TRANSPORTE ELETRÔNICO ENTRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

JÚLIO CÉSAR REIS DA SILVA

DM: 34/2019

UFPA / ITEC / PPGEE Campus Universitário do Guamá Belém-Pará-Brasil 2019

TRANSPORTE ELETRÔNICO ENTRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

JÚLIO CÉSAR REIS DA SILVA

DM: 34/2019

UFPA / ITEC / PPGEE Campus Universitário do Guamá Belém-Pará-Brasil 2019

JÚLIO CÉSAR REIS DA SILVA

TRANSPORTE ELETRÔNICO ENTRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

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

UFPA / ITEC / PPGEE Campus Universitário do Guamá Belém-Pará-Brasil 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

 S586t Silva, Júlio César Reis da TRANSPORTE ELETRÔNICO ENTRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS / Júlio César Reis da Silva. — 2019. 75 f. : il. color.

> Orientador(a): Prof. Dr. Jordan Del Nero Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Transporte Eletrônico. 2. Au. 3. Pontes Moleculares. 4. Pontos Quânticos. I. Título.

CDD 621.3

"TRANSPORTE ELETRÔNICO ENTRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS"

AUTOR: JÚLIO CÉSAR REIS DA SILVA

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

APROVADA EM: 11/10/2019

BANCA EXAMINADORA:

(Orientador – PPGEE/UFPA)

Prof. Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante (Avaliador Interno - PPGEE/UFPA)

antos

Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior (Avaliador Externo ao Programa – CAMPANANIN /UFPA)

VISTO:

Prof.^a Dr.^a Maria Emília de Lima Tostes (Coordenadora do PPGEE/ITEC/UFPA)

DEDICATÓRIA

Ao DEUS soberano, REI de toda a existência, CRIADOR dos universos insondáveis, o qual emprestou-me uma parte mínima de sua ciência em amor, graça e misericórdia, seja a YAHWEH, meu SENHOR, DEUS-PAI e AMIGO, todas as glorias e honras triunfais eternamente;

Aos meus pais, GIVALDO ALVES DA SILVA e GLEICE FERREIRA DA SILVA, pelo amor sem medidas e pela educação que deu origem a esta motivação de seguir os passos árduos e puros da Ciência, entre as verdades da educação filosófica para base de meus ideais, eternamente grato pelos valores que regem toda uma existência; Ao meu irmão VINICIUS REIS DA SILVA pela amizade incondicional inerente as formações da alma, a qual não importa o tempo ou as vivências, sempre se aguarda a velha e querida amizade construída pelas belas experiências; A minha filha LARA ALBUQUERQUE REIS DA SILVA por condensar em si própria toda a Ciência que poderia desejar, a cada dia um viver e uma saudade que jamais poderá ser explicada, sempre permanecerá nas dedicatórias de minha vida;

Ao meu irmão não sanguíneo ANDERSON THIAGO DA COSTA LIMA, a boa família que pude escolher com justeza nesta vida, sempre uma honra lembrar de um excelente amigo, a boa memória feita de pessoas dedicadas; As garotas e garotos indispensáveis e meio perturbados de uma pizzaria (TUDO MASSA) que me deixou muitas experiências e momentos bons JORGERICK, TÁSSIO, RAQUEL, FAFA, ANDRÉ, ALDO, BIEL, JULY e FILL; Ao pastor ELIOMAR e sua família, agradeço grandiosamente pelo ministério ROCHA ETERNA;

A Célula CORBAN por seus grandes membros e meu líder honrável WANDERSON, como também aos pastores JAMISSON e ANDRÉ na ALIANÇA BATISTA, dentre vários outros que os seguiram;

A escola MARTA DA CONCEIÇÃO, por grandes pessoas e amigos que conhece LORENA SAEM, EMIR ROCHA, GLEICIANE BEZERRA, AILTON PALHETA, ROB, AIANA, TAIANE, PRISCILANY, BRUNO, TIANA, TAINA, AUGUSTO, BELUCIA, CARLOS, VALMIR e DORA;

Aos DOUTORES do hospital OPHIR LOYOLA, os quais foram grandes pessoas que ajudaram a continuar a vida neste mundo com suas habilidades extraordinárias na medicina, eu agradeço a estes: REGINALDO BRITO, AIRTON ARAUJO, JOSÉ CLÁUDIO M. RODRIGUES, MARIA LUANA VEGAS, JOSÉ ANTONIO LIMA, BRUNO SERGIO NASCIMENTO, VICTOR GRECIA COUTINHO, BRUNO ESTRELA TAVARES, FELIPE AUGUSTO DA SILVA MACHADO, GLAUCIA SUZANNA LEXY JONG A LIEM e MAIRA PIANI. Agradecimento especial a enfermeira LEONOR.

Dedico a "VIDA, o UNIVERSO e TUDO O MAIS" Carl Sagan.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador JORDAN DEL NERO por disponibilizar o seu conhecimento, amizade, paciência, motivação, entendimento sobre a passagem da minha vida no mestrado (cirurgia no cérebro, dentre outras), diante de um período tão honroso em seu grupo de pesquisa meus sinceros e grandes agradecimentos, meu professor;

Grande *brother* amigo e colega de trabalho, JOSÉ FERNANDO PEREIRA LEAL (velho *Lord Sith*), sempre com suas excelentes palavras realizadas na contribuição da minha pesquisa e na vida desde que o conhece;

Ao DENNER FELIPE SILVA FERREIRA um grande amigo que tive o privilégio de conhecer, muitas ideias e virtudes, assim como excelente colega de trabalho;

A MAYRA MOURA MOREIRA (M.M.M.) pelas grandes contribuições no aprendizado da base das metodologias computacionais utilizadas neste trabalho, e pela sincera amizade verdadeira e solida construída ao longo desse tempo, meus grandes agradecimentos pela vivência especial e cuidadosa (I'amore trai il vero);

Aos parceiros e amigos construídos durante o grupo de pesquisa MARCELO SIQUEIRA, ALBERTO GUEDES e JULIO SANTOS;

Ao CNPQ pela Bolsa de Mestrado no PPGEE;

Aos FUNCIONÁRIOS do PPGEE pela paciência e atitudes importantes por lidarem com o acontecimento da trágica passagem de cirurgia e regeneração do tecido celular do meu cérebro; A UFPA em geral por conceder esta formação de MESTRADO.

"Eu, um universo de átomos, um átomo no universo". Richard Feynman

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
LISTA DE ABREVIATURAS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
PROBLEMÁTICAS E JUSTIFICATIVAS DA PESQUISA	16
OBJETIVOS GERAIS	
OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
ESTRUTURA ORGANIZACIONAL DA DISSERTAÇÃO	19
CAPÍTULO 1: O ESTADO DA ARTE	20
1.1. NANOCIÊNCIA E O "NOVO UNIVERSO" TECNOLÓGICO	20
1.1.1. Nanoeletrônica e os Nanodispositivos	21
1.1.2. Sistemas em nanoescala	22
1.2. O OURO E OS NANODISPOSTIVOS	24
1.2.1. O Ouro e os Pontos Quânticos	25

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA TEÓRICA	27

2.1. PROCESSOS DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA ELETRÔNICA

2.1.1.	Formalismo da Teoria do Funcional de Densidade	28
2.1.1.1	. Hohenberg-Kohn e a proposta de seus teoremas	31
2.1.1.2	. As equações fundamentais de Kohn-Sham	32
		25
2.2.	TRANSPORTE ELETRONICO E SUAS PROPRIEDADES	35
2.2.1.	Formalismo de Landauer – Buttiker	35
2.2.2.	Funções de Green para sistemas em não equilíbrio	38
2.3.	PROCEDIMENTOS METODOLOGICOS	41
2.3.1.	Softwares para construção das estruturas moleculares	41
2.3.2.	Softwares para otimização de estruturas moleculares e transporte eletrônico	42
2.3.3.	Softwares para manipulação dos resultados obtidos	42
CAPÍ	TULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1.	CURVAS I-V E G-V DOS SISTEMAS (TENSÕES DE RESSONÂNCIA E RDN)	43
3.1.1.	Transmitância e Densidade de Estados do Dispositivo	47
3.1.2.	Autocanais de Transmissão	60
CONS	IDERAÇÕES FINAIS	63
PERS	PECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	64
REFF	RÊNCIAS BIBLIOCRÁFICAS	65
NEF E	REACTAS DIDENSIANTICAS	
APÊN	DICE A: PRODUÇÕES CIENTIFICAS NO PPGEE	75

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura I: a) Sistema com ausência de ponte (Sistema I). As estruturas variadas são b) Sistemas com fio de 6 áto	omos de Au
(Sistema II) e c) PQs com 2 átomos de Au (Sistema III) entre os eletrodos. Contendo a distância dos condut	ores de 8Å
aproximadamente, suas vistas superiores são demonstradas (direção V)	19
Figura 1.1: Nanosistema do tipo Fonte-Canal-Dreno, sendo as estruturas de Dreno-Fonte os nanoeletrodos, o Canal	a região de
tunelamento dos elétrons e μ os potenciais químicos	24
Figura 1.2: Evidências do transporte eletrônico em nanoestruturas sobre o intermédio de um aspecto discreto de	estados de
energia	27
Figura 2.1: Fio quântico (região de espalhamento) acoplados aos eletrodos	37
Figura 3.1: Assinaturas a) I-V e b) G-V para Sistema I	45
Figura 3.2: Assinaturas a) I-V e b) G-V para Sistema II (Quadrado-Preto) e III	(Circulo-
Vermelho)	46
Figura 3.3: Tr geral para Sistema I: a) 3D e b) 2D	48
Figura 3.4: DDOS geral para Sistema I: a) 3D e b) 2D	48
Figura 3.5: Tr 2D 0V para Sistema I	49
Figura 3.6: Tr 2D 0,30V para Sistema I	50
Figura 3.7: Tr 2D 0,50V para o Sistema I	51
Figura 3.8: Tr geral para Sistema II: a) 3D e b) 2D	52
Figura 3.9: DDOS geral para Sistema II: a) 3D e b) 2D	52
Figura 3.10: Tr 2D 0V para Sistema II	53
Figura 3.11: Tr 2D 0,35V Sistema II	54
Figura 3.12: Tr 2D 0,50V para Sistema II	55
Figura 3.13: Tr geral para Sistema III: a) 3D e b) 2D	56
Figura 3.14: DDOS geral para Sistema III: a) 3D e b) 2D	56
Figura 3.15: Tr 2D 0V para Sistema III	57
Figura 3.16: Tr 2D 0,30V para Sistema III	58
Figura 3.17: Tr 2D 0,50V para o Sistema III	59
Figura 3.30: Autocanais 0V para Sistema I: a) 1 e b) 2	60
Figura 3.31: Autocanais 0V para Sistema II: a) 1, b) 2 e c) 3	61
Figura 3.32: Autocanais 0V para Sistema III: a) 1, b) 2, c) 3	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM → Microscopia de Força Atômica

 $Au \rightarrow Ouro$

 $CI \rightarrow Circuito Integrado;$

 $DDOS \rightarrow Densidade dos Estados do Dispositivo;$

DFT→ Teoria do Funciona da Densidade;

FGNE → Função de Green de Não-Equilíbrio;

 $G \rightarrow Condutância;$

HOMO → Orbital Molecular Ocupado Mais Alto;

 $LED \rightarrow Dispositivo Emissor de Luz;$

LUMO → Orbital Molecular Não-Ocupado Mais Baixo;

- MCBJ → Quebra de Junção Mecanicamente Controlável;
- $NTC \rightarrow Nanotubo de Carbono;$
- $OLED \rightarrow Dispositivo Orgânico Emissor de Luz;$
- $PQ \rightarrow Ponto Quântico;$
- RDN → Resistência Diferencial Negativa;
- STM → Microscopia de Varredura por Tunelamento;
- STM-BJ → Microscopia de Varredura por Tunelamento Quebra de Junção;
- $TR \rightarrow Tunelamento Ressonante;$
- $Tr \rightarrow Transmitância.$

II.

RESUMO

REIS-SILVA, J.C. TRANSPORTE ELETRÔNICO ENTRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS. 2019. 75 folhas. Dissertação de Mestrado (Engenharia Elétrica – Área de Telecomunicações) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

Um dos grandes desafios da atualidade é a manipulação efetiva da eletrônica na escala nanométrica. Essa ideia foi iniciada por Aviram e Ratner em 1974 na criação de um diodo retificador unimolecular. A partir de então, investigações importantes têm se destacado em modelagem teórica de nanodispositivos, com o intuito de se estudar a relação de dependência da estrutura da ponte molecular com as propriedades eletrônicas das ligações realizadas com os eletrodos, e desta forma construir um dispositivo eletrônico funcional. Assim, o trabalho de pesquisa realizou um estudo teórico das propriedades eletrônicas em junções de única molécula de Au, submetida em uma ponte molecular e pontos quânticos, através de análise das curvas características de Corrente-Tensão, Condutância diferencial-Tensão, Transmitância - Energia e Tensão, Densidade dos Estados do Dispositivo em função da Energia e Autocanais de Condução. Para tanto, usou-se a Teoria do Funcional da Densidade combinada a Função de Green de Não-Equilíbrio via pacotes de Softwares livres Siesta e Transiesta. Os resultados indicam a presença de entrelaçamentos de regiões de probabilidades de transporte eletrônico, com certas diferenciações, gerando principalmente mudanças com estes que possuem pontos quânticos. Por fim, os dispositivos eletrônicos à base de Au apresentaram vários indícios para outras pesquisas com outros tipos de materiais envolvidos nas mesmas ideias centrais de mudança de geometria com pontes moleculares e pontos quânticos para o controle de cargas e geração de novos fenômenos.

Palavras-Chaves: Transporte eletrônico; Au; Pontes moleculares; Pontos Quânticos;

III.

ABSTRACT

REIS-SILVA, J.C. ELECTRONIC TRANSPORT BETWEEN METALLIC NANOPARTICLES. 2019. 75 sheets. Master Thesis (Electrical Engineering -Telecommunication Area) - Federal University of Pará, Belém, 2019.

One of the great challenges of today is the effective manipulation of electronics at the nanoscale. This idea was initiated by Aviram and Ratner in 1974 in the creation of a unimolecular rectifier diode. Since then, important investigations have been emphasized in theoretical modeling of electronic transport, in order to study the dependence relationship of the structure of the molecular bridge with the electronic properties of the connections made with the electrodes, and in this way to build an electronic device functional. Thus, the research work carried out a theoretical study of the electron properties in single-molecule Au junctions, subjected to variations of molecular and quantum dots, through analysis of the characteristic curves of Current-Voltage, Differential Condutance-Voltage, Transmittance - Energy and Voltage, Density of the Device States as a function of Energy and Autochannels of Conduction. For that, the Density Functional Theory was combined with the Green Function of Non-Equilibrium via free Siesta and Transiesta software packages. The results indicate the presence of many interlacings of regions of electronic transport probabilities, mainly generating changes with those that have quantum dots. Finally, these electronic devices of Au presented several indications for other researches with other types of materials involved in the same central ideas of change of geometry with moleculares bridges and quantum dots for the control of loads and generation of new phenomena.

Keywords: Electronic transport; Au; Molecular bridges; Quantum dots;

IV.

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

No método, ciência é uma interação de indução e dedução, enquanto em propósito é uma interação da compreensão e conquista da natureza. - S. Sambursky [1].

Anipular os constituintes da matéria é a chave para o desencadear de muitas conquistas tecnológicas, uma destas é a revolução dos transistores em 1947 [2], isto trouxe uma nova perspectiva de interagir com as estruturas inerentes a matéria, acarretando na chamada microtecnologia, trazendo diversos avanços principalmente na área da computação, com os processadores e controladores em escala micro, que consequentemente tornou melhor e mais acessível outros tipos de aplicações tecnológicas, mediante a evolução do poder de processamento, técnicas de automação e ferramentas mais precisas [3]. Uma Ciência de interesse prático gerada a partir desta revolução contendo uma grande relevância para as conquistas tecnológicas, foram os semicondutores, estes são componentes eletrônicos fundamentais para o controle de cargas elétricas através das junções de estruturas dopadas do tipo P (aceitador) e/ou do tipo N (doador) em uma rede de átomos [4], tais métodos utilizam átomos diferentes ou em desequilíbrio eletrônico, inseridos nas redes cristalinas formando regiões de transporte de portadores de cargas positivas e negativas, as quais geram fenômenos físicos entrelaçados no sistema, como as barreiras de potencial, difusão de cargas, resistividade, campos eletromagnéticos [5], dentre outros, promovendo a previsão do comportamento e a manipulação das cargas de forma satisfatória, tendo diversas novidades e aplicações tecnológicas específicas e cotidianas.

A velocidade na qual os dispositivos de controles de cargas tornam-se melhores e menores durante os anos de evolução, é de aproximadamente 18 meses de acordo com a lei de Gordan Moore. Devido a este fator de miniaturização, a microtecnologia chegará há um limite para as construções utilizando as teorias de previsão de fenômenos, compreendendo esta escala em 0,1 micrômetros, contendo em torno de uma ordem de 20 bilhões de transistores em um circuito integrado (CI), mediante isto, os próximos dispositivos serão manipulados em escala atômica, sendo necessário outras técnicas advindas de um novo tipo de estudo caracterizado pela Nanociência para a produção da Nanotecnologia [6]

O presente trabalho vem desencadear o estudo da nanociência, demonstrando brevemente a evolução das pesquisas em componentes eletrônicos na escala nano, como também descrever os métodos teóricos recentes para estas, sondando as previsões características para os transportes eletrônicos em dispositivos na escala nanométrica e por fim, realizar uma previsão teórica de alguns destes em especifico, contribuindo desta forma com a literatura nas técnicas de manipulação dos constituintes da matéria através da nanociência para a nanotecnologia. A seguir inicia-se a problemática específica, apresentando alguns estudos relevantes para que haja entendimento do objetivo da pesquisa dessa dissertação de mestrado.

PROBLEMÁTICAS E JUSTIFICATIVAS DA PESQUISA

A pesquisa surgiu da necessidade de se compreender e prever teoricamente o comportamento de nanodispositivos eletrônicos de caráter inorgânico, sendo estes baseados em Ouro, com a ideia geral de sondar essencialmente algumas de suas propriedades características e buscar novos fenômenos, como também prever as possíveis aplicabilidades em transistores, diodos ou resistores para escala nano [7-10].

Devido aos grandes avanços no uso de sistemas unimolêculares principalmente por parte das indústrias eletrônicas e farmacêuticas, tais tecnologia vem desempenhando grande notoriedade para as gerações futuras, devido os avanços nas técnicas e ferramentas que permitem as sínteses e previsões mais acentuadas para a produção das mesmas [11-13]. Sendo assim, mediante ser necessário o descobrir ou prever novas tecnologias que possuam a escala nano para a consequência de um melhor desenvolvimento na manutenção da vida no planeta. Diversas pesquisas tem sido realizadas com este objetivo por vários pesquisadores, um dos enfoques no uso de moléculas individuas em componentes eletrônicos são os sistemas variados de pontes de contato com nanoeletrodos de ouro (Au), os quais fornecem diversos tipos de efeito, seja de condução eletrônica mais acentuada como também efeitos de perda de corrente eletrônica mesmo com o aumento da tensão dependendo da geometria construída [14-16], podendo também acarretar em outros fenômenos diferenciados na literatura devido as propriedades de transporte eletrônico sendo moldadas, em aspectos além do transporte eletrônico molecular, à exemplos de mecânica, optica, argumentos termoelétricos, efeitos na orientação de spin, efeito Hall [17-19] e diversos outros efeitos que podem vir ainda a surgir com estes tipo de sistemas modificados.

Outros tipos sistemas pesquisados na literatura são os pontos quânticos (PQ), os quais vem sendo trabalhados a menos de duas décadas, os mesmos são apenas um ponto (átomo ou partícula) ou cristais de alguns nanômetros, estes tem sido amplamente estudados para entender suas propriedades e fenômenos diversos, alguns destes são, o controle de energia a níveis mais confinados para os elétrons e detecção dos estados de spin [20, 21], propriedades que possibilitam a emissão de luz com brilho intenso, cores puras, células solares, LEDS, e também podem ser fabricados usando técnicas simples e de baixo custo [22, 23], bloqueio de Coulomb [24], cotunneling [25], efeito Kondo [26], efeito fano [27], entre outros. Recentemente, foram estudados fenómenos mais exóticos, acoplando alguns PQs e criando múltiplos sistemas de PQs, por exemplo, o bit quântico, que hospeda um estado de entrelaçamento de rotação, realizado este em um PQ duplo [28], outro fenômeno peculiar denominado "frustração", foi estudado usando um PQ com geometria do tipo triplo triangular [29], entre diversas pesquisas que podem ser averiguadas utilizando os fenômenos de PQ que tem sido um grande fator determinante de várias tecnologias futuras. Dentre as variadas aplicações teóricas e experimentais, determina-se como base para este trabalho, a utilização de nanoeletrodos de Au na forma semicircular, acoplado a fios e PQs centrais de Au, os quais serão inseridos variações de largura nos mesmo, de acordo com os aspectos gerais de [30], com a finalidade inicial de entender a variação do fenômenos de aumento da largura e, para realização teórica do transporte eletrônico e a previsão da sondagem de possíveis fenômenos que possam ser encontrados. Desta forma, baseando-se em trabalhos da literatura para desenvolver as pesquisas com material do tipo inorgânico, define-se a pesquisa num sistema de Au tendo como enfoque pontes de contato e PQs.

OBJETIVOS GERAIS

Com o constante avanço de diversas pesquisas em nanodispositivos eletrônicos, buscase efetivamente através deste trabalho contribuir com a produção científica para a eletrônica no Brasil, sobretudo no estudo da previsão teórica de nanodispositivos baseados em Au, num sistema eletrodo-ponte-eletrodo/eletrodo-PQ-eletrodo com variações de largura de ponte ou PQs. Para isso, utilizou-se de *softwares* computacionais implementados no pacote SIESTA [31,32] e TRANSIESTA [33,34], para a determinação das características eletrônicas destes materiais, empregando através das bases da teoria da mecânica quântica, a qual é implementada na origem da teoria de desenvolvimento dos cálculos computacionais para a construção metodológica, sendo assim por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [35] combinada com o método das Funções de Green de Não-Equilíbrio (FGNE) [33,36] no Formalismo de Landauer - Buttiker [37-39], descrevendo a partir destas metodologias, o estudo das propriedades de transporte eletrônico em dispositivos unimoleculares e de PQs.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Para a pesquisa, investigar as propriedades de transporte eletrônico em nanodispositivos com nanoeletrodos de Au acoplados em ponte com fio e PQs de Au, a Figura I demonstra os sistemas.

Figura I: a) Sistema com ausência de ponte (Sistema I). As estruturas variadas são b) Sistemas com fio de 6 átomos de Au (Sistema II) e c) PQs com 2 átomos de Au (Sistema III) entre os eletrodos. Contendo a distância dos condutores de 8Å aproximadamente e a ligações Au-Au aproximadamente 2,8Å. Suas vistas superiores são demonstradas (direção y).



Por conseguinte, têm-se os objetivos específicos para esta pesquisa:

- Otimizar a estrutura nos princípios de mínima energia, via DFT com o funcional da energia de troca-correlação GGA (PW91) [40] com base LanL2DZ [41] (Ouro);
- Utilizar a FGNE no Formalismo de Landauer com complemento das sondas de Buttiker, sob influência de tensão elétrica externa para investigar as propriedades de transporte eletrônico teóricas, determinando as características: Corrente em função da tensão (I-V), condutância (G) em função da tensão (V) (G V), transmitância (Tr) em função da tensão e da energia T(V, E) e Autocanais de Transmissão [42,43,44];
- Averiguar inicialmente as diferenças e possíveis fenômenos quânticos entre os sistemas com pontes de fios e PQs, com a perspectiva de fornecer uma base para um posterior avanço nesta pesquisa com resultados mais aprimorados;
- Propor uma aplicação de um componente eletrônico para os sistemas investigados.

ESTRUTURA ORGANIZACIONAL DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está organizada da seguinte forma nos capítulos:

No Capítulo 1 trata-se do tópico "O ESTADO DA ARTE", explanando-se desde a evolução das perspectivas e fundamentos da nanociência, em específico acerca da pesquisa desta dissertação. No Capítulo 2: "METODOLOGIA TEÓRICA". Demonstra-se as bases fundamentais dos cálculos teóricos para a previsão dos nanodispositivos. Capítulo 3: "RESULTADOS E DISCUSSÕES", neste encontram-se os resultados das propriedades de transporte eletrônico para cada linha de pesquisa apresentada. PERSPECTIVAS FUTURAS: As possibilidades de futuros trabalhos a serem pesquisados tendo o embasamento deste.

CAPITULO 1: O ESTADO DA ARTE

"Um computador quântico é capaz de modelar a natureza" (...). "A beleza disso é que esse código não precisará mudar quando o inserirmos no hardware quântico" (...) - Svore [45].

este capítulo, realiza-se uma revisão bibliográfica dos principais estudos científicos e dos desenvolvimentos tecnológicos que justificam a necessidade de transição da microeletrônica para a nanoeletrônica, e assim apontar ao leitor algumas descobertas científicas importantes que levaram a criação de tecnologias funcionais no contexto da nanociência e nanotecnologia. Além disso, discutir pesquisas em nanotecnologia para o estudo das propriedades de materiais inorgânicos.

1.1. NANOCIÊNCIA E O "NOVO UNIVERSO" TECNOLÓGICO

Existe um grande interesse por partes das indústrias de tecnologia em técnicas que utilizem as escalas atômicas para a construção de materiais, devido ao surgimento de novos e diversos efeitos que podem ser aplicados em muitas áreas como: nanosensores e nanocatalisadores que controlam as doenças e melhoram a absorção dos nutrientes das plantas na agricultura [46]; processos de embalagens de alimentos feitos com materiais nanotecnológicos com capacidade de monitorar a temperatura, gases acumulados, concentração de substâncias indevidas a partir de fatores de crescimento microbiano [47]; Uso de nanopartículas magnéticas em processos da biomedicina, com aplicações terapêuticas no controle de drogas de uma forma mais eficiente ou aplicando na forma de diagnósticos, como no caso da possibilidade do tratamento ou cura do câncer [48]; as telas OLEDs (*organic light*

emmitting devices), nas quais são constituídas de estruturas moleculares organizadas em nível nanométrico, colocadas entre duas placas revestidas por materiais doadores e receptores de elétrons [49]; e dentre muitas outras aplicações eficientes e possibilidades promissoras que a nanotecnologia tem desencadeado e ainda pode disseminar futuramente.

1.1.1. Nanoeletrônica e os Nanodispositivo

Um dos grandes desafios da atualidade é a manipulação efetiva da eletrônica na escala nano. Essa ideia foi iniciada pelos cientistas Aviram e Ratner em 1974 na criação de um diodo retificador unimolecular, possuindo segmentos π conjugados, doador-aceitador, separados por um segmento dielétrico com ligações sigmas (σ) em um fio molecular, sofrendo influência de campo elétrico externo [50]. Um dos enfoques também seria realizar manipulações neste nível fundamental da matéria, e tentar compreender o transporte eletrônico em estruturas na forma eletrodo-ponte-eletrodo, levando em consideração características como tipo de ligação química, temperatura do sistema, peso da estrutura, gap de energia, junção molécula-eletrodo, dimensões da barreira de potencial [51,52], e dentre outros exemplos que por sua vez são dificuldades a serem analisadas para se obter um dispositivo funcional.

Nos anos posteriores vários sistemas de retificadores moleculares foram sintetizados, utilizando da montagem Langmuir-Blodgett, essas tentativas de fabricar dispositivos de retificação molecular foram bastante complicadas, pois estabelecer a junção dos contatos elétricos entre os eletrodos metálicos e uma única molécula exigiam ainda um certo desenvolvimento teórico e experimental na nanoeletrônica, o que resultou em efeitos de interface de retificação ainda incontroláveis [53]. Com a evolução das pesquisas em nanociência, as características dos transportes eletrônicos tendem cada vez mais a serem controladas com técnicas mais precisas de miniaturização, o que pode proporcionar circuitos integrados (CI) mais eficientes no processamento, devido ao número imenso de transistores em execução numa pequena área, consequentemente devido ao tamanho, estes necessitariam de seu funcionamento baseado em fenômenos de Tunelamento Quântico ou outros dependendo das estruturas utilizadas nos CIs [54].

O computador quântico é um grande avanço a ser conquistado pelas empresas do mundo todo, sendo um tipo completamente diferente de nanodispositivos, ao invés destes operarem com bits nos princípios dos estados de zero (desligado) ou un (Ligado) de acordo com os computadores convencionais, a sua unidade de informação é o bit quântico ou qubits, no qual além dos estados convencionais (zero ou um), este pode iguala-se a zero e um ao mesmo tempo em que os cálculos acontecem [55]. Com a perspectiva de controle e usabilidade

(desenvolvimento de softwares) dos nanocomponentes quânticos, a Microsoft anunciou pela primeira vez na conferência Microsoft Ignite em setembro de 2017, o Kit de Desenvolvimento Quântico, este foi projetado para desenvolvedores que desejam aprender a programar em computadores quânticos, não necessitando ser especialistas em física quântica, este encontrase integrado ao software Visual Studio, possuindo um conjunto de ferramentas para desenvolvedores da Microsoft, com uma praticidade muito comum às pessoas que já produzem aplicativos em outras linguagens de programação, há também no kit, um simulador quântico local podendo ter um simulacro de 30 qubits (pequenas escalas) ou 40 qubits (baseado em Azure para largas escalas) lógicos de potência computacional quântica, utilizando apenas um laptop comum, isso permitirá que os desenvolvedores entre em modo de depuração para o código quântico e testem os programas em pequenas instâncias diretamente em seus próprios computadores [56]. A IBM está desenvolvendo nanotransistores desde de 2015, levando em consideração os desenvolvimentos iniciais de Aviram e Ratner, tentado garantir a continuação da Lei de Gordan Moore, e com as ousadias de definir a lei complementar denominada de Lei de Watson na conferência Think 2018, definindo em algum ponto as próprias inteligências artificiais através dos nanodispositivos para o desenvolvimento da humanidade [53].

1.1.2. Sistemas em nanoescala

Devido a necessidade da miniaturização dos componentes eletrônicos, pesquisadores desenvolvem ainda mais artefatos experimentais e teóricos para a utilização destes há nível molecular ou mesmo de átomos. Cientistas [57] em 2012 trouxeram a literatura um experimento, o qual posiciona um átomo de fósforo sobre uma superfície de silício, estes realizaram medidas de transporte eletrônico que atestaram a presença de um transistor "mono-atômico". Em outro ano pesquisadores [58] demonstraram em 2013 como a voltagem de uma porta modula a corrente através de uma molécula acoplada entre três eletrodos de ouro. Estas experiências resultam na integração da chamada eletrônica molecular, dentre muitas outras que ocorreram com o passar das décadas após Aviram e Ratner.

Na eletrônica molecular, moléculas individuais podem ser usadas dependendo de suas propriedades para gerar diversos tipos de estruturas ativas (sensores, switches, etc) ou passivas (retificadores de corrente) em nanodispositivos eletrônicos [59-61]. Sendo assim, um campo de pesquisa promissor para futuro, pois é possível combinar a versatilidade das propriedades químicas dos compostos, como por exemplo a condutividade elétrica dos sólidos metálicos e semicondutores [62,63], dentre a base para os modelos dos nanosistemas, a qual os pesquisadores tem levado em consideração desde as perspectivas de estruturas unimoleculares de Aviram e Ratner, pode ser vista na Figura 1.2 descrita por Fonte-Canal-Dreno (ou Doador-Canal-Aceitador) como a base primaria para construir-se nanodispositivos.

Figura 1.2: Nanosistema do tipo Fonte-Canal-Dreno, sendo as estruturas de Dreno-Fonte os nanoeletrodos, o Canal é a região de tunelamento dos elétrons e μ os potenciais químicos dos eletrodos.



[64] adaptada.

Acessar as propriedades de moléculas individuais requer o domínio de técnicas experimentais ainda muito complexas. Dentre as metodologias de construção, em termos gerais existem dois métodos, o primeiro denominado como *top-down*, este permite criar estruturas através da eliminação de camadas de uma estrutura vinda do mais externo para baixo, entretanto a precisão da síntese da mesma geometria não é obtida com mesma exatidão. O segundo método designa-se para o tipo de construção com estruturas orientadas de baixo para cima (*bottom-top*), através de pontas de microscópios e de deposição de substratos, os quais podem criar estruturas como se fossem blocos extremamente pequenos de uma determinada estrutura, neste método é possível ter uma precisão maior e qualidade de composto, entretanto tem-se uma perda na quantidade criada e custos elevados.

Existem algumas técnicas de microscópio para construção de estruturas que estão ganhando bastante interesse por parte das industrias, sendo estas tais como STM (Microscopia de Varredura por Tunelamento) [65], AFM (Microscopia de Força Atômica) [66], MCBJ (Quebra de Junção Mecanicamente Controlável) [67] ou STM-BJ (Microscopia de Varredura por Tunelamento - Quebra de Junção) [68]. Neste sentido, observa-se um grande avanço tanto no campo experimental quanto no teórico, métodos sintéticos têm permitido a produção de dispositivos eletrônicos moleculares constituídos por monocamadas dispostas entre eletrodos metálicos, além de ser possível realizar medidas das propriedades de transporte resultantes, tais

como condutância e respostas corrente-voltagem [62], portanto estas técnicas têm permitido o exame sistemático e detalhado em relação as nanoestruturas de transporte em moléculas, favorecendo um grande avanço em promover outros estímulos em junções moleculares além do campo elétrico [69], como também acessar as respostas aos gradientes de temperatura [70], tensão mecânica [71], spintrônica [72], dentre outras características, as quais tem sido experimentadas ao longo do tempo.

1.2. O OURO E OS NANODISPOSTIVOS

As propriedades científicas e tecnológicas das nanopartículas de Au e revestimentos em nanoescala têm sido objetos de muitas pesquisas na última década, uma edição inteira na Chemical Society Reviews foi recentemente direcionada a esses tópicos [73]. O Au na forma elementar possui um conjunto de propriedades que o torna exclusivamente adequado para uso em dimensões nanométricas, a mais importante razão é que o Au é um dos poucos elementos metálicos que podem ser preparados em uma forma metálica estável com características ou dimensões em nanoescala sob pressão de oxigênio ambiente. Outro fator para a popularidade do ouro reside nas suas propriedades químicas, é suficientemente ter a modalidade de não oxidar sob condições atmosferas, e podem ser seletivamente ligadas a moléculas orgânicas usando enxofre como conector, isto lhe permite a exploração de uma superfície de ouro em nanoescala como uma plataforma para novas propriedades em estruturas moleculares [74]. Em particular, o conceito de monocamadas automontadas em Au recebeu muita atenção, tendo uns dos motivos pela razão que as nanopartículas e nanoestruturas são geralmente mais estáveis em sua sintetização. Os procedimentos para produzir nanoesferas de ouro quase monodispersas foram introduzidos na segunda metade do século XX [75,76], enquanto os métodos sintéticos para a síntese de alto rendimento de outras formas, como os nanobastões de Au [77], progrediram significativamente nos últimos quinze anos, há também técnicas litográficas disponíveis para criar estruturas de Au em nanoescala [78]. Um outro interesse gerado pelo Au são suas interessantes propriedades ópticas, em particular, a ressonância plasmônica da superfície que as nanopartículas de Au exibem com a luz, além disso, revestimento contínua e fino do Au têm a mais alta refletividade conhecida no infravermelho, uma característica que leva à aplicação em nanoescala em aplicações tão diversas quanto as janelas de arquitetura entre outras coisas [74].

As propriedades do Ouro levam-no a sua aplicação na área dos nanodispositivos. Existem muitos sistemas variados na literatura, dentre eles podem citar-se nanoparticulas de antenas, formada por duas esferas de Ouro com espessuras finas ligadas [79], criação de um *assembly* com base de Au de nanofios e redes de conexão para nanodispositivos [80], diversas aplicações em nanoeletrônicos para Clusters, nanodispositivos de moléculas únicas, dentre diodos e transistores [81], a existência da mesclagem de nanodispositvos com eletrodos de Ouro em contato com materiais do tipo orgânico, dentre muitas aplicações. A próxima subseção resume as ideias sobre o Ouro em PQs.

1.2.1. O Ouro e os Pontos Quânticos

Algumas linhas de pesquisas de trabalhos envolvendo nanopartículas, estão direcionados em algumas perspectivas de investigação de sistemas com dimensões mais estreitas, sendo assim em produções futuras haverá possibilidade de substituir o transistor em CIs, utilizando as estruturas conhecidas como poços, fios ou PQs, isto foi iniciado na década de 70 por Esaki e Tsu com poços quânticos de AlGa, e dissociações de fios quânticos [82,83] e para PQs foram em 1981 com termo cunhado em 1988 [84,85]. Estes sistemas eletrônicos começaram a atrair os pesquisadores, servindo como precursor para a demonstração do confinamento com fios e PQs. Os experimentos de Sasaki levaram a novas investigações sobre as interações eletrônicas em sistemas de baixa dimensionalidade em fios quânticos [86]. Outra experiência realizada por Reed [87] relatou evidências do transporte eletrônico em nanoestruturas sobre o intermédio de um aspecto discreto de estados de energia, a Figura 1.3 demarca isto.



Figura 1.3: Evidências do transporte eletrônico em nanoestruturas sobre o intermédio de um aspecto discreto de estados de energia.



As definições de materiais com dimensões estreitas isoladas, funcionam com a ideia de ilhas compostas de um material imerso em outro meio, podendo ser o vácuo ou outros materiais envolvidos na formação de um nanosistema, no qual os elétrons ficam confinados nas três possíveis dimensões espaciais, tendo em média a ordem do comprimento de onda de Broglie para os elétrons [88]. Desde a proposta de Arakuma inúmeras aplicações têm sido propostas para os PQs no campo da eletrônica, embora muito promissores há uma grande desvantagem por causa do seu alto valor comercial, estes são ainda mais caros que os Nanotubos de Carbono (NTC) como também reprodutibilidade dos tamanhos ainda é algo bastante complexo devido ao caráter aleatório da aglomeração atômica [89].

Dentre vários utilizados, o Au tem sido usado na geometria de PQs para nanodispositivo, nesta referência, este trabalha com diversas maneiras como o aumento da largura da ponte nos contatos do sistema [90], o tunelamento plasmônicos entre *crossovers* de PQs de estruturas de Au [91], a possibilidade do uso de *gates*, produzindo sistemas sintonizáveis com PQs [92], dentre muitas outras aplicações utilizando PQs de Ouro ou sistemas com eletrodos de Ouro com PQs de outros elementos químicos.

O próximo capítulo irá expor a metodologia teórica e computacional utilizada para os cálculos do transporte eletrônico neste trabalho.

CAPITULO 2: METODOLOGIA TEÓRICA

"Há uma teoria que indica que sempre que qualquer um descobrir exatamente o que, para que é, e porque o universo está aqui, o mesmo desaparecerá e será substituído imediatamente por algo ainda mais bizarro e inexplicável...Há uma outra teoria que indica que isto já aconteceu". - Douglas Adams [93].

estrutura do trabalho neste capitulo, define-se no uso de ferramentas de simulação computacional, das quais originam-se as propriedades, teorias e os métodos descritos superficialmente na sessão objetivos,

simuladores estes que iniciam desde as construções das estruturas eletrônicas a serem estudadas, otimizando-as nos princípios de mínima energia da natureza, até a extração das propriedades eletrônicas que os sistemas podem gerar, posteriormente realizam-se análises destas através da interpretação dos dados obtidos por meio de gráficos expositivos. As sessões posteriores descrevem os processos para a minimização da energia eletrônica, métodos para obtenção das características de transporte eletrônico, como também de forma resumida, os procedimentos metodológicos utilizados neste trabalho, descrevendo o *Software* que foi utilizado para o desenvolvimento da pesquisa.

2.1. PROCESSOS DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA ELETRÔNICA

Os processos para a minimização da energia são baseados nas formulações da mecânica quântica moderna, através de operadores de evolução temporal na representação

Schrödinger ou Heisenberg, complementadas pelas definições e operadores de Dirac [94], representações que foram intermediadas em sua base pelos princípios fundamentais do comportamento dual da matéria, sendo citado principalmente o elétron pela forte impressão que este realiza sobre esta pesquisa, um constituinte da matéria o qual tem esta característica de poder comporta-se como matéria e outrora como onda, este fato inspirado através dos trabalhos de De Broglie, Hamilton, Jacobi, Planck, Einstein, Heisenberg, entre outros [94,94], edificou para os estudos recentes, a construção da equação de Schrödinger, a qual é a base para os cálculos das energias dos sistemas quânticos, átomos e moléculas, mediante prevê-las satisfatoriamente, mesmo que as estruturas comportem-se de forma caótica em um caráter probabilístico-ondulatório. A equação de Schrödinger é descrita na forma [95],

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \qquad (2.1)$$

sendo \vec{r} o sistema de coordenadas a ser escolhido, e o termo em colchetes o Hamiltoniano do sistema representado por H, e *E*, onde estes são as autoenergias e ψ as autofunções do sistema estudado, logo a sua forma abreviada é escrita [96],

$$\widehat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \tag{2.2}$$

A ideia principal que alavanca a possibilidade de compreender sistemas nanoscópicos, é através da resolução da equação de Schrödinger em modo multieletrônico, sendo assim, a metodologia aderida da pesquisa influí no uso da DFT como um atributo a esta ideia. A DFT é uma das mais bem evoluídas e estabilizadas técnicas para otimização de cálculos de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitos átomos, proposta por P. Hohenberg e W. Kohn [97], tomando como base esta teoria, pesquisas futuras estabeleceram o prêmio Nobel de química aos cientistas Walter Kohn e John A. Pople em 1998 [98].

O formalismo atual da DFT será descrito a seguir, compreendendo certas aproximações necessárias para efetuar-se a solução da equação de Schrödinger para um sistema de diversos átomos.

2.1.1. Formalismo da Teoria do Funcional de Densidade

As grandezas físicas intrínsecas de um sistema quântico podem ser extraídas a partir da resolução do problema de Schrödinger desse sistema, na equação 2.2 o Hamiltoniano de um sistema pode ser dado pela expressão [99],

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}.$$
(2.3)

Onde o Hamiltoniano resolvido para um sistema de N elétrons e M núcleos em unidades atômicas [100],

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2MA} \nabla_{A}^{2} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A} Z_{B}}{|\vec{r_{A}} - \vec{r_{B}}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{A}}|}.$$
(2.4)

sendo os termos em unidades atômicas envolvidos representados por:

$$\hat{T}_{e} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} \rightarrow \text{Operador energia cinética dos elétrons;}$$

$$\hat{T}_{n} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2MA} \nabla_{A}^{2} \rightarrow \text{Operador energia cinética dos núcleos; 88}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|} \rightarrow \text{Repulsão elétron - elétron;}$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A}Z_{B}}{|\vec{r_{A}} - \vec{r_{B}}|} \rightarrow \text{Repulsão núcleo - núcleo;}$$

*
$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r_i} - \vec{r_A}|} \rightarrow \text{Atração Coulombiana entre elétrons e núcleos.}$$

Devido aos termos do Hamiltoniano, a solução para a equação de Schrödinger tornase mais difícil, e em alguns casos para sistemas muito grandes praticamente impossíveis. Mediante a este problema são realizadas aproximações estratégicas, visando uma solução satisfatória, mais rápida e possível. A primeira aproximação realizada no sistema é a de Born– Oppenheimer, esta caracteriza-se pela fixação dos núcleos em relação aos elétrons, por meio da comparação de suas massas, pois através desta pode-se entender os elétrons movendo-se quase instantaneamente em relação ao seu núcleo, esta aproximação é extremamente confiável para sistemas no estado fundamental [101]. Baseado nesta aproximação o operador de energia cinética do núcleo torna-se zero, e o \hat{V}_{nn} um termo constante do sistema, tratando o problema em geral, como resoluções apenas eletrônicas sob a ação de um potencial externo advindo das distribuições nucleares em relação aos elétrons denominado $v(\vec{i})$ [100],

$$\widehat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \sum_{i=1}^{N} \nu(\vec{i}), \qquad (2.5)$$

com o termo $v(\vec{i})$ expressado,

$$\nu(\vec{\iota}) = \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r_l} - \vec{r_A}|}.$$
(2.6)

Portanto, a solução do hamiltoniano está definida em função do hamiltoniano eletrônico mais a constante \hat{V}_{nn} ,

. .

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{ele} + \widehat{V}_{nn}.$$
(2.7)

O problema se resume as variáveis do tipo eletrônica, desta maneira o formato da equação 2.3 torna-se,

$$\widehat{H}_{ele}\psi_{ele}(\vec{r}) = E_{ele}\psi_{ele}(\vec{r}).$$
(2.8)

A DFT sugere a substituição da função de onda $\psi_{ele}(\vec{r})$ pela densidade eletrônica do sistema [102],

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = N. \tag{2.9}$$

Assim, a solução do sistema seria destinada apenas a resolver equações de cunho tridimensional, no entanto para tornar o hamiltoniano um funcional da densidade é necessário teoremas primordiais, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn, os quais definem teoricamente a substituição de N elétrons por sua densidade eletrônica como um todo e os seus complementares são as equações de Kohn-Sham, sendo estes artifícios as bases da DFT, a próxima seção explicitará estes embasamentos.

2.1.1.1. Hohenberg-Kohn e a proposta de seus teoremas

Os teoremas fundamentais no qual a DFT embasa-se, são os teoremas de Hohenberg-Kohn [97], estes afirmam consequências imediatas sobre o uso da densidade eletrônica como principal fator na equação de Schrödinger. O primeiro teorema define que o funcional do potencial externo sobre os elétrons é único para cada funcional da energia e consequentemente da densidade eletrônica do sistema, isso implica na seguinte modificação na equação 2.5 advinda da igualdade na equação 2.2,

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \sum_{i=1}^{M} v(i)[\rho], \qquad (2.10)$$

onde, o termo do potencial pode ser alterado mediante o uso desta equação para um sistema não discreto de átomos,

$$\sum_{i=1}^{M} v(\vec{\iota})[\rho] = \int \rho(\vec{\iota}) \, v(\vec{\iota}) \overrightarrow{d\iota} = V_{en}, \qquad (2.11)$$

o termo V_{en} da energia potencial elétron-núcleo é a expressão simplificada da equação 2.11, substituindo esta na equação 2.10 tem-se,

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho], \qquad (2.12)$$

esta equação identifica as propriedades do potencial e da energia como funcionais da densidade, portanto à cada estado do potencial eletrônico existe uma densidade correspondente, desta forma a densidade ρ corresponderá a um determinado potencial e, portanto, gerando uma total energia para uma configuração especifica do sistema. Devido as características dos funcionais que obedecem ao princípio variacional, o qual serve de base para as equações de Euler-Lagrange [103], pode-se variar estes funcionais estabelecendo uma ligação com características correspondentes, assim a equação 2.12 modificada é expressa,

$$E[\rho_0] \le E[\rho] = T_e[\rho_0] \le T_e[\rho] + V_{ee}[\rho_0] \le V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho_0] \le V_{en}[\rho], \quad (2.13)$$

por conseguinte, de acordo com as variações, modifica-se as outras características de acordo com cada densidade aderida. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define o estado fundamental do sistema, como uma característica dependente da densidade no nível de mínima energia, sendo ρ_0 , o qual modifica a equação 2.12 em,

$$E[\rho_0] = T_e[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{en}[\rho_0], \qquad (2.14)$$

tornando o sistema por completo no estado fundamental, o qual pode-se extrair as devidas propriedades eletrônicas e garantir uma aplicação para certas metodologias que necessitam deste estado, um resultado mais preciso e satisfatório. No entanto mesmo com estes notáveis teoremas, ainda é necessário um complemento para o seu formalismo, o qual provem das equações de Kohn-Sham, a seção seguinte demonstrará tais acréscimos necessários aos teoremas.

2.1.1.2. As equações fundamentais de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham [104] são formuladas para descrever a energia total de um sistema de forma a tratar o problema através de variáveis quânticas e clássicas. Seguindo esta ideia, a equação 2.12 é desmembrada levando em consideração esta variáveis, contemplando a energia $T_e[\rho]$ em duas partes, T_s e T_c , sendo respectivamente a energia cinética clássica (*Single-Particle*) para sistemas de densidade eletrônica não interagente e quântica (*Correlation*) para a correção da energia, mediante o sistema real ser interagente entre si, logo a energia cinética total é,

$$T_e[\rho] = T_s + T_c.$$
 (2.15)

E da mesma forma para o termo $V_{ee}[\rho]$, divide-se em duas maneiras, U_H o termo da energia potencial clássica (energia de Hartree) [96] e, U_{xc} a energia de natureza quântica (exchange e correlation) concretizando os termos da energia potencial em,

$$V_{ee}[\rho] = U_H + U_{xc}, \tag{2.16}$$

somando os novos termos formados pelas equações 2.15 e 2.16, advindas das divisões de Kohn-Sham tem-se,

$$E = T_s + T_c + U_H + U_{xc} + V_{en}, (2.17)$$

tratando-se agora de 5 termos para a determinação da energia total do sistema. Por conseguinte, define-se os termos envolvidos na equação 2.17, o T_s que fornece a energia cinética de todos

os elétrons como se fossem férmions sem carga, e ainda fundindo a expressão com a densidade eletrônica de elétrons interagentes [99,102] forma-se a equação,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) \overrightarrow{dr}, \qquad (2.18)$$

com $\varphi_i(\vec{r})$ fornecendo a função de onda do sistema. Para a parte da energia de Hartree, podese defini-la como funcional da densidade sob a equação,

$$U_{H}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r'}|}.$$
(2.19)

Os termos quânticos do sistema, $T_c \in U_{xc}$, são de forma usual somados e dados por um único representante, o E_{xc} , indicando a energia de troca-correlação do sistema. A dificuldade que torna a teoria DFT menos exata, é o desconhecimento desta energia, no entanto existem expressões que contornam de forma aproximada este problema e, os teoremas de Hohenberg-Kohn também garantem que esta pode-se tratar de um funcional da densidade eletrônica. Os métodos que podem ser utilizados serão explicitados posteriormente na seção 2.1.1.3.

Baseado no desenvolvimento das equações 2.18 e 2.19, substituindo-as na 2.17, obtêmse a sentença,

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N} \int \varphi_{i}^{*}(\vec{r}) \nabla^{2} \varphi_{i}(\vec{r}) \overrightarrow{dr} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \overrightarrow{dr} \overrightarrow{dr'}}{|\vec{r} - \overrightarrow{r'}|} + \int \rho(\vec{\iota}) v(\vec{\iota}) \overrightarrow{d\iota} + E_{xc}[\rho].$$

$$(2.20)$$

Assim na Equação 2.20, tem-se a energia total como funcional da densidade assim como os termos ao lado direto. No entanto ainda carece que este funcional convirja para o estado fundamental de energia, utilizando dos princípios do cálculo variacional, através da equação de Euler-Lagrange, unindo-a ao vínculo e estabelecendo um parâmetro de existência para o mesmo (multiplicador de Lagrange) [99,100,102,103,104], transforma-se a equação 2.18 em,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(\frac{1}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}\vec{dr} + V_{en}[\rho_0] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}\right)\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}), \qquad (2.21)$$

o termo $\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ simplificado usualmente é V_{xc}, denominado permuta-correlação, definido como a derivada do funcional pela densidade eletrônica e, a expressões dentro dos parênteses pode ser simplificado pela sigla V_{eff}(\vec{r}), sendo o potencial efetivo, assim temos a equação resumida com orbitais $\varphi_i(\vec{r})$ que geram a densidade eletrônica para elétrons não interagentes, sobrepostos em uma equação do tipo elétron interagente com a forma parecida da equação de Schrödinger para partículas independentes,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}), \qquad (2.22)$$

com,

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} \vec{dr} + V_{en}[\rho_0] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}.$$
(2.23)

As equações 2.22 e 2.23 são as equações fundamentais de Kohn-Sham, resolvidas de forma auto-consistente. A seguir uma ideia resumida de como é realizada esta performance [99,106,107]:

Nas resoluções das equações de Kohn-Sham é necessário o conhecimento do potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$, consequentemente dos orbitais $\varphi_i(\vec{r})$ que geram a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e por fim geram a energia do sistema, o resumo abaixo exemplifica isto,

$$V_{eff}(\vec{r}) :: \varphi_i(\vec{r}) \to \rho(\vec{r}) \to E[\rho].$$
(2.24)

Todavia, $V_{eff}(\vec{r})$ de acordo com a equação 2.23, tem dependência com $\rho(\vec{r})$ que por sua vez depende também de $\varphi_i(\vec{r})$, gerando um novo resumo,

$$\varphi_i(\vec{r}) \to \rho(\vec{r}) \to V_{eff}(\vec{r}) \ \therefore \ \varphi_i(\vec{r}) \to \rho(\vec{r}) \to E[\rho]. \tag{2.25}$$

Demonstrando-se a autoconsistência para o sistema. Desta forma contempla-se os passos para a aquisição da resolução do problema:

- Propõe-se um valor aleatório conciso inicial para a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ do nível de energia do estado fundamental;
- Com a densidade inicial definida, pode-se calcular através da equação 2.21 o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$;
- For seguinte utilizando $V_{eff}(\vec{r})$ determina-se as funções dos orbitais $\varphi_i(\vec{r})$;

A partir de $\varphi_i(\vec{r})$ gera-se um novo estado de densidade eletrônica $\rho_{0+1}(\vec{r})$;

Realiza-se no final, a comparação entre as densidades, caso a densidade seja igual ou aproximada, o cálculo é convergido, se o valor for bastante diferente então, inicia-se novamente os cálculos, sendo realizado em um *loop* até que o valor de convergência seja efetivado.

2.2. TRANSPORTE ELETRÔNICO E SUAS PROPRIEDADES

O desafio para os cientistas acerca dos dispositivos eletrônicos do futuro, é desenvolver ou aprimorar técnicas para o transporte de elétrons através da dimensão nanométrica, pois a lei de ohm começa a falhar ao descrever comportamentos de nanotransporte, isso implica em fenômenos ainda desconhecidos a literatura mediante ocorrerem efeitos de grandeza quântica, desta forma é necessário um novo formalismo que descreva tais comportamentos. Assim a utilização de técnicas que usem a mecânica quântica como base é de suma importância para que se efetue a construção de nanocircuitos funcionais para as novas gerações de chips e, portanto, de novas tecnologias para a humanidade. Nesta seção apresenta-se o formalismo de transporte eletrônico de Landauer – Buttiker combinados as funções de Green de Não Equilibrium (FGNE), estes métodos têm demonstrado ser bastantes eficiente ao descrever o transporte de nanoestruturas, e, portanto, será abordado nesta pesquisa.

2.2.1. Formalismo de Landauer – Buttiker

O método de Landauer-Büttiker abordar para o transporte eletrônico o conceito de que a condução dos portadores de cargas de um sistema de escala nanoscópica, é exatamente um processo de espalhamento, que dar-se através de uma região central, podendo ser um ponto de contato atômico quântico, fio atômico, ou moléculas. O formalismo proposto pela equação de Landauer-Büttiker permite expressar o transporte da corrente dos elétrons em função do coeficiente de transmissão de tunelamento destes, e das funções de distribuição de Fermi dos eletrodos, a Figura 2.1 esquematiza a ideia geral proposta para a acoplagem dos nanodispositivos, demonstrando-se uma possível forma que procedera o transporte eletrônico em sistemas de nível nano, acarretando em ligações no formato contato-eletrodo que assemelham a fios quânticos multimodos, neste tipo de abordagem, a coerência de fase assumese ser preservada em toda a amostra enquanto que o espalhamento inelástico é restrito apenas para os reservatórios (eletrodos), situações complexas que possam ocorrer dentro dos reservatórios entram na descrição apenas como um conjunto de condições de contorno [109].



Figura 2.1: Fio quântico (região de espalhamento) acoplados aos eletrodos.



Na Figura 2.1, destaca-se os termos V_{SD} , o potencial externo aplicado ao sistema, $\mu_E - \mu_D$, os potenciais químicos dos eletrodos esquerdo e direito respectivamente, e *e*, a carga elementar. Neste procedimentos definindo a direção do transporte das cargas, no caso do exemplo, a direção no eixo X, têm-se a corrente do eletrodo da esquerda ultrapassando o contato e por seguinte atravessando o contato D, indo então do eletrodo direto ao esquerdo, contribuindo para o transporte total com duas correntes definidas como I_{ED} e I_{DE} sob as equações 2.29, 2.30 e 2.31, assim determinadas [110],

$$I_{\text{Total}} = I_{\text{ED}} + I_{\text{DE}} , \qquad (2.29)$$

$$I_{ED} = \frac{e}{L_x} \sum_{j} \sum_{k_x=0}^{\infty} v_{j,kx} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E}$$
(2.30)

Е

$$I_{DE} = \frac{e}{L_x} \sum_{j} \sum_{k_x = -\infty}^{0} v_{j,kx} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D}.$$
 (2.31)

onde o termo I_{Total} é definido como a corrente total do sistema e, os termos seguintes L_x , sendo o comprimento da região espalhadora, k_x , o vetor de onda na direção de transporte, j, define o conjunto orbitais e spins para energia de Fermi, $v_{j,kx}$, é a velocidade dos elétrons nos estados je k_x , T_{k_x} , a probabilidade de transmissão dos elétrons nos contatos, e os termos $f_{j,k_x}^{\mu_E}$ e $f_{j,k_x}^{\mu_D}$ são
as funções de Fermi-Dirac nos contatos E e D (Lembrando que X é tratado como a direção que ocorre o transporte, caso a utilização em um programa de transporte eletrônico seja outra, devese substituir pela direção exata). Os valores diferenciados para k_x dependem do sentido aderido ao eixo, caso a corrente seja I_{ED} os valores serão positivos ($v_{j,kx} > 0$), se for I_{DE} as medidas serão negativas ($v_{j,kx} < 0$). Substituindo estas ideias na equação 2.29 têm-se,

$$I_{Total} = \frac{e}{L_x} \sum_{j} \left(\sum_{k_x=0}^{\infty} v_{j,kx} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E} + \sum_{k_x=-\infty}^{0} v_{j,kx} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D} \right).$$
(2.32)

Onde o termo da velocidade dos elétrons é definido na equação 2.33 [111] e a equação 2.34 expressa a energia total dos vetores de onda que incidem de um lado a outro, sendo esta definida pela energia cinética longitudinal, a energia do canal transversal ocupado \in_n , e um deslocamento de $\frac{eV}{2}$ mediante a aplicação da voltagem exercida [112],

$$v_{j,kx} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{j,kx}}{\partial k_x}$$
(2.33)

Е

$$E_{j,kx} = \frac{(\hbar k_x)^2}{2m} + \epsilon_n + \frac{eV}{2}.$$
 (2.34)

Utilizando-se da equação 2.34 e, substituindo-a na 2.32, têm-se o resultado,

$$I_{Total} = \frac{e}{L_x} \sum_{j} \left(\sum_{k_x=0}^{\infty} \frac{1 E_{j,kx}}{\hbar \partial k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E} + \sum_{k_x=-\infty}^{0} \frac{1 E_{j,kx}}{\hbar \partial k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D} \right).$$
(2.35)

Transformando o somatório k_x para uma soma continua, modifica-se em uma integral a equação 2.35,

$$I_{Total} = \frac{L_x}{\pi} \frac{e}{L_x} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 \,\partial E_{j,kx}}{\hbar \,\partial k_x} T_{k_x} \left(f_{j,k_x}^{\mu_E} - f_{j,k_x}^{\mu_D} \right) dk.$$
(2.36)

Simplificando os termos da 2.36 e tornando as funções em função da energia [110]

$$I_{Total} = \frac{2e}{h} \sum_{j} \int_{-\infty}^{\infty} T_{E_j} \left(f_{E_j}^{\mu_E} - f_{E_j}^{\mu_D} \right) dE, \qquad (2.37)$$

na equação 2.37, multiplica-se por $e \in V_{SD}$,

$$I_{Total} = \frac{2e^2 V_{SD}}{h} \sum_{j} \int_{-\infty}^{\infty} T_{E_j} \frac{\left(f_{E_j}^{\mu_E} - f_{E_j}^{\mu_D}\right)}{eV_{SD}} dE.$$
(2.38)

Para situação de resposta linear têm-se $\mu_E - \mu_D = eV_{SD} \approx 0$. Compreendendo este limite para 2.38, modifica-se para,

$$I_{Total} = \frac{2e^2 V_{SD}}{h} \sum_{j} \int_{-\infty}^{\infty} T_{E_j} \left(-\frac{\partial f(E_j)}{\partial E} \right) dE .$$
 (2.39)

A função de Fermi-Dirac pode ser expressa pela equação 2.40, e constituindo a relação da temperatura com o coeficiente de transmissão [110,111], têm-se as equações,

$$f(E_j) = \frac{1}{e^{E_0 - E_j/(k_b T)} + 1}$$
(2.40)

Е

$$T(E_j) = T(E_0 - E_j).$$
 (2.41)

Sendo *T* a temperatura, k_b a constante de Boltzman e E_0 uma energia anterior ou posterior à energia de Fermi, desta forma define-se teoricamente as relações do coeficiente de transmissão e funções de Fermi-Dirac com relação a temperatura de operação para os nanodispositivos, assim para o limite diferencial (continuo ou discreto) da temperatura têm-se, a relação da corrente com o potencial externo, denominado formalmente de condutância (G) do sistema, demonstrando de fato a resistência quantizada do sistema, na seguinte equação,

$$G = \frac{\partial I_{Total}}{\partial V_{SD}} = \frac{2e^2}{h} \sum_j T_{E_j} . \qquad (2.42)$$

2.2.2. Funções de Green para sistemas em não equilíbrio

O método de Landauer-Büttiker depende principalmente do coeficiente de transmissão T, portanto usa-se por questões de facilidade e eficiência o formalismo das funções de Green para o cálculo da mesma, pela equação de Caroli define-se o formato das dependências do termo T [113],

$$T_{RA} = T_r [G_A \Gamma_2 \Gamma_1 G_R], \qquad (2.43)$$

em que T_r é traço de matriz, G_A a função de Green avançada, G_r a função de Green retardada e, Γ_1 e Γ_2 são a funções espectrais dos contatos. A expressão matricial permite encontrar as funções de Green para um sistema fora do equilibro (sistema perturbado por um potencial) [114],

$$\begin{bmatrix} H_1 & \tau_1 & 0\\ \tau_1^{\dagger} & H_D & \tau_2^{\dagger}\\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle\\ |\psi_D\rangle\\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle\\ |\psi_D\rangle\\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix}.$$
(2.44)

Para H_1 e H_2 representando o hamiltoniano dos eletrodos 1 e 2 isolados do sistema, H_D o hamiltoniano do canal isolado, os termos τ_1 e τ_2 estão simbolizando o acoplamento da região espalhadora com os eletrodos. Para um sistema que é submetido a um potencial externo ($|v\rangle$), causando assim uma perturbação no equilíbrio do sistema, a equação de Schrodinger modificada para esta situação é,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |v\rangle. \tag{2.45}$$

Desta forma manipulando-se a 2.45 para explicitar a função de Green têm-se,

$$|\psi\rangle = [H - E]^{-1} |v\rangle, \qquad (2.46)$$

sendo,

$$G(E) = [H - E]^{-1}.$$
 (2.47)

A 2.47 dar a resposta para a equação de Schrodinger de um sistema em perturbação. Utilizando a resposta da equação 2.47 na 2.44 obtêm-se as expressões para as funções de Green dos contatos e para o canal [102,114],

$$G_{1D} = [H - E_1]^{-1} \tau_1 G_D = G_1 \tau_1 G_D , \qquad (2.48)$$

$$G_{2D} = [H - E_2]^{-1} \tau_2 G_D = G_2 \tau_2 G_D$$
(2.49)

Е

$$-\tau_1^{\dagger}G_1\tau_1G_D + [H - E_D]G_D - \tau_2^{\dagger}G_2\tau_2G_D = I.$$
(2.50)

 G_{1D} e G_{2D} representam as funções de Green para os contatos dos eletrodos 1 e 2, e a equação 2.50 para a função de Green do canal (G_D). Para efeito de simplificação usam-se as abreviações,

$$\sum_{1} = \tau_1^{\dagger} G_1 \tau_1 \tag{2.51}$$

Е

$$\sum_{2} = \tau_{2}^{\dagger} G_{2} \tau_{2} \,. \tag{2.52}$$

Os termos $\sum_1 e \sum_2$ são as matrizes de autoenergia. A partir da função do canal pode-se ter a solução para equação de Schrödinger para um estado com perturbação, sendo duas possíveis funções de onda para um potencial externo, a função retardada o qual representa a onda de elétrons incidente de saída da região de estudo e, a avançada a qual indica a onda incidente que entra na região de estudo [114,115], definidas respectivamente por,

$$|\psi^R\rangle = G_r |v\rangle \tag{2.53}$$

e

$$|\psi^A\rangle = G_A |v\rangle. \tag{2.54}$$

A subtração das funções retardada e avançada geram a função espectral em função da Densidade dos estados (2.55), salientando a disponibilidade de estados de energia existentes para os elétrons serem transmitidos no sistema, e por conseguinte geram as funções ($\Gamma_1 e \Gamma_2$) da taxa de tunelamento (ou matriz de alargamento) do sistema (2.56 e 2.57) [102,109,115,116],

$$A = 2\pi D(E) \langle k | k \rangle, \qquad (2.55)$$

$$\Gamma_1 = \tau_1^{\dagger} G_1 \tau_1 = i \left[\sum -\sum^{\dagger} \right]$$
(2.56)

e

$$\Gamma_2 = \frac{\tau_2^{\dagger} [G_2^{\dagger} - G_2] \tau_2}{i}.$$
 (2.57)

E para as manipulações devidas, tem-se a expressão geral para a transmitância da equação de Landauer-Büttiker [102,109,115],

$$T(\varepsilon) = \sum_{i} \frac{\Gamma_i^1 \Gamma_i^2}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i^1 + \Gamma_i^2}{2}\right)^2}.$$
(2.58)

2.3. PROCEDIMENTOS METODOLOGICOS

Nesta seção descreve-se os procedimentos computacionais para a manipulação das estruturas eletrônicas, softwares esses que iniciam desde a construção estrutural, estendem-se aos cálculos computacionais e terminam na visualização dos dados obtidos por intermédio destes cálculos. Desta forma divide-se as subseções em *softwares* para construção de estruturas moleculares, para otimização das estruturas moleculares e transporte eletrônico e, para manipulação dos resultados obtidos, descrevendo-os sucintamente cada programa utilizado na pesquisa.

2.3.1. Softwares para construção das estruturas moleculares

Dentre os programas utilizados para a construção das estruturas, está o *hyperchem 8, o software em questão* está disponível inicialmente em versão *shareware,* podendo ser adquirido a sua licença no website da referência [117]. Em geral é um programa de nível excepcional para manipulação das estruturas, devido sua capacidade manipulativa bastante intuitiva e prática, podendo ser construído qualquer estrutura desejada e como também, estabelecer uma pré-otimização em métodos semiempíricos ou de mecânica molecular (não sendo sugestivo para cálculos em DFT, mediante a usabilidade dos núcleos computacionais), garantindo uma estrutura pronta para uma exportação para outros programas de cálculos eletrônicos. E também o Avogrado, sendo um programa livre, pode-se argumentar ser o menos usado, porém há artigos indagando sua utilização na construção de estruturas como também outros tipos de cálculos eletrônicos, mas o pesquisador em questão recomenda-o para a visualização e/ou acoplamento de estruturas que foram otimizadas separadamente, pois é bastante eficiente para a leitura de arquivos do tipo .OUT ou .FCHK¹, sem comprometer a otimização final gerada para as estruturas [118].

¹ OUT – Output e FCHK – Formated Checkpoint. Estes tipos, são arquivos de saída gerados pelo Gaussian, contendo as informações dos resultados para os cálculos efetuados.

2.3.2. Softwares para otimização de estruturas moleculares e transporte eletrônico

Entre os softwares para otimização das estruturas moleculares, usou-se dos mais utilizados na literatura, o Gaussian e o SIESTA. Para o uso destes programas, disponibilizou-se de microcomputadores de 40 núcleos de terceira geração com 96GB de memória RAM respectivamente, sistema operacional Linux, utilizando em média um tempo de 6 meses aproximadamente para a realização completa dos cálculos. Para o uso dos programas, inicialmente define-se os scripts para uma otimização parcial das regiões de contato via Gauss View 5, e submete-se após a construção do mesmo, desta forma o Gaussian 09 executará as instruções corretas, tais programas podem ser encontrados na referência denunciada [119], uma das difículdades que podem ser encontradas, ao leitor deste trabalho, seria a compra da licença destes softwares pois é ligeiramente alta. Após os resultados destas otimizações parciais, acopla-se as estruturas em um dos programas de manipulação já expostos, e realiza-se uma nova otimização no programa computacional SIESTA via scripts em linguagem Fortran e depois repassando esta relaxação ao TRANSIESTA para a realização do transporte eletrônico levando em consideração as teorias para os contatos replicados de forma semi-infinita, já então descritas neste capítulo, por seguinte, ao final dos cálculos obtêm-se os resultados dos transportes eletrônicos para as estruturas otimizadas. O programa SIESTA pode ser obtido via licença acadêmica de forma gratuita, não sendo necessário a formalidade de grupo de pesquisa devidamente cadastrado [31,32].

2.3.3. Softwares para manipulação dos resultados obtidos

Após os cálculos, tratar-se-á dos resultados obtidos para o transporte eletrônico das estruturas, utilizou-se de dois programas computacionais para a devida manipulação, o primeiro *TextPad* 8 [120], desenvolvido para uma eficiente manipulação em linguagens de programação, tendo uma versatilidade imensa quando aplicada a estruturas de matrizes, o que tornou bem mais eficiente a organização dos resultados desta pesquisa. E por fim para a plotagem dos gráficos foi utilizado o *OriginLab* 2018 [121], programa de imensa qualidade, e funções totalmente versáteis, compreendendo uma manipulação de gráficos totalmente em uma nova perspectiva métrica e visual. Estes dois softwares podem ser obtidos através da compra de suas licenças adquiridas nos websites das referências. Baseado nestas metodologias, no próximo capitulo demonstra-se os resultados obtidos das linhas de pesquisas.

CAPITULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

"Estamos irrevogavelmente em um caminho que nos levará às estrelas. A não ser que, por uma monstruosa capitulação ao egoísmo e à estupidez, acabemos nos destruindo.". – Carl Sagan [122].

este capítulo estão os resultados alcançados para os nanodispositivos, ao decorrer deste, por convenção de facilidade na escrita, adotar-se-á nas discussões uma sigla para eventuais repetições do número de uma especifica palavra. De acordo com as necessidades haverá a inserção de textos complementares para a explicação de certas análises das caracteristicas de transporte eletrônico, portanto ao perpassar do capítulo encontram-se argumentos de apoios de outros trabalhos de pesquisa para uma tentativa de entender os comportamentos das correntes eletrônicas frente as variações da tensão nos nanodispositivos, desta maneira inicia-se estas discussões pelas tensões.

3.1. CURVAS I-V E G-V DOS SISTEMAS (TENSÕES DE RESSONÂNCIA E RDN)

Nos nanodispositivos eletrônicos, a corrente possui variações devido as tensões aplicadas ao longo destes, dentro desta questão, há comportamentos incomuns ditos padrões para a assinatura da corrente, a exemplo de sobressaltos anormais significativos na corrente eletrônica, destruindo desta forma o padrão ôhmico do sistema, o nome para este fenômeno é Tensão de Ressonância ou Tunelamento Ressonante (TR) [123-125]. Do mesmo modo que há súbitos aumentos na corrente eletrônica, há também variações nesta gerando quedas repentinas, caracterizando um fenômeno de perda na condução de elétrons, a este dar-se o nome de Resistência Diferencial Negativa (RDN) [126-128]. Desta forma para qualquer efeito adverso gerado na assinatura Corrente-Tensão (I-V), corresponde na consequência de uma TR ou RDN, de modo geral esses efeitos são utilizados para previsão ou na possível utilização para a construção de nanochips, sendo na maioria das vezes os componentes eletrônicos como nanodíodo ou nanotransístor [125,129,130].

Inicia-se as analises para os dispositivos. Na Figura 3.1 decorre um sistema com ausência de ponte (Sistema I) para comparar o acontecimento com a inserção de sistemas com ponte ou PQs. Na Figuras 3.2, encontram-se os sistemas com ponte (Sistemas II) e PQs (Sistemas III) de Ouro, representados por construções geometricas de Quadrado-Preto e Circulo-Vermelho respectivamente, mediante isto encontram-se as assinaturas das correntes eletrônicas (I) e b) condutâncias (G), ambas em função da tensão (V), em um intervalo de 0V a 0,5V com variações de 0,05V ao longo da curva, estão representadas nestes gráficos. Dentre os comportamentos expostos nas curvas I-V e G-V, destacam-se algumas tensões para análises com cor verde sobre as cores padrões geometricas (preta ou vermelha), demonstrando a diferenciação por algum comportamento ocasionado no sistema, visto o destaque na curva da condutância. Para o termo $Au_{n=?}$ nos gráficos da Figura 3.2, a sigla n indicará a quantidade de atomos de Ouro que existem na região central do sistema.

De acordo com a Figura 3.1, descreve-se os aspectos da geometria dos eletrodos e a distancia dos mesmos para todos os sistemas, além das assinaturas I-V e G-V do Sistema I. Na parte da Figura 1a, mostra-se a distancia total das pontes ou PQs que serão inseridos, tendo a medida de 8Å entre os condutores, enquanto a outra fornece os atomos que serão replicados no semiinfinito com 5,5Å, como também a medida tanto da parte esquerda quanto da direita do nanodispositivo com 8,3Å. Em linha gerais na Figura 3.1 denotam-se as curvas a) I-V e b) G-V com a inteção de demonstrar o comportamento da base sem nenhuma inserção de atomos entre os condutores, comparando-a com os outros sistemas.



Figura 3.1: Assinaturas a) I-V e b) G-V para Sistema I.

Três tensões destacam-se para a Figura 3.1, vistas através da assinatura da b) G-V, iniciando por 0V, afim de entender como está o sistema em equilibrio, em 0,30V onde estabelece o ultimo ponto antes de uma mudança de comportamento no sistema ocorrer (G decaí), isto fica evidenciado em 0,45V com a RDN ocorrida, sendo esta mais efetivada na 0,50V com o maior descréscimo da corrente. Em termos gerais, observa-se no Sistema I uma extrema baixa corrente, chegando no máximo em 0,08 nA, isto tem sua influência maior devido a grande barreira de potencial em conduzir um elétron do eletrodo esquerdo em sentido ao direito por não haver atomos intermediários entre os condutores. Para todos os sistemas serão analisados as caracteristicas nas proximas subseções, com a finalidade de visualizar as mudanças ocorridas, as quais estes podem demonstrar em relaçao a caracteristica de ausência de ponte molecular. Por conseguinte, expoem-se os dados gerais para as I-Vs e G-Vs dos sistemas II e III.



Figura 3.2: Assinaturas a) I-V e b) G-V para Sistema II (Quadrado-Preto) e III (Circulo-Vermelho).

Para o Sistema II ($Au_{n=6}$), os pontos destacados são 0V, 0,35V e 0,5V, compreendendo respectivamente aos comportamentos, equilibrio, menor condução da corrente e posteriomente depois da mudança de comporamento, tem-se a TR mais aguçada, vistos com ênfase na I-V (Quadrado-Preto). No Sistema III (Circulo-Vermelho, $Au_{n=2}$) têm-se 0V (equilibrio), 0,30V e 0,50V, estas tensões foram destacadas pois apresentam a mesma assinatura da G-V da Figura 1.1b no sistema com ausência de ponte e, portanto, os mesmos comportamentos da corrente com a diferença na intensidade, possuindo um bom grau de corrente apesar de serem PQs introduzidos no transporte eletrônico. Para complementar tais descrições realizadas, a próxima subseção irá averiguar os gráficos da Transmitância (Tr) e Densidade de Estados do Dispositivo (DDOS), afim de entender como estes estão influenciando os comportamentos das assinaturas I-Vs e G-Vs, entendendo a taxa de probabilidade de tunelamento e os estados eletrônicos disponíveis para os elétrons

3.1.1. Transmitância e Densidade de Estados do Dispositivo

A ideia de investigar as curvas das transmitâncias (Trs) em função da energia, submetidas a diferentes potenciais externos que causam desequilíbrio do potencial químico dos eletrodos e um deslocamento nos níveis de energia da ponte molecular, é justamente a finalidade de compreender a origem física das RDNs ou TRs, levando em consideração a taxa de tunelamento de elétrons que podem ser transmitidos a outros sítios livres no acoplamento [102,131] eletrodo-ponte-eletrodo ou eletrodo-PQ-eletrodo, ainda é possível através da equação 2.43, a qual representa a função de transmissão total, estando relacionada à probabilidade dos elétrons incidentes com determinada energia cruzarem a junção molecular envolvidas nos sistemas, pode ser decomposta em contribuições por autocanais individuais de acordo com a especifica Equação 2.58, sendo assim ainda é possível construir gráficos para as funções de onda destes canais, o que leva à uma interpretação intuitiva do transporte eletrônico, como também demonstra-se a forma dos números azimutais (formato da região de elétrons) e magnéticos (orientação das formas aonde existem elétrons). Entretanto mesmo que exista tais probabilidades, é necessário averiguar se há estados eletrônicos quânticos disponíveis para que os elétrons se locomovam das bandas de valência para as bandas de condução, nesta ideia consulta-se a DDOS, com a finalidade de expor os níveis energéticos existentes para a ocupação dos elétrons [132]. Baseado nestas ideias para que se tenha níveis de ressonância é proveniente que exista picos de Tr na janela de condução, contribuindo para um aumento de elétrons conduzidos, sendo a ideia de que quanto maior a taxa, maior será a corrente e o inverso para esta torna-se uma diminuição da mesma. Portanto a partir das ideais da Tr expõem-se nas próximas Figuras, visualizações gerais da a) Transmitância 3D e b) 2D como também DDOS a) 3D e b) 2D, ambas para todas as tensões, e outros gráficos de tensões específicas de Transmitância e DDOS 2D (a DDOS está destacada com linha roxa e normalizada com o fator de escala, Fator (N), multiplicação do estado máximo de energia permitido pela porcentagem de escala, scale (%), afim de visualizar as comparações de estados disponíveis e transmitância numa determinada energia) destacadas nas Figuras 3.1 e 3.2 nas linhas de G-V.

Na Figura 3.3 encontram-se as taxas de tunelamento em 3D e 2D de todas as tensões calculadas para o Sistema I, deste modo verifica-se o aspecto geral das Trs.



Na perspectiva geral visualiza-se tanto na parte da Figura 2D quanto 3D, taxas extremamente pequenas, a janela de condução tem a média máxima de 6,44E-07, desta forma explica em clausulas gerais a baixa corrente do sistema com máxima de 0,08 nA por influência mais aguçada de não haver átomos entre os condutores. A Figura 3.4 demostra a DDOS 3D da característica do sistema I, afim de visualizar os possíveis estados eletrônicos disponíveis para o transporte de elétrons.



Figura 3.4: DDOS geral para Sistema I: a) 3D e b) 2D.

A Figura 3.4 revela uma boa disponibilidade de estados na janela de condução, no entanto quando vai ocorrendo o aumento da diferença de potencial, há uma linha de decréscimo de disponibilidades de estados, sendo na região dos HOMOs (Orbital Ocupado de Maior Energia) e na região dos LUMOs (Orbital Molecular Não Ocupado de Menor Energia), este decréscimo de níveis desocupados nos orbitais de condução, indicia um acúmulo maior de densidades de elétrons na região do eletrodo esquerdo em comparação com o direito, portanto definindo a barreira de potencial para o equilíbrio de condução de elétrons. Os gráficos específicos 2D irão demonstrar as bandas permitidas de locomoção no sistema, fornecendo o valor dos picos de transmissão de uma forma mais especifica, iniciando por 0V.





Neste gráfico percebe-se que no estado de equilíbrio (0V), onde a estrutura está relaxada e no inicio sem desequilíbrios de potencial, que é devidamente necessário uma força de tensão alta para que se tenha uma transferência de elétrons entre os condutores do sistema, devido a necessidade de uma energia alta para as distâncias dos Orbitais Moleculares, principalmente entre o GAP (diferencia de salto entre orbitais moleculares) HOMO e LUMO no estado de equilíbrio. Os autocanais favorecem a ideia de que as orientações das formas de condução da região de elétrons serem desconstruídas, principalmente o segundo autocanal (linha azul).

A Figura 3.6 demonstra na tensão 0,30V as taxas de tunelamento, mudanças das posições energéticas dos Orbitais Moleculares e as DDOS, após esta mudança da diferença de potencial em relação ao equilíbrio.





Comparando com o gráfico da Tensão de equilíbrio, apesar das distâncias energéticas diminuírem e haverem maiores quantidades de HOMOs para os elétrons transladarem na janela de condução no eletrodo esquerdo, e possivelmente nas regiões LUMOs (talvez calculadas numa variação menor de energia poderia se descobrir níveis de LUMOs), as taxas de tunelamento para a saída de elétrons do eletrodo direito estão diminuindo, mesmo com o aumento do potencial externo, indicando que as transferências entre os condutores estão sendo bloqueadas na passagem ou acumuladas do lado esquerdo, fato esperado devido não existir um intermediário entre esquerdo-direito, a dificuldade de transporte é aumentada, o segundo autocanal ainda se mantem com a média da mesma possível taxa de transferência.

A Figura 3.7 expõe a mudança de comportamento no seu ponto máximo, tensão 0,5V, caracterizando o fluir da corrente com as transmitâncias e DDOS, definindo a RDN mais acentuada.



Figura 3.7: Tr 2D 0,50V para o Sistema I.

Para a Tr em 0,50V, o decrescimento continua ocorrendo, principalmente a partir da 0,15eV, com os orbitais LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 que causam supressão na transmitância diminuindo a ressonância na janela de condução (RDN), no entanto mesmo havendo uma contribuição maior dos Orbitais Moleculares na janela de condução na parte dos HOMOs, isso demonstra fisicamente o acumulo maior no condutor esquerdo, e a saída menor para o condutor direito, favorecendo um número maior de estado livres de ocupação na região dos LUMOs e uma razoável nos HOMOs, segundo a DDOS, aguçando o ocorrido na tensão 0,30V. E então demonstrou-se as análises iniciais do sistema com ausência de ponte ou PQ, os gráficos posteriores serão com a inserção destes fatores afim de analisar as mudanças ocorridas para o aumento das correntes.

Na Figura 3.8 encontra-se a Tr 3D do início das análises para a Figura 3.2, especificamente para o Sistema II (Quadrado-Preto), com uma taxa de tunelamento bem diferenciada.



Figura 3.8: Tr geral para Sistema II: a) 3D e b) 2D.

Adicionando a ponte referente ao sistema I, gera-se uma taxa de tunelamento acentuada, característica de sistemas condutores, demonstrando-se um fator ressonante de condutância eletrônica num sistema com átomos intermediários, os quais efetuam as ligações entre os eletrodos. As Trs têm decréscimos na janela de condução após o início do intervalo das tensões externas, prevendo-se pequenas diminuições no aumento da corrente. Na Figura 3.9 está a DDOS para o Sistema II, destacando suas disponibilidades de ocupações para os elétrons.



Figura 3.9: DDOS geral para Sistema II: a) 3D e b) 2D.

Existem disponibilidades acentuadas para os estados eletrônicos na janela de condução, comprovando a contribuição da ponte molecular no sistema assim como os eletrodos do mesmo, com uma boa parcela de estados de locomoção alcançados na região dos HOMOS e LUMOs. Os próximos gráficos expõem as análises para as Tensões de 0V, 0,35V e 0,50V vistas em destaque na linha da G-V. Na Figura 3.10 inicia-se para 0V.



Há uma diferença nos autocanais em relação ao sistema com ausência de ponte, este possui contribuições maiores, como também rotações e formas diferentes (três assinaturas de autocanais no Sistema II) devido existir uma ponte entre os condutores, favorecendo regiões de elétrons diferenciadas, e uma quantidade maior de Orbitais Moleculares com distancias energéticas menores, isso demonstra um melhor deslocamento de elétrons e ligações químicas mais fortes neste sistema. Abaixo encontra-se a Figura 3.11, o qual demonstram-se as Trs para a Tensão de 0,35V, aonde é visto o comportamento das mesmas frente ao ponto de maior declínio da G-V do Sistema II.



Figura 3.11: Tr 2D 0,35V Sistema II.

Na Figura 3.11, há bastante Orbitais Moleculares na janela de condução, os quais tiveram uma aproximação no gap energético diferenciando em relação a tensão de equilíbrio (HOMOs), isto favorece o aumento da condutância, no entanto ao decorrer do aumento de tensão do transporte eletrônico, além desta aproximação, o LUMO+1 prossegue diminuindo o seu pico de transmissão e, embora o LUMO+2 tenha aumentado o nível de tunelamento, a distância energética também teve acréscimo, isto explica o porquê do declínio equilibrado da condutância. As próximas tensões emulando estes acontecimentos favoreceriam a participação de mais orbitais moleculares e com transmitância maior, acarretando na mudança de comportamento no sistema (zona de TR), na Figura 3.12 demonstra as Trs para a Tensão 0,50V, aonde possui o maior aumento da mudança de comportamento após a tensão de 0,35V.



Figura 3.12: Tr 2D 0,50V para Sistema II.



Os próximos gráficos realizaram as análises para o nanodispositivo com PQs (Figura 3.2). Iniciando-se com a Figura 3.13, externando o gráfico geral da Transmitância 3D e 2D desta.



Figura 3.13: Tr geral para Sistema III: a) 3D e b) 2D.

Na Figura 3.12 revela-se boas conduções nos níveis de Fermi do dispositivo, nesta janela de condução visualiza-se, geometrias de taxas de probabilidades um pouco semelhantes, mas diferentes pelos picos estarem mais altos comparando-as com às do Sistema I (Figura 3.4), este fato é devido possuir PQs a uma distância de 4Å dos condutores, logo exige um potencial externo menor para uma transferência de elétrons mais acentuada. A Figura 3.14 demonstra a DDOS Geral do Sistema III.





A Figura 3.14 possui uma semelhança na DDOS Geral do Sistema I (Figura 3.4), com a diferença somente apenas na quantidade de estados para os elétrons, por isso o gráfico torna-se diferente na visualização da parte a) Janela 3D, mas se observar na b) Janela 2Dr, os traços revelam a similaridade, determinando que os PQs adicionaram uma boa disponibilidade de estados na janela de condução, no entanto da mesma maneira do Sistema I, quando vai correndo o aumento da diferencia de potencial a uma linha de decréscimo de disponibilidades de estados na região dos HOMOs e, na região dos LUMOs há um aumento de níveis desocupados, indicando um acumulo maior de densidades de elétrons na região do eletrodo esquerdo em comparação com o direito, portanto definindo a barreira de potencial para o equilíbrio de condução de elétrons, mas mesmo assim por haver PQs no intermediário dos condutores, está ocorrendo uma boa condução. Os próximos gráficos expõem as análises para as Tensões de 0V, 0,30V e 0,50V vistas em destaque na linha da G-V (Figura 3.2b, Circulo-Vermelho). A Figura 3.15 inicia-se a discussão para Tr de 0V.





O equilíbrio (0V) demonstra uma quantidade acrescentada de Orbitais Moleculares e aumento significativos das taxas de transmissão, se comparando essas características com o Sistema I (Figura 3.5). As distancias energéticas dos HOMOs e LUMOs possuem aproximadamente o mesmo valor do Sistema I, principalmente GAP HOMO—LUMO (0,25eV), isto acontece

devido à largura da barreira de potencial entre os condutores mesmo havendo PQs na região central, no entanto estes aguçam a excitação e, portanto, aumentam a probabilidade de transmitir os elétrons, devido a constituição de novas regiões probabilísticas de locomover-se elétrons. há um terceiro autocanal no entanto, este quase não contribui para as taxas de transmissão, provendo as características das rotações anularem as funções dos orbitais, mediante o número de PQs serem pequenos. A Figura 3.16 demonstra os resultados para a Tr 0,30V.





Após o aumento do potencial externo para 0,30V, marcando o ponto da condutância máxima no sistema (antes da mudança de comportamento), isto é verificado pela entrada dos orbitais moleculares HOMO-2, HOMO-1 e HOMO na janela de condução, com intervalos de energia pequenos entre os mesmos (semelhante ao Sistema I), isto traz um TR no sistema bem considerável, como também demonstra a veracidade da condutância do Sistema III (Figura 3.2b). Apesar de ser um PQ com uma distância razoável dos condutores, o Sistema III ainda possui uma boa corrente eletrônica de quase 10µA (0,50V-Figura 3.2a). Analisa-se abaixo a Tr para 0,50V na Figura 3.17.



Figura 3.17: Tr 2D 0,50V para Sistema III.

Na tensão para 0,50V, as Trs do sistema obtiveram mais orbitais moleculares dentro da janela de condução, no entanto o GAP do HOMO—LUMO teve seu intervalo de energia aumentado como também uma pequena supressão nos orbitais LUMOs, isto explica a condutância do sistema apresentar uma atenuação na Figura 3.2b (Circulo-Vermelho), conjuntamente as mesmas razões do Sistema I se encaixam, tendo os PQs possivelmente como átomos de aumento ou controle da corrente eletrônica.

Ainda necessita-se fazer as análises das projeções dos autocanais para a formação dos orbitais moleculares destes sistemas, isto será realizado na subseção 3.1.2. deste trabalho.

3.1.2. Autocanais de Transmissão

Os autocanais de transmissão (ou canais de condução) são estados de espalhamento que mostram a probabilidade de um elétron que parte de uma fonte (eletrodo esquerdo) e se espalha pelo sistema central, posteriormente chegando no dreno (eletrodo direito). As funções de onda dos autocanais fornecem uma representação espacial dos orbitais envolvidos no transporte eletrônico e o coeficiente de transmissão no nível de Fermi está relacionado à condutância da junção molecular [44], sendo assim, autocanais com probabilidades altas, demonstram canais eficientes para uma condução eletrônica e o inverso uma junção molecular com alta barreira de potencial. As formas espaciais plotadas estão definidas pelas Figuras das transmitâncias, as quais provem os autocanais da subseção 3.1.1.

A Figura 3.18 exibe o comportamento dos autocanais de transmissão no equilíbrio (0V) para o caso em que há ausência de uma ponte entre os eletrodos (Sistema I).

Figura 3.18: Autocanais 0V para Sistema I: a)1 e b) 2.



A maior parte da transmissão é realizada pelos dois primeiros autocanais, no entanto ainda assim são extremamente menores as probabilidades. Na Figura 3.30a mostra-se um possível estado para o elétron trafegar (neste caso exclusivamente por tunelamento) a partir do eletrodo esquerdo para o eletrodo direito com probabilidade de $T_1 = 2,68 \times 10^{-7}$. A Figura 3.30b mostra o segundo autocanal possível para ocorrer a condução dos elétrons, mas com uma probabilidade menor de aproximadamente $T_2 = 3,98 \times 10^{-8}$, possuindo desta forma o total de condutância no sistema no valor de $3,078 \times 10^{-7} \times G_0$, devido a não existência dos orbitais na região central (ausência de ponte), tendo uma influência definitiva na distância grande entre a comunicação dos condutores, evidenciando desta maneira a alta barreira de potencial para a conexão com o

eletrodo direito, tornando os orbitais moleculares com uma extrema baixa amplitude e portanto, uma corrente eletrônica não eficiente, isto comprova os relatos nos gráficos de Transmitância e DDOS para o Sistema I.

Os autocanais referente ao Sistema II será analisado, a Figura 3.19 mostra os três primeiros evidenciados nos gráficos de Trs no equilíbrio (0V).

Figura 3.19: Autocanais 0V para Sistema II: a) 1, b) 2 e c) 3.

<u>AUTOCANAIS 0V</u> ($G = 0,65xG_0$)



É possível notar na Figura 3.19 a distribuição espacial das funções de onda dos três primeiros autocanais e a sua deslocalização por todo o sistema, isto facilita o transporte eletrônico. O primeiro estado possível exibido na Figura 3.31a, representado pelo primeiro autocanal, tem uma probabilidade de $T_1 = 0,35$ do elétron saindo do eletrodo esquerdo, espalhar pela ponte e atingir o eletrodo da direita, mediante apresentar apenas um plano nodal pequeno no centro da estrutura. O segundo estado possível tem uma probabilidade de $T_2 = 0,26$ do elétron cruzar a ponte como mostra (Figura 3.19b), devido a divisão mais formada pelos orbitais moleculares na direção do transporte. Em outro estado possível (Figura 3.19c) a probabilidade de transmissão para alcançar o eletrodo esquerdo) e saída (parte que retorna o elétron do eletrodo direito para o esquerdo) com barreiras de potencial no autocanal formado. Logo a condutância da junção molecular é $0,65xG_0$, muito maior que o primeiro sistema com ausência de ponte, isto demonstra o fator de acoplamento e o aumento definitivo da corrente eletrônica.

O próximo a ser evidenciado é o Sistema III, o qual possui os PQs entre os condutores, a Figura 3.20 mostra os três primeiros autocanais de transmissão que contribuem para a condução eletrônica.

Figura 3.20: Autocanais 0V para Sistema III a) 1, b) 2 e c) 3.



A maior parte da transmissão é realizada pelo primeiro autocanal (a partir do condutor esquerdo) com uma probabilidade de aproximadamente $T_1 = 0,28$, o que pode ser constatado também pela maior amplitude da função de onda como mostra a Figura 3.20a. Já o segundo estado possível (Figura 3.33b) apresenta uma menor probabilidade de transmissão próxima de $T_2 = 0,03$, este autocanal possui a função espacial semelhante aos segundos autocanais dos Sistema I e II (Figura 3.18b-3.19b.) mas com probabilidade menor devido ser formado por PQs no centro da estrutura, isto evidencia as conexões das ligações entre os condutores, as quais dependem da estrutura geométrica formada. O terceiro autocanal exibido na Figura 3.33c possui uma probabilidade bem menor de $T_3 = 2,76 \times 10^{-5}$, que pode ser justificada pela distribuição espacial das funções de onda no eletrodo esquerdo e pelos orbitais antiligantes (planos nodais) no centro, os quais diminuem a amplitude do eletrodo direito. No total a condutância da junção molecular tem o valor $0,31 \times G_0$, no qual é visto a participação dos PQs no transporte eletrônico.

Desta forma neste tópico nas funções espaciais dos autocanais de transmissão, visualizou-se as possíveis combinações para a formação dos orbitais moleculares dos sistemas pesquisados, como também as probabilidades aproximadas de espalhamento ou ligações químicas mais fortes. O próximo tópico exibirá as considerações finais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados presentes nesta dissertação fornecem um grau de entendimento sobre a importância detalhada no uso dos gráficos dos autocanais no estado de equilíbrio eletrônico, fornecendo as possibilidades iniciais antes da modificação através dos potenciais externos para os caminhos em que os elétrons percorreram no sistema. Tais caminhos criados na condução do transporte de elétrons apresentam variações de largura na estrutura molecular, tanto via ponte entre os contatos dos eletrodos quanto com o uso de PQs, indicando possíveis fenômenos extras que poderiam ser indiciados via proposta de materiais de Au.

Na variação das estruturas moleculares percebe-se o aumento considerável para os sistemas de ponte molecular, com uma intensa ligação nos Orbitais Moleculares assim também como uma diminuição das distâncias energéticas dos mesmos, favorecendo um menor grau de GAP necessário para haver um transporte eletrônico mais essencial nos sistemas. Um ponto peculiar foi o uso dos PQs, pois estes forneceram fenômenos diferenciados no uso da posição central entre os condutores, comparando os Sistemas I e II, pois mesmo com a distância de 4Å entre os condutores houve um acréscimo de tunelamento, evidenciando o material Au como uma proposta para o uso de sistemas com PQs, muitas considerações ainda podem ser realizadas para o entendimento do porquê deste fenômeno ter ocorrido, e as possíveis ideias para entender as ligações de pontes moleculares e PQs, ou seja, a dependência das geometrias (como também tipos de materiais) nas diversas ocupações quânticas envolvidas.

Portanto existem diversas variações ainda a serem realizadas, mesmo ainda com a complexidade existente neste trabalho de dissertação, pois as variações de largura das pontes moleculares ou a utilização de geometrias de pontos quânticos diversas, podem gerar características ainda mais diferenciadas nas propostas de encontrar novos fatos para serem pesquisados ou mesmo referenciados para o controle de transporte eletrônicos frente a forma de conexão dos átomos. Neste quesito este trabalho de dissertação apresentou dentre muitas ideias de uso das formas harmoniosas de transporte eletrônicos, a utilização das propostas de sistemas com PQs, começando a dar indícios para novos trabalhos ou perspectivas de aprimoramento de índices de controle de cargas frente aos sistemas com variação de largura de ponte ou PQs.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Nas perspectivas para trabalhos futuros, sugerem-se:

A análise dos orbitais moleculares formados a partir dos autocanais de condução das regiões da ponte e dos PQs, para outras tensões fora do equilíbrio quântico, afim de entender de forma mais detalhada a perturbação dos caminhos de propagação dos elétrons nos sistemas;

Outros trabalhos futuros poderiam envolver o aumento da cadeia dos PQs de Au na horizontal, demonstrando que tipo de fenômeno poderia ser gerado frente a variação da largura em outro ângulo;

Visando pesquisas diferentes, poder-se-ia usar outras estruturas eletrônicas para as pontes moleculares ou PQs, como geometrias alotrópicas do carbono, indiciando os possíveis fenômenos diferenciais que poderia se ter no uso de outros materiais do tipo orgânico, ou mesmo a modificação de novos eletrodos de classe inorgânico/orgânico em combinação com estas regiões de moléculas centrais (pontes ou PQs).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SAMBURSKY, S. Physical world of the greeks. Princeton University Press, 1987.

[2] STALLINGS, W. Arquitetura e organização de computadores: projeto para o desempenho. Traduzido por Carlos Camarão de Figueiredo e Lucília Camarão de Figueiredo. Prentice Hall, 2002.

[3] PERREIRA, F. Microcontroladores PIC: Técnicas Avançadas. Erica, 2002.

[4] MARQUEZ, A. E. B.; JÚNIOR, S. C.; CRUZ, E. C. A. Dispositivos semicondutores: diodos e transistores. Érica, 2001.

[5] MELLO, H. A. de; INTRATOR, E. Dispositivos semicondutores: diodos, transistores, fotossensíveis, circuitos integrados. 4.ed. Livros Técnicos e Científicos, 1980.

[6] VALADARES, E. C.; ALVES, E. G.; CHAVES, A. S. Aplicações da física quântica do transistor à nanotecnologia. Editora Livraria da Física, 2005.

[7] BAER, R.; NEUHAUSER, D. Phase Coherent Electronics: A Molecular switch based on quantum interference. Journal of the American Chemical Society, 124 (16), 4200-4201, 2002.

[8] WALTER, D.; NEUHAUSER, D.; BAER, R. Quantum interference in polycyclic hydrocarbon molecular wires. Chemical Physics, 299 (1), 139-145, 2004.

[9] SARAIVA-SOUZA, A.; GESTER, R. M.; REIS, M. L. A., SOUZA, F. M.; NERO, J. D. Design of a molecular π -bridge field effect transistor (MBFET). Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 5 (11), 2243-2246, 2008.

[10] SHIMIZU, K. T.; BÖHMER, M.; ESTRADA, D.; GANGWAL, S.; GRABOWSKI, S.; BECHTEL, H.; BHARDWAJ, J. Toward commercial realization of quantum dot based white light-emitting diodes for general illumination. Photonics Research, 5 (2), A1-A6, 2017.

[11] PINER, R. D.; ZHU, J.; XU, F.; HONG, S.; MIRKIN, C. A. "Dip-pen" nanolithography. Science, 283 (5402), 661-663, 1999.

[12] KASSEM, S.; LEE, A. T.; LEIGH, D. A.; MARCOS, V.; PALMER, L. I.; PISANO, S. Stereodivergent synthesis with a programmable molecular machine. Nature, 549 (7672), 374-378, 2017.

[13] SIQUEIRA, M. R. S.; CORRÊA, S. M.; GESTER, R. M.; DEL NERO, J.; NETO, A. M. J. C. Single-molecular diodes based on opioid derivatives. Journal of Molecular Modeling, 21 (12), 317.1-317.2, 2015.

[14] QUEK, S. Y.; VENKATARAMAN, L.; CHOI, H. J.; LOUIE, S. G.; HYBERTSEN, M. S.; NEATON, J. B. Amine-gold linked single-molecule circuits: experiment and theory. Nano Letters, 7 (11), 3477-3482, 2007.

[15] LI, C.; POBELOV, I.; WANDLOWSKI, T.; BAGRETS, A.; ARNOLD, A.; EVERS, F. Charge transport in single Au alkanedithiol Au junctions: coordination geometries and

conformational degrees of freedom. Journal of the American Chemical Society, 130 (1), 318-326, 2008.

[16] NITZAN, A.; RATNER, M. A. Electron transport in molecular wire junctions. Science, 300 (5624), 1384-1389, 2003.

[17] ZAHID, F; PAULSSON, M.; DATTA, S. Advanced semiconductors and organic nanotechniques: chapter electrical conduction through molecules". Academic Press, Editor H. Markoc, 2002.

[18] CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. Molecular electronics: an introduction to theory and experiment. World Scientific, 2010.

[19] GUIMARÃES, A. P. Principles of nanomagnetism. Springer, 2009.

[20] KOUWENHOVEN, L.; MARCUS, C. Quantum dots. Physics World, 11 (6), 35, 1998.

[21] VAN WEERT, M. H.; AKOPIAN, N.; PERINETTI, U.; VAN KOUWEN, M. P.; ALGRA, R. E.; VERHEIJEN, M. A.; ZWILLER, V. Selective excitation and detection of spin states in a single nanowire quantum dot. Nano Letters, 9 (5), 1989-1993, 2009.

[22] NOZIK, A. J. Quantum dot solar cells. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 14 (1-2), 115-120, 2002.

[23] MINOT, E. D.; KELKENSBERG, F.; VAN KOUWEN, M.; VAN DAM, J. A.; KOUWENHOVEN, L. P.; ZWILLER, V.; BAKKERS, E. P. Single quantum dot nanowire LEDs. Nano Letters, 7 (2), 367-371, 2007.

[24] MEIRAV, U.; KASTNER, M. A.; WIND, S. J. Single-electron charging and periodic conductance resonances in GaAs nanostructures. Physical Review Letters, 65 (6), 771-774, 1990.

[25] DE FRANCESCHI, S.; SASAKI, S.; ELZERMAN, J. M.; VAN DER WIEL, W. G.; TARUCHA, S.; KOUWENHOVEN, L. P. Electron cotunneling in a semiconductor quantum dot. Physical Review Letters, 86 (5), 878-881, 2001.

[26] GOLDHABER-GORDON, D.; SHTRIKMAN, H.; MAHALU, D.; ABUSCH-MAGDER, D.; MEIRAV, U.; KASTNER, M. A. Kondo effect in a single-electron transistor. Nature, 391(6663), 156-159, 1998.

[27] KOBAYASHI, K.; AIKAWA, H.; SANO, A., KATSUMOTO, S.; IYE, Y. Fano resonance in a quantum wire with a side-coupled quantum dot. Physical Review B, 70 (3), 035319.1-035319-6, 2004.

[28] VAN DER WIEL, W. G.; DE FRANCESCHI, S.; ELZERMAN, J. M.; FUJISAWA, T.; TARUCHA, S.; KOUWENHOVEN, L. P. Electron transport through double quantum dots. Reviews of Modern Physics, 75 (1), 1-22, 2002.

[29] SEO, M.; CHOI, H. K.; LEE, S. Y.; KIM, N.; CHUNG, Y.; SIM, H. S.; MAHALU, D. Charge frustration in a triangular triple quantum dot. Physical Review Letters, 110 (4), 046803.1-046803.5, 2013.

[30] WEN, F.; ZHANG, Y.; GOTTHEIM, S.; KING, N. S.; ZHANG, Y.; NORDLANDER, P.; HALAS, N. J. Charge transfer plasmons: optical frequency conductances and tunable infrared resonances. ACS Nano, 9 (6), 6428-6435, 2015.

[31] SIESTA. SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids. S.d. Disponível em: < http://departments.icmab.es/leem/siesta/>. Acesso em 18/03/2018.

[32] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J., ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (11), 2745-2779, 2002.

[33] BRANDBYGE, M.; MOZOS, J. L.; ORDEJÓN, P.; TAYLOR, J.; STOKBRO, K. Densityfunctional method for nonequilibrium electron transport. Physical Review B, 65, 165401, 2002.

[34] STOKBRO, K.; TAYLOR, J.; BRANDBYGE, M.; ORDEJON, P. TranSIESTA: a spice for molecular electronics. Annals of the New York Academy of Sciences, 1006 (1), 212, 2003.

[35] HOHENBERG, P.; KOHN. Inhomogeneous electron gas. Physical Review. 136 (3B), B864-B871, 1964.

[36] XUE, Yongqiang; DATTA, Supriyo; RATNER, Mark A. First-principles based matrix Green's function approach to molecular electronic devices: general formalism. Chemical Physics, 281, 2-3, 151-170, 2002.

[37] DATTA, S.; TIAN, W.; HONG, S.; REIFENBERGER, R.; HENDERSON, J.I.; KUBIAK, C. P. Current-voltage characteristics of self-assembled monolayers by scanning tunneling microscopy. Physics Review Letters, 79 (13), 2530-2533, 1997.

[38] TIAN, W.; DATTA, S.; HONG, S.; REIFENBERGER, R.; HENDERSON, J. I.; KUBIAK, C. P. Conductance spectra of molecular wires. Journal Chemical Physics, 109 (7), 2874-2882, 1998.

[39] LIU, H.; NI, W.; ZHAO, J.; WANG, N.; GUO, Y.; TAKETSUGU, T.; KIGUCHI, M.; MURAKOSHI, K. Nonequilibrium Green's function study on the electronic structure and transportation behavior of the conjugated molecular junction: Terminal connections and intramolecular connections. Journal Chemical Physics. 130 (24), 244501.1-244501.8, 2009.

[40] GOVINDARAJAN, M.; GANASAN, K.; PERIANDY, S.; MOHAN, S. DFT (LSDA, B3LYP and B3PW91) comparative vibrational spectroscopic analysis of α -acetonaphthone. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 76 (1), 12-21, 2010.

[41] GUIMARÃES, J. R. Estudo das propriedades de transporte eletrônico de oligoanilinas e oligotiofenos conectados a eletrodos de ouro. 2012. 122 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[42] SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica 1. 7ed. Traduzido por Whei Oh Lin. LTC Editora, 2000.

[43] ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5 ed. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Bookman Editora, 2012.

[44] GARCIA, L. C. Estudo computacional sobre as propriedades de transporte eletrônico de junções contendo rutenofanos. 2016. 144 f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

[45] SVORE, Krysta. O futuro é quântico: Microsoft libera preview gratuito do Kit de Desenvolvimento Quântico. Disponível em: .acesso:21/10/2018">https://news.microsoft.com/pt-br/o-futuro-e-quantico-microsoft-libera-preview-gratuito-kit-de-desenvolvimento-quantico/>.acesso:21/10/2018.

[46] GRANZIERA, L. da S.; ASSIS, Odílio B. G.; BRUMATTI, C. R.; JESUS, K. R. E. Nanotecnologia na agricultura: prospecção dos indicadores de impactos ambientais e sociais. In: em Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica. 6. Jaguariúna-SP, 2012. Anais. Jaguariúna-SP: Embrapa Informática Agropecuária, 1-9, 2012.

[47] KUAN, C. Y.; YEE-FUNG, W.; YUEN, K. H.; LIONG, M.T. Nanotech: propensity in foods and bioactives. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 52 (1), 55-71, 2011.

[48] TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. Journal of physics D: Applied physics, 36 (13), R182-R197, 2003.

[49] TOMA, H. E. A nanotecnologia das moléculas. Química nova na escola: atualidades em Química, 2005.

[50] AVIRAM, M. A.; RATNER, M. A. Molecular rectifiers. Journal of Physical Chemistry, 114 (48), 20299-20319, 1974.

[51] SALOMON, A.; Cahen, D.; LINDSAY, S.; TOMFOHR, J.; ENGELKES, V.B.; FRISBIE, C.D. Comparison of electronic transport measurements on organic molecules. Advanced Materials, 15 (22), 1881-1890, 2003.

[52] DONANGELO, R. J.; CAPAZ, R. B. Introdução à mecânica quântica. v. 2. Fundação CECIERJ, 2009.

[53] OLEYNIK, I. II, KOZHUSHNER, M. A.; POSVYANSKII, V.S.; YU, L. Rectification mechanism in diblock oligomer molecular diodes. Physical Review Letters, 96 (9), 1-7, 2006.

[54] COÊLHO, I. J. S. Injeção e transporte de portadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e inorgânicos. 2005. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

[55] SCHUMACHER, B. Quantum coding. Physical Review A, 51 (4), 2738-2747, 1995.

[56] MICROSOFT. Microsoft Corporation. Disponível em: https://www.microsoft.com/pt-br>. Acesso em 24/03/2018.

[57] FUECHSLE, M.; MIWA, J. A.; MAHAPATRA, S.; RYU, H.; LEE, S.; WARSCHKOW, O.; SIMMONS, M. Y. A single-atom transistor. Nature Nanotechnology, 7(4), 242-246, 2012.

[58] XIANG, D.; JEONG, H.; KIM, D.; LEE, T.; CHENG, Y.; WANG, Q.; MAYER, D. Threeterminal single-molecule junctions formed by mechanically controllable break junctions with side gating. Nano Letters, 13 (6), 2809-2813, 2013.

[59] CARROLL, R. L.; GORMAN, C. B. The genesis of molecular electronics. Angewandte Chemie International Edition, 41 (23), 4378-4400, 2002.

[60] HEATH, J. R. Molecular electronics. Annual Review of Materials Research, 39 (1), 1-23, 2009.

[61] SIEBBELES, L. D. A.; FERDINAND C. G. Charge and exciton transport through molecular wires. John Wiley & Sons, 2011.

[62] HE, T.; HE, J.; LU, M.; CHEN, B.; PANG, H.; REUS, W. F.; TOUR, J. M. Controlled modulation of conductance in silicon devices by molecular monolayers. Journal of the American Chemical Society, 128 (45), 14537-14541, 2006.

[63] ASHKENASY, G.; CAHEN, D.; COHEN, R.; SHANZER, A.; VILAN, A. Molecular engineering of semiconductor surfaces and devices. Accounts of Chemical Research, 35 (2), 121-128, 2002.

[64] DI VENTRA, M. Electrical transport in nanoscale systems. Cambridge University Press, 2008.

[65] BAI, C. Scanning tunneling microscopy and its application. Springer Science & Business Media, 2000.

[66] GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. Reviews of Modern Physics, 75 (3), 949-983, 2003.

[67] XIANG, D.; JEONG, H.; LEE, T.; MAYER, D. Mechanically controllable break junctions for molecular electronics. Advanced Materials, 25 (35), 4845-4867, 2013.

[68] AGRAIT, N.; YEYATI, A. L.; RUITENBEEK, J. M. V. Quantum properties of atomicsized conductors. Physics Reports, 377 (2–3), 81-279, 2003.

[69] ARADHYA, S. V.; VENKATARAMAN, L. Single-molecule junctions beyond electronic transport. Nature Nanotechnology, 8 (6), 399-410, 2013.

[70] WIDAWSKY, J. R.; DARANCET, P.; NEATON J. B.; VENKATARAMAN, L. Simultaneous determination of conductance and thermopower of single molecule junctions. Nano Letters, 12 (1), 354-358, 2011.

[71] NEF, C.; FREDERIX, P. L. T. M.; BRUNNER, J.; SCHÖNENBERGER, C.; CALAME, M. Force–conductance correlation in individual molecular junctions. Nanotechnology, 23 (36), 365201.1-365201.8, 2012.

[72] VINCENT, R.; KLYATSKAYA, S.; RUBEN, M.; WERNSDORFER, W.; BALESTRO, F. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. Nature, 488 (7411), 357-360, 2012.

[73] HUTCHINGS, G. J.; BRUST, M.; SCHMIDBAUR, H. Gold-an introductory perspective. Chemical Society Reviews, 37 (9), 1759-1765, 2008.

[74] CORTI, C.; HOLLIDAY, R. Gold: science and applications. CRC Press, 2009.

[75] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. Discussions of the Faraday Society, 11, 55-75, 1951.

[76] BOAL, A. K.; ILHAN, F.; DEROUCHEY, J. E.; THURN-ALBRECHT, T.; RUSSELL, T. P.; ROTELLO, V. M. Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. Nature, 404 (6779), 746-748, 2000.

[77] NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. Chemistry of Materials, 15 (10), 1957-1962, 2003.

[78] STOKES, N. L.; MCDONAGH, A M.; CORTIE, M. B. Preparation of nanoscale gold structures by nanolithography. Gold Bulletin, 2008.

[79] PALOMBA, S.; DANCKWERTS, M.; NOVOTNY, L. Nonlinear plasmonics with gold nanoparticle antennas. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 11, 11, 114030.1-114030.6, 2009.

[80] XIONG, X.; BUSNAINA, A.; SELVARASAH, S.; SOMU, S.; WEI, M.; MEAD, J.; DOKMECI, M. R. Directed assembly of gold nanoparticle nanowires and networks for nanodevices. Applied Physics Letters, 91 (6), 063101.1-063101.3, 2007.

[81] HOMBERGER, M.; SIMON, U. On the application potential of gold nanoparticles in nanoelectronics and biomedicine. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 368 (1915), 1405-1453, 2010.

[82] CHANG, L_L; ESAKI, L.; TSU, R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. Applied Physics Letters, 24 (12), 593-595, 1974.

[83] MILLER, D. A.; CHEMLA, D. S.; DAMEN, T. C.; GOSSARD, A. C.; WIEGMANN, W.; WOOD, T. H.; BURRUS, C. A. Band-edge electroabsorption in quantum well structures: The quantum-confined Stark effect. Physical Review Letters, 53 (22), 2173-2176, 1984.

[84] GOMES, S. A. O.; VIEIRA, C. S.; ALMEIDA, D. B.; Santos-Mallet, J. R.; Menna-Barreto, R. F. S.; CESAR, C. L.; FEDER, D. Review: CdTe and CdSe quantum dots cytotoxicity: a comparative study on microorganisms. Sensors, 11 (12), 11664-11678, 2011.

[85] ADUR, J.; FERREIRA, A. E.; D'SOUZA-LI, L.; PELEGATI, V. B.; THOMAZ, A. A.; ALMEIDA, D. B.; BARATTI, M. O.; CARVALHO, H. F.; CESAR, C. L. Quantitative second harmonic generation imaging to detect osteogenesis imperfect in human skin samples. Proceedings of SPIE, 8226, 82263P.1-82263P.7, 2012.

[86] SAKAKI, H. Scattering suppression and high-mobility effect of size-quantized electrons in ultrafine semiconductor wire structures. Japanese Journal of Applied Physics, 19 (12), L735-L738, 1980.

[87] REED, M. A.; RANDALL, J. N.; AGGARWAL, R. J.; MATYI, R. J.; MOORE, T. M.; WETSEL, A. E. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. Physical Review Letters, 60 (6), 535-537, 1988.

[88] MELO, H. A. Propriedades eletrônicas de pontos quânticos contendo muitos elétrons. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2011.

[89] WANG, X.; QU, L.; ZHANG, J.; PENG, X.; XIAO, M. Surface-related emission in highly luminescent CdSe quantum dots. Nano Letters, 3 (8), 1103-1106, 2003.

[90] HANSEN, K.; NIELSEN, S. K.; BRANDBYGE, M.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; BESENBACHER, F. Current-voltage curves of gold quantum point contacts revisited. Applied Physics Letters, 77 (5), 708-710, 2000.

[91] SAVAGE, K. J. et al. Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics. Nature, 491 (7425), 574-577, 2012.

[92] WAUGH, F. R.; BERRY, M. J.; MAR, D. J.; WESTERVELT, R. M.; CAMPMAN, K. L.; GOSSARD, A. C. Single-electron charging in double and triple quantum dots with tunable coupling. Physical Review Letters, 75 (4), 705-708, 1995.

[93] ADAMS, D. O Restaurante do fim do Universo. Brasiliense, 1987.

[94] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. Mecânica quântica moderna. 2.ed. tradução Silvio R. Dahmen. Bookman Editora, 2013.

[95] ALCÁCER, L. Introdução à química quântica computacional. IST Press. 2007.

[96] LEAL, J. F. P. Transferência eletrônica induzida em dispositivos moleculares baseados no Para-vermelho de metila. 2009. 89 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física). Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

[97] TAYLOR, Jeremy; GUO, Hong; WANG, Jian. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. Physical Review B, 63, 24, 245407, 2001.

[98] NOBELPRIZE. The Nobel Prize in Chemistry 1998. 1988. Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/>. Acesso em: 14/04/2016.

[99] GOMES, L. C. Instabilidades estruturais e eletrônicas em nanofios de silício com metais encapsulados. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

[100] DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do funcional da densidade. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular, 2, 73-111, 2007.

[101] ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. Molecular quantum mechanics. 4ed. Oxford University Press, 2005.

[102] LEAL, J. F. P. Transporte eletrônico, espectroscopia de voltagem de transição e efeito fano em junções de molécula de bifenil com eletrodos de nanotubos de carbono metálico e semicondutor. 2015. 97 f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

[103] NETO, J. B. Mecânica newtoniana & lagrangiana & hamiltoniana. Livraria da Física, 2004.

[104] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140 (4A), A1133-A1138, 1965.

[105] LEACH, A. R. Molecular modelling: principles and applications. 2 ed. Pearson Education Limited, 2001.

[106] SILVA JÚNIOR, C. A. B. Eletrônica molecular via método híbrido dft/fgne em anéis fenilas acoplados a eletrodos metálicos de nanotubos de carbono: a regra de conformação e quiralidade molecular. 2011. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

[107] LIMA, N. A. Teoria do funcional da densidade para sistemas espacialmente correlacionados. 2002. 86f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

[108] SILVA, A. R. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de Hubbard de dois sítios. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Bahia, 2009.

[109] TINOCO, H. A. C. Modelagem da auto-energia de alcanos ligados a aglomerados de ouro. 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado em Física), Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

[110] SAMMARCO, F. Magnetocondutância de fios quânticos interagentes. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[111] RITTER, C. F. Estudo teórico de propriedades eletrônicas de nanoestruturas de Carbono. 2010. 158 f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2010.
[112] PENHA, F. C. Efeitos de Canais inelásticos no transporte eletrônico: Um exemplo além do formalismo de Landauer. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[113] ARDILHA, D. A. B. Acoplamento entre estados de borda e suas assinaturas em anéis quânticos e nanofitas de grafeno. 2011. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

[114] NASCIMENTO, C. M. Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

[115] SOUZA, F. M. Transporte quântico em spintrônica: corrente e shot noise via funções de Green de não-equilíbrio. 2004. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Pós-Graduação Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

[116] METALIDIS, G. Electronic Transport in Mesoscopic Systems. 145f. Dissertação (Doutorado em Ciências), Universidade de Halle, 2007.

[117] HYPERCHEM. Software Hyperchem. Disponível em: < http://www.hyper.com/Products/HyperChemProfessional/tabid/360/Default.aspx >. Acesso em: 30/04/2018.

[118] AVOGADRO. Software Avogadro. Disponível em: <https://sourceforge.net/p/avogadro/news/2015/08/avogadro2-080-released/>. Acesso em: 30/04/2018.

[119] GAUSSIAN. Gaussian and Gauss View. Disponível em: < http://www.gaussian.com/index.htm>. Acesso em: 30/04/2018.

[120] TEXPAD. Texpad Software. Disponível em: https://www.textpad.com/. Acesso em: 30/04/2018.

[121] ORIGINLAB. OriginLab Software. Disponível em: < http://www.originlab.com/index.aspx?go=COMPANY/AboutUs>. Acesso em: 30/04/2018.

[122] SAGAN, C. Bilhões e bilhões. Reflexões sobre a vida e a morte na virada do milênio, 1998.

[123] LIMA, D. B.; NERO, J. D. Fundamental rules to construct highly integrated Organic Nanowires as Nanodevices. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 5 (7), 1445-1449, 2008.

[124] SILVA, S. J. S.; NERO, J. D. Design of highly integrated organic nanodevice. Journal of computational and theoretical nanoscience, 6 (3), 1-4, 2009.

[125] BULKA, B. R.; STEFÁNSKI, P. Fano and kondo resonance in electronic current through nanodevices. Applied Physics Letters, 86 (22), 5128-5131, 2001.

[126] KLETSOV, A.; DAHNOVSKY, Y. Ab initio electron propagator calculations in molecular transport junctions: predictions of negative differential resistance. The Journal of Chemical Physics, 127 (14), 144716.1-144716.7, 2007.

[127] FAN, W.; ZHANG, R. Q.; ROCHA, A. R.; SANVITO, S. Energy alignment induced negative differential resistance: the role of hybrid states inaromatic molecular devices. The Journal of Chemical Physics, 129 (7), 074710.1-074710.5, 2008.

[128] KHOO, K. H.; NEATON, J. B.; SON, Y. W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Negative differential resistance in carbon atomic wire-carbon nanotube junctions. Nano Letters, 8 (9), 2900-2905, 2008.

[129] WÓJCIK, P.; SPISAK, B. J.; LOSZYN, M. W; ADAMOWSKI, J. Self-consistent Wigner distribution function study of gate-voltage controlled triple-barrier resonant tunnelling diode. Semiconductor Science and Technology, 24 (9), 1-13, 2009.

[130] MST, H. K.; SHAHJAHAN, M.; SAWADAA, K; ISHIDA, M. Capacitance–voltage characteristics and switching time of double barrier resonant tunneling diode fabricated with epi-Si and g-Al2O3. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 36 (1), 123-127, 2007.

[131] SILVA, S. J. S. Transporte Eletrônico em Nanodispositivos: Derivado de fenileno com eletrodos de nanotubo de carbono e ponto quântico com estado ligado de majorana. 2014. 90 f. Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

[132] KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 8ed. John Wiley and Sons, 2005.

APÊNDICE A: PRODUÇÕES CIENTÍFICAS NO PPGEE

Produções Bibliográficas durante o mestrado do PPGEE na área de Telecomunicações:

1 - J.C. REIS-SILVA; M. M. MOREIRA; J. DEL NERO. Electronic Transport Between Metallic Nanoparticles. In: The Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology, 8, 2018, Belém.

2 - J.C. REIS-SILVA; D. F. S. FERREIRA; A.M. GUEDES; M. M. MOREIRA; J. F. P. LEAL; J. DEL NERO. Electron Transport Modeling of triparafenylene with polaróns defect coupled in carbon nanotubes. In: The Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology, 7, 2017, Belém.

3 – J. F. P. LEAL; J.C. REIS-SILVA; D. F. S. FERREIRA; A.M. GUEDES; M. M. MOREIRA; J. DEL NERO. Control of Negative Differential Resistance from benzene ring chains attached in carbon nanotubes. In: The Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology, 7, 2017, Belém.

4 – M. M. MOREIRA; J. C. REIS SILVA; J. DEL NERO. Electronic transport in molecular tunneling junction composed by central atom and carbyne electrodes. In: The Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology, 7, 2017, Belém.

 $5 - D. F. S. Ferreira; J. C. Reis-Silva; J. C. S. Santos1; M. R. S. Siqueira; A. M. Guedes3; J. F. P. Leal; S. M. Corrêa; J. Del Nero. Eletronic transport of monolayer of <math>\alpha$ -graphyne in armchair orientation non-doped and doped with Phosphorus and Nitrogen using DFT-NEGF theory. In: The Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology, 7, 2017, Belém.

6 – REIS-SILVA, J.C.; FERREIRA, D.F.S.; LEAL, J.F.P; DEL NERO, J.; Enhancing and optimizing electronic transport in biphenyl derivative single-molecule junctions attached to carbon nanotubes electrodes. Solid State Communications, 252, 46-50 (2017).

7 – S. M. Corrêa; D. F. S. Ferreira; M. R. S. Siqueira; J. C. Reis-Silva; J. F. P. Leal; C. A. B. da Silva Jr; J. Del Nero. Investigation of electronic transport under mechanical strain in a molecular junction composed of a polyyne bridge connected to SWCNT electrodes. Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (33), 22078-22087 (2017).

8 – Prêmio melhor trabalho. S. M. Corrêa; D. F. S. Ferreira; M. R. S. Siqueira; J. C. Reis-Silva; J. F. P. Leal; C. A. B. da Silva Jr; J. Del Nero. Investigation of electronic transport under mechanical strain in a molecular junction composed of a polyyne bridge connected to SWCNT electrodes. In: The Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology, 7, 2017, Belém.

9 - SILVA, Júlio César Reis da; FERREIRA, D. F. S.; SIQUEIRA, M. R. S.; LEAL, J. F. P.; NERO, J.D. PROPAGAÇÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS 2D SOBRE UMA ANTENA UTILIZANDO O MÉTODO. Radial Point Interpolation Method. In: II Encontro Paraense de Pesquisa em Física e Ensino de Física, 2017, Belém.

10 - LEAL, J. F. P.; REIS-SILVA, J.C.; FERREIRA, D. F. S.; PINHEIRO, F. A. A.; NERO, J.D. Aprimoramento do Transporte Eletrônico em Junções de Derivados da Molécula de Bifenil com Eletrodos de nanotubos de Carbono Metálicos. In: II Encontro Paraense de Pesquisa em Física e Ensino de Física, 2017, Belém.