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

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS HÍBRIDOS DE CARBONO ACOPLADOS EM ELETRODOS DE FE E FE/AU

DENNER FELIPE SILVA FERREIRA
Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero
Co-orientador: Prof. Dr. José Fernando Pereira Leal

DM: 07/18

UFPA/ITEC/PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém -Pará - Brasil
2018

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

DENNER FELIPE SILVA FERREIRA

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS HÍBRIDOS DE CARBONO ACOPLADOS EM ELETRODOS DE FE E FE/AU

DM: 07/18

UFPA/ITEC/PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém - Pará - Brasil
2018

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

DENNER FELIPE SILVA FERREIRA

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS HÍBRIDOS DE CARBONO ACOPLADOS EM ELETRODOS DE FE E FE/AU

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Telecomunicações.

Orientador: Prof. Dr. JORDAN DEL NERO

Co-orientador: Prof. Dr. JOSÉ FERNANDO PEREIRA LEAL

UFPA/ITEC/PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém -Pará - Brasil
2018

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

F383t Ferreira, Denner Felipe Silva
TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS HÍIBRIDOS DE CARBONO ACOPLADOS EM ELETRODOS DE FE E FE/AU / Denner Felipe Silva Ferreira. - 2018.
78 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Jordan Del Nero Del Nero
Coorientação: Prof. Dr. José Fernando Pereira Leal.

1. Nanodispositivos. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Dispositivos Lineares. 4. Eletrônica Molecular. 5. Função de Green de Não Equilíbrio. I. Del Nero, Jordan Del Nero, *orient.* II. Título

---

CDD 537

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

"TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS HÍBRIDOS DE CARBONO E ELETRODOS DE FE E FE/AU"

AUTORA: **DENNER FELIPE SILVA FERREIRA**

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

APROVADA EM: 23/02/2018

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. José Fernando Pereira Leal
(Co-Orientador – UEPA/Castanhal)

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

Prof. Dr. Rodrigo do Monte Gester
(Avaliador Externo – UNIFESSPA)

VISTO:

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

Ad infinitum

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer o professor Jordan Del Nero, por abrir espaço em seu grupo dando uma oportunidade de integração, por momentos de incentivo tanto para crescimento pessoal quanto acadêmico. Ao professor Fernando por ser um grande incientivador e por contínuas suas colaborações ao meu início de carreira acadêmica, como sugestões e correções. Durante o período de mestrado no melhor convívio com o grupo, agradeço ao Marcelo Siqueira por auxílios durante as disciplinas obrigatórios e no dia a dia em que pude aprender e tirar muitas dúvidas, agradecido pela amizade, o prof. Samuel que me auxiliou bastante desde a graduação até os momentos atuais com os códigos do SIESTA. Ao Alberto Guedes, que sempre me ajudou bastante em estudo teórico levando algumas discussões diárias. Em relação ao grupo gostaria de agradecer também ao Elder, Thiago M., Alessandre S., Rodrigo G., Alemão (Carlos A.), Jorsi, Miraci, Mayra, J. C. Santos e J. C. Reis. Obrigado a comunidade e corpo de técnicos da UFPA que contribuem para manter sempre o espírito da universidade viva.

Gostaria de agradecer ao PPGEE que em seu trabalho conjunto forneceram um ótimo programa de ensino e garantiram sempre atender bem os estudantes.

Em especial minha família ao meu pai e mãe que sempre nos seus dias e em seus arduos trabalhos se disponibilizaram e conseguiram sempre proporcionar um conforto. As minhas duas irmãs que sempre estão comigo. Com enorme afeição Walewska B. da Costa, por incentivo sempre aos meus estudos e a quem tenho muita admiração.

Agradeço à agência de financiamento de cunho nacional CNPq, pelo suporte financeiro que possibilitou o acesso a materiais tais como bibliografias, deslocamento, duas publicações internacionais e trabalhos apresentados em encontros nacionais e internacionais (ver Anexo C), um artigo recem submetido e garantiu a minha estadia durante todo o período do mestrado em Belém.

LISTA DE FIGURAS

1.1 Modelo computacional do dispositivo linear a ser investigado em (a) consiste de uma variação de Carbonos ligados ao Fe por meio de um ligante o enxofre e em (b) consiste em uma alternância nos eletrodos de $Fe_2\mathrm{Au}_2$ onde se acoplam também cadeias de Carbono. . 3

2.1 Evolução dos dispositivos Eletrônicos em: (a) Válvulas, (b) Transistor, (c) circuitos Integrados, (d) Microprocessador e (e) Nanodispositivo [14]. 8

2.2 Em (a) Logo IBM criado em nanoescala movendo 35 átomos de Xenônio em uma superfície de Níquel(Ni), feito possível utilzando um STM, créditos da imagem Eigler and Schweizer [52] e (b) trecho transcrito por C. Mirikin da palestra de R. Feynman "*There's Room at the Bottom*" via método Dip-Pen Nanolitografia, que forneceu um novo método nanomanofatura [53]. 9

2.3 Microscopia de uma ponta de um cantilever de AFM, com raio de 1 nm [58]. 10

2.4 Modelo esquemático simplificado que diferencia os modelos de transporte eletrônico em dispositivos semicondutores tais como um transistor, consistindo em uma região que é canal e duas regiões de contato denominadas fonte e dreno, na figura (a) temos o modelo tradicional (difuso) de dispositivos e em (b) modelo esquemático de transporte balístico ($<1\mu m$). Criado baseado em S. Datta [5, 61] 11

2.5 Representação esquemática do diagrama de bandas de energia por três tipos de materiais, em que apresenta duas bandas, uma de valência (BV) e outra de condução (BC). (a)Um condutor em uma temperatura ambiente, uma sobreposição de bandas onde o E_{gap} é muito pequeno na ordem de < 3 eV em (b) modelo para semicondutor em que as energias para transição de elétrons tem > 3 eV e (c) Energia de gap muito grande, em que a chance de condução é quase nula [34]. 13

2.6 Modelo representativo do carbyne tipo *polyyne*. 15

2.7 Modelo computacional de um seguimento de Carbyne onde C1, C2, C3 são representações dos átomos de carbono, para o átomo do tipo *polyyne* onde apresentam comprimento médio de uma ligação simples e uma tripla (C1-C3), enquanto o tipo cumuleno apresenta um comprimento médio tipo dupla ligação (C1-C2). 16

3.1 Fluxograma do ciclo auto consistente de KS, a convergência ocorre partindo da densidade inicial fornecida no sistema. 33
3.2 Esquema de representação da consideração do pseudopotencial. 35
3.3 Esquema para modelo matemático utilzando de uma perturbação agindo sobre um sistema, na figura, os eletrodos são representados por Fonte e Dreno através de funções de onda Ψ_S e Ψ_D respectivamente, os contatos entre dreno e canal (τ_S) e canal e fonte (τ_D) e por Ψ_C representando canal, figura adaptada de [92]. 37

4.1 Modelo computacional de dispositivo linear constiuído na acoplagem de fios de Fe (8 átomos) como eletrodos com átomos de Carbono, com a presença de uma variação nos átomos de carbono na região de canal, para garantir a acoplagem foi utilizado átomo de S. 43
4.2 Modelo computacional de dispositivo linear constiuído na acoplagem de fios de Fe e 2 átomos de Au como eletrodos com átomos de Carbono, com a presença de uma variação nos átomos de carbono na região de canal, para garantir a acoplagem foi utilizado átomo de S. 44
4.3 Análise de energia mínima E_{Min} para o sistema $Fe_4/SC_nS/Fe_4$ com comprimentos de energia mínima em: (a) para $Fe - C_7$, (b) para $Fe - C_8$, (c) para $Fe - C_9$ e (d) para $Fe - C_{10}$. 45
4.4 Análise de energia mínima para o sistema $FeAu - C_n$ com comprimentos de energia mínima em: (a) $FeAu - C_7$, (b) $FeAu - C_8$, (c) $FeAu - C_9$ e (d) $FeAu - C_{10}$. 46
4.5 Curva I-V, em que tem-se a curva característica para a variação na quantidade de átomos de carbono acoplado a eletrodos de Fe, variações para 7, 8, 9 e 10 átomos de carbono sendo respectivamente $Fe - C_7$, $Fe - C_8$, $Fe - C_9$ e $Fe - C_{10}$. A curva para todos os casos apresentam comportamento ôhmico, assim como um crescimento anômalo para o sistema com 7 átomos de carbono, pois até ∼0,20V passa ter uma corrente maior que o dispositivo consecutivo ($Fe - C_8$) e em ∼0,35V maior que $Fe - C9$. 48
4.6 Curva de condutância diferencial (dI/dV) em função da Tensão (V), referente aos dispositivos em: (a) $Fe - C_7$, (b) $Fe - C_8$, (c) $Fe - C_9$ e (d) $Fe - C_{10}$. 48
4.7 Projeção da Densidade de Estados Projetados em função da Energia E–E_F num gráfico de superfície, com eixo z fora do plano, para o dispositivo $Fe - C_n$: (a) $Fe - C_7$, (b) $Fe - C_8$, (c) $Fe - C_9$ e (d) $Fe - C_{10}$. 50
4.8 Transmitância em função da energia, para os sistemas $Fe - C_n$ sob 0V, sendo as curvas em cinza refere-se ao $Fe - C_7$, em vermelho a $Fe - C_8$, em azul $Fe - C_9$ e em verde $Fe - C_{10}$. 51

4.9 Probabilidade de transmissão em função da energia, relacionando os sistemas : (a) Relação da transmissão entre os sistemas $Fe-C_7$ e $Fe-C_8$ em 0,245V e (b) relação da trnasmissão entre os sistemas $Fe-C_7$ e $Fe-C_9$ em 0,35V. Percebe-se para os casos de $Fe-C_7$ uma maior contribuição de energia positiva da molécula passa a contribuir com o aumento da corrente. 51

4.10 Funções de onda dos autocanais de transmissão para os sistemas com eletrodos de Fe acoplados na variação de carbonos como canal, primeiro autocanal (1L), em (a) $Fe-C_7$ com probabilidades de $1{,}5\times10^{-2}$, visualiza-se uma distruição dos elétrons ao longo da cadeia e pouco localizado na região dos eletrodos, em (b) $Fe-C_8$ maior formação de canal na região de eletrodo com probabilidade de $1{,}8\times10^{-2}$, em (c) $Fe-C_9$ formação de canal nas regiões dos eletrodos com probabilidade de $1{,}1\times10^{-1}$ e em (d) $Fe-C_{10}$ com probabilidade de $6{,}1\times10^{-3}$. Isovalor em 0,02. 52

4.11 Funções de onda dos autocanais de transmissão no cruzamento da corrente, em (a) do dispositivo $Fe-C_7$ com $1{,}4\times10^{-5}$ em relação ao $Fe-C_8$ com $1{,}9\times10^{-2}$ sob voltagem 0,245V e em (b) de $Fe-C_7$ com $3{,}9\times10^{-1}$ em relação ao $Fe-C_9$ com $9{,}2\times10^{-2}$ sob voltagem 0,35V. Para o caso da intensidade do sistema $Fe-C_7$ em comparação aos sistemas com $Fe-C_8$ e $Fe-C_9$ em voltagem 0,245 V e 0,35V respectivamente, os autocanais mostram uma maior formação de canal sobre os átomos de carbono no dispositivo $Fe-C_7$. Isovalor em 0,02. 53

4.12 Funções de onda dos autocanais de transmissão para o sistema $Fe-C_{10}$ em região de queda de condutância, em (a) sob 0,30V e (b) sob 0,35V. Isovalor em 0,02. 53

4.13 Curva I-V, para as variações no dispositivo $FeAuC_n$, representa-se nas legendas as correntes em cinza escuro com círculo para $FeAuC_7$, em vermelho com triângulo para $FeAuC_8$, em azul com círculo semipreenchido para $FeAuC_9$ e em verde com losango para $FeAuC_{10}$. As setas indicam pontos de cruzamento entre as correntes para entre dois ou mais sistemas. 55

4.14 Curva de condutância diferencial (dI/dV) em função da Tensão (V), referente aos dispositivos em: (a)$FeAu-C_7$, (b) $FeAu-C_8$, (c) $FeAu-C_9$ e $FeAu-C_{10}$. 56

4.15 Projeção da Densidade de Estados em função da energia E–E_F para o sistema $FeAu-C_n$ em: (a)$FeAu-C_7$, (b) $FeAu-C_8$, (c) $FeAu-C_9$ e (d)$FeAu-C_{10}$. 57

4.16 Regiões de transmissão sob 0V para o dispositivo $FeAu-C_7$, $FeAu-C_8$, $FeAu-C_9$ e $FeAu-C_{10}$. Centralizado o nível de Fermi do dispositivo. 58

4.17 Regiões de transmissão sob 0,15V para os dispositivos $FeAu-C_8$ tracejado em cinza, $FeAu-C_9$ pontilhado vermelho e $FeAu-C_{10}$ linha em azul. Perceptível o alinhamento da transmissão com os níveis de Fermi dos eletrodos. 58

4.18 Funções de onda dos autocanais de transmissão sob 0V, para os dispositivos (a) $FeAu-C_7$ com probabilidade $3{,}2\times10^{-3}$, (b) $FeAu-C_8$ com probabilidade de $3{,}4\times10^{-2}$, (c) $FeAu-C_9$ com probabilidade de $2{,}6\times10^{-1}$ e (d) $FeAu-C_{10}$ com probabilidade de $2{,}2\times10^{-3}$. 59

4.19 Funções de onda dos autocanais de transmissão para primeiro (1L) e segundo (2L) sob 0,15V, para os dispositivos (a) $FeAu-C_8$, (b) $FeAu-C_9$ e (c) $FeAu-C_{10}$. 59

4.20 Funções de onda dos autocanais de transmissão sob 0,21V, para o dispositivo $FeAu - C_8$ com probabilidade de $1{,}4\times10^{-8}$. 60
4.21 Funções de onda dos autocanais de transmissão sob 0,05V, para os dispositivos: (a) $FeAu - C_8$ e (b) $FeAu - C_{10}$. 60

LISTA DE TABELAS

4.1 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais dos dispositivos $FeAu - C_n$ e referente a Fig. 4.3. 45
4.2 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente a Fig. 4.4, dispositivos $FeAu - C_n$. 46

B.1 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_7$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(a). 74
B.2 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_8$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(b). 75
B.3 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_9$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(c). 75
B.4 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_{10}$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(d). 76
B.5 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_7$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(a). 77
B.6 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_8$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(b). 77
B.7 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_9$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(c). 78
B.8 Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_{10}$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(d). 78

SUMÁRIO

Agradecimentos **vi**

Lista de Figuras **vii**

Lista de Tabelas **xi**

Resumo **xiv**

Abstract **xv**

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS **1**

1.1 OBJETIVOS 2

1.1.1 Gerais 2

1.1.2 Específicos 3

1.2 JUSTIFICATIVA 3

1.3 ORGANIZAÇÃO 4

2 O ADVENTO À NANOTECNOLOGIA **5**

2.1 MICROELETRÔNICA 6

2.2 NANOELETRÔNICA 8

2.2.1 Dispositivos Moleculares 11

2.3 TEORIA DE BANDAS 13

2.3.1 Métodos de Construção 14

2.4 O FIO DE CARBONO 15

2.4.1 Propriedades Físicas do Carbyne 16

3 MÉTODOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS **18**

3.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖNDIGER 18

3.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK (SCF) 21

3.2.1 As Equações de Hartree-Fock . . . 21
3.2.2 Método de Hartree-Fock Restrito . . . 24
3.2.3 Método de Hartree-Fock-Roothaan . . . 26
3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE . . . 28
3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 29
3.3.2 Equações de Kohn-Sham (KS) . . . 30
3.3.3 Funcionais de Troca-Correlação $E_{XC}[\rho]$ . . . 33
3.3.4 Método do Pseudopotencial . . . 35
3.4 FUNÇÃO DE GREEN DE NÃO-EQUILÍBRIO . . . 36
3.4.1 Matriz de Densidade de Carga . . . 39
3.4.2 Corrente Elétrica de Probabilidade . . . 40
3.4.3 A Equação da Corrente . . . 41
3.5 O CÓDIGO SIESTA . . . 41

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
4.1 APRESENTAÇÃO . . . 43
4.2 Estruturas e Energia Mínima . . . 44
4.3 ANÁLISES PARA Fe-C_n . . . 47
4.3.1 Corrente e Condutância diferencial em função da Tensão em Fe-C_n . . . 47
4.3.2 Projeção da Densidade de Estados (PDoS) em $Fe - C_n$ . . . 49
4.3.3 Transmitância em Fe-C_n . . . 50
4.3.4 Canais de Condução (Autocanais) em Fe-C_n . . . 51
4.4 ANÁLISES PARA FeAu-C_n . . . 55
4.4.1 Corrente e Condutância diferencial em função da Tensão para FeAu-C_n . . . 55
4.4.2 Projeção da Densidade de Estados (PDoS) em FeAu-C_n . . . 56
4.4.3 Transmitância em FeAu-C_n . . . 58
4.4.4 Canais de Condução (Autocanais) em FeAu-C_n . . . 59

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 62

Bibliografia 64

Apêndices 71

A Equação de Schrödinger Independente do Tempo e Não-Relativística 71

B Estruturas e Comprimentos 74
B.1 Sistema $Fe - C_n$ . . . 74
B.2 Sistema $FeAu - C_n$ . . . 77

C Produções 79

RESUMO

O uso de moléculas únicas para compor dispositivos eletrônicos vem crescendo nos últimos anos, devido os limites previstos na miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Nesta perspectiva, esta pesquisa análisa propriedades de transporte eletrônico via método teórico, em junções moleculares de cadeias de carbono tipo linear, o alótropo Carbyne (Polyyne e Cumuleno) com uma variação na quantidade de carbonos na cadeia acoplados a eletrodos de Fe e Fe/Au, constituindo um fio molecular. As análises permitiram caracterizar curvas de corrente, orbitais moleculares de fronteira, probabilidade de transmissão, curvas de condutância diferencial e a densidade de estados para transporte. Por fim, os resultados averiguaram os efeitos na variação de cadeia, permitiram assimilar uma caracterização de aumento na corrente decorrente ao acréscimo de carbonos para dispositivos com eletrodos de Fe com caracaterísticas semelhantes de cruzamento de correntes sob mesma voltagem, assim como para a segunda proposta com eletrodos de Fe/Au que permitiram visualizar a alternância na densidade de estados em regiões de energia negativa e positiva para carbonos em ímpares e pares respectivamente. Observa-se também efeitos de NDR para alguns dispositivos via acréscimo dos átomos de Au.

Palavras-chaves: Eletrônica Molecular, Transporte Eletrônico Molecular, Dispositivos Lineares.

ABSTRACT

The use of unique molecules to compose electronic devices has been growing in recent years, due to the limits set in the miniaturization of electronic devices. In this perspective, the Carbyne (Polyyne and Cumulene) alottrope with a variation in the amount of carbon in the chain coupled to Fe and Fe / Au electrodes , constituting a molecular yarn. The analyzes allowed to characterize current curves, border molecular orbitals, transmission probability, differential conductance curves and the density of states for transport. Finally, the results verified the effects on the chain variation, allowed to assimilate a characterization of increase in the current due to the addition of carbons to devices with Fe electrodes with similar characteristics of crossing of currents under the same voltage, as well as for the second proposal with Fe / Au electrodes that allowed to visualize the alternation in the density of states in regions of negative and positive energy for carbons in odd and even respectively. Also observed are NDR effects for some devices via addition of the Au atoms.

Keywords: Molecular Electronics, Electronic Molecular Transport, Linear Devices.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

"Pois nós herdamos,
uma herança cósmica..."

Jorge Ben Jor - *Errare Humanum Est*

Propostas no uso de moléculas individuais na indústria química, eletrônica, farmacêutica e entre outros campos da ciência e tecnologia, vem ganhando notoriedade, devido os avanços de técnicas e ferramentas que permitem sínteses e manipulações de materiais em escalas atômicas [1, 2]. Acrescentando a este cenário, têm-se a previsibilidade de aplicações, como consequência da grande variedade de compostos e novas estruturas, que diversificam a disponibilidade de produtos finais.

Na eletrônica, as aplicabilidades no que se trata o uso de moléculas individuais, ganharam prestígio após Avriam e Ratner [3] em 1974 ao proporem um dispositivo eletrônico molecular em nanoescala retificador simples, baseado em uma única molécula orgânica, apresentando desempenho melhor em escala nanométrica, tal dispositivo molecular tinha característica a presença um grupo aceitador e outro grupo doador de elétrons separados por uma ponte de metileno que predomina ligação do tipo *sigma* (σ) fornecendo a possibilidade de preferência de condução.

Ainda, o desejo de utilzar moléculas individuas em componentes eletrônicos, isto é, utilizar moléculas já conhecidas devido suas rotas sínteses já reportadas, formando dispositivo Metal-Molécula-Metal, tem fornecido um ímpeto em técnicas experimentais devida as propriedades de transporte eletrônico [4, 5], assim como também técnicas computacionais para se calcular transporte eletrônico em nanoestruturas [6–9]. Novos estudos, destacam outros aspectos além do transporte eletrônico molecular, sendo assim, características como, mecânicas, ópticas, termoelétricas e efeitos de orientação *spin* com o surgimento de novos fenômenos e características singulares tais como efeito Hall, Magnetoresistência e entre outros para diferentes materiais[10].

Prever qualitativamente e quantitativamente propriedades moleculares é um campo que demanda de técnicas teóricas e experimentais. Em restrito no campo teórico, existe uma variedade de técnicas

tais como os semi-empíricos, *ab initio* e entre outros, entretanto a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theoey*) [11] mostra-se promissor por apresentar ganho em quesito computacional e proximidades com resultados experimentais [12]. Como complemento, a implementação da Função de Green de Não-Equilíbrio (NEGF, do inglês *Non-Equilibrium Green's Function*) em conjunto com a DFT, descreve propriedades de transporte eletrônico molecular, dando as características de um dispositivo molecular. Das vantagens e desvantagens do uso de métodos teóricos, são as limitações de envolver substratos ou influências dinâmicas de meio externo, entretanto também dá-se como vantagem por ser uma análise em conjunto com métodos experimentais, o método teórico infere sobre interferencia de aparalhos que realizem mensuras, dando assim a característica a ideal.

O estudo teórico computacional é versado como um campo favorável para a aplicação no uso de moléculas, hibridizações de inorgânico/orgânico e de desenvolvimento de descrições Físicas. Assim investiga-se um sistema que consiste na acoplagem de um fio de carbono entre eletrodos composto de átomos de Fe e Fe/Au dispostos na forma linear [13]. Em cálculo de estrutura molecular, para garantir a acoplagem orgânico/inorgânico são utilizados *alligator-clips* que são estruturas como Enxofre (S) [14] e Nitrogênio (N) que se apresentaram como ótimos ligantes entre estruturas orgânico e inorgânicas[15].

Assim, primeiro destaca-se de forma condensada técnicas e teorias que contribuiram para o desenvolvimento da microeletrônica, discutindo fatos históricos tais como as dos circuitos integrados que impulsionaram quaisquer tecnologia presente nos dias de hoje em seguida discute-se o conceituação histórica e técnicas desenvolvidas para a nanoeletrônica. Finalmente faz-se um aparato do estado da arte ao objeto de estudo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Gerais

O uso de métodos tal como o DFT em conjunto com NEGF [5, 16], tem grande aceitação por sua confiabilidade de resultados próximos aos dos experimentais, ainda é amplamente utilizada para análise de transporte eletrônico molecular [5, 17]. No campo da eletrônica molecular diversas análises são realizadas em sistemas que consistem em acoplagem Inorgânico/Orgânico, neste mesmo conjunto, propostas em materiais 1D, sistemas que são mínimos para a composição de dispositivos moleculares são alvos de atuais pesquisas. Nesta perspectiva, a pesquisa vislumbra estudar os efeito de transporte eletrônico em dispositivos moleculares lineares: (i) com eletrodos doador e aceitador de Ferro (Fe) e (ii) com influência de uma camada de Ouro (Au) ligados a uma ponte (ou canal) de Fio de Carbono (C) com n variações de 7 à 10 átomos. Interpretação dos efeitos de transporte eletrônico utilizando da DFT [17] com implementação ao método NEGF [5], em sistemas lineares híbridos com moléculas de carbono lineares acopladas em eletrodos de Ferro (Fe) e FeAu, ver Fig.1.1.

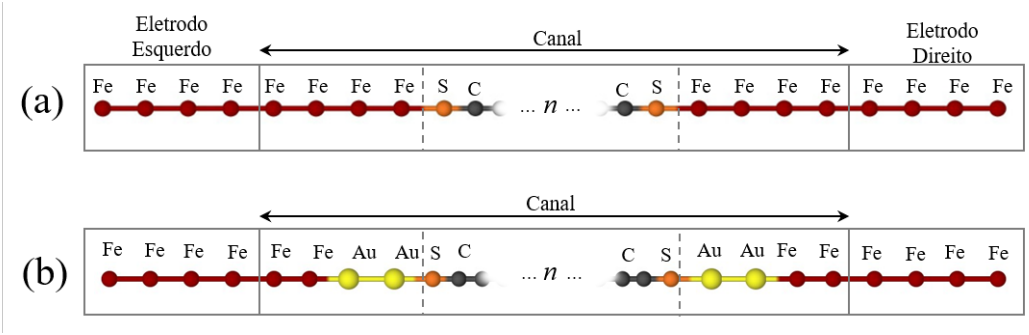


Figura 1.1: Modelo computacional do dispositivo linear a ser investigado em (a) consiste de uma variação de Carbonos ligados ao Fe por meio de um ligante o enxofre e em (b) consiste em uma alternância nos eletrodos de Fe_2Au_2 onde se acoplam também cadeias de Carbono.

1.1.2 Específicos

As investigações baseam-se no uso de métodos teóricos escritos em código computacional SIESTA, TranSIESTA [17] e Inelastica [18], realizando cálculos eletrônicos a fim de encontrar no estado fundamental estruturas de fios moleculares como dispositivo eletrônico (contém eletrodos e canal para transporte), consistindo em um conjunto com 4 átomos de Fe como eletrodos ligados em uma cadeia de Carbyne com n-átomos, isto é, uma variação com cadeias que contenham 7, 8, 9 e 10 átomos de Carbono, para garantir a acoplagem, foram utilizados como ligantes átomos de S, assim como ilustrados na Fig. 1.1 (a) e (b).

Logo, as análises consistem em:

- assinalar a energia mínima de conformação através da variação ao longo do eixo de transporte eletrônico ($\hat{a}_z$), utilizando do método da DFT com o uso do GGA[5] autores PBE [19], garantindo que a força resídual seja menor que 0,05 eV/Å;
- Caracterizar curvas de corrente e de condutância diferencial em função da tensão, relacionando-as com as suas devidas probabilidade de transmissão e projeções de densidade de estados em relação a energia;
- Identificar as regiões de assinatura com maiores contribuições na probabilidade de transmissão;
- Compreender a importância dos autocanais no processo de tansporte eletrônico dos dispositivos.

Por fim, cada caracterização para este tipo de abordagem, utilizando da DFT/NEGF, fornece a resposta do sistema em caso de perturbação via influência de campo, dando as assinaturas características para os dispositivos propostos.

1.2 JUSTIFICATIVA

Em uma escala curta de tempo, os transistores diminuiram dramáticamente, atingindo poucos nanometros. Entretanto essa evolução dos dispositivos vem acompanhada dos limites físicos previstos para os componentes eletrônicos [20, 21]. Além disto, limitações técnicas e falta de compreensão de alguns fenômenos entorno de novos materiais, são alguns limites encontrados para a fabricação destes

dispositivos. Pesquisas que associam o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) associadas a metodologia da NEGF, podem revelar aspectos oriundos desde o funcionamento e a visualização de novos componentes eletrônicos, com aplicabilidade em eletrônica utilizando de dispositivos em escala molecular.

A formação de dispositivos lineares formentam a criação de novos materiais com alta aplicabilidade em dispositivos de computadores [22, 23], ainda, o uso de materiais híbridos orgânicos e inorgâncios, fornecem uma boa perspectiva de adapção e mudança no cenário da eletrônica. Os átomos de carbono são atrativos, por causa da possibilidade de apresentarem em sua forma de hibridização *sp* multiplas ligações, isto signfica, apresentam ligações simples-triplas (*polyyne*) e duplas-duplas (*cumuleno*), além disto é propício a ser utilizado na futura eletrônica molecular graças as suas propriedades Físicas [24]. Ainda como motivações em pesquisas com o uso de cadeias de cabono entre eletrodos inogânicos tais como de Au e Ag, produziram boas propriedades eletrônicas com correntes em escala de μA [25].

Para os inorgânicos R. Pawlak et al. (2016) [26], demonstraram experimentalmente via uso de STM a possibilidade de se isolar uma estrutura monoatômica de Fe, em que suas propriedades eletrônicas tem grandes potenciais de aplicações na computação quântica, isto é, exibem picos de polarização em voltagem zero na condutância, fornecendo assinatura corresponde aos estados de Majoranas vinculados.

Visto estas possibilidades de se obter estruturas orgânico/inorgânico lineares com átomos de Fe com efeitos interessantes para computação, as investigações são entorno da acoplagem de carbono em eletrodos lineares de Fe com átomos ligantes de Enxofre (S) [27, 28].

1.3 ORGANIZAÇÃO

Apresenta-se de forma sucinta da estrututa da dissertação, organizada em 5 Capítulos voltadas ao campo de nanoeletrônica, em que **Capítulo 1** já foi apresentado uma breve discussão entorno do estado da arte, o período em que está sendo investido nanotecnologia, relacionando aos métodos teóricos e justificativa do objeto de estudo.

No **Capítulo 2** discute-se o advento à nanoeletrônica, conceito este fundamental para o objeto de pesquisa, sendo descrito momentos históricos importantes que datam desde revoluções industriais como contextos, tais como também conceitos da Física dos semicondutores, como as concepcções do transporte eletrônico e a mudança entre as escalas dos dispositivos eletrônicos.

No **Capítulo 3** desenvolve-se a metodologia utilizada nesta pesquisa, partindo da equação de Schröndiger, dando ênfase a Teoria de Hartree-Fock (HF) como base para o cálculo multieletrônico e servindo como precedente da DFT e logo após a abordagem da Funçãod de Green de Não-Equilíbrio (NEGF) qie é método teórico de perturbação utilzado para cálculo de transporte eletrônico.

Para o **Capítulo 4**, encontra-se da caracterização eletrônica do sistema: Estruturas e Energia Mínima, curva Corrente - Tensão (I-V) e Condutância, Densidade de Estados Eletrônicos (DOS) e Transmitância.

Por fim o **Capítulo 5** sintetiza o que foi tratado ao longo da dissertação dando ênfase aos resultados em conjunto com revisões de literatura, relatando a importância dos resultados, contribuições da pesquisa e por fim dando espaço para novas propostas e perspectivas futuras.

CAPÍTULO 2

O ADVENTO À NANOELETRÔNICA

"Nossas lentes azuis,
Nossos computadores luz..."

Caetano Veloso - *Um Abraçaço*

Ao se tratar do desenvolvimento tecnológico através dos tempos, a tecnologia foi recriada de acordo com a situação de evolução tecnocientífica decorrente de cada período social. Assim como para a primeira revolução industrial datada no durante o século XVIII, um período em que se desenvolveram estudos e avanços na área de termodinâmica e gases, associava-se a este auge tecnologico máquinas a vapor que utilizavam como fonte de energia o carvão mineral. Na segunda revolução industrial que iniciou no século XIX, em que também, as contribuições foram no uso de máquinas a vapor, houve no ententanto a celebre de uma revolução com o advento no uso da eletricidade, no qual tiveram ocorrências importantes como a criação da primeira lâmpada em 1879 por Thomas A. Edison (1847-1931) constituída inicialmente por filamentos de carvão, anos mais tarde substituido por filamento de bambu carbonizado, além de nomes como os G. Marconi (1874-1973) e N. Tesla (1856-1943) contribuíram para o início de uma comunicação sem fio, geração de energia e projetos tais como da Torre Wardenclyffe, período conhecido como Era Dourada [29, 30].

Os anseios científicos e tecnológicos, por novidades que permitissem visualizar e manipular estruturas e/ou organismos de uma maneira ampliada, levando em consideração os limites físicos humanos, diferente do que já era possível através do uso de microscópios convencionais (com poder de visualização no máximo $0.4 - 0.7\mu$m) provenientes de feitos do século XVIII, se concretizou através da inveção do primeiro microscópio de varredura eletrônico (MEV), elaborado por cientistas alemãs Max Knoll e Ernst Ruska em 1931 [31]. Este primeiro microscópio eletrônico utilizava comprimentos de onda mais curtos que os microscópios presentes naquele período, diferenciando-se pela emissão de feixes de elétrons no lugar de fótons que eram utilizados nos microscópios convencionais. Este seria então o predecessor do desenvolvimento de técnicas e instrumentos para pesquisas em micro e nanoescalas.

Ao longo da década de 40, toda tecnologia predominante baseava-se até então, no uso dos tubos a vácuo, provenientes dos estudos do Efeito Edsion. Estes tubos eram os componentes eletrônicos fundamentais de diversos aparelhos. Uma tecnologia decorrente da necessidade de se controlar a corrente, presente em aparelhos como rádios. Estes dispositivos eram componentes capazes de converter corrente alternada em corrente contínua, amplificador de sinais eletrônicos, comutação de chamadas telefônicas e entre outras funcionalidades. Após contribuições na área de computação, física e matemática por Alan Turing e J. V. Atanasoff [32], foi possível a construção de um supercomputador denominado ENIAC (do termo inglês *Eletronic Numerical Integrator and Calculator*), lançado no início de 1946 para auxiliar em cálculos de balística, em que utilizavam-se entorno de 17 mil tubos à vácuo termiônicos, entretanto a probabilidade de apresentarem defeito com superaquecimento era alta, período foi denominado como a primeira geração de computadores [32].

Este desenvolvimento de computadores que auxiliavam em processamentos de cálculos financeiros, estatísticos e entre outros, auxiliou muitos pesquisadores através de códigos computacionais a realizarem previsões e a economia do tempo de execução de tarefas [33]. Dos grandes avanços tecnológicos, a manipulação em escala nanométrica tem gerado bastante discussões e aberto uma área de concentração denominada nanociência, por apresentar soluções bastante promissoras como cura de doenças dadas como incuráveis, a insurgência de nanomáquinas e aplicações tecnológicas em objetos cada vez menores,aumentando a potencialidade desde capacidade de processamento ao armazenamento em grande escala, dando uma nova ideia de revolução tecnocientífica. Os feitos da microeletrônica serviram como precessores aos avanços e o alcance das atuais tecnologias, estes sustentam a nanoeletrônica, que já se tem tais como telas, fármacos, processadores lógicos, antenas e entre outros circuitos [34, 35].

2.1 MICROELETRÔNICA

Deve-se tratar como um período de revolução tecnológica e também de mudança social, a transição dos sistemas para escala micro, iniciou-se por volta de 1947 [36] com a invenção do transistor por J. Bardeen[1], já idealizado antes por J. E. Lilienfeld como *transistor de efeito de campo* (TEC) em 1925 [38]. Já alguns anos mais tarde, foi realiazado o pedido de patente retrocedido para Lilienfield. Durante este período, houveram diversos os avanços estudos no campo da Física da matéria condensada, o que teve como consequência avanços também na telecomunicação com a miniaturização dos dispositivos, tais como os circuitos integrados.

Entretanto colaborações tais como o um novo ramo da física, conhecida como mecânica quântica, com grandes colaboradores tais como de Broglie, Bohr, Schrödinger e outros, contribuiram para o desenvolvimento de materiais alternativos na eletrônica em tal período, com descrições dos fenômenos físicos [39]. Deve-se ressaltar que no ano de 1958, o fenômeno de tunelamento foi bem descrito por Leo Esaki, que trabalhava na *Sony Corporation*, descrevendo que os elétrons poderiam tunelar através de barreiras potenciais formadas por junções em certos semicondutores [40], assim foi proposto um novo

[1] John Bardeen (1908-1991), laureado duas vezes Nobel de Física, o primeiro 1956 por sua pesquisa sobre semicondutores e transístores e a segunda em 1972 por suas contribuições no desenvolvimento da teoria da supercondutividade e W. Brattain[37].

tipo de semicondutor, conhecido como Diodo de *Esaki*, o que anos mais tarde proveu um prêmio Nobel de Física, devido suas contribuições nos estudos de semicondutores e tunelamento de elétrons.

Os avanços na microeletrônica aconteceram entorno de uma segunda tecnologia, o do circuito integrado patenteado em 1959 por J. Kilby [41], que integralizava semicondutores em placas que ao operarem em conjunto executavam uma função, tais como as calculadoras. Os progressos que ocorreram na microeletrônica em dispositivos construídos a base de Silício (Si), através de uma técnica denominada processo planar, utilzava uma rota de oxidação controlada em que o produto final era uma fina camada isolante de SiO_2 que separava os transistores de outros elementos no circuito integrado, realizado inicialmente por J. Hoerni [42]. Anteriormente a este período F. Braun já havia postulado trabalho empírico sobre o retificador em 1874, denominado de retificador de PdS [42]. Alguns anos depois, visando constante evolução dos circuitos integrados, em 1965 Gordon Moore[2][43] co-fundador da INTEL[3], observou que a cada nova geração de microprocessadores, a quantidade de componentes seria quatro vezes maior a cada três anos, o que consequentemente aumentaria exponencialmente a densiade de transistores em processadores, denominando assim uma lei empírica conhecida como Lei de Moore.

Após a inserção dos circuitos integrado, a busca foi incentivada com o passar dos tempos por dispositivos menores e que tivessem grande desempenho, dentre os feitos alcançados na produção dos circuitos integrados, destaca-se a fotolitografia [1], método este empregado atualmente na construção dos microprocessadores, um processo em que se baseia-se em sobrepor sobre superfície de Si uma camada fotossensível que depois de exposto a luz dá-se a forma de um novo circuito.

Ao se tratar da microeletrônica e o desenvolvimento dos circuitos integrados, deve-se dar ênfase aos materiais utilizados na construção de tais dispositivos, assim, os constituintes mais comuns encontrados nos semicondutores, são materiais como Boro (B), Magnésio (Mg), Gálio (Ga), Selênio (Se) e entre outros, mas a maior parcela presentes nos semicondutores é do Si e o Germânio (Ge) [34, 42] são utilizados para efeito de dopagem com ganho ou perdas de acordo com a funcionalidade do componente eletrônico necessário. Os limites para dispositivos eletrônicos vão de embate com os limites Físicos de funcionalidade devido as altas frequências de operação que podem criar campos que induzem e alteram a funcionalidade dos circuitos integrados, o que ocorre também para a construção dos CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) já define-se também tamanho limite empregado para o seu funcionamento [44]. Um modelo esquemátimo da evolução dos dispositivos pode ser visto na Fig. 2.1, em que cada período aproximado, partindo das valvulas para o transistor, a inserção dos circuitos integrados a fabricação dos microprocessadores e por fim o atual estágio da inserção dos dispositivos moleculares.

Logo após algumas décadas da evolução dos circuitos integrados, os limites físicos fundamentais previstos para a miniaturização está se aproximando. A microeletrônica é o alicerce da nanoeletrônica, pois muitos estudos de fenômenos ligados com o surgimento de alguns componentes eletrônicos, que são utilizados atualmente na tecnologia, servem como base para idealização de novos produtos com as mesmas funcionalidades em espaços menores e também ter características de vários dispositivos em somente um, modulando somente a voltagem. Os marcos tecnológicos da microeletrônica que partiram

[2]Em seu artigo, Gordon Moore faz uma relação que o tempo médio de evolução seria entorno de 18 meses.

[3]Atualmente uma das maiores densenvolvedoras de microprocessadores.

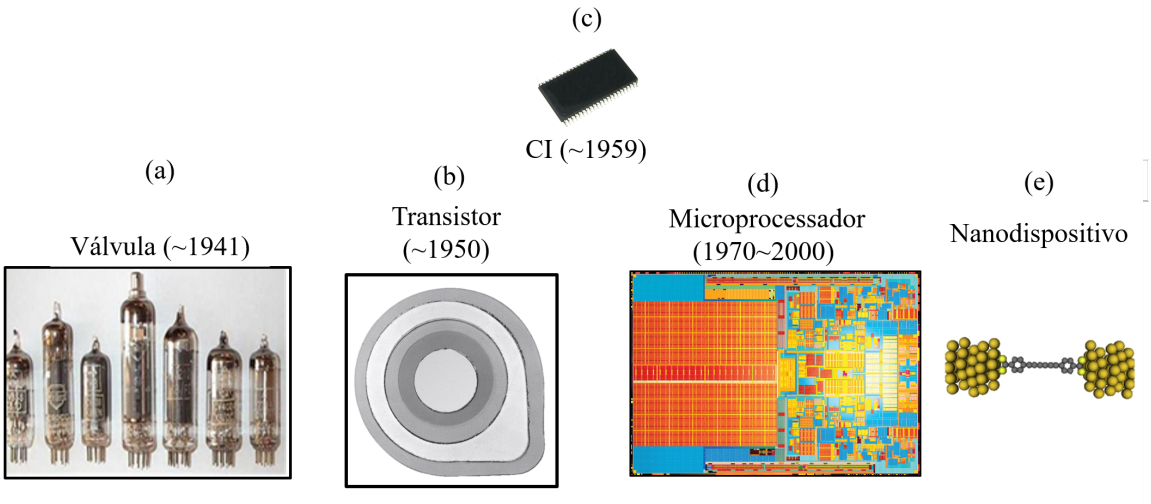


Figura 2.1: Evolução dos dispositivos Eletrônicos em: (a) Válvulas, (b) Transistor, (c) circuitos Integrados, (d) Microprocessador e (e) Nanodispositivo [14].

do século XX e perduram até então, forneceram substratos e teorias importantes para o aprimoramento da miniaturização, o que favoreceu o surgimento da nanoeletrônica.

2.2 NANOELETRÔNICA

O início do uso do termo de nanotecnologia, ocorreu através da palestra intitulada "*There is plenty of room at the bottom*" (ou em português, "Há mais espaço lá embaixo") por R. P. Feynman em 1959 [45, 46], nesta palestra que também foi transcrita, indagou-se sobre o desenvolvimento científico na virada do milênio, no caso ano 2000, que possívelmente estaria sendo questionado em 1960 para o avanço na miniaturização ou seja que importância estaria sendo dado as pesquisas em nanotecnologia durante aquele período, ainda, neste mesmo discurso, comparava os avanços durante aquele período dos motores a combustão em relação com os tamanhos já alcançados até então.

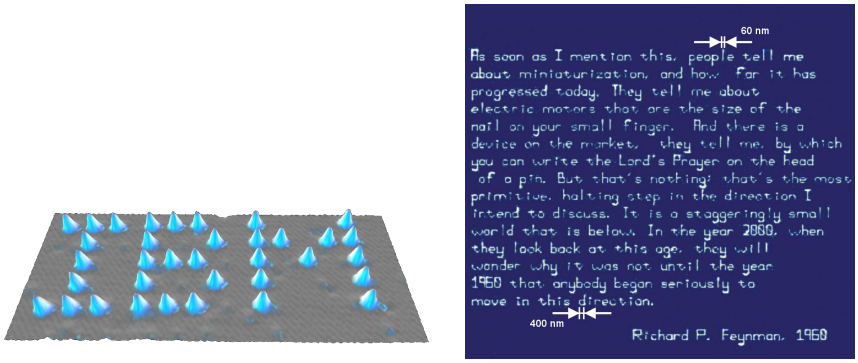
Com o avanço de tecnologias que permitiam o uso de computadores em cálculos computacionais em previsões físicas, no ano de 1970, J. People e seu grupo ao densenvolveram o *software* Gaussian [47], sendo este o pioneiro no uso de computadores para cálculos computacionais, com algoritimos de soluções de química em escala nanométrica. Sugere-se que os pioneiros na nanoeletrônica na década de 70 foram H. Kuhn, em conjunto com Mann, Polymeropoulos e Sagiv [16] com a técnica de *self-assembly* ou automontagem no preparo de estruturas moleculares sobre substratos sólidos que utilizavam de uma disperção por forças simples.

Tratado como o Estado da Arte[4], a manipulação e visualização em nanoescala ganhou uma ferramenta em 1981 por dedicação de um grupo da IBM em Zurick, que desenvolveu um aparelho denominado STM (do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) permitindo estudos avançados em nanoeletrônica dando auxílio com maior poder de visualização de moléculas. Dentre os avanços no ano de 1989, ainda com a IBM através do grupo liderado por Don Eigler [48] realizou um feito histórico que permitiu a manipu-

[4]Denomina-se Estado da Arte como o mais alto nível de desenvolvimento técno-científico, desde técnias a aparelhos

lação de átomo a átomo reproduzindo em uma superfície o nome "IBM" escrito com átomos de Xe, ver Fig. 2.2(a). Ainda dos fatos que impulsionaram pesquisas nas área da nanociência, a descoberta dos fulerenos em 1985 por H. Kroto, R. Curl e R. Smalley, proporcionou um grande interesse em aplicações dos alótropos do carbono [49].

Já em 1999, Chad Mirikin transcreveu um trecho da palestra de 1959 de Richard Feynman, ver Fig.2.2(b), em uma superfície em que as espessuras das letras chegavam a ter entorno de 60 nm, utilizando da técnica de nanolitografia (fotolitografia em escala nano) [1, 50]. No ano posterior, James. M. Tour e A. Reed (2000), discutiram os avanços dos circuitos e possibilidades de inserir moléculas individuais que funcionariam como *switches* moleculares, realizando assim um chaveamento, com potenciais de aplicações na computação[51].



(a) (b)

Figura 2.2: Em (a) Logo IBM criado em nanoescala movendo 35 átomos de Xenônio em uma superfície de Níquel(Ni), feito possível utilzando um STM, créditos da imagem Eigler and Schweizer [52] e (b) trecho transcrito por C. Mirikin da palestra de R. Feynman "*There's Room at the Bottom*" via método Dip-Pen Nanolitografia, que forneceu um novo método nano-manofatura [53].

Em um curto intervalo de tempo, o método conhecido como Litografia Controlada via *Feedback* (FCL), permitiu que pesquisadores utilizassem o STM, para construir de forma seletiva e precisa moléculas e átomos, permitindo assim o estudo químico em nível de molecuar, formando assim uma porta para a construção de protótipos de dispositivos e outra estruturas em escalas atômicas [54].

No ano de 2006, a equipe liderada por J. M. Tour desenvolveu um nanocarro, apresentado em forma de H, em que utilizava de Fulerenos como rodas, movendo-se sobre uma superfície de Au, movendo-se sob a influencia de campo externo de um STM ou com a variação da temperatura na superfície [55]. Uma das diferenças na nanoeletrônica é o uso de sistemas que baseiam-se em materiais orgânicos para como componente eletrônico. Já em 2016, um novo método de montagem como peças de Lego, permitiu a construção sobre estruturas para a fabricação atômica a base de carbono do tipo *bottom-up* com perspectivas de aplicações em eletrônica molecular, óptica e dispositivos de sensores, investigando o uso de moléculas CTPA (do inglês *Arbonyl-Bridged-Triphenylamine*) em *zig-zag* e distribuidos na forma de anéis [56].

Em termos de possibilidades, E. Drexler formulou um possível mecanismo que pode ser construído, ou seja, incientivando a nanoconstrução, denominado de moinho molecular cria a possibilidade de ter uma

precisão de escala atômica [45]. Técnicas atuais, permitem estudos em polímeros, realizando processos utilizando microscópios AFM, ver Fig. (2.3), podem ser estudados através de sondagem, uma técnica popular na área é através da funcionalização de pontas de cantilevers AFM e realizar diversos ciclos, onde alguns perfis de força realizam extração de forma organizada de aglomerados, permitindo a manipulações com grandes precisões de moléculas individuais [57].

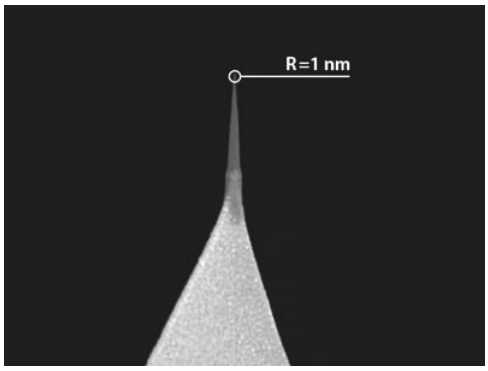


Figura 2.3: Microscopia de uma ponta de um cantilever de AFM, com raio de 1 nm [58].

Uma campo inovador na nanoeletrônica, é a spintrônica, dando novas funcionalidades em dispositivos para controle de fluxo, caracterizando-se por uso de spins eletrônicos responsáveis para armazanamento [10]. As descobertas do uso dos efeitos magnéticos gerados por spins, forneceram em 2007 o prêmio Nobel, devido aos trabalhos dos efeitos da magnetoresistencia, em que atualmente utiliza-se do fenômeno da magnetoresistência a fim de gerar memórias magnéticas e também ampliaram a capacidade de armazenar dados.

Dentre os métodos de estudos em nanoeletrônica, tem-se três componentes a serem consideradas de Teoria, Modelagem e computação, onde cada uma destas desempenha um papel crucial nos avanços e incentivos em estudos da nanoeletrônica, onde ao nível Teoria, dá-se aos modelos matemáticos que explicam fenômenos, tais como métodos de Hartree-Fock, semiempíricos, *ab initio*, Teoria do Funcional da Densidade e entre outros [5].

As pesquisas no campo da eletrônica molecular seguem em diferentes vertentes devido métodos de fabricação de nanodispositivos, com isso, vantagens da eletrônica molecular estão relacionadas ao tamanho, versátilidade e novas funcionalidades e o contorno aos limites físicos dos sistemas baseados em Si [59]. Avanços já podem ser percebidos quanto aos dispositivos OLED, células solares, sensores, diodos emissores de luz (LED, do inglês *Light Emitting Diode*), pontos quânticos (QD, do inglês *Quantum Dots*) e dispositivos unimoleculares. Dentre estes destacam-se os OLEDs (do inglês *Organic Light Emitting Diode*) que tem ampla aplicação comercial tais como telas de TVs, smartphones, tablets e entre outros dispositivos que utilizem de telas, tornando materiais finos e leves, tais como televisores da *Sony* que apresentam expessuras comparadas com as de cartão de crédito.

No campo da Nanociência, foi disponibilizado de forma experimental os resultados de um estudo de armazenamento de informações utilizando átomos, através do momento magnético, onde os autores utilizaram um STM, em que através de uma técnica desenvolvida pelo grupo de pesquisadores permitiu mensurar o campo magnético dipolar gerado por um átomo de Hólimo (Ho), onde aplicava-se uma tensão

de radiofrequência através na ponta do STM em um átomo de Fe (que funcionaria como sensor), onde a informação era detectada através de uma alteração anômala na condutância que correspondia a frequência de "Larmor", correspondendo ao estado magnético do Ho onde inicialmente a informação era gravada alterando o seu momento magnético [60].

Atualmente na escala de miniaturização os transistores chegam a ocupar uma escala de 10 nm [16], que integram desde microchips para *smathphones*, processadores e circuitos integrados, placas de vídeo e entre outros dispositivos.

2.2.1 Dispositivos Moleculares

As mudanças físicas para a condução nos materiais pode ser explicada através do tipo de transporte que ocorre nas diferentes escalas, isto é, em escalas maiores que 1 μm denomina-se como transporte difuso, variando amplamente coma temperatura do material e menores que 1 μm ocorre o transporte do típo balístico.

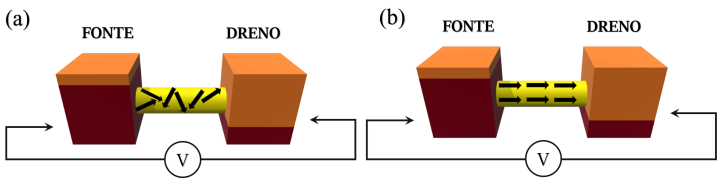


Figura 2.4: Modelo esquemático simplificado que diferencia os modelos de transporte eletrônico em dispositivos semicondutores tais como um transistor, consistindo em uma região que é canal e duas regiões de contato denominadas fonte e dreno, na figura (a) temos o modelo tradicional (difuso) de dispositivos e em (b) modelo esquemático de transporte balístico ($<1\mu m$). Criado baseado em S. Datta [5, 61]

Na Fig. 2.4(a) temos o fluxo de corrente em um dispositivo to tipo difusão, o que no entendimento usual ao aplicar uma diferença de potencial entre os contatos é induzida uma corrente que está diretamente relacionada a resistência do material

$$R = \frac{V}{I} \tag{2.1}$$

A equação 2.1 é conhecida como lei de Ohm. Ao buscar o inverso do resistencial, teremos a condutância do dispositivo

$$G \equiv \frac{1}{R} = \frac{\sigma A}{L} \tag{2.2}$$

sendo

$$\sigma = \frac{q^2 n \tau}{m} = \tilde{\mu} q n \tag{2.3}$$

em que m é a massa efetiva e n número de elétrons. Normalmente a condutância dependerá da secção transversal inversamente proporcional ao longo de seu comprimente, em que σ é o parâmetro intríseco para cada material chamado de condutividade, o que está relacionado diretamente com as bandas de

energia do material, que pode ser explicado através do modelo de Drude proposto em 1900 para explicar propriedades de transporte de elétrons, em que relaciona a densidade de corrente e o campo elétrico do material, através de

$$\mathbf{J} = \left(\frac{nq^2\tau}{m}\right)\mathbf{E} \tag{2.4}$$

Novamente a resistência balística pode ser generalizada através

$$\begin{aligned} R &= \frac{h}{q^2}\frac{1}{M}\left(1+\frac{L}{\lambda}\right) \\ R &= R_B + R_B\left(\frac{L}{\lambda}\right) \end{aligned} \tag{2.5}$$

onde M é o número de canais disponíveis, λ é o caminho livre médio e L é comprimento do dispositivo, caso $\lambda >> L$, este termo final vai se aproximar de zero, então forneceria a resistência ideal para um tranporte do tipo balístico. Na Figura 2.4 (b) temos o tipo de transporte balístico, as mudanças na resistencia e condutãncia em escalas menores são reescritas em termos balísticos, em que

$$R_B = \frac{h}{q^2}\frac{1}{M} \simeq 25k\Omega \times \frac{1}{M} \tag{2.6}$$

$$G_B = \frac{q^2}{h}M \simeq 40\mu S \times M \tag{2.7}$$

tal q e h são constantes fundamentais e M representa o número efetivo de canais disponíveis para a condução.

Ao longo dos anos esses dispositivos tem diminuido o seu tamanho, em exemplo destes fatos, somente em 1984 os transistores saíram de um tamanho de 10 μm para 1 μm e no ano de 2014 foram desenvovidas técnicas que permitiram alcançar uma escala de 10 nm. Por se tratar de sistemas em escalas pequenas, surgem assim vertentes de estudo na nananoeletrônica, até então os métodos experimentais e métodos teóricos, dos quais se complementam.

O transporte em semicondutores inorgânicos, em exemplo os baseados em silício, é explicado através de uma deslocalização eletrônica e uma formação de bandas de valência e condução, onde denomina-se a região vazia que separam os estados como energia de *gap* (E_{gap}), acrescido de defeitos estruturais ou efeitos dopagem, conseguem acrescentar na banda proibida .

Através de explicações em Teoria do Orbital Molecular (TOM) o transporte eletrônico unimolecular ocorre na transição de elétrons dos orbitais moleculares de mais alta energia HOMO (parte doadora da molécula) para os desocupados de mais baixa energia LUMO (parte aceitadora da molécula). Os dispositivos moleculares que tem caráter retificador apresentam como característica, assimetria molecular, decorrente do momento dipolo. No ano de 1998, Cee's Dekker's Group criaram um transistor a partir de estudos no nanotubo de carbono, enquanto em 1999, dois trabalhos como os de James M. Tour da Race University e Mark A. Reed de Yale University, assim como os trabalhos de James Heath e Fraser Stoddart demostraram que moléculas individuais poderiam funcionar como *switches* moleculares [62].

Ainda, ao tratar de materiais condutores, isolantes e semicondutores, deve-se atentar ao efeito exercido nos elétrons de valência em uma rede cristalina, explicado através da Teoria de Bandas.

2.3 TEORIA DE BANDAS

Ao se tratar de sólidos e moléculas ou precisamente sobre a condutividade eletrônica, podemos distinguir os sólidos em dois tipos; um sendo *condutor metálico* e outro *semicondutor*, ainda existe os que são *isolantes* que se distinguem nos termos em que os níveis de energia superiores são níveis proibidos. Atribui-se buracos, uma consequencia dos elétrons que ficam livres em um cristal e como decorrencia a sua ausência em uma ligação denomina-se "buraco", desta forma quando existe um buraco o átomo da ligação.

O modelo de teoria de bandas é uma alternatia ao modelo de elétrons livres, que explicava as propriedades de transporte eletrônico em metais, um modelo clássico, entretanto não descreve propriedades dos isolantes e semicondutores.

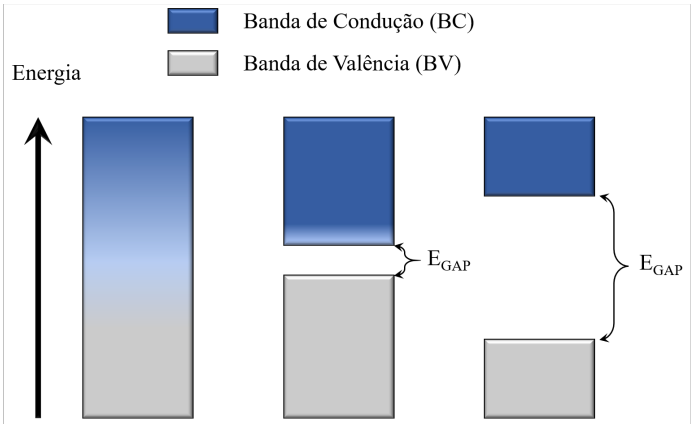


Figura 2.5: Representação esquemática do diagrama de bandas de energia por três tipos de materiais, em que apresenta duas bandas, uma de valência (BV) e outra de condução (BC). (a)Um condutor em uma temperatura ambiente, uma sobreposição de bandas onde o E_{gap} é muito pequeno na ordem de < 3 eV em (b) modelo para semicondutor em que as energias para transição de elétrons tem > 3 eV e (c) Energia de gap muito grande, em que a chance de condução é quase nula [34].

A Fig.2.5, equematiza o diagrama de bandas de energia nos diferentes tipos de materiais, demonstrando a abertura de gap, entre banda condução (BC) e a banda de valência (BV) [34]. Denomina-se intrínsecos um semicondutor onde a banda de valência está totalmente preenchida e a banda de condução encontra-se vazia em temperatura em 0 K. Para os que apresentam impurezas ao longo da rede do material, estes sofrem o que se chama de efeito dopagem, são denominados semicondutores extrínsecos.

Ainda, a interação entre os orbitais ligantes ocupados chama-se de banda de valência e a interação entre orbitais antiligantes desocupados será chamada de banda de condução. Contudo a Energia de Gap (E_{gap}) pode ser medida como $E_{gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$. Os elétrons da banda de valência podem ser deslocados para a banda de condução por efeitos de campo elétrico, mudança de temperatura, incidência de fonte luminosa, tal que consigam energia necessária para superar o gap. Este E_{GAP} pode decorrer da distância entre orbitais que estão ocupados e os que não estão ocupados. Para o caso da energia de

diferença entre a banda de valência e a banda de condução seja nula, caracteriza-se como condutor. Por outro lado, se houver aproximadamente de 0.1 a 3 eV de Egap, então objeto em investigação caracteriza-se um semicondutor, assim, por fim acima de 3 eV de diferença têm-se um isolante e abaixo de 0.1 eV é característica de um material condutor [34].

A energia do HOMO mede um caráter de "elétron-doador", sendo assim quanto maior a sua energia maior será seu caráter do tipo doador. De caráter análogo, para a região de LUMO, a sua característica tem um caráter de "elétron-aceitador"como consequência quanto menor a sua energia, menor será a resistência [63].

2.3.1 Métodos de Construção

Dentre as metodologias de construção, são denominadas como "*bottom-top*" e as "*top-down*", da metodologia "*bottom-top*" designa-se para o tipo de construção estruturas orientada de baixo para cima, através de pontas de microscópios e de deposição de substratos, pode-se criar estruturas através como se fossem blocos, neste método é possível ter uma precisão maior e qualidade de composto entretanto tem-se um perda na quantidade criada e custo, ainda, as do tipo "*top-down*" permitem criar estruturas através da eliminação de camadas ou por limpeza vinda de cima para baixo, permitindo criar em uma escala maior entretanto a precisão e repetibilidade da mesma estrutura não é obtida com precisão.

Em 1998 após a descoberta do nanotubo de carbono por S. Iijima, foi relatada a construção de um transistor utilizando um CNT [64] via experimental. Recentemente S. Kassem et al [2], ofereceram como proposta, uma nova máquina que trabalha baseado em rotinas, manipulando átomos individuais, tal como foi demonstrado a adição de cadeias de tiol, alcenos e aldeidos em processos de reações, ao proporem o trabalho reafrimam que máquinas moleculares programáveis terão papeis significativos em sínteses moleculares.

Na medicina, aplicações de nanotubos de carbono em testes com sucesso, em vacinas chamadas antitumorais contra poliomelite [65]. O desenvolvimento da nanoeletrônica, tem como contribuições em métodos teóricos que realizam a previsão e mensuras experimentais, ainda a modelagem de circuitos. Para a modelagem de circuitos lógicos computacionais, em 2000, J. C. Ellenbogen e J. C. Love [21] propuseram o uso de moléculas com eletrodos de nanotubos de carbono com índices quirais variados, isto é, características de semicondutor, como suficiente para compor um circuito integrado em computadores, em conjunto com moléculas conjugadas, qualificando quanto a sua aplicação a chaveadores.

Outros avanços previstos é uma área de concentração em nanorobótica, os "*Nanobots*", de forma otimista estes nanorobôs que seriam capazes de manipular átomos, o que teria capacidade de fabricar dispositivos em grande escala, remodelando e reconstruindo substâncias. Entretanto grandes riscos giram entorno desta sonhada tecnologia, denotado por um termo inglês, o "*Grey goo*" seria o risco da autoreplicação desordenada destes robôs, isto é, destruir tudo para reconstruir mais máquinas caso não houvesse um controle [45].

2.4 O FIO DE CARBONO

O carbono é um elemento versátil que pode apresentar diversas configurações em relação a sua distribuição ao longo de sua rede ou célula unitária, isto é, graças a propriedade de hibridizações entre seus orbitais s e p, sendo estas sp, sp^2 e sp^3, com configurações espaciais aproximadas em linear, planar ou estruturas tridimensionais. Das hibridizações e suas respectivas formas alotrópicas, isto é, materiais diferentes formados por uma reorganização espaciais dos orbitais hibridizados de um determinado elemento, tem-se para o carbono de forma tridimensional, o carvão, diamante, para uma estrutura planar tem-se o grafeno, phagrapheno, graphyne, para dimensões quasi-1D tem-se o nanotubo de carbono (CNT). Entretanto os de dimensões linerares (1D) tem-se uma forma alotrópica *carbyne* (sp^1), ressalta-se que estes não são cristais, entretanto obedecem a uma parâmetro de rede, para alguns autores é questionável quanto a sua classificação cristalina.

A nomenclatura do Carbyne, vem do Carbon + yne, terminação − yne tem a natureza da estrutura de acetilênicos e alquino. O Carbyne também pode ser chamado de outros termos visto seus derivados de *Polyyne*, visto que o seu termo carbyne é um genérico para qualquer outra estrutura molecular que exiba várias ligações alternada entre simples e triplas ligações, sendo também membro da família dos *Polyynes*. Existem controvérsias ao falarmos de *polyynes* e *Carbyne*, alguns autores falam que a diferença está na quantidade de átomos de carbono na cadeia, em que Polyynes chegam a ter cerca de 44 átomos, já para Carbyne é indefinido o tamanho de átomos. Importante ressaltar que o *carbyne* pode apresentar características transitórias quando submetidos a forças de estresses entre características típicas do *polyyne* denominando o então de α-*Carbyne* e para características de ligações carbonos em ligações duplas β-*Carbyne* ou cumulenos, define-se neste trabalho ao se referir ao Carbyne caracteriza-o como *polyyne* [66].

Um fio molecular praticamente útil deve proporcionar uma condutância elevada e estável ao longo de um intervalo de tensão aplicada. Logo, assim como as cadeias de carbono (cumulenes) foram propostos como fios moleculares ideais, o *carbyne* também se apresenta como um bom promissor para eletrônica molecular[24, 67].

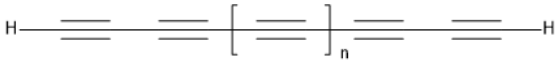


Figura 2.6: Modelo representativo do carbyne tipo *polyyne*.

O Carbyne é um alótropo unidimensional (1D), ver Figura. 2.6. A sua descoberta e síntese deu-se no ano de 1885, Baeyer realizou uma tentativa de sintetize, entretanto, suas tentativas falharam o que induziu a concluir que tal feito não fosse alcançável. Na antiga USSR (União das Repúblicas Socialistas Soviéticas) no ano de 1960, foi publicado uma síntese de estruturas de Carbyne e em 1971 confirmada como uma nova forma alotrópica do carbono, sendo então patenteada com prioridade retroativa a novembro de 1960 [68]. As primeiras estruturas foram preparadas através da condensação do vapor de carbono em 2600 K, formando assim *cyanoacetylenes* uma cadeia polimérica.

O Carbyne em natura foi encontrado em estruturas de meteoritos que se chocaram no ambi-

ente terrestre, em crateras em Ries na Alemanha no ano de 1968 [66]. Algumas pesquisas mostram o quão resistente o Carbyne pode ser, em que poderiam ser ainda estáveis mesmo quando submetido a temperaturas 2700K à 4500K [66–68].

Atualmente na literatura encontram-se uma diversas técnicas de sínteses dos materiais de carbono, para são bem parecidos comparada com processos de produção CNT, mas podem ser preparados através da transformação de fase de materiais de carbono ou também por métodos de pirólise de polímeros, além de ablação a laser em líquidos [69] assim como também submissão à arco-elétrico [67]. Outros processos como deposição de fase gasosa, crescimento epitaxial e por desfragmentação de grafeno ou nanotubos, entretanto a maior cadeia via síntese contém ao longo de seu eixo central com e terminações encapsuladas contém 44 átomos.

Visto as grandes aplicações em potencial dos alótropos do carbono, interesses no estudo do *carbyne* vêm aumentando. Por fim, a molécula de *carbyne*, é um composto promissor em aplicações médicas, pois apresenta uma boa compatibilidade biológica (biocompatibilidade), podendo ser utilizado em implantes ou reconstrução, além da sugestão técnica de aplicação do carbyne na síntese de diamantes [66].

2.4.1 Propriedades Físicas do Carbyne

Os alótropos cumuleno e carbyne que constituem os fios de carbono apresentam características físicas distintas, tais como o Módulo de *Young* para algumas estruturas chegam a atingir entorno de 32,7 TPa, o que surpreende para um material tão pequeno e apresentar módulo de elasticidade tão alto, sendo de um fio molecular[67, 70]. Os fios de carbono obedecem a hibridização do tipo s e p, que formam ângulo de 180°. A propriedade mais básica do Carbyne é a sua rigidez sob tração, que pode ser definido através de,

$$C = \frac{1}{a}\frac{\partial^2 E'}{\partial \mathcal{E}^2} \tag{2.8}$$

a unidade "a" é o comprimento médio da célula unitária definida por 2.565 Å [71], ver Figura 2.7. Para se obter a célula unitária da rede do Carbyne, considerando um conjunto com 3 átomos de carbono, ver Figura. 2.7, define-se que C1 – C2 tem o comprimento de uma ligação simples e C2 – C3 tem o comprimento de uma ligação tripla, assim a diferença C1 – C3 = a, é o que vai se repetir por toda estrutura, assim dando a célula unitária. Suas ligações simples são entorno de 1,4 Å, as triplas ligações

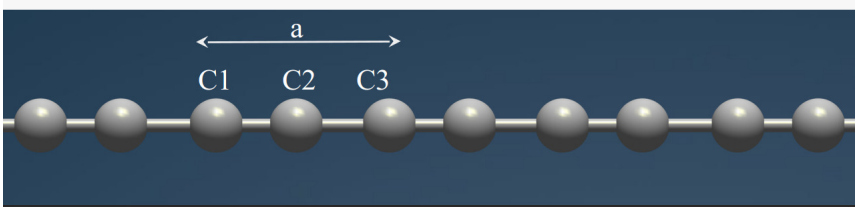


Figura 2.7: Modelo computacional de um seguimento de Carbyne onde C1, C2, C3 são representações dos átomos de carbono, para o átomo do tipo *polyyne* onde apresentam comprimento médio de uma ligação simples e uma tripla (C1-C3), enquanto o tipo cumuleno apresenta um comprimento médio tipo dupla ligação (C1-C2).

chegam a ter aproximadamente 1,2 Å e uma ligação intermediária por dupla tem aproximadamente de

1,3 Å. Para os cumulenos as ligações entre carbono-carbono Quando submetidos a trações, o *carbyne* tem uma rigidez de 95,56 eVÅ, valores maiores do que nanotubos e folhas de grafeno[67]. Estudos de forças de ruptura mostram que para cadeia de *carbyne* essas forças variam entre 9,3–11,7 nN [70]. Quando encapsulados por SWCNTs as propriedades dos tubos modificam completamente aumentando sua resistência. A medida que aumenta o tamanho dos anéis de *carbyne* a rigidez da estrutura aumenta Essas cadeias lineares vêm sendo investigada a anos [24], pois apresentam estrutura estáveis quando submetidos à elevadas temperaturas e pressões. O *carbyne* têm sido sintetizados por processos de sublimação de grafite de forma pirolítica e desidroalogenação1 de polímeros [69].

Devido à sua estabilidade química decorrente de suas ligações triplas, propriedades mecânicas e a abundancia do carbono, o *carbyne* apresenta enorme potencial de aplicações na nanotecnologia, como um fio com caracteristicas de transistor e grandes potenciais [25]. Casari et al. [24], demonstra as boas interações entre as cadeias de carbyne com estruturas de grafeno através de um acoplamento entre estruturas do tipo sp e sp^2.

Os sistemas de fios de carbono apresentam os verdadeiros materiais 1D, as boas propriedades elétricas do Carbyne estão diretamente relacionadas aos efeitos de conjugação dos elétrons π, que dependendo de sua cadeia o caracteriza como semicondutores ou condutores. Um dos efeitos discutido em relação aos fios de carbono é a distorção de Pierels [24], esta distorção afirma que a mudança na alternância no comprimento de ligações no fio linear do carbono, tem uma tendência a maior estabilidade para o carbyne tipo *polyyne* que correspodenria a energia mínima do que para do tipo cumuleno correspondendo sem alternância no comprimento da ligação e menor estabilidade.

Das aplicações do *Carbyne* variam desde o uso como fio molecular, possíveis antenas em Terahertz[72], biosensor, dispositivo de armazenamento de energia, dispositivos de ressonância, agente de reforço em nanocompostos ou nanoeletrônica[67]. O Carbyne apresenta grande prospectiva em aplicações na microeletrônica, vista a aplicabilidade e os ajustes ao atual cenário tecnológico, Prazdnikov [73] projetou um dispositivo a base de Carbyne com efeito de transistor que poderia ser integrável às tecnologias a base de silício.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS

"Eu tô te confundindo
Prá te esclarecer..."

Tom Zé - *Tô*

Dentre os métodos utilizados em estudos teóricos na nanoeletrônica, o formalismo implementado via computacional e que utiliza de aproximações com validades por previsões coerentes com resultados experimentais, amplamente utilizado a DFT. Por consequência da complexidade dos cálculos com sistemas multieletrônicos envolvendo muitos corpos, desenvolveram-se algoritimos que auxiliam na pesquisa com rapidez e precisão.

Abaixo segue o método teórico que encontra-se implementado em códigos computacionais, base para a compreensão dos fenômenos e descrição dos sistemas desenvolvidos. Neste trabalho foram utilizados como recursos dois *softwares* que apresentam confiabilidade, por apresentarem através de testes, resultados condizentes com os experimentais, assim o pacote *SIESTA* [17] auxiliou no desenvolvimento da pesquisa.

3.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖNDIGER

Para investigação de sistemas físicos em regime atômico, os conceitos da mecânica clássica não descrevem bem as propriedades reais destes sistemas. Ao se tratar da descrição de sistemas com n-átomos, deve-se recorrer ao uso da mecânica quântica, as descrições destes sistemas tanto quantitativo quanto qualitativo, podem ser feitas através da equação proposta por E. Schröndiger em 1926 [74]. O uso desta equação, parte do presuposto de que toda a informação da dinâmica de um sistema está contido no módulo quadrático da função de onda $|\Psi(\mathbf{r})|^2$, descrevendo através de uma probabilidade de se encontrar

um elétron, utilizando da integração das probabilidades em uma determinada região, ou seja descrever o comportamento da uma partícula nesta dada região.

A fim de descrever o comportamento de sistemas evoluídos temporalmente e de caráter ondulatório, tem-se a Equação de Schröndiger dependente do tempo, que tem como solução particular a equação de onda que descreve os níveis quantizados de energia e propriedades ondulatórias da matéria. Para sistemas moleculares, ou átomos polieletrônicos considera-se o caso para n-partículas, a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n)$, descreve-se a equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística para um sistema [75], onde em muitos casos os potenciais não dependem explicitamente do tempo, logo a equação com dependencias espaciais é dado através,

$$\widehat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \tag{3.1}$$

o operador Hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}$ é escrito em termos da soma das energias, em que a função de onda Ψ atua sobre ele, dando a energia total do sistema como resposta,

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{T} + \widehat{V} \tag{3.2}$$

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \tag{3.3}$$

Isto é, na Equação (3.3) é uma soma dos operadores energia, cinética ($\widehat{T}$) e potencial ($\widehat{V}$). Ainda substituindo (3.2) em (3.1), é possível obter,

$$-\frac{\hbar}{2m} \bigtriangledown^2 \Psi(\mathbf{r}) + \widehat{V}(\mathbf{r}) = \widehat{E}\Psi(\mathbf{r}) \tag{3.4}$$

Assim para o Hamiltoniano envolvendo muitos corpos, tais como elétrons e núcleos, desmembrando os operadores potenciais e cinéticos, poderá ser expresso como,

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{T}_N + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{NN} \tag{3.5}$$

sendo então $\widehat{T}_N$ o operador de energia cinética dos núcleos, $\widehat{T}_e$ o operador de energia cinética dos elétrons e os operadores $\widehat{V}_{ee}$,$\widehat{V}_{Ne}$ e $\widehat{V}_{NN}$ são de energia cinética interação: elétron-elétron, núcleo-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Tais operadores tem as seguintes expressões,

$$\widehat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\bigtriangledown_\alpha^2}{M_\alpha}$$

$$\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{n} \bigtriangledown_i^2$$

$$\widehat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i>j}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\widehat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}}$$
$$\widehat{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\alpha>\beta}^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

Em que $\hbar$ é o termo da constante de Planck (h) dividido por 2π, o termo M_α é a massa do núcleo atômico, ainda Z_α a carga do núcleo, o $R_{i\alpha}$ a distância entre elétron (i) e o núcleo (α). Tem-se que a Equação (3.5) com as expressões dos operadores acima,

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{\bigtriangledown_\alpha^2}{M_\alpha} - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\bigtriangledown_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\sum_{i>j}^{n}\frac{1}{r_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\alpha>\beta}^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.6)$$

Já a equação de Schrödinger indepentende do tempo e não-relativística em unidades atômicas, seu desenvolvimento encontra-se no Anexo 1, em que o operador Hamiltoniano multieletrônico é dado por,

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\sum_{\alpha}^{N}\frac{\bigtriangledown_\alpha^2}{M_\alpha} - \sum_{i=1}^{n}\frac{\bigtriangledown_i^2}{2} + \sum_{i=n}^{n}\sum_{i>j}^{n}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} + \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta>\alpha}^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.7)$$

Os termos serão posteriormente multiplicados por constantes universais conhecidas [63]. Ainda, é levado em consideração uma aproximação, em que os núcleos por serem mais massivos que os elétrons ($\frac{m_e}{m_p} \simeq 1836$ vezes) teriam um comportamento quase estático, isto levaria a parte correspondente da energia cinética dos núcleos à zero. Então considera-se a parte do potencial núcleo-núcleo separável do Hamiltoniano sendo uma solução separável, dando assim somente um novo Hamiltoniano depente da parte eletrônica (Hamiltoniano eletrônico $\widehat{\mathcal{H}}_\varepsilon$),

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_\varepsilon + \widehat{V}_{NN} \quad (3.8)$$

A equação de Schrödinger não é analítica para moléculas. Assim como método facilitador para obter a energia relacionada ao Hamiltoniano eletrônico, foi proposto o uso da aproximação de Born-Oppenheimer [5], que separa o hamiltoniano através de um dependente do movimento nuclear e outro somento do movimento dos elétrons,

$$\widehat{\mathcal{H}}_\varepsilon|\Phi_\varepsilon\rangle = E_\varepsilon|\Phi_\varepsilon\rangle \quad (3.9)$$

onde Φ_ε é a função onda eletrônica. Os termos da energia cinética nuclear na Eq. (3.7) torna-se $\widehat{T}_N = 0$. Assim, a energia total do sistema é dado como,

$$E_T = E_\varepsilon + \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\alpha>\beta}^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.10)$$

O segundo termo da Eq. (3.10) envolvido no somatório refere-se a consideração da repulsão eletrostática entre os núcleos, passa a ser um termo constante no sistema. Uma técnica utilizada para garantir a

mais baixa energia do sistema através da equação de Schröndiger, é usodo método variacional, sendo um sistema para o estado Ψ, o valor esperado da energia pode ser dado como,

$$E[\Psi] = \frac{\langle\Psi|\widehat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{3.11}$$

sendo que na forma normalizada,

$$\langle\Psi|\widehat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = \int \Psi * \widehat{\mathcal{H}}\Psi d\mathbf{r} \tag{3.12}$$

Assim garante que a energia (E_0) para o estado de equilíbrio quando se é verdadeiro que Ψ_0 é o estado de equilíbrio e a energia $E[\Psi_0] = E_0$, assim,

$$E_0 = min E[\Psi] \tag{3.13}$$

A equação de Schröndiger é uma equação para cálculo de sistema que envolvam n-elétrons, entretanto a solução analítica torna-se em muitos casos inviável por se tratar de um problema de elétrons itinerantes. Logo para estudar tais sistemas buscam-se métodos alternativos de aproximações que apresentem soluções precisas e contenham a física necessária. Das aproximações temos as propostas realizadas por D. R. Hartree e V. Fock.

3.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK (SCF)

Uma nova metodologia desenvolvida no início de 1927 após as publicações das Equações de Schröendiger, baseando-se em considerações de L. Thomas e E. Fermi sobre métodos estatísticos para determinar propriedades atômicas e vários corpos, modelo *Thomas-Fermi* (TF), permitindo calcular uma aproximação para um gás de férmions movendo-se através de um campo gerado pelos núcleos. Neste mesmo ano, D. R. Hartree propôs o chamado *Método do Campo Auto-Consistente* (SCF) para cálculo multieletrônico, dando assim uma considerando que os elétrons movem-se em orbitais indepentes, tem-se então o potencial efetivo ou de campo médio gerado.

O tratamento matemático faz com que inicialmente o movimento de elétrons em cada átomo seja independente de outros eletrons, sem vínculo. Logo, o que deve ser levado para o tratamento é o Hamiltoniano eletrônico, tal que possa ser decomposto em componentes monoeletrônicos.

Os avanços teóricos e computacionais se devem ao método desenvolvido por D. R. Hartree, onde admitiu que cala elétron se move sob a ação de um campo externo e da repulsão média dos outros elétrons atuantes [76]. O método de Hartree-Fock é denominado como *ab initio*[1].

3.2.1 As Equações de Hartree-Fock

O Hamiltoniano total de um sistema com N partículas é a soma dos operadores independentes, logo podemos expressar como produto das funções de onda para cada partícula, a função de onda total

[1]Do termo em latim = do início, ou de primeiros princípios. Os método ab initio são métodos baseados em cálculos teóricos.

é expressa como,

$$\Psi(1,2,...,n) = \psi_1^{(1)} \otimes \psi_2^{(2)} \otimes ... \otimes \psi_n^{(n)} \tag{3.14}$$

Em que Ψ é conhecido como função de onda ou Orbital Molecular (OM) e o produto $\psi_n^{(n)}$. A aproximação gera um conjunto de n equações diferenciais lineares com operador $\widehat{H}_\varepsilon$,

$$\widehat{\mathcal{H}}_\varepsilon = \sum_{\upsilon=1}^{n} \left(-\frac{\nabla_\upsilon^2}{2} - \sum_{\varsigma=1}^{n} \frac{1}{|\mathbf{r}_\varsigma - \mathbf{r}_\upsilon|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\upsilon \neq \nu}^{n} \frac{1}{|\mathbf{r}_\nu - \mathbf{r}_\upsilon|} \tag{3.15}$$

onde υ, ν são elétrons distribuidos espacialmente e ς sendo posição nuclear. Condensando os termos do primeiro somatório:

$$\widehat{h}_\upsilon(\upsilon) = -\frac{\nabla_\upsilon^2}{2} - \sum_{\varsigma=1}^{n} \frac{1}{|\mathbf{r}_\varsigma - \mathbf{r}_\upsilon|} \tag{3.16}$$

onde $\widehat{h}_\upsilon(\upsilon)$ é um operador Hamiltoniano para um partícula do υ-ésimo elétron. Assim, substituindo (3.16) em (3.15), temos como o hamiltoniano eletrônico como um conjunto de n equações lineares sendo reescrito em um nova equação,

$$\widehat{\mathcal{H}}_\varepsilon = \sum_{\upsilon=1}^{n} \widehat{h}_\upsilon(\upsilon) + \frac{1}{2} \sum_{\upsilon \neq \nu}^{n} \frac{1}{|\mathbf{r}_\nu - \mathbf{r}_\upsilon|} \tag{3.17}$$

tal que Ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Para este método a função de onda pode ser descrita como produto antissimétrico de orbitais *spin*, então, cada orbital spin seria um produto de um orbital espacial ϕ_i

Para incluir no método a antissimetria, Fock e Slater em 1930 utilizaram do Determinante de Slater, utilizando do determinante para expandir Ψ em funções determinadas, onde a matriz quadrada deste determinante é nulo, sendo linearmente dependentes e satisfazem o *Princípio de Exclusão de Pauli*.

$$\Psi_0 \approx \Psi_\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_{n_e}) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_i^\alpha(1) & \psi_i^\beta(1) & ... & \psi_m^\beta(1) \\ \psi_i^\alpha(2) & \psi_i^\beta(2) & ... & \psi_m^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i^\alpha(n_e) & \psi_i^\beta(n_e) & \cdots & \psi_m^\beta(n_e) \end{vmatrix} \tag{3.18}$$

O fator $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ que aparece à frente da matriz é o termo de normalização da função. Essa equação nos diz que podemos escrever uma função de onda polieletrôica como um produto dos spinorbitais, em que termos de ψ_i^ξ são chamados de spinorbitais, onde ξ os estados de spin (α, β), descrito como:

$$\xi = \begin{cases} \alpha & = & +\frac{1}{2}(\upsilon) \uparrow (up) \\ \beta & = & -\frac{1}{2}(\upsilon) \downarrow (down) \end{cases} \tag{3.19}$$

A ideia base para cálculo de estrutura eletrônica é contemplada através do desenvolvimento da Teoria de HF, em que anos mais tarde foi sendo modificada como modo de aprimorar aproximações.

Partindo que a aproximação de HF é um método em que os *spin*-orbitais estão sendo levados em consideração e que foi possível se obter a mínima energia, o valor esperado para o Hamiltoniano é dado por . Para representar um sistema de camada fechada (2n) que assume diferentes *spins*, aplicando então o operador dado na Eq.(3.18) na Eq. (3.17), teremos:

$$E_{HF} = \langle \Psi_\varepsilon | \sum_{\upsilon}^{2n} \widehat{h}(\upsilon) | \Psi_\varepsilon \rangle + \langle \Psi_\varepsilon | \frac{1}{2} \sum_{\upsilon \neq \nu}^{2n} \frac{1}{|\mathbf{r}_\nu - \mathbf{r}_\upsilon|} | \Psi_\varepsilon \rangle \tag{3.20}$$

Separando em duas equações teremos então as seguintes equações,

$$\langle\Psi_\varepsilon|\sum_{\upsilon}^{2n}\widehat{h}(\upsilon)|\Psi_\varepsilon\rangle = \langle\Psi_\varepsilon|\Omega_1|\Psi_\varepsilon\rangle \tag{3.21}$$

$$\langle\Psi_\varepsilon|\frac{1}{2}\sum_{\upsilon\neq\nu}^{2n}\frac{1}{|\mathbf{r}_\nu-\mathbf{r}_\upsilon|}|\Psi_\varepsilon\rangle = \langle\Psi_\varepsilon|\Omega_2|\Psi_\varepsilon\rangle \tag{3.22}$$

Para um sistema de camada fechada, a equação tem a seguinte característica,

$$\Psi_\varepsilon = \frac{1}{(2n_e!)^2}\sum_{i=1}^{n_e!}(-1)^{p_i}P_i\{(\psi_1\alpha)^{(1)}\psi_1\beta^{(2)}\dots\psi_{n_e}\alpha)^{(2n_e-1)}\psi_{n_e}\beta^{(2n)}\} \tag{3.23}$$

onde P_i é o operador de i-ésima permutação dos índices n_e, e por fim p_i o número de troca de permutações satisfazendo a Eq. (3.18). Para se demonstrar as Funções de Hartree são LI (Linearmente Independentes), deve-se realizar que as funções eletrônicas $\Psi_\mathcal{E}$ são ortogonais, logo realiza-se a consideração, onde que,

$$\int\Psi_\varepsilon^*\Psi_\varepsilon d\tau = 1 \tag{3.24}$$

então como Ψ_ε já foi dado para um sistema de camada fechada, tem-se a substituição na equação anterior, o que se torna com os termos do somatório fora da integral,

$$\int\Psi_\varepsilon^*\Psi_\varepsilon d\tau = \frac{1}{n_e!}\sum_{k=1}^{n!}\sum_{m=1}^{n!}(-1)^{p_k}(-1)^{p_m}\int\cdots\int P_k\left[\psi_1^{*(1)}\psi_2^{*(2)}\dots\psi_n^{*(n)}\right] P_m\left[\psi_1^{*(1)}\psi_2^{*(2)}\dots\psi_n^{*(n)}\right]d\tau_1\dots d\tau_n \tag{3.25}$$

Sendo que P é o operador Hermitiano. Para os termos diferentes (k≠m), por considerar que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, os termos se generalizam a formar,

$$\int\Psi_\varepsilon^*\Psi_\varepsilon d\tau = \frac{1}{ne!}\sum_{i=1}^{n_e!}\int\psi_1^{*(1)}\psi_1^{(1)}d\tau_1\cdots\int\psi_i^{*(i)}\psi_i^{(i)}d\tau_i \tag{3.26}$$

A expressão para o valor esperado do Hamiltoniano no estado Ψ_ε resultará em,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle\Psi_\varepsilon|\mathcal{H}|\Psi_\varepsilon\rangle \\ E_{HF} &= 2\sum_{i=1}^{2n}\mathcal{H}_{ii}+\sum_{\substack{i,j\\ i>j}}^{2n}(2J_{ij}-K_{ij}) \end{aligned} \tag{3.27}$$

em que os termos $\mathcal{H}_{ii}, J_{ij}$ e K_{ij} são as seguintes integrais

$$\mathcal{H}_{ii} = \int\psi_i^{*(\upsilon)}\widehat{h}(\upsilon)\psi_i^{(\upsilon)}d\tau^\upsilon \tag{3.28}$$

$$J_{ij} = \int\psi_i^{*(\upsilon)}\psi_j^{*(\nu)}\frac{1}{r^{\upsilon\nu}}\psi_i^{(\upsilon)}\psi_j^{(\nu)}d\tau^{\upsilon\nu} \tag{3.29}$$

$$K_{ij} = \int\psi_i^{*(\upsilon)}\psi_j^{*(\nu)}\frac{1}{r^{\upsilon\nu}\psi}\psi_i^{*(\nu)}\psi_j^{*(\upsilon)}d\tau^{\upsilon\nu} \tag{3.30}$$

Da Eq. (3.29) temos a integral do campo dos núcleos, ou integral de Coulomb . Entretanto a Eq.(3.30) é a integral de Troca, o que não corresponde à um análogo clássico. Partindo destas expressões, é possível se obter Operadores relacionados tais como $\widehat{J}_j^\nu$ como operador de Coulomb e o operador de

Troca como $\widehat{K}_j^{\nu}$ que aos ser aplicado junto a um possível estado $|\psi_j^{(\nu)}\rangle$ resultará no autovalor. A equação de HF, nos fornece não somente a dependencia da aproximação do orbital como também que os elétrons sofrem ações médias de outros elétrons. As soluções para a equação podem ser reescritas utilizando $\frac{N}{2}$ associadas a um par de spins, sendo assim a solução pode ser dado como:

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{\substack{i>j \\ i,j}}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{3.31}$$

Entretanto a solução por meio numérico das equações de HF tornam-se um procedimento demorado. Dado este problema até para computadores, outras técnicas foram desenvolvidas, tais como as de *Combinação Linear de Orbital Atômico - Orbital Molecular* (LCAO-MO)[77].

3.2.2 Método de Hartree-Fock Restrito

O formalismo do método de HF restrito utiliza dos spins orbitais restritos, utilizando uma mesma função para os spins up (α) e down (β). Assim, dá-se a equação de Schrodinger, que relaciona o operador Hamiltoniano eletrônico ($\widehat{H}_{\mathcal{E}}$) como,

$$\widehat{H}_{\mathcal{E}} = \sum_{\upsilon=1}^{\frac{N}{2}} \widehat{h}(\upsilon) + \frac{1}{2}\sum_{\upsilon\neq\nu}^{\frac{N}{2}} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \tag{3.32}$$

em que determina-se como funcional de HF, em termos dos operadores φ, como resposta fornecerá a energia do sistema,

$$E[\varphi] = \int \varphi^* \widehat{H}_{\mathcal{E}} \varphi d\tau \tag{3.33}$$

Considerando que as funções sejam de um sistema de camada fechada, isto é, as funções espaciais obedecem os termos de $\frac{N}{2}$, resultando,

$$E_{[\varphi_1,\varphi_2,\ldots,\varphi_{\frac{N}{2}}]} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{i,j}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{3.34}$$

O método de se obter a energia mínima para encontrar a equação de HF, é através da consideração de vínculos para que os OM sejam ortogonais, assim,

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau - \delta_{ij} = 0 \tag{3.35}$$

utilizando dos multiplicadores de Lagrange,

$$\mathcal{L}_{\varphi_1,\varphi_2,\ldots,\varphi_{\frac{N}{2}}} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^{\frac{N}{2}} \mathcal{E}_{ij} \left(\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau - \delta_{ij} \right) \tag{3.36}$$

onde os coeficientes $\mathcal{E}_{ij}$ são cognominados multiplicadores de Lagrange. Já o funcional $\mathcal{L}$ é minimizado através da seguinte relação,

$$\delta\mathcal{L} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \delta h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{\frac{N}{2}} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^{\frac{N}{2}} \mathcal{E}_{ij} \left(\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau - \delta_{ij} \right) \tag{3.37}$$

ao desenvolver os termos da expressão, tem-se a seguinte equação,

$$\delta\mathcal{L} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}}\int(\delta\varphi_i^*\widehat{h}\varphi_i d\tau) + 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}}\int\varphi_i^*\widehat{h}_i(\delta\varphi_i d\tau)d\tau + 2\sum_{\substack{i,j\\i>j}}^{\frac{N}{2}}\left(\delta\int\varphi_i^*\widehat{J}_j\varphi_i d\tau\right) + \\ -\sum_{\substack{i,j\\i>j}}^{\frac{N}{2}}\left(\delta\int\varphi_i^*\widehat{K}_j\varphi_i d\tau\right) - \sum_{i,j=1}^{\frac{N}{2}}\mathcal{E}_{ij}\left(\delta\int\varphi_i^*\varphi_j d\delta\right) \tag{3.38}$$

com a variação, $\delta = 0$, realizando as devidas substituições dos operadores de Troca e de Coulomb, assim como a forma de h_i em suas formas integrais,

$$\delta\mathcal{L} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}}\int(\delta\varphi_i^*)\left\{\left[\widehat{h} + \sum_{j}^{\frac{N}{2}}(2\widehat{J}_j - \widehat{K}_j)\right]\varphi_i - \sum_{j}^{\frac{N}{2}}\varphi_j\mathcal{E}_{ji}\right\}d\tau + \\ +2\sum_{i}^{\frac{N}{2}}\int(\delta\varphi_i)\left\{\left[\widehat{h}^* + \sum_{j}^{\frac{N}{2}}(2\widehat{J}_j^* - \widehat{K}_j^*)\right]\varphi_i^* - \sum_{j}^{\frac{N}{2}}\varphi_j^*\mathcal{E}_{ji}\right\}d\tau \tag{3.39}$$

Como a condição de contorno implica que $\delta\mathcal{L} = 0$, tem-se a seguinte resposta,

$$\left[\widehat{h} + \sum_{j}^{\frac{N}{2}}(2\widehat{J}_j - \widehat{K}_j)\right]\varphi_i = \sum_{j}^{\frac{N}{2}}\varphi_j\mathcal{E}_{ji} \\ \left[\widehat{h}^* + \sum_{j}^{\frac{N}{2}}(2\widehat{J}_j^* - \widehat{K}_j^*)\right]\varphi_i^* = \sum_{j}^{\frac{N}{2}}\varphi_j^*\mathcal{E}_{ji} \tag{3.40}$$

como φ_j são linearmente independentes, implica que $\mathcal{E}_{ji} = \mathcal{E}_{ij}^*$, logo para o operador de Fock,

$$\widehat{\mathcal{F}} = \widehat{h} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}}(2\widehat{J}_j - \widehat{K}_j) \tag{3.41}$$

$$\widehat{\mathcal{F}}\varphi_i = \sum_{j}^{\frac{N}{2}}\varphi_j\mathcal{E}_{ij} \tag{3.42}$$

$$\tag{3.43}$$

em forma matricial pode ser escrito assim como já enunciado anteriormente,

$$\widehat{\mathcal{F}}\bar{\varphi} = \bar{\varphi}\bar{\mathcal{E}} \tag{3.44}$$

ou

$$\widehat{\mathcal{F}}_{HF}\varphi_k = \mathcal{E}_k\varphi_k \tag{3.45}$$

sendo que, o valor esperado da energia $\mathcal{E}_k$ utilizando por notação de Dirac, obtem-se,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_k &= \langle\varphi_k|\mathcal{F}|\varphi_k\rangle \\ &= \left\langle\varphi_k|\widehat{h}|\varphi_k\right\rangle + \sum_u\left(2\langle\varphi_k|\mathcal{J}_u|\varphi_k\rangle - \langle\varphi_k|\mathcal{H}_u|\varphi_k\rangle\right)\end{aligned} \tag{3.46}$$

Fornencendo como resultado,

$$\mathcal{E}_k = h_k + \sum_u(2J_{ij} - K_{ij}) \tag{3.47}$$

3.2.3 Método de Hartree-Fock-Roothaan

Proposta realizada por Hall e Roothaan, de forma independente, estas equações contribuíram para o método denominado como LCAO-MO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos). Introduzindo um conjunto de funções com bases espaciais conhecidas $\sum^{u} \chi_k$ e coeficientes $\sum^{u} C_k$. Aplicando o método variacional no funcional $\widehat{H}_{Elet}$ determina-se então o operador de Fock e a energia do estado fundamental para um sistema de camada fechada (2n). Baseando-se na teoria de orbitais molecurales a combinação linear dos orbitais podem ser escritos em termos de ϕ_j,

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{u} C_{kj}\chi_k(\mathbf{r}) \tag{3.48}$$

sendo k o número de funções base do conjunto, χ_k representando o k-ésimo orbital atômico e ϕ_j o j-ésimo orbital molecular. A normalização dos orbitais atômicos é dada pela Eq. (3.49).

$$\int \chi_k^* \chi_k d\tau = 1 \tag{3.49}$$

Utilizando de uma notação matricial o problema pode ser descrito assim como,

$$\bar{\chi} = (\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_u) \tag{3.50}$$

$$\bar{C}_j = \begin{bmatrix} C_{1j} \\ C_{2j} \\ \vdots \\ C_{uj} \end{bmatrix} \tag{3.51}$$

$$\tag{3.52}$$

$$\bar{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{u1} & C_{u2} & \dots & C_{un} \end{pmatrix} \tag{3.53}$$

em que u é o quantitativo de orbitais atômicos linearmente independentes. O objetivo é definir o conjunto de coeficiente C_{kj} para que forneça a energia mínima para o funcional F_{HK}. Então tem-se através dos orbitais atômicos independentes,

$$h_j = \int \varphi_j^* \widehat{h} \varphi_j d\tau = \int \left(\sum_{k=1}^{u} \chi_k C_{kj} \right)^* \widehat{h} \left(\sum_{w=1}^{u} \chi_w C_{wj} \right) \tag{3.54}$$

do densenvolvimento tem-se,

$$h_j = \sum_{k=1}^{u} \sum_{w=1}^{u} C_{kj}^* C_{wj}^* h_{kw} \tag{3.55}$$

sendo,

$$\bar{h} = h_{kw} = \int \chi_k^* \widehat{h} \chi_w d\tau \tag{3.56}$$

denominada Hamiltoniano do Caroço,

$$H_{kw} = T_{kw} + V_{kw} \tag{3.57}$$

Em forma de matriz a equação assume,

$$h_j = \bar{C}_j^\dagger \bar{h} \bar{C}_j \tag{3.58}$$

aplicando-se na integral de Coulomb (J_{ij}), tem-se

$$J_{ij} \quad = \quad \int \varphi_i^{*(\upsilon)} \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\upsilon\nu}} \varphi_i^{(\upsilon)} \varphi_j^{(\nu)} d\tau^{\upsilon\nu} \tag{3.59}$$

expandindo nos termos de soma, o operador pode ser dado através da seguinte equação,

$$J_{ij} = \int \left(\sum_{k=1}^{u} \chi_k^{\upsilon} C_{ki} \right)^* \left(\sum_{p=1}^{u} \chi_p^{\nu} C_{pj} \right)^* \frac{1}{r^{\nu\upsilon}} \left(\sum_{k=1}^{u} \chi_w^{\upsilon} C_{wi} \right) \left(\sum_{t=1}^{u} \chi_t^{\nu} C_{tj} \right) d\tau \tag{3.60}$$

em termos de somatórios tem-se,

$$J_{ij} = \sum_{k=1}^{u} \sum_{p=1}^{u} \sum_{w=1}^{u} \sum_{t=1}^{u} C_{ki}^* C_{pj}^* C_{wi} C_{tj} \int \chi_k^{*(\upsilon)} \chi_p^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\upsilon\nu}} \chi_w^{(\upsilon)} \chi_t^{(\nu)} d\tau^{\upsilon\nu} \tag{3.61}$$

Na forma matricial pode ser concedio como,

$$J_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i \tag{3.62}$$

A integral de Troca é dado por,

$$K_{ij} = \int \varphi_i^{*(\upsilon)} \varphi_i^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\upsilon\nu}} \varphi_i^{(\nu)} \varphi_i^{(\upsilon)} d\tau^{\upsilon\nu} \tag{3.63}$$

em uma representação matricial,

$$J_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i \tag{3.64}$$

para a integral de Troca, tem a seguinte representação similar, em sua forma matricial,

$$K_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{K}_j \bar{C}_i \tag{3.65}$$

por formar um conjunto ortogonal, isto é da normalização de φ_i e φ_j, é possível se obter,

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \int \left(\sum_{k=1}^{u} \chi_k C_{ki} \right)^* \left(\sum_{q=1}^{u} \chi_r C_{rj} \right) d\tau \quad &= \quad \sum_{kr}^{u} C_{ki}^* \left(\int \chi_k^* \chi_r d\tau \right) C_{rj} \\ \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \quad &= \quad \bar{C}_i^\dagger \bar{\mathcal{S}} \bar{C}_j = \delta_{ij} \end{aligned} \tag{3.66}$$

sendo $\bar{\mathcal{S}}$ a matriz de sobreposição ou matriz métrica, uma matriz Hermitiana quadrada de magnitude $0 \leq \mathcal{S}_{\nu\mu} \leq 1$. Os elementos fora da diagonal principal são menores que 1, e os seus sinais dependem do sinal das duas funções de base.

$$\mathcal{S}_{kq} = \int \chi_k^* \chi_q d\tau \tag{3.67}$$

Utilizando o método variacional e os multiplicadores indeterminados de Lagrange.

$$\mathcal{L}_{[\bar{C}_1,\bar{C}_2,\ldots,\bar{C}_b]} = 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{\substack{i>j \\ i,j}}^{\frac{N}{2}} \left(2\bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i - \bar{C}_i^\dagger K_j \bar{C}_i\right) - \sum_{i,j}^{\frac{N}{2}} \mathcal{E}_{ij} \left(\bar{C}_i^\dagger \bar{\mathcal{S}} \bar{C}_j - \delta_{ij}\right) \tag{3.68}$$

após o desenvolvimento de algumas equações, é definida a matriz de HFR na forma matricial,

$$\bar{\mathcal{F}}_{HFR} = \bar{h} + \sum_{j}^{\frac{N}{2}} (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \tag{3.69}$$

ou pode ser reescrito em termos matriciais,

$$\bar{\mathcal{F}}'_{HFR} \bar{C}' = \bar{C}' \bar{\mathcal{E}} \tag{3.70}$$

onde $\bar{\mathcal{E}}$ é a matriz diagonal das energias dos orbitais, oriunda da multiplicação dos termos dos tensores,

$$\bar{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \mathcal{E}_1 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_k \end{pmatrix} \tag{3.71}$$

O método de HF utiliza uma média das repulsões entre os elétrons, sendo assim, não levando em consideração uma repulsão instântanea entre os pares de elétrons. Em um sistema mais próximo do real, os movimento dos elétrons afetam os dos demais dando assim a denominação de correlação, o que gera um erro no cálculo de energias de sistemas em estados fundamentais encontrando-se em uma variação de 0,5% a 1,0 %.

O processo de cálculo obedece um diagrama onde inicia-se na escolha das funções base χ_u e os coeficientes C_{ui}, posteriormente constroem-se os orbitais moleculares φ_i, assim é possível montar a matriz para se definir o operador de Fock ($\mathcal{F}$) e assim resolvida a equação que como resposta terá-se os novos orbitais, se convergir de acordo com os parâmetros, se obedecer é possível se obter a energia e assim as propriedades moleculares, para caso de convergência, novamente é realizado o calculo dos elementos da matriz de Fock com os novos orbitais obtidos, a fim de obter uma outra aproximação até que o ciclo garanta a convergência.

3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A DFT consolidou-se a partir de dois teoremas fundamentais propostos por P. Honhenberg e W. Kohn no ano de 1964 [78]. Diferentemente sugere que para se calcular a interação de um sistema multieletrônico no estado fundamental seja através de um funcional da densidade [79]. Dentro deste contexto a DFT vem como alternativa aos métodos computacionais em cálculo de estrutura química, tal

como *ab initio* e os *semi-empíricos*, por uma economia o custo computacional e tempo de solução. Em suas origens, a DFT teve como *semente* nos trabalhos de Thomas e Fermi entre os anos de 1927-1928, onde descreveram a densidade eletrônica considerando sistemas metálicos como um gás de elétrons.

Dado as considerações formulou-se o modelo de Thomas-Fermi (TF) que também consideraram princípios estatísticos que trataram da função de distribuição de um gás de elétrons desenvolvendo os termos de densidade eletrônica. As considerações do termo correlação eletrônica foi proposto por Dirac em 1930, chamando o modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [80].

É considerado que a DFT é uma melhoria na teoria de HF, isto é, o efeito de interação de muitos corpos de correlação dos elétrons é remodelado por uma função da densidade eletrônica [81] além dos procedimentos baseados no método de HF. As vantagens no uso da DFT, dá-se por um menor esforço do tempo computacional e valores aproximados com experimentais. Isto quer dizer que enquanto a função de onda contém 4N variáveis sendo três coordenadas espaciais e acrescido de uma coordenada para spin para cada elétron, a densidade eletrônica é o quadrado da função de onda, já integrando as coordenadas dos elétrons.

A DFT diferencia-se inicialmente na substituição da função de onda que minimiza a energia do sistema, por uma densidade eletrônica com mesma finalidade. A definir a densidade eletrônica ρ como,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \int |\psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \tag{3.72}$$

A densidade eletrônica é dada como a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons em um volume $\mathrm{d}^3\mathbf{r}$, nas dependencias espaciais $\mathbf{r}$, por isso chamado de funcional. Estes enunciados advem dos teoremas de HK.

3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Proposto em 1964, o Primeiro teorema de HK propõe o cálculo universal do funcional da densidade eletrônica dada por ρ_0 é determinada através de um potêncial externo V_{ext}. Logo abaixo os teoremas com suas especificações.

Teorema 1 *: O primeiro teorema enuncia que as dependencias da densidade eletrônica $\rho_\circ$ determina o número de N elétrons em conjunto com o potencial externo $V_{ext}(\rho_\circ)$, ou seja, é um funcional único da densidade ρ, o que então determina o Hamiltoniano do sistema.*

A energia no estado fundamental para $\rho_\circ$, que é a densidade eletrônica para o estado fundamental, pode ser escrito da seguinte forma,

$$\begin{aligned} E[\rho_\circ] &= E_{ee}[\rho_\circ] + T[\rho_\circ] + V_{ext}[\rho_\circ] \\ &= F_{HK} + V_{ext} \end{aligned} \tag{3.73}$$

em que os termos da energia elétron-elétron $\mathrm{E}_{ee}(\rho)$ é uma integral da densidade eletrônica com o potencial $\mathrm{V}_{ext}(\rho)$ que corresponde $\int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$. O que reagrupado o termo de F_{HK} é o *Funcional de Hohenberg-Kohn* ou funcional universal e separando-o da interação coulombiana por ser de longo alcance,

$$E[\rho_\circ] = T[\rho_\circ] + E_{ee}[\rho_\circ] + \int \rho_\circ(\mathbf{r}) \upsilon d\mathbf{r} \tag{3.74}$$

logo o que se pode esperar é que já se saiba a parte do sistema como V_{XC}. Já o funcional de HK (F_{HK}) apresenta parcelas nãão conhecidas em alguns de seus funcionais, estas componentes não conhecidas estão na parcela interação elétron-elétron,

$$\begin{aligned} E_{ee}[\rho] &= \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{NC}[\rho] \\ &= J[\rho] + E_{NC}[\rho] \end{aligned} \tag{3.75}$$

Sendo J a interação de Coulomb Clássica e E_{NC} é a contribuição não clássica. Entretanto para se ter certeza se a densidade ρ seja a buscada, parte-se para o segundo teorema de HK.

Teorema 2 *: A energia do estado fundamental é mínima para a densidade ρ, mas somente se fornecida a densidade do estado fundamental $\rho_\circ$.*

Nestes termos, uma substituição da densidade por uma aproximada $\tilde{\rho}$, assim como definido através da Eq. (3.74), gerando um potencial externo e a energia do sistema aumenta,

$$\int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}_\circ d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}_\circ] \geq E_0[\rho_\circ] \tag{3.76}$$

deve-se observar que o funcional universal ($F_{HK}[\tilde{\rho}]$) independe do potencial externo $v(\mathbf{r})$ que por sua vez é uma variável dependete das posições atômicas.A solução para função densidade, é obtida através do uso das Equações de HF [11].

Em conclusão aos dois teoremas enunciados de HK, fornecem respostas do estado fundamental de um sistema em relação ao seu potencial, sendo calculado através de seu potencial $\rho(\mathbf{r})$, estes enunciados demonstram como se calcular a densidade eletrônica para que seja descrita a energia, entretanto, não solucionam como se calcular a Energia de Troca (E_{XC}), o que será fornecido através das propostas de Kohn-Sham (KS) [5].

3.3.2 Equações de Kohn-Sham (KS)

Inicialmente definindo o Hamiltoniano para os orbitais de sistemas não interagentes, isto é, não contém a relação da interação de elétron-elétron, afim de faciliar o cálculo da energia cinetica, escrito assim,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{DS} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \bigtriangledown^2 + \sum_i^N V_{DS}(\mathbf{r}) \tag{3.77}$$

O método de KS constitui uma aproximação do calculo da energia de forma mais próxima da exata. Em 1964 P. Hohenberg e W. Kohn [82, 83] provaram que a energia exata do estado fundamental pode ser escrita como

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + V_{ext} \tag{3.78}$$

significando que a energia pode ser expressa em termos da contribuição da cinética, interação elétron-elétron e o potencial externo. Posteriormente foi proposto A energia cinética exata do sistema referencial

não-interagente, foi sugerida a inclusão dos termos de novos orbitais Ψ_i^κ (que é uma função do onda para orbitais não-interagentes, cálculo para 1 elétron) como

$$T_{\mathcal{S}} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \Psi_i^\kappa | \bigtriangledown^2 | \Psi_i^\kappa \rangle \tag{3.79}$$

em que se define a densidade eletrônica em relação densidade de probabilidade (funções de onda de KS Ψ_i^κ) para estes elétrons não-interagentes como,

$$\rho[\mathbf{r}] = \sum_{i=1}^{N_e} |\Psi_i^\kappa(\mathbf{r})|^2 \tag{3.80}$$

A representação da energia cinética de um sistema não interagente é diferente da energia cinética de um sistema interagente ($T_S \neq T$) ainda que que utilizando de uma mesma densidade. Uma configuração para o funcional $F[\rho]$ é representalo como

$$F[\rho] = T_{\mathcal{S}}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{3.81}$$

como E_{XC}, é definido como energia de troca-correlação de um sistema interagente com a densidade, que inclui a parte residual da energia cinética, e outra parcela da energia de troca-correlação que considera interações elétron-elétron não clássicos, pois estão sujeitas as condições de spin e correções clássicas.

$$E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \tag{3.82}$$

realizando a definição da energia cinética resídual (T_C) que surge de uma interação elétron-núcleo, como já definido pelo segundo teorema de HK, Eq. (3.75), a diferença entre a Energia Coulombiana Clássica e a de interação elétron-elétron, resulta na parcela não clássica,

$$T_C[\rho] = (T[\rho] - T_{\mathcal{S}}[\rho]) \tag{3.83}$$

Dado isto, utilizando dos termos também da Eq. (3.80), a energia total $E_{[}\rho]$ em relação a todos os termos,

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T[\rho] + J[\rho] + E_{NC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\
&= T_{\mathcal{S}}[\rho] + J[\rho] + E_{XC} + V_{ext}[\rho] \\
&= T_{\mathcal{S}}[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|r-r'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu d\mathbf{r} \\
&= -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \Psi_i^\kappa | \bigtriangledown^2 | \Psi_i^\kappa \rangle + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_j^N \int\int \frac{|\Psi_i^\kappa(\mathbf{r})|^2 |\Psi_j^\kappa(\mathbf{r}')|^2}{|r-r'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&+ E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{iA}} |\Psi_i^\kappa(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{3.84}$$

De forma análoga temos que para se obter a energia mínima introduzindo o Segundo Teorema, para se definir um potencial externo, utilizando das funções de onda de elétrons não interagentes definidos por Ψ_i^κ.

$$\left[-\frac{1}{2}\bigtriangledown^2+\left(\int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|r-r'|}d\mathbf{r}'+V_{XC}(\mathbf{r})-\sum_A^N\frac{Z_A}{\mathbf{r}_{1A}}\right)\right]\Psi_i^\kappa=\mathcal{E}_i\Psi_i^\kappa \tag{3.85}$$

sendo o potencial de KS (V_{KS}) definido como

$$V_{KS}=\int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|r-r'|}d\mathbf{r}'+V_{XC}(\mathbf{r})-\sum_A^Z\frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{3.86}$$

sendo o potencial externo (ν_{ext}), dado através do somatório das dependências espaciais da distância do núcleo

$$\upsilon_{ext}=-\sum_A^Z\frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{3.87}$$

Assim, para condensar o primeiro termo na integral na Eq. (3.86) como o potencial de Hartree (V_{HF}) e o potencial externo definido na Eq. (3.87), o potencial de KS por definição então

$$V_{KS}=V_{HF}+V_{ext}+V_{XC} \tag{3.88}$$

Por substituição a equação de Schrodinger dado na Eq. (3.85) através da substituição do potencial de KS definido na Eq. (3.88), torna-se

$$\begin{gathered}\left[-\frac{1}{2}\bigtriangledown^2+V_{KS}\right]\Psi_i^\kappa=\mathcal{E}_i\Psi_i^\kappa\\ \widehat{\mathcal{H}}_{KS}\Psi_i^\kappa=\mathcal{E}_i\Psi_i^\kappa\end{gathered} \tag{3.89}$$

O potencial de troca-correlação (V_{XC}) definido na Eq. (3.88) [84] é a derivada da energia de troca-correlação em relação a densidade eletrônica, definindo-se por uma variação de energia em cada ponto em posições do sistema em relação a variação da densidade local, assim corrigindo a energia de interação entre os elétrons, formulada como,

$$V_{XC}(\mathbf{r})=\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho} \tag{3.90}$$

portanto a relação da Eq.(3.90), pode ser integrável para toda a variação espacial, que fornecerá a energia de troca

$$\delta E_{XC}[\rho]=\int\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho}\delta\rho dr=\int V_{XC}\delta\rho d\mathbf{r} \tag{3.91}$$

como a densidade eletrônica depende das posições, pode ser encontrado então a energia fazendo a varredura das variações para cada posição, variação ρ para $\rho+\delta\rho$, obtendo assim a energia através de somas locais de forma contínua. Por fim a Eq. (3.84), através das devidas substituições

$$E[\rho]=\sum_i^N\langle\Psi_i^\kappa|-\frac{1}{2}\bigtriangledown^2|\Psi_i^\kappa\rangle+\frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2+E_{XC}+\int\rho(\mathbf{r})\upsilon d\mathbf{r} \tag{3.92}$$

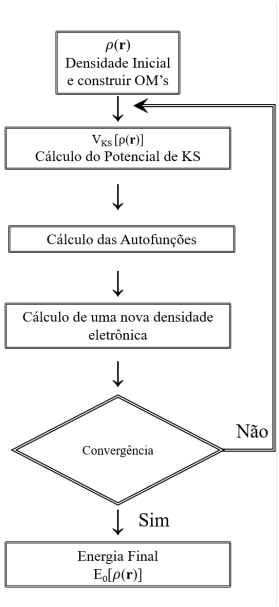


Figura 3.1: Fluxograma do ciclo auto consistente de KS, a convergência ocorre partindo da densidade inicial fornecida no sistema.

Logo é possível demonstrar o problema multieletrônico através de um conjunto de equações autoconsistentes de um elétron se movendo sob ação de um potencial produzido por outros elétrons no sistema. Entretanto a solução para a energia de troca-correlação (E_{XC}) não é conhecida, para isso, se toma diversas aproximações, chamados de Funcionais de Troca-Correlação.

A Fig. 3.15 remete ao ciclo auto consistente utilizado para os cálculos da DFT, assemelhando-se ao de HFR.

3.3.3 Funcionais de Troca-Correlação $\mathbf{E}_{XC}[\rho]$

A escolha de um funcional na aplicação da DFT em cálculos de estrutura eletrônica se diferem quanto a aproximação do cálculo. Os funcionais de troca-correlação tem analogia à outro métodos, onde alguns de seus parâmetros partem de dados experimentais, e outra parcela são de ajustes de modelos matemáticos. Alguns funcionais se diferenciam de acordo com o sistema, ou ao caso, se adequam de acordo com o sistema a ser trabalhado, assim, descrições dos sistemas moleculares podem ter como funcionais

Aproximação Local da Denisdade (LDA)

A Aproximação Local da Densidade (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), é uma aproximação que faz a representação do potencial de troca e correlação de forma local. Tem como consideração para a molécula um comportamento aproximado à de um gás de elétrons homogêneos onde a densidade passa a ser constante na vizinhança, sendo a energia obtida através da integração da densidade ao potencial LDA, ao longo do espaço

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r})\mathcal{E}_{XC}d^3\mathbf{r} \tag{3.93}$$

Sendo que $\mathcal{E}_{XC}$ é dada pela seguinte relação

$$\mathcal{E}_{XC} = \mathcal{E}_X + \mathcal{E}_C \tag{3.94}$$

onde ε_{XC} é dado como energia de troca-correlação de uma partícula considerando ρ como um gás de elétrons uniforme.

Aproximação da Densidade Local de Spin - LSDA

Mediante a consideração de spin, a aproximação LSDA é utilizado em estudo de sistemas em que se considera camada aberta (desemparelhamento de *spins*), onde o funcional de energia pode ser separo mediante densidades eletrônicas via orientação *spin*,

$$E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \tag{3.95}$$

A parte de correlação (E_C) é descrita por Volsko, Wilk e Nusair [85], dado por,

$$E_C^{VWN}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r})\mathcal{E}_C[\rho, \epsilon]dr \tag{3.96}$$

em que ϵ é definido através da polarização devido o *spin* gerando uma densidade eletrônica diferente, logo,

$$\epsilon = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \tag{3.97}$$

Assim é resultante a equação aproximação LSDA dada como,

$$E_X^{LSDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \left[(\rho_\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho_\beta)^{\frac{4}{3}}\right] \tag{3.98}$$

Quando levado em consideração a não polarização, deduz-se a equação e encontra-se o funcional de troca LDA,

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int 2\rho^{\frac{4}{3}}dr \tag{3.99}$$

$$= -\frac{3}{2}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}dr \tag{3.100}$$

que é dado pela soma da densidade eletrônica ($\alpha = \beta$) para não polarização.

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Posteriormente ao LDA, um outro gradiente sugerido como melhoria ao LSDA (LDA). Uma aproximação não-homogênea. Os métodos utilizando da GGA dependem apenas da densidade e a derivada da densidade em um determinado ponto da estrutura[5].

Existem duas partes que compõe o funcional de troca e correlação GGA (E_{XC}^{GGA}), onde os termos de troca (X) reescrito levando como,

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma\uparrow,\downarrow} \int F(s_\sigma)\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \tag{3.101}$$

O funcional GGA está condicionado a forma F(s_σ), onde s é forma de incluir a variação da densidade, definida por $s = \frac{|\bigtriangledown\rho(\mathbf{r})|}{6\pi^2\rho^2}$. As definições para função F são definidas através dos autores Perdew, Burke e Ernzerhof [19].

Outros funcionais baseados no GGA, distinguem-se através da composição e de seu desenvolvimento, entre eles está o BP, BLYP são exemplos de funcionais híbridos, o uso destes funcionais, calcula a energia de troca através do médotod de HFR [33].

3.3.4 Método do Pseudopotencial

Método utilizado para descrever todos os elétrons substituindo a base atômica, considerando somente cálculo dos elétrons mais externos, pois os elétrons mais internos sofrem a ação de potencial efetivo e uma blindagem, logo são menos participativos nas interações e formações moleculares. Este método utiliza uma manifestação indireta dos elétrons mais internos no caroço eletrônico (E_{CA}), não comprometendo a precisão dos resultados e garantem uma economia em custo computacional [86]. Este conceito está intimamente relacionado à substituição dos efeitos de interação elétrons de caroço por um potencial efetivo.

Devida a blindagem, faz-se a substituição dos estados eletrônicos do caroço por um potencial e descreve-se através de uma pseudofunção de onda os elétrons de valência (E_{VAL}) [87]. Na Fig. 3.2, tem uma representação esquemática do pseudopotencial.

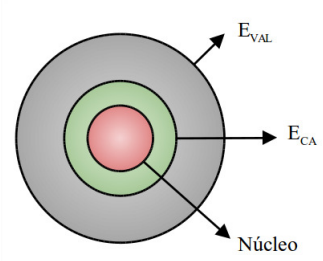


Figura 3.2: Esquema de representação da consideração do pseudopotencial.

Uma outra formulação para o pseudopotencial, é o pseudopotencial de Troullier-Martins [88], utilizado em quases todos os elementos e em sistemas poliatômicos e método da DFT utilizando das aproximações GGA ou LDA.

A forma geral da solução para os pseudopotenciais assumem a solução esférica e autoconsistente da equação de KS, dá-se pela seguinte equação,

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}+\widehat{V}_{PS}[\rho]\right] rR_{n\ell}(r)=\mathcal{E}_{n\ell}rR_{n\ell}(r) \tag{3.102}$$

Em que $R_{n\ell}$ é uma pseudofunção radial, $\widehat{V}_{PS}$ é o pseudopotencial e $\mathcal{E}_{n\ell}$ a autoenergia, sendo ℓ o número azimutal. Para construir os pseudopotenciais de normaconservada, satisfazendo as condições impostas de que as autoenergias sejam identicas às verdadeiras ...

$$\widehat{V}_{PS}=\mathcal{E}_{n\ell}+\frac{1}{2}\left[-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}+\frac{1}{R_{n\ell}}\frac{d^2}{dr^2}R_{r\ell}\right] \tag{3.103}$$

Também garantem outras propriedades que estão de acorodo com N. Troullier e J. L. Martins [89].

Por fim os métodos numéricos utilizados para se calcular a força sobre os caroços ou para encontrar configurações dos equilíbrios, dá-se através do Método de máximo declive e Newton-Raphson.

3.4 FUNÇÃO DE GREEN DE NÃO-EQUILÍBRIO

Em complemento a DFT, a fim de determinar propriedades de transporte eletrônico utiliza-se uma técnica conhecida como Funções de Green de Não-Equilíbrio (ou Fora do Equilíbrio) [5, 90] sendo desenvolvido também por Keldysh [91, 92]. O método consiste em definir as energias para o sistema de forma matricial através dos Hamiltonianos de cada parte do sistema, este método é empregado via pacote computacional SIESTA utilizando do mesmo formalismo de Landauer-Buttiker [93]. Inicialmente consideremos um sistema para o estudo de transporte eletrônico, sendo este, constituído através de dois eletrodos tal como esquerdo S (do inglês *Source*, sendo fonte) funcionando como uma fonte, um eletrodo direito D (do inglês *Drain*, como dreno) como dreno e também de um canal ou região espalhadora indicada por C (do inglês *Channel*, canal), ver Fig. 3.3.

O dispositivo pode ser aproximado para um sistema constituído de dois eletrodos, em que existe uma diferença no potencial químico (μ) entre dois eletrodos e fracionado através de Fonte, contatos (fonte-canal e canal-dreno), canal e dreno.

Logo para tentar resolver a equação de Schröndiger [61, 92] com o acréscimo de uma fonte ou perturbação λ temos então

$$\widehat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle=E|\Psi\rangle+\lambda|\Psi\rangle \tag{3.104}$$

$$\widehat{\mathcal{H}}|n\rangle=E|n\rangle \tag{3.105}$$

Ao dividirmos o sistema, em dois eletrodos e uma ponte (Canal), Fig. 3.3, temos um Hamiltoniano para cada, tal que $\widehat{\mathcal{H}}_S$ relacionado para fonte, $\widehat{\mathcal{H}}_C$ hamiltoniano da região de espalhamento e $\widehat{\mathcal{H}}_D$ para o dreno.

$$\begin{bmatrix}\widehat{\mathcal{H}}_S & \widehat{\tau}_S^{\dagger} & 0\\ \widehat{\tau}_S & \widehat{\mathcal{H}}_C & \widehat{\tau}_D\\ 0 & \widehat{\tau}_D^{\dagger} & \widehat{\mathcal{H}}_D\end{bmatrix}\begin{bmatrix}|\Psi_S\rangle\\ |\Psi_C\rangle\\ |\Psi_D\rangle\end{bmatrix}=E\begin{bmatrix}|\Psi_S\rangle\\ |\Psi_C\rangle\\ |\Psi_D\rangle\end{bmatrix} \tag{3.106}$$

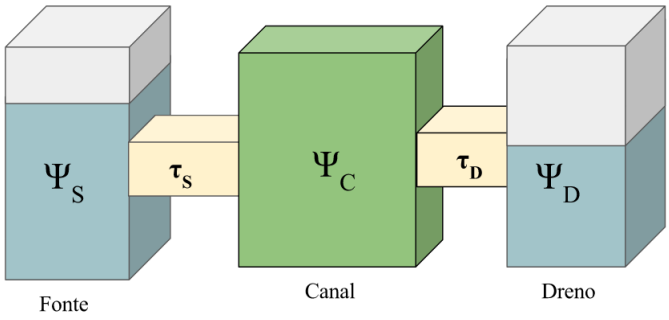


Figura 3.3: Esquema para modelo matemático utilzando de uma perturbação agindo sobre um sistema, na figura, os eletrodos são representados por Fonte e Dreno através de funções de onda Ψ_S e Ψ_D respectivamente, os contatos entre dreno e canal (τ_S) e canal e fonte (τ_D) e por Ψ_C representando canal, figura adaptada de [92].

Onde a equação acima tem-se a separação de operadores no sistema, em que termos tal como $\widehat{\mathcal{H}}_i$, em que $i = S, D$, descreve o acoplamento do canal com os eletrodos, ainda, os operadores Hamiltonianos $\widehat{\mathcal{H}}_D$ e $\widehat{\mathcal{H}}_S$.

$$\widehat{\mathcal{H}}|n\rangle = (\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{V})|n\rangle = E|n\rangle \tag{3.107}$$

$$\widehat{\mathcal{H}}|n\rangle = \widehat{\mathcal{H}}_0|n\rangle + |\xi\rangle = E|n\rangle$$

$$(E - \widehat{\mathcal{H}}_0)|n\rangle = -|\xi\rangle \tag{3.108}$$

o termo ξ que aparece na equação acima é o termo de perturbação constante, em que definindo-se como função de Green:

$$(E - \widehat{\mathcal{H}}_0)G(E) = I \tag{3.109}$$

logo incluindo a matriz das funções de green associadas, tem-se a partir da equação, uma nova matriz. Dada como:

$$\begin{bmatrix} E - \widehat{\mathcal{H}}_S & -\widehat{\tau}_S^\dagger & 0 \\ -\widehat{\tau}_S & E - \widehat{\mathcal{H}}_C & -\widehat{\tau}_D \\ 0 & -\widehat{\tau}_D^\dagger & E - \widehat{\mathcal{H}}_D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_S & G_{SC} & G_{SD} \\ G_{CS} & G_C & G_{CD} \\ G_{DS} & G_{DC} & G_D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix} \tag{3.110}$$

Esta matriz nos fornecerá três equações,

$$(E - \widehat{\mathcal{H}}_S)G_{SC} - \widehat{\tau}_S G_C = 0 \tag{3.111}$$

$$-\widehat{\tau}_S^\dagger G_{SC} + (E - \widehat{\mathcal{H}}_C)G_C - \widehat{\tau}_D^\dagger G_{DC} = I \tag{3.112}$$

$$(E - \widehat{\mathcal{H}}_D)G_{DC} - \widehat{\tau}_S G_C = 0 \tag{3.113}$$

Resolvendo a primeira e terceira equação, será possível então obter as seguintes expressões:

$$G_{SC} = g_S \widehat{\tau}_S G_C \tag{3.114}$$

e o mesmo para G_{DC}, tem-se também,

$$G_{DC} = g_D \widehat{\tau}_D G_C \tag{3.115}$$

o que substituindo na equação central Eq. (3.112),

$$-\widehat{\tau}_S^{\dagger} g_s \widehat{\tau}_S G_C + (E - \mathcal{H}_C) G_C - \widehat{\tau}_D^{\dagger} g_D \widehat{\tau}_D G_C = I \tag{3.116}$$

Isolando os termos da equação, e chamando $\Sigma_S = -\widehat{\tau}_S^{\dagger} g_s \widehat{\tau}_S$ e $\Sigma_D = -\widehat{\tau}_D^{\dagger} g_D \widehat{\tau}_D$ como auto-energias dos contatos, a equação torna-se então,

$$G_C = (E - \widehat{\mathcal{H}}_C - \Sigma_S - \Sigma_D)^{-1} \tag{3.117}$$

uma outra caracterísitica importante da Função de Green é definida através da sua forma de função espectral, um outro método de resolver a função de green, o que fornecerá a densidade de estados (em inglês, DOS-*Density of States*). Então defindo-a como,

$$Q = i(G - G^{\dagger}) \tag{3.118}$$

tem-se como resposta do sistema em uma perturbação constante $|\xi\rangle$ duas soluções possíveis, uma solução retardada $|\psi^k\rangle$ e uma solução avançada $|\psi^{\eta}\rangle$. Uma perturbação no sistema fornecerá duas funções respostas,

$$(E - \mathcal{H})|\psi\rangle = -|\xi\rangle \tag{3.119}$$

sendo as duas soluções dadas por,

$$|\psi^{\eta}\rangle = -G|\xi\rangle \tag{3.120}$$

$$|\psi^{\gamma}\rangle = -G^{\dagger}|\xi\rangle \tag{3.121}$$

A solução espectral oferece a todas as soulçoes para a equação de Schrödinger, então para isto, expandindo a forma espectral em relação as autobases ($|k\rangle, \langle k|$), pode ser dado através:

$$Q = i\left(\frac{1}{E + i\delta - \mathcal{H}} - \frac{1}{E - i\delta - \mathcal{H}}\right) \tag{3.122}$$

$$= \sum_k |k\rangle\langle k| \frac{2\delta}{(E - \epsilon_k)^2 + \delta^2} \tag{3.123}$$

onde $|k\rangle$ é um autovetor normalizado para H, ϵ_k corresponde aos autovalores relacionadas a k, e δ, onde através da função espectral pode-se obter o valor no contornod e $2\pi\delta(E - \epsilon_k)$ como solução única.

$$Q = 2\pi \sum_k \delta(E - \epsilon_k)|k\rangle\langle k| \tag{3.124}$$

Sendo definido como densidade de estados DoS(E)= $\sum_k \delta(E - \epsilon_k)$ que é a soma dos auto-valores de energia. Duas considerações devem ser tomadas para o caso de não-equilíbrio: A matriz de densidade de carga e a corrente de probabilidade.

3.4.1 Matriz de Densidade de Carga

Na teoria de não equilibrio é possível se obter duas propriedades, sendo: a corrente e a matriz de densidade de carga. Já a matriz de densidade de carga pode ser definida através da seguinte expressão

$$\rho = \sum_k f(k, \mu)|\psi_k\rangle\langle\psi_k| \tag{3.125}$$

Em que, $f(k, \mu)$ são todos os estados disponíveis dos números de ocupações em uma dada temperatura, defindo-se como

$$f(k, \mu_i) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E_k - \mu_i)}{k_B T}}} = f_0(E - \mu_i) \tag{3.126}$$

sendo esta chamada de função de Fermi-Dirac com um potencial químico (μ_i) em que i faz-se referência ao eletrodo fonte ou dreno [92, 94], sendo K_B constante de Boltzman e de temperatura (T) do reservatório responsável em injetar os elétrons entre os contatos. A equação permite que o número total de partículas seja conservado, assim como também a energia, o Princípio de Exclusão de Pauli seja respeitado. Em exemplo, para o estado fundamental em T = 0 K m todos os elétrons buscam ocupar os estados fundamentais e para um condutor perfeito qualquer perturbação já apresentaria uma corrente diferente de 0A. A função de onda para o dispositivo sendo recebida através de uma função de onda da fonte é dado através da seguinte expressão,

$$|\psi_{S,k}\rangle = G_C \tau_S^\dagger |\psi_{S,k}\rangle \tag{3.127}$$

Adicionando então o auto estado da função da fonte sendo possível então obter,

$$\begin{aligned}
\rho_C &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_k f(E, \mu_C)\delta(E - E_k)|\psi_{S,k}\rangle\langle\psi_{S,k}| && (3.128)\\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_C) \sum_k \delta(E - E_k) G_C \tau_S^\dagger |\psi_{S,k}\rangle\langle\psi_{S,k}|\tau_S G_C^\dagger \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_C) G_C \tau_C^\dagger \left(\frac{2\pi}{2\pi} \sum_k \delta(E - E_k)|\psi_{S,k}\rangle\langle\psi_{S,k}| \right) \tau_C G_C^\dagger \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_C) G_C \tau_S^\dagger \left(\frac{Q_S}{2\pi} \right) \tau_S G_C^\dagger && (3.129)
\end{aligned}$$

Chamando $\Gamma_S = \tau_S^\dagger Q_S \tau_S = i(\Sigma_S - \Sigma_S^\dagger)$, tem-se então a substituição, em que

$$\begin{aligned} \rho_C &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E,\mu_C) G_C \Gamma_S G_C^\dagger \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E,\mu_C) G_C \Gamma_S G_C^\dagger \end{aligned} \tag{3.130}$$

utilizando considerações de *spin*, o total da densidade de carga será a soma de todos os contatos

$$\rho = \frac{2}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E,\mu_i) G_C \Gamma_i G_d^\dagger \tag{3.131}$$

3.4.2 Corrente Elétrica de Probabilidade

Utilizando então do que já foi abordado anteriormente, a busca da corrente proveniente do dispositivo é expressa em termos probabilísticos (caráter de probabilidade de transmissão). Fazendo, para uma função de onda, através da combinação de ψ_f, ψ_d e ψ_c ainda a probabilidade de se encontrar um elétron no canal pode ser dado em termos de,

$$\sum_k \langle\psi|j\rangle \langle j|\psi\rangle \tag{3.132}$$

realizando soma para k em todo o canal. A equação de continuidade é expressa como,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \sum_j |\psi_j|^2}{\partial t} \\ &= \sum_j \frac{\partial \langle\psi|j\rangle \langle j|\psi\rangle}{\partial t} \\ &= \sum_j \left(\frac{\partial \langle\psi|j\rangle}{\partial t} \langle j|\psi\rangle + \langle\psi|j\rangle \frac{\partial \langle j|\psi\rangle}{\partial t} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\langle\psi|\mathcal{H}|j\rangle \langle j|\psi\rangle - \langle\psi|j\rangle \langle j|\mathcal{H}|\psi\rangle \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[\Big(\langle\psi_S|\tau_S|\psi_D\rangle - \langle\psi_C|\tau_S^\dagger|\psi_S\rangle \Big) + \Big(\langle\psi_D|\tau_D|\psi_C\rangle - \langle\psi_C|\tau_D^\dagger|\psi_D\rangle \Big) \right] \end{aligned} \tag{3.133}$$

A interpretação entorno da equação acima, a formulação de como o tranporte está sendo dado da fonte para o dreno, dado pela multiplicação da carga $(-e)$ pela corrente de probabilidade

$$I_j = -\frac{ie}{\hbar} \Big(\langle\psi_j|\tau_j|\psi_C\rangle - \langle\psi_C|\tau_j^\dagger|\psi_j\rangle \Big) \tag{3.134}$$

3.4.3 A Equação da Corrente

Para o cálculo final da corrente no sistema, é necessário buscar as componentes de I_j em função dos eletrodos (D,S), assim utilizando das equações anteriores, introduz-se que

$$I_{D,S} = -\frac{ie}{\hbar}\left(\langle\psi_D|\tau_D|\psi_C\rangle - \langle\psi_C|\tau_D^\dagger|\psi_D\rangle\right) \tag{3.135}$$

$$= \frac{e}{\hbar}\langle\psi_{S,m}|\tau_S G_C^\dagger \Gamma_D \tau_S^\dagger|\psi_{S,n}\rangle \tag{3.136}$$

Adicionando sobre os n modos, o contato S, obtem-se a seguinte expressão

$$I_{S,D} = 2\frac{e}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dE f(E,\mu_S)\sum_n \delta(E-E_n)\langle\psi_{S,n}|\tau_S G_C^\dagger \Gamma_D G_C \tau\dagger_S|\psi_{S,n}\rangle \tag{3.137}$$

$$= \frac{e}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dE f(E,\mu_S)\sum_n Tr\left(G_C^\dagger \Gamma_D G_C \Gamma_S\right) \tag{3.138}$$

Por fim a corrente é dado pela diferença entre os potenciais da fonte e dreno, resultando na seguinte equação de Landauer-Buttiker [95–97]

$$I = \frac{e}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dE[f(E,\mu_S) - f(E,\mu_D)]\sum_n Tr\left(G_C^\dagger \Gamma_D G_C \Gamma_S\right)$$

$$I = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dE[f(E,\mu_S) - f(E,\mu_D)]T(E) \tag{3.139}$$

onde que T(E)= $\sum_n Tr\left(G_C^\dagger \Gamma_D G_C \Gamma_S\right)$ é a transmitância ou probabilidade de transmissão que engloba as funções de alargamento obtidas através da Função Espectral [33] que também podem ser representada através das contribuições dos autocanais indivíduais, representado na Eq.(3.140) e bem descritos por Buttiker[16, 98, 99], logo a corrente é caculada através da Equação de Landauer-Buttiker na Eq.(3.139). A equação inclui a resistencia dos contatos, os modos discretos e a lei de Ohm.

$$T(E,V) = \sum_n T_n \tag{3.140}$$

3.5 O CÓDIGO SIESTA

O uso de implementações via códigos computacionais que incluam cálculo através do uso da DFT, forneceu a praticidade, assim como a solução de cálculos multieletrônicos que antes seriam praticamente impossíveis de serem resolvidos analíticamente sem o auxilio de um computador, com isso a previsibilidade de estruturas, rotas de sínteses, propostas de novos materiais e entre outros benefícios. Dentre diversas propostas, em 2002 o *software* de cálculo computacional, SIESTA[2] tem uma eficiente implementação em seu código a metodologia de cálculo *ab initio* com peformace em cálculo de estrutura eletrônica [17]. Seu

[2]Uma abreviação para o termo em inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* [17].

código aberto pode ser visto em sua plataforma digital, com disponibilidade do código fonte, além de suporte as teorias implementadas são condizentes com resultados experimentais, aceitas e amplamente utilizado via comunidade internacional.

Dentre os parâmetros empregados utiliza-se o "raio" de corte (*Cut-off*) que consiste delimitar a energia (inferiores as definidas) em um raio de interações circular de cada átomo com seus vizinhos, não levando em consideração os efeitos dos potenciais de átomos mais afastados gerando economia computacional. A otimização de geometria é realizada a fim de grantir que as forças atomicas sejam meores que 0.02 eVÅ^{-1}, a energia de corte é definida através da equação a seguir,

$$E_{cutoff} = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{G}|^2 \tag{3.141}$$

Onde **G** é um vetor de rede recíproca descrita por uma transformada de Fourier, descrevendo uma onda viajante no espaço. A energia de corte ou mesh *Cut-off*, é uma energia que corresponde a uma grade no espaço real onde a equação de Poisson é resolvida, quanto maior essa energia maior a precisão dos cálculos, entretanto será maior o custo computacional. Ou seja, no método do pseudopotencial utiliza deste raio de corte como parâmetro para generalizar os estados de valência utilizando da mesma densidade.

O mecanismo de cálculo da DFT, utiliza um algoritmo que consiste em um passo inicial, ou chute inicial das estruturas, isto é a depedencia espacial tal como coordenada dos átomos, favorece uma melhora em economia de tempo, um chute inicial mais próximos, pré-otimizando estruturas em bases menores, e utilizando de cálculos semi-empíricos, posteriormente é calculador o potencial efetivo.

$$V^{\sigma}_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[n] + V^{\sigma}_{xc}[\rho^{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \tag{3.142}$$

através da solução do potencial externo, assim como demanda as equações de KS, para a busca da energia mínima, se calculando a equação de KS através de,

$$\left[-\frac{1}{2}\bigtriangledown^2 + V^{\sigma}_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi^{\sigma}_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}^{\sigma}_i\psi^{\sigma}_i(\mathbf{r}) \tag{3.143}$$

posteriormente cálcula-se a densidade eletrônica

$$\rho^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i f^{\sigma}_i|\psi^{\sigma}_i(\mathbf{r})|^2 \tag{3.144}$$

Caso seja auto-consistente, é solucionado o sistema dando o mínimo, caso não, é novamente calculado um novo potencial efetivo.

Ainda os implementos por pacotes adicionais permitem o uso da NEGF[5], tais como o uso do TranSIESTA. Outras implementações importantes para extração da corrente e densidade de estados utiliza do TBTrans. Um outro pacote essencial para se obter informações dos OM e Autocanais é a descrição do *Inelastica*[18], os mesmos pacotes compartilham das mesmas bibliotecas de algebra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

"Tijolo com tijolo num desenho lógico..."

Chico Buarque - *Construção*

4.1 APRESENTAÇÃO

O procedimento de investigação em transporte eletrônico, consistiu em caracterizar as propriedades fundamentais de dispositivos moleculares lineares. Duas propostas para os dispositivos foram desenvolvidas de acordo com atuais investigações com eletodos inorgânicos interligados a moléculas orgânicas [9, 100] demonstrado possível isolar os átomos de Ferro de forma linear [26]. Além da possibilidade de formação de fios de Au via quebra de junção [101, 102].

Inicialmente, obedecendo os relatos experimentais, em que foi possível isolar uma estrutura de cadeia monoatômica linear de Fe, foi montado dispositivos com a inserção de átomos de carbono com a variação em 4 propostas diferentes na quantidade de átomos de carbono, sendo cadeias com n (7, 8, 9 e 10) átomos de carbono inseridos entre dois eletrodos lineares de Fe, para garantir este tipo de acoplagem foi utilizado a sugestão de Seidler et al. [103] e Patrone et al. [27], que propõe o átomo de Enxofre como clip inorgânico/orgânico.

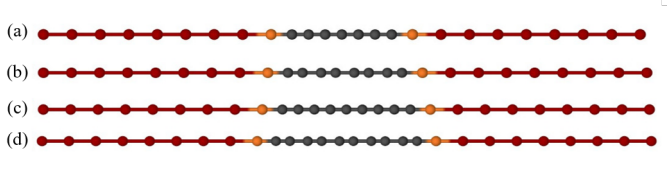


Figura 4.1: Modelo computacional de dispositivo linear constiuído na acoplagem de fios de Fe (8 átomos) como eletrodos com átomos de Carbono, com a presença de uma variação nos átomos de carbono na região de canal, para garantir a acoplagem foi utilizado átomo de S.

As acoplagens dos sistemas lineares de carbono ou *Carbyne*, foram pré otimizadas via *Gaussian* [9] posteriormente o uso substucional do H por S, assim, tem-se um sistema acoplados aos eletrodos de Fe com 4 átomos como eletrodos formando $Fe_4/\mathrm{SC}_n\mathrm{S}/Fe_4$ (para simplificar a notação será utilizado $Fe - C_n$), ver Fig. 4.1, outra proposta consiste em sistemas com eletrodos de Fe_4 simétricos com a mesma variação de carbonos sendo a composição $Fe_2Au_2/\mathrm{SC}_n\mathrm{S}/Au_2Fe_2$ (para simplificar a notação será utilizado $FeAu - C_n$), ver Fig. 4.2.

Uma segunda proposta a fim de gerar o efeito de dopagem substitucional nos eletrodos, foram realizados a substituição de dois átomos de Fe por dois átomos de Au, assim como na Fig. 4.2 que apresenta não somente essa substituição em relação a Fig. 4.1, como também seus itens (a), (b), (c) e (d) que correspondem as consecutivas cadeias 7 a 10 átomos de carbono.

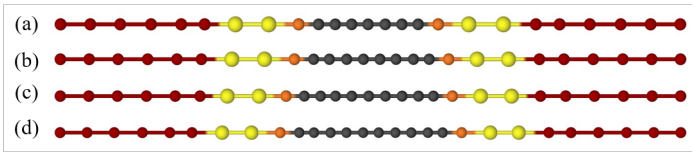


Figura 4.2: Modelo computacional de dispositivo linear constiuído na acoplagem de fios de Fe e 2 átomos de Au como eletrodos com átomos de Carbono, com a presença de uma variação nos átomos de carbono na região de canal, para garantir a acoplagem foi utilizado átomo de S.

Após a montagem, utilizou-se dos métodos teóricos e computacionais implementados no *software* SIESTA [17] a fim de obter as estruturas e energia mínima dos sistemas. A contribuição para a corrente gerada em cada dispositivo será discutida nas seções de PDoS, Transmitância e Autocanais.

4.2 Estruturas e Energia Mínima

Das estruturas investigadas, procedeu-se o relaxamento na direção de transporte possibilitando na busca da mínima energia, isto é, a estrutura em que as moléculas que distribuidas espacialmente (vácuo, para caso ideal) se apresentam na forma mais estável. Ilustrados na Fig.4.3, para uma primeira proposta do sistema $Fe - C_n$, as otimizações utilizaram de considerações de D-ζ-P (do inglês *doble zeta polarization*) [89], com o uso do funcional de troca-correlação GGA autores PBE, com raio de corte 300 Ry, utilizando como parâmetro de convergência as forças resíduais atômicas menores que 0,05 $eV/$Å, com uma variação de comprimento do dispositivo no eixo de transporte que forneceu a energia equivalente as posições de mínimos.

Na Fig. 4.3 obteve-se a energia de mínimo global (E_{Min}), no caso, a energia da molécual em seu estado fundamental, algumas outras regiões posteriores via otimização aparecem, entretanto são energias maiores, que são os mínimos locais, em que possível evento a organização estrutural da molécula poderia assumir por deformação via estresse [7]. Foram utilizados os mínimos globais dos sistemas para que se houvessem o comportamento ideal dos dispositivos. Os comprimentos de equilíbrio para E_{Min} fornecidos foram para 7 carbonos com 50,985Å, para 8 carbonos com 52,325Å, para 9 carbonos 53,966Å e para 10 carbonos 55,266Å.

Em complemento a variação no comprimento dos sistemas com 7 e 8 carbonos tem ≈1,3Å cor-

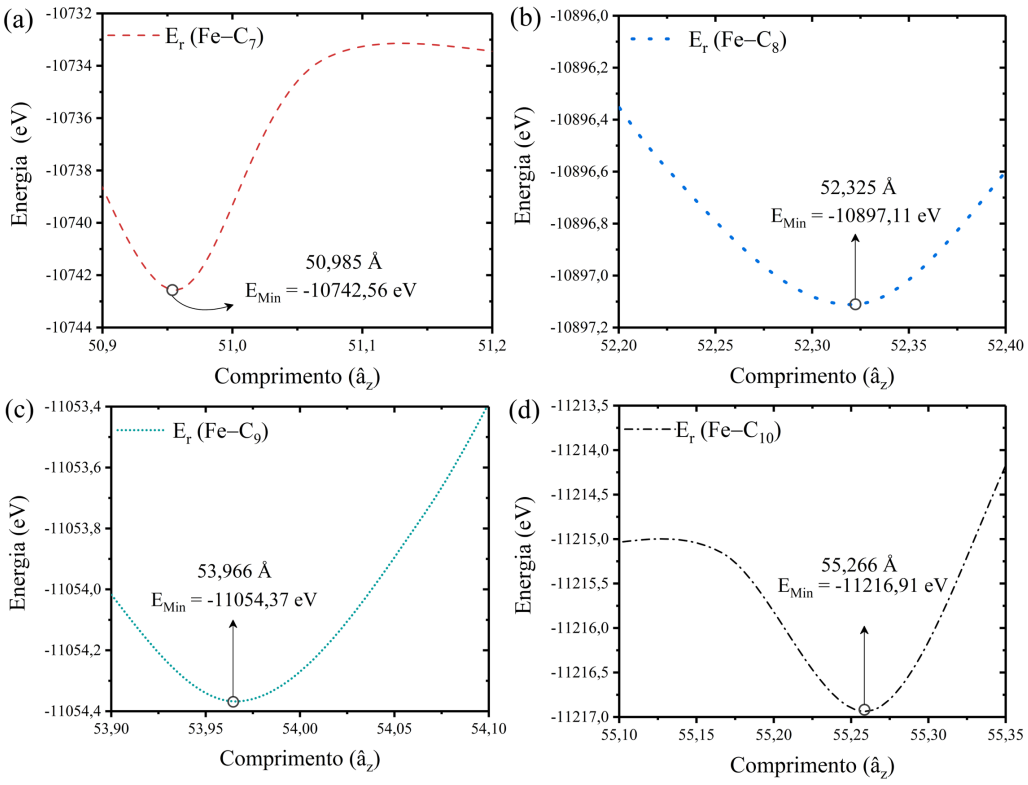


Figura 4.3: Análise de energia mínima E_{Min} para o sistema $Fe_4/SC_nS/Fe_4$ com comprimentos de energia mínima em: (a) para $Fe - C_7$, (b) para $Fe - C_8$, (c) para $Fe - C_9$ e (d) para $Fe - C_{10}$.

responde a uma equivalente ligação do tipo dupla, entre 8 e 9 carbonos a diferença é de ≈1,6Å e entre 9 e 10 carbonos é de ≈1,3Å . Os gráficos ainda permitem extrair a diferença de energia entre os sistemas consecutivos, ver Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais dos dispositivos $FeAu - C_n$ e referente a Fig. 4.3.

ΔE	E_d
$\lvert E_{(Fe-C_7)} - E_{(Fe-C_8)}\rvert$	-136,55 eV
$\lvert E_{(Fe-C_8)} - E_{(Fe-C_9)}\rvert$	-175,26 eV
$\lvert E_{(Fe-C_9)} - E_{(Fe-C_{10})}\rvert$	-162,54 eV

A Tabela 4.1 fornece dados de diferença da energia mínima possível, quantifica que a adição de um carbono na estrutura mantem-se abaixo de -200 eV, para o caso $|E_{(FeC_9)} - E_{(FeC_{10})}|$ a energia decai devido o sistema que sai de $= C =$ (Dupla Ligação–Dupla Ligação) passando assumir ligações triplas ao longo da cadeia de carbono [24]. A média de energia com adição de carbono é equivalente à 158,12eV.

Para a segunda proposta em $FeAu-C_n$, utilizando dos mesmos parâmetros, foi possível encontrar via otimização as energia mínimas, Fig. 4.4.

A Fig. 4.4 (a–d) indicam pontos em que a energia é mínima, logo possível se obter os comprimentos para o estado de equilíbrio molecular, sendo na Fig. 4.4 (a) para $FeAu - C_7$ atingiu em 50,98 Å,

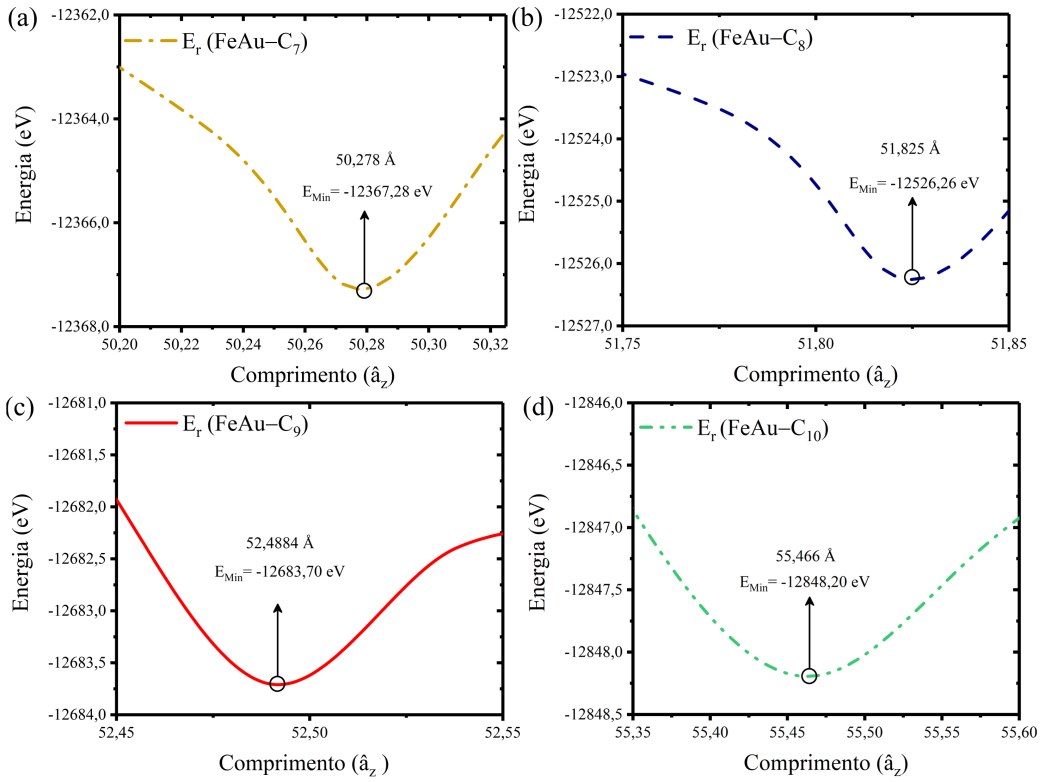


Figura 4.4: Análise de energia mínima para o sistema $FeAu{-}C_n$ com comprimentos de energia mínima em: (a) $FeAu{-}C_7$, (b) $FeAu-C_8$, (c) $FeAu-C_9$ e (d) $FeAu-C_{10}$.

na Fig. 4.4 (b) referente ao $FeAu-C_8$ com o mínimo em 52,32Å, na Fig. 4.4(c) refere-se ao $FeAu-C_9$ com mínimo em 53,96Å e na Fig. 4.4(d) para $FeAu-C_{10}$ com o mínimo em 55,26Å. Os dispositivos apresentaram uma relação com uma diferença de energia em uma faixa menor que 200 eV, comparável com a primeira proposta, entretanto a diferença de energia para o equilíbrio é na ordem de $2\times10^3 eV$ comparado com os sistemas $Fe-C_n$. A média para este sistema para a adição de carbono é de $160{,}28eV$.

Tabela 4.2: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente a Fig. 4.4, dispositivos $FeAu-C_n$.

ΔE	E_d
$\lvert E_{(FeAu-C_7)} - E_{(FeAu-C_8)}\rvert$	-158,92 eV
$\lvert E_{(FeAu-C_8)} - E_{(FeAu-C_9)}\rvert$	-157,44 eV
$\lvert E_{(FeAu-C_9)} - E_{(FeAu-C_{10})}\rvert$	-164,50 eV

Com os sistemas em equilíbrio, realiza-se as análises via a abordagem DFT/NEGF, onde será fornecida as propriedades de transporte eletrônico molecular. Os comprimentos referentes entre os carbonos nos sistemas Fe–C_n estão localizados no Apêndice B, via tabelas B.1, B.2, B.3 e B.4 consecutivamente, onde fornecem um comprimento médio entre C–S de ≈1,66 Å. Enquanto que para os carbonos nos sistemas $FeAu$–C_n no Apêndice B, tabelas B.4, B.5, B.6 e B.7, fornecem um comprimento médio para C-S de ≈ 1,55 Å.

Das estruturas, foi relacionada a alternância nos comprimentos de ligações para os sistemas com energia mínima, diferencia-se os sistemas com quantidade de átomos de carbono ímpares e pares, através dos sistema com números ímpares não obedecerem uma diferença no comprimento de ligação, isto é, os ímpares se aproximam aos comprimentos relativos aos cumulenos, consistindo de ligações de duplas π enquanto para os pares aproximam-se para alternância entre as simples e triplas ligações.

Os cálculos de transporte eletrônico, tiveram como entrada sistemas relaxados e otimizados com funcionais GGA autores PBE e o uso de uma correção eletrônica *Double - ζ - Polarization* (DZP)[9], apresentando uma boa descrição de interação dos elétrons de valência, sendo as orbitas descritas por uma contração de 6 gaussianas obritais, já a valência por dois orbitais, além do uso dos pseudopotenciais não-conservativo descritos na metodologia. Considera-se que o processo de transporte seja coerente, isto é, não sofre quaisquer influência de dispersão perante o mecanismo de perturbação, pois as contribuições e perturbações inelásticas são desprezíveis em dispositivos com comprimentos muito pequenos por isso tem uma aproximação balística, assim como descritos no Capítulo 2 em Dispositivos Moleculares. Os pacotes utilizados foram TranSIESTA, TBTrans e Inelastica [18].

4.3 ANÁLISES PARA Fe-C_n

4.3.1 Corrente e Condutância diferencial em função da Tensão em Fe-C_n

As características após medidas de corrente (I) e Tensão (V), na variação no comprimento molecular (isto é uma adição de átomos de carbono) podem apresentar valores distintos de correntes. Os eletrodos com 4 átomos de Fe e comprimentos de 9,60 Å simétricos e ângulos entre ligações Fe–Fe de $\approx 180°$, apresentam uma média de energia $\Delta E \approx -2239,98eV$. Em primeira análise de corrente e voltagem para o sistema constituído somente de átomos de Carbono acoplados a eletrodos de Fe via S, utilizando-se do métodos da DFT/NEGF via polarização de tensão direta, convencionalmente via eletrodo esquerdo.

Por análise, verificam-se diferentes amplitudes de corrente para cada variação de átomos de carbono sob polarização direta em uma varredura de de $0 \sim 0,5$ V, justificando-se este intervalo de voltagem, devido alguns sistemas fisicamente não suportarem tensões maiores que 0,4 V por serem sensíveis ou sofrem uma desordenação ou quebra estrutural via altas voltagens [104], assim como também relatou-se para tensões de 0,8 V em sistema com eletrodos de cristais de Fe. Com isso pode-se observar na Fig. 4.5, a curva de corrente e voltagem para o sistema $Fe_4/\mathrm{S}C_n\mathrm{S}/Fe_4$.

A escala de corrente está relacionada ao desemparelhamento dos elétrons no átomo de Fe dos eletrodos e por serem altamente energéticos, tornando o E_{Gap} quase nulo para todos os casos, estando em uma escala de $10^{-3}eV$. Existe um cruzamento nas correntes assim como um ganho adicional para o caso do $Fe - C_7$ e $Fe - C_8$ sob $0,245V$, sendo $Fe - C_8$ apresenta uma maior ganho posteriormente na intensidade de corrente e também em $0,35V$ a corrente passa ser superior ao sistema de $Fe - C_9$, ao analisar a condutância, o que está intríseco no sistema é a amostra que enquanto nos pontos de $0,245V$ o sistema com 7 carbonos tende a diminuir a sua condução, enquanto para 8 carbonos cai mais rapidamente o coeficiente de condução. Correlacionando para o sistema com $Fe - C_9$ existe uma condutância com

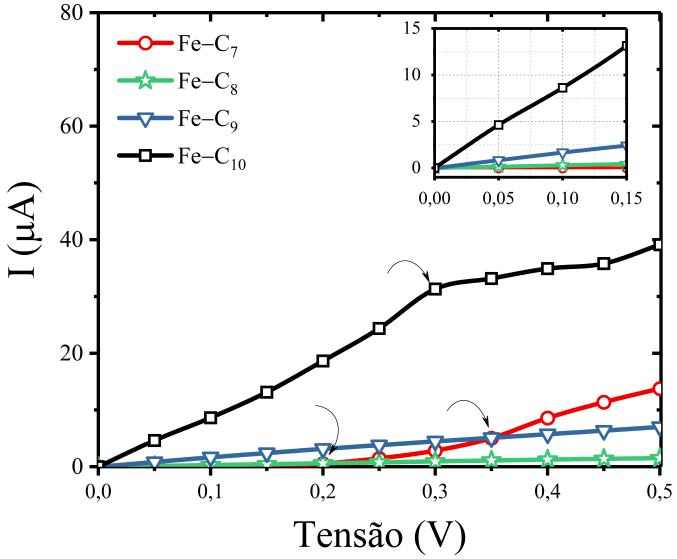


Figura 4.5: Curva I-V, em que tem-se a curva característica para a variação na quantidade de átomos de carbono acoplado a eletrodos de Fe, variações para 7, 8, 9 e 10 átomos de carbono sendo respectivamente $Fe-C_7$, $Fe-C_8$, $Fe-C_9$ e $Fe-C_{10}$. A curva para todos os casos apresentam comportamento ôhmico, assim como um crescimento anômalo para o sistema com 7 átomos de carbono, pois até ∼0,20V passa ter uma corrente maior que o dispositivo consecutivo ($Fe-C_8$) e em ∼0,35V maior que $Fe-C9$.

decaimento exponencial. As curvas simétricas de correntes são típicas de um tunelamento ressonante [105].

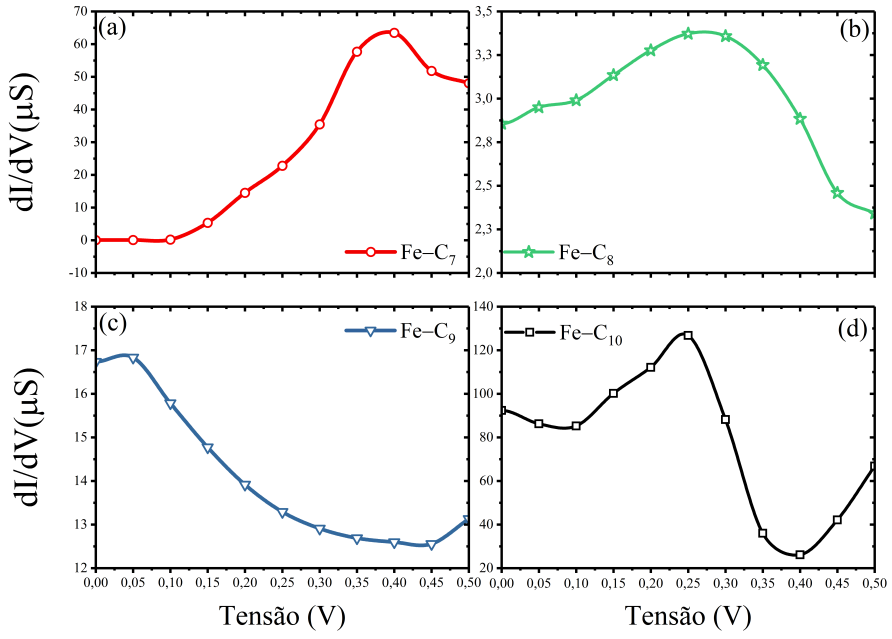


Figura 4.6: Curva de condutância diferencial (dI/dV) em função da Tensão (V), referente aos dispositivos em: (a) $Fe-C_7$, (b) $Fe-C_8$, (c) $Fe-C_9$ e (d) $Fe-C_{10}$.

Em comparação, correpondente ao transporte, tem-se a condutância diferencial ($\frac{dI}{dV}$) para cada variação da quantidade de carbonos na região de espalhamento ou canal, ver Fig. 4.6, o sistema não apresenta condutância diferencial negativa (NDR) [106]. A Fig. 4.6 (a), permite esclarecer o crescimento

quase linear do $Fe-C_7$ em um intervalo de 0,1V $\sim$ 0,35 V. Resultados semelhantes foram encontrados por Fang et al. (2011) [25] que utilizavam eletrodos de Au e Ag para o transporte eletrônico, entretanto em uma variação de 4 à 8 átomos de Carbono, foi encontrado um cruzamento em alguns pontos da corrente em voltagens maiores ($\approx$2V).

As curvas de condutância expressam em correspondência a corrente na Fig. 4.5, e assemelham-se por uma características já vistas em trabalhos experimentais [26], entretanto a condutância diferencial apresentada diferencia-se por envolver somente o fio de Fe sobre substrato. Nos sistemas com índices de carbono em pares, apresentaram o mesmo comportamento em uma região de queda na condução em 0,25V, equanto que a condução para o $Fe-C_9$ inicia-se em 0,51V uma queda e somente em 0,45V tem um cresimento de 0,5μS, pode ser observado na Fig. 4.6.

Para todos os casos observa-se que existe em alguns pontos um crescimentento ôhmico para as correntes dos dispositivo, além da escala da corrente está equivalente para sistemas com mais átomos de carbonos ligados a eletrodos de cristais de Au [8]. Em dependencia $Fe-C_{10}$ ocorre um crescimento abrupto da corrente comparado aos demais, que pode ser justificados aos estados disponíveis na próxima subseção.

4.3.2 Projeção da Densidade de Estados (PDoS) em $Fe-C_n$

Assim como já tratado nos capítulos iniciais, dá-se a importância na forma em que os elétrons estão disponíveis para a contribuição no transporte, isto é, em que região tem uma maior densidade de elétrons disponíveis para o tunelamento, para isso, foi realizada uma análise da PDoS (do inglês, *Projected Density of States*), permitindo observar a dinâmica dos níveis de energia sob a ação do potencial, via polarização direta, realizando um gráfico de superfície plana na Fig. 4.7 (a–d).

Uma importante observação é a concentração local de densidade de estados sob tensão no dispositivos $Fe-C_7$ em contribuições próximas a janela de energia positiva.

Na Fig. 4.7 estão explicitadas as densidade de estados projetadas sobre a região de transporte, em que a região próxima ao vermelho concentra-se uma saturação com indíces próximos 10^4 para população de elétrons sobre a região que contribuem para o transporte eletrônico. Ainda como sustento a baixa densidade de estados de ordem menor que 10^3 e para o dispositivo $Fe-C_7$ mostrando uma maior concentração de estados ocupados em energia negativa 2 com picos de densidade na ordem de 10^6. Ainda as Fig.4.7(b) e (c) apresentam uma semelhança na densidade de estados sobre a região molecular.

Os dispositivos apresentados, com o carbono apresentaram característica metálicas, relatiovos ao nível de Fermi tem-se a ocupação total dos estados centralizados, ver Fig. 4.7 (a–d). Na Fig. 4.7 (d) referente ao dispositivo $Fe-C_{10}$ sob 0,25V verifica-se um efeito de interferência destrutiva entre as funções de ondas centralizadas entre os níveis de Fermi, pode estar associado na queda de condução [16] na Fig. 4.6(d), assim como posteriormente dimunuem as densidades eletrônicas no dispositivo, ou seja as regiões de HOMO e LUMO estão saturadas, fazendo que o elétron apresente uma perde de energia no processo de tunelamento para regiões mais afastadas resultando em um aumento na resistência fazendo com que a corrente varie 35μA à 39μA de 0,3V–0,5V .

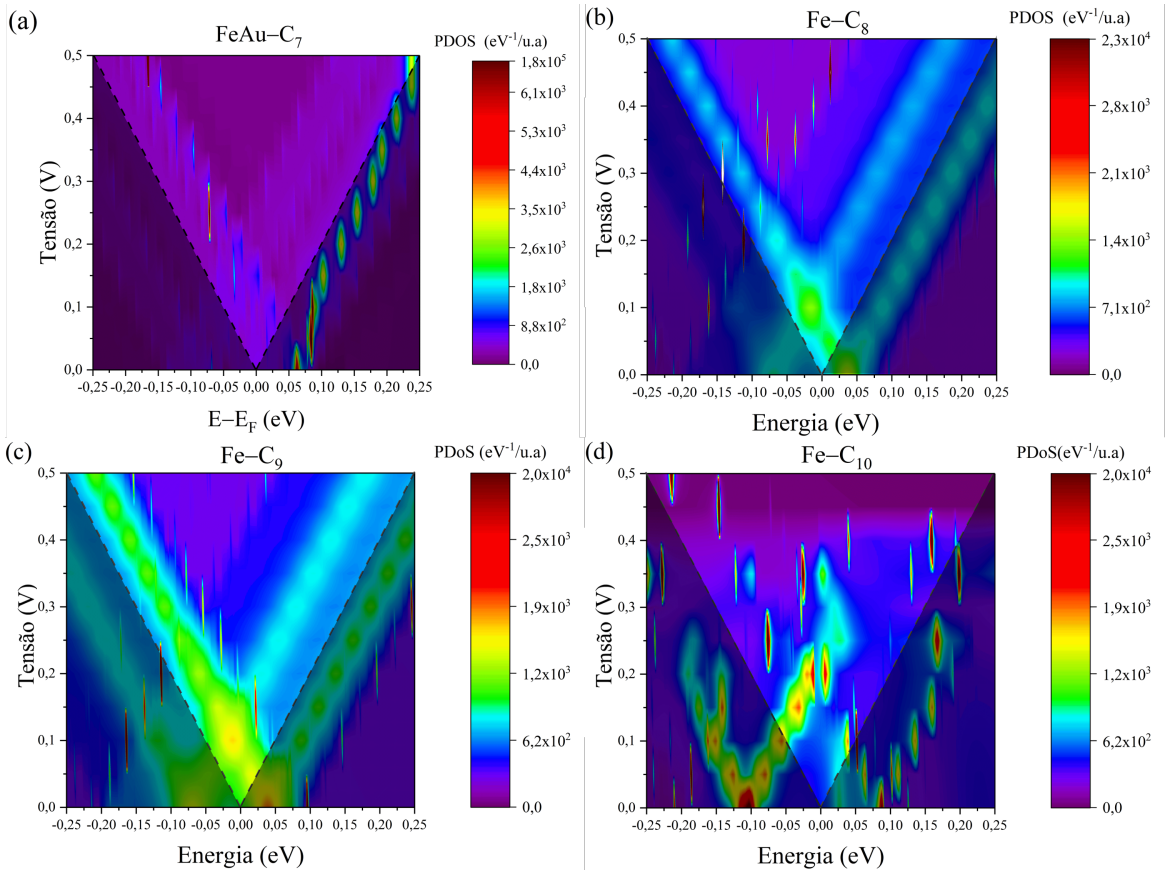


Figura 4.7: Projeção da Densidade de Estados Projetados em função da Energia E–E$_F$ num gráfico de superfície, com eixo z fora do plano, para o dispositivo $Fe - C_n$: (a) $Fe - C_7$, (b) $Fe - C_8$, (c) $Fe - C_9$ e (d) $Fe - C_{10}$.

4.3.3 Transmitância em Fe-C$_n$

A probabilidade de transmissão está intríseca na equação de Landauer-Buttiker[5] e relaciona-se diretamente para a intensidade de corrente Eq. (3.139), isto fornece uma análise suscinta dos resultados. Em relação a transmitância sob 0V para os dispositivos $Fe - C_n$ na Fig.4.8, existe uma semelhança aos resultados obtidos em sistemas que levam em consideração eletrodos inorgânicos e acoplados a cadeias de carbono lineares [25].

Em comparação o comportamento da corrente discutida anteriormente, a transmissão pode ser comparada a seguir na Fig. 4.9(a) e 4.9(b). O efeito planar na transmitância foi percebido em [25] com eletrodos *bulks* de Au e Ag índice (111).

A Fig. 4.9(a) refere-se à uma análise comparativa ao comportamento de correntes equivalentes de $\approx 1\mu A$ sob 0,245V, para os dispositivos $Fe - C_7$ e $Fe - C_8$ com maiores contribuições da região de energia positiva da molécula para o transporte, em que $Fe - C_8$ apresenta probabilidades 5 vezes maiores comparadas ao dispositivo $Fe - C_7$. Na Fig. 4.9(b) refere-se as correntes equivalentes de $\approx 4,6\mu A$ sob 0,35V para os dispositivos $Fe - C_7$ e $Fe - C_9$, com probabilidade de quase 2 vezes maior para $Fe - C_7$.

Em comparação a Fig. 4.9(a) região próxima a voltagem de 0,245V com Fig. 4.7 (b), tem-se uma queda na densidade de estados. Assim uma queda na probabilidade de transmissão, o que não ocorre para Fig. 4.7 (a) que apresenta não somente uma alta na densidade de estados por pico na região alta energia

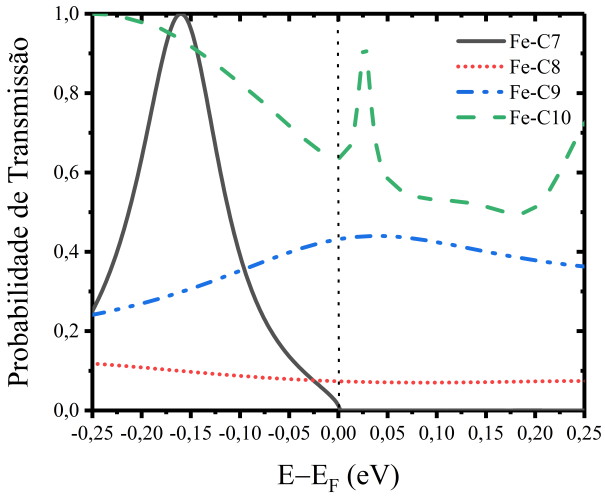
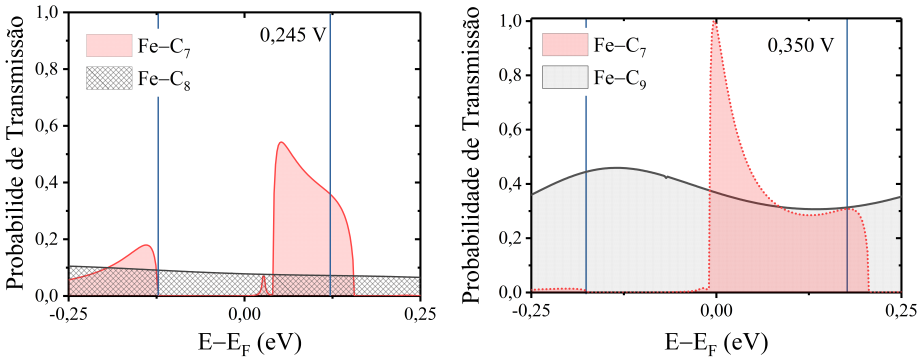


Figura 4.8: Transmitância em função da energia, para os sistemas $Fe - C_n$ sob 0V, sendo as curvas em cinza refere-se ao $Fe - C_7$, em vermelho a $Fe - C_8$, em azul $Fe - C_9$ e em verde $Fe - C_{10}$.



(a) (b)

Figura 4.9: Probabilidade de transmissão em função da energia, relacionando os sistemas : (a) Relação da transmissão entre os sistemas $Fe - C_7$ e $Fe - C_8$ em 0,245V e (b) relação da trnasmissão entre os sistemas $Fe - C_7$ e $Fe - C_9$ em 0,35V. Percebe-se para os casos de $Fe - C_7$ uma maior contribuição de energia positiva da molécula passa a contribuir com o aumento da corrente.

da molécula, como uma transmitância dentro da janela de condução com probabilidade 1, para o caso da relação $Fe - C_7$ e consequentemente gera uma corrente não linear, devido a mudança no coeficiente de condução Fig. 4.6 (b) em 0,245 V.

4.3.4 Canais de Condução (Autocanais) em Fe-C$_n$

As contribuições para a corrente assim como descritos na Eq. (3.140), são visualizadas através dos autocanais, permitindo de forma intuitiva observar a distribuição espacial de elétrons locais e como contribuem para o transporte. Sob 0V, a formação de possíveis canais para os dispositivos $Fe - C_n$ estão representados pela Fig.4.10, somente os primeiros canais de condução (1L).

Em análise comparativa para o quantitativo de carbonos ímpares ao longo do canal, para o $Fe - C_7$ o 1L apresenta uma probabilidade de 0,015 para ambas as tensões, visto os eletrodos simétricos

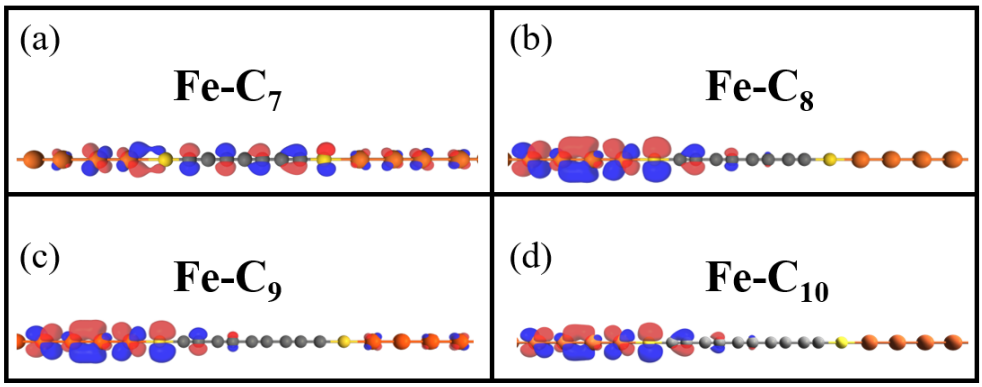


Figura 4.10: Funções de onda dos autocanais de transmissão para os sistemas com eletrodos de Fe acoplados na variação de carbonos como canal, primeiro autocanal (1L), em (a) $Fe-C_7$ com probabilidades de 1,5×10^{-2}, visualiza-se uma distruição dos elétrons ao longo da cadeia e pouco localizado na região dos eletrodos, em (b) $Fe-C_8$ maior formação de canal na região de eletrodo com probabilidade de 1,8×10^{-2}, em (c) $Fe-C_9$ formação de canal nas regiões dos eletrodos com probabilidade de 1,1×10^{-1} e em (d) $Fe-C_{10}$ com probabilidade de 6,1×10^{-3}. Isovalor em 0,02.

(simetria dos dispositivos $\approx D_{\infty h}$[13]). Já para o dispositivo $Fe-C_9$ o 1L aparesenta a probabilidade de 0,107 para eletrodo esquerdo e direito.

Sob 0V, para os carbonos em pares, partindo da Fig. 4.10 (b) apresenta uma probabilidade de $1,8\times10^{-2}$ para 1L, enquanto para Fig. 4.10 (d) a probabilidade é de 0,006, o que pode ser comparado com a PDoS na Fig.4.7 (d) que em existe uma concentração de elétrons fora do nível de Fermi na região negativa da molécula em comparação aos outros dispositivos entretanto em tensões maiores é possível acessar estes estado que podem ser visto fragmentados na janela de condução na mesma figura. Em comparação, que as maiores amplitudes estão nos eletrodos esquerdos, visto a perturbação via NEGF em um eletrodo preferêncial, ainda, concentram-se ao longo de todo dispositivo para os carbonos em ímpares, e somente na região de Fe para carbonos pares, dada a influência de um aumento de barreira gerado por ligações σ. Para os carbonos em ímpares as probabilidades de transmissão na Fig. 4.10(a) e (c) são respectivamente os autocanais para os dispositivos $Fe-C_7$ com probabilidade de $1,5\times10^{-2}$ e $Fe-C_9$ com probabilidade de $1,1\times10^{-1}$.

Por relação a primeira análise de corrente do sistema $Fe-C_7$ em voltagens 0,245V e 0,35V em comparação aos dispositivos $Fe-C_9$ e $Fe-C_9$, na Fig. 4.11 (a) e (b) é possível visualizar os autocanais que correspondem a probabilidade de transmissão no sistema.

Observa-se que os canais para o dispositivo $Fe-C_7$ apresentam-se com funções de onda com maiores amplitudes de probabilidade de transmissão sob toda a região de espalhamento, com a grandeza de 0,39 para o primeiro e segundo autocanal sob 0,35V, ver Fig. 4.11(b), e 1,4×10^{-5} para 0,245V, ver Fig. 4.11 (a). De forma perceptível, observa-se a presença de um canal na fronteira entre Fe/S em ambos os lados do dispositivo, o que não é visível para os casos $Fe-C_8$ e $Fe-C_9$. Ressalta-se que a relação de distância criada entre os átomos de carbono no dispositivo $Fe-C_7$ apresenta uma característica de ligações dupla ($\approx 1,326$Å) com maior variação entre os átomo de 0,06Å e menor com 0,03Å, enquanto para o $Fe-C_8$ comprimentos dos carbonos consecutivos oscilam entre uma maior variação de 0,12Å e menor 0,10Å, por fim para $Fe-C_9$ apresenta uma baixa oscilação com maior variação chegando em

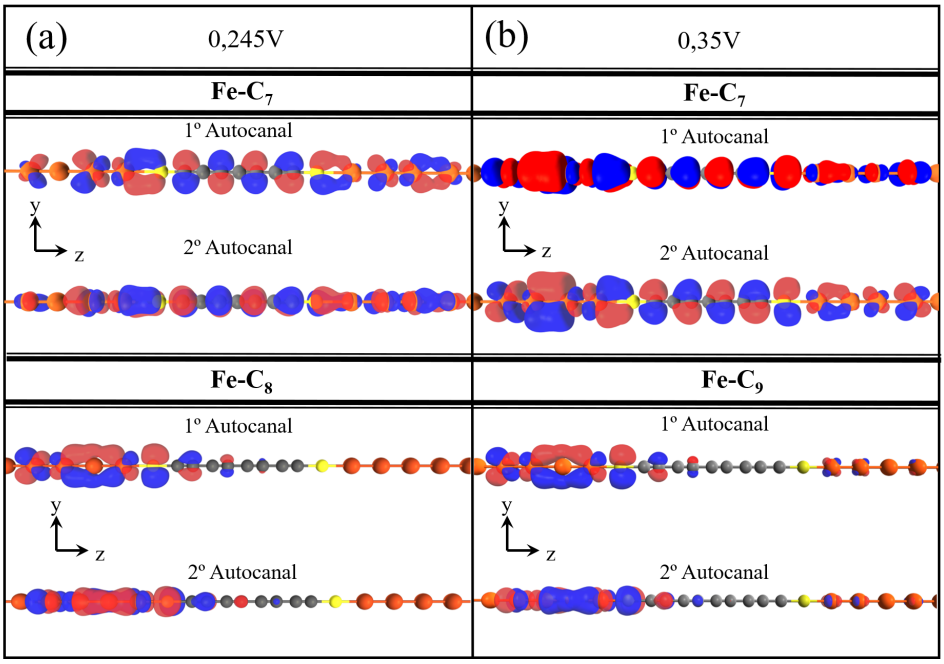


Figura 4.11: Funções de onda dos autocanais de transmissão no cruzamento da corrente, em (a) do dispositivo $Fe-C_7$ com 1,4×10^{-5} em relação ao $Fe-C_8$ com 1,9×10^{-2} sob voltagem 0,245V e em (b) de $Fe-C_7$ com 3,9×10^{-1} em relação ao $Fe-C_9$ com 9,2×10^{-2} sob voltagem 0,35V. Para o caso da intensidade do sistema $Fe-C_7$ em comparação aos sistemas com $Fe-C_8$ e $Fe-C_9$ em voltagem 0,245 V e 0,35V respectivamente, os autocanais mostram uma maior formação de canal sobre os átomos de carbono no dispositivo $Fe-C_7$. Isovalor em 0,02.

0,11Å e menor 0,01Å.

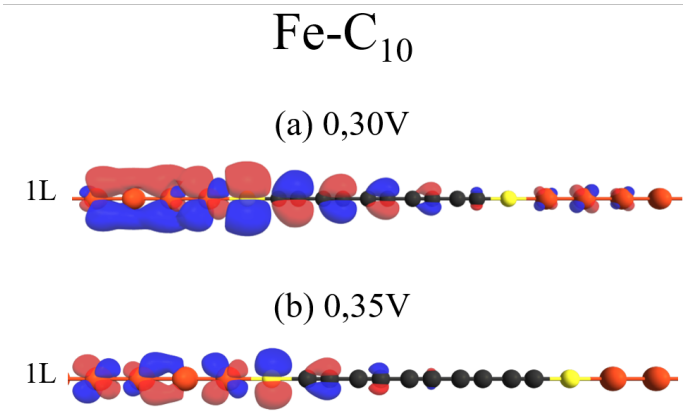


Figura 4.12: Funções de onda dos autocanais de transmissão para o sistema $Fe-C_{10}$ em região de queda de condutância, em (a) sob 0,30V e (b) sob 0,35V. Isovalor em 0,02.

A Fig.4.12 é referente a queda na condutância do sistema $Fe-C_{10}$ com início em 0,30V, pode ser explicado através de uma fase produzida nas regiões de fronteira, criando ondas parciais com interferência destrutiva, resultando na baixa condutância, visível na PDoS duas concentrações, Fig. 4.7. (d) [16]. As funções de onda dos autocanais de transmissão do $Fe-C_{10}$ em 0,30V com probabilidade de 1,63×10^{-1} caindo em 0,35V para 1,09×10^{-2}, devida a saturação e queda na disponibilidade de elétrons na região do canal visto na Fig.4.7(d), fornecendo de forma intuitiva, isto é, garantem a visualização da distribuição

espacial dos elétrons que formam canais de condução para o sistema molecular, sendo visível a contribuição das cadeias de carbono para o transporte eletrônico.

4.4 ANÁLISES PARA FeAu-C$_n$

4.4.1 Corrente e Condutância diferencial em função da Tensão para FeAu-C$_n$

A análise para o sistema com $FeAu$ acoplados a cadeia de carbono Fig. 4.2, com eletrodos simétricos com comprimentos 9,60 Å, forneceram via polarização direta curvas distintas de corrente, ver Fig. 4.13. Verifica-se a não correspondencia direta ou relação entre os acréscimos de carbono.

No suplemento da Fig. 4.13 indica um cruzamento entre corrente equivalentes de $\approx 0,52\mu A$ sob tensão 0,15V, entre os dispositivos $FeAu - C_8$, $FeAu - C_9$ e $FeAu - C_{10}$. Para os três casos (8,9 e 10 Carbonos) a condutância diferencial na Fig. 4.15 (b–d), marca o declive na condução em 0,15 V. Nesta mesma voltagem dá-se início nos dispositivos em carbonos pares a uma região de NDR, para o caso de AuFe–C$_8$ opera entre 0,175 $\sim$ 0,30 V.

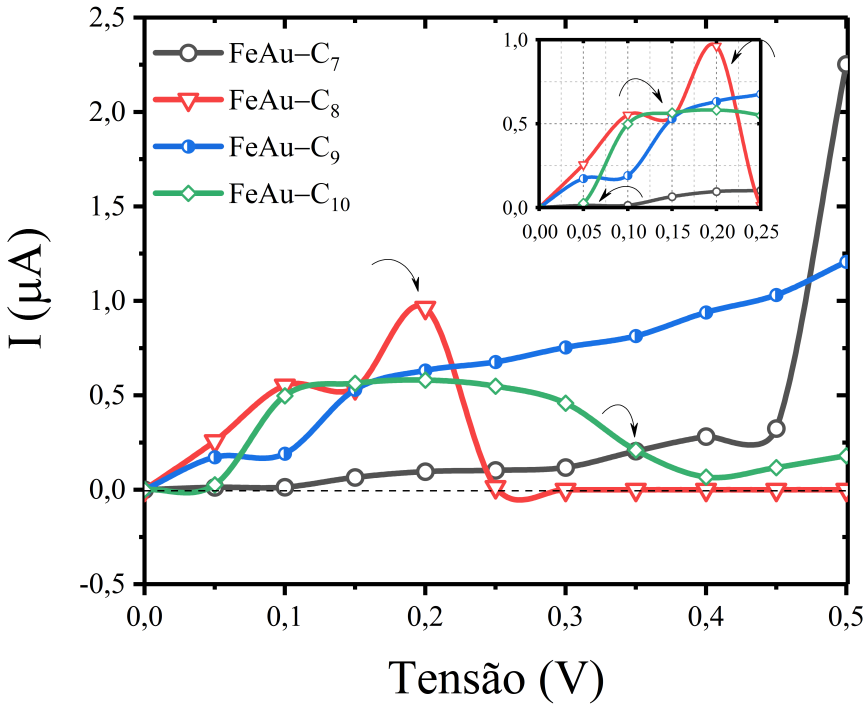


Figura 4.13: Curva I-V, para as variações no dispositivo $FeAuC_n$, representa-se nas legendas as correntes em cinza escuro com círculo para $FeAuC_7$, em vermelho com triângulo para $FeAuC_8$, em azul com círculo semipreenchido para $FeAuC_9$ e em verde com losango para $FeAuC_{10}$. As setas indicam pontos de cruzamento entre as correntes para entre dois ou mais sistemas.

Os dispositivos com átomos de carbono 8 e 10 (pares), Fig. 4.13 (b) e (d), apresentam efeito de NDR sob mesma voltagem $V_{NDR} = 0,19V$ abrangendo-se até 0,30V e 0,42V respectivamente, Fig. 4.14 (b) e (d). Os interesses do efeito de NDR deve-se as correntes equivalentes em um mesmo dispositivo sob diferentes voltagens, em exemplo para estes resultados na Fig. 4.13 (b), sob 0,05V é gerada uma corrente de 0,25 μA que pode ser acessada novamente em 0,23V. Em uma contínua análise, na Fig. 4.13(a), para 7 Carbonos, entre 0,43 V $\sim$ 0,5 V, pode ser utilzado via uma aproximação de circuito nesta região de equivalencia linear, isto é uma operação com a molécula como dispositivo (diodo molecular), dado que este comportamento linear interessa por proximidade ao dispositivo de diodo ideal.

Na Fig. 4.13 (a) e (d) sob 0,35V, os dispositivos $FeAu - C_7$ e $FeAu - C_{10}$ apresentam a mesma corrente de $\approx 0,24\mu A.$, entretanto o valor de corrente para dispositivo com 10 Carbonos é econtrado em uma região de NDR visto na Fig. 4.14 (d).

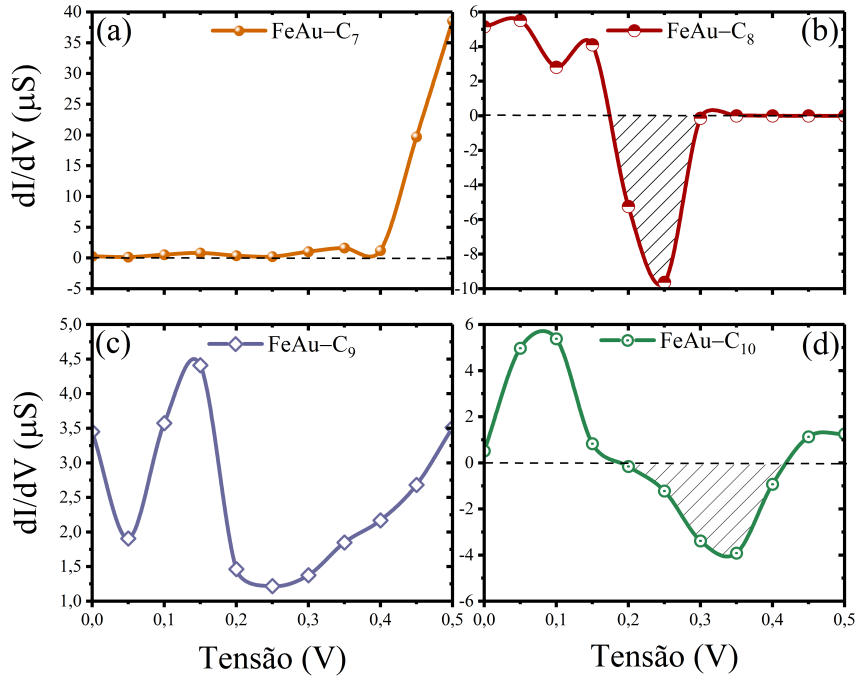


Figura 4.14: Curva de condutância diferencial (dI/dV) em função da Tensão (V), referente aos dispositivos em: (a)$FeAu - C_7$, (b) $FeAu - C_8$, (c) $FeAu - C_9$ e $FeAu - C_{10}$.

As curvas de condutância diferencial nos itens da Fig. 4.14 (b) e (d), são marcados hachura na figura que delimita a uma região de NDR, em que para $FeAu - C_8$ V$_{NDR}$ máximo ocorre em 0,25V e para $FeAu - C_{10}$ ocorre em 0,35V. Na Fig. 4.14 (c), as tensões de ressonância são marcadas em 0,5, 0,16V, 0,25V e 0,49V.

4.4.2 Projeção da Densidade de Estados (PDoS) em FeAu-C$_n$

Ao analisar a projeção da densidade de estados para cada voltagem nos dispositivo via polarização direta, percebe-se distribuição da densidade forma alternada dos elétrons para o transporte, em regições de energia negativa na molécula para carbonos ímpares e em regiões de energia positiva para carbonos em pares na Fig. 4.15 (a–d).

Na Fig. 4.15 (a) é visível densidade que mais contribuem para o transporte eletrônico molecular, sendo localizada na fronteira do nível de Fermi de energia positiva com valores de 10^3, entretanto os estados presentes na janela de condução apresentam-se de forma bem distribuída em 10^2, ainda a consequência do aumento significativo na corrente de $2\mu A$ é o oriundo do estado acessado em 0,44V–0,50V, que correspodente ao aumento na condutância 4.14(a) sendo o alinhamento deste esado com os níveis de Fermi.

Na Fig. 4.15(b), as regiões de NDR para o dispositivo $FeAu - C_8$ são procedentes da queda na PDoS até 0,21V atingindo um estado de ressonância, consequentemente um decaimento na corrente de

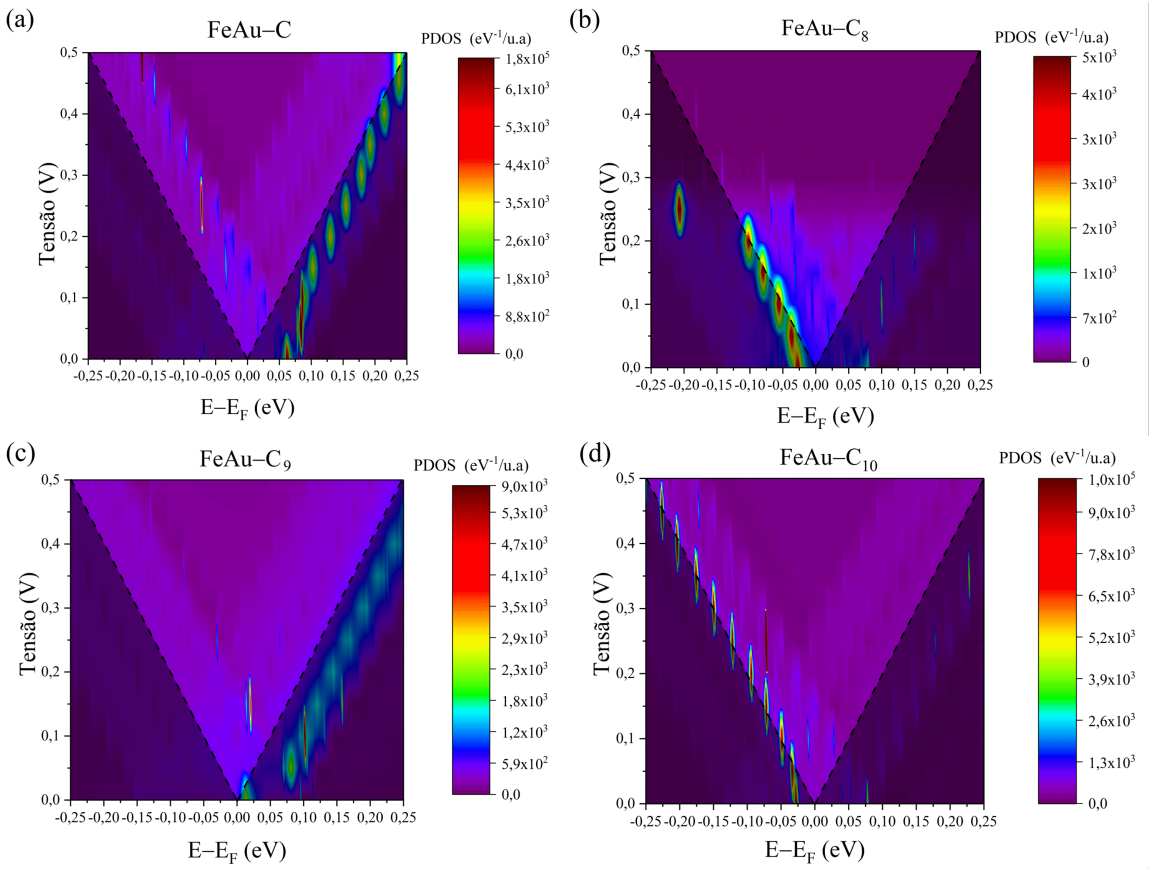


Figura 4.15: Projeção da Densidade de Estados em função da energia E–E$_F$ para o sistema $FeAu-C_n$ em: (a)$FeAu-C_7$, (b) $FeAu-C_8$, (c) $FeAu-C_9$ e (d)$FeAu-C_{10}$.

0,9 μA para escala de $1nA$, pois passa para uma região de NDR, Fig. 4.14(b), onde mantém-se em um platô até voltagens superiores, isto é, até ter estados disponíveis fora da janela de condução, que com o aumento de voltagem possa ser possível acessar tais estados. Logo a NDR seguida de uma estabilização na corrente em ordem de nA, são consequências na baixa nos estados disponíveis para o transporte.

Para Fig. 4.15 (d), os estados estão bem localizados na região negativa do nível de Fermi, salienta-se que na região negativa apresenta em 0,20V uma alta densidade de elétrons localizada (da ordem de 10^5), que contribuem para ocorra a NDR, uma região satura que ocasionam uma queda na condutância Fig. 4.14 (d).

4.4.3 Transmitância em FeAu-C$_n$

Para o estado de equilíbrio molecular (0V) as contribuições no nível alinhamento ao nível de Fermi, na Fig. 4.16, send, que em em relação a corrente 4.13 para os dispositivos $FeAu - C_7$ e $FeAu - C_{10}$ percebe-se que estão não cruzam o nível de Fermi, acessíveis somente em 0,10 V e 0,049V respectivamente, o pico de transmissão cruza o nível de Fermi que logo passam a conduzir em μA.

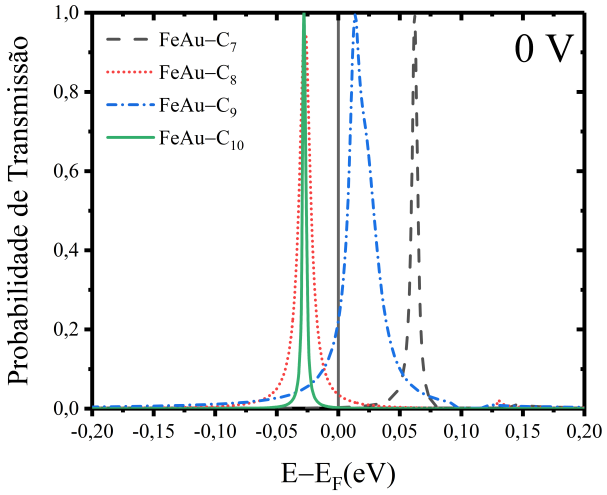


Figura 4.16: Regiões de transmissão sob 0V para o dispositivo $FeAu - C_7$, $FeAu - C_8$, $FeAu - C_9$ e $FeAu - C_{10}$. Centralizado o nível de Fermi do dispositivo.

A Fig. 4.17 representa as curvas de Transmissão-Energia, dos dispositivos com 8, 9 e 10 Carbonos, em 0,15 V decorrente do cruzamento de uma mesma corrente de $\approx 0{,}52\ \mu A$, é visível um alinhamento dos picos de transmitância de valores ~ 1, na janela de energia, sendo que par aos átomos em pares ela se localiza na região de alta energia da molécula e para ímpar localiza-se na região de baixa energia da molécula. Nesta voltagem pode ser visto um ponto de V$_{RES}$ pelo alinhamento da região de HOMO cruzando o nível de Fermi (E$_F$).

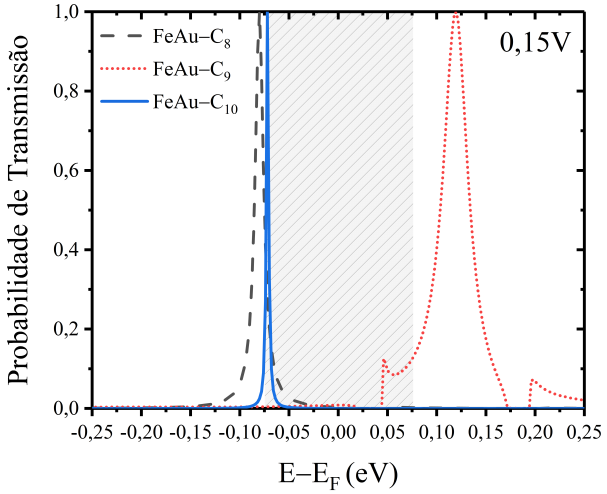


Figura 4.17: Regiões de transmissão sob 0,15V para os dispositivos $FeAu - C_8$ tracejado em cinza, $FeAu - C_9$ pontilhado vermelho e $FeAu - C_{10}$ linha em azul. Perceptível o alinhamento da transmissão com os níveis de Fermi dos eletrodos.

4.4.4 Canais de Condução (Autocanais) em FeAu-C$_n$

As funções de onda dos autocanais de transmissão para os dispositivos $FeAu-C_n$ em 0V podem ser visualizados na Fig. 4.18 (a–d),

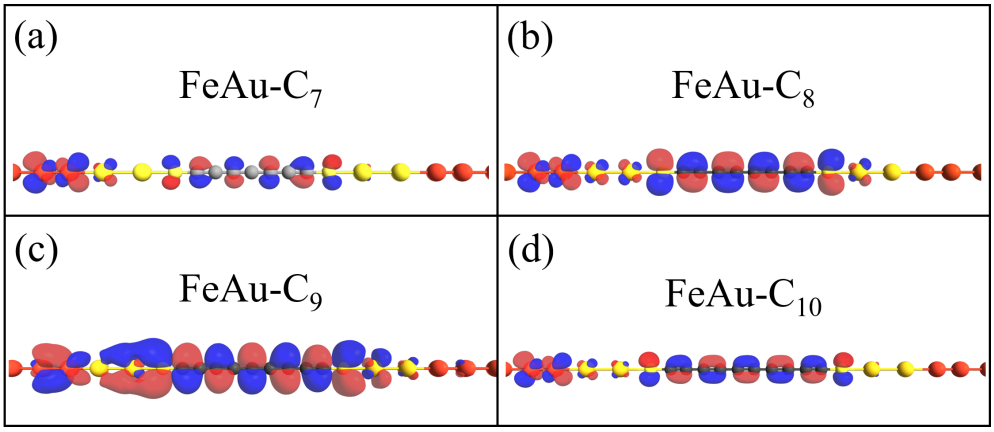


Figura 4.18: Funções de onda dos autocanais de transmissão sob 0V, para os dispositivos (a) $FeAu-C_7$ com probabilidade $3{,}2\times10^{-3}$, (b) $FeAu-C_8$ com probabilidade de $3{,}4\times10^{-2}$, (c) $FeAu-C_9$ com probabilidade de $2{,}6\times10^{-1}$ e (d) $FeAu-C_{10}$ com probabilidade de $2{,}2\times10^{-3}$.

Verifica-se na Fig. 4.18 (a) e (d), reafirma uma baixa formação de canais nos dispositivos $FeAu-C_7$ com probabilidade de 3×10^{-3} e $FeAu-C_{10}$ com probabilidade de $2,2\times10^{-3}$ que ocasionam uma baixa corrente nestes dispositivos, até então as voltagem de 0,1 e 0,05 respectivamente, onde se formam autocanais de transmissão nas regiões de fronteira. Já para Fig. 4.18 (b) e (c) são referentes aos dispositivos $FeAu-C_8$ com transmissões no 1L com $3,4\times10^{-3}$ e $FeAu-C_9$ com transmissão no 1L com $2,6\times10^{-1}$.

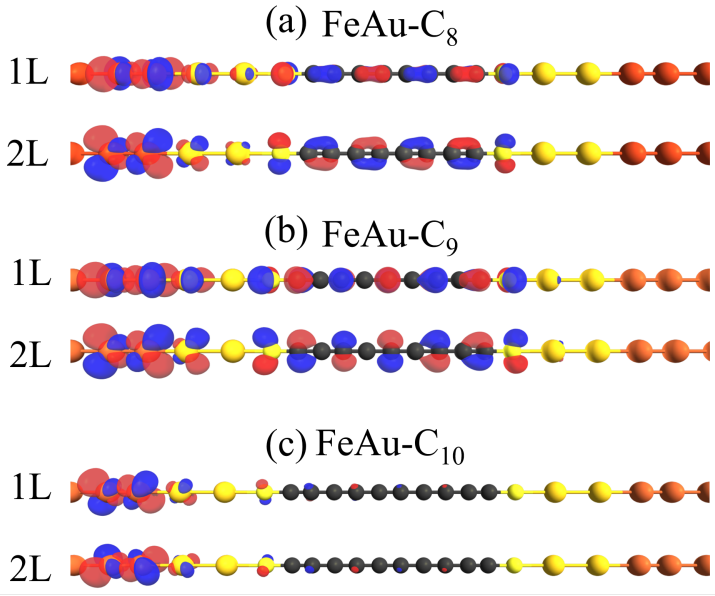


Figura 4.19: Funções de onda dos autocanais de transmissão para primeiro (1L) e segundo (2L) sob 0,15V, para os dispositivos (a) $FeAu-C_8$, (b) $FeAu-C_9$ e (c) $FeAu-C_{10}$.

Enquanto que para os dispositivos da Fig. 4.19 (a), (b) e (c), o 1L e 2L apresentam as mesmas probabilidades de 2,6 $\times 10^{-3}$, 8.4$\times 10^{-3}$ e 1,4 $\times 10^{-4}$ respectivamente, possível ver a baixa contribuição da ponte para o dispositivo $FeAu - C_{10}$ sob tensão 0,15V, que em relação a Fig. 4.14 (d) aprensenta uma queda na condutância diferencial de $\approx 0{,}8\mu S$.

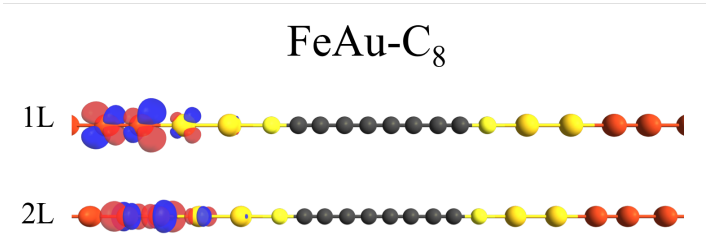


Figura 4.20: Funções de onda dos autocanais de transmissão sob 0,21V, para o dispositivo $FeAu - C_8$ com probabilidade de 1,4$\times 10^{-8}$.

Para o dispositivo $FeAu - C_8$ na Fig. 4.20 sob tensão de 0,21V as funções de onda dos autocanais de transmissão se relaciona com uma queda na densidade de estados, sendo o 1L em uma ordem de 1,4$\times 10^{-8}$, ainda é visível uma não participação da ponte no transporte. Representado na Fig.4.21 (a) o 1L do dispositivo $FeAu - C_7$ em 0,05V tem uma probabilidade de 1,5$\times 10^{-3}$ comparada com a probabilidade para o 1L do dispositivo $FeAu - C_{10}$ em 0,05V que apresenta uma probabilidade de 1,4$\times 10^{-3}$.

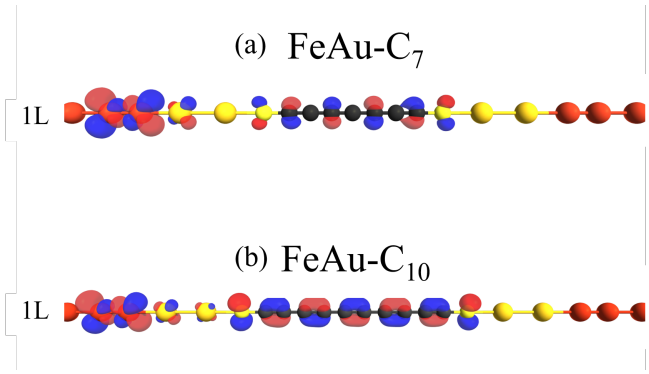


Figura 4.21: Funções de onda dos autocanais de transmissão sob 0,05V, para os dispositivos: (a) $FeAu - C_8$ e (b) $FeAu - C_{10}$.

Por fim, os resultados pertinentes aos dispositivos de $Fe - C_n$ em comparação ao $FeAu - C_n$, o sistema que se baseou no uso somente de Fe acoplados aos carbonos apresentaram uma corrente maior que a segunda proposta, já o efeito de dopagem demonstrou uma barreira para a condução perceptível para os dispositivos com 7 e 10 átomos de carbono na região de espalhamento. Ainda aparecem como um ganho para o efeito de dopagem os efeitos de NDR em $FeAu - C_{10}$ contém cadeias de carbono em pares. Para os dispositivos de Fe existe um estreitamento entre as correntes até 0,10V tal que o controle de carbonos ocasiona um ganho na corrente. Referente ao dopado esta relação torna-se difusa, apresentando diversos comportamentos. Em relação a PDoS é perceptível uma distribuição parecida para o sistema do tipo $Fe - C_n$ com maiores densidades para $Fe - C_7$ com picos estreitos dentro da janela de condução, para a dopagem existe uma relação evidente que os dispositivos ímpares e pares apresentam um filtro na densidade com maiores densidades em regiões de energia negativa da molécula para carbonos em

quantidade par (8 e 10) e para região positiva da molécula para carbonos em ímpares (7 e 9).

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

"Eis aí a eficiência da ciência
Eis aí o exemplo exato da mudança
Eis o esforço para a melhoria
Das condições de vida do planeta (...)"

Gonzaguinha - *Fliperama*

Os resultados presentes nesta dissertação não somente favorecem o entendimento dos autocanais criados na condução via perturbação para uma proposta de fio molecular Inorgânico/Orgânico, como também somam para literatua no campo de eletrônica molecular, como dados em sistemas unidimensionais. Ainda o trabalho baseia-se no modelo de transporte molecular coerente, em que os elétrons se propagam através do canal sem que se tenha qualquer processo de espalhamento e alteração na suas funções de onda.

Uma investigação para a primeira proposta, os dispositivos baseados em $Fe - C_n$, forneceu dispositivos com correntes elevadas na escala de μA, em que obedeceu um aumento na condução de forma consecutiva em números de carbono, entretanto, o sistema com 7 átomos de Carbono, apresentou maiores corrente sob $0{,}245\mu A$ e $0{,}35\mu A$ em relação aos sistemas de 8 e 9 carbonos respectivamente, mesmo a energia do sistema em equilíbrio ser menor em comparação aos demais, devido a uma formação de canal de transmissão entre $Fe-S$. A PDoS dos dispositivos, sob região do canal, revelaram a natureza metálica do sistema que incluem o carbono, em que E_{GAP} torna-se quase nulo.

Para os dispositivos com dopagem substitucional de Au na região de contato, pode-se caracterizarlos por uma variedade de diodos e via aproximação de circuito linear para o caso de 7 átomos de carbono em que teria o parâmetro de diodo ideal sob 0,45V. Para os dispositivos 8, 9 e 10 tem-se o efeito de NDR, sendo utilizados em diodos de tunel. Em relação aos autocanais para cada dispositivo, na maioria dos casos, eles apresentam uma simetria na formação do 1L e 2L em eixos diferentes, com mesmas probabilidades. Os autocanais revelam ainda a contribuição da ponte para o transporte eletrônico em todos os

dispositivos. As transmistâncias assim como da PDoS para os dispositivos $FeAu-C_n$ demosntraram uma alternância preferencial para a disponibilidade e probabilidade de transmissão dos elétrons, isto é, para cadeias ímpares, dá-se uma delocalização na região negativa da molécula e para cadeias pares região positiva. Em comparação a trabalhos com fios de carbono entre eletrodos inorgânicos as escalas de corrente recairam na escala da μA assim como o presentes na literatura [25]. Ainda, os autocanais demonstraram que o canal ou ponte molecular diminuem quanto a formação no canal de condução durante declíves nos perfís de condutância diferencial.

Logo de forma linear, foi demonstrado o ganho de corrente para o primeiro dispositivo que baseava-se na acoplagem de Fe com cadeias de carbono. Em comparação ao efeito de dopagem substitucional de Au, apresenta uma queda na corrente e uma desordem no acréscimo consecutivo no numero total de carbonos no dispositivo, entretanto apresenta uma preferência na disponibilidade de elétrons em regiões de energia negativa e positiva.

Em perspectivas, as análises em sistemas maiores isto é, o aumento na molécula principal, proporcionaria por uma generalização para cadeias ímpares ou pares de carbono, assim, como o aumento na quantidade de átomos nos eletrodos, além da variação dos eletrodos como substituição por Ni por apresentar outros efeitos conhecidos. Também é benefício encontrar propriedades relacionadas a densidade magnética dos eletrodos, que proporcionariam, efeitos de tunelamento de magnetoresistência, que são cruciais em dipositivos que constituem memórias magnéticas, com alta aplicabilidade tecnológica. Sendo assim possível, relacionar efeitos TMR (do inglês, *Tunnel Magnetoresistance*), AMR (do inglês *Anisotropic Magnetoresistance*) [10, 100], além de assemelhar para casos de assinatura de Condutância os efeitos decorrentes aos vínculos de ligações majorana em caso de adição de substrato em um transporte eletrônico.

BIBLIOGRAFIA

[1] R. D. Piner et al. " "Dip-pen" Nanolithography". *Science* 283.5402 (1999), pp. 661–663.

[2] S. Kassem et al. "Stereodivergent synthesis with a programmable molecular machine". *Nature* 549.7672 (2017), pp. 374–378.

[3] A. Aviram e M. A. Ratner. "Molecular Rectifiers". *Chemical Physics Letters* 29.2 (1974), pp. 277–283.

[4] F. Zahid, M. Paulsson e S. Datta. "Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques: Chapter Electrical Conduction through Molecules". *Academic Press, Editor H. Markoc* 13 (2002), p. 35.

[5] J. C. Cuevas e E. Scheer. *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. World Scientific, 2010, p. 703.

[6] J. C. Reis-Silva et al. "Enhancing and optimizing electronic transport in biphenyl derivative single-molecule junctions attached to carbon nanotubes electrodes". *Solid State communications* 252 (2017), pp. 46–50.

[7] S. M. Corrêa et al. "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 (2017), pp. 22078–22087.

[8] A. W. Oliveira et al. "Characterization of a Multiple Molecular π-Line Field Effect Transistor". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16.7 (2016), pp. 7594–7598.

[9] M. R. S. Siqueira et al. "Single-molecular diodes based on opioid derivatives". *Journal of Molecular Modeling* 21.12 (2015), pp. 317–326.

[10] A. P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. Vol. 7. Springer, 2009.

[11] N. H. Morgon e R. Custodio. "Teoria do Funcional de Densidade". *Química Nova* 18.1 (1995), pp. 44–55.

[12] T. Kolev et al. “DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin”. *International Journal of Quantum Chemistry* 102.6 (2005), pp. 1069–1079.

[13] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. 8ª ed. Wiley, 2005, p. 704.

[14] L. H. Wang, et al. “Negative differential resistance and rectifying behaviors in atomic molecular device with different anchoring groups”. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 43.1 (2010), pp. 524–528.

[15] Y. Park et al. “Contact chemistry and single-molecule conductance: a comparison of phosphines, methyl sulfides, and amines”. *Journal of the American Chemical Society* 129.51 (2007), pp. 15768–15769.

[16] D. Xiang et al. “Molecular-scale electronics: from concept to function”. *Chemical Review* 116.7 (2016), pp. 4318–4440.

[17] J. Soler et al. “The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.11 (2002), pp. 2745–2780.

[18] T. Frederiksen et al. “Inelastic transport theory from first principles: Methodology and application to nanoscale devices”. *Physical Review B* 75.20 (2007), pp. 205413–205437.

[19] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernezerhof. “Generalized gradient correlation approximation made simple”. *Physical Review Letters* 77 (1992), pp. 3865–3868.

[20] M. Reed et al. “Conductance of a Molecular Junction”. *Science* 278.5336 (1997), pp. 252–254.

[21] J. C. Ellenbogen e J. C. Love. “Architectures for Molecular Electronic computers. I. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes”. *Proceedings of the IEEE* 88.3 (2000), pp. 386–426.

[22] D. Appell. “Nanotechnology: Wired for success”. *Nature* 419 (2002), pp. 553–555.

[23] L. Samuelson et al. “Semiconductor nanowires for 0D and 1D physics and applications”. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 25.2-3 (2004), pp. 313–318.

[24] C. S. Casari et al. “Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties”. *Nanoscale* 8.8 (2016), pp. 4414–4435.

[25] C. Fang et al. “Electronic transport properties of carbon chains between Au and Ag electrodes: A first-principles study”. *Physics Letters A* 375.41 (2011), pp. 3618–3623.

[26] R. Pawlak et al. “Probing atomic structure and Majorana wavefunctions in mono-atomic Fe chains on superconducting Pb surface”. *npj Quantum Information* 2 (2016), pp. 16035–16040.

[27] L. Patrone et al. “Direct comparison of the electronic coupling efficiency of sulfur and selenium anchoring groups for molecules adsorbed onto gold electrodes”. *Chemical Physics* 281.2 (2002), pp. 325–332.

[28] W. Reinerth et al. “Molecular scale electronics: syntheses and testing”. *Nanotechnology* 9.3 (1998), pp. 246–250.

[29] B. Stojiljkovic, D. A. Cucic e Z. Pajic. “Nikola Tesla and Samuel Clemens: The Friendship Between Two Luminaries of the Gilded Age”. *Mark Twain Journal* 52.2 (2014), p. 24.

[30] M. J. Seifer. *Wizard: The life and times of Nikola Tesla: Biography of a Genius*. Citadel Press, 1996, p. 542.

[31] *Disponível em: “Ernst Ruska - Biographical”*. `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-bio.html`. Acesso em: 28 - 11 - 2017.

[32] R. M. Davis. “Evolution of computers and computing”. *Science* 195.4283 (1977), pp. 1096–1102.

[33] C. A. B. da Silva Jr. “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”. Tese - PPGEE. Universidade Federal do Pará, 2011, p. 106.

[34] J. W. Swart. *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações*. Editora da UNICAMP, 2008, p. 374.

[35] V. Sgobba e D. M. Guldi. “Carbon nanotubes–electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics”. *Chemical society reviews* 38.1 (2009), pp. 165–184.

[36] S. William. *Circuit element utilizing semiconductive material*. US Patent 2,569,347. 1951.

[37] *Disponível em: John Bardeen - Biographical Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014*. `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/bardeen-bio.html`. Acesso em: 27-09-2017.

[38] R. G. Arns. “The other transistor: Early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor”. *Engineering Science & Education Journal* 7.5 (1998), pp. 233–240.

[39] J. M. F. Bassalo. “A crônica da física do estado sólido: I Magnetismo”. *Revista Brasileira do Ensino de Física* 16.1 (1994), pp. 76–97.

[40] L. Esaki. “New phenomenon in narrow germanium p-n junctions”. *Physical Review* 109.2 (1958), pp. 603–604.

[41] W. F. Brinkman, D. E. Haggan e W. W. Troutman. “A history of the invention of the transistor and where it will lead us”. *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 32.12 (1997), pp. 1858–1865.

[42] T. H. Lee. “The (pre-) history of the integrated circuit: a random walk”. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter* 12.2 (2007), pp. 16–22.

[43] R. R. Schaller. “Moore’s Law: Past, Present and Future”. *IEEE spectrum* 34.6 (1997), pp. 52–59.

[44] S. J. Wind, D. J. Frank e H. S. Wong. “Scaling silicon MOS devices to their limits”. *Microelectronic Engineering* 32.1-4 (1996), pp. 271–282.

[45] K. E. Drexler. “Productive nanosystems: The Physics of Molecular Fabrication”. *Physics Education* 40.4 (2005), pp. 339–346.

[46] R. P. Feynman. “There’s plenty of room at the bottom”. *Engineering and Science* 23.5 (1960), pp. 22–36.

[47] W. J. Hehre et al. “Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange No. 237”. *Indiana University, Bloomington, Indiana* (1970).

[48] M. Ruivenkamp e A. Rip. “Entanglement of Imaging and Imagining of Nanotechnology”. *Nanoethics* 5.2 (2011), pp. 185–193.

[49] J. B. Howard et al. “Fullerenes C60 and C70 in flames”. *Nature* 352.6331 (1991), pp. 139–141.

[50] R. Wiesendanger. “Fabrication of Nanometer Structures Using STM”. *Applied Surface Science* 54 (1992), pp. 271–277.

[51] M. A. Reed e J. M. Tour. “Computing with molecules”. *Scientific American* 282.6 (2000), pp. 86–93.

[52] D. M. Eigler e E. K. Schweizer. “Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope”. *Nature* 344.6266 (1990), pp. 524–526.

[53] P. Gould. “Lithography: rewriting the rules”. *Materials Today* 6.5 (2003), pp. 34–39.

[54] M. C. Hersam, N. P. Guisinger e J. W. Lyding. “Isolating, Imaging, and Electrically Characterizing Individual Organic Molecules on the Si (100) Surface with the Scanning Tunneling Microscope”. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 18.4 (2000), pp. 1349–1353.

[55] Y. Shirai et al. “Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars”. *Nano Letters* 5.11 (2005), pp. 2330–2334.

[56] C. Steiner et al. “Hierarchical on-surface synthesis and electronic structure of carbonyl-functionalized one-and two-dimensional covalent nanoarchitectures”. *Nature communications* 8 (2017), pp. 14765–14776.

[57] L. Grebikova et al. “Single-Molecule Force Measurements by Nano-Handling of Individual Dendronized Polymers”. *ACS Nano* 8.3 (2014), pp. 2237–2245.

[58] *Disponível em:* `https://www.budgetsensors.com/soft-tapping-mode-afm-probe-high-resolution-sharp-shr150`. Acesso em: 20 de Dezembro de 2017.

[59] Y. Huang et al. “Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks”. *Science* 294.5545 (2001), pp. 1313–1317.

[60] R. Sessoli. “Nanoscience: Single-atom data storage”. *Nature* 543.7644 (2017), pp. 189–190.

[61] S. Datta. *Lessons from nanoelectronics: a new perspective on transport*. Vol. 1. World Scientific Publishing Co Inc, 2012.

[62] M. J. Madou. *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC press, 2002.

[63] J. F. P. Leal. “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”. Tese. 2015.

[64] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren e C. Dekker. “Room-Temperature Transistor Based on a Single Carbon Nanotube”. *Nature* 393.6680 (1998), pp. 49–52.

[65] J. Meng et al. “Carbon nanotubes conjugated to tumor lysate protein enhance the efficacy of an antitumor immunotherapy”. *Small* 4.9 (2008), pp. 1364–1370.

[66] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov e L. Kavan. *Carbyne and carbynoid structures*. Vol. 21. Springer Science & Business Media, 1999, p. 446.

[67] F. Cataldo. *Polyynes: Synthesis, properties, and applications*. 1ª ed. CRC Press, 2005, p. 528.

[68] V. I. Kasatochkin et al. “On crystalline structure of carbyne”. *Carbon* 11.1 (1973), pp. 70–72.

[69] B. Pan et al. “Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon”. *Science Advances* 1.9 (2015), e1500857–e1500867.

[70] A. K. Nair, S. W. Cranford e M. J. Buehler. “The minimal nanowire: Mechanical properties of carbyne”. *Europhysics Letters* 95.1 (2011), pp. 16002–16007.

[71] M. Liu et al. “Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope”. *American Chemical Society Nano* 7.11 (2013), pp. 10075–10082.

[72] E. Polizzi e S. K. Yngvesson. “Universal nature of collective plasmonic excitations in finite 1D carbon-based nanostructures”. *Nanotechnology* 26.32 (2015), pp. 325201–325212.

[73] Y. E. Prazdnikov. “Prospects of carbyne applications in microelectronics”. *Journal of Modern Physics* 2.8 (2011), pp. 845–848.

[74] D. J. Griffiths e E. G. Harris. “Introduction to Quantum Mechanics”. *American Journal of Physics* 63.8 (1995), pp. 767–768.

[75] N. H. Morgon e K. Coutinho. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.

[76] J. J. C. T. Dias. *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982, p. 448.

[77] C. C. J. Roothaan. “New developments in molecular orbital theory”. *Reviews of Modern Physics* 23.2 (1951), pp. 69–89.

[78] J. A. Pople, P. M. W. Gill e B. G. Johnson. “Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set”. *Chemical Physics Letters* 199.6 (1992), pp. 557–560.

[79] A. M. Silva. “Propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de Cristais do Ácido Aspártico (ASP): simulações computacionais no formalismo DFT”. Tese de doutorado. 2015, p. 206.

[80] S. Lundqvist e N. H. March. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Springer Science & Business Media, 2013, p. 395.

[81] D. Sholl e J. A. Steckel. *Density functional theory: A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, 2011, p. 252.

[82] P. M. Arruda. “Algumas Considerações sobre Conjuntos de Bases para Cálculos de Propriedades Elétricas.” Diss. de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2009, p. 119.

[83] W. Kohn e L. Sham. “Density Function Theory”. *Journal Physics Review* 140 (1965), pp. 1133–1138.

[84] P. Atkins, J. de Paula e R. Friedman. *Quanta, Matéria e Mudança: Uma abordagem molecular para a Físico-Química*. 2011.

[85] S. H. Vosko e L. Wilk. "Influence of an Improved Local-Spin-Density Correlation-Energy Functional on the cohesive energy of Alkali Metals". *Physical Review B* 22.8 (1980), pp. 3812–3815.

[86] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang. "Norm-conserving pseudopotentials". *Physical Review Letters* 43.20 (1979), pp. 1494–1497.

[87] A. García. *ATOM User Manual*. 2008.

[88] C. A. L. S. Reis. "Novo método de construção de pseudopotenciais com inclusão dos electrões de semi-core". Dissertaçã – Univerisdade do Porto. 2001.

[89] N. Troullier e J. L. Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations". *Physical review B* 43.3 (1991), pp. 1993–2005.

[90] E. Granhen et al. "Molecular electronic device based on pH indicator by ab initio and non-equilibrium Green function methodology". *Solid-State Electronics* 54.12 (2010), pp. 1613–1616.

[91] L. V. Keldysh et al. "Diagram technique for nonequilibrium processes". *Soviet Physics JETP* 20.4 (1965), pp. 1018–1026.

[92] S. Datta. *Quantum transport: atom to transistor*. Cambridge University Press, 2005, p. 419.

[93] M. Büttiker et al. "Generalized many-channel conductance formula with application to small rings". *Physical Review B* 31.10 (1985), pp. 6207–6215.

[94] R. Lake e S. Datta. "Nonequilibrium Greens-function method applied to double-barrier resonant-tunneling diodes". *Physical Review B* 45.12 (1992), pp. 6670–6685.

[95] R. Landauer. "Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction". *IBM Journal of Research and Development* 1.3 (1957), pp. 223–231.

[96] M. Büttiker. "Four-terminal phase-coherent conductance". *Physical Review Letters* 57.14 (1986), pp. 1761–1764.

[97] C. W. J. Beenakker e H. Van Houten. "Quantum transport in semiconductor nanostructures". *Solid State Physics* 44 (1991), pp. 1–228.

[98] M. Buttiker. "Coherent and sequential tunneling in series barriers". *IBM Journal of Research and Development* 32.1 (1988), pp. 63–75.

[99] T. Martin e R. Landauer. "Wave-packet approach to noise in multichannel mesoscopic systems". *Physical Review B* 45.4 (1992), pp. 1742–1755.

[100] J.-J. Li et al. "Giant single-molecule anisotropic magnetoresistance at room temperature". *Journal of the American Chemical Society* 137.18 (2015), pp. 5923–5929.

[101] G. Bilalbegović. "Structure and stability of finite gold nanowires". *Physical Review B* 58.23 (1998), pp. 15412–15417.

[102] F. Sato et al. "Computer simulations of gold nanowire formation: the role of outlayer atoms". *Applied Physics A* 81.8 (2005), pp. 1527–1531.

[103] A. Seidler et al. “The synthesis of π-electron molecular rods with a thiophene or thieno [3, 2-b] thiophene core unit and sulfur alligator clips”. *Tetrahedron Letters* 54.22 (2013), pp. 2795–2798.

[104] A. La Torre et al. “Strain-induced metal-semiconducto transition observed in atomic carbon chains”. *Nature communications* 6.6636 (2015), pp. 1–7.

[105] C. Li et al. “Charge transport in single Au| alkanedithiol| Au junctions: coordination geometries and conformational degrees of freedom”. *Journal of the American Chemical Society* 130.1 (2008), pp. 318–326.

[106] Y. Peter e M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010, p. 793.

APÊNDICE A

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO E NÃO-RELATIVÍSTICA

Para descrever o comportamento de sistemas que evoluem temporalmente, através de um caráter ondulatório, chama-se *Equação de Scrödinger* dependente do tempo, o que além da dependencia espacial é acrescido mais uma variável indepente, o tempo (t). Ao se tratar do formalismo da equação de Schrödinger neste trabalho referenciamos o uso da equação idependete do tempo e não-relativística, que é utilizado para descrever sistemas atômicos e está implementado em código

$$-\frac{\hbar}{2m}\bigtriangledown^2\,\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{A.1}$$

Ou de forma compacta

$$\widehat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \tag{A.2}$$

Considerando a integral de ação, que nos fornecerá o valor esperado de energia

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(\mathbf{r})\widehat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r})d^3r \tag{A.3}$$

tal que o operador Hamiltoniano que atua sobre Ψ, é expresso na forma compacta

$$\widehat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{P}^2}{2m} + \widehat{V}$$

ou

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \tag{A.4}$$

Em que $\widehat{P} = -i\hbar\bigtriangledown$ e a normalização é dada por

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})d^3r = 1 \tag{A.5}$$

utilizando do método de multiplicadores de Lagrange

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \right) \Psi(\mathbf{r})d^3r - \lambda \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})d^3r - 1 \right) \tag{A.6}$$

Comparando e agruapando os termos tem-se a seguinte equação

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \right) \Psi(\mathbf{r}) - \lambda\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \right] d^3r + \lambda \tag{A.7}$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange, então aplicando-se a variação

$$\begin{aligned} \delta S = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\delta\Psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \right) \Psi(\mathbf{r}) + \Psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \right) \delta\Psi(\mathbf{r}) \right] d^3r \\ - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\lambda\delta\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) + \lambda\Psi^*(\mathbf{r})\delta\Psi(\mathbf{r}) \right] d^3r = 0 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Os multiplicadores de Lagrange por serem constantes a variação é considerada nula. Logo temos os seguintes termos

$$\begin{aligned} \delta S = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\Psi^*(\mathbf{r}) \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \right) \Psi(\mathbf{r}) - \lambda\Psi(\mathbf{r}) \right] d^3r + \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \widehat{V} \right) - \lambda\Psi^*(\mathbf{r}) \right] \delta\Psi(\mathbf{r})d^3r = 0 \end{aligned} \tag{A.9}$$

A solução dá-se por duas diferentes para Ψ e Ψ^*, e que $\delta S = 0$. Logo as soluções dadas podem ser vistas como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 \Psi + \widehat{V}\Psi = \lambda\Psi \tag{A.10}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 \Psi^* + \widehat{V}\Psi^* = \lambda\Psi^* \tag{A.11}$$

garantindo que λ esteja normalizado e como resposta do sistema, corresponde a energia do sistema.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 \Psi + \widehat{V}\Psi = E\Psi \tag{A.12}$$

Por fim a equação final em geral por todos os termos

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}\Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N) &= -\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}}\sum_{i=1}^{N}\Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N)+\sum_{i=1}^{N}V_{ext}(\mathbf{r}_i)\Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N)\\ &\quad+\frac{1}{2}\sum_{i=1,j=1,i\neq j}^{N}\frac{e^2}{4\pi\left|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right|}\Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N)\\ &= E_0\Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N)\end{aligned} \tag{A.13}$$

Da equação de Euler-Lagrange, é fornecida a condição mínima de trajetórias, assim, com o mesmo intuito a equação de Schrödinger é uma condição para o valor mínimo esperado do Hamiltoniano no espaço de Hilbert.

APÊNDICE B

ESTRUTURAS E COMPRIMENTOS

B.1 Sistema $Fe - C_n$

Abaixo seguem as tabelas que contém os comprimentos entre os carbonos ao longo dos dispositivos estudados, as tabelas apresentam-se sob uma sequência crescente do número de carbonos de acordo com o itens (a), (b), (c) e (d) respectivamente da Fig. 4.3, assim,

Tabela B.1: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_7$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(a).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,68
$C1 - C_2$	1,31
$C2 - C_3$	1,34
$C3 - C_4$	1,34
$C4 - C_5$	1,31
$C5 - C_6$	1,36
$C6 - C_7$	1,30
$C7 - S$	1,70

Tabela B.2: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_8$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(b).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,72
$C1 - C_2$	1,29
$C2 - C_3$	1,41
$C3 - C_4$	1,30
$C4 - C_5$	1,40
$C5 - C_6$	1,30
$C6 - C_7$	1,40
$C7 - C_8$	1,29
$C8 - S$	1,71

Tabela B.3: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_9$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(c).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,59
$C1 - C_2$	1,41
$C2 - C_3$	1,30
$C3 - C_4$	1,36
$C4 - C_5$	1,42
$C5 - C_6$	1,40
$C6 - C_7$	1,38
$C7 - C_8$	1,37
$C8 - C_9$	1,31
$C9 - S$	1,59

Tabela B.4: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $Fe - C_{10}$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.3(d).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,72
$C1 - C_2$	1,33
$C2 - C_3$	1,40
$C3 - C_4$	1,27
$C4 - C_5$	1,43
$C5 - C_6$	1,27
$C6 - C_7$	1,26
$C7 - C_8$	1,39
$C8 - C_9$	1,34
$C9 - C_{10}$	1,70
$C10 - S$	1,59

B.2 Sistema $FeAu - C_n$

Abaixo seguem as tabelas que contém os comprimentos entre os carbonos ao longo dos dispositivos estudados, as tabelas apresentam-se sob uma sequência crescente do número de carbonos de acordo com o itens (a), (b), (c) e (d) respectivamente da Fig. 4.4,

Tabela B.5: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_7$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(a).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,55
$C1 - C_2$	1,25
$C2 - C_3$	1,28
$C3 - C_4$	1,32
$C4 - C_5$	1,26
$C5 - C_6$	1,26
$C6 - C_7$	1,28
$C7 - S$	1,54

Tabela B.6: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_8$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(b).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,55
$C1 - C_2$	1,25
$C2 - C_3$	1,39
$C3 - C_4$	1,28
$C4 - C_5$	1,32
$C5 - C_6$	1,33
$C6 - C_7$	1,38
$C7 - C_8$	1,25
$C8 - S$	1,53

Tabela B.7: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_9$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(c).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,54
$C1 - C_2$	1,20
$C2 - C_3$	1,33
$C3 - C_4$	1,35
$C4 - C_5$	1,35
$C5 - C_6$	1,37
$C6 - C_7$	1,31
$C7 - C_8$	1,20
$C8 - C_9$	1,32
$C9 - S$	1,47

Tabela B.8: Tabela com valores da diferença de energia dos estados fundamentais referente ao sistema $FeAu - C_{10}$ em seu estado fundamental segundo a Fig. 4.4(d).

Ligação	Comprimento (Å)
$S - C_1$	1,61
$C1 - C_2$	1,24
$C2 - C_3$	1,41
$C3 - C_4$	1,34
$C4 - C_5$	1,41
$C5 - C_6$	1,32
$C6 - C_7$	1,41
$C7 - C_8$	1,34
$C8 - C_9$	1,41
$C9 - C_{10}$	1,24
$C10 - S$	1,61

APÊNDICE C

PRODUÇÕES

Publicações

[1] 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, v. 252, p. 46-50, (2017).

[2] CORREA, S.M.; **FERREIRA, D.F.S.**; SIQUEIRA, M.R.S.; REIS-SILVA, J.C.; LEAL, J.F.P; SILVA JR., C.A.B.; DEL NERO, J.; Investigation of electronic transport under mechanical strain in a molecular junction composed of a polyyne bridge connected to SWCNT electrodes, PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics, v. 19, p. 22078-22087, (2017).

Trabalhos Apresentados

[1] **FERREIRA, D. F. S.**; CORREA, S. M. ; DEL NERO, J. ; SILVA, J. C. R. ; LEAL, J.F.P. Transporte eletrônico via primeiro princípios baseado em fios moleculares (1D) de Carbonos por distensão e compressão. In: 6º ENCONTRO DO INCT, 2016, Curitiba. 6º Encontro INCT-Nano Carbono, 2016.

[2] SILVA, J. C. R. ; **FERREIRA, D. F. S.** ; CORREA, S. M. ; SIQUEIRA, M. R. S. ; GUEDES, A. M. ; LEAL, J. P. F. ; DEL NERO, J. Electron Transport Modeling in Single-Molecules of Benzene- Bipolaron coupled in Carbon Nanotubes. In: The Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology, 2016, Belém. WREN 2016, 2016.

[3] SANTOS, J. C. S. ; **FERREIRA, D.F.S.** ; SILVA, J. C. R. ; CORREA, S. M. ; JUNIOR, C. A. B. S. ; DEL NERO, J. Ballistic Eletron Transport in Mixed Graphene-Phagraphene Structure. In: The Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology, 2016, Belém. UFPA, 2016.

[4] LEAL, J.F.P. ; SILVA, J. C. R. ; **FERREIRA, D.F.S.** ; ALBUQUERQUE, M. E. E. ; DEL NERO, J. Análise das propriedades de transporte eletrônico em junções de cadeia de alkyne com eletrodos de nanotubos de carbono metálico. In: 6o Encontro do INCT - Nano Carbono, 2016, Curitiba. Anais do

6o Encontro do INCT - Nano Carbono, 2016, 2016. v. 1. p. 1JF.

[5] SILVA, J. C. R. ; **FERREIRA, D.F.S.** ; CORREA, S. M. ; LEAL, J.F.P. ; DEL NERO, J. Estudo de transporte eletrônico no polímero biparafenileno com defeito bipólaron acoplado a eletrodos de nanotubo de Carbono metálico.. In: 6o Encontro do INCT - Nano Carbono, 2016, Curitiba. Anais do 6o Encontro do INCT - Nano Carbono, 2016, 2016. v. 1.

[6] SAMPAIO-SILVA, A. ; **FERREIRA, D. F. S.** ; DEL NERO, J. Electronic Transport in Heterojunctions of Graphene and Hexagonal Boron Nitride. In: The Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology, 2016, Belém. UFPA, 2016.

[7] **FERREIRA, D. F. S.**; REIS-SILVA, J. C.; SANTOS, J. C.; SIQUEIRA, M. R. S.; GUEDES, A. M.; LEAL, J. F. P.; CORRÊA, S. M.; DEL NERO, J. Eletronic Transport of monolayer of α-Graphyne in armchair orientation Non-Doped and doped with phosphorus and nitrogen using DFT-NEGF theory. In: The Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology, 2017, Belém. UFPA, 2017.