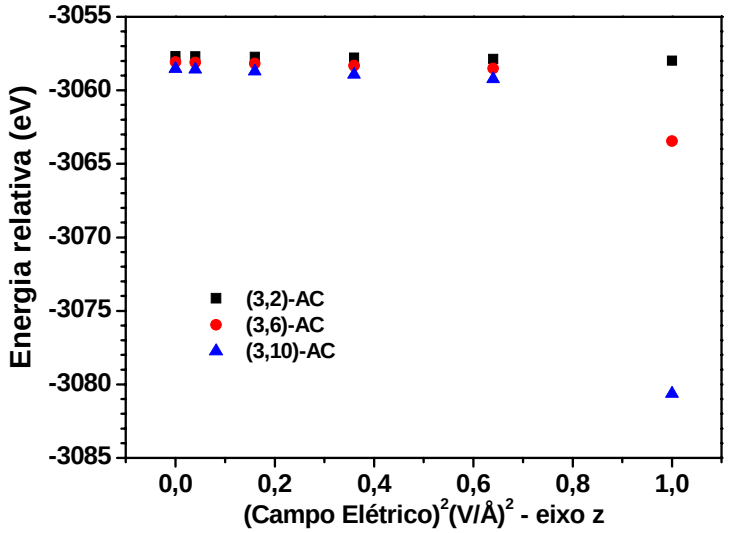
As Figs. 4.57 e 4.58 mostram as curvas de energia em função do quadrado do campo elétrico aplicado nas três direções (X, Y, Z) para as nanofitas AC e ZZ, respectivamente. Desta forma, as polarizabilidade elétricas encontradas para as nanofitas (3,2)-ZZ, (3,6)-ZZ e (3,10)-ZZ são respectivamente 21,98, 38,59 e 78,91 debye/VÅ^{-1} para campo na direção do eixo X e 11,71, 116,45 e 315, 94 debye/VÅ^{-1} para campo na direção Y. As polarizabilidade elétricas encontradas para as nanofitas (3,2)-AC, (3,6)-AC e (3,10)-AC são respectivamente 12,29, 31,68 e 50,11 debye/VÅ^{-1} para campo na direção do eixo X e 27,55, 285,70 e 965,95 debye/VÅ^{-1} para campo na direção Y. Tais valores devem ser comparados com os determinados anteriormente (página 92).



(a)

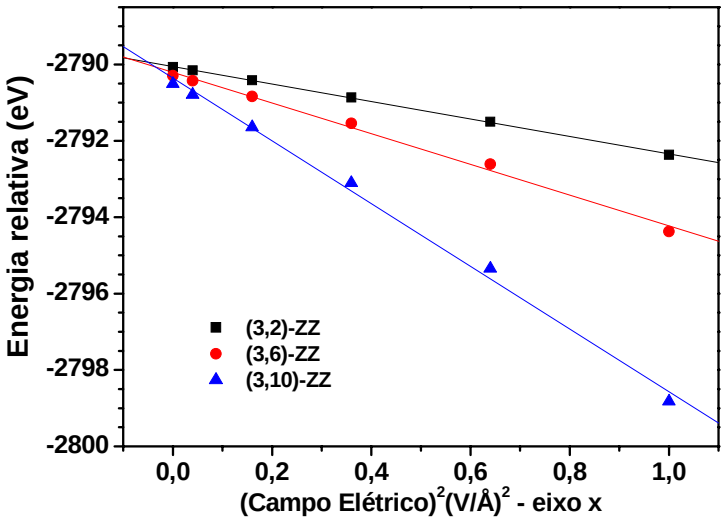


(b)

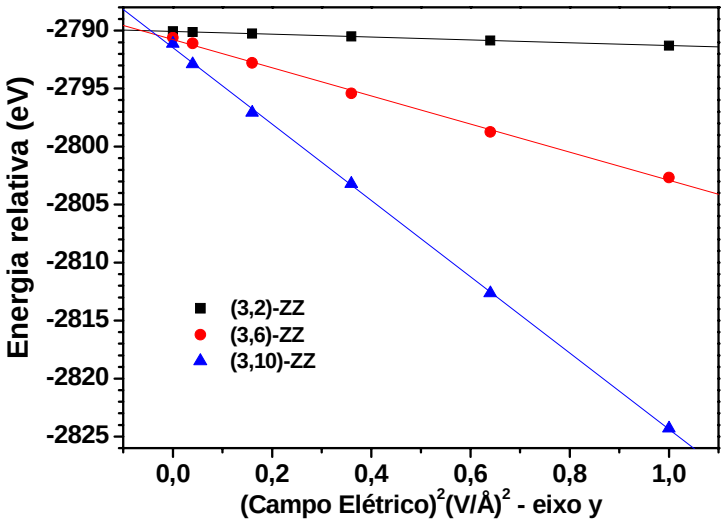


(c)

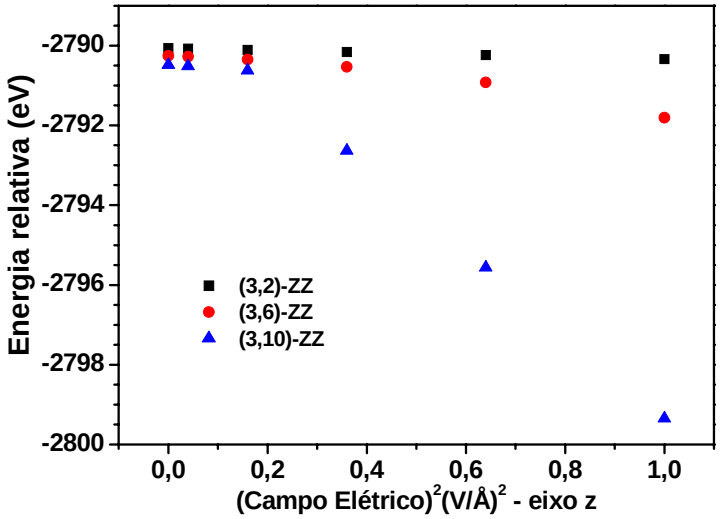
Figura 4.57. Variação da energia das nanofitas AC em função do quadrado do campo elétrico aplicado nos eixos X (a), Y (b) e Z (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.58. Variação da energia das nanofitas ZZ em função do quadrado do campo elétrico aplicado nos eixos X (a), Y (b) e Z (c).

4.1.6 – Estruturas Eletrônicas das Nanofitas de Grafeno Sujeitas a Campo Elétrico Externo

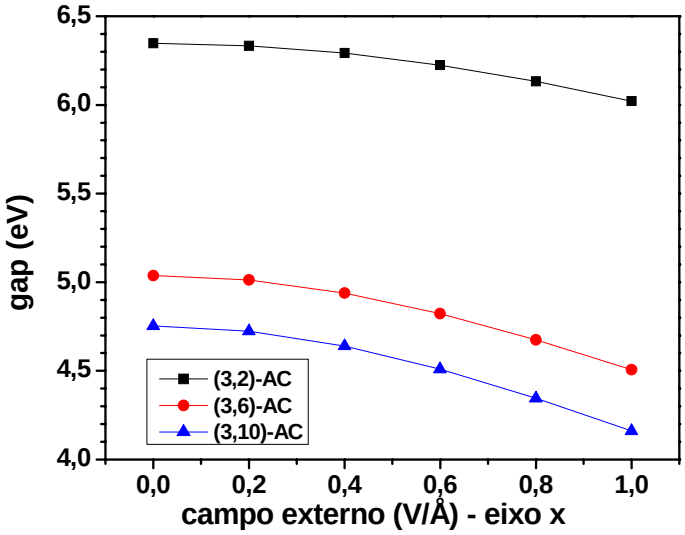
A partir dos cálculos de estrutura eletrônica para as nanofitas com e sem campo elétrico aplicado, apresentamos as variações do *gap*, da densidade de estados e dos orbitais moleculares HOMO e LUMO como função dos campos elétricos aplicados.

O *gap* de energia entre os orbitais HOMO e LUMO é um parâmetro importante na determinação da condutância de sistemas moleculares. Ele é influenciado não somente pela natureza da molécula como também pelas suas vizinhanças. Deste modo, quando um campo elétrico externo é aplicado espera-se que este parâmetro varie. Para sermos capazes de controlar as propriedades elétricas das nanofitas é necessário saber a resposta do *gap* frente ao campo elétrico externo [62].

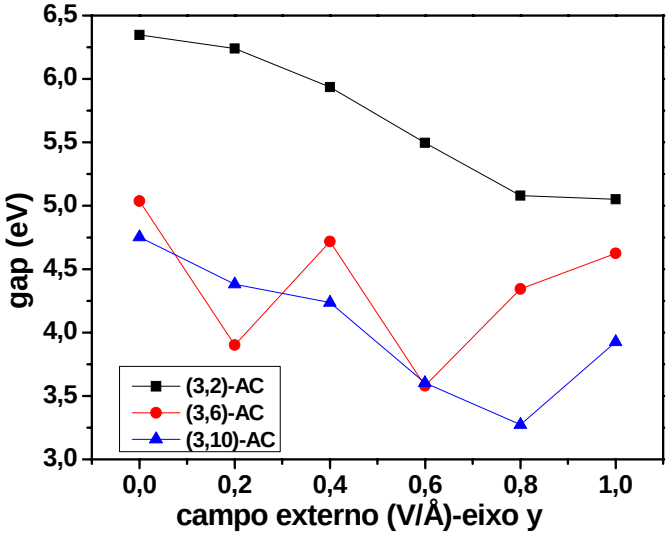
Analisando as nanofitas AC e ZZ, notamos que para as nanofitas com menores larguras e comprimentos o *gap* tende a diminuir monotonicamente com as intensidades dos campos aplicados nos eixos X e Y. O *gap* das nanofitas ZZ é mais susceptível ao campo aplicado na direção do eixo X e o *gap* das nanofitas AC ao campo aplicado na direção Y. No caso do campo aplicado na direção do eixo Z o *gap* tende a ficar constante para as nanofitas com menores comprimentos e larguras e para campos elétricos de menor intensidade. As nanofitas maiores tendem a se curvar e o *gap* no caso das nanofitas AC tende a diminuir, e no das nanofitas ZZ tende a aumentar.

Considerando as nanofitas AC com W=3 (Figs. 4.59), observamos que o *gap* diminui monotonicamente aplicando-se o campo na direção do eixo X, em todos os comprimentos, L= 2, 6 e 10. Com o campo aplicado na direção do eixo Y, para L= 2, o *gap* tende a diminuir monotonicamente em quase todos os campos elétricos aplicados, ao passo que, para L= 6 e 10, o *gap* tende a variar não monotonicamente. Na direção do eixo Z, o *gap* fica praticamente constante para L= 2 e diminui bruscamente para L= 6 e 10 em E = 1,0 V/Å.

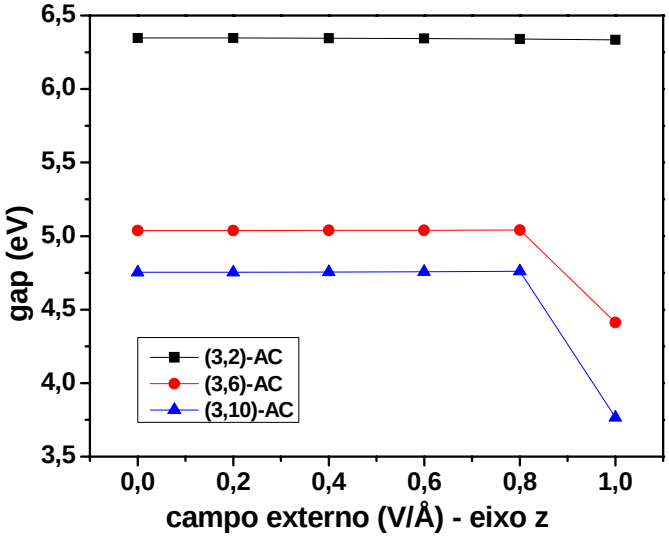
No caso das nanofitas ZZ (Figs. 4.60), para campo aplicado na direção do eixo X, percebe-se que o *gap* diminui com o campo aplicado exceto para L= 6 e 10 em E = 1,0 V/Å. Com campo aplicado na direção do eixo Y, o *gap* diminui monotonicamente para L= 2; nas nanofitas com L= 6 e 10, o *gap* tende a variar sem um padrão definido. Aplicando-se campo elétrico na direção do eixo Z, o *gap* fica praticamente constante para L= 2 e, para L= 6 e 10, o *gap* passa a aumentar a partir de certos campos. Todo esse comportamento do *gap* é reflexo de rearranjos de cargas elétricas provocados pelos campos elétricos aplicados nas diversas direções.



(a)

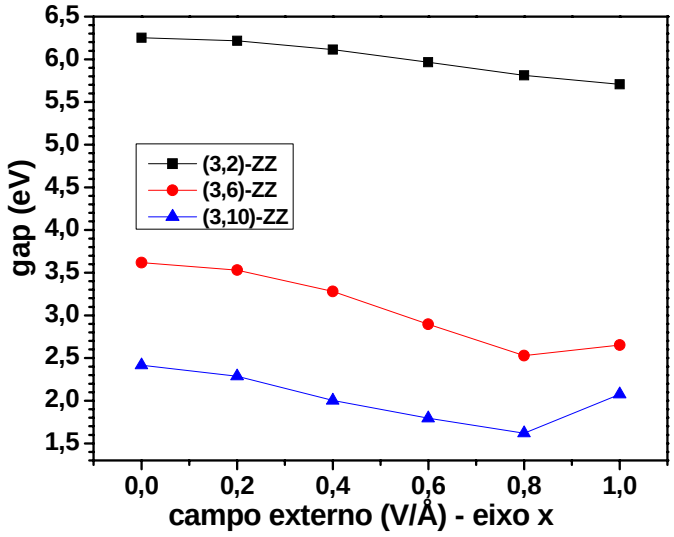


(b)

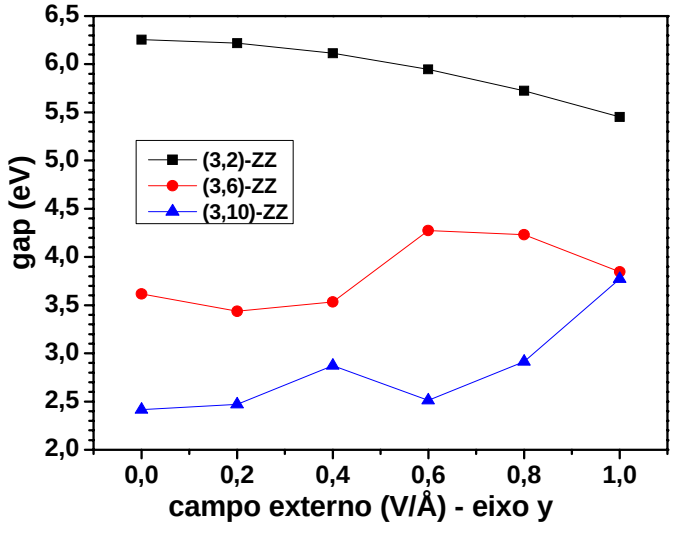


(c)

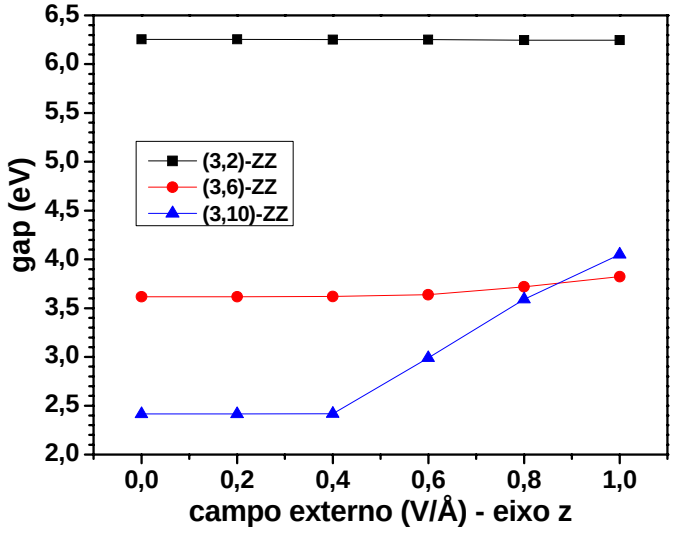
Figura 4.59. Variação do *gap* com o campo aplicado para as nanofitas (3,L)-AC. (a) na direção X; (b) na direção Y; (c) na direção Z.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.60. Variação do *gap* com o campo aplicado para as nanofitas (3,L)-ZZ. (a) na direção X; (b) na direção Y; (c) na direção Z.

Nas Figs. 4.61 e 4.62, analisamos o comportamento das energias dos orbitais HOMO e LUMO das nanofitas AC e ZZ como função do comprimento das nanofitas para os vários campos elétricos aplicados. Esses orbitais “movem-se” um em direção ao outro resultando na diminuição do *gap*. Os detalhes das variações das energias desses orbitais, naturalmente, dependem das direções e das intensidades do campo elétrico.

Nas Figs. 4.63 e 4.64, analisamos o comportamento da energia de *gap* das nanofitas AC e ZZ em função do inverso do comprimento para as várias intensidades e direções de campo elétrico. Para campo elétrico nulo, a relação existente é linear. Desta relação linear é possível determinar, por extrapolação, o *gap* das nanofitas infinitas que é de 4,37 eV para as nanofitas AC e de 1,78 eV para as nanofitas ZZ (estes valores podem ser comparados com os valores de 4,7 eV para (3,14)-AC e 2,0 eV para (3,14)-ZZ). Lembramos que este resultado é apenas qualitativo, devido à superestimação do *gap* pelo método PM3. No caso de campo elétrico aplicado na direção X, a relação permanece linear afastando-se dela para campo de certa intensidade aplicado nas direções Y e Z.

Nas Figs. 4.65 e 4.66, apresentamos as curvas de densidade de estados das nanofitas (3,6)-AC e (3,6)-ZZ. Naturalmente, ocorrem alterações nas densidades dos estados ocupados e dos desocupados, havendo algumas fusões de picos e algumas quebras de degenerescência. Para campo elétrico aplicado nas direções dos eixos X e Z, as variações das curvas são suaves e conduzem a variações monotônicas do *gap* conforme já discutido anteriormente. Já para campos aplicados na direção Y, as variações das curvas são mais drásticas e conduzem a oscilações do *gap*, também conforme a discussão anterior. Observamos, ainda, que os picos de densidades de estados da nanofita (3,6)-AC são mais próximos entre si (~0,5 eV na região do *gap*) que os da nanofita (3,6)-ZZ (~1,0 eV na região do *gap*); em ambos os casos, vemos que os estados eletrônicos passiveis de participarem de transporte eletrônico são os próximos do *gap*, HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5.

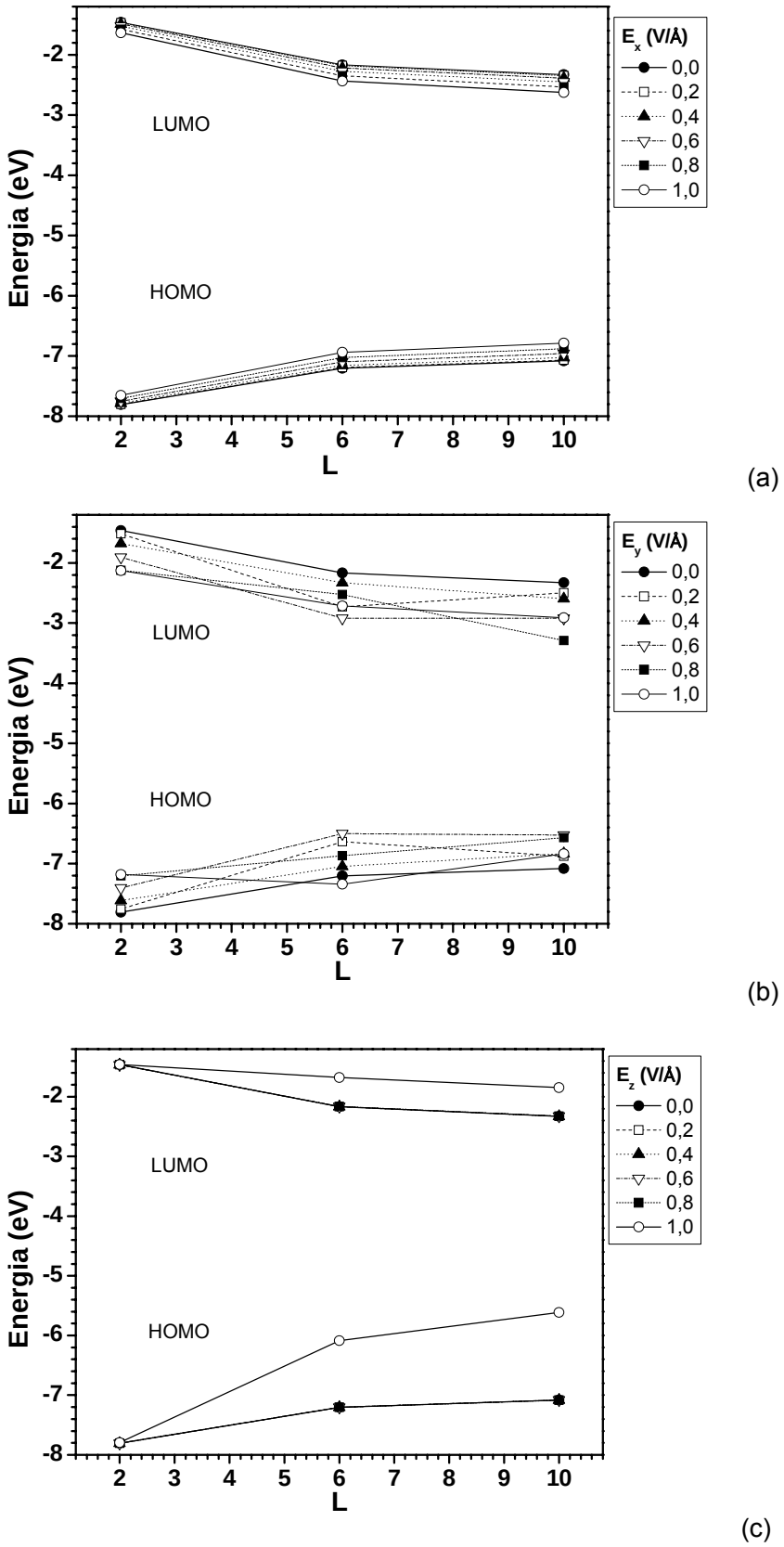


Figura 4.61. Energias dos orbitais HOMO e LUMO como função do comprimento das nanofitas (3,L)-AC para os vários campos elétricos aplicados nas direções dos eixos (a) X; (b) Y; (c) Z.

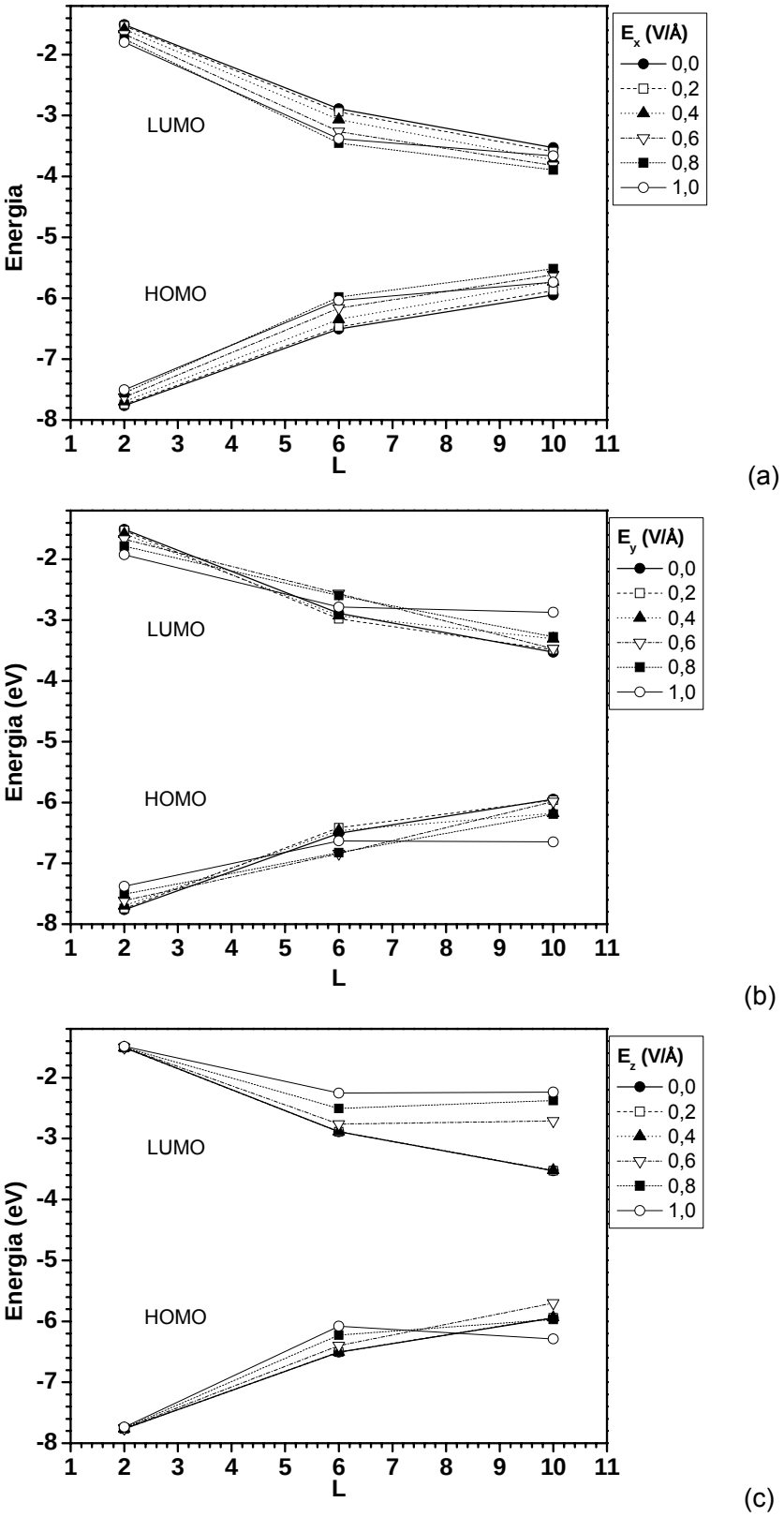


Figura 4.62. Energias dos orbitais HOMO e LUMO como função do comprimento das nanofitas (3,L)-ZZ para os vários campos elétricos aplicados nas direções dos eixos (a) X; (b) Y; (c) Z.

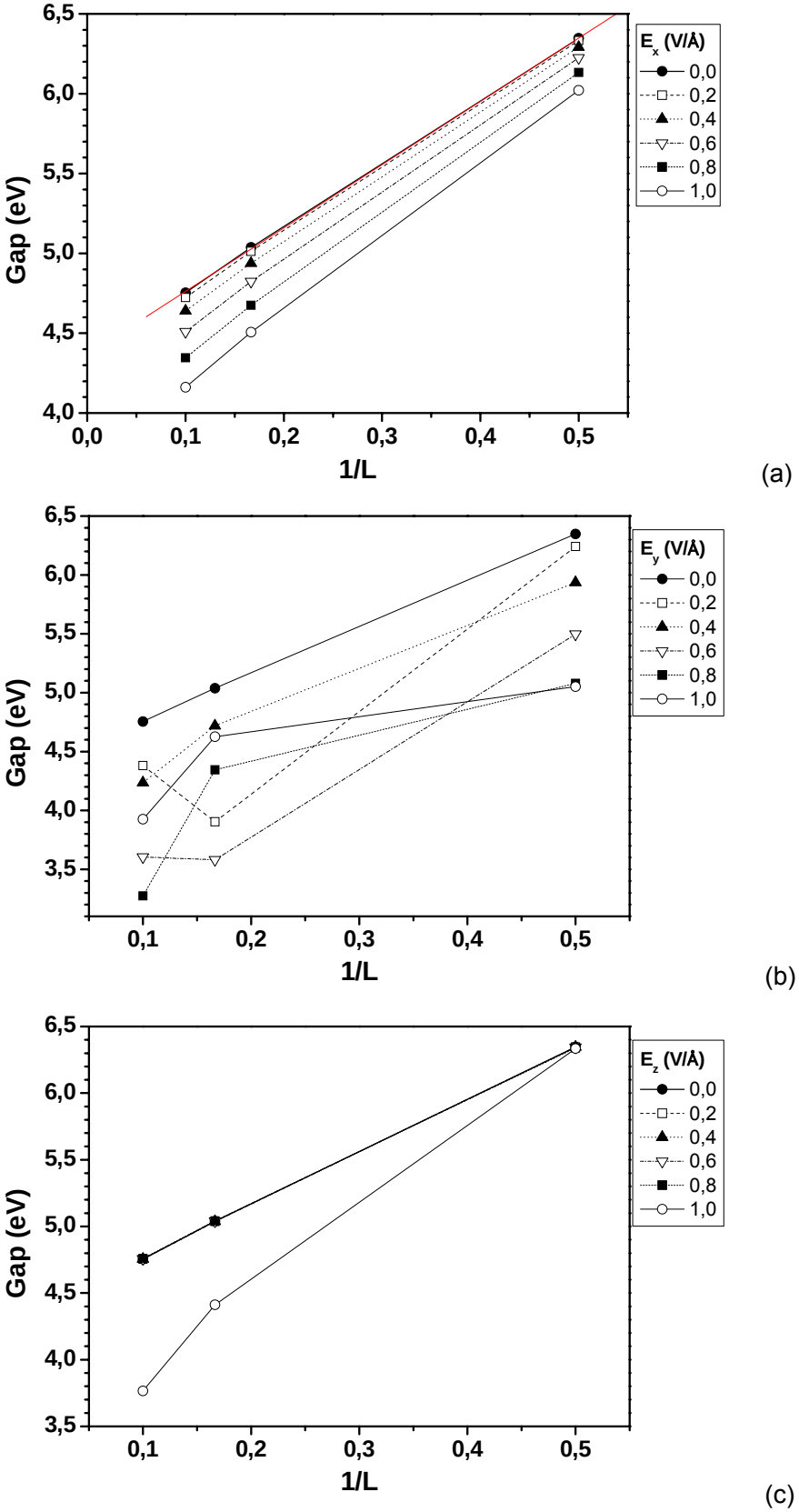
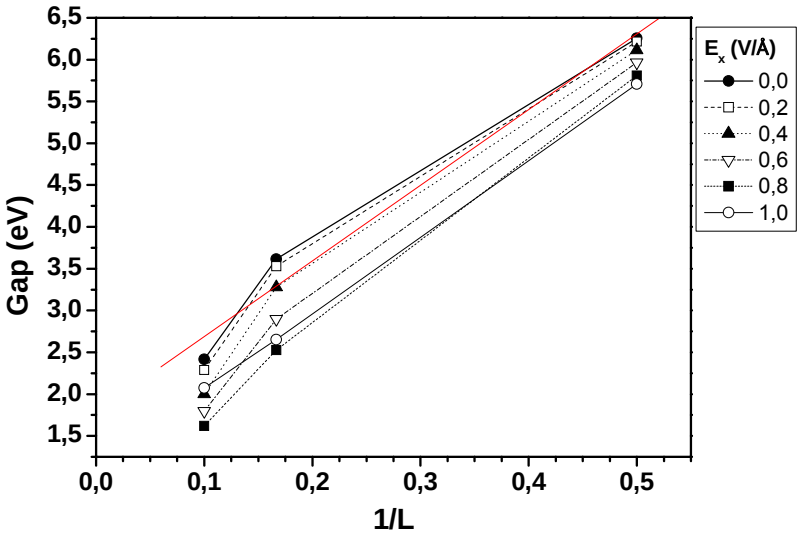
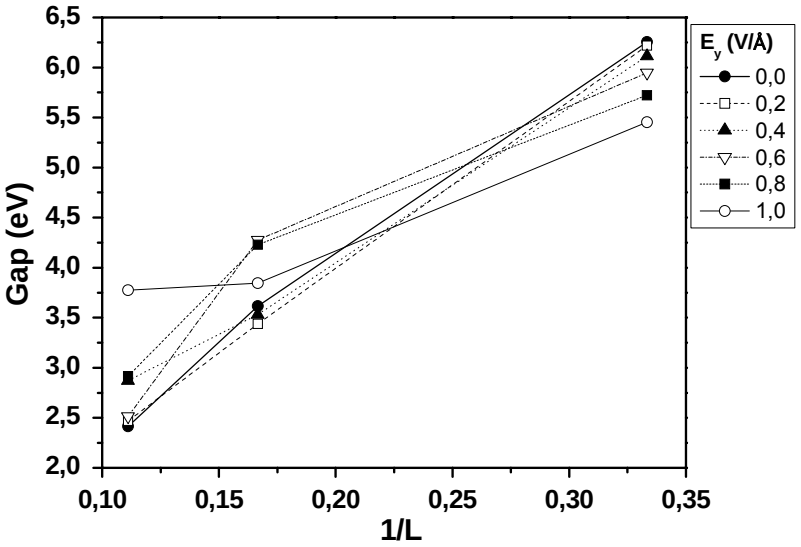


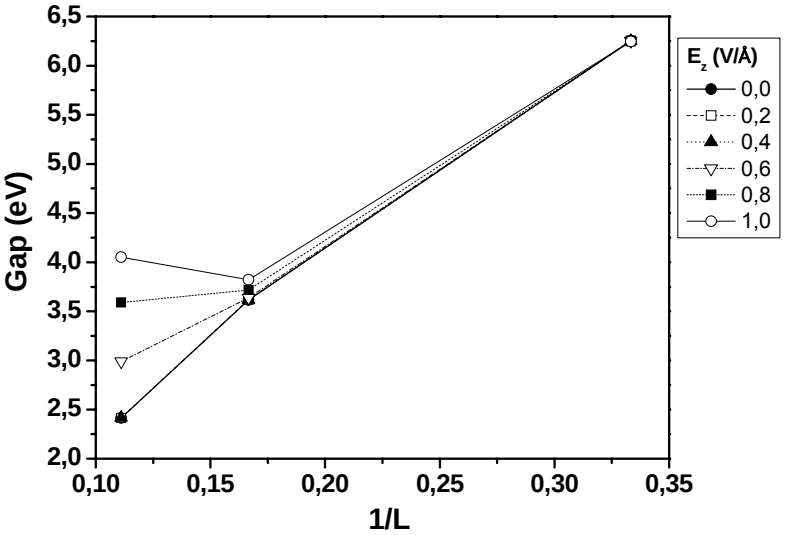
Figura 4.63. Variação do *gap* como função do inverso do comprimento das nanofitas (3,L)-AC para os vários campos elétricos aplicados nas direções dos eixos (a) X; (b) Y; (c) e Z.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.64. Variação do *gap* como função do inverso do comprimento das nanofitas (3,L)-ZZ para os vários campos elétricos aplicados nas direções dos eixos (a) X; (b) Y; (c) e Z.

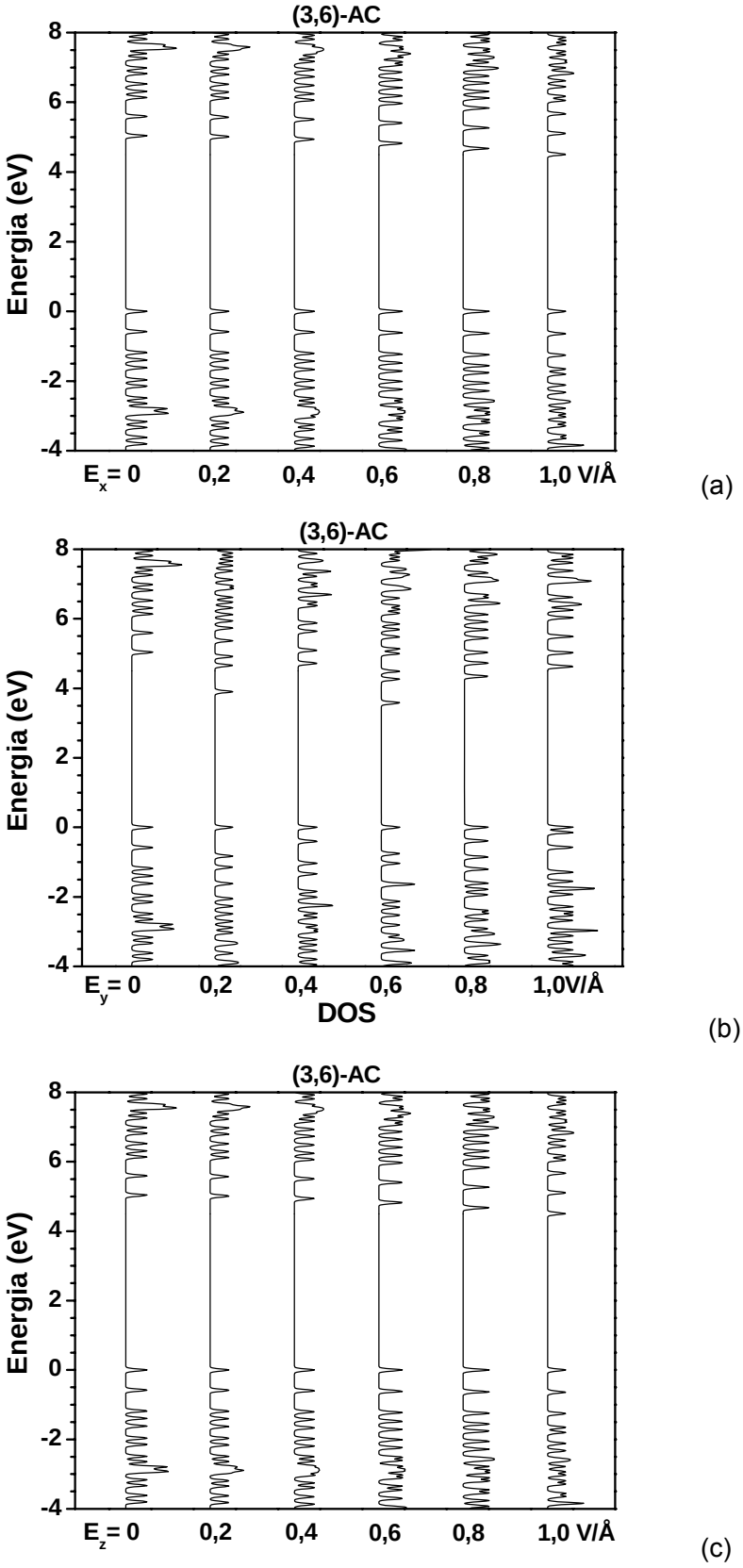


Figura 4.65. DOS da nanofita (3,6)-AC para o campo aplicado na direção do eixo X em (a), do eixo Y em (b) e do eixo Z em (c).

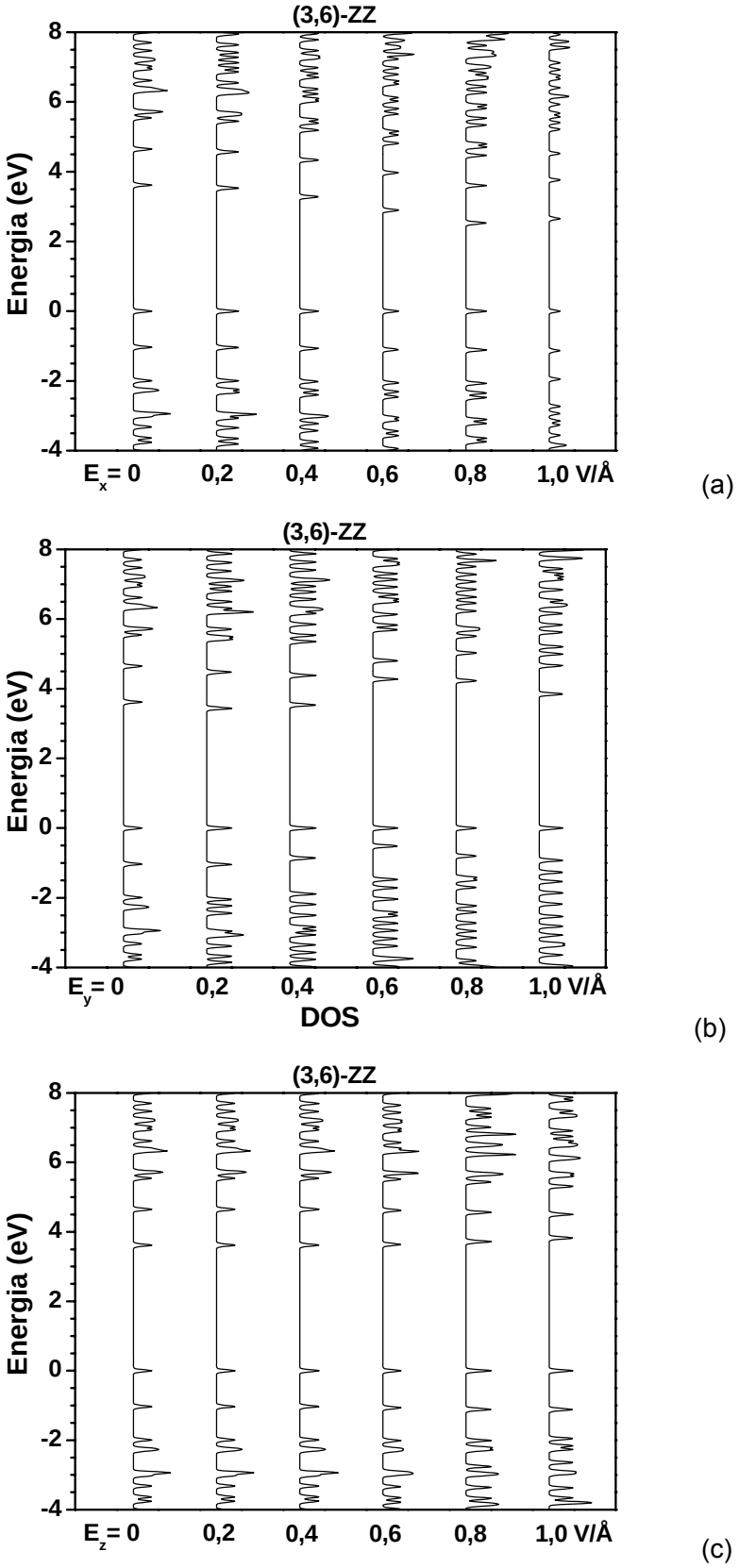


Figura 4.66. DOS da nanofita (3,6)-ZZ para o campo aplicado na direção do eixo X em (a), do eixo Y em (b) e do eixo Z em (c).

Nas Figs. 4.67-4.69 e Figs. 4.70-4.72, são mostrados os orbitais HOMO e o LUMO das nanofitas (3,6)-AC e (3,6)-ZZ (os orbitais vizinhos, HOMO-1 a HOMO-5 e LUMO+1 a LUMO+5, são mostrados no Apêndice B). Como já vimos anteriormente, sem a aplicação de campo elétrico, os orbitais HOMO e LUMO são deslocalizados, o HOMO tendo uma distribuição longitudinal ao longo da nanofita e o LUMO, uma distribuição transversal.

Sob a ação do campo elétrico na direção X (Figs. 4.67 e 4.70), os orbitais HOMO tendem gradualmente a se concentrar na extremidade cujo potencial elétrico é mais baixo e o contrário acontece para o LUMO. Tais comportamentos dos orbitais estão em acordo com os comportamentos dos *gap's* de energia (Fig. 4.59 (a) e 4.60 (a)). Para o campo aplicado na direção do eixo Y (Fig. 4.68 e 4.71), os efeitos sobre os orbitais HOMO e LUMO são mais pronunciados. No caso da nanofita (3,6)-AC, com o aumento da intensidade do campo elétrico, as distribuições de carga alternam entre localizadas e deslocalizadas, comportamento em concordância com o do *gap* (Fig. 4.59 (b)). No caso da nanofita (3,6)-ZZ, com a aplicação de campo, as distribuições de carga se alternam entre mais e menos localizadas à proporção que sua intensidade aumenta, tal comportamento concordando com o do *gap* (Fig. 4.60 (b)). Para campo aplicado na direção do eixo Z (Fig. 4.69 e 4.72), os orbitais HOMO e LUMO sofrem uma pequena polarização na direção do eixo Z, exceto quando ocorre o dobramento.

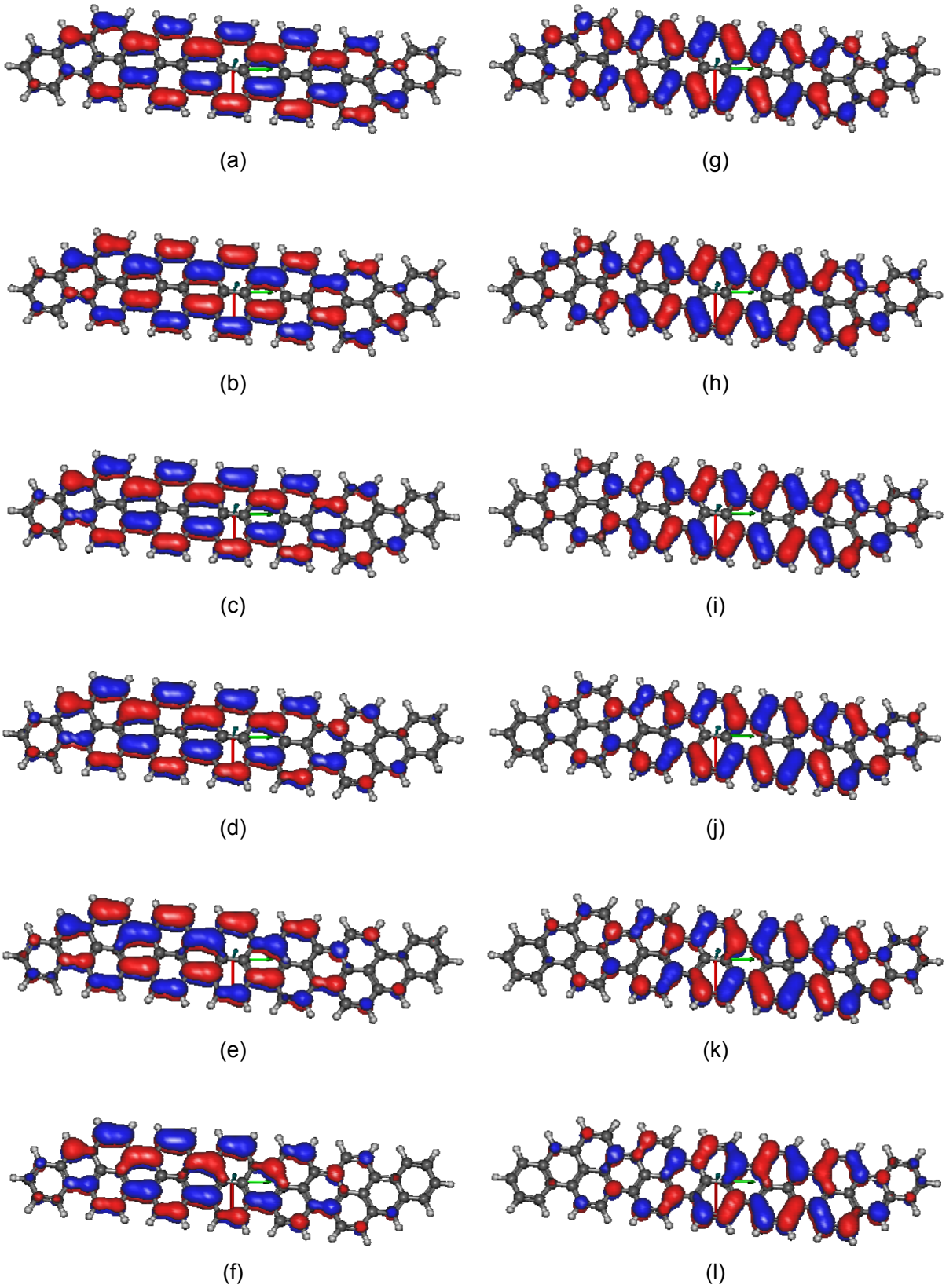


Figura 4.67. Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo X. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0; (g) 0,0; (h) 0,2; (i) 0,4; (j) 0,6; (k) 0,8; (l) 1,0V/Å.

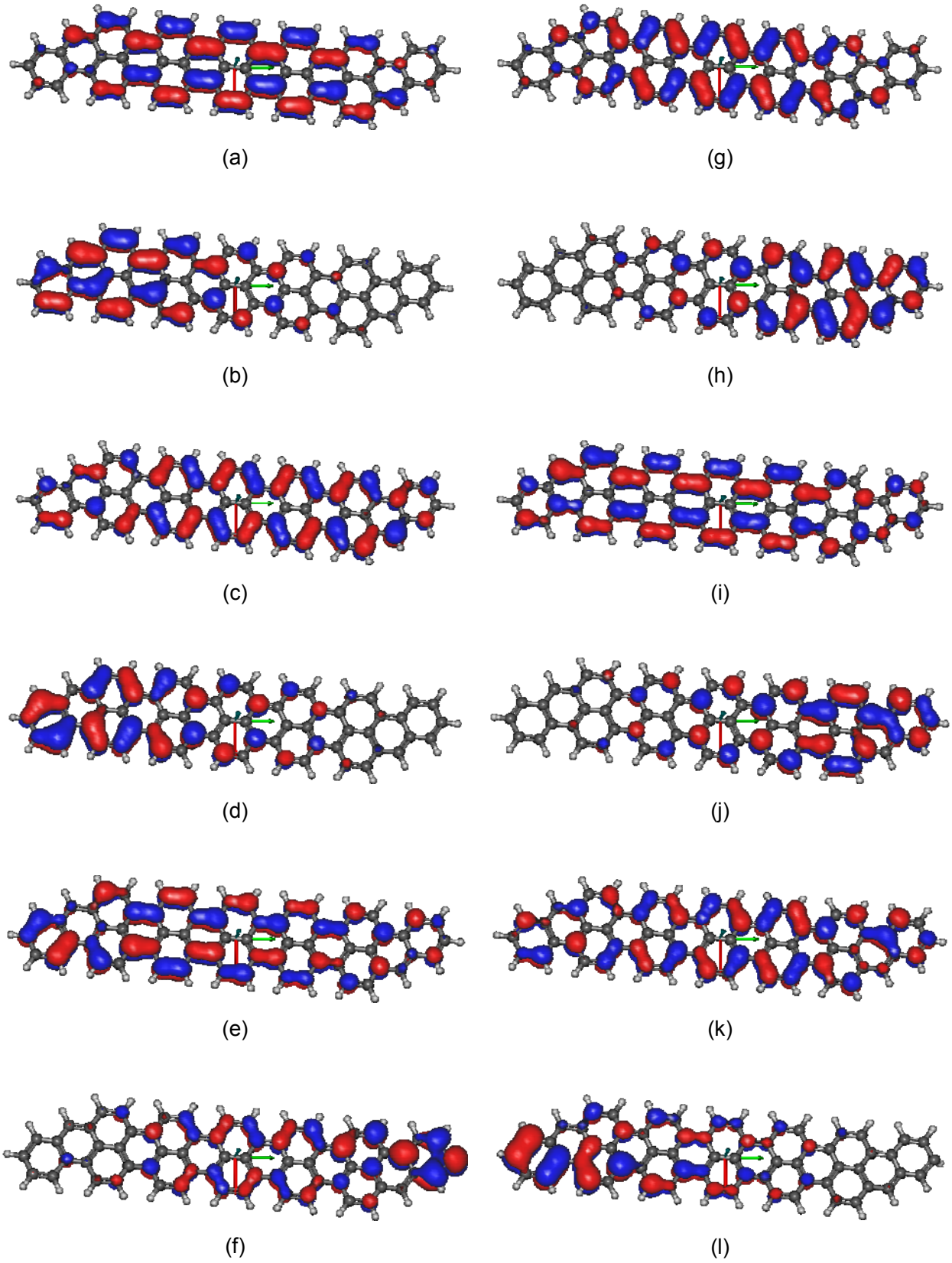


Figura 4.68. Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Y. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0; (g) 0,0; (h) 0,2; (i) 0,4; (j) 0,6; (k) 0,8; (l) 1,0V/Å.

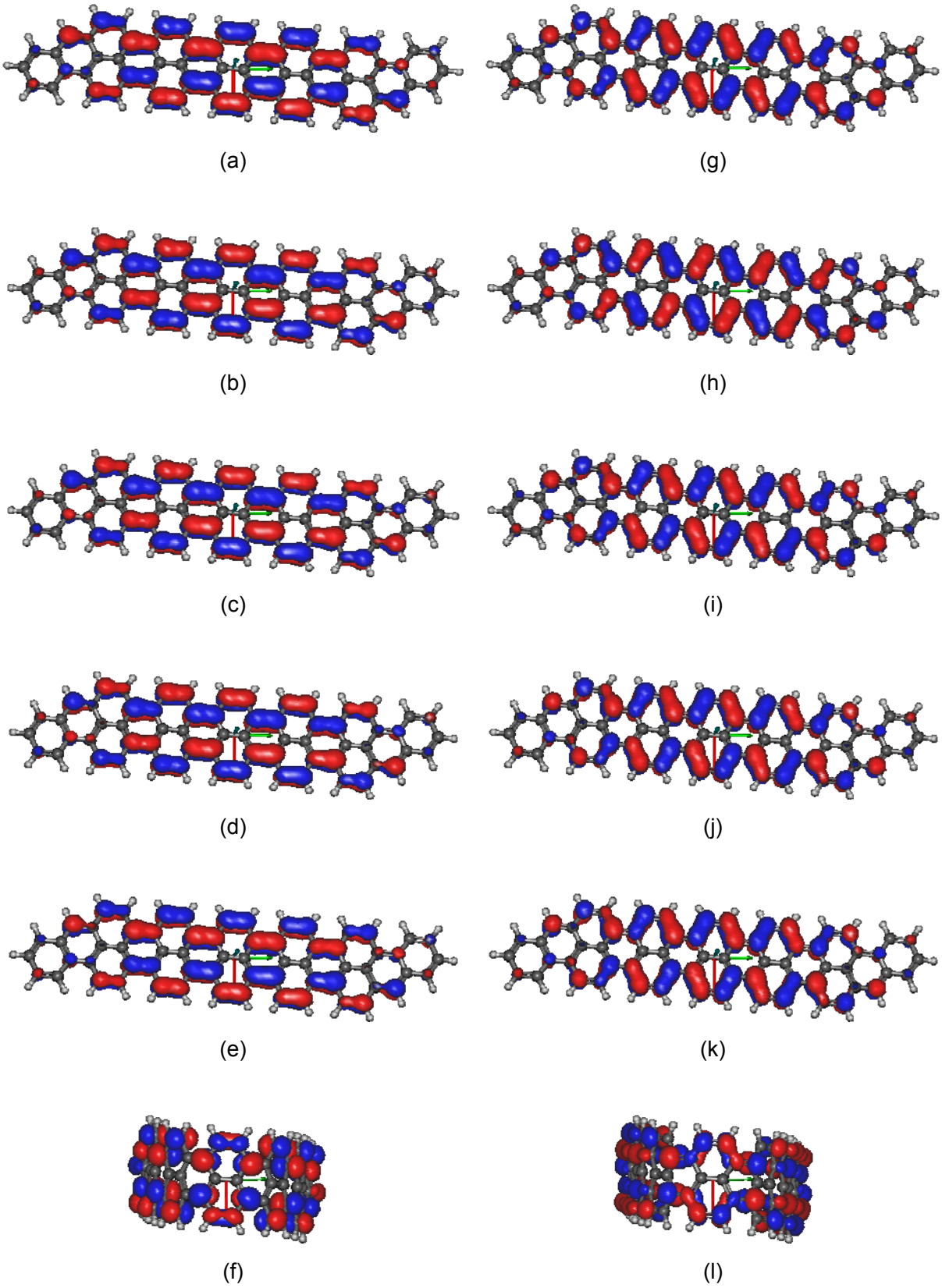


Figura 4.69. Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Z. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0; (g) 0,0; (h) 0,2; (i) 0,4; (j) 0,6; (k) 0,8; (l) 1,0V/Å.

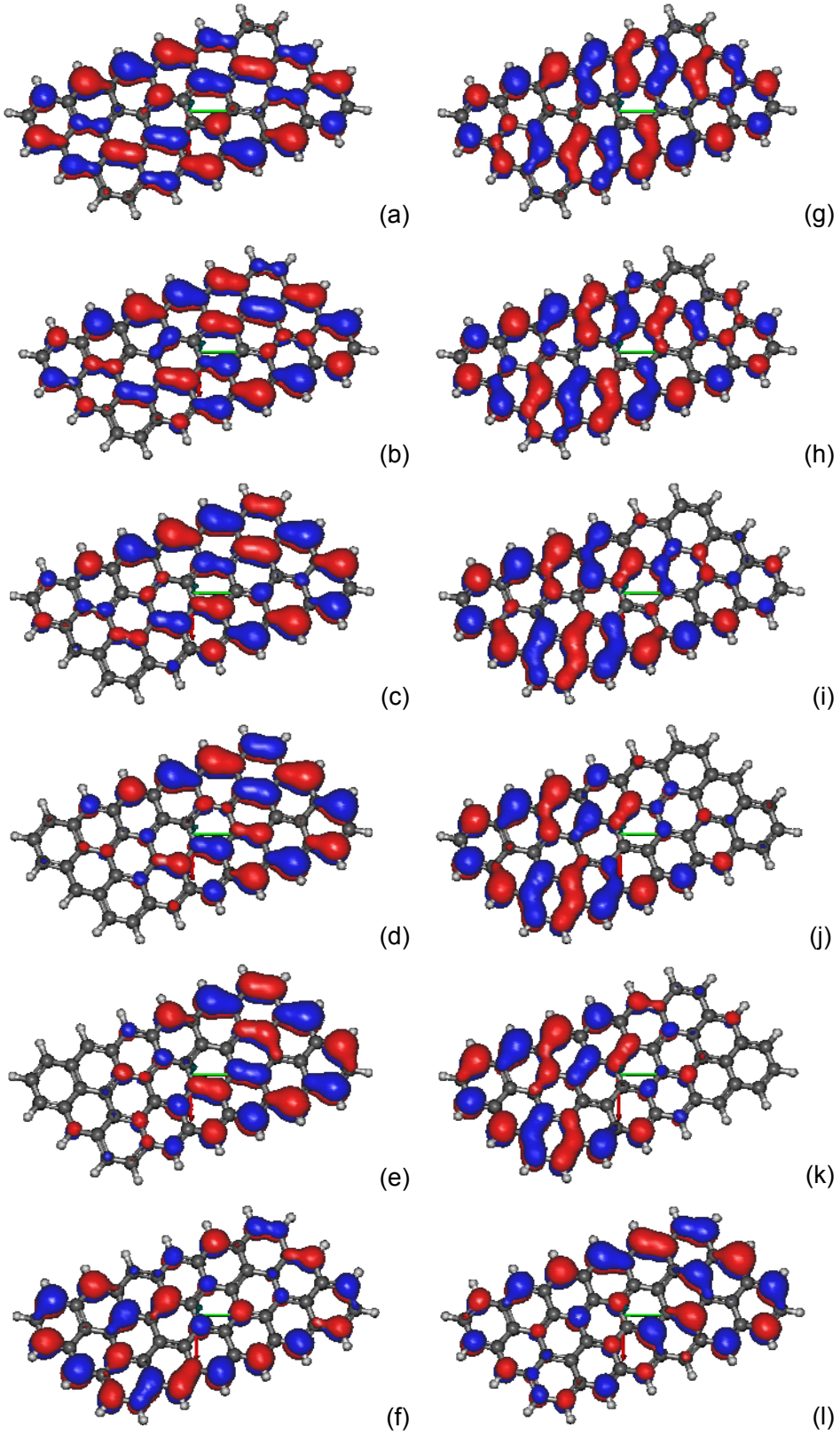


Figura 4.70. Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) da nanofita (3,6)-ZZ em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo X. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0; (g) 0,0; (h) 0,2; (i) 0,4; (j) 0,6; (k) 0,8; (l) 1,0V/Å.

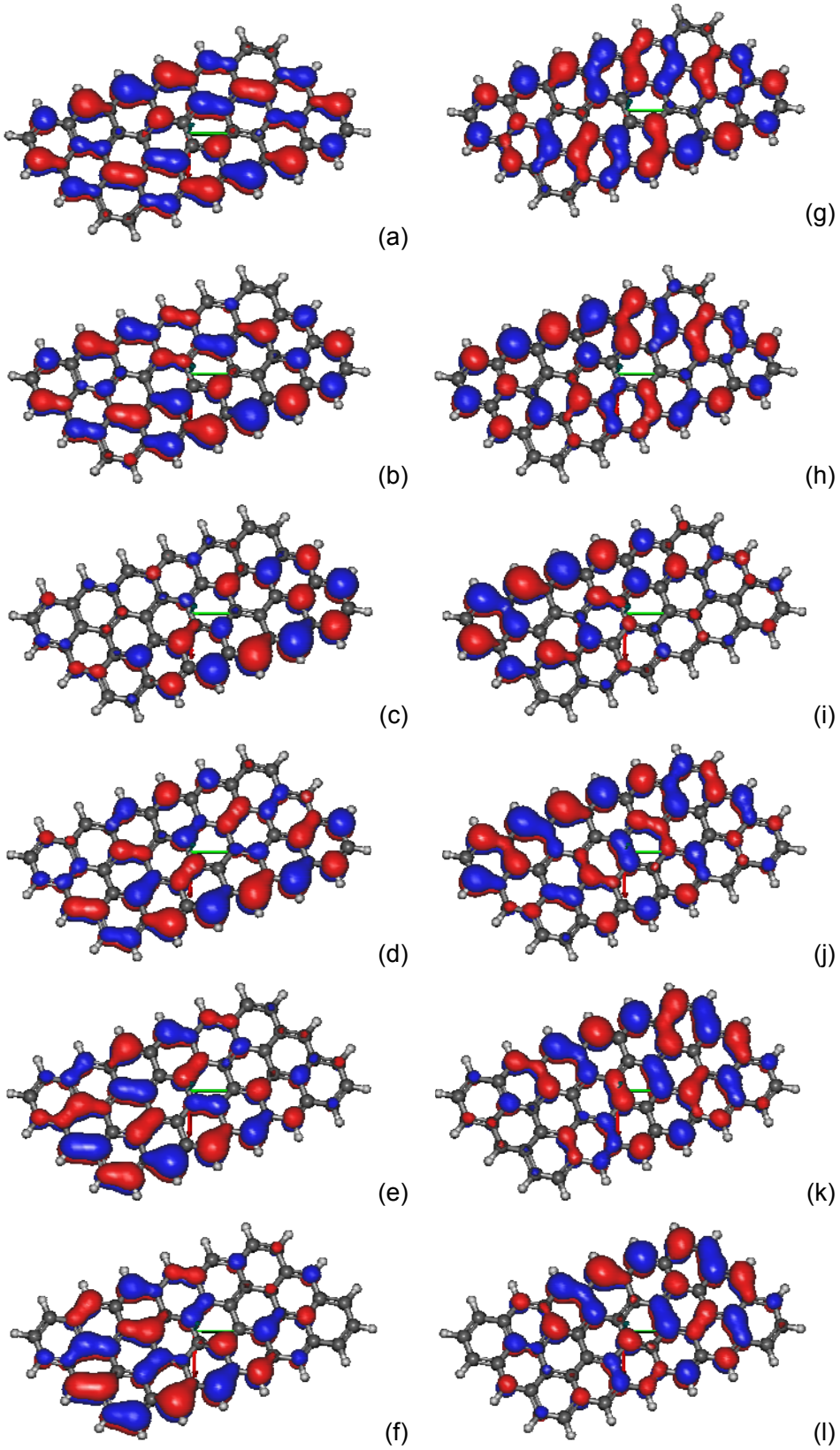


Figura 4.71. Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Y. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0; (g) 0,0; (h) 0,2; (i) 0,4; (j) 0,6; (k) 0,8; (l) 1,0V/Å.

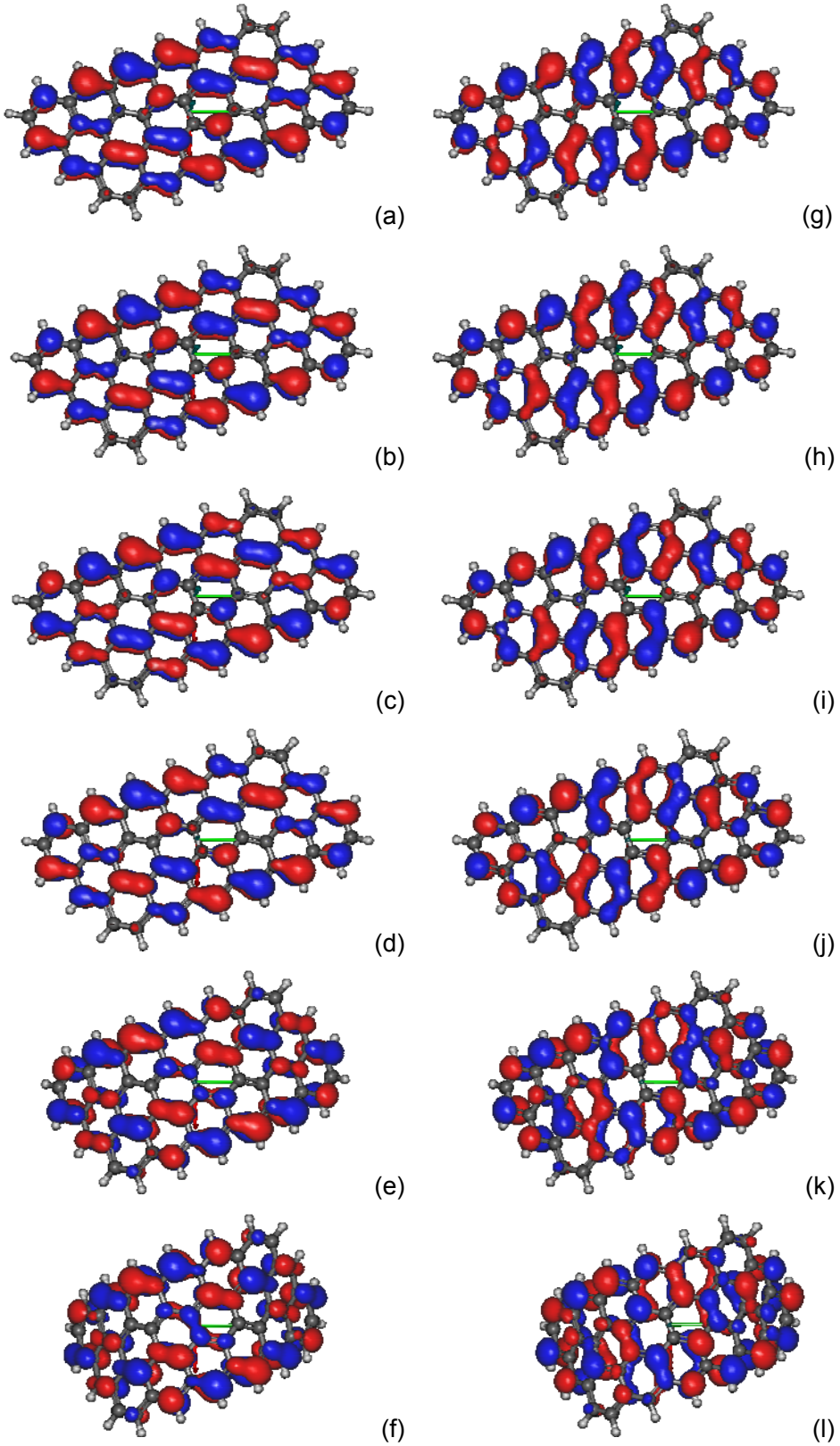


Figura 4.72. Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) da nanofita (3,6)-AC em função do campo elétrico externo aplicado na direção do eixo Z. (a) 0,0; (b) 0,2; (c) 0,4; (d) 0,6; (e) 0,8; (f) 1,0; (g) 0,0; (h) 0,2; (i) 0,4; (j) 0,6; (k) 0,8; (l) 1,0V/Å.

4.2 – Propriedades de Transporte Quântico das Nanofitas de Grafeno

Após a obtenção das geometrias de equilíbrio das nanofitas passivadas por átomos de hidrogênio e pelos grupos tiol nas extremidades (Secção 4.1.2), foram realizados os cálculos de transporte. Para isto, os átomos de hidrogênio dos grupos tiol foram retirados e a cada um dos átomos de enxofre das nanofitas foram ligados três átomos de ouro dos eletrodos, conforme discutido anteriormente. A definição do sítio de ligação da molécula no contato de ouro é importante porque a condutância é sensível ao sítio de ligação [65,66].

Os cálculos de transporte foram realizados para as nanofitas de grafeno (W,L)-AC e (W,L)-ZZ em que W= 2 a 6 e L= 2 a 16; o comprimento foi variado até que o *gap* de energia ficasse praticamente constante. Todos os cálculos foram realizados considerando a energia de carregamento U_0 = 0,5 eV e um intervalo de voltagem -2 a 2 V.

Discutimos agora os resultados obtidos para as nanofitas AC e ZZ; apresentamos, no corpo do texto, os resultados para as nanofitas (3,L)-AC, (6,L)-AC, (3,L)-ZZ e (6,L)-ZZ; os demais resultados são apresentados no Apêndice B (Figs. B11-B22). Os níveis de Fermi, juntamente com as energias dos orbitais HOMO e LUMO calculados, são mostrados para as nanofitas (3,L)-AC e (6,L)-AC, (3,L)-ZZ e (6,L)-ZZ nas Tabelas 4.X e 4.XI; para as demais nanofitas estes dados encontram-se também no Apêndice B (Tabelas BI e BII). As energias dos orbitais HOMO e LUMO são obtidas nos cálculos prévios de estrutura eletrônica realizados para as nanofitas neutras (com os grupos tiol, isto é, na ausência dos contatos de ouro).

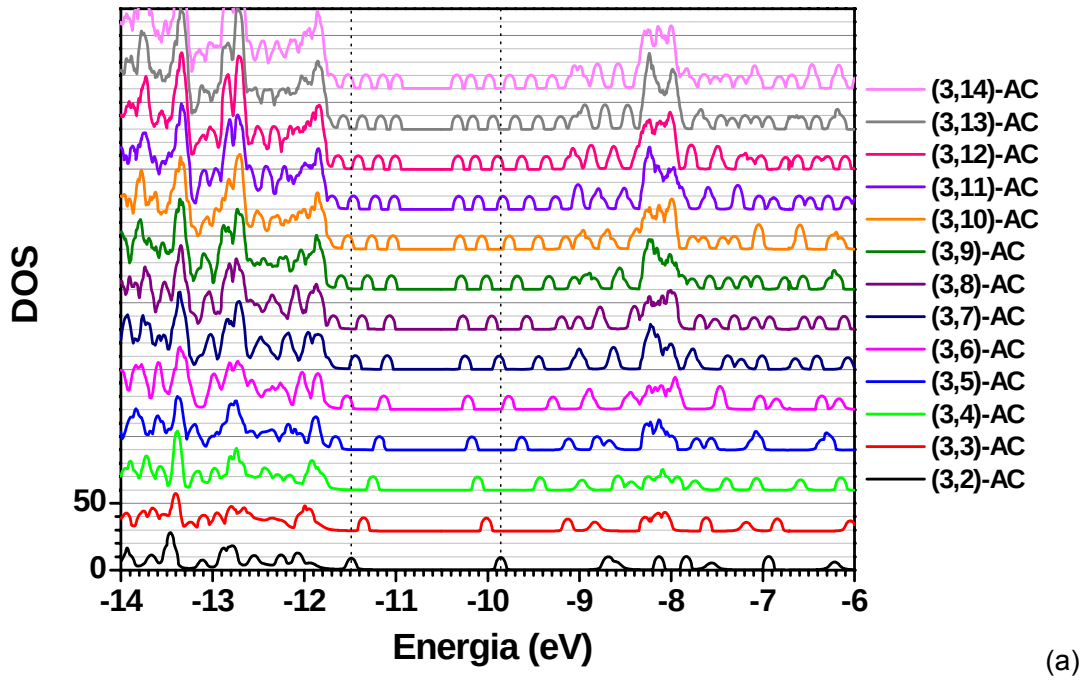
Da mesma forma que visto anteriormente, Secção 4.1.2, nas densidades de estado calculadas com o Huckel I-V o gap HOMO-LUMO das nanofitas AC e ZZ diminui, em geral, com o aumento da largura e do comprimento (Figs. 4.73 (a), 4.75 (a), 4.77 (a) e 4.79 (a); Tabela 4.X e Tabela 4.XI). Comparando as curvas de densidades de estados com suas respectivas transmitâncias, notamos que os orbitais de fronteira sofrem uma diminuição rápida de transmitância com o aumento do comprimento, embora os orbitais mais distantes permaneçam com transmitância alta (por exemplo, estados de energia abaixo de -12 eV e acima de -9 eV para (3,L)-AC e (3,L)-ZZ, Figs. 4.73 e 4.77).

Tabela 4.X. Energias dos orbitais HOMO, LUMO e Energia de Fermi para as nanofitas AC.

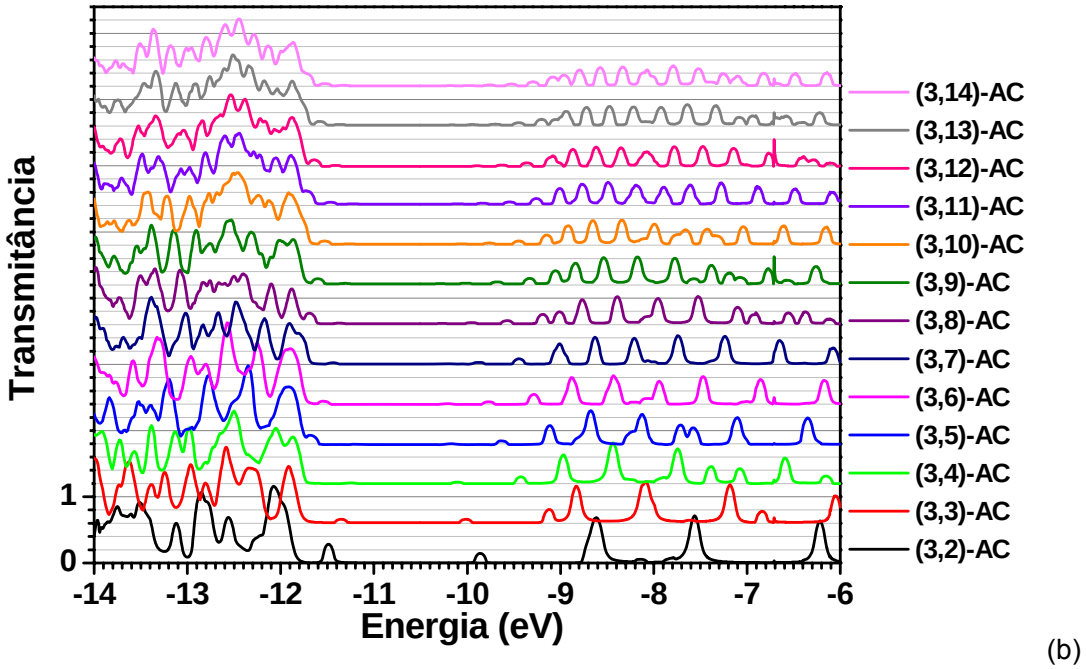
Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)	Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)
(3,2)-AC	-11,47	-9,85	-9,90	(6,2)-AC	-11,01	-10,46	-10,96
(3,3)-AC	-11,35	-10,01	-10,18	(6,3)-AC	-10,90	-10,58	-10,86
(3,4)-AC	-11,25	-10,11	-11,20	(6,4)-AC	-10,82	-10,65	-10,78
(3,5)-AC	-11,18	-10,17	-11,13	(6,5)-AC	-10,78	-10,71	-10,73
(3,6)-AC	-11,13	-10,22	-10,30	(6,6)-AC	-10,76	-10,73	-10,75
(3,7)-AC	-11,10	-10,25	-10,29	(6,7)-AC	-10,75	-10,74	-10,72
(3,8)-AC	-11,07	-10,27	-11,02				
(3,9)-AC	-11,05	-10,29	-10,99				
(3,10)-AC	-11,03	-10,30	-10,90				
(3,11)-AC	-11,02	-10,31	-10,96				
(3,12)-AC	-11,01	-10,32	-10,35				
(3,13)-AC	-11,00	-10,33	-10,37				
(3,14)-AC	-10,99	-10,34	-10,98				

Tabela 4.XI. Energias dos orbitais HOMO, LUMO e Energia de Fermi para as nanofitas ZZ.

Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)	Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)
(3,2)-ZZ	-11,40	-9,84	-9,88	(6,2)- ZZ	-11,05	-10,44	-11,03
(3,3)- ZZ	-11,32	-10,15	-11,27	(6,3)- ZZ	-10,95	-10,55	-10,65
(3,4)- ZZ	-11,15	-10,33	-11,11	(6,4)- ZZ	-10,88	-10,62	-10,83
(3,5)- ZZ	-11,03	-10,46	-11,00	(6,5)- ZZ	-10,83	-10,68	-10,83
(3,6)- ZZ	-10,95	-10,55	-10,55	(6,6)- ZZ	-10,80	-10,74	-10,75
(3,7)- ZZ	-10,90	-10,61	-10,87	(6,7)- ZZ	-10,79	-10,76	-10,78
(3,8)- ZZ	-10,87	-10,66	-10,83	(6,8)- ZZ	-10,79	-10,77	-10,78
(3,9)- ZZ	-10,84	-10,70	-10,74				
(3,10)- ZZ	-10,83	-10,72	-10,79				
(3,11)- ZZ	-10,82	-10,74	-10,79				
(3,12)- ZZ	-10,81	-10,76	-10,78				
(3,13)- ZZ	-10,80	-10,77	-10,79				



(a)



(b)

Figura 4.73. Nanofitas (3,L)-AC. (a) Curvas de densidade de estados. (b) Curvas de transmitância. As curvas estão transladadas verticalmente. Estão assinaladas as energias do HOMO e do LUMO para L=2 (vide Tabela 4.X).

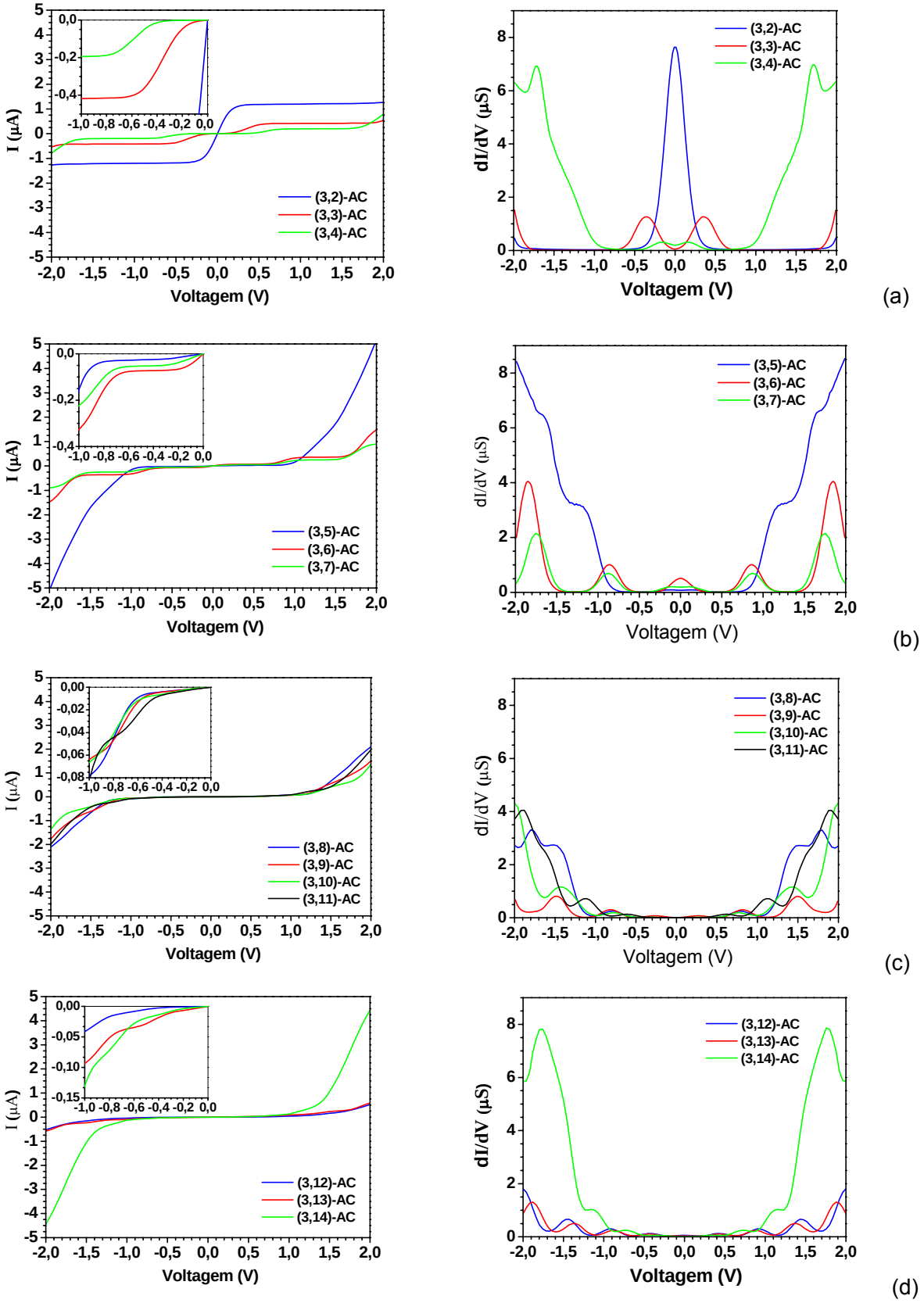
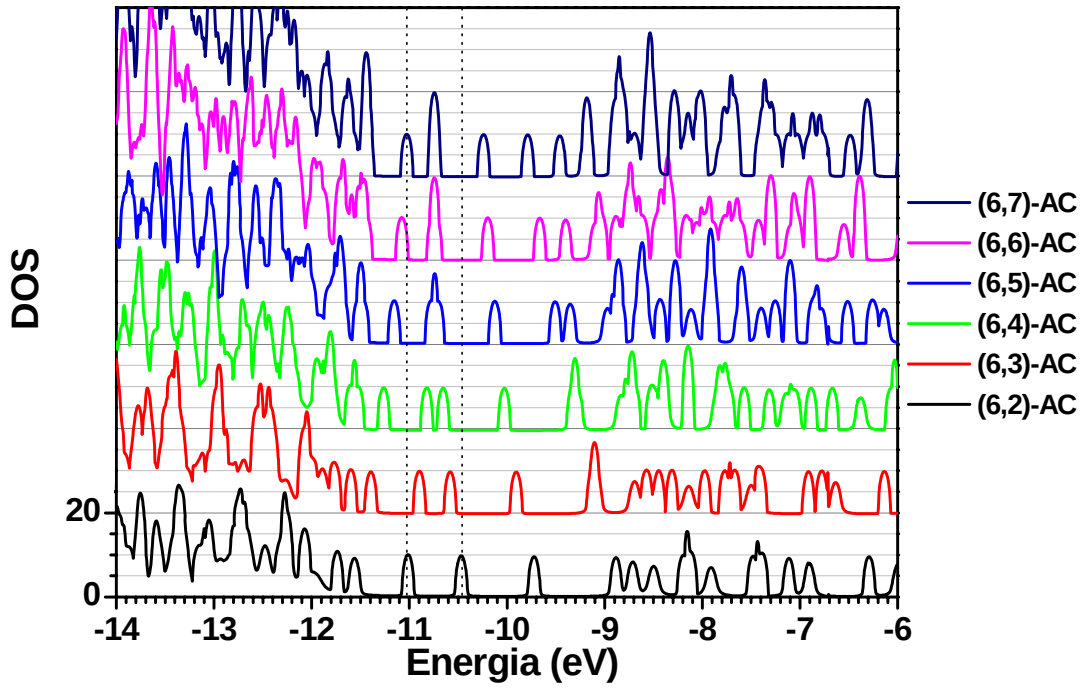
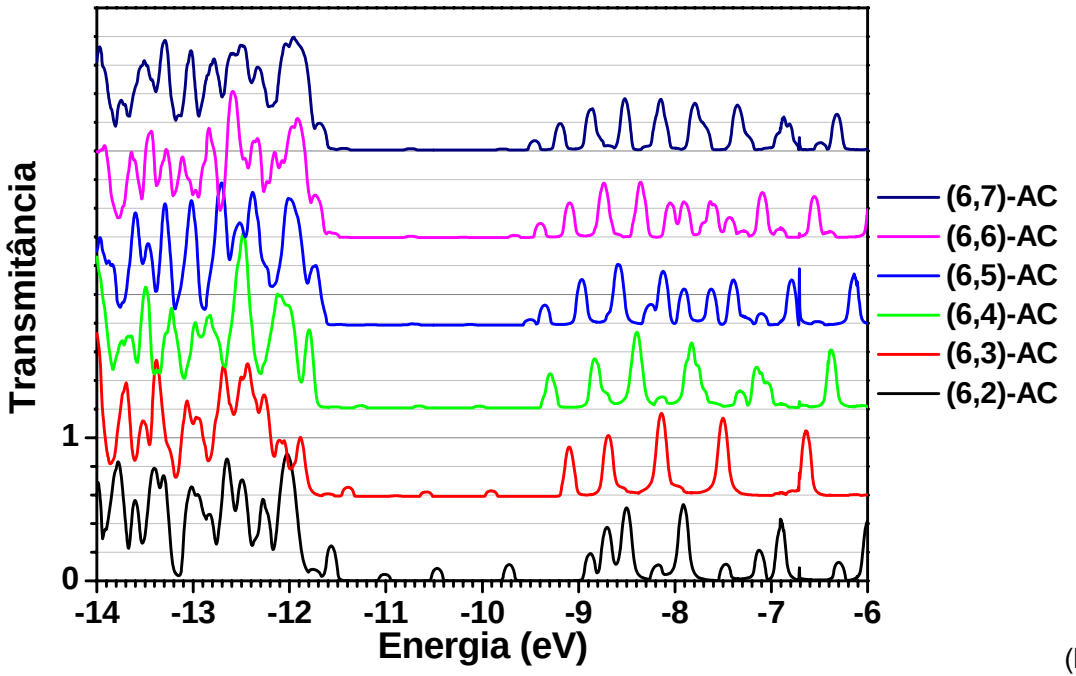


Figura 4.74. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (3,2-4)-AC; (b) (3,5-7)-AC; (c) (3,8-11)-AC; (d) (3,12-14)-AC. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

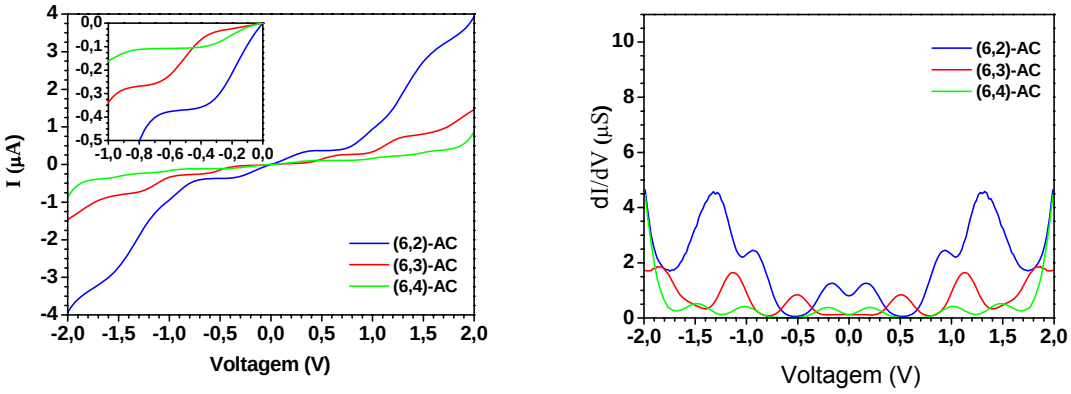


(a)

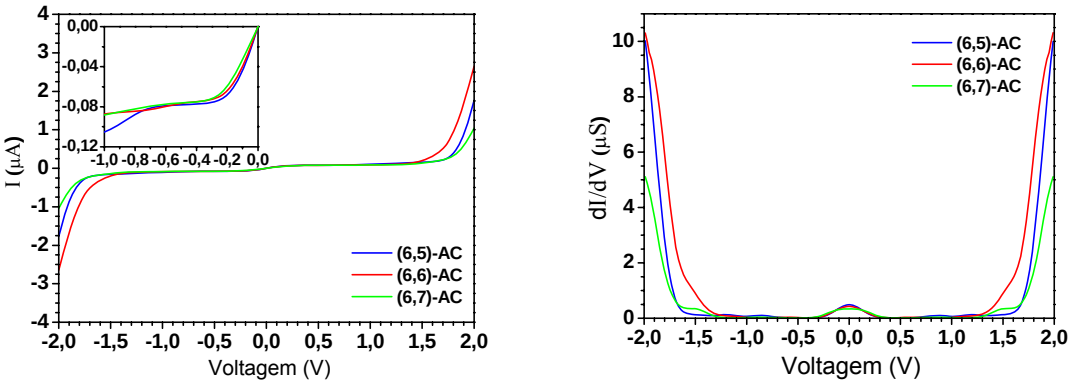


(b)

Figura 4.75. Nanofitas (6,L)-AC. (a) Curvas de densidade de estados. (b) Curvas de transmitância. As curvas estão transladadas verticalmente. Estão assinaladas as energias do HOMO e do LUMO para L=2 (vide Tabela 4.X).

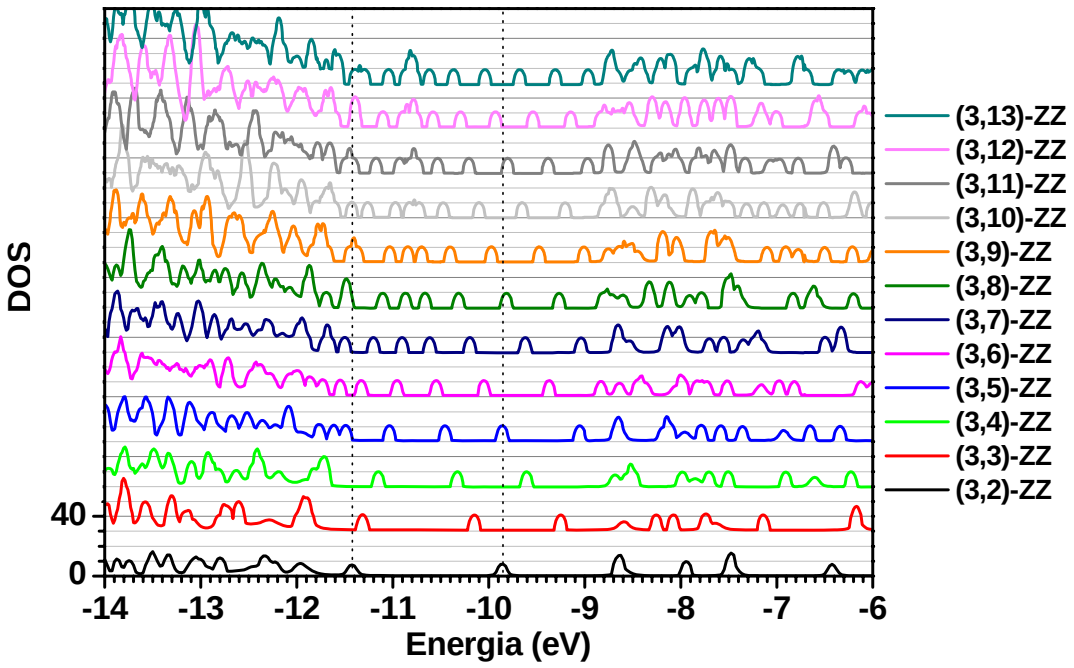


(a)

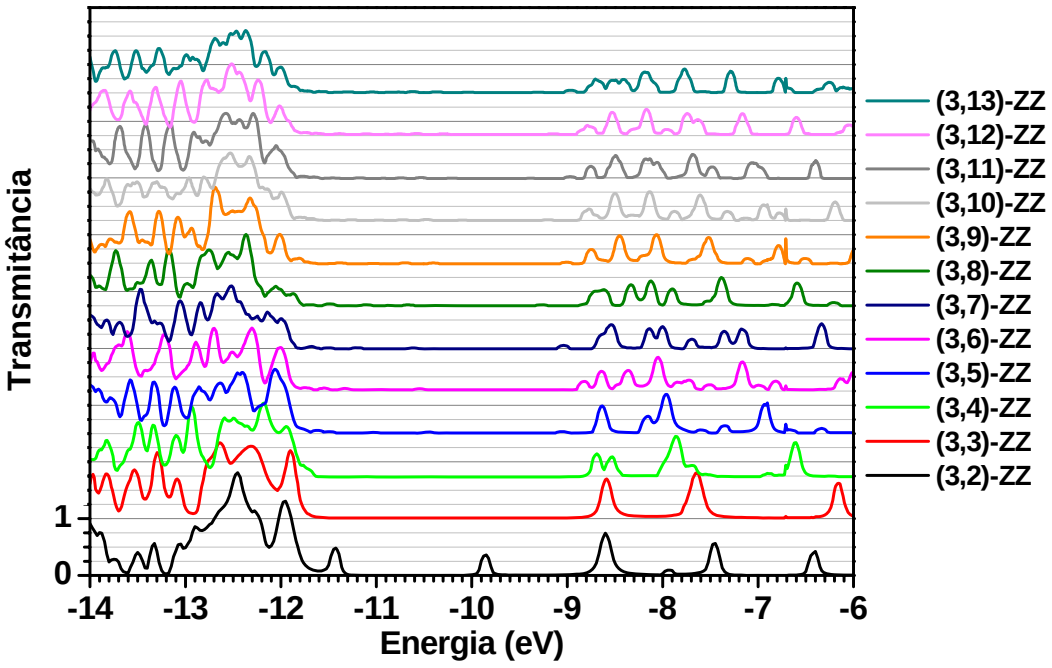


(b)

Figura 4.76. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (6,2-4)-AC; (b) (6,5-7)-AC. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.



(a)



(b)

Figura 4.77. Nanofitas (3,L)-ZZ. (a) Curvas de densidade de estados. (b) Curvas de transmitância. As curvas estão transladadas verticalmente. Estão assinaladas as energias do HOMO e do LUMO para L=2 (vide Tabela 4.XI).

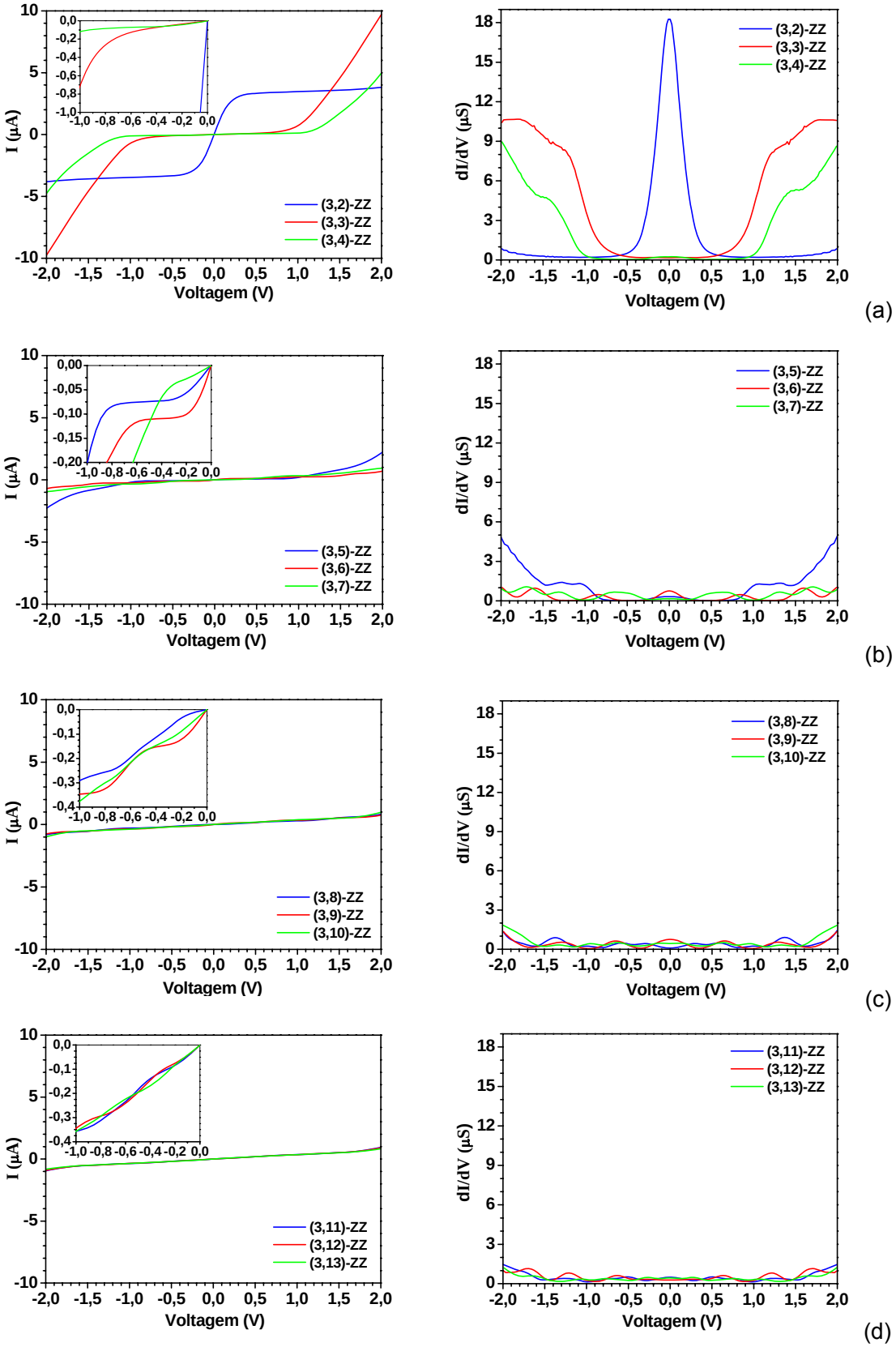
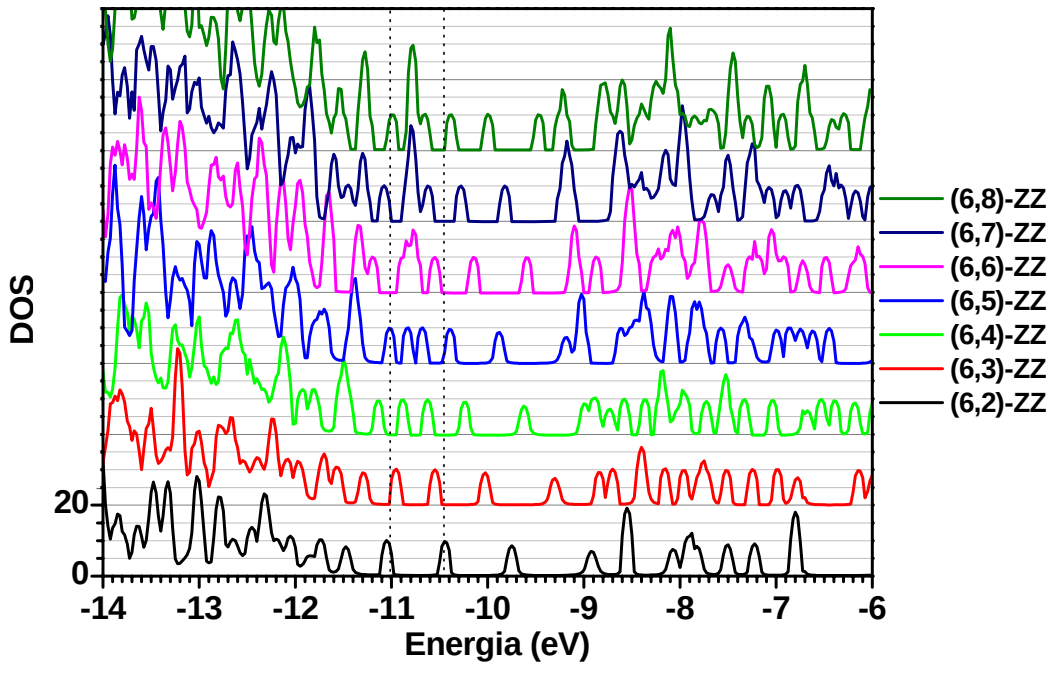
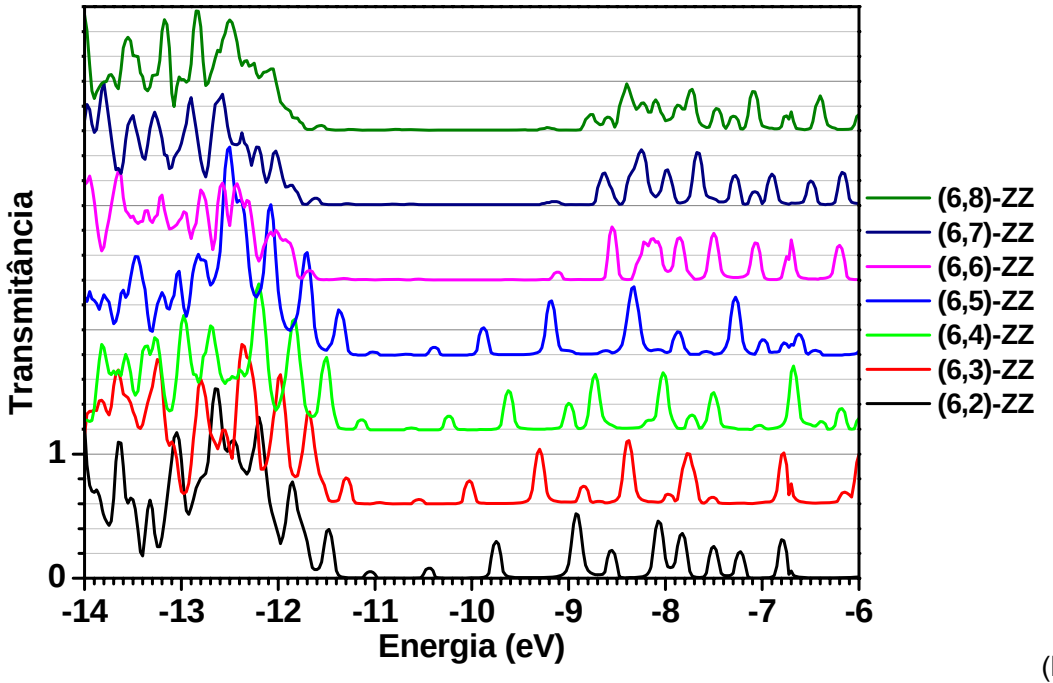


Figura 4.78. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (3,2-4)-ZZ; (b) (3,5-7)-ZZ; (c) (3,8-10)-ZZ; (d) (3,11-13)-ZZ. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.



(a)



(b)

Figura 4.79. Nanofitas (6,L)-ZZ. (a) Curvas de densidade de estados. (b) Curvas de transmitância. As curvas estão transladadas verticalmente. Estão assinaladas as energias do HOMO e do LUMO para L=2 (vide Tabela 4.XI).

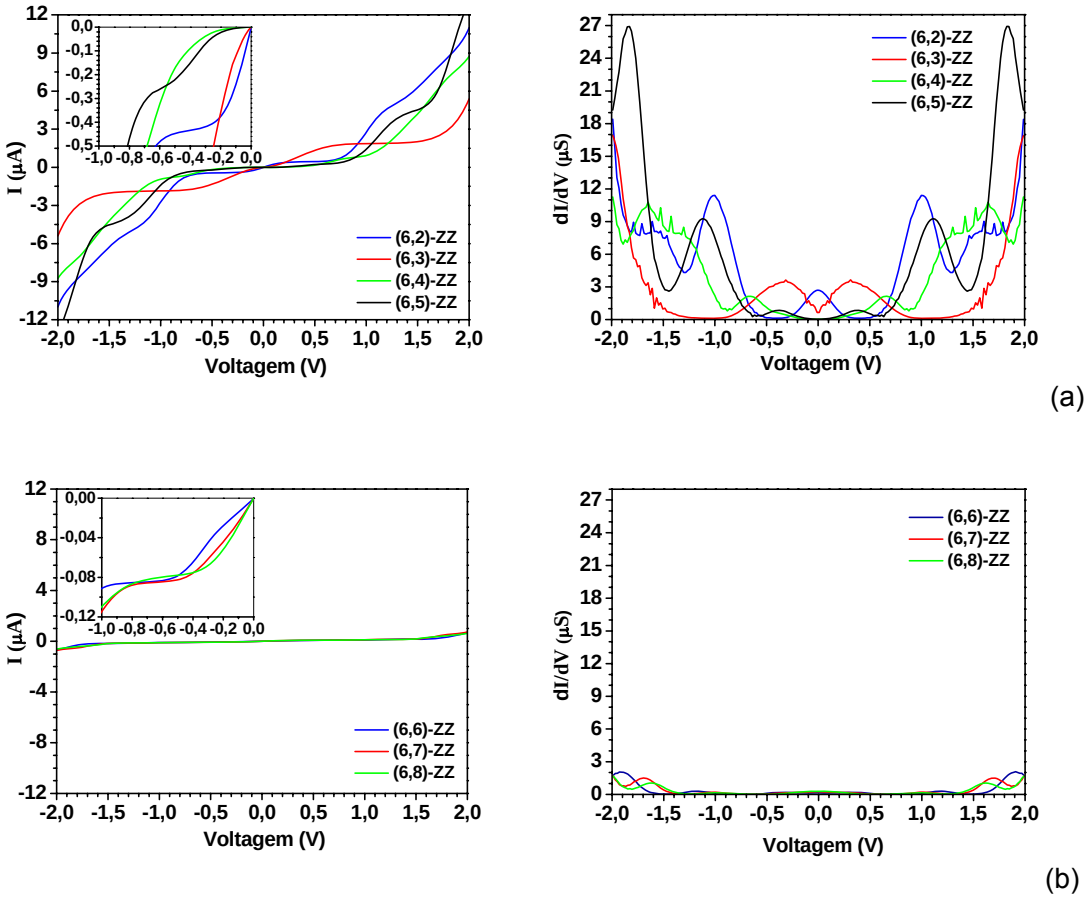


Figura 4.80. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (6,2-4)-ZZ; (b) (6,5-8)-ZZ. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

Pela análise das curvas de densidade de estados (Figs. 4.73 (a), 4.75 (a), 4.77 (a) e 4.79 (a)), concluímos que as nanofitas (3,L)-AC exibem um comportamento semicondutor, ao passo que as (6,L)-AC passam de um comportamento inicial semicondutor a um metálico, após L=5. As nanofitas (3,L)-ZZ e (6,L)-ZZ exibem um comportamento inicial semicondutor que é substituído por um metálico após L=10 e L=6, respectivamente.

Como já observamos anteriormente, as transmitâncias dos orbitais HOMO e LUMO diminuem com o aumento do comprimento e da largura; esta diminuição coincide com os resultados de Datta *et. al* [67] para fios de oligômeros de moléculas conjugadas (cadeias lineares constituídas de vários anéis benzênicos terminadas por grupos tiol).

O nível de Fermi sempre está localizado entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO, podendo ser próximo de uma delas. Assim, no caso das nanofitas (3,2)-AC e

(3,2)-ZZ o nível de Fermi é próximo do LUMO (Tabelas 4.X e 4.XI) cuja transmitância é finita (Figs. 4.73 (b) e 4.77 (b)); consequentemente, cada uma exibe uma condutância alta para voltagem nula e uma curva de corrente versus voltagem, no intervalo -2 a 2 V, que é característica de transporte através de um canal de condução isolado (Figs. 4.74 e 4.78). Todavia, o transporte quântico de uma nanofita é principalmente definido pela localização dos picos da curva de DOS em relação ao nível de Fermi, já que o transporte depende do valor da transmitância em cada energia. Assim, a curva de condutância versus voltagem de cada nanofita em particular depende da existência de estados em torno do nível de Fermi, com transmitância finita, dentro da faixa de energia definida pelo intervalo de voltagem aplicada: haverá intervalos de condutância nula (*gap* de condutância) intercalados com picos de condução. Desta forma, o valor da condutância em voltagem nula cai drasticamente com o aumento do comprimento assumindo valores finitos para voltagens altas, as curvas de corrente apresentando um aspecto típico com um *gap* de corrente central (corrente nula) e elevações nas extremidades do intervalo de voltagem (Figs. 4.74 e 4.78). Aumentando a largura das nanofitas, os picos da DOS ficam mais próximos entre si quando comparados com os picos de nanofitas mais estreitas e de mesmo comprimento (Figs. 4.73, 4.75, 4.77, 4.79); isto se reflete na sucessão de picos nas curvas de condutância e na sucessão de patamares nas de corrente. Grosso modo, inicialmente as condutâncias diminuem com o comprimento e com a largura das nanofitas (e seus *gap's* aumentam). Comparativamente, as nanofitas ZZ tendem a apresentar condutâncias maiores do que as nanofitas AC (as (3,L)-ZZ tem condutâncias ~2 vezes maiores que as correspondentes (3,L)-AC, por exemplo), Figs. 4.74, 4.76, 4.78, 4.80.

A referida diminuição de transmitância do HOMO e do LUMO com o aumento das dimensões de uma nanofita ocorre também para os outros orbitais de fronteira (HOMO-n e LUMO+n); conforme depreendemos das Figs. B23-B28 (Apêndice B), em que mostramos a evolução de orbitais de fronteira com a variação do comprimento e da largura de nanofitas AC, a distribuição eletrônica muda com estas dimensões. A densidade eletrônica diminui progressivamente nas extremidades e/ou na parte central das nanofitas à proporção que aumentam as dimensões. Conclusões análogas podem ser inferidas das Figs. B29-B34 em que mostramos as nanofitas ZZ. Tal análise é coerente com o aumento do *gap* de condutância das nanofitas com o aumento de suas dimensões, conforme já ressaltamos anteriormente. Observando a Fig. B6, em que mostramos as evoluções dos orbitais de fronteira em função da intensidade do campo elétrico aplicado na direção Y, concluímos que os campos elétricos podem ter influências análogas às das variações de dimensões das nanofitas e,

consequentemente, podem interferir, analogamente, sobre as transmitâncias e condutâncias.

Outro fator que influencia na transmitância é o modo como as nanofitas são acopladas aos eletrodos, ou seja, quais átomos extremos da nanofita são escolhidos para participarem dos contatos. Nas Figs. 4.81 e 4.82, são mostradas as nanofitas (3,6)-AC com os grupos –SH em dois arranjos de contatos diferentes e os respectivos orbitais moleculares. Na Fig. 4.83, são mostradas as nanofitas (3,6)-ZZ também em dois arranjos diferentes e os respectivos orbitais; não observamos diferenças significativas entre os orbitais dos dois arranjos.

Como pode ser visto nas Figs. 4.84 (a) e 4.85 (a), as densidades de estados das nanofitas AC e ZZ apresentam pequenas diferenças entre os dois arranjos. Comparando os *arranjos 1 e 2* das nanofitas (3,6)-AC e (3,6)-ZZ, notamos que o nível de Fermi (Tabela 4.XII) está mais próximo do LUMO nos dois arranjos; a transmitância sofre uma variação significativa para os orbitais de fronteira, sendo maior para o *arranjo 2* (Figs. 4.84 (b) e 4.85 (b)); isto se reflete no fato de que a corrente para o *arranjo 2* da nanofita (3,6)-AC é 3 vezes maior e para o *arranjo 2* da nanofita (3,6)-ZZ é 5 vezes maior no intervalo de voltagem aplicado, em comparação com os respectivos *arranjos 1* destas nanofitas.

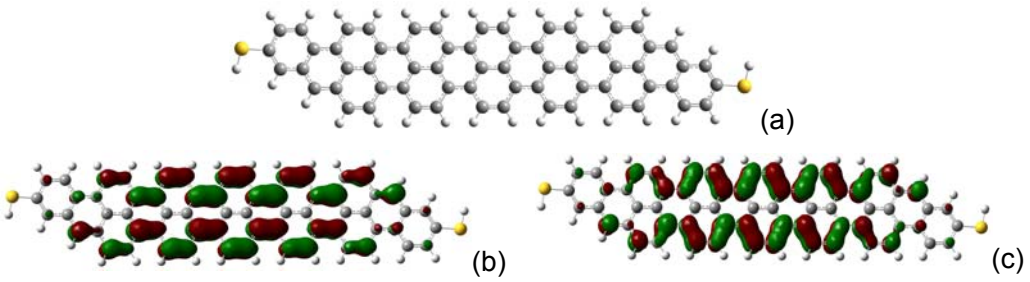


Figura 4.81. (a) Nanofita (3,6)-AC (*arranjo 1*). (b) HOMO; (c) LUMO.

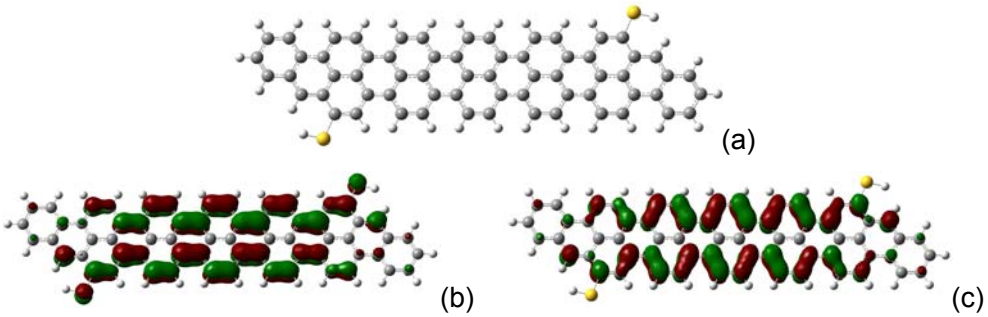


Figura 4.82. (a) Nanofita (3,6)-AC (*arranjo 2*). (b) HOMO; (c) LUMO.

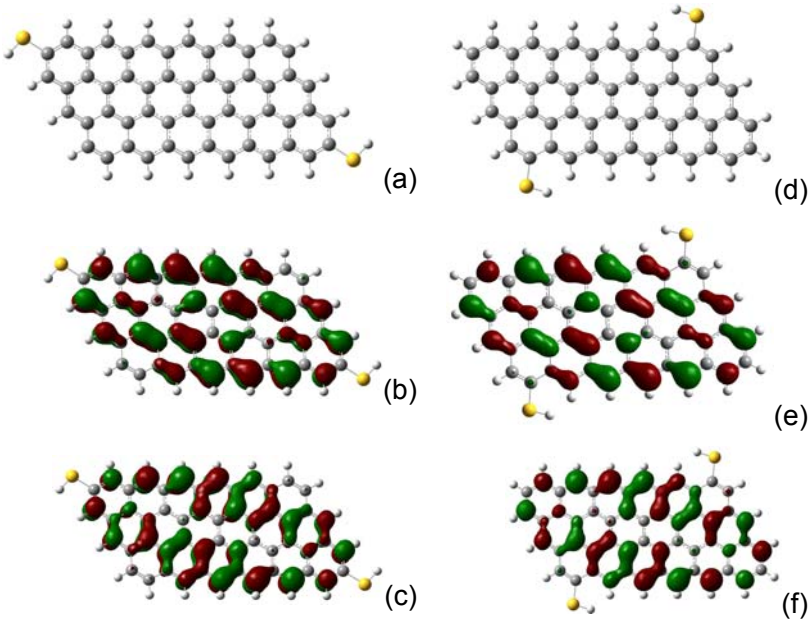


Figura 4.83. Nanofita (3,6)-ZZ. (a) *Arranjo 1*; (b) HOMO; (c) LUMO. (d) *Arranjo 2*; (e) HOMO; (f) LUMO.

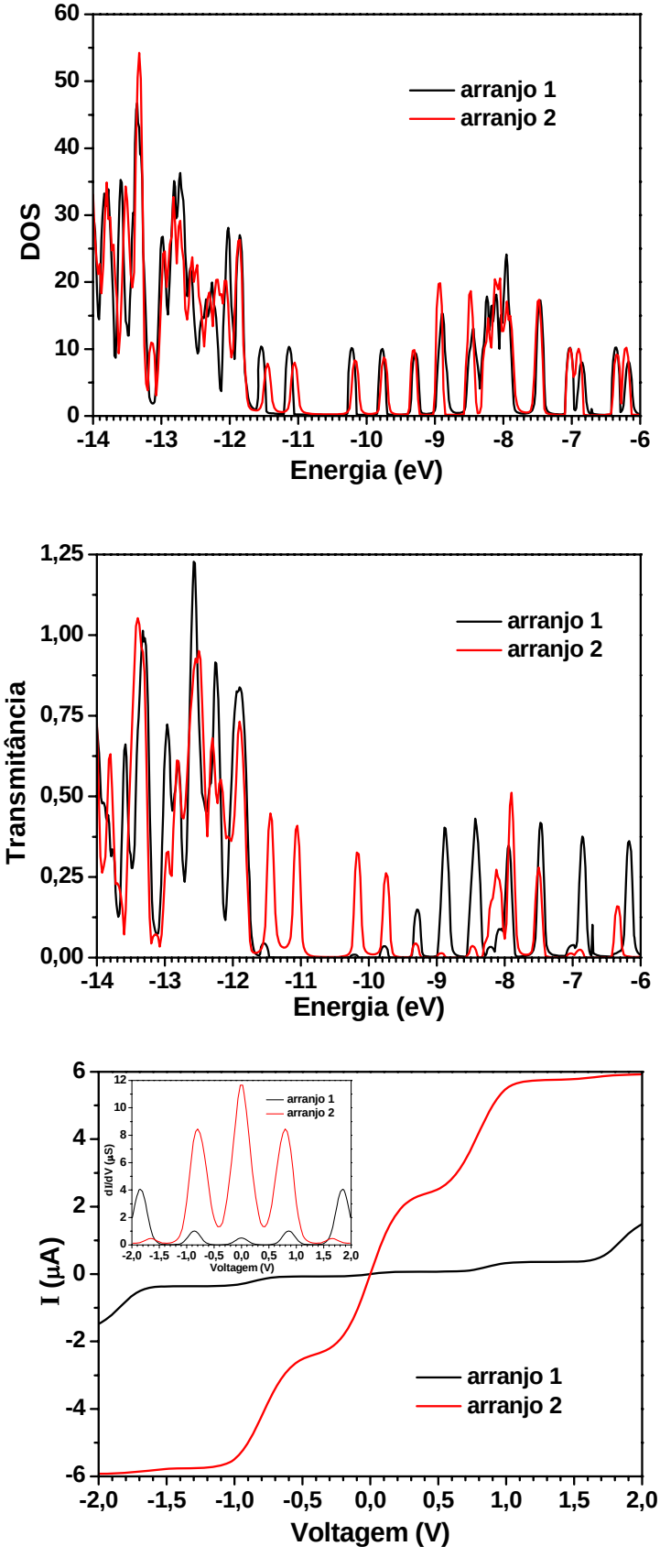


Figura 4.84. Nanofita (3,6)-AC nos *arranjos 1* e *2* de contatos elétricos. (a) DOS; (b) transmitância; (c) corrente (em detalhe, condutância).

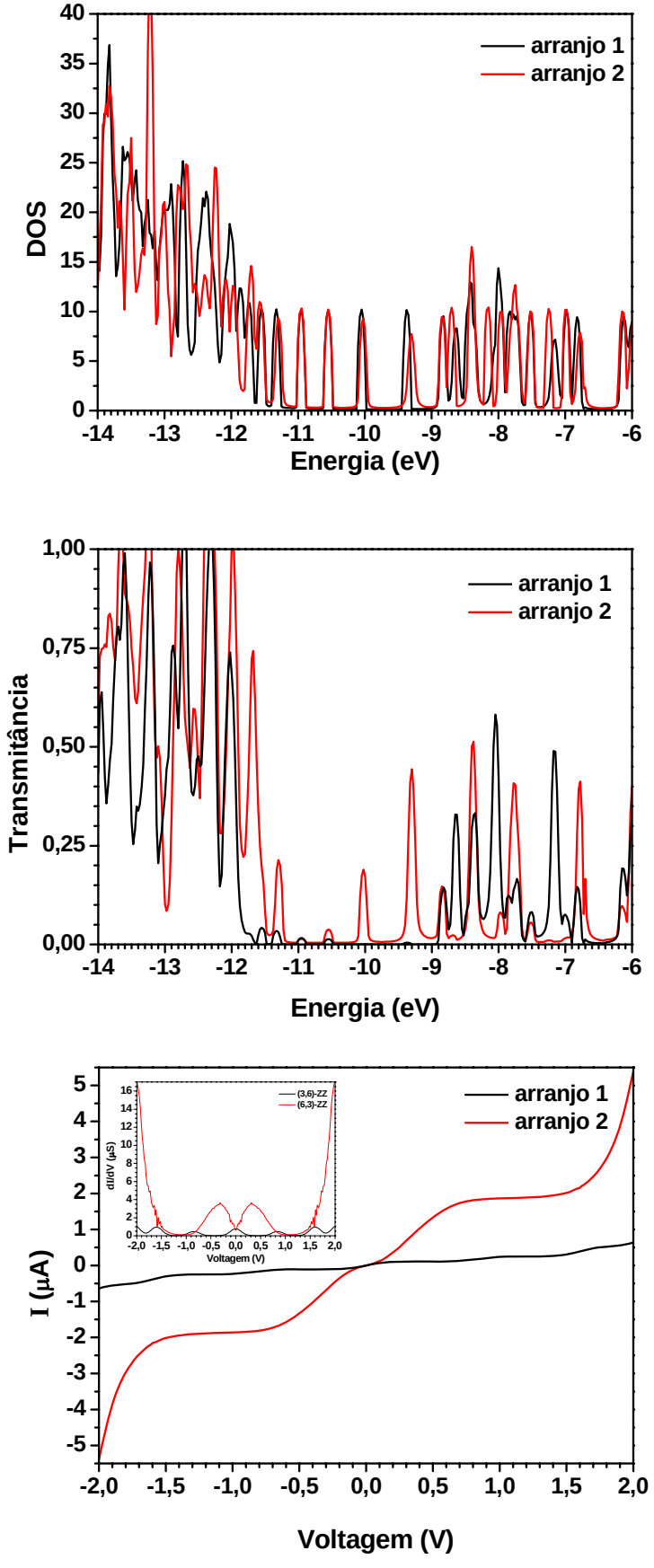


Figura 4.85. Nanofita (3,6)-ZZ nos *arranjos* 1 e 2 de contatos elétricos. (a) DOS; (b) transmitância; (c) corrente (em detalhe, condutância).

Tabela 4.XII. Energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e energia de Fermi das nanofitas AC e ZZ ligadas em diferentes arranjos.

Estruturas		HOMO	LUMO	Energia de Fermi
(3,6)-AC	arranjo 1	-11,13	-10,22	-10,30
	arranjo 2	-11,03	-10,15	-10,20
(3,6)-ZZ	arranjo 1	-10,96	-10,55	-10,55
	arranjo 2	-10,95	-10,55	-10,55

Estabelecer uma comparação direta entre os nossos resultados teóricos e os experimentais disponíveis na literatura é complicado uma vez que as dimensões de nossas nanofitas são em geral menores que as experimentais. Ainda assim, comparamos os nossos resultados teóricos com os experimentais obtidos por Wang *et. al* [68]. Eles usaram eletrodos de paládio (que possui alta função trabalho e minimiza a altura da barreira Schottky e fornece correntes maiores que contatos de ouro em dispositivos de mesmo tamanho) e realizaram medidas em dispositivos baseados em bicamadas de grafeno de largura 1,5 nm e comprimento 236 nm. A largura desta nanofita é comparável com a largura das nossas nanofitas (6,L)-ZZ (~1,4 nm). Foi medida uma corrente de 0,3 μA para uma voltagem de 1 V, que comparamos com nosso resultado de 0,12 μA para a nanofita (6,8)-ZZ (Fig. 4.80), de comprimento 2,8 nm. Por outro lado, Yan *et al.* [69] realizaram cálculos de transporte baseados em DFT para a nanofita (8,14)-AC, de comprimento 5,91 nm, obtendo um valor de corrente ~0,3 μA (extrapolado para uma voltagem de *gate* nula), para uma voltagem de 1V; comparamos este valor com nosso resultado de 0,09 μA para a nanofita (6,7)-AC (Fig. 4.76), de comprimento ~4,0 nm, que é a nanofita por nós calculada de dimensões mais próximas das de Yan *et al.*

Capítulo 5

Síntese e Caracterização de Flocos de Grafeno

5.1 – Introdução

O grafeno é um material que não ocorre naturalmente; desta forma, alguns métodos químicos emergem como rotas alternativas para sua produção, com o intuito de contornar os problemas das técnicas físicas (por exemplo, a clivagem micromecânica) que apesar de fornecerem um material quase livre de defeitos, não podem ser empregadas para o estudo das propriedades químicas e nem para produção e aplicação em larga escala [31,33].

Além dos métodos químicos, citados no Capítulo 2, utilizados para a obtenção do grafeno (por exemplo, a pirólise de cânfora e a esfoliação de óxido de grafite), existe também a esfoliação ácida do grafite [31,33], a qual foi empregada neste trabalho.

A esfoliação química ácida do grafite consiste em sua oxidação. Durante este processo, o oxidante reage com o grafite dando origem ao grafite oxidado, uma rede de átomos de carbono sp^2 ligados, cujas bordas apresentam grupos funcionais ácidos (–COOH, em sua maioria). O oxidante fica intercalado no espaço interplanar o que leva a uma rota de esfoliação rápida pela separação dos planos do grafite, os quais apresentam uma superfície livre de defeitos [70,71], de maneira que não há modificação de suas propriedades, tais como mobilidade e concentração de portadores, as quais tornam o grafeno um material atrativo para aplicação em dispositivos eletrônicos. Os materiais obtidos formam dispersões instáveis e, uma funcionalização com uma alquilamina de cadeia longa, após a ativação do grupo carboxílico via acilação, produz um material que forma uma solução estável em solventes orgânicos. Um esquema das reações envolvidas no processo de funcionalização é mostrado abaixo:

Esquema 1. Reações de acilação e funcionalização (com alquilaminas) subseqüentes à etapa de oxidação do grafite.

Uma das motivações para realização deste trabalho é a existência de poucos grupos de pesquisa que utilizam métodos químicos para produzir amostras de grafeno, o que é um fator limitante do conhecimento das propriedades deste material. Além disso, as amostras produzidas até agora não foram completamente caracterizadas e, também, não se sabe qual é o método mais direto para a caracterização uma vez que não se pode fazer uma evolução comparativa da qualidade e das características destas amostras [31]. A outra motivação é poder estabelecer uma correlação entre as áreas experimental e teórica.

5.2 – Procedimento Experimental

Para realização da oxidação, adicionou-se 5g de uma amostra de grafite em pó (ROCOL) a 120mL de uma solução 3:1 de H_2SO_4 (18 $mol \cdot L^{-1}$) e HNO_3 (17 $mol \cdot L^{-1}$). Após duas horas em banho de ultra-som (*UNIQUE*) a 40°C, esta mistura permaneceu em repouso por quatro dias à temperatura ambiente. Ao fim deste período, foram realizadas diversas lavagens do produto da oxidação (grafite oxidado, GO) com água destilada, por meio de centrifugação e filtração, a fim de retirar o excesso de ácido. Depois de realizar uma última lavagem com etanol o GO foi seco sob vácuo por cerca de 12h. A etapa seguinte consistiu na acilação do GO, que foi efetuada sob condições anidro, em refluxo, utilizando-se um tubo guarda com sílica gel (Fig. 5.1 (a)). Nesta etapa, 200mg de GO, 40 mL de $SOCl_2$ e 1 mL de N,N-dimetilformamida foram postos para reagir sob agitação por 24h a 70°C. No final deste processo, retirou-se o excesso de $SOCl_2$ por meio de destilação. A última etapa do procedimento envolveu a reação do produto da acilação com 1,627 g de octadecilamina (ODA) (Fig. 5.1 (b)) a 120°C durante quatro dias, o que deu origem aos flocos funcionalizados com grupos amida (GODA).

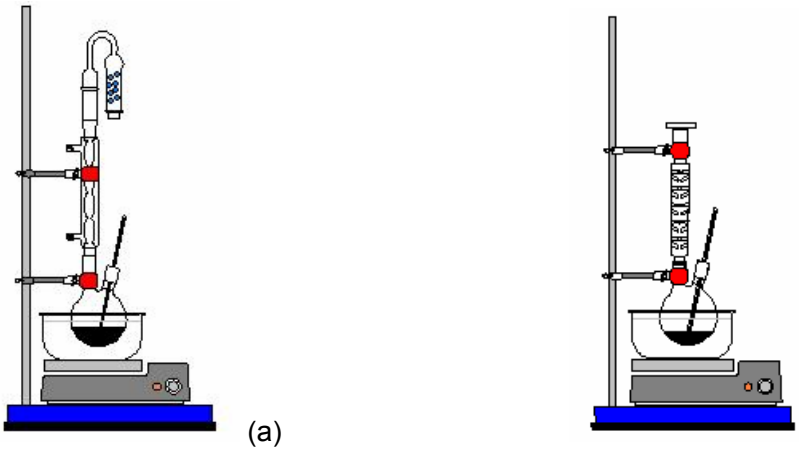


Figura 5.1. Representação das montagens utilizadas. Em (a), para reação de acilação e, em (b), para reação com a ODA.

A purificação do produto final ocorreu mediante sua dispersão em etanol quente seguida de filtração. O material obtido foi seco em estufa, solubilizado em tetrahidrofurano (THF) e submetido à filtração, o filtrado foi seco com auxílio de um rota-evaporador (*HEIDOLPH*) sob vácuo e, por fim, devidamente caracterizado.

5.3 – Caracterização

A caracterização do material sintetizado foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e do infravermelho (IVTF) e de microscopia de força atômica (AFM). A descrição destas técnicas encontra-se no apêndice B.

5.3.1 – Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Foi utilizado um espectrofotômetro Varian Cary 50 “Diodo Array” para os estudos das transições ópticas do material. A região do espectro na qual se realizou a varredura corresponde ao intervalo de 190 a 820 nm. Foi utilizada uma cubeta de quartzo (Hellma) com 1 mm de caminho óptico. Foram registrados espectros em solução de diclorometano.

5.3.2 – Espectroscopia no Infravermelho (IVTF)

Para a realização da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, com a finalidade de estudar os modos vibracionais do material sintetizado, foi empregado um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum GX. O equipamento foi operado no modo transmissão, em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}, acumulando-se 64 espectros a cada varredura. Para a realização deste procedimento, foi utilizada a técnica de deposição de filme fino em célula de KBr.

5.3.3 – Microscopia de Força Atômica

Para o estudo da topologia do material foi utilizado um SPM (Scanning Probe Microscopy) da Veeco (Instruments Nanoscope IV MultiMode). As imagens foram obtidas operando-se o equipamento no tapping mode.

5.4 – Resultados e Discussões

Na Fig. 5.2, são apresentados os espectros obtidos por meio de espectroscopia UV-Vis para a amostra sintetizada (GODA), a ODA e o diclorometano, o qual foi utilizado como solvente. Foi observada uma banda de absorção em 276 nm (~36.232 cm^{-1} ≅ 4,5 eV) no espectro do material sintetizado que, como pode ser visto, não aparece nem no espetro da ODA e nem do diclorometano. Este resultado é coerente com o resultado obtido por [33], apesar de haver uma diferença na posição da banda, ~295 nm (~40.000 cm^{-1} ≅ 4,2 eV) neste caso, que pode ser devida à utilização do THF como solvente. De acordo com alguns resultados teóricos [33,72], tal banda pode ser atribuída aos processos de absorção associados com as bandas de valência e de condução (π e π^*, respectivamente) do grafite.

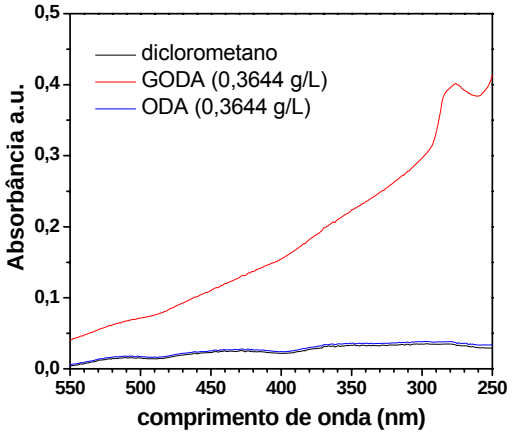


Figura 5.2. Espectros de absorção do GODA (vermelho), da ODA (azul) e do diclorometano (preto).

NA Fig. 5.3 mostramos os resultados da análise de IVTF do GODA e da ODA; os valores correspondentes às principais bandas de absorção são dispostos na Tabela 5.I. Comparando os dois espectros é possível observar que existem bandas que são referentes à amina primária (grupo amina da ODA) e à carbonila (grupo carboxílico presentes nos flocos de grafite), indicando que no GODA ainda estão presentes quantidades de ODA livre e grupos carboxílicos dos flocos que não reagiram com a ODA. É possível observar ainda, um deslocamento das bandas quando comparados os espectros do GODA e da ODA; como exemplo disto tem-se as bandas referentes ao estiramento dos grupos alquila em 2850 e 2918 cm^{-1} para a ODA e em 2853 e 2923 cm^{-1} para o GODA. As bandas que confirmam a funcionalização dos flocos são aquelas que se encontram em 1247 e 1646 cm^{-1} que são referentes ao estiramento das ligações C-N-H e C=O de grupos amida, respectivamente. Este resultado é coerente com os obtidos para grafeno e para nanotubos de carbono funcionalizados pelo mesmo método [31,70,71].

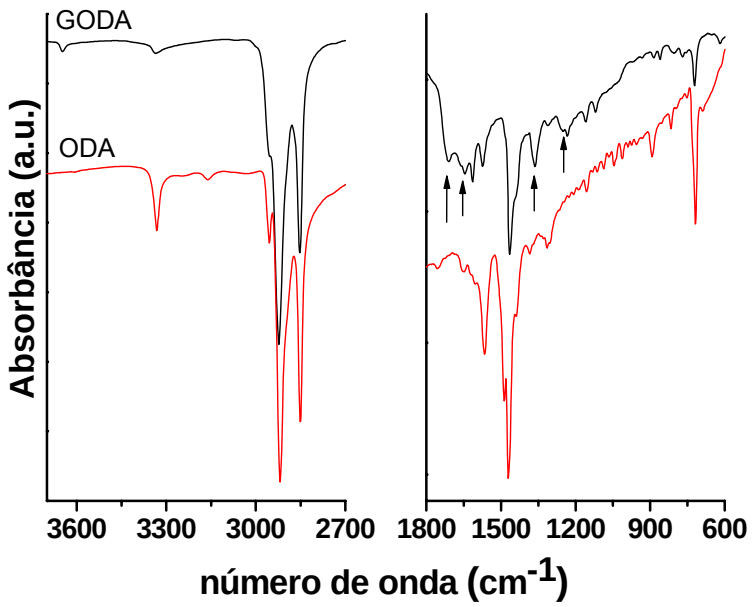


Figure 5.3. Espectro de IVTF das duas regiões de interesse da amostra sintetizada (preto) e da ODA (vermelho).

Tabela 5.I. Valores das principais bandas de absorção no IVTF do GODA e da ODA.

GODA (cm^{-1})	ODA (cm^{-1})	Atribuições[a]
3336	3332	ν_{as} N-H (NH_2)
-	3160*	ν_s N-H (NH_2)
2954	2954	ν_{as} C-H (CH_3)
2923	2918	ν_{as} C-H (CH_2)
2853	2850	ν_s C-H (CH_2)
1710**	-	ν C=O (ácido carboxílico)
1646**	-	ν C=O (amida secundária)
1574	1567	σ N-H (amina primária)
-	1485*	σ_{as} C-H (CH_3)
-	1470*	σ_s C-H (CH_2)
1365	1384	σ_s C-H (CH_3) (umbrela)
1247**	-	ν C-N-H (ν C-N + σ N-H)
-	817*	ϖ N-H (NH_2)
722	718	ρ CH_2 (concerted rocking)

[a] De acordo com [73]; ν – estiramento; δ – deformação; ρ - *rocking*, σ *bend*, ϖ *wagging*. * Bandas exclusivas da ODA. ** Bandas exclusivas da amostra sintetizada.

Das análises de AFM obtivemos as imagens mostradas nas Figs. 5.4 e 5.5. Como pode ser visto existem formações com mono, bi e até tri camadas das quais é

possível constatar pela análise das distâncias entre plano e substrato e entre os planos que não se tratam de camadas de grafeno, uma vez que, o valor encontrado na literatura [33] para a distância entre plano e substrado é em média duas vezes menor e a distância entre planos é dez vezes menor. Alem disso, as camadas se rompem quando se risca a amostra com a *probe* do AFM no modo contato como mostra a Fig. 5.5, o que não deveria ocorrer com o grafeno, pois as ligações covalentes entre os átomos de carbono são mais fortes comparadas às interações fracas tipo van der Waals verificadas entre moléculas e que seriam facilmente desfeitas. Isto nos leva a crer que as mono e bicamadas são formadas pelas moléculas de ODA que não são removidas totalmente durante a etapa de purificação. Acreditamos que os flocos de grafite podem ser pequenos o suficiente para serem aprisionados dentro das vesículas existentes sobre as camadas de ODA.

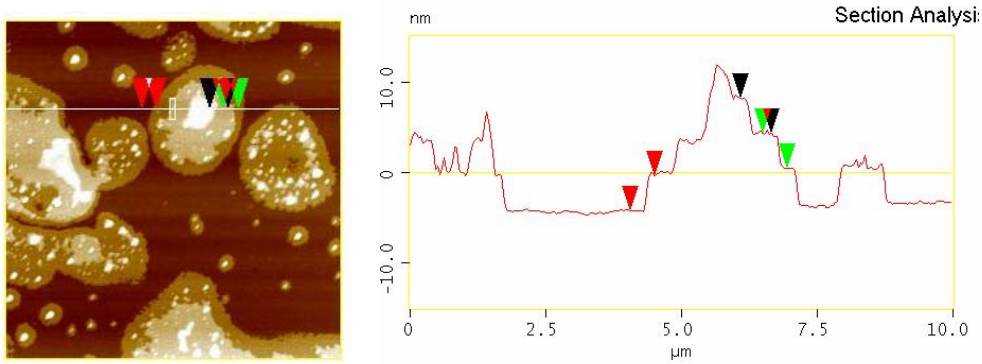


Figure 5.4. Imagem de AFM (*Tapping mode*) de uma solução do GODA em THF depositada em mica. As distâncias interplanares e entre plano e substrato são de ~3,81 nm.

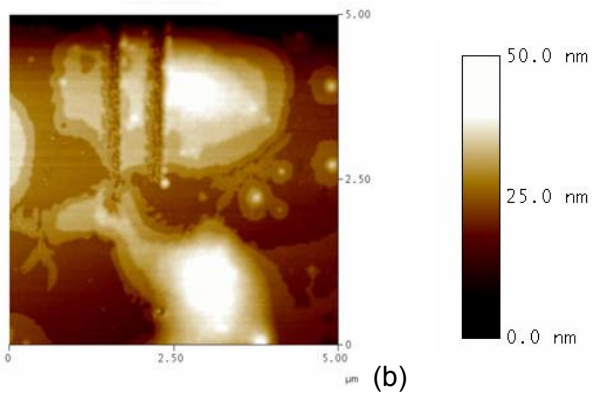


Figure 5.5. Imagem produzida após riscar a amostra com a *probe*. A escala de cor ao refere-se à variação de altura da amostra.

Tentativas de medidas de espectro Raman da amostra não foram bem sucedidas pelo fato de ela luminescer sob iluminação com laser, provavelmente devido ao recobrimento do grafeno pela ODA.

Capítulo 6

Considerações Finais

6.1 – Conclusões

Baseados em nossos resultados teóricos e experimentais podemos extrair as seguintes conclusões principais:

1. As nanofitas estudadas possuem geometrias de equilíbrio planares.
2. A passivação das nanofitas com átomos de hidrogênio produz pequenas alterações estruturais em relação à estrutura do grafeno e provoca o surgimento de ligações duplas nas bordas; os átomos de hidrogênio ficam carregados positivamente, os de carbono das bordas, negativamente, e os do corpo da nanofita ficam neutros.
3. A adição de grupos tiol às extremidades das nanofitas de grafeno não altera significativamente suas propriedades estruturais e eletrônicas.
4. Os orbitais moleculares HOMO e LUMO exibem distribuições de carga características, acentuadas nas extremidades ou na parte central para nanofitas AC e nas bordas, para nanofitas ZZ.
5. As nanofitas exibem um *gap* finito HOMO-LUMO; aparentemente, existem comprimentos limiares a partir dos quais ocorrem transições de distribuição eletrônica e o *gap* sofre uma variação anômala.
6. O campo elétrico aplicado nas direções X, Y ou Z provoca variações oscilatórias dos comprimentos de ligação ao longo da nanofita. Os comprimentos das nanofitas variam de ~3% (AC) e ~1,5% (ZZ) para campos aplicados na direção do comprimento (direção Y); as nanofitas tendem a se curvar em torno do eixo X para campos aplicados perpendicularmente a ela (direção Z), esta tendência sendo maior para as nanofitas ZZ. Supondo que um campo aplicado na direção do eixo Z se origine de uma voltagem de *gate* e que o campo no eixo Y se origine de um *bias* aplicado, concluímos que poderá haver o surgimento de tensões mecânicas entre as nanofitas e seus substratos, o que pode interferir no desempenho de um dispositivo.
7. As deformações produzidas pela aplicação de campos na direção Z permite a determinação das constantes elásticas das nanofitas conduzindo as valores de módulo de Young de 0,8-1,7 TPa para as nanofitas estudadas que se comparam muito bem

com valores teórico [74] e experimentais [75,76] obtidos por meio de deformações mecânicas de nanofitas. Assim, cálculos envolvendo a aplicação de campo elétrico permitem a obtenção de parâmetros elásticos das nanofitas e sua previsão e comparação com resultados experimentais.

8. O campo elétrico provoca oscilação da variação das cargas atômicas nas três direções de campo aplicado (X,Y,Z). Estas variações dependem da direção e são maiores nos átomos de carbono no corpo das nanofitas para campo aplicado no eixo Y.

9. A aplicação do campo elétrico externo induz um momento de dipolo na nanofita, maior quando aplicado na direção Y; a relação entre o momento de dipolo e o campo elétrico aplicado é linear. As polarizabilidades elétricas encontradas para as nanofitas (3,2)-ZZ, (3,6)-ZZ e (3,10)-ZZ (Fig. 4.55) são respectivamente 24,93, 54,71 e 116,41 debye/V$Å^{-1}$ para campo na direção do eixo X e 13,96, 106,85 e 308,73 debye/V$Å^{-1}$ para campo na direção Y. As polarizabilidades elétricas encontradas para as nanofitas (3,2)-AC, (3,6)-AC e (3,10)-AC (Fig. 4.56) são respectivamente 14,57, 38,09 e 59,66 debye/V$Å^{-1}$ para campo na direção do eixo X e 34,51, 340,59 e 1103,27 debye/V$Å^{-1}$ para campo na direção Y. O resultado para a nanofita (3,10)-AC está em boa concordância com o obtido, em outro trabalho teórico [61], para uma nanofita retangular de dimensões análogas.

10. O *gap* das nanofitas com menores larguras e comprimentos tende a diminuir monotonicamente com as intensidades dos campos aplicados nas direções X e Y. O *gap* das nanofitas ZZ é mais susceptível ao campo aplicado na direção do eixo X e o *gap* das nanofitas AC ao campo aplicado na direção Y. No caso do campo aplicado na direção do eixo Z o *gap* tende a ficar constante para as nanofitas com menores comprimentos e larguras e para campos elétricos de menor intensidade. As nanofitas maiores tendem a se curvar e o *gap* no caso das nanofitas AC tende a diminuir, e no caso das nanofitas ZZ tende a aumentar.

11. O campo elétrico provoca alterações na distribuição espacial da função de onda dos orbitais de fronteira das nanofitas; as maiores alterações ocorrem para o campo aplicado na direção do eixo Y.

12. Os orbitais de fronteira sofrem uma diminuição rápida de transmitância com o aumento do comprimento e da largura, enquanto os orbitais mais distantes do nível de Fermi permanecem com transmitância alta.

13. Assim como um campo elétrico aplicado na direção Y polariza os orbitais moleculares provocando sua maior localização nas bordas e extremidades das nanofitas, o mesmo efeito pode ser provocado pelo *bias* que através das alterações de estrutura eletrônica por ele induzidas afeta o mecanismo de não-equilíbrio de

condução, por exemplo, reduzindo os canais de condução. Assim, estas alterações eletrônicas provocadas pelo *bias* devem ser levadas em conta no projeto de dispositivos utilizando nanofitas de grafeno. Esta conclusão está em acordo com o estudo teórico de Deretzis e La Magna que estudaram aspectos de não-equilíbrio da condução de nanofitas AC [48].

14. As curvas de corrente e de condutância versus voltagem, de cada nanofita em particular, dependem da existência de estados em torno do nível de Fermi, com transmitância finita, dentro da faixa de energia definida pelo intervalo de voltagem aplicada; assim, ocorrem intervalos de condutância nula (*gap's* de condutância) intercalados com picos de condução.

15. As nanofitas ZZ tendem a apresentar condutâncias maiores do que as nanofitas AC.

16. A transmitância de uma nanofita, e consequentemente a sua condutância, depende da escolha de seus átomos aos quais são ligados os eletrodos.

17. Os resultados de transporte estão em boa concordância com os resultados teórico [69] e experimental [68] da literatura. Isto indica que a metodologia utilizada foi adequada para a obtenção de resultados quantitativos além das previsões qualitativas.

18. Os resultados obtidos através das análises de IVTF e de UV-Vis para a amostra sintetizada estão em boa concordância com o resultado da literatura de amostras obtidas com o mesmo procedimento [33]. Não foi possível observar os flocos de grafeno através de AFM e Raman, possivelmente devido aos seus recobrimentos por ODA remanescente do processo de preparação. Desta forma, a metodologia empregada mostrou-se parcialmente satisfatória, necessitando de ajustes, principalmente no processo de purificação. Talvez amostras mais adequadas para medidas de AFM possam ser obtidas partindo de amostras de grafite com maior granulação e de aminas com cadeias menores que a da ODA.

6.2 – Perspectivas Futuras

Os estudos realizados e aqui apresentados possuem várias limitações quer no que se refere à metodologia utilizada, quer na escolha dos sistemas e propriedades estudadas. A seguir, listamos algumas propostas de ampliação destes estudos e de conjugação de cálculos teóricos com experimentos.

1. Propostas Teóricas

1.1. Extensão dos cálculos de transporte de modo a incluir a aplicação de voltagem de *gate* para simular transistores baseados em grafeno [69].
1.2. Análise da transmitância de nanofitas de várias formas e dimensões em função do *bias* aplicado.
1.3. Inclusão de multicanais nos cálculos de transporte de modo a tornar a simulação de sistemas (dispositivos) experimentais mais realista [66].
1.4. Realização de cálculos com polarização de spin de modo a estudar fenômenos elétricos e magnéticos relacionados (principalmente) com estados localizados nas bordas [24,77,78].
1.5. Estudos das influências de bordas não suaves, de defeitos estruturais e de impurezas nas bordas [50] sobre as propriedades eletrônicas e de transporte das nanofitas.
1.6. Estudo de nanofitas de dimensões mesoscópicas, próximas tanto quanto possível das amostras experimentais, compatíveis com a extensão dos cálculos computacionais em memória e tempo de execução.
1.7. Estudo detalhado de transições de fase eletrônicas, estruturais e magnéticas em função das dimensões das nanofitas.
1.8. Utilização de métodos *ab initio* de cálculos de transporte quântico (Smeagol, Want etc) de modo a obter informações baseadas num nível de teoria mais fundamental.

2. Propostas Experimentais

2.1. Aperfeiçoar a técnica experimental no que diz respeito à fabricação, controle e caracterização das nanofitas de grafeno.
2.2. Realizar medidas mecânicas (deformação) e de transporte por meio de técnicas experimentais como AFM, disponível, por exemplo, no DF-UFMG, nas amostras obtidas [75].
2.3. Comparação de resultados experimentais com as previsões teóricas, com o estabelecimento de uma possível correlação entre teoria e experimentos de modo que as simulações teóricas sejam de sistemas tão próximos quanto possível dos experimentais.

Referências Bibliográficas

[1] Gaussian 98, Revision D.01: FRISCH, M. J. et al. Gaussian Pittsburg, PA, 1998.

[2] STEWART, J. J. P. “MOPAC: A General Molecular Orbital Package”. *Quant. Chem. Prog. Exch.*, v. 10, pp. 86, 2007.

[3] (a) ZAHID, F., PAULSSON, M., e DATTA, S. “Electrical Conduction Through Molecules”. In: MORKOÇ, H., Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques, 1ed. CAP 1, San Diego, USA, Academic Press, 2003. (b) ROCHA, A. R., 2007, Theoretical and Computational Aspects of Electron Transport at the Nanoescale. Ph.D., dissertation, School of Physics of Trinity College Dublin, Dublin, Ireland.

[4] KATSNELSON, M. I. “Graphene: carbon in two dimensions”. *materialstoday*, v. 10, pp. 20-27, 2007.

[5] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. “The Rise of Graphene”. *Nature Materials,* v. 6, pp. 183-191, 2007.

[6] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. *Science*, v. 306, pp. 666-669, 2004.

[7] NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., SCHEDIN, F., BOOTH, T. J., KHOTKEVICH, V. V., MOROZOV, S. V., GEIM, A. K. “Two Dimensional Atomic Crystals”. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v. 102, pp. 10451-10453, 2005.

[8] MEYER, J. C., GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., BOOTH, T. J. E ROTH, S. “The Structure of Suspended Graphene Sheets”. *Nature*, v. 446, pp. 60-63, 2007.

[9] Flat out for the Future <www.euroasiasemiconductor.com/mns-magazine/online-july2007/graphene.pdf> visitado em: 04-04-08.

[10] WALLACE, P.R. “The Band Theory of Graphite”. *Phys. Rev*., v. 71, pp. 622-634, 1947.

[11] GEIM, A. K. e MACDONALD, A. H. “Graphene: exploring carbon flatland”. *Physics Today*, v. 60, pp. 35-41, 2007.

[12] LATIL, S. e HENRARD, L. “Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films”. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, 036803, 2006.

[13] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I. V., DUBONOS, S. V., FIRSOV, A. A. “Two Dimensional Gas Massless Dirac Fermions in Graphene”. *Nature,* v. 438, pp. 197-200, 2005.

[14] NOVOSELOV, K. S., JIANG, Z., ZHANG, Y., MOROZOV, S. V., STORMER, H. L., ZEITLER, U., MAAN, J. C., BOEBINGER, G. S., KIM, P., GEIM, A. K. “Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene”. *Science*, v. 315, pp. 1379, 2007.

[15] NOVOSELOV, K. S., MCCANN, E., MOROZOV, S. V., FAL'KO, V. I., KATSNELSON, M. I., ZEITLER, U., JIANG, D., SCHEDIN, F., GEIM, A. K. "Unconventional Quantum Hall Effect and Berry's Phase of 2π in Bilayer Graphene". *Nature Physics*, v. 2, pp. 177-180, 2006.

[16] KATSNELSON, M. I., NOVOSELOV, K.S. e GEIM, A. K. "Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene". *Nature Physics*, v. 2, pp. 620-625, 2006.

[17] LU, Y. H., WU, R. Q., SHEN, L., YANG, M., SHA, Z. D., CAI, Y. Q., HE, P. M e FENG, Y. P. "Effects of Edge Passivation by Hydrogen on Electronic Structure of Armchair Graphene Nanoribbon and Band Gap Engineering". *Appl. Phys. Lett.*, v. 94, 122111, 2009.

[18] RAZA, H. e KAN, E. C. "Armchair Graphene Nanoribbons: electronic structure and electric field modulation". *Phys. Rev. B*, v. 77, 245434, 2008.

[19] BARONE, V., HOD, O. e SCUSERIA, G. E. "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons". *Nano Letters*, v. 6, pp. 2748-2754, 2006.

[20] SHEMELLA, P., ZHANH, Y. e MAILMAN, M. "Energy Gaps in Zero-dimensional Graphene Nanoribbons". *Appl. Phys. Lett*., v. 91, 042101, 2007.

[21] EZAWA, M. "Graphene Nanoribbon and Graphene Nanodisk". *Physica E*, v. 40, pp. 1421–1423, 2008.

[22] HOD, O., PERALTA, J. E., SCUSERIA, G. E. "Edge Effects in Finite Elongated Graphene Nanoribbons". *Phys. Rev. B*, v. 76, 233401, 2007.

[23] HAN, M. Y., ÖZYILMAZ, B., ZHANG, Y. B., KIM, P. "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons". *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, 206805, 2007.

[24] HOD, O., BARONE, V. e SCUSERIA, G. E. "Half-metallic Graphene Nanodots: a comprehensive first-principles theoretical study". *Phys. Rev. B*, v. 77, 035411, 2008.

[25] ROSALES, L., PACHECO, M., BARTICEVIC, Z., LATGÉ, A., ORELLANA, P.A. "Transport Properties of Graphene Nanoribbons with Side-attached Organic Molecules". *Nanotechnology*, v. 19, 065402, 2008.

[26] (a) CHEN, Z., LIN, Y. M., ROOKS, M. J., AVOURIS, P. "Graphene Nano-Ribbon Electronics". *Physica E*, v. 40, pp. 228-232, 2007. (b) TAPASZTÓ, L., DOBRIK, G., LAMBIN, P. e BIRÓ, L. P. "Tailoring the Atomic Structure of Graphene Nanoribbons by STM Lithography". *Nature Nanotechnology*, v. 3, pp. 397-401, 2008.

[27] LI, X., WANG, X., ZHANG, L., LEE, S., DAI, H. "Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors". *Science*, v. 319, pp. 1229-1232, 2008.

[28] JIAO, L., ZHANG, L., WANG, X. DIANKOV, G., DAI, H. "Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubos". *Nature*, v. 458, pp. 877-880, 2009.

[29] YAN, Q., HUANG, B., YU, J. “Intrinsic Current-Voltage Characteristics of Graphene Nanoribbon Transistors and Effect of Edge Doping”. *Nano Lett.*, v. 7, pp. 1469-1472, 2007.

[30] SCHEDIN, F., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., HILL, E. W., BLAKE, P., KATSNELSON, M. I. E NOVOSELOV, K. S. “Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene”. *Nature Materials,* v. 6, pp. 652-655, 2007.

[31] SUBRAHMAYAM, K. S., VIVEKCHAND, S. R. C., RAO, C. N. R. “A Study of Graphenes Prepared by Different Methods: characterization, properties and solubilization”. *J. Mater. Chem.*, v. 18, pp.1517-1523, 2008.

[32] GILJE, S., HAN, S., WANG, M., WANG, K. L., KARNER, R. B. “A Chemical Route to Graphene for Device Applications”. *Nano Lett*., v. 7, pp. 3394-3398, 2007.

[33] NIYOGI, S., BEKYAROVA, E., ITKIS, M. E., MCWILLIAMS, J. L., HAMON, M. A. e HADDON, R. C. “Solution Properties of Graphite and Graphene.” *J. Am. Chem. Soc.*, v.128, pp. 7720-7721, 2006.

[34] TURNER, A. G. *Methods in Molecular Orbital Theory*. 1ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1974.

[35] HOFFMANN, R., “An Extended Hückel Theory I. Hydrocarbons”. *J. Chem. Phys.*, v. 39, pp. 1397-1412, 1963.

[36] (a) PARISER, R. e PARR, R. G. “A Semiempirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules”. *J. Chem. Phys*., v. 21, pp. 466-471, 1953. (b) PARISER, R. e PARR, R. G. “A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II”. *J. Chem. Phys*., v. 21, pp. 767-776, 1953. (c) POPLE, J. A. “Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons”. *Trans. Faraday Soc*., v. 49, pp. 1375-1385, 1953.

[37] POPLE, J. A., SANTRY, D. P., SEGAL, G. A. “Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures”. *J. Chem. Phys*., v. 43, pp. S129-S135, 1965.

[38] (a) BINGHAM, R. C., DEWAR, M. J. S., LO, D. H. ”Ground States of Molecules. XXV. MINDO/3. Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method”. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, pp. 1285-1293,1975. (b) DEWAR, M. J. S., THIEL, W. “Ground States of Molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters”. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 99, pp. 4899-4907,1977. (c) DEWAR, M. J. S., THIEL, W. “Ground States of Molecules. 39. MNDO Results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen”. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 99, pp. 4907-4917,1977. (d) DEWAR, M. J. S., ZOEBISCH, E., HEALY, E. F., STEWART, J. J. P. ”Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model”. *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, pp. 3902-3909, 1985. (e)

STEWART, J. J. P. ”Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method ”. *J. Comput. Chem.*, v. 10, pp. 209-220, 1989. (f) STEWART, J. J. P. ”Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications”. *J. Comput. Chem.*, v. 10, pp. 221-264, 1989.

[39] SZABO, A., OSTLUND, N. S. *MODERN QUANTUM CHEMISTRY: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1 ed. New York, Macmillan Publishing Co. 1982.

[40] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5 ed. New Jersey, Prentice-Hall: Upper Saddle River, 2000.

[41] TIAN, W., DATTA, S., HONG, S., REIFENBERGER, R., HENDERSON, J. I., KUBIAK, C. P. “Conductance Spectra of Molecular Wires”. *J. Chem. Phys.*, v. 109, pp. 2874-2882, 1998.

[42] (a) BAGWELL, P. F., ORLANDO, T. P. “Landauer’s Conductance Formula and its Generalization to Finite Voltages”. *Phys. Rev. B*, v. 40, pp. 1456-1464, 1989. (b) ANANTRAM, M. P., LUNDSTROM, M. S., NIKONOV, D. E. “Modeling of Nanoescale Device”. *Proceedings of the IEEE*, v. 96, pp. 1511-1550, 2008.

[43] DATTA, S. “The Non-Equilibrium Green’s Function (NEGF) Formalism: an Elementary Introduction”. In: Electron Devices Meeting, IEDM’ 02 Digest. pp. 703-706 8-11, Dec. 2002.

[44] PAULSSON, M. “Non Equilibrium Green’s Functions for Dummies: Introduction to the One Particle NEGF Equations”. arXiv: cond-mat/ 0210519v2 (2006).

[45] (a) HUANG, B., YAN, Q., LI, Z., DUAN, W. “Towards Graphene Nanoribbon-based Electronics”. *Front. Phys. China*, v. 4, pp. 269-279, 2009. (b) RITTER, K. A., LYDING, J. W. “The Influence of Edge Structure on the Electronic Properties of Graphene Quantum Dots and Nanoribbons”. *Nature Materials*, v. 8, pp. 235-240, 2009.

[46] KOBAYASHI, Y., FUKUI, K., ENOKI, T., KUSAKABE, K., KABURAGI, Y. “Observation of Zigzag and Armchair Edges of Graphite Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy ”. *Phys. Rev. B*, v. 71, 193406, 2005.

[47] NAKADA, K., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. “Edge State in Graphene Ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence”. *Phys. Rev. B*, v. 54, 17954, 1996.

[48] DERETZIS, I., LA MAGNA, A. “Nonequilibrium Aspects of Armchair Graphene Nanoribbon Conduction”. *Materials Science in Semiconductors Processing*. v. 11, pp. 190, 2008.

[49] EZAWA, M. “Peculiar Width Dependence of the Electronic Properties of Carbon Nanoribbons”. *Phys. Rev. B*, v. 73, 045432, 2006.

[50] HUANG, B., LI, Z., LIU, Z., ZHOU, G., HAO, S., WU, J., GU, B., e DUAN, W. "Adsorption of Gas Molecules on Graphene Nanoribbons and Its Implication for Nanoscale Molecule Sensor". *J. Phys. Chem. C*, v. 112, pp. 13442-13446, 2008.

[51] DATTA, S. S., STRACHAN, R. D., KHAMIS, S. M., JOHNSON, A. T. C. "Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene". *Nano Lett.*, v. 8, pp. 1912-1915, 2008.

[52] PISANI, L., CHAN, J. A., MONTANARI, B., HARRISON, N. M. "Electronic Structure and Magnetic Properties of Graphitic Ribbons". *Phys. Rev. B*, v. 75, 064418, 2007.

[53] WANG, Z. F., LI, Q., ZHENG, H., REN, H., SU, H., SHI, Q. W., CHEN, J. "Tuning the Electronic Structure of Graphene Nanoribbons Through Chemical Edge Modification: a theoretical study". *Phys. Rev. B*, v. 75, 113406, 2007.

[54] JOHANSSON, A. STAFSTRÖM, S. "Interactions between Molecular Wires and a Gold Surface". *Chem. Phys. Lett.*, v. 322, pp. 301-306, 2000.

[55] PONTES, R. B., NOVAES, F. D., FAZZIO, A. "On the Adsorption of Benzene-1,4-Ditiol on The Au(111) Surface and Its Possible Role in Molecular Conductance ". *J. AM. CHEM. SOC.*, v. 128, 8996, 2006.

[56] LI, G. Q., CAI, J., DENG, J. K., ROCHA, A. R., SANVITO, S. "Energy Alignment Induced Negative Differential Resistance: the role of hybrid states in aromatic molecular devices". *App. Phys. Lett.*, v. 92, 163104, 2008.

[57] MEYERS, F., MARDER, S. R., PIERCE, B . M., BREDAS, J. L. "Electric Field Modulated Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Polyenes: sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities (α, β e γ) and bond length alternation". *J. Am. Chem. SOC.*, v.116, pp. 10703-10714, 1994.

[58] REED, M. A., ZHOU, C., MULLER, C. J. BURGIN, T. P., TOUR, J. M. "Conductance of a Molecular Junction". *Science*, v. 278, pp. 252-254, 1997.

[59] KAN, E., LI, Z., YANG, J. "Will Zigzag Graphene Nanoribbon Turn to Half Metal under Electric Field?". *Appl. Phys. Lett.*, v. 91, 243116, 2007.

[60] RAI, D., JOSHI, H., KULKARNI, A. D., GEJJI, S. P. e PATHAK, R. K. "Electric Field Effects on Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons: a density-functional study". *J. Phys. Chem. A*, v. 111, pp. 9111–9121, 2007.

[61] WANG, Z. "Alignment of Graphene Nanoribbons by an Electric Field". *Carbon*, v. 47, pp. 3050-3053, 2009.

[62] LI, Y., ZHAO, J., YIN, X., YIN, G. "*Ab Initio* Investigation of the Electric Field Dependence of the Geometric and Electronic Structures of Molecular Wires". *J. phys. Chem.*, v. 110, pp. 11130-11135, 2006.

[63] MACHADO, K. D. *Teoria do Eletromagnetismo*. 3 ed. Ponta Grossa. Editora UEPG, 2007.

[64] KURTZ, H. A., STEWART, J. J. P. e DIETER, K. M. "Calculation of the Nonlinear Optical Properties of Molecules". *J. Comput. Chem.*, v. 11, pp. 82 -87, 1990.

[65] CHEN, F., TAO, N. J. "Electron Transport in Single Molecules: from benzene to graphene". *Acounts of Chemical Research*, v. 42, pp. 429-438, 2009.

[66] ZAHID, F., PAULSSON, M., POLIZZI, E., GHOSH, A. W., SIDDIQUI, L., DATTA, S. "A Self-Consistent Transport Model for Molecular Conduction Based on Extended Huckel Theory with Full Three-Dimensional Electrostatics". *J. Chem. Phys.*, v. 123, 064707, 2005.

[67] SAMANTA, M. P., TIAN, W., DATTA, S. "Electronic Conduction Through Organic Molecules". *Phys. Rev. B*, v. 53, R7626, 1996.

[68] WANG, X., OUYANG, Y., LI, X., Li, Z., QIAN, H., WU, J., GU, B., DUAN, W. "Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field Effect Transistor". *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, 206803, 2008.

[69] YAN, Q., HUANG, B., YU, J., ZHENG, F., ZANG, J., WU, J., GU, B. L., LIU, F. e DUAN, W. "Intrinsic Current−Voltage Characteristics of Graphene Nanoribbon Transistors and Effect of Edge Doping". *Nano Lett.*, v. 7, pp. 1469-1473, 2007.

[70] CHEN, J., HAMON, M. A., HU, H., CHEN, Y., RAO, A. M., EKLUND, P. C., HADDON, R. C. "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes". *Science*, v. 282, pp. 95-98, 1998.

[71] NIYOGI, S., HAMON, M. A., HU, H., ZHAO, B., BHOWMIK, P., SEN, R., ITKIS, M. E. e HADDON, R. C. "Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes". *Acc. Chem. Res*. v. 35, pp. 1105-1113, 2002.

[72] (a) TAFTA, E. A., PHILIPP, H. R. "Optical Properties of Graphite". *Phys. Rev.* v. 138, pp. A197-A202, 1965. (b) MARINOPOULOS, A. G., REINING, L., RUBIO, A., OLEVANO, V. "*Ab Initio* Study of the Optical Absorption and Wave-Vector-Dependent Dielectric Response of Graphite". *Phys. Rev. B.*, v. 69, 245419, 2004.

[73] SILVESTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. *Spectrometric Indentification of Organic Compounds*. 7 ed. New York, John Wiley & Sons. 2005.

[74] LIU, F., MING, P., LI, J. "*Ab initio* Calculation of Ideal Strength and Phonon Instability of Graphene under Tension". *Phy. Rev. B*., v. 76, 064120, 2007.

[75] FRANK , I. W., TANENBAUM, D. M., ZANDE, A. M. V., MCEUEN, P. L. "Mechanical Properties of Suspended Graphene Sheets". *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 25, pp. 2558-2561, 2007.

[76] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J. W., HONE, J. "Measurement of the Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science*, v. 321, pp. 385-388, 2008.

[77] SON, Y., COHEN, M. L., LOUIE, S. G. “Half-Metallic Graphene Nanoribbons”. *Nature*, v. 444, pp. 347-349, 2006.

[78] DULEY, W., ZHENG, H. “Fields Effects on the Electronic and Spin Properties of Undoped and Doped Graphene Nanodots”. *Phys. Rev. B*, v. 78, 155118, 2008.

[79] CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D. *Análise Experimental*. 1 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2000.

[80] http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/33/art06.pdf <visitado em: 11-07-2008>.

[81] http://www.ufpa.br/ccen/quimica/espectroscopia%20de%20absorcao.htm <visitado em: 14-07-2008 >.

[82] DYER, J. R. *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos.* Trad. ALBANESE, A. G. 1 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1969.

[83] CANEVAROLO Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1 ed. São Paulo, Artliber Editora, 2003.

[84] http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html <visitado em: 24-09-2008>.

[85] http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho <visitado em: 24-09-2008>.

[86] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Experimental; trad. Ignez Caracell et al. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[87] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope <visitado em: 28-09-2008>.

Apêndice A

Teoria de Transporte Eletrônico

A1. Transporte Quântico com Coerência de Fase: Formalismo de Landauer-Büttiker.

Quantum-mecanicamente, ao elétron é associada uma função de onda $\Psi(\vec{r})$ obtida a partir da solução da equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi_n(\vec{r}) = E_n\Psi_n(\vec{r}). \qquad \text{(A1.1)}$$

Consideremos um dispositivo (molécula) ligado a dois contactos que são supostos terem potenciais eletrostáticos constantes (Fig. A.1). Consideremos, ainda, elétrons incidentes provenientes dos contatos da direita e da esquerda; a função de onda eletrônica na região do dispositivo, d, pode ser imaginada como se originando de: (i) ondas incidentes do contato esquerdo da forma e^{ikx}, que têm componentes transmitidas e refletidas $\mathrm{t}e^{ik'x}$ e $\mathrm{r}e^{-ikx}$, nos condutores da direita e da esquerda, respectivamente. A função de onda na região do dispositivo, devida a esta onda, é representada por $\Psi_d^{(E)}$; (ii) ondas incidentes do contato direito da forma e^{-ikx}, que têm componentes transmitidas e refletidas $\mathrm{t}e^{-ik'x}$ e $\mathrm{r}e^{ikx}$, nos contatos da direita e da esquerda, respectivamente. A função de onda na região do dispositivo, devida a esta onda, é representada por $\Psi_d^{(D)}$; (iii) estados localizados na região d representados por $\Psi_d^{(loc)}$. Estados localizados e quase-localizados são preenchidos por espalhamento devido às interações elétron-fônon e elétron-elétron. Supomos aqui que os estados localizados estejam ausentes [44].

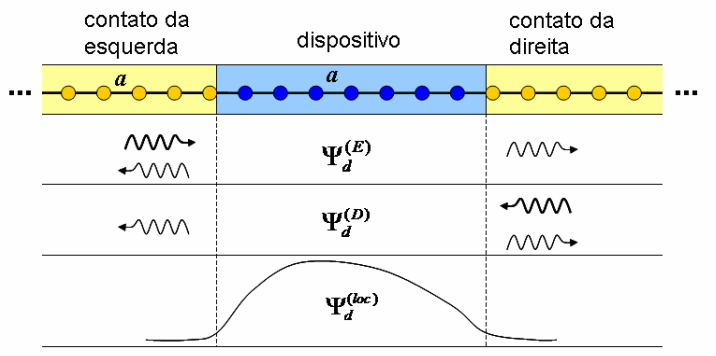


Figura A1. Todas as funções de onda do dispositivo podem ser representadas como incidente do contato da esquerda $\Psi_d^{(E)}$, incidente do contato da direita $\Psi_d^{(D)}$ e como estados localizados $\Psi_d^{(loc)}$ [42 (b)].

A abordagem de Landauer-Büttiker expressa o valor médio de um operador $\hat{Q}$ em termos das funções de onda dos elétrons incidentes dos contactos da esquerda e da direita e de suas funções de distribuição:

$$Q = \sum_{k,s} \left[\left\langle \Psi_d^{(E)} \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_d^{(E)} \right\rangle f_E(E) + \left\langle \Psi_d^{(D)} \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_d^{(D)} \right\rangle f_D(E) \right] \qquad \text{(A1.2).}$$

em que, a soma é sobre os estados de momento k e spin s. A Eq. A1.2 tem a contribuição de duas fontes fisicamente diferentes. O primeiro termo corresponde à contribuição das ondas incidentes do contacto da esquerda ($\Psi_d^{(E)}$) com energia E, ponderada pelo fator de Fermi do contacto da esquerda (f_E). O Segundo termo corresponde à contribuição das ondas incidentes do contacto da direita ($\Psi_d^{(D)}$) com energia E, ponderada pelo fator de Fermi do contacto da direita (f_D).

Usando a Eq. A1.2, obtêm-se as contribuições para as densidades eletrônica (n), de corrente (J) e de estados no ponto x do dispositivo:

$$n(x) = \sum_{k,s} \left[\left| \Psi_d^{(E)}(x) \right|^2 f_E(E) + \left| \Psi_d^{(D)}(x) \right|^2 f_D(E) \right] \qquad \text{(A1.3)}$$

$$J(x) = \sum_{k,s} \frac{e\mathrm{h}}{2mi} \left[\Psi_d^{(E)}(x)^* \frac{d\Psi_d^{(E)}(x)}{dx} f_E(E) + \Psi_d^{(D)}(x)^* \frac{d\Psi_d^{(D)}(x)}{dx} f_D(E) - c.c \right] \qquad \text{(A1.4)}$$

$$DOS_E(x,E) = 2\sum_k \left| \Psi_d^{(E)}(x) \right|^2 \qquad \text{(A1.5)}$$

$$DOS_D(x,E) = 2\sum_k \left|\Psi_d^{(D)}(x)\right|^2 \qquad \text{(A1.6)}$$

A descrição precedente é válida apenas no limite de fase coerente. O termo fase coerente refere-se a uma evolução determinista de ambas, amplitude e fase de $\Psi_n(\vec{r})$, como dada pela equação de Schrödinger. A função de onda evolui coerentemente em fase apenas na presença de espalhadores rígidos, um exemplo comum dos quais é o potencial eletrostático sentido pelo elétron no dispositivo. A função de onda de um elétron perde coerência de fase devido a espalhadores que têm um grau de liberdade interno tais como fônons; um espalhamento incoerente em fase envolve perda irreversível de informação de fase para os graus de liberdade de fônon. Naturalmente, a inclusão de perda de informação de fase é importante quando as dimensões do dispositivo se tornam comparáveis aos comprimentos de espalhamento devidos aos fônons e a outros mecanismos de quebra de fase.

A2 – Tratamento Matricial de um Dispositivo Unidimensional.

Consideremos um sistema unidimensional descrito por uma rede de pontos igualmente espaçados de a. Suponhamos que exista apenas acoplamento (interação) entre pontos primeiros vizinhos da rede. Este sistema espacialmente uniforme satisfaz a equação de Schrödinger

$$(E-H)\Psi = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & & & & & & \\ & \bullet & \bullet & \bullet & & & & & \\ & & -t & (E-\varepsilon) & -t & & & & \\ & & & -t & (E-\varepsilon) & -t & & & \\ & & & & -t & (E-\varepsilon) & -t & & \\ & & & & & \bullet & \bullet & \bullet & \\ & & & & & & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \\ \Psi_{q-1} \\ \Psi_q \\ \Psi_{q+1} \\ \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} = 0 \qquad \text{(A2.1)}$$

ou seja, as equações

$$-t\,\Psi_{q-1} + (E-\varepsilon)\,\Psi_q - t\,\Psi_{q+1} = 0\ , \qquad \text{(A2.2)}$$

em que, E é a energia e Ψ_q é a função de onda no ponto da rede q. A matriz infinita do Hamiltoniano é tridiagonal por causa da existência de interação apenas entre

primeiros vizinhos. Os elementos diagonais e não-diagonais do Hamiltoniano, ε e t são, respectivamente, o potencial e o parâmetro de *hopping* que representa a interação entre os primeiros vizinhos $q-1$, q e $q+1$ (Fig. A.2). A solução da Eq. A2.2 é $\Psi_q = e^{ikqa}$ e $E = \varepsilon + 2t\cos(ka)$.

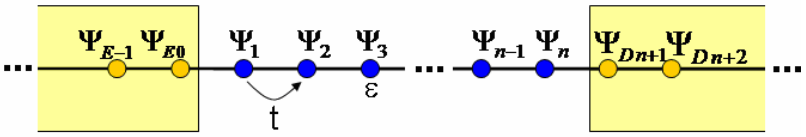


Figura A2. Dispositivo unidimensional conectado aos contatos semi-infinitos. Enquanto o potencial dos contatos mantém-se fixo, o potencial no dispositivo pode variar espacialmente [42 (b)].

As Eqs. A2.2 podem ser estendidas para o caso geral,

$$t_{q,q-1}\Psi_{q-1} + \left(E - \varepsilon_q\right)\Psi_q + t_{q,q+1}\Psi_{q+1} = 0\,, \qquad \text{(A.2.3)}$$

em que, ε_q é o potencial no ponto q e $t_{q,q+1}$ é o elemento da matriz Hamiltoniana ligando os pontos q e $q+1$ da rede; porque o Hamiltoniano é hermitiano, $t_{q,q+1} = t^*_{q+1,q}$.

No caso de uma rede uniforme,

$$t = t_{q,q+1} = t^*_{q+1,q} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad \text{e} \quad \varepsilon_q = V_q + \frac{\hbar^2}{ma^2}\,, \qquad \text{(A2.4),}$$

em que, a é o espaçamento da rede e V_q é o potencial eletrostático no ponto q da rede.

Um dispositivo típico pode ser dividido em três regiões: (i) contato esquerdo semi-infinito com um potencial constante ε_E; (ii) dispositivo (D) com um potencial arbitrário; (iii) condutor direito semi-infinito com um potencial ε_D.

Os potenciais dos condutores, ε_E e ε_D, e os parâmetros de *hopping*, t_E e t_D são supostos serem constantes, o que significa que os contatos são considerados

altamente condutores e uniformes. O Hamiltoniano do sistema dispositivo-condutores é uma matriz infinita e as Eqs. A2.3 podem ser expandidas no conjunto infinito

$$\vdots$$

$$-t_E\Psi_{E-1}+(E-\varepsilon_E)\Psi_{E0}-t_{E,d}\Psi_1=0 \tag{A2.5}$$

$$-t_{d,E}\Psi_{E0}+(E-\varepsilon_1)\Psi_1-t_{1,2}\Psi_2=0 \tag{A2.6}$$

$$-t_{1,2}\Psi_1+(E-\varepsilon_2)\Psi_2-t_{2,3}\Psi_3=0 \tag{A2.7}$$

$$\vdots$$

$$-t_{n-1,n}\Psi_{n-1}+(E-\varepsilon_n)\Psi_n-t_{d,D}\Psi_{Dn+1}=0 \tag{A2.8}$$

$$-t_{D,d}\Psi_n+(E-\varepsilon_D)\Psi_{Dn+1}-t_D\Psi_{Dn+2}=0 \tag{A2.9}$$

$$\vdots$$

As equações acima se estendem para o interior dos condutores semi-infinitos. Os índices En (Dn) referem-se ao ponto da rede n no condutor da esquerda ou da direita.

Para obtermos a densidade eletrônica, Eq. A1.3, precisamos conhecer a função de onda apenas nos pontos da rede do dispositivo.

Discutimos a seguir um procedimento para “truncar” os eletrodos semi-infinitos da direita e da esquerda, tornando as matrizes envolvidas finitas. As funções de onda nos eletrodos devidas às ondas incidentes do condutor da esquerda são:

$$\Psi_{En}=\left(e^{ik_En}+s_{EE}\,e^{-ik_En}\right)u_{En} \tag{A2.10}$$

$$\Psi_{Dn}=\left(s_{DE}\,e^{ik_Dn}u_{Dn}\right) \tag{A2.11}$$

e os correspondentes autovalores são

$$E-\varepsilon_E=2t_E\cos(k_Ea)=t_E\left(e^{ik_Ea}+e^{-ik_Ea}\right). \tag{A2.12}$$

*A*s amplitudes s_{EE} e s_{DE} são as de reflexão e de transmissão, respectivamente.

Das Eqs. A2.5, A2.10 e A2.12 obtemos,

$$s_{EE}=t_E^{-1}\left(-t_E+t_{Ed}\Psi_1\right), \tag{A2.13}$$

e das Eqs. A2.6, A2.10 e A2.13,

$$\left(E-\varepsilon_1-t_{d,E}\,e^{ik_E a}\,t_E^{-1}t_{D,d}\right)\Psi_1+t_{1,2}\Psi_2=-2i\,t_{d,E}\,sen(k_E a)\,. \qquad \text{(A2.14)}$$

A Eq. A2.14 é uma modificação da equação de Schrödinger centrada no ponto 1 da rede do dispositivo (Eq. A2.6) que inclui a influência de todo o condutor semi-infinito esquerdo.

De maneira semelhante substituindo a Eq. A2.11 e $E-\varepsilon_D=2t_D\cos(k_D a)$ na Eq. A2.9 obtemos

$$s_{DE}=t_D^{-1}\,t_{d,D}\Psi_n \qquad \text{(A2.15)}$$

Substituindo as Eqs. A2.10 e A2.15 na Eq. A2.8, podemos terminar a região semi-infinita da direita para obter

$$-t_{n-1,n}\Psi_{n-1}+\left(E-\varepsilon_n-t_{d,D}\,e^{ik_D}\,t_D^{-1}\,t_{D,d}\right)\Psi_n=0\,. \qquad \text{(A2.16)}$$

A Eq. A2.16 é a modificação da equação de Schrödinger centrada no ponto *n* da rede do dispositivo (Eq. A2.8), para incluir a influência de todo o condutor semi-infinito da direita.

As influências dos condutores semi-infinitos direito e esquerdo foram introduzidas nos pontos 1 e n para as ondas incidentes da esquerda (Eqs. A2.14 e A2.16). A função de onda no dispositivo Ψ_d^E devida às ondas incidentes do condutor da esquerda pode, então, ser obtida pela solução de equação uma matricial n dimensional ao invés do uso das matrizes de dimensão infinita das Eqs. A2.5– A2.9:

$$A\Psi_d^{(E)}=i_E\,, \qquad \text{(A2.17)}$$

em que, Ψ_d^E é definida por uma matriz $n\,x\,1$, A é uma matriz quadrada $n\,x\,n$ e i_E é uma matriz $n\,x\,1$ oriunda do condutor da esquerda. A matriz A é dada por

$$A=EI-H_d-\Sigma_{condutor}\ , \qquad \text{(A2.18)}$$

em que H_d é a matriz Halmitoniana do dispositivo e $\Sigma_{condutor}$ é a chamada *auto-energia*, cujos únicos elementos não nulos são

$$\Sigma_{condutor\ 1,1} = t_{d,E}\, e^{ik_E a}\, t_E^{-1}\, t_{E,d} = \Sigma_E \tag{A2.19}$$

$$\Sigma_{condutor\ n,n} = t_{d,D}\, e^{ikDa}\, t_D^{-1}\, t_{D,d} = \Sigma_D \ . \tag{A2.20}$$

As *auto-energias* Σ_E e Σ_D representam as influências dos condutores semi-infinitos sobre o dispositivo. A parte real de Σ_E desloca o potencial no ponto 1 da rede de ε_1 para $\varepsilon_1 + \mathrm{Re}(\Sigma_E)$; sua parte imaginária, multiplicada por -2, é a taxa de espalhamento de elétrons, no ponto 1 da rede do dispositivo, para o condutor esquerdo. De uma maneira idêntica à derivação da Eq. A2.17, obtemos, para as ondas incidentes do contato da direita, a equação da função de onda no dispositivo $\Psi_d^{(D)}$

$$A\Psi_d^D = i_D \,. \tag{A2.21}$$

em que i_D é uma matriz $n\,x\,1$ oriunda do condutor da direita.

Os únicos elementos não nulos de A e i_E e i_D são

$$A(1,1) = E - \varepsilon_1 - \Sigma_E \ \text{ e } \ A(n,n) = E - \varepsilon_n - \Sigma_D \tag{A2.22}$$

$$A(i,i) = E - \varepsilon_i\,,\ A(i,i+1) = -t_{i,i+1} \ \text{ e } \ A(i+1,i) = -t_{i,i+1}^* \tag{A2.23}$$

$$i_E(1) = -2i\, t_{d,E}\ sen(k_E a) \tag{A2.24}$$

$$i_D(n) = -2i\, t_{d,D}\ sen(k_D a)\,. \tag{A2.25}$$

A3 – Funções de Green do Sistema Contatos-Dispositivo

A função de Green, G_d, incluindo a influência dos contatos na região do dispositivo é definida por

$$AG_d = I \tag{A3.1}$$

em que

$$A = EI - H_d - \Sigma_{condutor}(E)\ , \tag{A3.2}$$

é uma matriz n dimensional definida nas Eqs. A2.22 e A2.23.

Usando a definição de G_d nas Eqs. A2.21 e A3.1, a função de onda na região do dispositivo d devido às ondas incidentes dos contatos da esquerda e da direita podem ser escritas como

$$\Psi_d^{(E)} = G_d\, i_E \tag{A3.3}$$

$$\Psi_d^{(D)} = G_d\, i_D\,. \tag{A3.4}$$

Como i_E e i_D não são nulos apenas nos pontos 1 e n da rede, não necessitamos de toda a matriz G_d para determinar a função de onda no dispositivo; apenas as duas colunas $G_d(i,1)$ e $G_d(i,n)$ são necessárias.

A razão de calcular a função de Green é que por meio dela é mais fácil resolver a equação de Schrödinger do sistema. Também, a função de Green do dispositivo, G_d, pode ser calculada separadamente do cálculo da função de Green total, G.

Se dividirmos o Hamiltoniano do sistema contatos-dispositivo em subespaços dos contatos ($H_{E,D}$, $\Psi_{E,D}$) e do dispositivo (H_d, Ψ_d), podemos escrever

$$\begin{pmatrix} H_E & -t & 0 \\ -t & H_d & -t \\ 0 & -t & H_D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_E \\ \Psi_d \\ \Psi_D \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_E \\ \Psi_d \\ \Psi_D \end{pmatrix}, \tag{A3.5}$$

e definir a função de Green total por

$$(E - H)G(E) = I \tag{A3.6}$$

A função de onda do contato direito, Ψ_D, pode ser calculada se conhecemos a função de onda do dispositivo, Ψ_d.

A partir da terceira linha da Eq. A3.6

$$H_D \Psi_D - t\,\Psi_d = E\Psi_D \tag{A3.7}$$

$$(E - H_D)\Psi_D = -t\,\Psi_d \tag{A3.8}$$

$$\Psi_D = G_D(E)(-t)\,\Psi_d \tag{A3.9}$$

em que, G_D é a função de Green do contato isolado da direita ($(E-H_D)G_D = I$).

Por seu lado,

$$\Psi_E = G_E(E)(-t)\Psi_d \quad \text{e} \quad \Psi_d = G_d(-t)\Psi_E \tag{A3.10}$$

Da definição da função de Green obtemos:

$$\begin{pmatrix} E-H_E & -t & 0 \\ -t & E-H_d & -t \\ 0 & -t & E-H_D \end{pmatrix}\begin{pmatrix} G_E & G_{Ed} & G_{ED} \\ G_{dE} & G_d & G_{dD} \\ G_{DE} & G_{Dd} & G_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \tag{A3.11}$$

Selecionando as três equações na segunda coluna,

$$(E-H_E)G_{Ed} - t\,G_d = 0 \tag{A3.12}$$

$$-t\,G_{Ed} + (E-H_d)G_d - t\,G_{Dd} = I \tag{A3.13}$$

$$(E-H_D)G_{Dd} - t\,G_d = 0 \tag{A3.14}$$

donde,

$$G_{Ed} = G_E\,t\,G_d \tag{A3.15}$$

$$G_{Dd} = G_D\,t\,G_d \tag{A3.16}$$

$$-t\,G_E\,t\,G_d + (E-H_d)G_d - t\,G_D\,t\,G_d = I\,. \tag{A3.17}$$

Donde,

$$G_d = (E - H_d - \Sigma_E - \Sigma_D)^{-1} \tag{A3.18}$$

em que $\Sigma_E = t\,G_E\,t$ e $\Sigma_D = t\,G_D\,t$ são as auto-energias.

Grosso modo, podemos dizer que o efeito dos contatos sobre o dispositivo é adicionar as auto-energias ao Hamiltoniano do dispositivo, desde que, para calcular a função de Green do dispositivo, calculamos a função de Green do Hamiltoniano efetivo

$H_{ef} = H_d + \Sigma_E + \Sigma_D$. Contudo, podemos fazer isso apenas para calcular a função de Green. Os autovalores e autovetores de H_{ef} não são de interpretação óbvia.

A4 – Matrizes Densidade de Carga e Densidade de Estados (DOS)

A densidade eletrônica nos pontos q da rede pode ser escrita usando as Eqs. A3.3 e A3.4 na Eq. A1.3

$$n_q = \sum_{k,s} G_d(q,1)\ i_E\, i_E^\dagger\, G_d^\dagger(1,q)\ f_E + G_d(q,n)\ i_D\, i_D^\dagger\, G_d^\dagger(n,q)\, f_D \tag{A4.1}$$

$$= \sum_{k,s} G_d(q,1)\left[4\, t_{d,E}\, sen^2(k_E a)\, t_{E,d}\ f_E\right] G_d^\dagger(1,q) +$$

$$+ G_d(q,n)\left[4\, t_{d,D}\ sen^2(k_D a)\, t_{D,d}\ f_D\right] G_d^\dagger(n,q) \tag{A4.2}$$

em que G_d^* é a conjugada hermitiana de G_d. A somatória da Eq. A4.1 pode ser transformada na integral

$$n_q = 2\int \frac{dE}{2\pi}\left[G_d(q,1)\sum_E^{in}(E)\, G_d^\dagger(1,q) + G_d(q,n)\sum_D^{in}(E)\, G_d^\dagger(n,q)\right]\frac{1}{a} \tag{A4.3}$$

em que,

$$\sum_E^{in}(E) = 2\, t_{d,E}\, \frac{1}{|t|}\, sen(k_E a)\, t_{E,d}\ f_E \tag{A4.4}$$

$$\sum_D^{in}(E) = 2\, t_{d,D}\, \frac{1}{|t|}\, sen(k_D a)\, t_{D,d}\ f_D \tag{A4.5}$$

e k_E e k_D, na energia E, são determinados por $E = \varepsilon_E - 2t_E \cos(k_E a)$ e $E = \varepsilon_D - 2t_D \cos(k_D a)$. Pode ser visto das Eqs. A2.19, A2.20, A4.4 e A4.5 que

$$\sum_E^{in}(E) = -2Im\left[\sum_E(E)\right] f_E(E) \tag{A4.6}$$

$$\sum_D^{in}(E) = -2Im\left[\sum_D(E)\right] f_D(E)\,. \tag{A4.7}$$

A densidade eletrônica (Eq. A4.3) pode ser escrita como

$$n_q = 2\int \frac{dE}{2\pi} G(E) \sum_{condutor}^{in}(E)\, G^{\dagger}(E)\,|_{q,q}\, \frac{1}{a}, \tag{A4.8}$$

em que, os elementos não nulos de $\Sigma_{condutor}^{in}$ são

$$\sum_{condutor\ 1,1}^{in}(E) = \sum_{E}^{in}(E) \tag{A4.9}$$

$$\sum_{condutor\ n,n}^{in}(E) = \sum_{D}^{in}(E) \tag{A4.10}$$

Σ_E^{in} e Σ_D^{in} são definidas acima nas Eqs. A4.6 e A4.7 e são chamadas de auto-energias e representam fisicamente os elétrons espalhados dos contatos semi-infinitos para o dispositivo e tem um papel importante na determinação da carga no dispositivo. Elas dependem dos fatores de ocupação de Fermi-Dirac f_E e f_D, e da extensão do acoplamento entre os contatos e o dispositivo, $Im[\Sigma_E(E)]$ e $Im[\Sigma_D(E)]$. Usando as Eqs. A4.9 e A4.10, a densidade eletrônica pode também ser escrita como

$$n_q = \int dE\left[DOS_E(q,E)\, f_E(E) + DOS_D(q,E)\, f_D(E)\right] \tag{A4.11}$$

em que, $DOS_E(q,E)$ ($DOS_D(q,E)$) é a densidade de estados devida às ondas incidentes do contato da esquerda (direita), no ponto q da rede, e

$$DOS_E(q,E) = \frac{G_d(q,1)\,\Gamma_E G_d^{\dagger}(n,q)}{\pi}\frac{1}{a} \tag{A4.12}$$

$$DOS_D(q,E) = \frac{G_d(q,1)\,\Gamma_D G_d^{\dagger}(n,q)}{\pi}\frac{1}{a} \tag{A4.13}$$

em que,

$$\Gamma_E = -2Im[\Sigma_E(E)] \tag{A4.14}$$

$$\Gamma_D = -2Im[\Sigma_D(E)] \tag{A4.15}$$

A5 – Corrente e Densidade de Corrente

A densidade de corrente entre os pontos da rede q e $q+1$ pode ser obtida partindo das Eqs. A1.4, A3.3, A3.4

$$J_{q\to q+1} = \frac{ie\hbar}{2ma^2}\int\frac{dE}{2\pi}\Big[G_d(q,1)\sum\nolimits_E^{in}(E)\,G_d^\dagger(1,q+1) + G_d(q,1)\sum\nolimits_D^{in}(E)\,G_d^\dagger(n,q+1) -$$

$$- G_d(q+1,\,1)\sum\nolimits_E^{in}(E)\,G_d^\dagger(1,q) - G_d(q+1,n)\sum\nolimits_D^{in}(E)\,G_d^\dagger(n,q)\Big]. \qquad \text{(A5.1)}$$

A corrente no condutor pode ser obtida integrando $J_{q\to q+1}$ ao longo da secção reta do contato, contudo, se não estamos interessados no fluxo detalhado de corrente, então a corrente pode ser obtida diretamente.

A corrente elétrica através de um dos contatos, esquerdo ou direito, pode ser escrita [43]

$$i_{E,D} = -\frac{ie}{\hbar}\Big(\int \Psi_{E,D}^*\, t\, \Psi_d\, d\tau - \int \Psi_d^*\, t\, \Psi_{E,D}\, d\tau\Big) \qquad \text{(A5.2)}$$

em que, $i_{E,D}$ é definida como positiva para uma corrente dirigida do contato para o dispositivo. Assim, a corrente através do dispositivo a partir de uma onda incidente no contato esquerdo, Ψ_E, é

$$i_{E\to D} = -\frac{ie}{\hbar}\Big(\int \Psi_D^*\, t\, \Psi_d\, d\tau - \int \Psi_d^*\, t\, \Psi_D\, d\tau\Big) \qquad \text{(A5.3)}$$

$$= -\frac{ie}{\hbar}\Big(\int \Psi_E^*\, t\, G_d^\dagger\, t\, G_D^\dagger\, t\, G_d\, t\, \Psi_E\, d\tau - \int \Psi_E^*\, t\, G_d^\dagger\, t\, G_D\, t\, G_d\, t\, \Psi_E\, d\tau\Big) \qquad \text{(A5.4)}$$

$$= -\frac{ie}{\hbar}\int \Psi_E^*\, t\, G_d^\dagger\, t\,(G_D^\dagger - G_D)\, t\, G_d\, t\, \Psi_E\, d\tau \qquad \text{(A5.5)}$$

$$= -\frac{e}{\hbar}\int \Psi_E^*\, t\, G_d^\dagger\, \Gamma_D\, G_d\, t\, \Psi_E\, d\tau \qquad \text{(A5.6)}$$

Somando sobre todos os modos n e notando que os níveis são preenchidos pelo reservatório ligado ao contato esquerdo:

$$I_{E\to D} = 2\frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dE\; f_E(E)\sum_n \delta(E-E_n)\int \Psi^*_{E,n}\, t\, G_d^\dagger\, \Gamma_D\, G_d\, t\, \Psi_{E,n} d\tau \qquad \text{(A5.7)}$$

$$I_{E\to D} = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dE\; f_E(E)\, Tr\left(G_d^\dagger\, \Gamma_D\, G_d\, \Gamma_E\right). \qquad \text{(A5.8)}$$

Para obtermos a corrente total através do dispositivo, a corrente do contato direito deve ser subtraída:

$$I = \frac{2e}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dE\left(f_E(E) - f_D(E)\right) Tr\left(G_d^\dagger\, \Gamma_D\, G_d\, \Gamma_E\right) \qquad \text{(A5.9)}$$

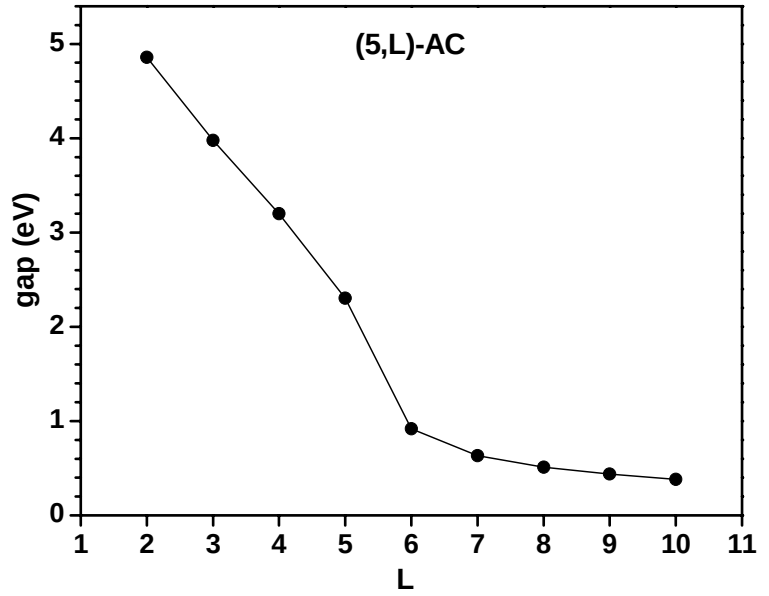
em que, a transmitância $T(E)$ é dada por

$$T(E) = Tr\left(G_d^*\, \Gamma_D\, G_d\, \Gamma_E\right) \qquad \text{(A5.10)}$$

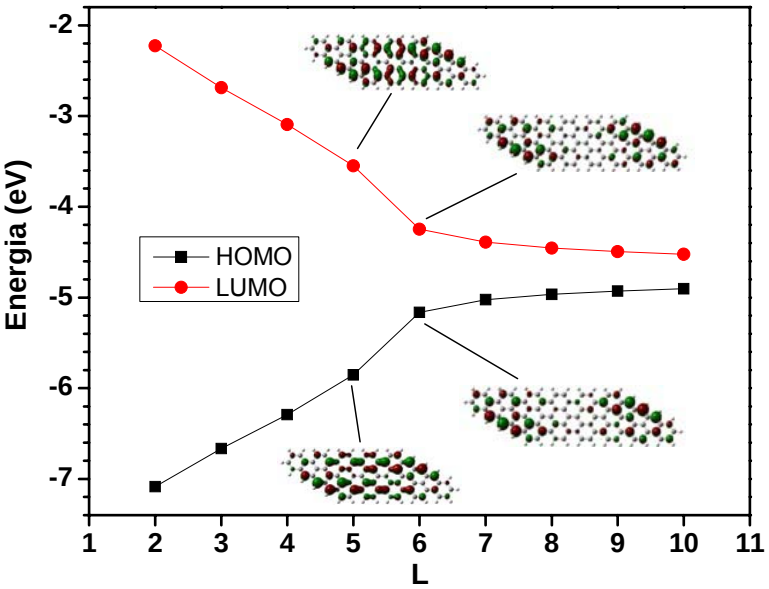
Apêndice B

Resultados Teóricos Complementares

B1. Variação do *gap* com o comprimento das nanofitas (5,L)-AC, (6,L)-AC, (5,L)-ZZ e (6,L)-ZZ.

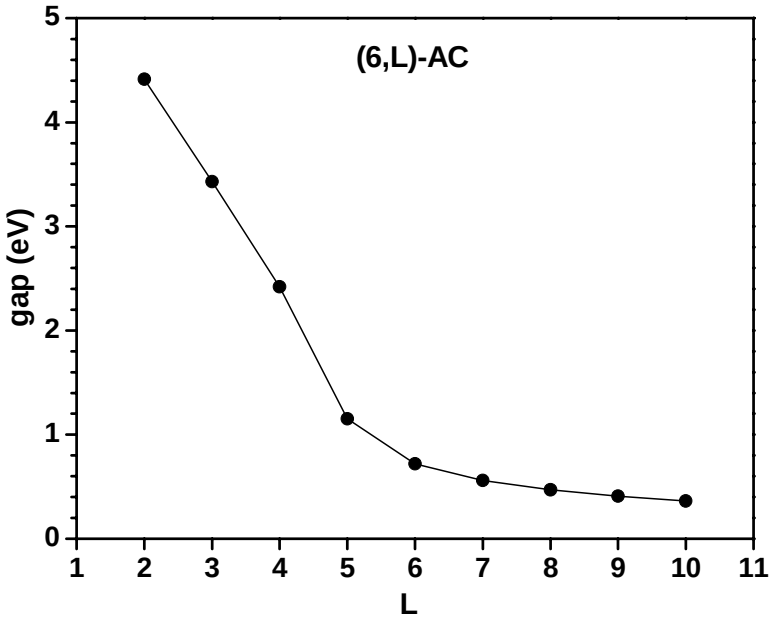


(a)

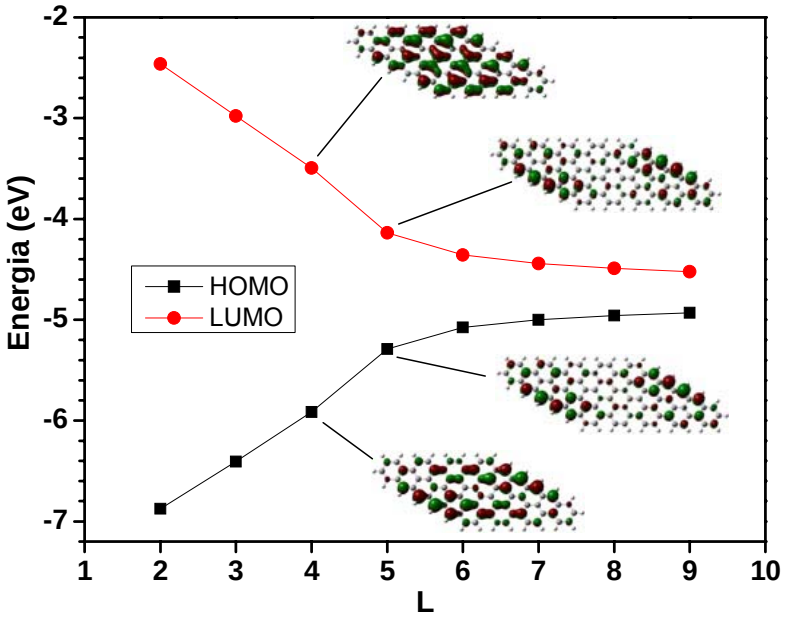


(b)

Figura B1. Nanofitas (5,L)-AC. (a) Variação do *gap* com o comprimento; (b) variação da energia dos orbitais HOMO e LUMO com o comprimento. São mostrados os orbitais moleculares correspondentes a L=5 e 6.

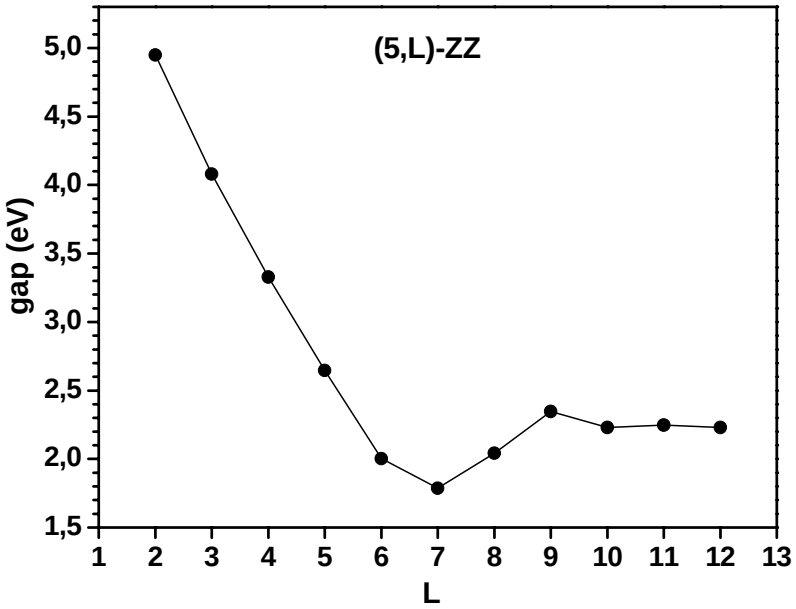


(a)

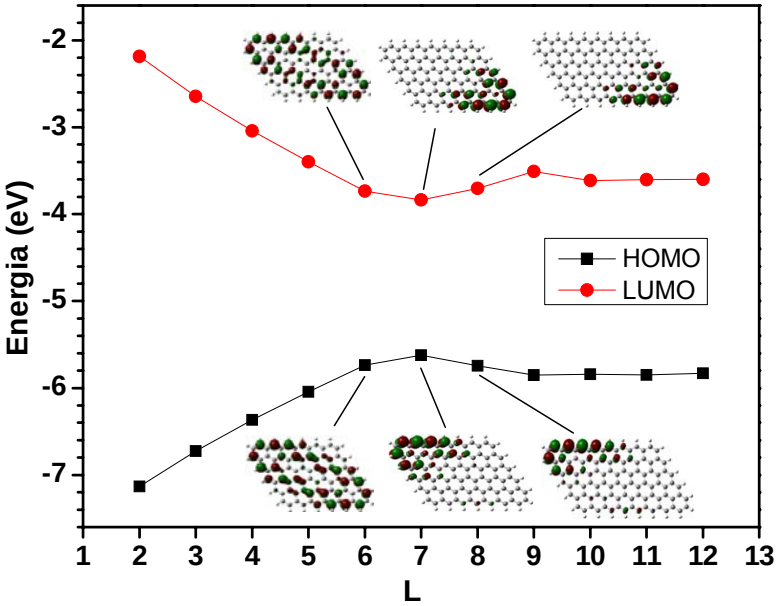


(b)

Figura B2. Nanofitas (6,L)-AC. (a) Variação do *gap* com o comprimento; (b) variação da energia dos orbitais HOMO e LUMO com o comprimento. São mostrados os orbitais moleculares correspondentes a L=4 e 5.

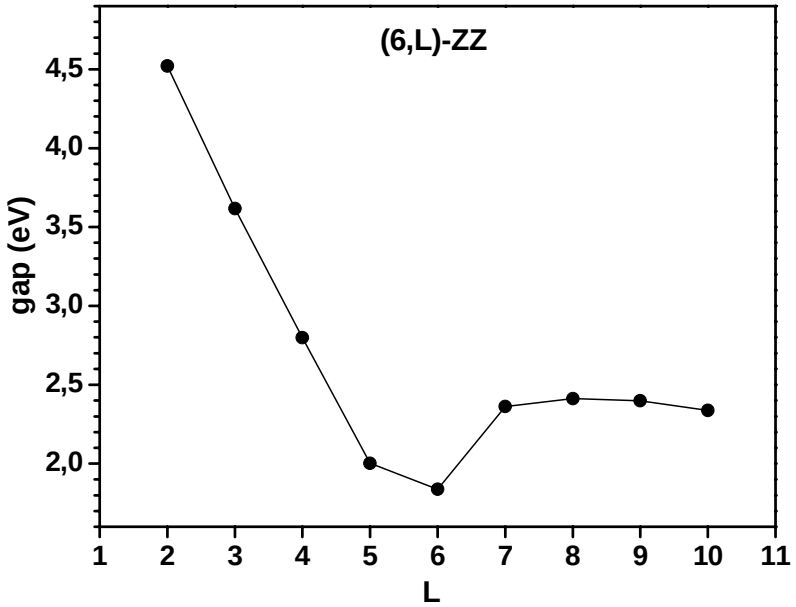


(a)

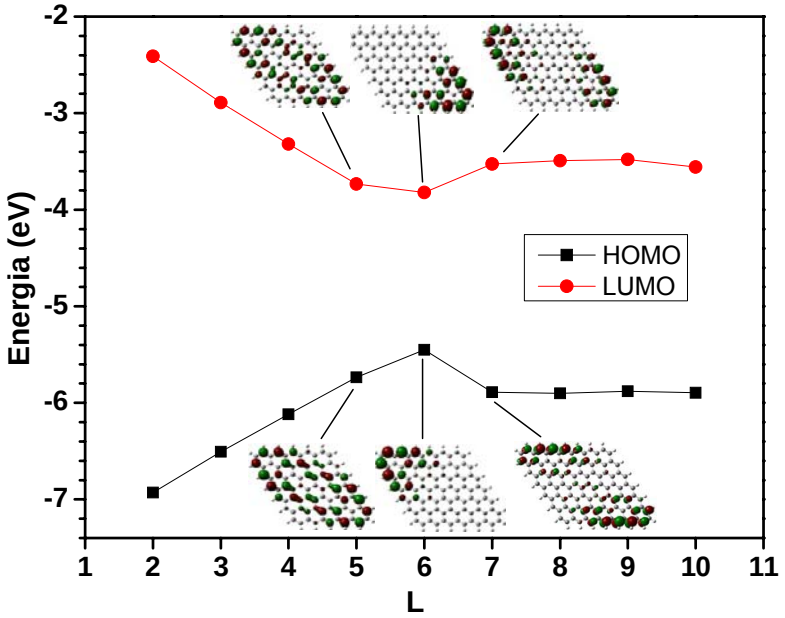


(b)

Figura B3. Nanofitas (5,L)-ZZ. (a) Variação do *gap* com o comprimento; (b) variação da energia dos orbitais HOMO e LUMO com o comprimento. São mostrados os orbitais moleculares correspondentes a L= 6, 7 e 8.



(a)



(b)

Figura B4. Nanofitas (6,L)-ZZ. (a) Variação do *gap* com o comprimento; (b) variação da energia dos orbitais HOMO e LUMO com o comprimento. São mostrados os orbitais moleculares correspondentes a L=5, 6 e 7.

B2. Variações dos orbitais de fronteira das nanofitas (3,6)-AC e (3,6)-ZZ com campos elétricos aplicados nas direções X,Y,Z.

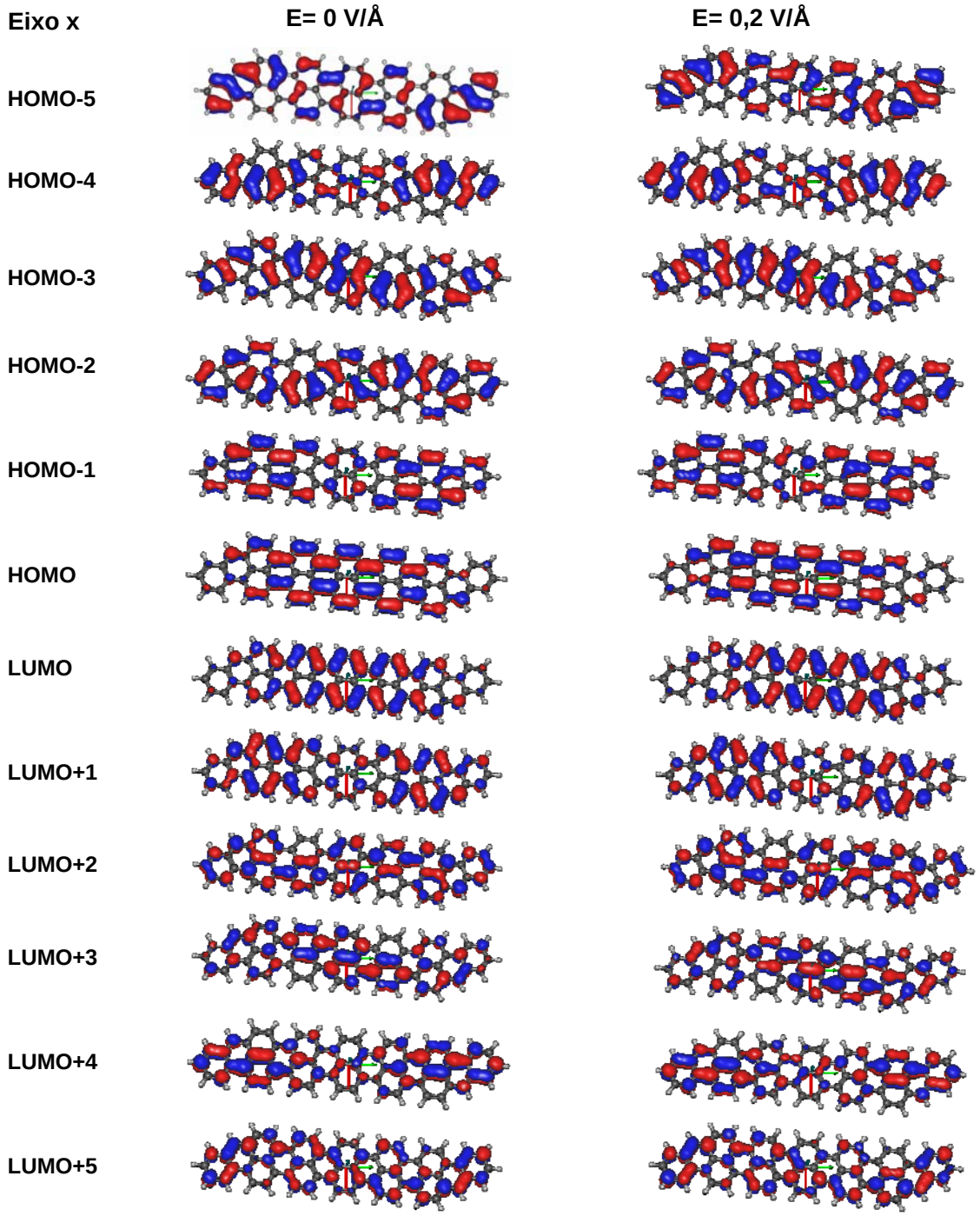


Figura B5. Nanofita (3,6)-AC. Orbitais de fronteira HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5. Campo aplicado **E** na direção X.

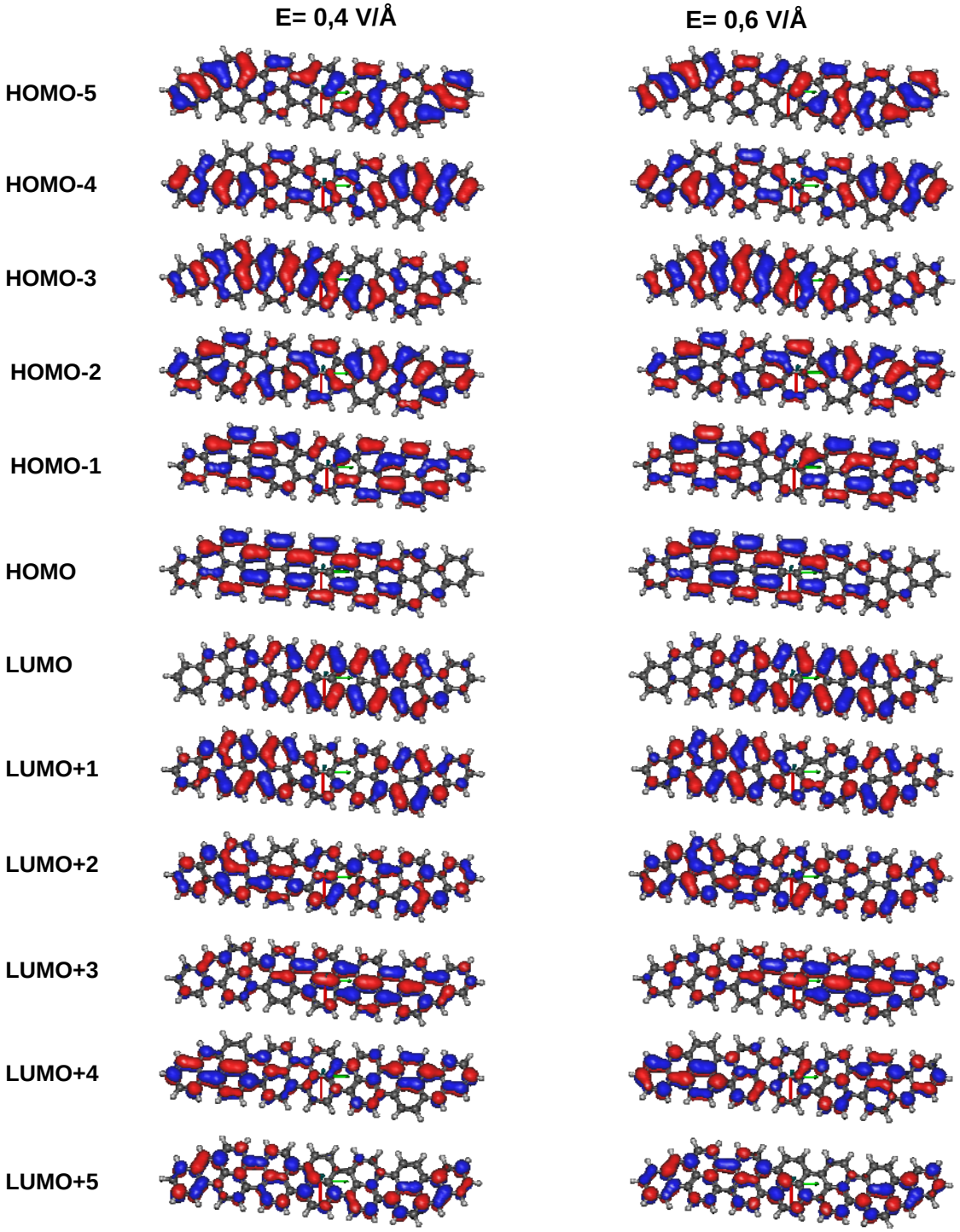


Figura B5. Continuação.

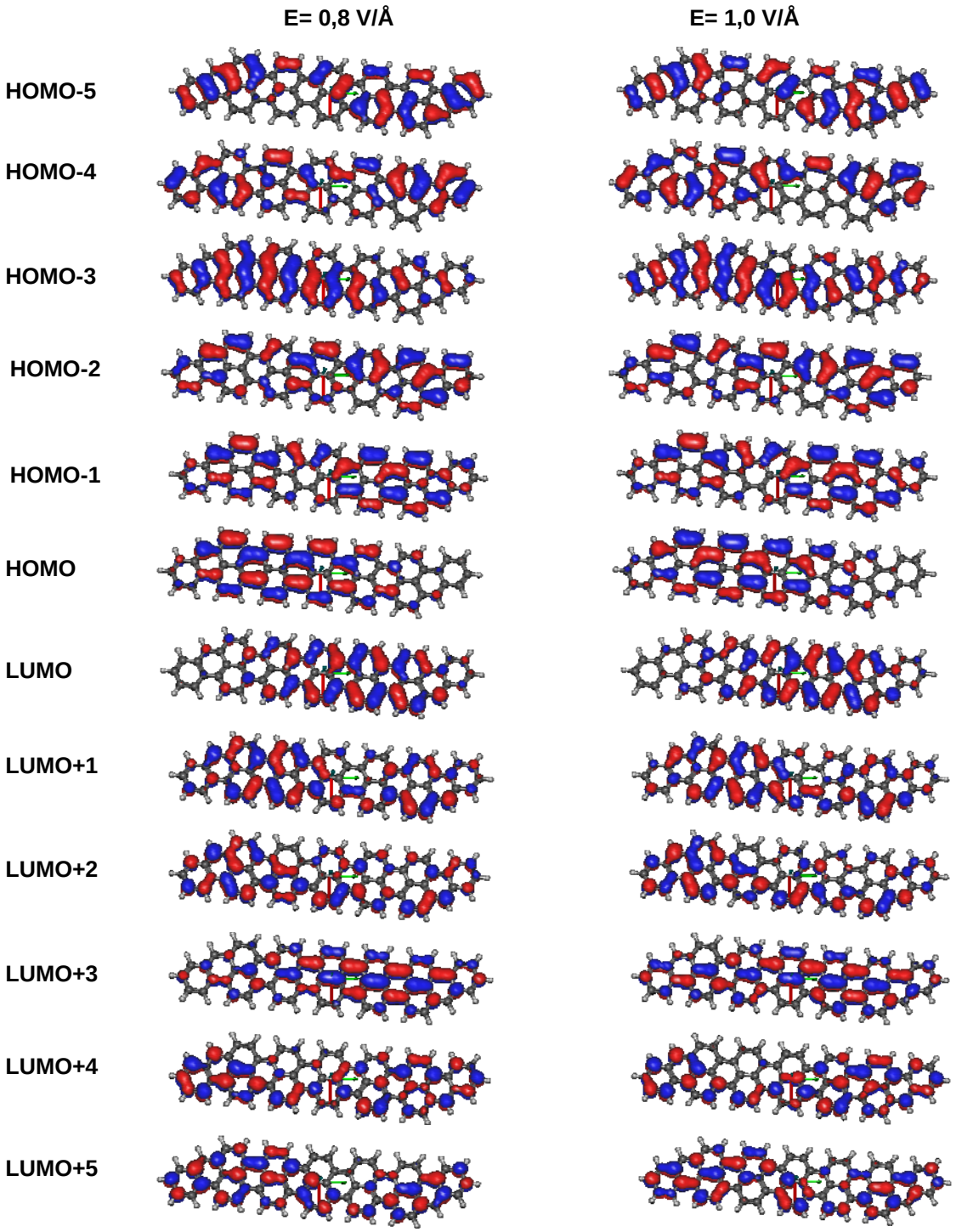


Figura B5. Continuação.

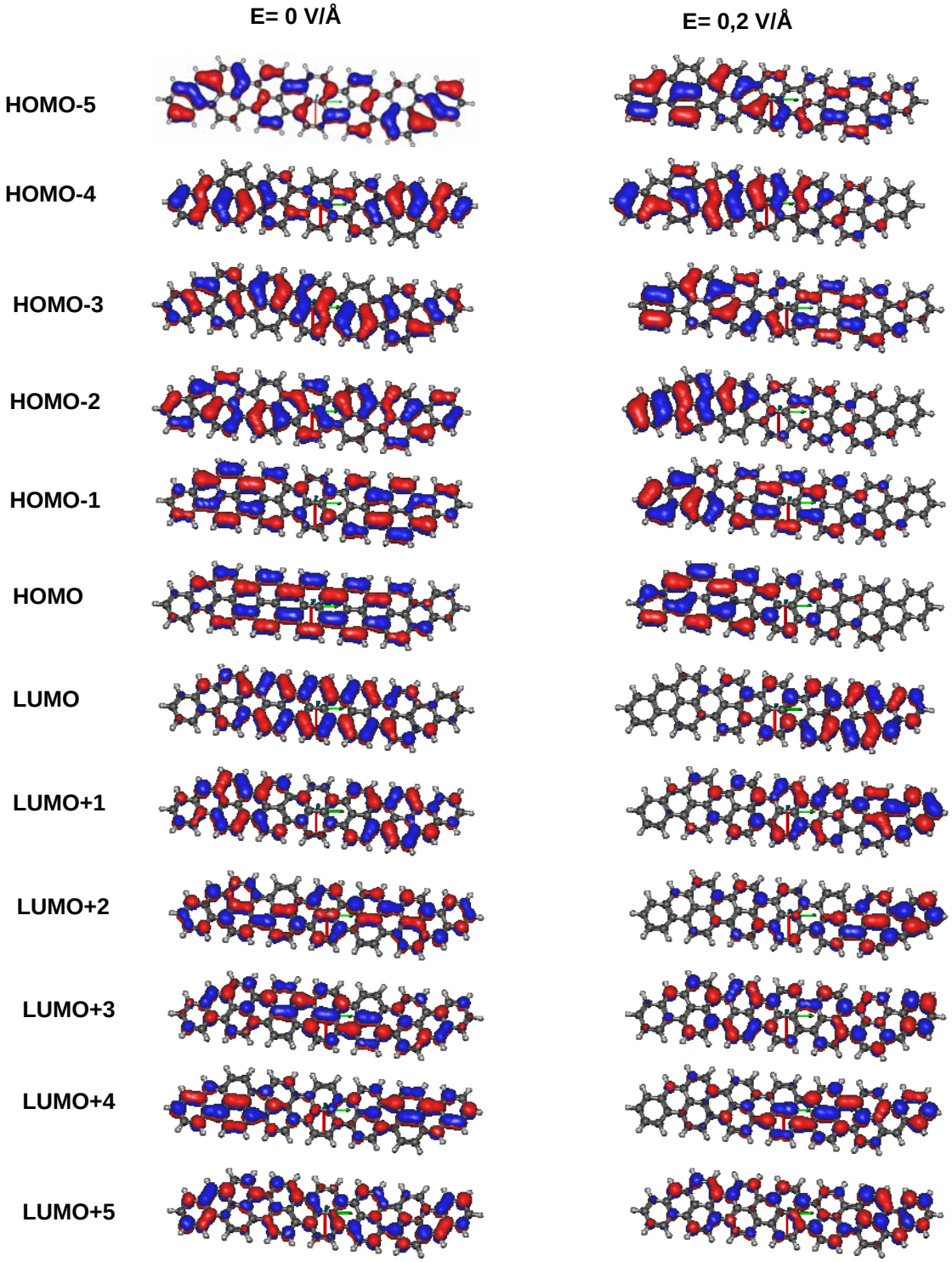


Figura B6. Nanofita (3,6)-AC. Orbitais de fronteira HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5. Campo aplicado **E** na direção Y.

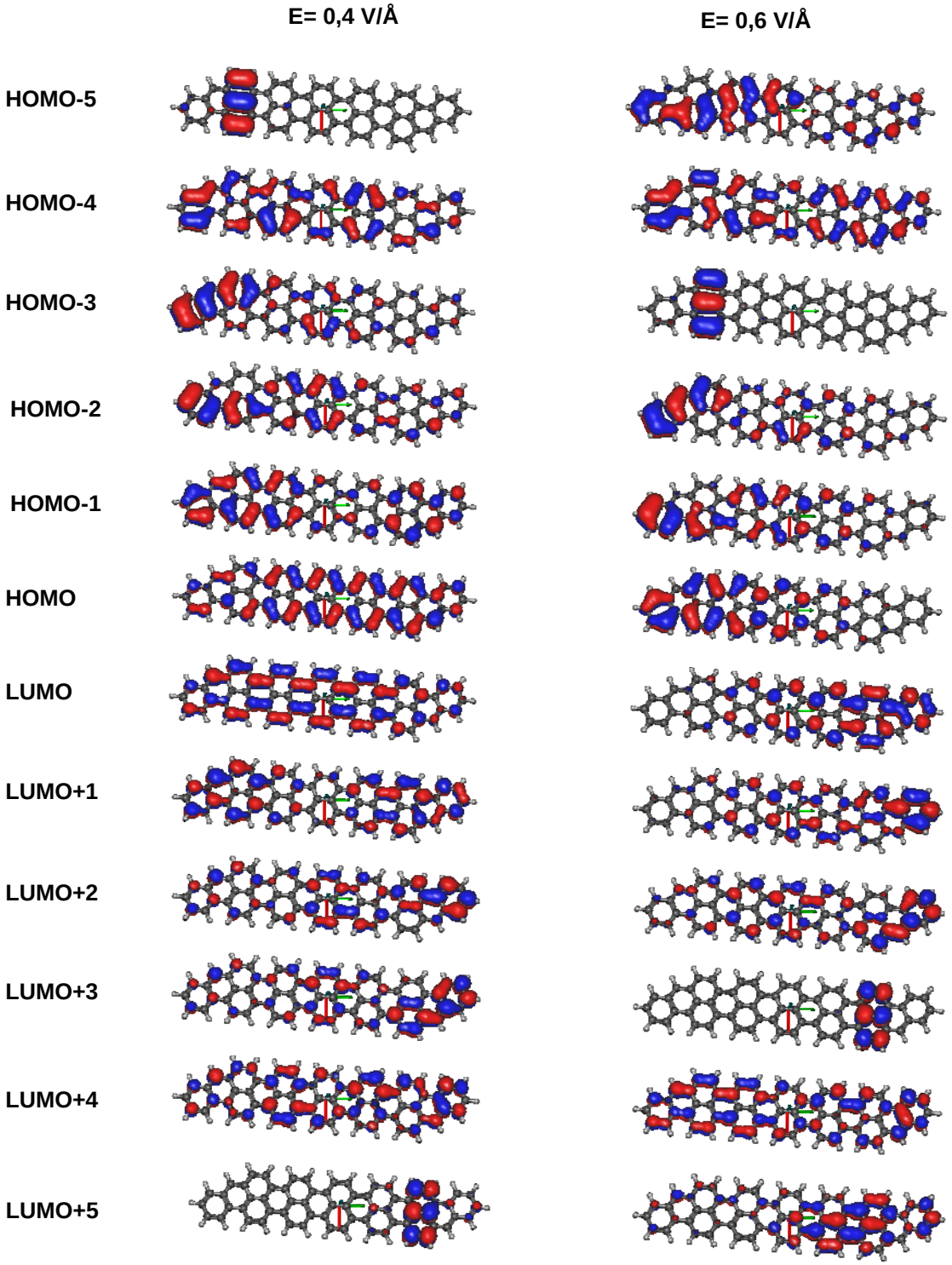


Figura B6. Continuação.

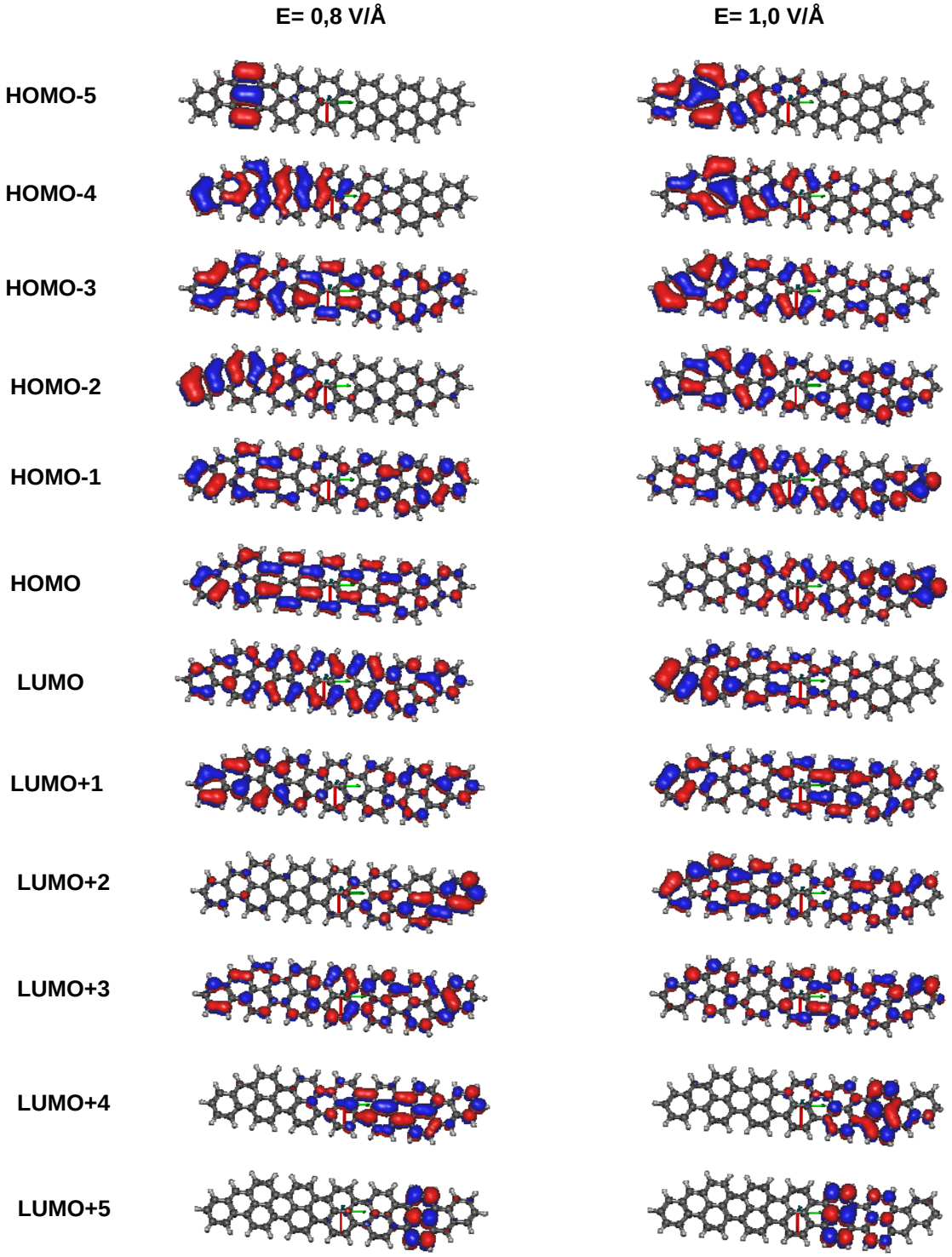


Figura B6. Continuação.

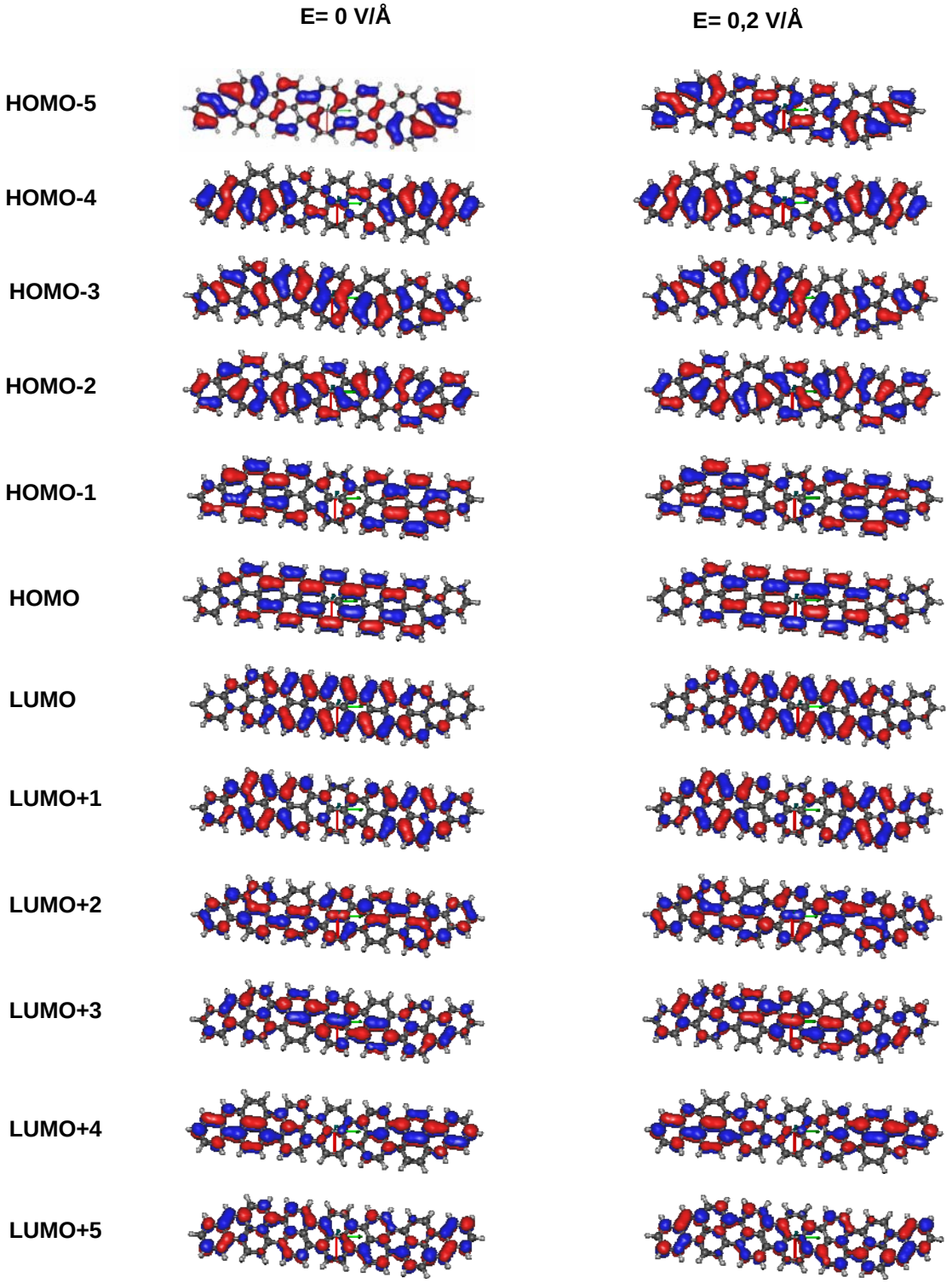


Figura B7. Nanofita (3,6)-AC. Orbitais de fronteira HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5. Campo aplicado **E** na direção Z.

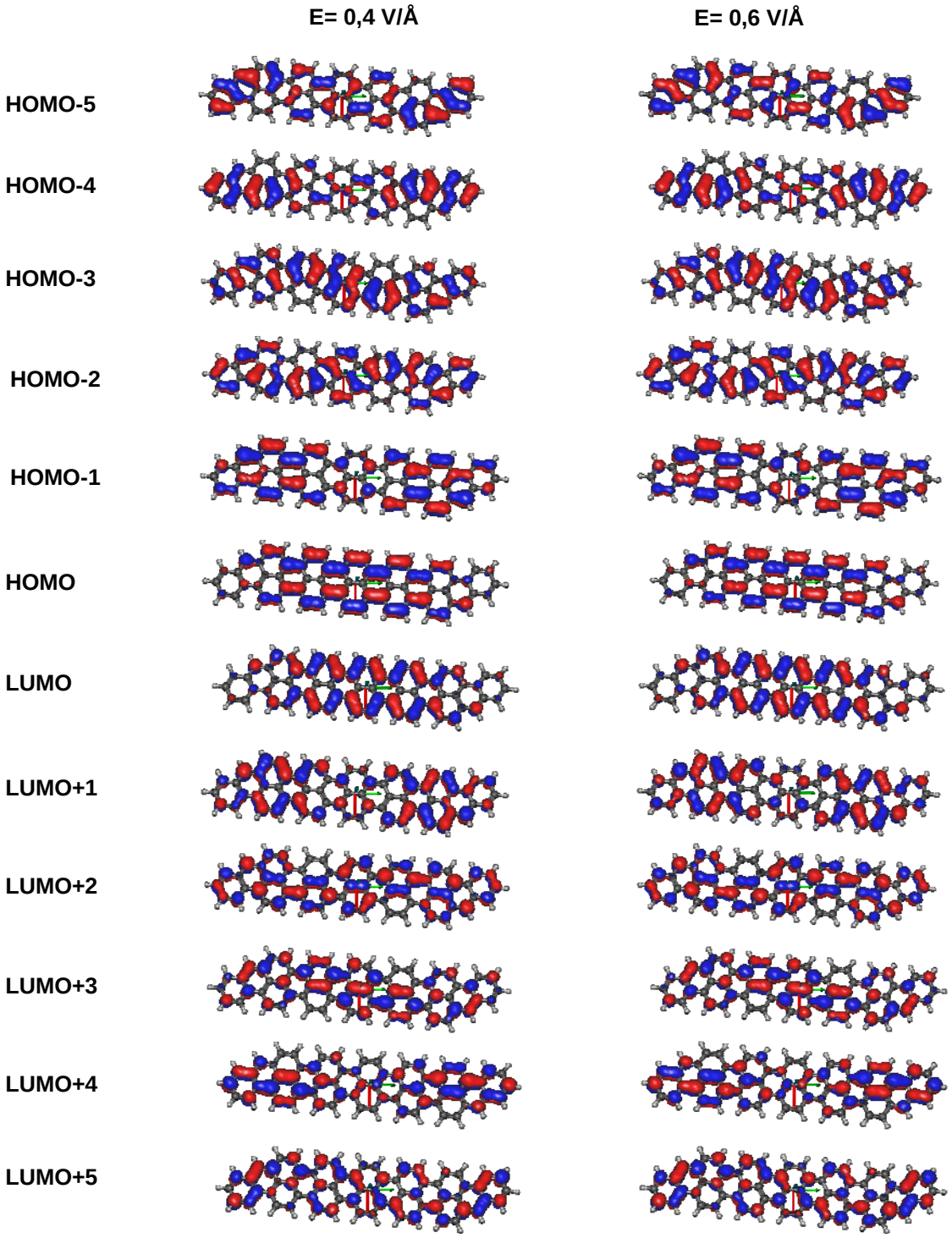


Figura B7. Continuação.

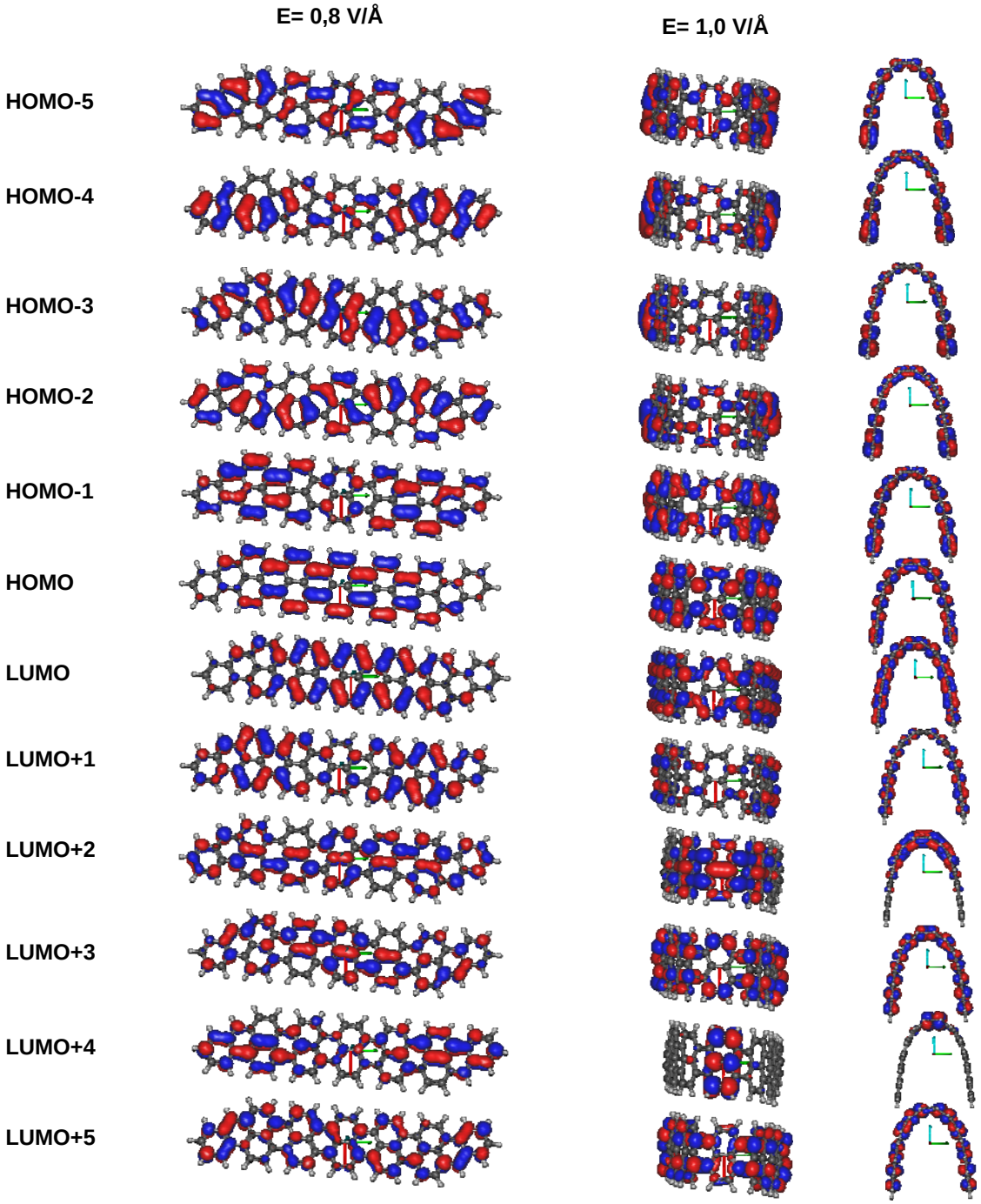


Figura B7. Continuação.

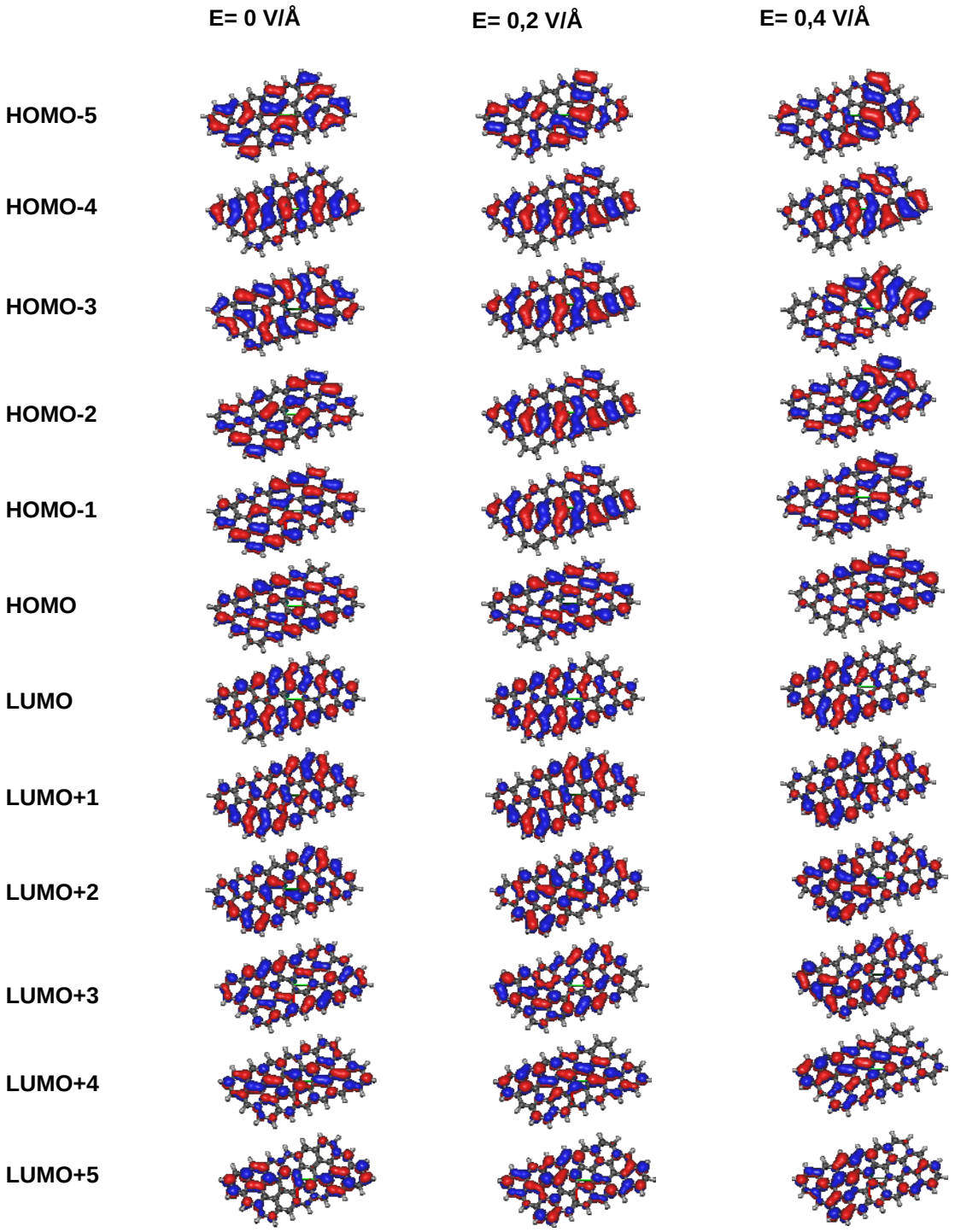


Figura B8. Nanofita (3,6)-ZZ. Orbitais de fronteira HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5. Campo aplicado **E** na direção X.

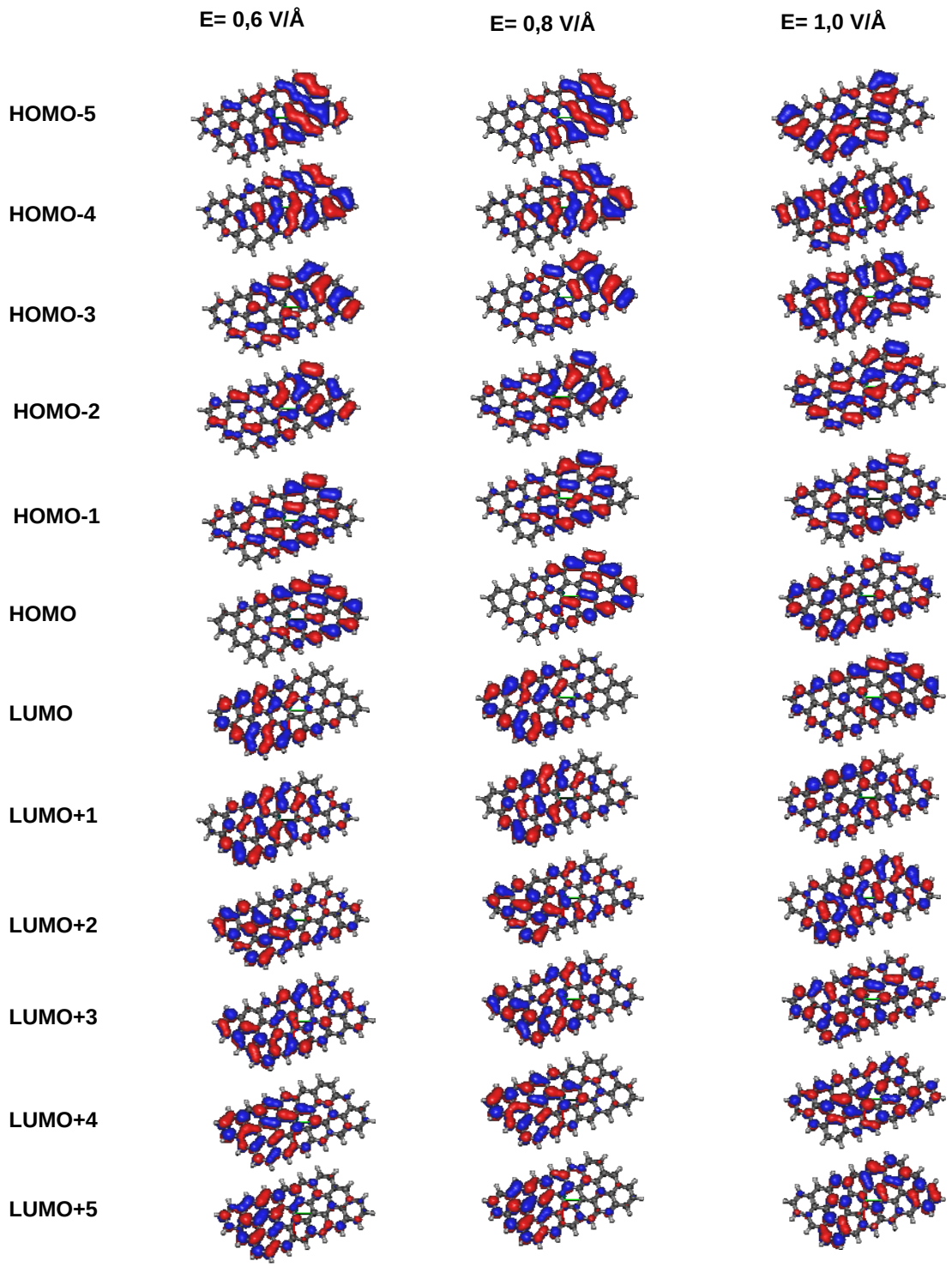


Figura B8. Continuação.

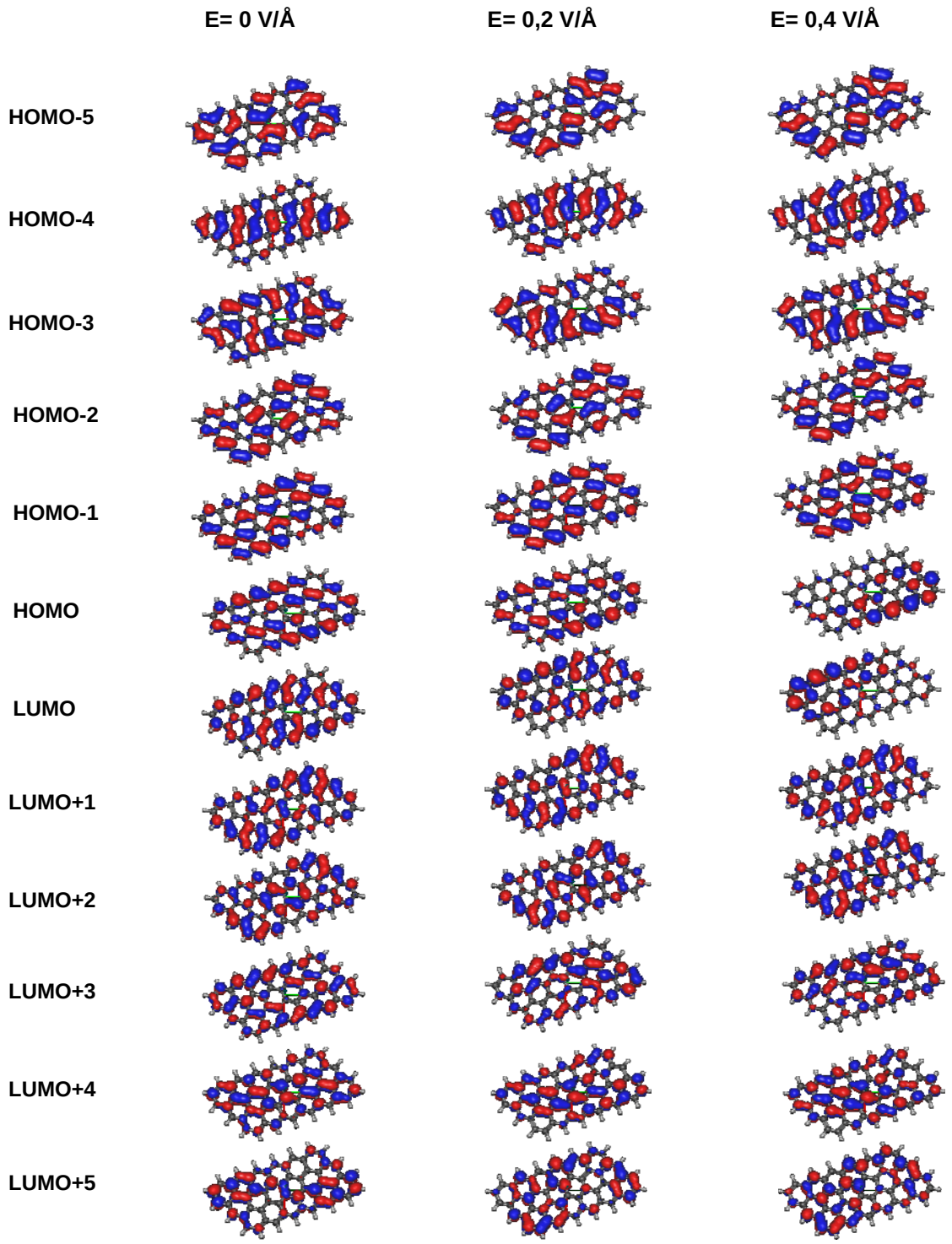


Figura B9. Nanofita (3,6)-ZZ. Orbitais de fronteira HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5. Campo aplicado **E** na direção Y.

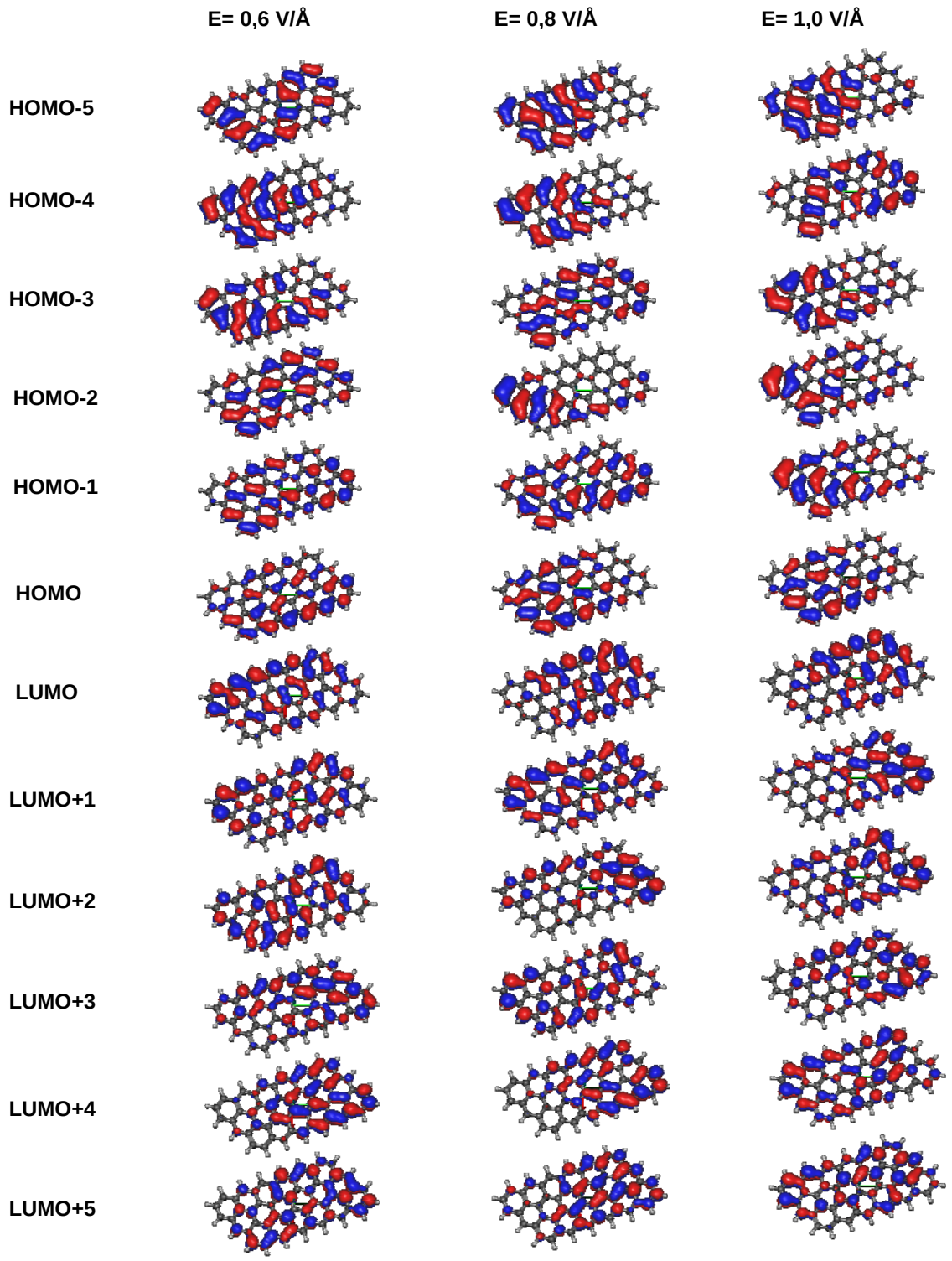


Figura B9. Continuação.

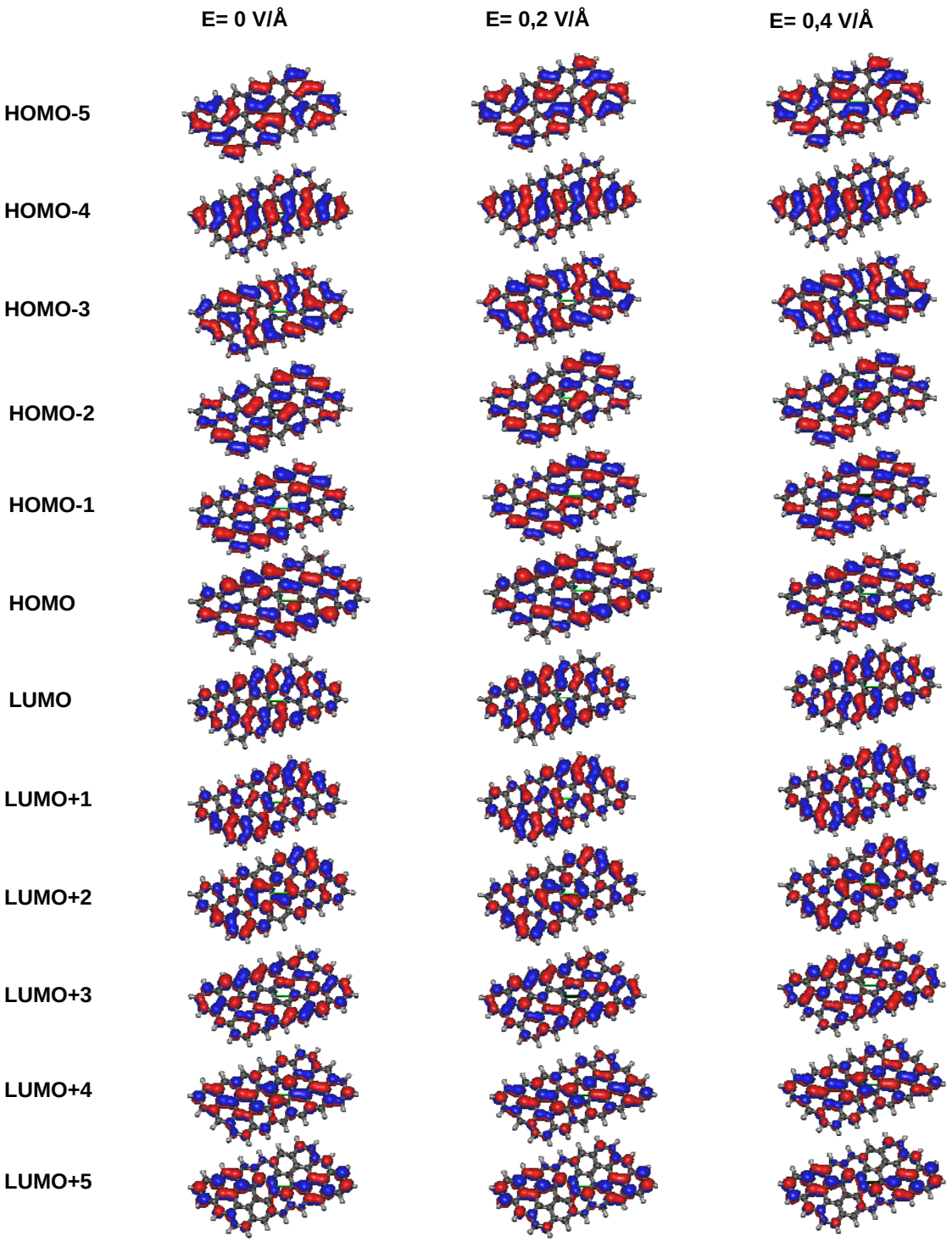


Figura B10. Nanofita (3,6)-ZZ. Orbitais de fronteira HOMO-5 a HOMO, LUMO a LUMO+5. Campo aplicado **E** na direção Z.

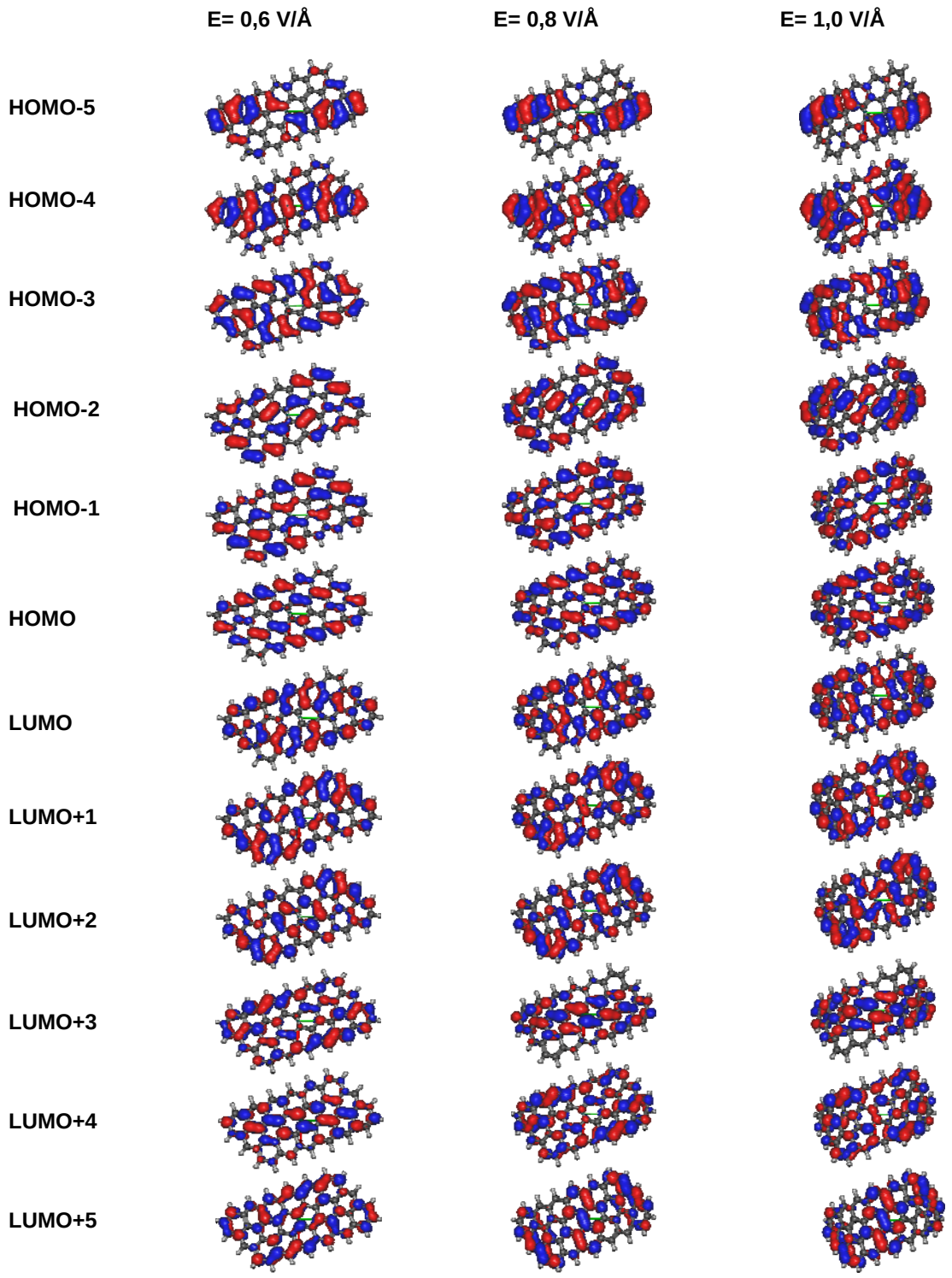


Figura B10. Continuação.

B3. Energias dos orbitais HOMO e LUMO e energias de Fermi das nanofitas (2,L)-AC, (4,L)-AC, (5,L)-AC, (2,L)-ZZ, (4,L)-ZZ e (5,L)-ZZ.

Tabela BI. Energias dos orbitais HOMO, LUMO e energia de Fermi para as nanofitas AC.

Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)	Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)	Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)
(2,2)-AC	-11,68	-9,32	-11,53	(4,2)-AC	-11,25	-10,15	-11,22	(5,2)-AC	-11,10	-10,34	-10,37
(2,3)-AC	-11,70	-9,43	-9,50	(4,3)-AC	-11,10	-10,31	-10,33	(5,3)-AC	-10,97	-10,48	-10,92
(2,4)-AC	-11,72	-9,48	-9,52	(4,4)-AC	-10,99	-10,41	-10,94	(5,4)-AC	-10,88	-10,57	-10,57
(2,5)-AC	-11,73	-9,51	-11,32	(4,5)-AC	-10,91	-10,48	-10,87	(5,5)-AC	-10,81	-10,63	-10,81
(2,6)-AC	-11,73	-9,52	-11,33	(4,6)-AC	-10,85	-10,53	-10,55	(5,6)-AC	-10,76	-10,70	-10,74
(2,7)-AC	-11,75	-9,53	-11,58	(4,7)-AC	-10,81	-10.57	-10,75	(5,7)-AC	-10,75	-10,71	-10,73
(2,8)-AC	-11,74	-9,54	-11,36	(4,8)-AC	-10,78	-10,60	-10,75	(5,8)-AC	-10,74	-10,72	-10,73
(2,9)-AC	-11,75	-9,55	-11,24	(4,9)-AC	-10,75	-10,63	-10,63	(5,9)-AC	-10,74	-10,70	-10,73
(2,10)-AC	-11,75	-9,55	-9,60	(4,10)-AC	-10,72	-10,70	-10,71				
(2,11)-AC	-11,75	-9,56	-9,60	(4,11)-AC	-10,72	-10,70	-10,72				

Tabela BII. Energias dos orbitais HOMO, LUMO e energia de Fermi para as nanofitas ZZ.

Nanofitas	HOMO (eV)	HOMO (eV)	E_F (eV)	Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)	Nanofitas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_F (eV)
(2,2)-ZZ	-11,74	-9,55	-11,50	(4,2)-ZZ	-11,25	-11,12	-10,18	(5,2)-ZZ	-10,14	-10,31	-10,88
(2,3)-ZZ	-11,50	-9,90	-10,81	(4,3)-ZZ	-11,13	-10,31	-10,33	(5,3)-ZZ	-11,53	-10,45	-10,45
(2,4)-ZZ	-11,28	-10,15	-10,19	(4,4)-ZZ	-11,30	-10,46	-10,98	(5,4)-ZZ	-10,94	-10,55	-10,58
(2,5)-ZZ	-11,15	-10,31	-11,06	(4,5)-ZZ	-10,94	-10,56	-10,56	(5,5)-ZZ	-10,88	-10,63	-10,68
(2,6)-ZZ	-11,05	-10,43	-10,50	(4,6)-ZZ	-10,88	-10,63	-10,85	(5,6)-ZZ	-10,83	-10,68	-10,80
(2,7)-ZZ	-10,98	-10,52	-10,94	(4,7)-ZZ	-10,84	-10,68	-10,80	(5,7)-ZZ	-10,80	-10,74	-10,75
(2,8)-ZZ	-10,93	-10,59	-10,62	(4,8)-ZZ	-10,82	-10,73	-10,75	(5,8)-ZZ	-10,80	-10,56	-10,78
(2,9)-ZZ	-10,89	-10,64	-10,79	(4,9)-ZZ	-10,81	-10,76	-10,78	(5,9)-ZZ	-10,79	-10,77	-10,77
(2,10)-ZZ	-10,87	-10,68	-10,86	(4,10)-ZZ	-10,80	-10,77	-10,80				
(2,11)-ZZ	-10,85	-10,71	-10,81	(4,11)-ZZ	-10,80	-10,78	-10,80				
(2,12)-ZZ	-10,83	-10,73	-10,78								
(2,13)-ZZ	-10,82	-10,75	-10,80								
(2,14)-ZZ	-10,81	-10,76	-10,81								
(2,15)-ZZ	-10,81	-10,77	-10,77								
(2,16)-ZZ	-10,80	-10,78	-10,79								

B4. Curvas de densidade de estados, transmitância, corrente e condutância das nanofitas (2,L)-AC, (4,L)-AC, (5,L)-AC, (2,L)-ZZ, (4,L)-ZZ e (5,L)-ZZ.

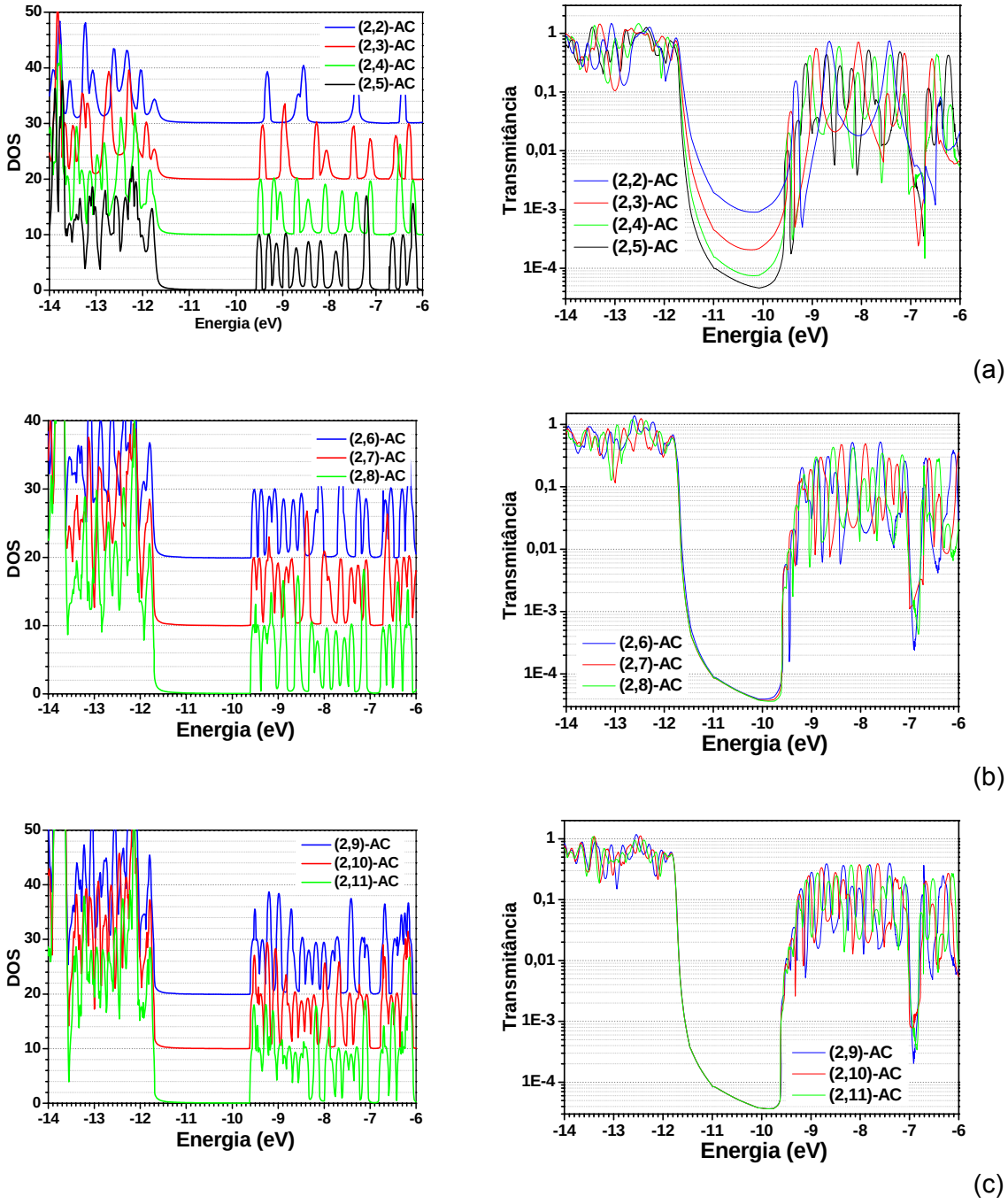


Figura B11. Curvas de DOS e de transmitância para as nanofitas: (a) (2,2-5)-AC; (b) (2,6-8)-AC; (c) (2,9-11)-AC.

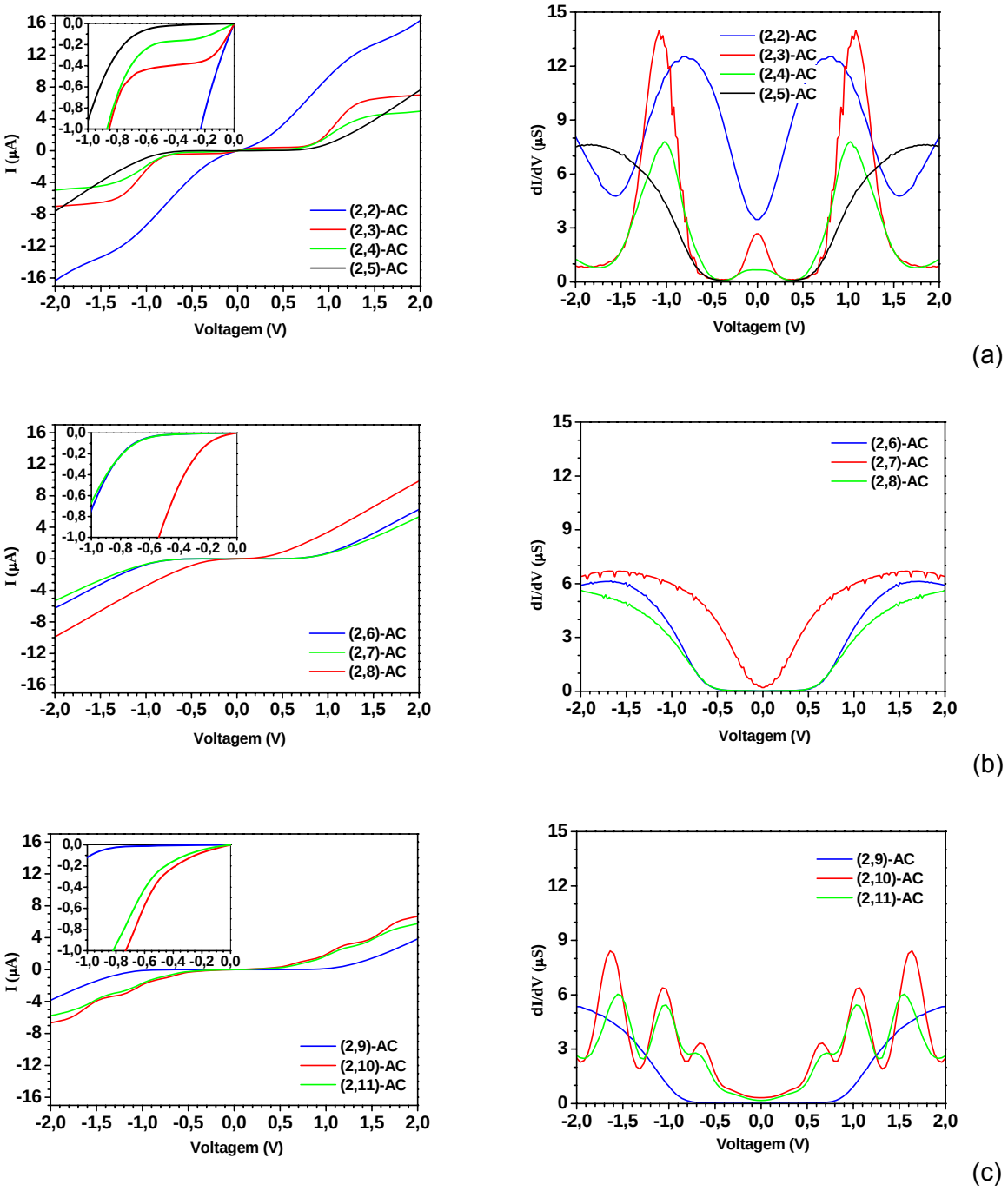


Figura B12. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (2,2-5)-AC; (b) (2,6-8)-AC; (c) (2,9-11)-AC. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

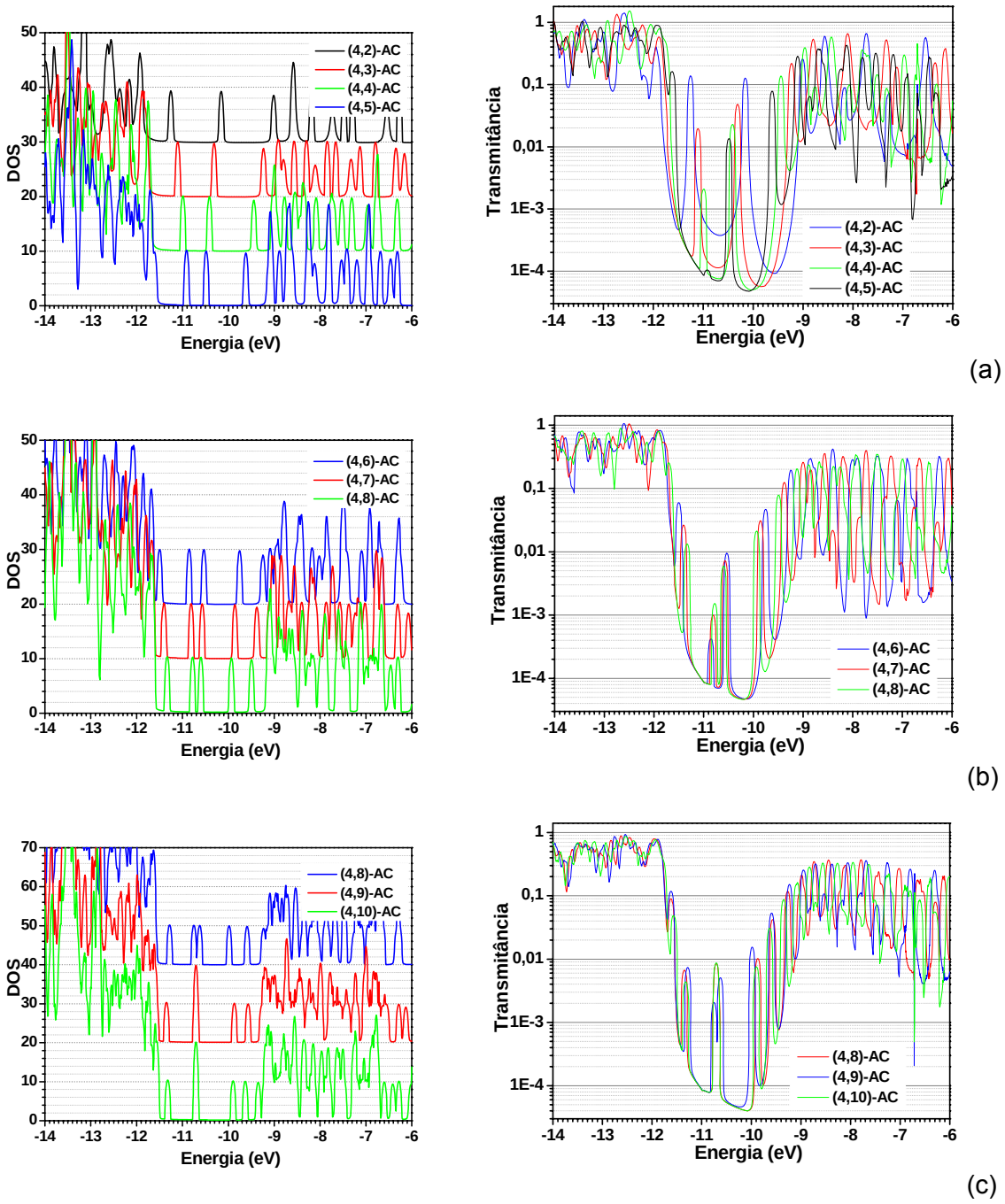


Figura B13. Curvas de DOS e de transmitância para as nanofitas: (a) (4,2-5)-AC; (b) (4,6-8)-AC; (c) (2,9-11)-AC.

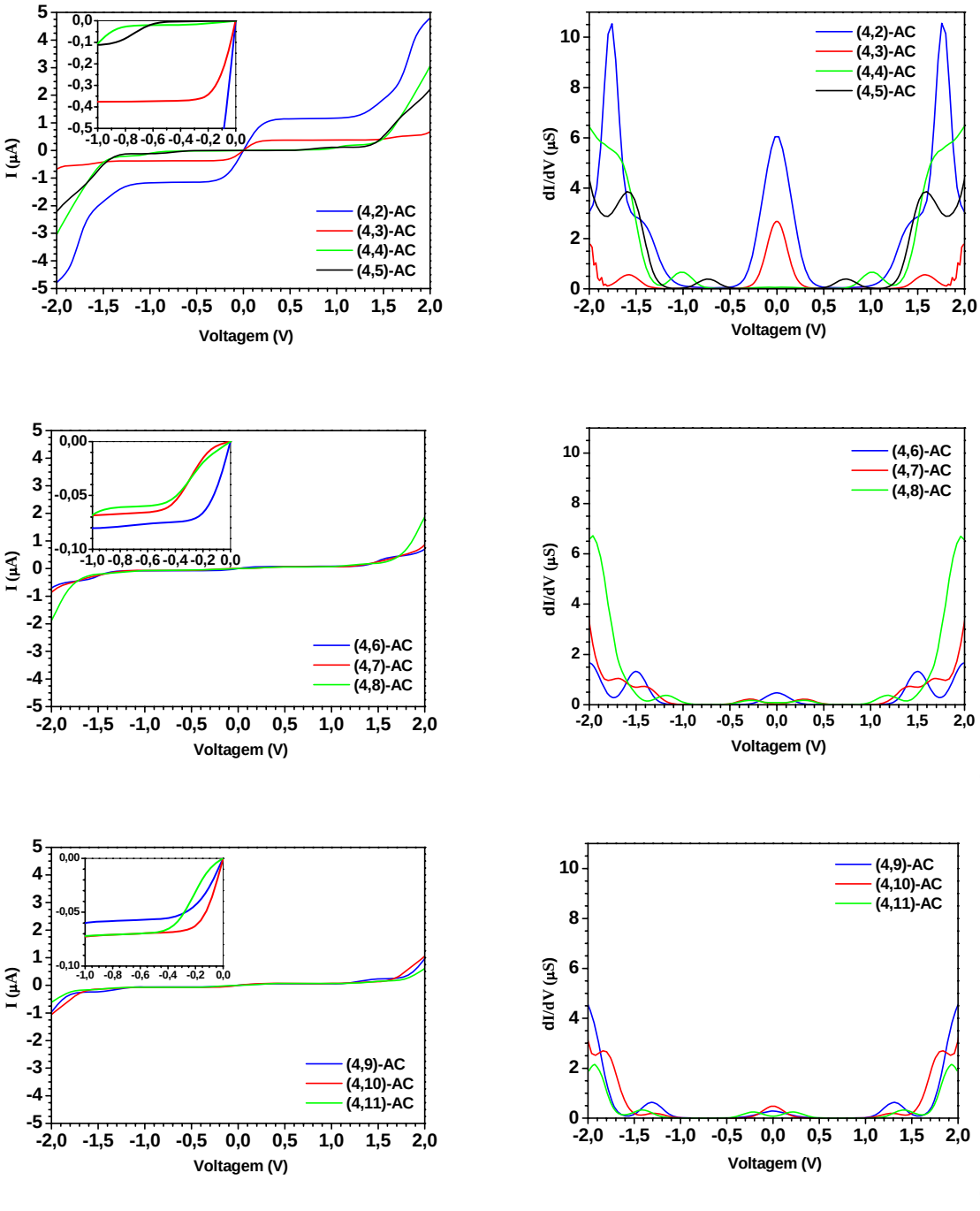


Figura B14. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (4,2-5)-AC; (b) (4,6-8)-AC; (c) (4,9-11)-AC. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

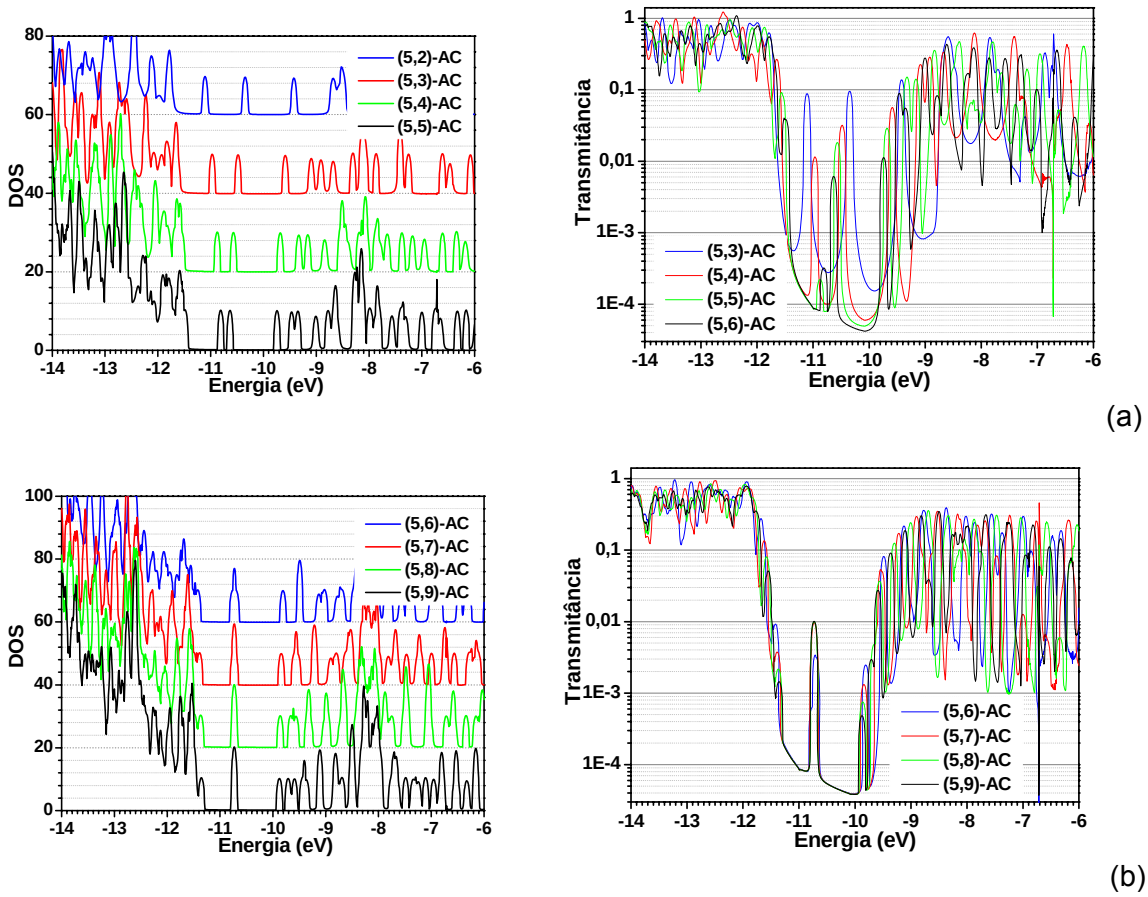


Figura B15. Curvas de DOS e de transmitância para as nanofitas: (a) (5,2-5)-AC; (b) (5,6-9)-AC.

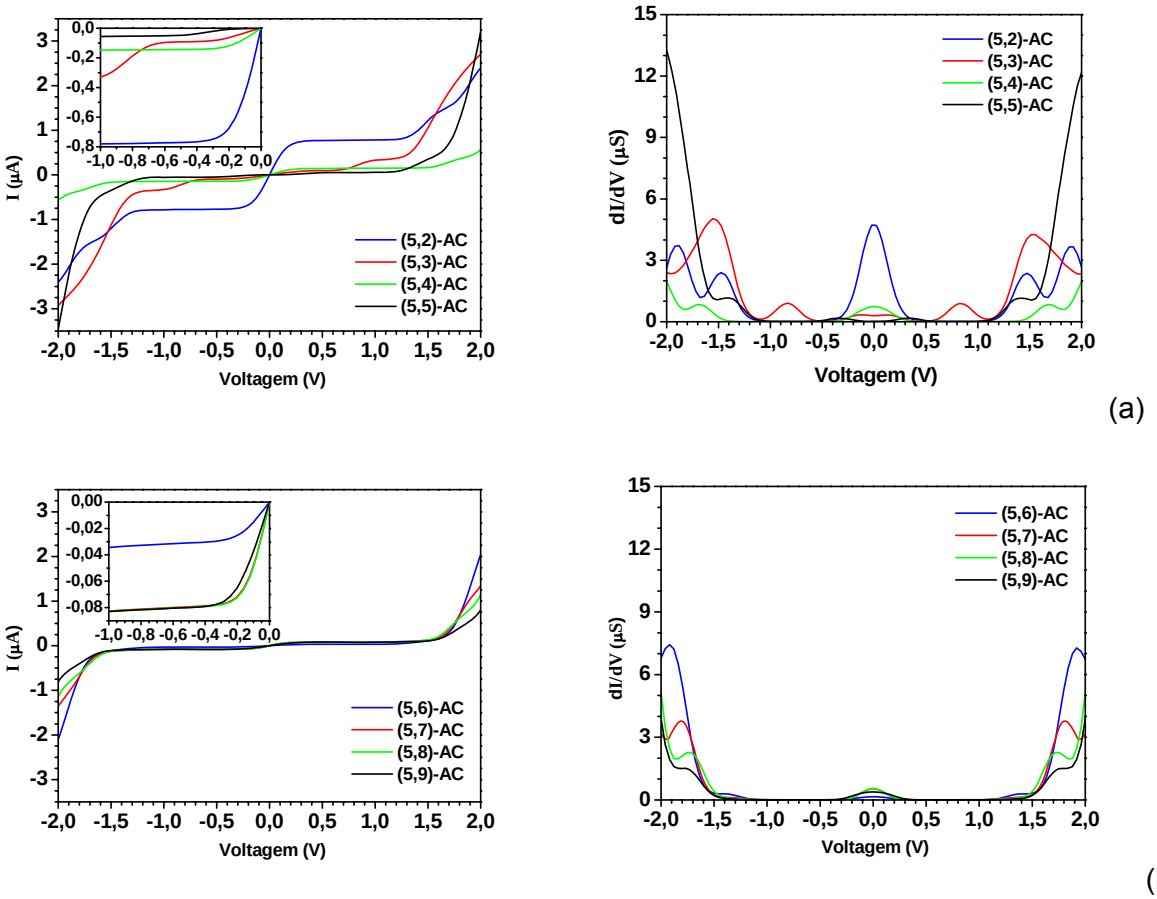


Figura B16. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (5,2-5)-AC; (b) (5,6-9)-AC. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

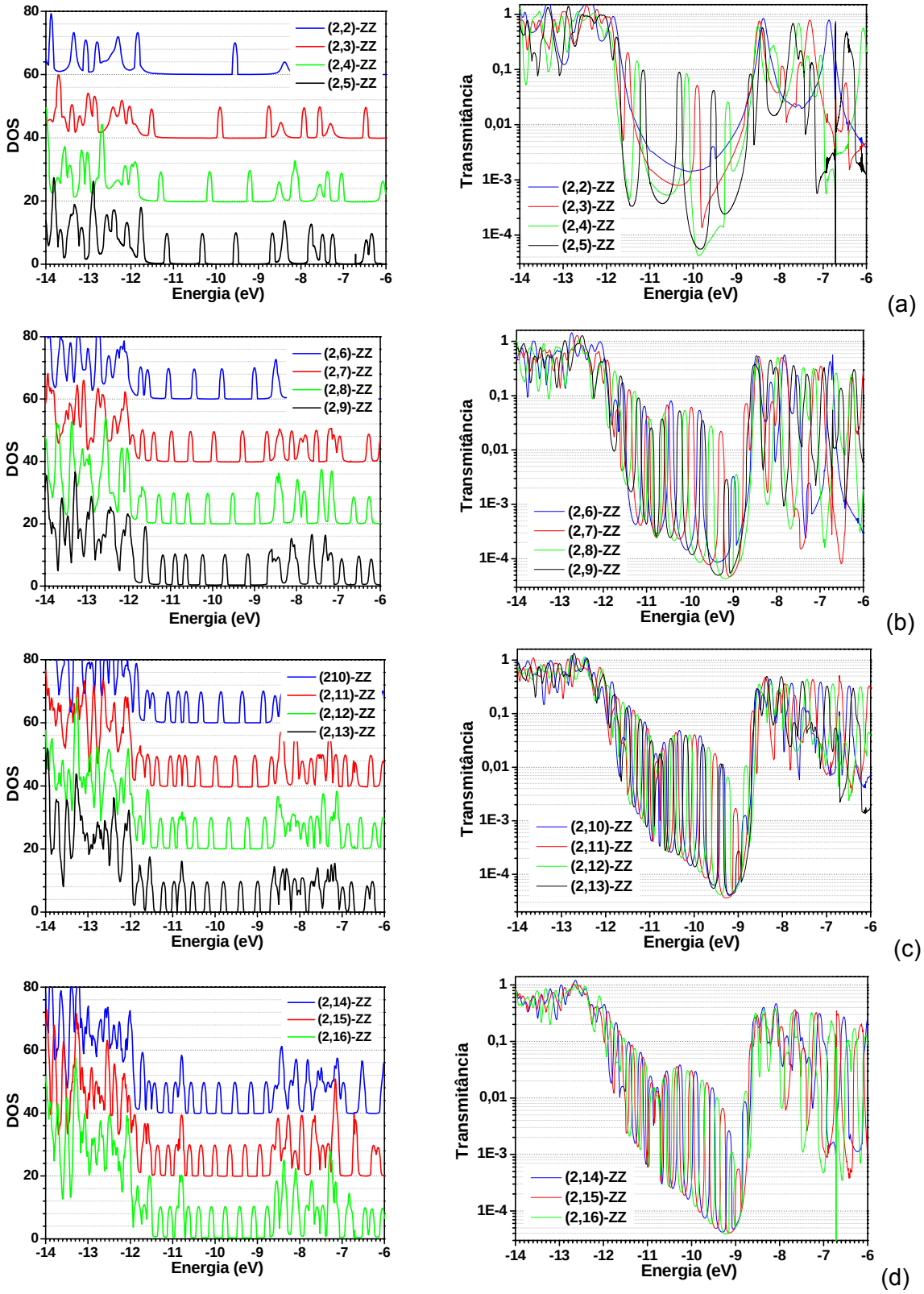


Figura B17. Curvas de DOS e de transmitância para as nanofitas: (a) (2,2-5)-ZZ; (b) (2,6-9)-ZZ; (c) (2,10-13)-ZZ; (d) (2,14-16)-ZZ .

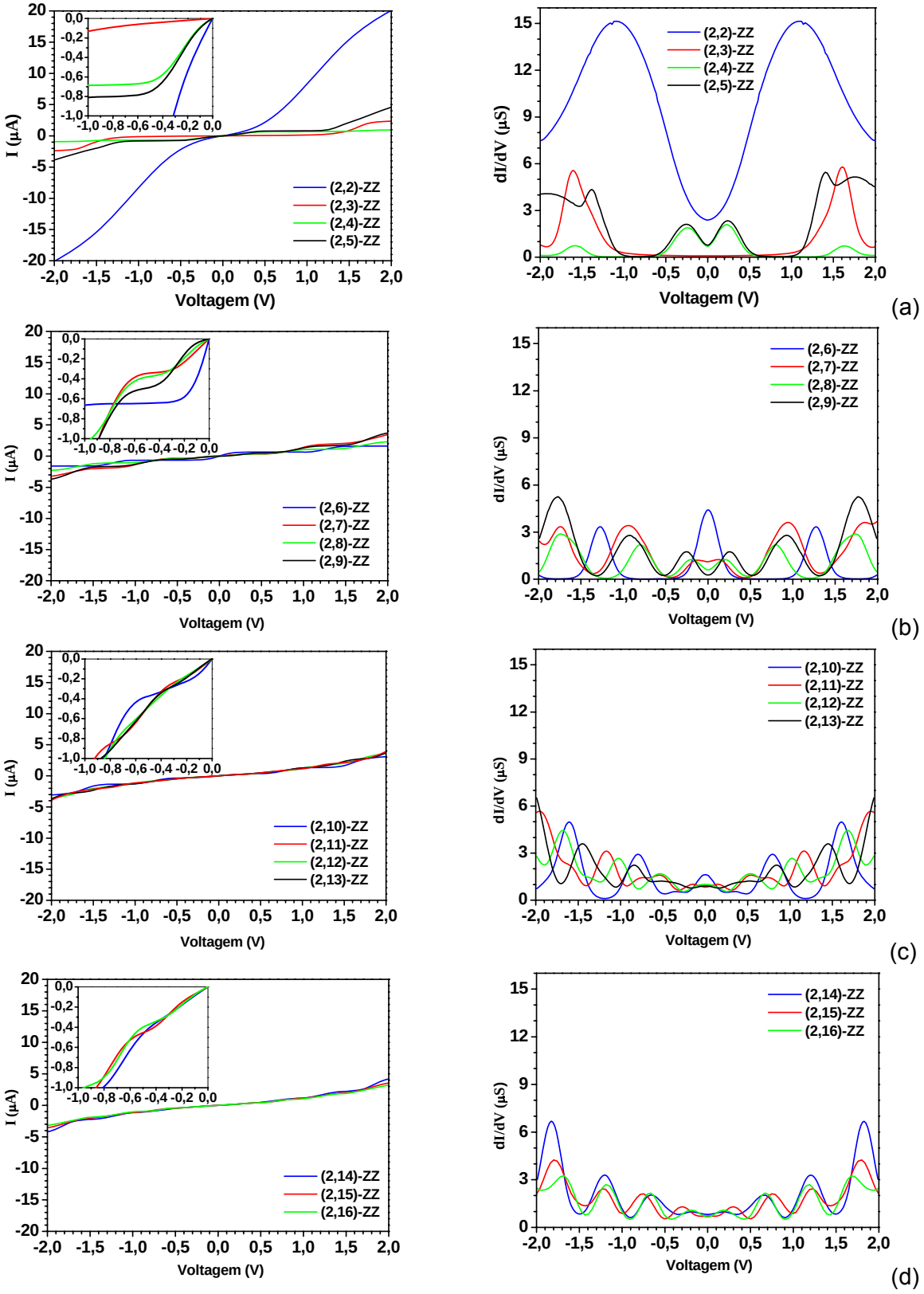


Figura B18. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (2,2-5)-ZZ; (b) (2,6-9)-ZZ; (c) (2,10-13)-ZZ; (d) (2,14-16)-ZZ. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

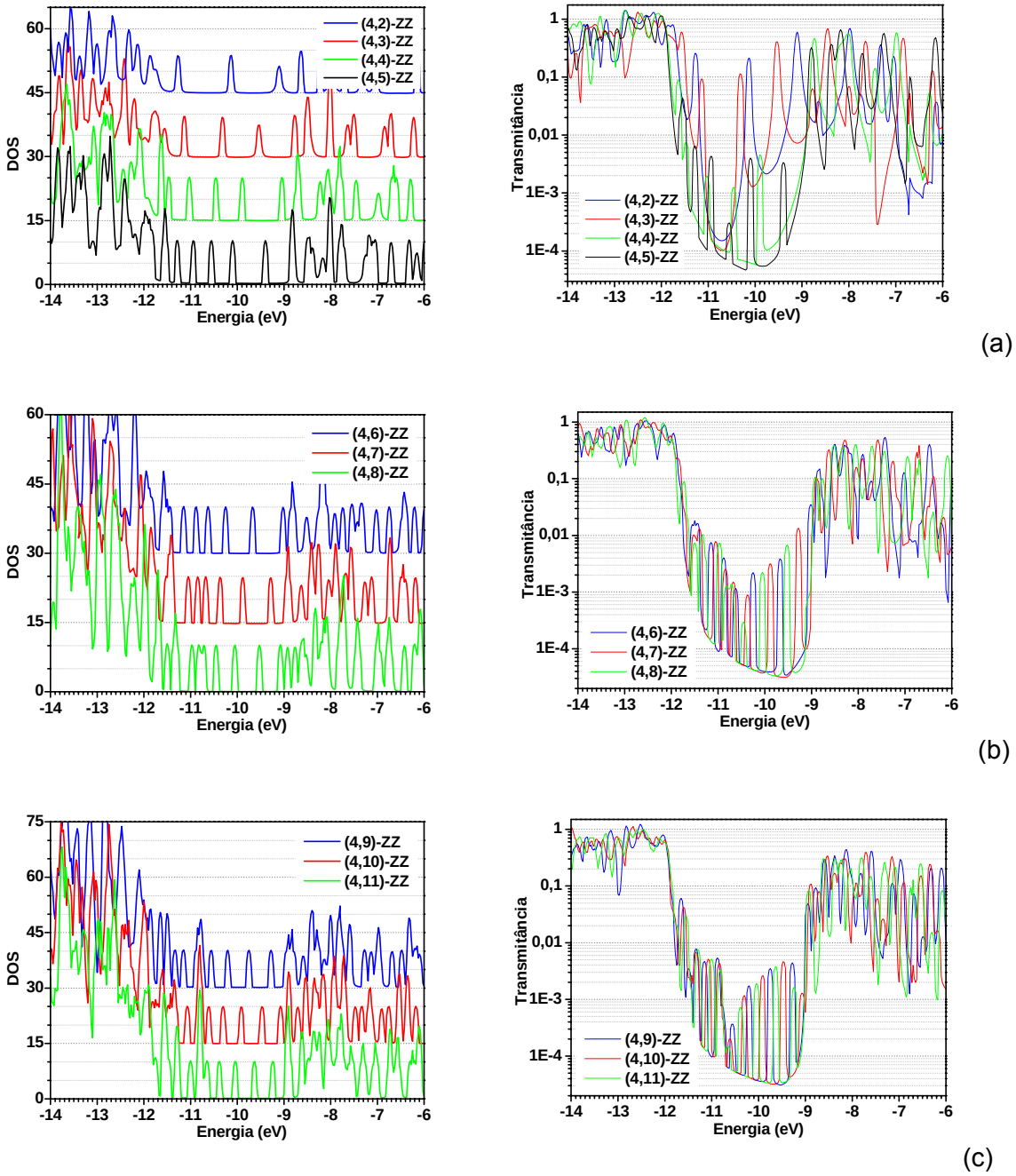


Figura B19. Curvas de DOS e de transmitância para as nanofitas: (a) (4,2-5)-ZZ; (b) (4,6-8)-ZZ; (c) (2,9-11)-ZZ.

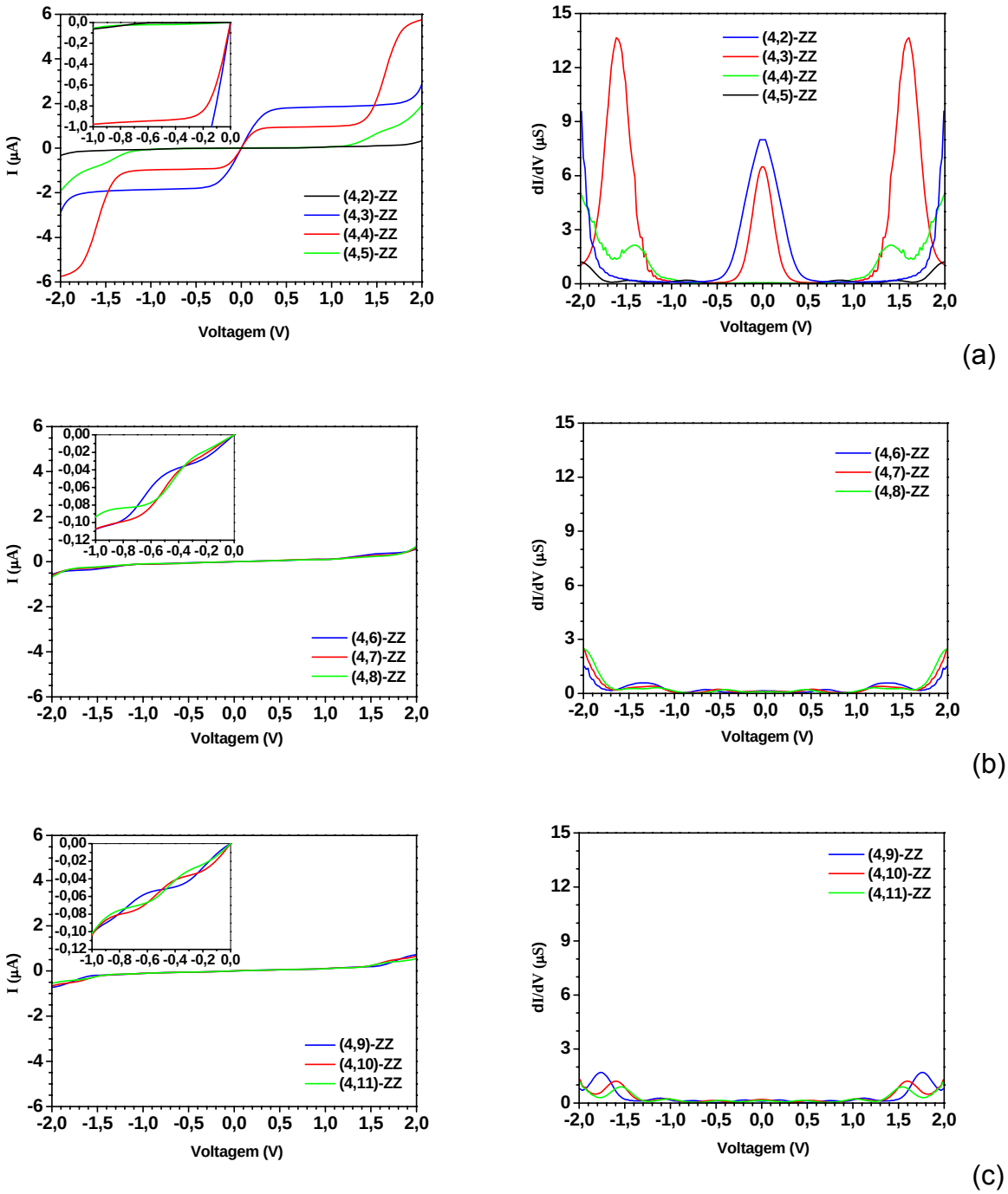
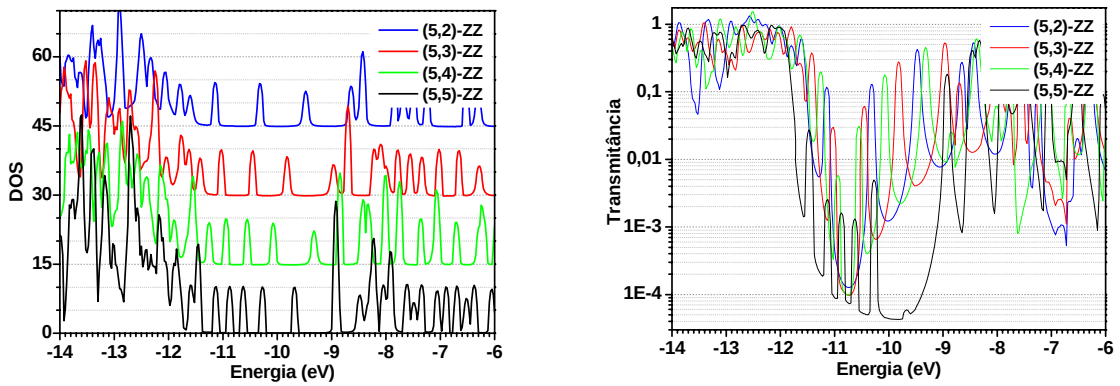
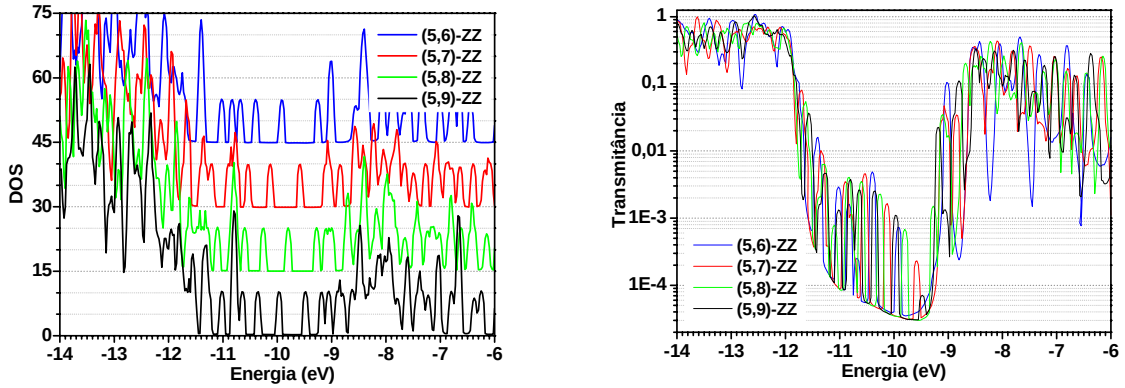


Figura B20. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (4,2-5)-ZZ; (b) (4,6-8)-ZZ; (c) (4,9-11)-ZZ. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.



(a)



(b)

Figura B21. Curvas de DOS e de transmitância para as nanofitas: (a) (5,2-5)-ZZ; (b) (5,6-9)-ZZ.

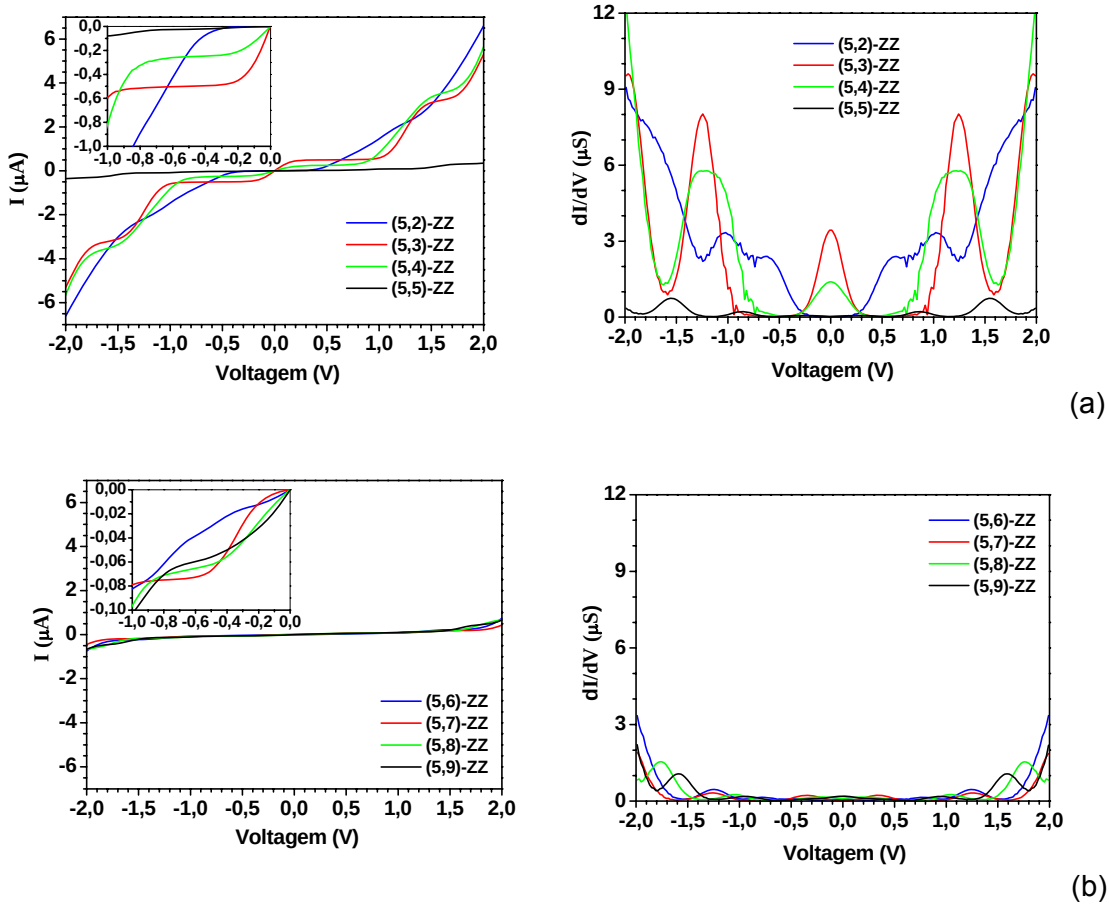


Figura B22. Curvas de corrente (I) e de condutância (dI/dV) em função da voltagem para as nanofitas: (a) (5,2-5)-ZZ; (b) (5,6-9)-ZZ. Em detalhes, ampliações no intervalo de -1 a 0 V.

B5. Variações dos orbitais de fronteira de nanofitas AC e ZZ com o comprimento e a largura.

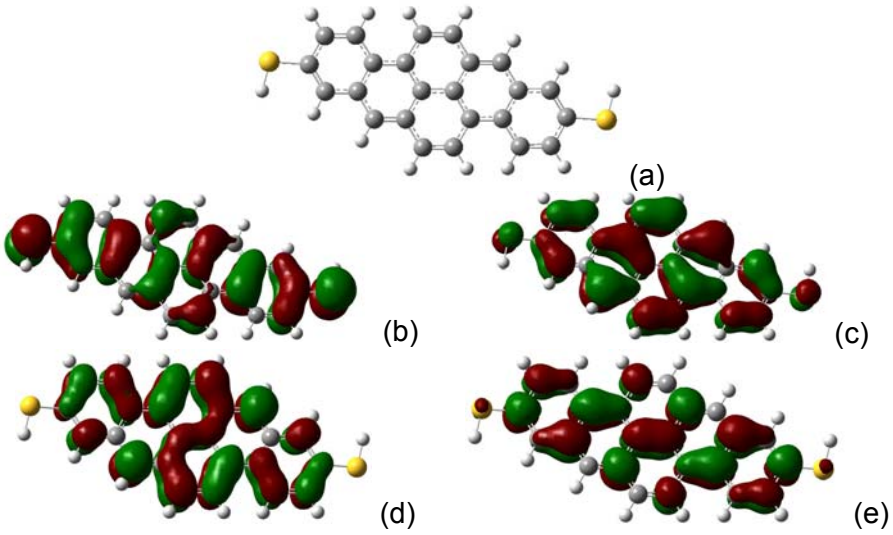


Figura B23. Orbitais moleculares da nanofita (3,2)-AC (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

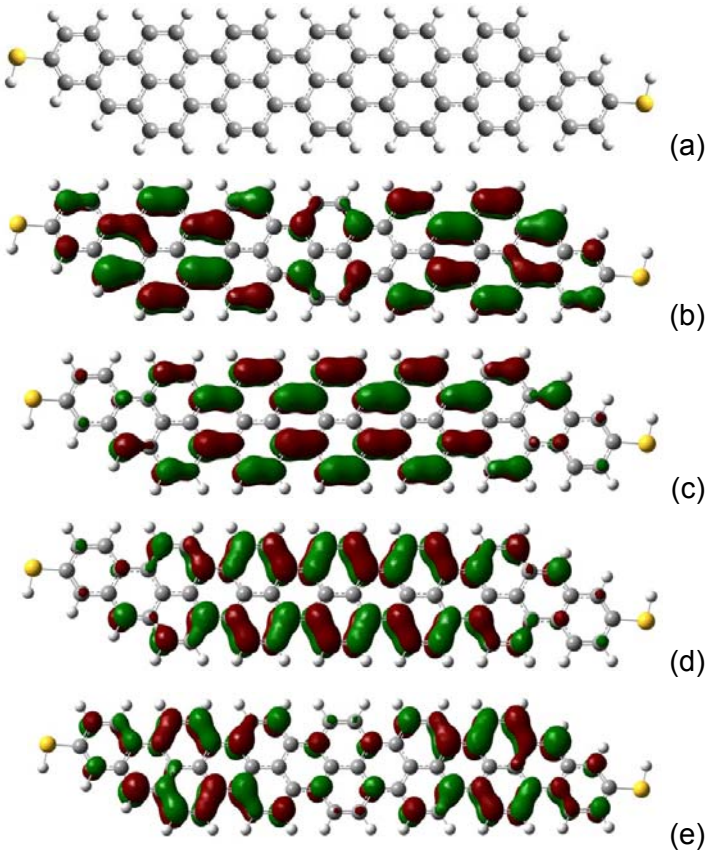


Figura B24. Orbitais moleculares da nanofita (3,6)-AC (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

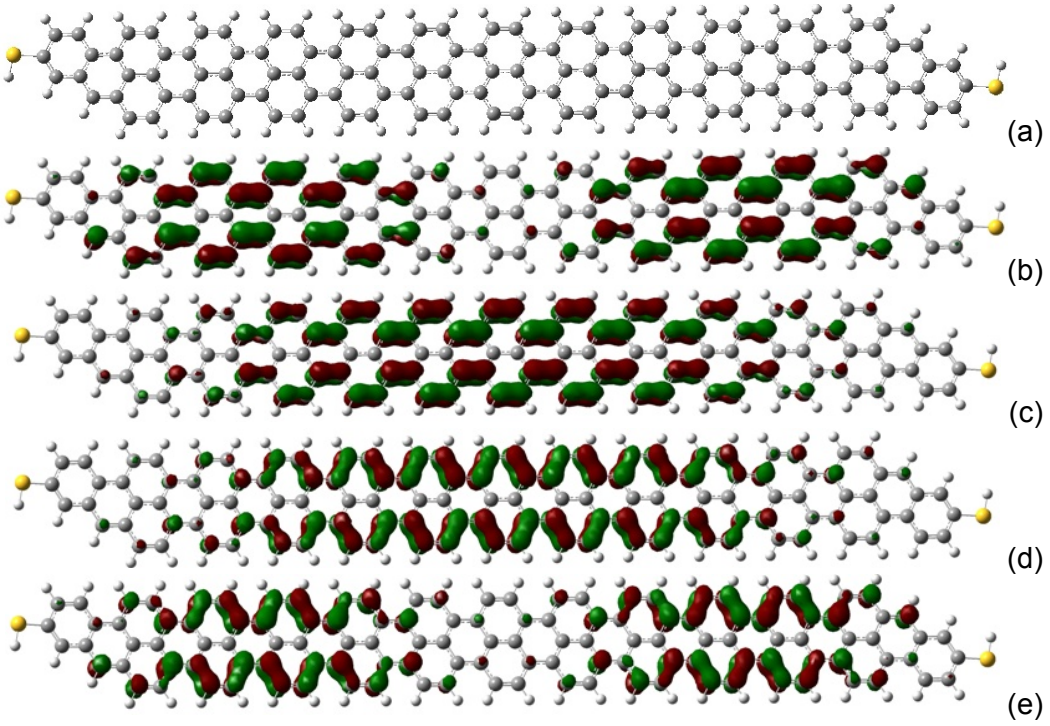


Figura B25. Orbitais moleculares da nanofita (3,12)-AC (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

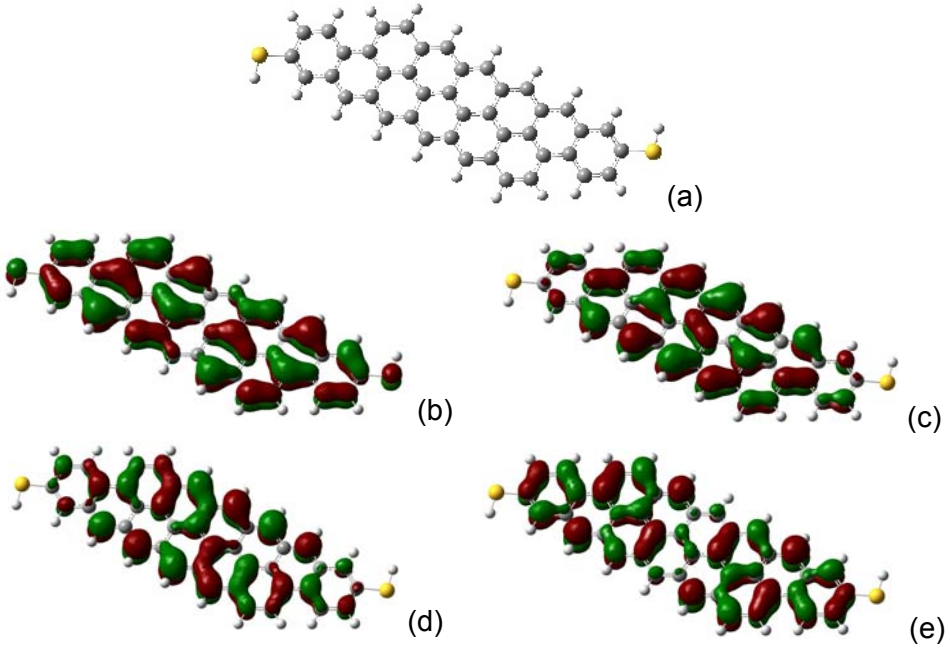


Figura B26. Orbitais moleculares da nanofita (6,2)-AC (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

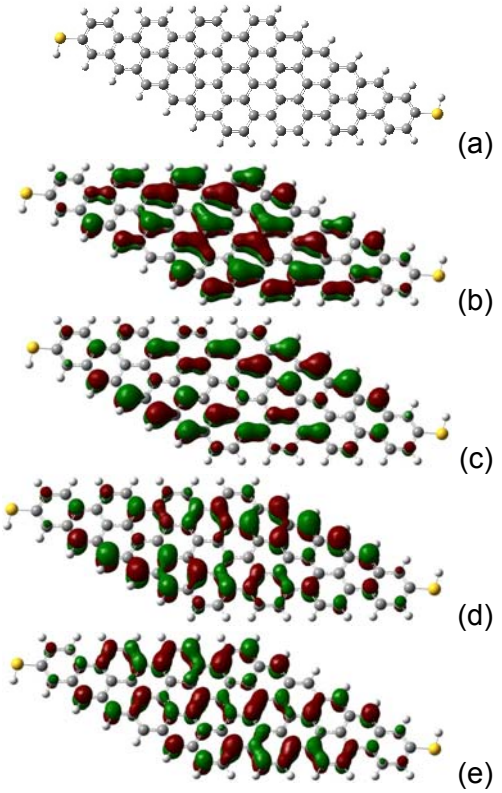


Figura B27. Orbitais moleculares da nanofita (6,4)-AC (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

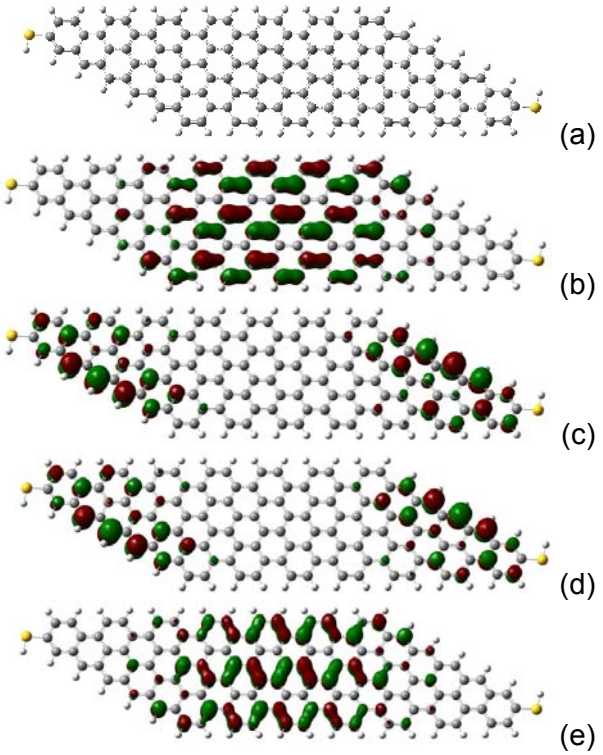


Figura B28. Orbitais moleculares da nanofita (6,7)-AC (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

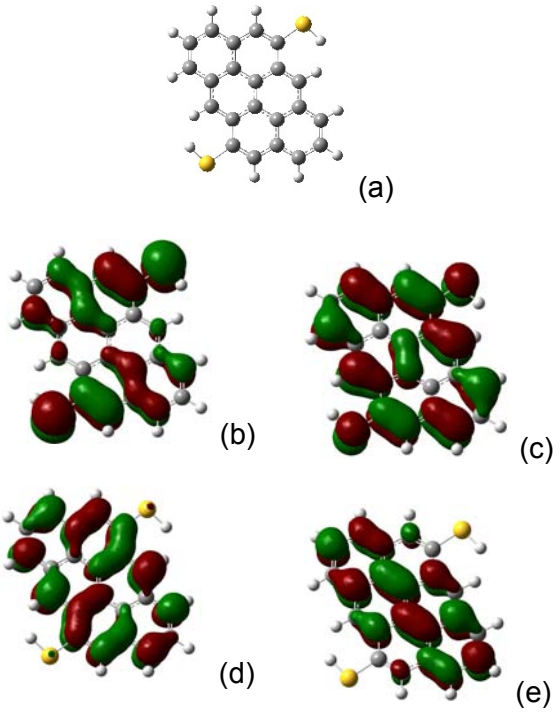


Figura B29. Orbitais moleculares da nanofita (3,2)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

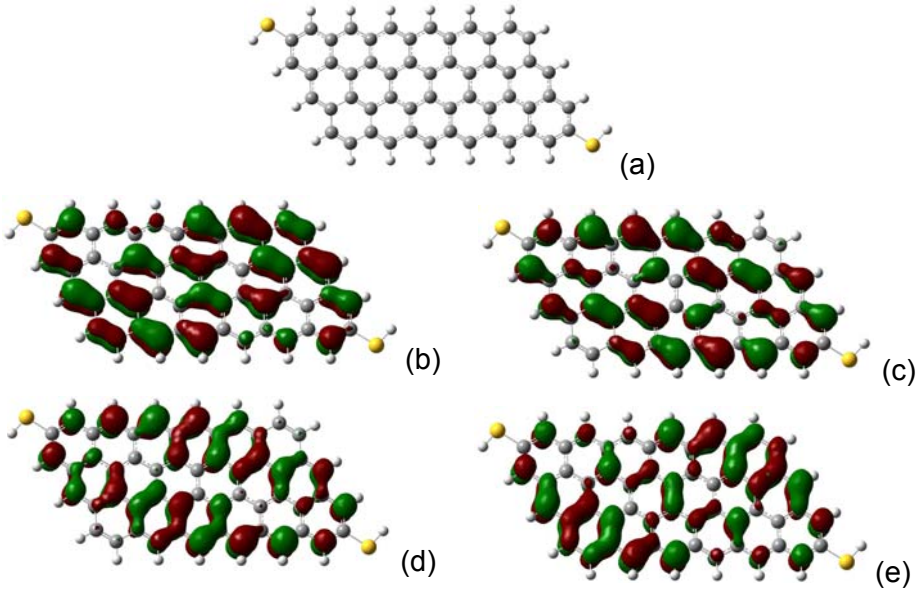


Figura B30. Orbitais moleculares da nanofita (3,6)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

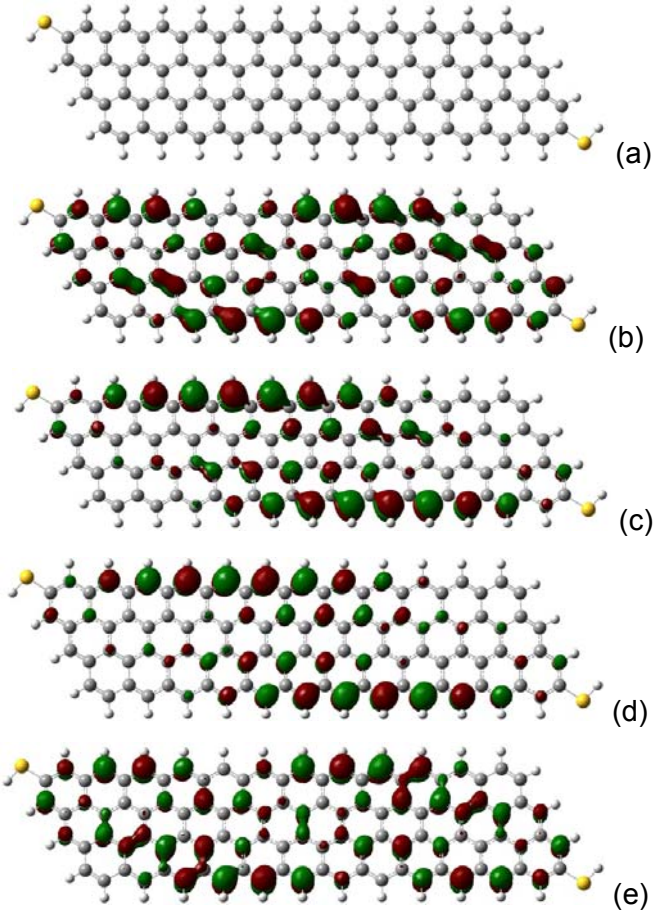


Figura B31. Orbitais moleculares da nanofita (3,12)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

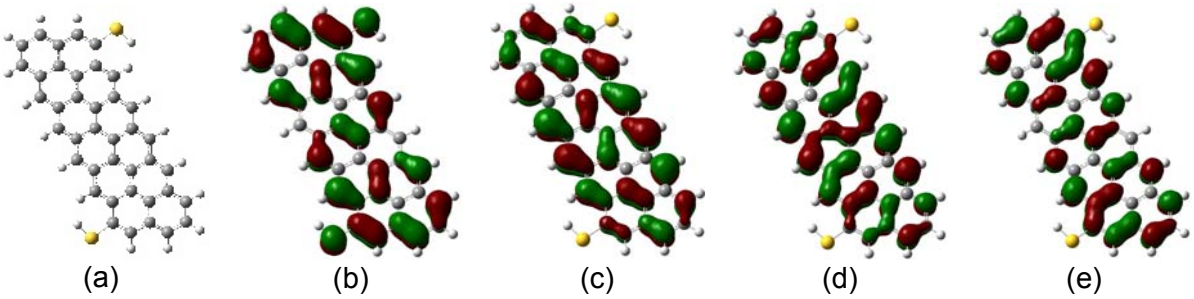


Figura B32. Orbitais moleculares da nanofita (6,2)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

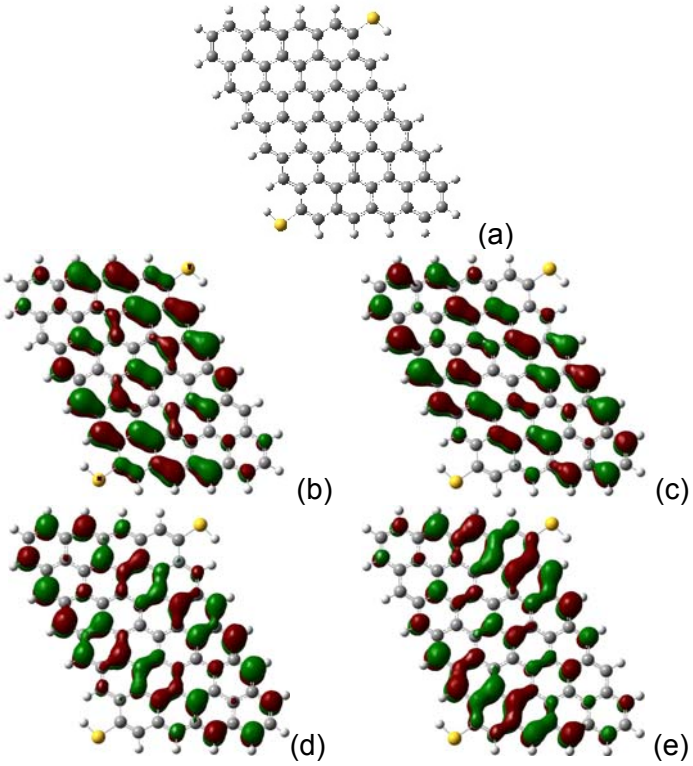


Figura B33. Orbitais moleculares da nanofita (6,4)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

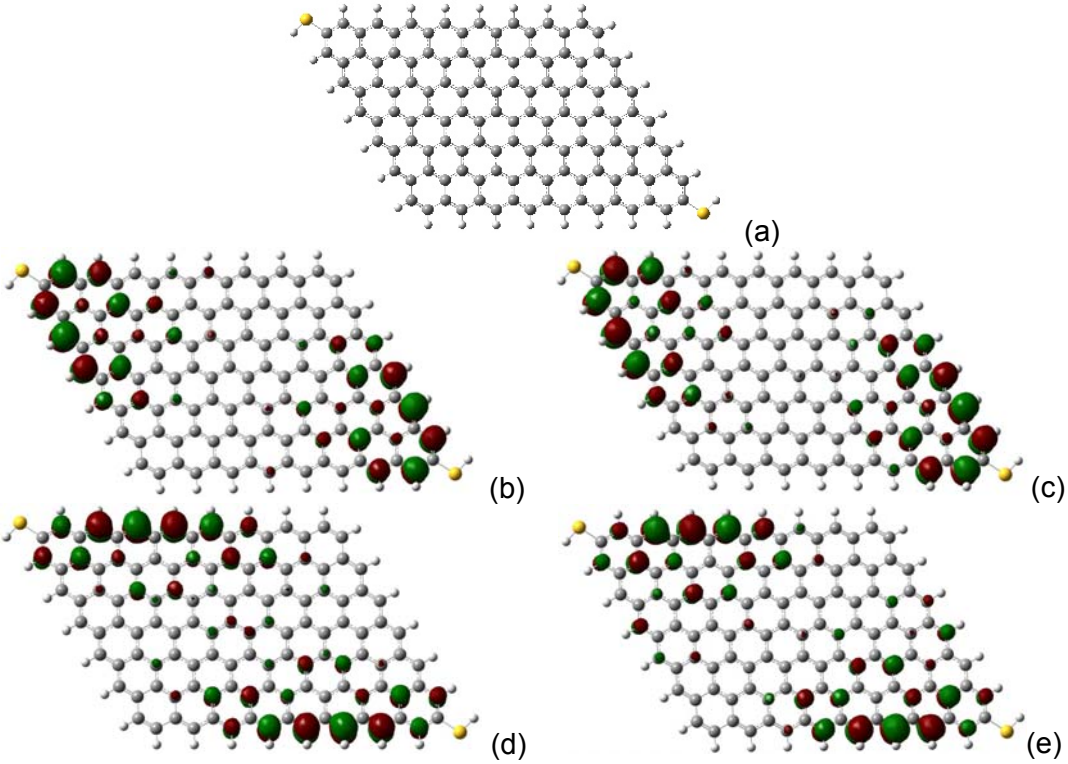


Figura B34. Orbitais moleculares da nanofita (6,8)-ZZ (a). HOMO-1(b); HOMO (c); LUMO (d); LUMO+1(e).

Apêndice C

C1. Princípios Básicos das Técnicas Experimentais Utilizadas

C1.1. Espectroscopia Absorção no Ultravioleta e no Visível (UV-Vis)

Essa técnica baseia-se na medida da radiação ultravioleta (~200-400 nm) e visível (~400-800 nm) absorvida por moléculas. A absorção da radiação depende da estrutura eletrônica de cada molécula, é quantizada e envolve transições de elétrons entre orbitais no estado fundamental e orbitais de energia mais alta, em um estado excitado.

A espectroscopia UV-Vis é limitada, principalmente, a sistemas conjugados, pois, a maior parte das moléculas absorve em regiões do ultravioleta inacessíveis à técnica. A seletividade assim imposta tem como vantagem a determinação de grupos característicos em moléculas mais complexas, devido ao fato de que grande porção da molécula é 'invisível' à radiação.

Na Tabela C.I, são apresentados alguns grupos que absorvem na região do UV, e que apresentam como constituintes, por exemplo, átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, os quais possuem elétrons não-ligantes e/ ou formam ligações covalentes tipo π. Estes elétrons é que são excitados e promovem a absorção da radiação nesta região do espectro. Os grupos funcionais que absorvem radiação na região do ultravioleta são denominados cromóforos.

Tabela C. I. Bandas de absorção de grupos cromóforos [79].

Cromóforos	Sistema	λ máximo (nm)
Nitro	$–NO_2$	210
Tiocarbonila	=C=S–	205
Brometo	–Br	208
Carbonila	=C=O	195 270-285

Na prática, as medidas são realizadas com base na absorbância ou na transmitância de soluções transparentes depositadas em uma cubeta transparente. A relação existente entre a concentração (c) e a absorbância (A), conhecida como lei de Beer, é dada pela equação abaixo:

$$A = \varepsilon bc = \log \frac{P_0}{p},$$

em que, ε é a absortividade molar; P e P_0 são as intensidades das radiações incidentes, para a solução e o solvente, respectivamente. Um espectro típico é mostrado na Fig. C1.

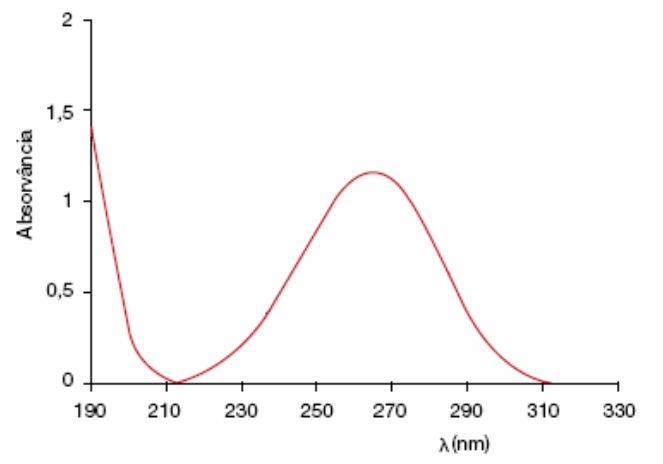


Figura C1. Espectro de absorção da acetona [80].

Para a realização das medidas, atualmente, são utilizados espectrofotômetros de arranjo de diodos, em que a fonte da radiação é uma lâmpada de deutério. Nestes equipamentos, a radiação ao passar pela amostra é focalizada em uma fenda que distribui o feixe pela rede de reflexão, que, finalmente, distribui a radiação em um arranjo de diodos (transdutor), que permite a realização de uma varredura de 190 a 820 nm com resolução de 2 nm. Um esquemático de montagem é mostrado na Fig. C2.

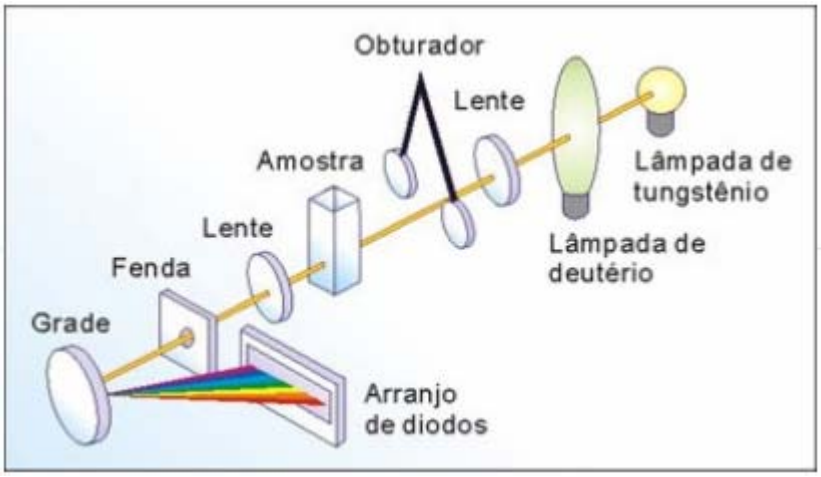


Figura C2. Esquema óptico de um espectrofotômetro com detector de arranjo de diodos [81].

C1.2 – Espectroscopia no infravermelho (IVFT)

A espectroscopia no infravermelho [82,83] é uma das técnicas com a qual é possível detectar grupos funcionais e, em conjunção com outras técnicas

espectroscópicas vibracionais, permite estudar a conformação e a estrutura de macromoléculas. Isto é possível porque quando um composto é excitado com a radiação eletromagnética, ocorre vibração das ligações que tem energia correspondente à frequência dos fótons incidentes, porém, para que determinada vibração resulte em absorção no infravermelho, deve haver modificação do momento de dipolo do composto. As vibrações podem ser classificadas como vibrações de estiramento (os átomos movem-se ao longo dos eixos das ligações) e vibrações de deformação (o movimento dos átomos é fora dos eixos das ligações, provocando alteração dos ângulos). As vibrações de deformação geralmente requerem menos energia e ocorrem em comprimentos de onda maiores (menor número de onda) do que aquelas de estiramento que dependem das forças de ligação.

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser divida em três regiões distintas: 10 a 400 cm^{-1} (infravermelho longínquo ou afastado), 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e 4000 a 12820 cm^{-1} (infravermelho próximo). A maior parte dos estudos em infravermelho referem-se à região média, onde se localizam os modos fundamentais de vibração, os quais correspondem à transição do estado vibracional fundamental para o primeiro estado excitado. A região onde aparece a maioria das frequências vibracionais fundamentais (400 a 1800 cm^{-1}) é conhecida como região das impressões digitais. Um espectro típico é mostrado na Fig. C3.

No processo de medida (esquema da Fig. C4), o feixe de luz infravermelha ao sair da fonte é separado em dois, um deles passa pela amostra e o outro pelo material de referência, antes de incidirem no detector encontram um divisor de feixe que alterna a entrada de cada um, no fim os sinais são comparados e o gráfico é construído. Na técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, utiliza-se um interferômetro em vez de gravar a quantidade de energia absorvida quando a frequência da luz infravermelha é variada (como acontecia com a utilização de monocromadores nos aparelhos mais antigos). Assim, o interferograma (medido), após a transformada de Fourier, dá origem a um espectro como os obtidos nos espectrofotômetros convencionais (dispersivos).

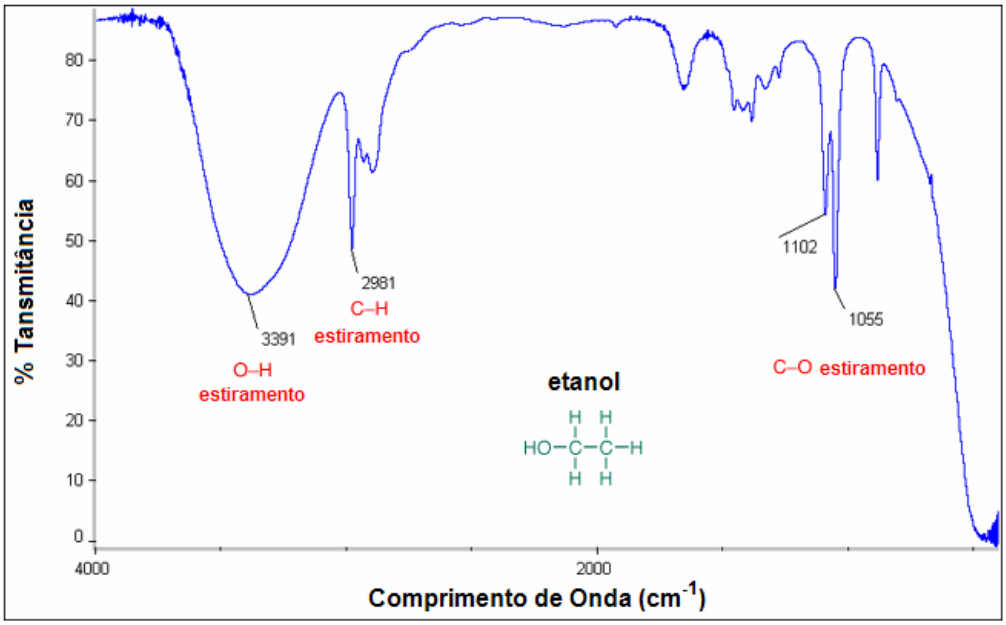


Figura C3. Infravermelho do etanol [84].

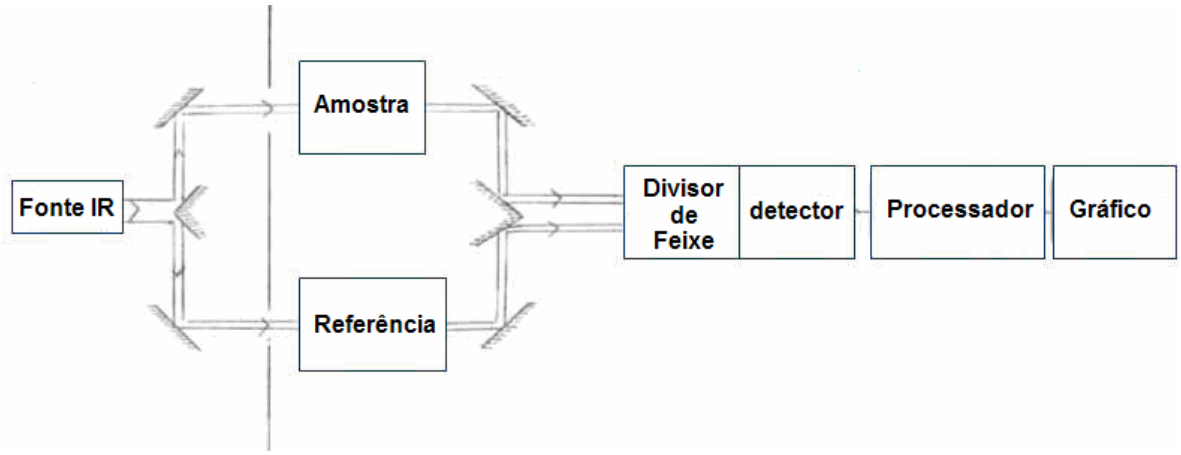


Figura C4. Diagrama do espectrofotômetro de infravermelho [85].

C1.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A AFM [83,86] é uma técnica com a qual é possível obter imagens de superfícies sob condições variadas (ar, vácuo e meio líquido). Com esta técnica é possível realizar medidas diretas de altura e rugosidade e até obter imagens com resolução atômica de estruturas ordenadas.

O funcionamento do microscópio de força atômica é baseado na varredura da amostra através de um *cantilever* (Fig. C5), uma haste flexível com uma ponta (*probe*) de dimensões micrométricas, nas três direções (xyz) com precisão de angstroms (Å). Durante esse processo ocorre a deflexão do *cantilever* devido às forças existentes entre a ponta e a amostra, que podem ser de atração (capilaridade, interação de van der Waals, interação entre o *cantilever* e a amostra) ou de repulsão (repulsão Coulombiana). A deflexão é medida usando um laser refletido do topo do *cantilever* para um sensor que fornece informações sobre sua localização a um sistema de controle e realimentação; este sistema contola a posição do *cantilever* e mantém seu contato com a amostra.

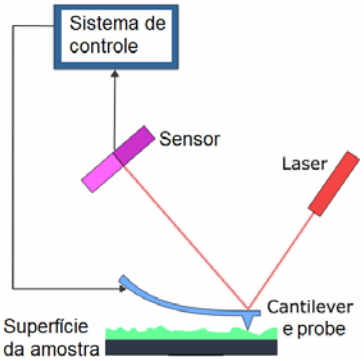


Figura C5. Diagrama do microscópio de força atômica [87].

A imagem pode ser obtida através de diferentes modos de operação do equipamento, os quais dependem da amostra, dos tipos de *cantilever* e de ponta de prova, e de varredura. Dependendo da rigidez da amostra, pode-se utilizar o modo contato, o modo contato intermitente (*Tapping Mode*) ou o de não-contato.

No modo contato, a imagem é obtida com a ponta de prova tocando a amostra suavemente. A posição da ponta de prova é mantida pelo sistema de controle e realimentação que mantém constante a força exercida pelo *cantilever* sobre a amostra. Esse modo de operação é utilizado para amostras mais rígidas e que não contenham água, pois pode haver aderência da ponta de prova a amostra devido à capilaridade.

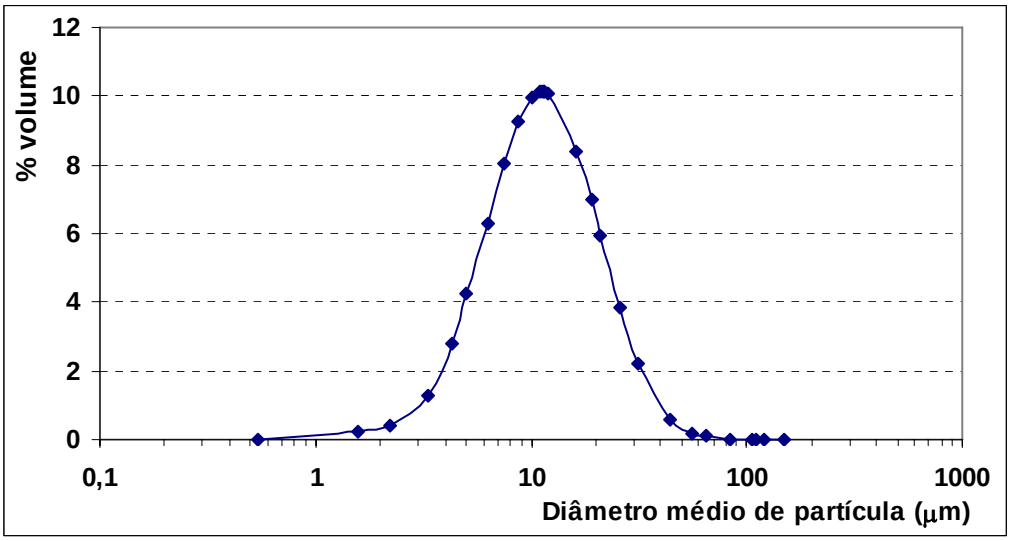
No caso do *tapping mode*, a ponta de prova do *cantilever* vibra em alta frequência sobre a amostra e toca suavemente sua superfície durante a varredura.

Esse modo de operação é utilizado para obter imagens de materiais mais macios, como amostras biológicas, polímeros e até materiais mais duros como placas de silício.

No modo não-contato, em que o *cantilever* oscila sobre a amostra sem tocá-la, as imagens têm menos resolução do que as obtidas no *tapping mode*, devido ao fato de que a varredura ocorre com a ponta de prova mais afastada da amostra.

C2 – Análise do Grafite ROCOL

Distribuição de Tamanho de Partículas



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