UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

Junções moleculares: O impacto dos eletrodos e dos grupos ancoradores nas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte

Carlos Eduardo Silva

Goiânia

26 de março de 2019

sistema de bibliotecas ufg

PRPG
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

UFG

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **[ ] Dissertação** **[x] Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Carlos Eduardo Silva

Título do trabalho: **Junções moleculares: O impacto dos eletrodos e dos grupos ancoradores nas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte.**

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [ ] NÃO[1]

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Carlos Eduardo Silva
Assinatura do(a) autor(a)[2]

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)[2]

Data: 11 / 03 / 2019

[1]Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:
- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

[2]A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

Junções moleculares: O impacto dos eletrodos e dos grupos ancoradores nas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte

Carlos Eduardo Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: *Prof. Dr. Renato Borges Pontes*

Goiânia
26 de março de 2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Carlos Eduardo
Junções moleculares: O impacto dos eletrodos e dos grupos ancoradores nas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte. [manuscrito] / Carlos Eduardo Silva. - 2019.
xxii, 170 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Renato Borges Pontes.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2019.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui siglas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Eletrônica molecular. 2. DFT. 3. Pseudopotencial. 4. Estrutura Eletrônica. I. Pontes, Renato Borges, orient. II. Título.

CDU 53

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Ata **Nº 45** de defesa de tese de **Carlos Eduardo Silva** para obtenção do título de Doutor em Física.

Aos 26 dias do mês de março de 2019, às 14h00min, no Anfiteatro I do Instituto de Física da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Física, composta pelo **Prof. Dr. Renato Borges Pontes** (orientador e presidente da Banca – IF/UFG), **Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa** (CCET/UFU), **Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa** (UFPR / Jandaia do Sul), **Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis** (IF/UFG) e **Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro** (IF/UFG) para julgar a tese de doutorado de **Carlos Eduardo Silva**, intitulada: "**Junções moleculares: o impacto dos eletrodos e dos grupos ancoradores nas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte**". O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a **Carlos Eduardo Silva**, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Renato Borges Pontes (orientador)	APROVADO
Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa (CCET/UFU)	Aprovado
Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa (UFPR / Jandaia do Sul)	APROVADO
Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis (IF/UFG)	APROVADO
Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro (IF/UFG)	Aprovado

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato **Carlos Eduardo Silva** APROVADO pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 26 de março de 2019.

Prof. Dr. Renato B. Pontes

Prof. Dr. Roberto H. Miwa

Prof. Dr. José E. P. de Sousa

Prof. Dr. Andris F. Bakuzis

Prof. Dr. Marcos A. de Castro

À minha esposa Laís e aos meus filhos Caio Eduardo e Luís Carlos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que em apoiaram nesta etapa importante da minha formação acadêmica e em particular:

Aos meus pais, Carlos e Marli, e irmãos, Fábio e Juliana, que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram incondicionalmente.

A minha companheira, Laís, por seu carinho, paciência e apoio dedicado em todo o meu doutorado.

Ao meu filho Caio Eduardo, por seu carinho e entender que eu também tinha que ir para minha escolinha.

Ao Professor Renato Borges Pontes pela paciência, orientação, oportunidades de aprendizado e valiosos ensinamentos que vão além deste trabalho.

Aos amigos do corredor - 219, em particular, o Abner, Idney, Daniel e Matheus, pelas discussões, cafés, diversões e por me aturarem.

Aos amigos no IFG - *Campus* Itumbiara, em particular, o Marcelo e Thiago por permitirem que eu ficasse afastado, para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao IFG - *Campus* Itumbiara por conceder o afastamento para o meu doutoramento.

Agradeço à FAPEG e CNPQ pelo apoio financeiro.

Agradeço ao CENAPAD e SDUMONT pelo tempo computacional.

Resumo

Nesta Tese, realizamos cálculos atomísticos de primeiros princípios, onde foram investigadas as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte de junções moleculares formadas pelos eletrodos de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu), com as moléculas 1,4-benzenodiamino ($BDAH_4$) e 1,4-benzenoaminotiol ($BATH_3$) (apenas para os eletrodos de ouro), acopladas entre eles. As moléculas foram estudadas em duas condições: com os átomos de hidrogênio ligados nos grupos ancoradores ($BDAH_4$ e $BATH_3$) e sem os átomos de hidrogênio ligados nos grupos ancoradores (BDA e BAT). Este trabalho mostra que a intensidade da interação da molécula $BDAH_4$ com os eletrodos de Au, Ag e Cu segue a tendência: Cu > Au > Ag. Para as propriedades de transporte eletrônico, observa-se que a transmitância, no nível de Fermi, das junções contendo a molécula $BDAH_4$, ocorrem mediadas pelo HOMO desta molécula e, além disso, seguem a ordem: $T(E_F)^{Au} = 2{,}54 \times 10^{-2} > T(E_F)^{Cu} = 1{,}97 \times 10^{-2} > T(E_F)^{Ag} = 1{,}96 \times 10^{-2}$, a qual está em acordo com a função trabalho dos eletrodos *bulk*. Para as junções com a molécula BDA, a mesma tendência para a intensidade da interação que as junções contendo a molécula $BDAH_4$ é obtida (Cu > Au > Ag). Por outro lado, também pode ser visto um aumento significativo da intensidade da interação, com os eletrodos de Au, Ag e Cu, com relação as junções contendo a molécula $BDAH_4$. Além disso, ocorre um aumento na elongação destas junções. O comprimento das elongações observadas está em acordo com a capacidade de reorganização dos átomos que compõem os eletrodos. Com a ausência dos átomos de hidrogênio nos grupos ancoradores, a molécula BDA passa a ter diferença de *spin* e, quando acoplada aos eletrodos metálicos, esta diferença é dependente da separação dos mesmos. Desta forma, as componentes de *spin* das transmitâncias destas junções são dependentes de estiramento da junção. Para a junção $Au/BATH_3/Au$, são observados que as propriedades mecânicas e de transporte eletrônico semelhantes à junção $Au/BDAH_4/Au$, devido à ruptura da junção ter ocorrido entre os átomos da ponta do eletrodo e o nitrogênio. Por outro lado, para a junção Au/BAT/Au a ruptura da junção ocorre entre os átomos da ponta do eletrodo e o enxofre. Foi verificado que isto ocorre devido à intensidade da interação entre os átomos da ponta do eletrodo e enxofre (1,09 eV) ser inferior à interação com o nitrogênio (1,28 eV). Finalmente, pela análise das curvas calculadas I × V, para as junções $Au,Ag,Cu/BDAH_4,BDA/Cu,Ag,Au$ e $Au/BATH_3,BAT/Au$, verificamos um comportamento ôhmico, com uma fraca performance de retificação.

Palavras-chaves: Eletrônica molecular, DFT, Pseudopotencial, Estrutura Eletrônica.

Abstract

In this Thesis we performed atomistic first-principles calculations aiming to investigate the structural, electronic, and transport properties of single-molecule junctions formed by electrodes of gold (Au), silver (Ag), or copper (Cu), and 1,4-benzenediamine or 1,4-benzeneaminethiol (only to gold electrodes) molecules. Such molecules were studied under two conditions: (i) with the hydrogen atoms linked to the anchoring groups ($BDAH_4$ and $BATH_3$), and (ii) without the hydrogen atoms linked in the anchoring groups (BDA and BAT). This work shows that intensity of the interaction of the molecule $BDAH_4$ with the electrodes of Au, Ag, and Cu follows the trend: Cu > Au > Ag. For the electronic transport properties, it is observed that the transmittance, at the Fermi level, of the junctions containing the molecule $BDAH_4$ occur due to the HOMO of this molecule and, in addition, the transmission coefficients follow the order: $T(E_F)^{Au} = 2{,}54 \times 10^{-2} > T_(E_F)^{Cu} = 1{,}97 \times 10^{-2} > T(E_F)^{Ag} = 1{,}96 \times 10^{-2}$, which is in good agreement with the work function of the metallic electrodes. For the junctions with the molecule BDA, the same tendency, for the intensity of the interaction, that the junctions containing the molecule $BDAH_4$ is obtained (Cu > Au > Ag). On the other hand, a significant increasing in the intensity of the interaction with the Au, Ag, and Cu electrodes, can also be seen, with respect to the junctions containing the molecule $BDAH_4$. In addition, there is an increasing in the mechanical stretching of these junctions. The length of the elongations is in agreement with the reorganization capacity of the atoms that compose the electrodes. On the absence of the hydrogen atoms in the anchoring groups, the molecule BDA becomes spin-dependent, and when it is coupled to the metallic electrodes this spin-dependence vary with mechanical stretching of the junctions. Thus, the spin-resolved transmittances of these junctions are dependent upon the stretching of the junction. It is also verified that the Au/$BATH_3$/Au junction exhibit mechanical and electronic transport properties similar to the Au/$BDAH_4$/Au junction, since the rupture of the junction occurred between an atom of the tip and the nitrogen atom. However, for the Au/BAT/Au junction the rupture occurs between the atom of the tip of the electrode and the sulfur atom. It was verified that this occurs due to the intensity of the interaction between the electrode atoms and sulfur (1,09 eV) to be smaller than the interaction of the nitrogen (1,28 eV). Finally, by analyzing the DFT-NEGF calculated $I \times V$ curves, for the junctions Au, Ag, Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu, Ag, Au and Au/$BATH_3$,BAT/Au, we verified an ohmic behavior, with a weak rectification performance.

Key-words: Molecular electronic, DFT, Pseudopotencial, Electronic structure.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Aumento da quantidade de transistores em um chip e da taxa de execução dos processos, em acordo com a lei de Moore - quadro esquerdo. Miniaturização dos computadores com o passar das décadas - quadro direito. Adaptado de [3]. 2

Figura 1.2 – Representações esquemáticas das técnicas: quebra de junção mecanicamente controlada, no quadro MCBJ; microscópio de tunelamento por varredura no modo quebra de junção, no quadro STM-BJ; microscópio de força atômica no modo condutivo, no quadro CAFM. Estas figuras foram adaptadas dos trabalhos [31, 24, 10]. 5

Figura 2.1 – Representação esquemática de um sistema de muitos corpos, onde: i e j representam os elétrons; A e B representam os núcleos [47]. 14

Figura 2.2 – Representação esquemática do segundo teorema de Hohenberg-Kohn. As setas simples representam a solução usual da equação de Schrödinger, onde a partir do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, determina-se todos os estados do sistema $\Psi_i(\vec{r})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$ e assim a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. A seta HK representa os teoremas de Hohenberg-Kohn [54]. 19

Figura 2.3 – Representação esquemática da aproximação proposta por Kohn e Sham. A notação HK_0 denota o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema de partículas não interagentes se movendo em um potencial efetivo. A seta KS faz a conexão em ambas as direções entre os sistemas de muitos corpos e do sistema auxiliar [54]. 20

Figura 2.4 – Representação esquemática do papel do pseudopotencial para o átomo de nitrogênio que possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$ (considerando todos os elétrons (a)), e o pseudo-nitrogênio possui distribuição eletrônica $2s^2 2p^3$ (considerando apenas os elétrons de valência (b)). (c) Representação esquemática da pseudo-função de onda, Ψ^{PS} e do pseudopotencial V^{PS}, respectivamente (cor azul, curva contínua). Representação esquemática da função de onda *all electron*, Ψ^{AE} e do potencial coulombiano $V \sim -\frac{Z}{r}$ (cor vermelha, curva tracejada). Para $r \geq r_c$ as funções de onda $\Psi^{AE} = \Psi^{PS}$. 24

Figura 2.5 – Representação esquemática das regiões do sistema nanométrico considerado nos cálculos de transporte. Nas extremidades, correspondem aos eletrodos esquerdo e direito. No centro, corresponde a região central. Definimos também que a camada principal (*Principal Layer*) corresponde a três planos de átomos do eletrodo. 40

Figura 3.1 – Dois possíveis caminhos, para a molécula $BDAH_4$ acoplada aos eletrodos de prata (a) e ouro (b), perderem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio. Curva contínua com bolinhas para os átomos de hidrogênio serem acoplados ao plano do eletrodo; e curva tracejada com quadrados para os átomos de hidrogênio formarem moléculas de H_2. (c) e (d) São as geometrias para as junções contendo os eletrodos de Ag e Au, associadas as maneiras que a molécula $BDAH_4$ perde os átomos de hidrogênio. 45

Figura 3.2 – Gráficos da energia total (curvas vermelhas) e força de ruptura (curvas azuis), em função da separação dos eletrodos, para as junções moleculares: (a) Au/$BDAH_4$/Au; (b) Au/BDA/Au; (c) Ag/$BDAH_4$/Ag; e (d) Ag/BDA/Ag. O zero na curva da energia total é definido como o valor correspondente à condição de menor energia para a respectiva junção molecular. 46

Figura 3.3 – Representação esquemática da evolução das junções moleculares Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au, em função da separação dos eletrodos metálicos, onde os índices indicados na Figura 3.2 (a) e (c) correspondem aos quadros apresentados para a junção (a) Au/$BDAH_4$/Au e (b) Ag/$BDAH_4$/Ag, respectivamente. ΔL corresponde ao valor da separação dos eletrodos. . 48

Figura 3.4 – Representação da evolução das junções moleculares Au,Ag/BDA/Ag,Au, em função da separação dos eletrodos. Aqui os índices indicados nos quadros das junções (a) Au/BDA/Au e (b) Ag/BDA/Ag correspondem respectivamente as geometrias relaxadas no gráfico da energia total, Figura 3.2 nos quadros (b) e (d). 49

Figura 3.5 – Representação esquemática das junções moleculares, onde são apresentados os parâmetros estruturais que serão discutidos na Tabela 3.1. De modo que devemos desconsiderar os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio para as junções contendo a molécula BDA. 50

Figura 3.6 – Análise populacional de Mulliken, em função da separação dos eletrodos, da carga compartilhada entre os átomos do ápice da pirâmide ($Au^{AP}_{L,R}$ ou $Ag^{AP}_{L,R}$) com os átomos: nitrogênio ($N_{L,R}$); carbono ($C_{L,R}$); e hidrogênio ligados ao nitrogênio ($H^{1,2}_{L,R}$), nas junções (a) Au/$BDAH_4$/Au e (c) Ag/$BDAH_4$/Ag. Energia de ligação entre os eletrodos ($Au^{AP}_{L,R}$ ou $Ag^{AP}_{L,R}$) e a molécula $BDAH_4$ das junções (b) Au/$BDAH_4$/Au e (d) Ag/$BDAH_4$/Ag. 54

Figura 3.7 – Análises populacionais de Mulliken para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au em função dos estiramentos das mesmas, (a) e (c) . Energias de ligação para as junções moleculares Au,Ag/BDA/Ag,Au em função dos estiramentos,(b) e (d). 55

Figura 3.8 – Densidades locais de estados das junções moleculares Au,Ag/$BDAH_4$, BDA/Ag,Au e também das moléculas isoladas para os orbitais moleculares: HOMO, LUMO e LUMO + 1. 58
Figura 3.9 – Densidades projetadas de estados (PDOS) para *spin up* e *down*, no intervalo de −6 eV até 4 eV com relação ao nível de Fermi, para a condição de menor energia das junções moleculares: (b) Au/$BDAH_4$/Au; (c) Ag/$BDAH_4$/Ag; (e) Au/BDA/Au; e (f) Ag/BDA/Ag. Também é apresentado nos quadros (a) e (d) as PDOS psra *spin up* e *down* para as moléculas isoladas $BDAH_4$ e BDA, respectivamente. Na PDOS são utilizados os seguintes átomos: carbono, nitrogênio, hidrogênio ligado ao nitrogênio, e átomos do ápice da pirâmide. 59
Figura 3.10–PDOS com *spin up* e *down*, no intervalo de $-6\ eV$ até $4\ eV$ com relação ao nível de Fermi, para as condições: de menor energia (a) Au/BDA/Au e (b)Ag/BDA/Ag , e imediatamente antes da ruptura (c) Au/BDA/Au e (d) Ag/BDA/Ag. As linhas pontilhadas indicam as posições dos orbitais moleculares HOMO com *spin up* (↑) e *down* (↓). Diferença de *spin up* e *down* para as junções (e) Au/BDA/Au e (f) Ag/BDA/Ag. Nas PDOS são utilizados os seguintes átomos: carbono, nitrogênio, e átomos do ápice da pirâmide. 61
Figura 3.11–Transmitância da junção molecular Au/$BDAH_4$/Au. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula $BDAH_4$; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Au^{AP}),base da pirâmide (Au^{BP}) e primeira camada (Au^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, juntamente com a molécula $BDAH_4$. (c) - (e) Transmitâncias da junção Au/$BDAH_4$/Au na janela de energia −3 eV até 3 eV, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (ii), (iii) e (v) na Figura 3.3 (a). (f) Transmitância no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.3 (a). 64
Figura 3.12–Transmitância da junção molecular Ag/$BDAH_4$/Ag. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula $BDAH_4$; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Ag^{AP}), base da pirâmide (Ag^{BP}) e primeira camada (Ag^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, juntamente com a molécula $BDAH_4$. (c) - (e) Transmitâncias da junção Ag/$BDAH_4$/Ag na janela de energia −3 eV até 3 eV, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (δ), (θ) e (ξ) na Figura 3.3 (b). (f) Transmitância no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.3 (b). 65

Figura 3.13–Transmitância da junção molecular Au/BDA/Au. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula BDA; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Au^{AP}),base da pirâmide (Au^{BP}) e primeira camada (Au^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, juntamente com a molécula BDA. (c) - (e) Transmitâncias com as componentes de *spin up* e *down* da junção Au/BDA/Au, na janela de energia −3 eV até 3 eV, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (II), (III) e (V) na Figura 3.4 (a). (f) Transmitância com *spin up* e *down* no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.4 (a). 67

Figura 3.14–Transmitância da junção molecular Ag/BDA/Ag. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula BDA; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Ag^{AP}),base da pirâmide (Ag^{BP}) e primeira camada (Ag^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Ag, juntamente com a molécula BDA. (c) - (e) Transmitâncias com *spin up* e *down* da junção Ag/BDA/Ag na janela de energia $-3\ eV$ até $3\ eV$, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (Δ), (Θ) e (Ξ) na Figura 3.4 (b). (f) Transmitância *spin up* e *down* no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.4 (b). 69

Figura 3.15–Curvas I × V das junções moleculares Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au em (a) e Au,Ag/BDA/Ag,Au em (c), para voltagem de −1 V à 1 V. Razões de retificação para as junções Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au em (b) e Au,Ag/BDA/Ag,Au em (d) para voltagem de 0 V à 1 V. Os cálculos foram feitos para as condições de menor energia das junções moleculares. 70

Figura 4.1 – Representação esquemática da evolução das junções Cu/$BDAH_4$/Cu, (a) e Cu/BDA/Cu (b), em função do estiramento. Os índices indicados nos painéis correspondem às geometrias indicadas na Figura 4.2, representando as evoluções das junções. Além disso, é indicado a separação dos eletrodos com o parâmetro ΔL. 75

Figura 4.2 – Gráficos das energias totais das junções: (a) Cu/$BDAH_4$/Cu e (c) Cu/BDA/Cu, bem como da força de ruptura: (b) Cu/$BDAH_4$/Cu; e (d) Cu/BDA/Cu. A energia total das geometrias com maiores estabilidades energéticas foi definida como zero. 76

Figura 4.3 – Representação esquemática dos parâmetros estrutruais da junção Cu /$BDAH_4$/Cu, em (a) são apresentadas as distâncias entre os átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio ($d_{Cu^{AP}-N}$), bem como os ângulos formados pela direção da ligação $d_{Cu^{AP}-N}$ e a direção perpendicular ao plano dos eletrodos ($\theta^{L,R}$). Em (b) são destacados os átomos: Cu^{FL}, primeiro plano (*First Layer*); Cu^{BP}, base da pirâmide (*Base of the Pyramid*); Cu^{AP}, ápice da pirâmide (*Apex of the Pyramid*); N, átomos de nitrogênio, C, carbono de referência, C_O, carbono orto, C_M, carbono meta, C_P, carbono para, H, átomos de hidrogênio. 78

Figura 4.4 – (a) e (d) Análises populacional de Mulliken entre os átomos do ápice da pirâmide e os átomos de nitrogênio ($N_{L,R}$), hidrogênio ($H^{1,2}_{L,R}$) e carbono ($C_{L,R}$) ligados ao nitrogênio; (b) e (e) as energias de ligação entre os átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio ($Cu^{AP}_{L,R} - N_{L,R}$); e (c) e (f) as diferenças de *spin*, para as junções Cu/$BDAH_4$/Cu e Cu/BDA/Cu, em função da elongação, respectivamente. 83

Figura 4.5 – (a) Representação esquemática da junção Cu/$BDAH_4$/Cu, onde são indicados os átomos $Cu^{FL}_{L,R}$, $Cu^{AP}_{L,R}$, $N_{L,R}$ e C presentes nas PDOS. PDOS na região entre -20 eV à -8 eV, com relação ao nível de Fermi, na condição de menor energia: (b) lado esquerdo e (c) direito, bem como na condição após a ruptura: (d) lado esquerdo e (e) direito. Além disso, são apresentadas as PDOS na condição após a ruptura na região entre -6 eV à 3 eV, com relação ao nível de Fermi, nos quadros (f) e (g). . . 84

Figura 4.6 – (a) Representação esquemática dos átomos $Cu^{FL}_{L,R}$, $Cu^{AP}_{L,R}$, $N_{L,R}$ e C presentes nas PDOS da junção Cu/BDA/Cu. PDOS correspondente aos átomos na região entre -20 eV e -8 eV, com relação ao nível de Fermi, na condição de menor energia: (b) lado esquerdo e (c) direito; na condição após a ruptura: (d) lado esquerdo e (e) direito. PDOS da região entre -6 eV e 3 eV, com relação ao nível de Fermi, destes átomos na condição após a ruptura: (f) lado esquerdo e (g) direito. 85

Figura 4.7 – Representação da densidade local de estados dos orbitais de HOMO, LUMO e LUMO + 1 (apenas para a molécula BDA) das moléculas $BDAH_4$ (a) e BDA (b) acopladas aos eletrodos de Cu. 87

Figura 4.8 – PDOS das junções moleculares Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu, nas condições de menor energia, quadros (a) e (b); condição imediatamente antes da ruptura, quadros (c) e (d). Indicados pelas linhas pontilhadas são os orbitais HOMO e LUMO, para a molécula $BDAH_4$ (Figura 4.7 (a)), e HOMO, LUMO e LUMO + 1, para a molécula BDA (Figura 4.7 (b)). . 87

Figura 4.9 – Transmitância da junção Cu/$BDAH_4$/Cu. PDOS na condição de menor energia com componente de *spin up*: (a) dos átomos N, C e H que compõem a molécula $BDAH_4$; e (b) dos átomos Cu^{AP}, Cu^{BP}, Cu^{FL} e a molécula $BDAH_4$; (c) – (e) são apresentadas as transmitâncias, em função do estiramento, correspondendo às geometrias: (ii), (iii) e (v) da Figura 4.1 (a). (f) Transmitância no nível de Fermi, em função da separação dos eletrodos, das geometrias apresentadas na Figura 4.1 (a). 90

Figura 4.10–Transmitância da junção Cu/BDA/Cu. PDOS na condição de menor energia com componente de *spin up*: (a) dos átomos N, C, H que compõem a molécula BDA; (b) dos átomos Cu^{AP}, Cu^{BP} Cu^{FL} e a molécula BDA; (c) a (e) são apresentadas as transmitâncias com componentes de *spin up* e *down*, em função do estiramento, correspondendo as geometrias: (β), (γ) e (ε) da Figura 4.1 (b). (f) transmitância no nível de Fermi das componentes de *spin up* ($T_{\uparrow}(E_F)$) e *down*($T_{\downarrow}(E_F)$), em função da separação dos eletrodos, das geometrias selecionadas na Figura 4.1 (b). 92

Figura 4.11–Curva I × V para as diferenças de potenciais de -1 V até 1 V das junções (a) Cu/$BDAH_4$/Cu e (c) Cu/BDA/Cu, nas condições de menor energia. Razão de retificação das junções (b) Cu/$BDAH_4$/Cu e (d) Cu/BDA/Cu, na condição de menor energia. 93

Figura 5.1 – Representação esquemática da evolução das junções moleculares Au /$BATH_3$/Au (quadro (a)) e Au/BAT/Au (quadro (b)) em função da separação dos eletrodos. Os valores informados no parâmetro ΔL correspondem as distâncias entre os átomos dos primeiros planos dos eletrodos. 98

Figura 5.2 – Gráficos das energias totais das junções moleculares: (a) Au/$BATH_3$/Au e (c) Au/BAT/Au, bem como, da força máxima de ruptura para estas junções: (b) Au/$BATH_3$/Au e (d) Au/BAT/Au. O zero nos gráficos (a) e (c) correspondem a conformação com menor energia total para respectiva junção. 99

Figura 5.3 – Representação esquemática da junção molecular Au/$BATH_3$/ Au destacando os parâmetros estruturais que serão apresentados na Tabela 5.1. Para a junção Au/BAT/Au deve-se desconsiderar os átomos de hidrogênio ligados nos átomos de nitrogênio e enxofre. 101

Figura 5.4 – Análise populacional de Mulliken entre os átomos S, N, C_N, C_S, H_N e H_S (os átomos de hidrogênio são apenas para a junção Au/$BATH_3$/Au) com o átomo de ouro no ápice da pirâmide, em função da separação dos eletrodos, quadros (a) e (c). Em (b) e (d) as energias de ligação calculadas, em função da separação dos eletrodos, para as junções Au/$BATH_3$/Au e Au/BAT/Au. As linhas pontilhadas indicam a ruptura da junção. 104

Figura 5.5 – (a) Representação esquemática dos átomos utilizados para as PDOS na junção Au/$BATH_3$/Au; (b) e (d) são as PDOS dos átomos indicados na condição de menor energia; (c) e (e) são as PDOS dos átomos indicados na condição após a ruptura. Os fatores multiplicando as curvas dos átomos de Au^{AP} são apenas para facilitar a visualização das curvas. . . 106
Figura 5.6 – (a) Representação esquemática dos átomos utilizados para as PDOS na junção Au/BAT/Au; (b) e (d) são as PDOS dos átomos indicados na condição de menor energia; (c) e (e) são as PDOS dos átomos indicados na condição após a ruptura. Os fatores multiplicando as curvas dos átomos de Au^{AP} são apenas para facilitar a visualização das curvas. . . 107
Figura 5.7 – PDOS e LDOS destacando os orbitais de fronteira das moléculas $BATH_3$ ou BAT. (a) PDOS dos átomos pertencentes molécula isolada $BATH_3$. (b) e (c) PDOS dos átomos da molécula $BATH_3$ na junção Au/$BATH_3$/Au, e da molécula BAT na junção Au/BAT/Au. Além disso, nos quadros (b) e (c) também possuem as PDOS dos átomos de Au do ápice da pirâmide dos eletrodos, do lado esquerdo (AP^L) e direito (AP^R). O zero na energia corresponde ao nível de Fermi da respectiva junção. (d) a (f) Densidade local de estados dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, dos respectivos sistemas, localizados nas curvas de PDOS pelas linhas pontilhadas. 109
Figura 5.8 – Transmitância da junção Au/$BATH_3$/Au. PDOS da junção Au/$BATH_3$/Au, na condição de menor energia: (a) dos átomos de carbono, enxofre, hidrogênio e nitrogênio, pertencentes a molécula $BATH_3$; dos átomos pertencentes ao eletrodo direito, em (b), e esquerdo, em (c), sendo eles os átomos do ápice da pirâmide, $Au_{AP}^{R,L}$, base da pirâmide, $Au_{BP}^{R,L}$, e primeiro plano, $Au_{FL}^{R,L}$. (d) – (f) Transmitância para as condições: menor energia (ii), intermediário (iv) e após a ruptura (vi). (g) Transmitância no nível de Fermi para as geometrias selecionadas na Figura 5.1 para a junção Au/$BATH_3$/Au. 110
Figura 5.9 – Transmitância da junção Au/BAT/Au. PDOS da junção Au/BAT/Au: (a) dos átomos de carbono, enxofre, hidrogênio e nitrogênio, pertencentes a molécula BAT; dos átomos pertencentes ao eletrodo direito, em (b), e esquerdo, em (c), sendo eles os átomos do ápice da pirâmide, $Au_{AP}^{R,L}$, base da pirâmide, $Au_{BP}^{R,L}$, e primeiro plano, $Au_{FL}^{R,L}$. (d) – (f) Transmitância para as condições: menor energia (α), intermediário (γ) e após a ruptura (ζ). (g) Transmitância no nível de Fermi para as geometrias selecionadas na Figura 5.1 para a junção Au/BAT/Au. 112

Figura 5.10–(a) e (c) Curvas I × V; (b) e (d) razão de retificação, para as junções Au/$BATH_3$/Au (esquerda) e Au/BAT/Au (direita) nas condições de menor energia (bolinhas vermelhas) e imediatamente antes da ruptura (quadrados azuis). 115
Figura 6.1 – Coeficiente Seebeck para as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$/Cu,Ag,Au e Au/$BATH_3$/Au, na condição de menor energia. Para este cálculo foi utilizado as temperaturas de 285 K e 315 K. 124
Figura 6.2 – Quadro Superior: Junções bimetálicas Au/Ni/Au, Au/Cu/Au, Au/Au/Au e Au/Ag/Au. Quadro Inferior: Energia total para as junções bimetálicas na região em torno do mínimo de energia. O zero na curva da energia total corresponde a condição de maior estabilidade energética para a respectiva junção. 125
Figura B.1 – Representação esquemática da função $f(x)$ (curva preta) e a função $f(x) + \delta f(x)$ (curva vermelha). A função $\delta f(x)$ corresponde a diferença entre as funções. Adaptado de [90]. 130
Figura E.1 – Representação esquemática para o cálculo da energia de ligação entre os subsistemas (1) e (2) pertencentes ao sistema (1,2). (a) Cálculo da energia de ligação utilizando o conjunto completo de funções de base; (b) Cálculo da energia de ligação utilizando um conjunto de funções base finito. Nos quadros são apresentados os átomos necessários para o cálculo da energia total. 142
Figura G.1 – Representação esquemática da geometria de tunelamento. Embora a ponta possua uma forma desconhecida, é assumido localmente uma forma esférica com raio de curvatura a. A distância mais próxima da ponta é d e, o centro de curvatura da ponta é em $\vec{r}_0$. Adaptado de [72]. 150
Figura H.1 – Esquema geral da junção molecular. Considerando as moléculas 1,4-benzenodiamina, bem como a molécula 1,4-benzenoaminatiol (basta substituir na chave *Molécula* por aquela que será utilizada). Os eletrodos estudados podem ser compostos por: ouro, prata ou cobre. Nos cálculos de energia total (texto em preto no quadro (a)), a chave *Relaxado* corresponde os átomos que permitimos relaxar, enquanto os que estão externos a esta chave ficaram fixos nas posições *bulk*. Nos cálculos de transporte eletrônico (texto em azul no quadros (a-b)), são apresentados as definições da "Região Central"e "Eletrodo". 154
Figura I.1 – Junção dos eletrodos puros, onde somente os átomos entre a chave *Relaxada* foram permitidos se moverem e os átomos fora dela foram mantidos fixos nas posições *bulk*. Esta corresponde a uma representação da junção com átomos de ouro, mas um sistema igual a esse foi utilizado para as junções com átomos de prata e cobre. 157

Figura I.2 – Energia total (esquerda) e a Força (direita) em função da separação dos eletrodos puros de ouro. Escolhemos o valor zero como valor para a energia total da geometria de menor energia. 158
Figura I.3 – Energia total (esquerda) e a Força (direita) em função da separação dos eletrodos puros de prata. O zero no gráfico da energia total corresponde ao valor da energia atribuída a geometria de menor energia. 160
Figura I.4 – Energia total (esquerda) e a Força (direita) em função da separação dos eletrodos de cobre puro. O valor zero no gráfico da energia total corresponde ao valor da energia atribuída a geometria de menor energia. 160

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros estruturais das junções Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au e Au,Ag /BDA/Ag,Au. Todos os parâmetros podem ser identificados na Figura 3.5. As distâncias estão em Å e os ângulos estão em graus. Os índices: (ii), (δ), (II) e (Δ) correspondem as condições de menor energia e, (v), (ξ), (V) e (Ξ) correspondem a condição imediatamente antes da ruptura. 50

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais das junções Cu/$BDAH_4$/Cu e Cu/BDA/Cu. As unidades utilizadas são Å para as distâncias e graus para os ângulos. Todos os parâmetros indicados podem ser identificados na Figura 4.3. Os índices correspondem as condições de maior estabilidade energética (ii, β) e imediatamente antes da ruptura (v, ε). 79

Tabela 4.2 – Parâmetros da transmitância associada ao HOMO das junções Au, Ag, Cu/$BDAH_4$/Cu, Ag, Au, na condição de menor energia (quadro (c) das Figuras 4.9, 3.11 e 3.12). A diferença de energia $E_F - E_{HOMO}$ e a largura a meia altura FWHM estão em eV. 94

Tabela 5.1 – Parâmetros estruturais das junções Au/$BATH_3$/Au e Au/BAT/Au. Todas as distâncias apresentadas estão em Å e todos os ângulos estão em graus. Estes parâmetros correspondem às geometrias de menor energia ((ii) e (α)) e imediatamente antes da ruptura ((v) e (ε)), conforme representado na Figura 5.1. Os parâmetros apresentados podem ser identificados na Figura 5.3. 101

Tabela 5.2 – Parâmetros relacionados ao pico em torno do nível de Fermi para a transmitância na junção Au/BAT/Au. ΔL está em Å, T(E_F) é adimensional, e $E_{HOMO} - E_F$ juntamente com FWHM são em eV. 113

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	Teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*);
STM	Microscópio de tunelamento por varredura (*Scanning Tunneling Microscopy*);
AFM	Microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscopy*);
MCBJ	Quebra de junção mecanicamente controlada (*Mechanically Controllable Break Junction*);
SAM	Monocamadas auto-organizadas (*Self-Assembled Monolayers*);
SZ	*Single-*ζ;
NEGF	Funções de Green fora do equilíbrio *Nonequilibrium Green-Function*);
DZP	*Double-*ζ mais polarização;
PL	Camada principal (*Principal Layer*);
XC	Troca e correlação (*Exchange and correlation*);
LDA	Aproximação local da densidade (*Local Density Approximation*);
GGA	Aproximação da generalização do gradiente (*Generalized gradient approximation*);
PBE	Funcional de troca e correlação proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof;
PS	Pseudopotencial (*Pseudopotencial*);
HSC	Pseudopotencial proposto por Hamann, Schlüter e Chiang;
AE	Todos os elétrons (*All electron*);
HOMO	Mais alto orbital molecular ocupado (*Highest occupied molecular orbital*);
LUMO	Mais baixo orbital molecular desocupado (*Lowest unoccupied molecular orbital*);
SIESTA	*Spanish Interative for Eletronic Simulation with Thousands of Atoms*;
TRANSAMPA	Acrômino de *TRANsport* e SAMPA corresponde ao nome do grupo de pesquisa que o pacote foi desenvolvido – Simulações Aplicadas a Materiais: Propriedades Atomísticas;

NAO	Orbitais atômicos numéricos (*Numeric Atomic Orbitals*);
FL	Primeira camada (*First layer*);
BP	Base da pirâmide (*Base of the pyramid*);
AP	Ápice da pirâmide (*Apex of the pyramid*);
FCC	Cúbica de face centrada (*Face centered cubic*);
DOS	Densidade de estados (*Density of the states*);
PDOS	Densidade projetada de estados (*Projected density of the states*);
LDOS	Densidade local de estados (*Local density of the states*);
FWHM	Largura a meia altura (*Full width at half maximum*);
BSSE	Erro de superposição de base (*Basis set superposition error*);
NLCC	Correções não lineares do caroço (*Non-linear core corrections*);
$BDAH_4$	Molécula 1,4-benzenodiamino com os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio;
BDA	Molécula 1,4-benzenodiamino sem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio;
$BATH_3$	Molécula 1,4-benzenoaminotiol com os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio e enxofre;
BAT	Molécula 1,4-benzenoaminotiol sem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio e enxofre;
TBMD	Dinâmica molecular de Tight-Binding (*Tight-Binding molecular dynamics*).

Sumário

1 Introdução . . . 1
1.1 Estrutura da Tese . . . 11
2 Fundamentos Teóricos . . . 13
2.1 O problema de muitos corpos . . . 13
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . 15
2.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 16
2.2.2 As Equações de Kohn-Sham . . . 19
2.2.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação . . . 22
2.3 O método do Pseudopotencial . . . 23
2.3.1 Pseudopotenciais *Ab initio* . . . 26
2.3.2 Pseudopotenciais de norma conservada . . . 28
2.3.3 Pseudopotenciais separáveis . . . 29
2.3.4 Pseudopotenciais de Troullier e Martins . . . 31
2.4 O código SIESTA . . . 32
2.4.1 Conjunto de funções base . . . 32
2.4.1.1 Números de Orbitais por Átomo . . . 32
2.4.1.2 Alcance dos orbitais . . . 34
2.4.1.3 A forma dos orbitais . . . 34
2.4.2 O Hamiltoniano Eletrônico . . . 35
2.4.3 Energia total e Força . . . 37
2.5 Transporte de Carga . . . 38
3 Interação Au,Ag/BDAH$_4$,BDA/Ag,Au . . . 44
4 Interação Cu/BDAH$_4$,BDA/Cu . . . 74
5 Interação Au/BATH$_3$,BAT/Au . . . 97
6 Conclusões e Perspectivas . . . 120
6.1 Perspectivas . . . 123
A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . 126
B Conceitos básicos sobre cálculo funcional . . . 130
C Correções não-lineares do caroço (NLCC) . . . 137
D Cálculo da DOS . . . 139
E Energia de Ligação . . . 141
F Cálculo da densidade eletrônica para o transporte eletrônico . . . 144
G Corrente de tunelamento de Tersoff e Hamann . . . 148
H Detalhes Computacionais . . . 153
I Força máxima para a ruptura das junções contendo os eletrodos de Au, Ag e Cu puros . . . 157

Referências **162**

1 Introdução

O desenvolvimento das técnicas de microfabricação é uma questão chave para a evolução das tecnologias, perante as necessidades da sociedade da informação de hoje. É difícil de imaginar os dispositivos eletrônicos, as tecnologias da informação e da comunicação móvel, sem pensar, por exemplo, em microprocessadores mais baratos e menores. O grande salto em performance do primeiro computador para os dispositivos atuais, somente se tornou possível devido a miniaturização dos componentes ativos [1], tais como: transistores e diodos.

Em 1965, o então cofundador da Intel, Gordon E. Moore, frente ao rápido desenvolvimento de novas tecnologias, as quais possibilitaram a redução do tamanho e o aumento da eficiência destes componentes ativos, fez uma estimativa de que o número de transistores por chip poderia ser dobrado anualmente pelos próximos dez anos. Em 1975, Moore estimou que para os dez anos seguintes a quantidade de dispositivos poderiam ser dobrados a cada dois anos. Junto a esse aumento no número de transistores em um chip está o aumento em seu desempenho, o qual também deve dobrar sua velocidade de processamento neste mesmo período. Essa corrida tem promovido um rápido desenvolvimento dos dispositivos microeletrônicos e, assim, levado o mundo a era da informação. Estas estimativas ficaram conhecidas como a "lei de Moore"[2] - completou 50 anos em 2015. Contudo, no início de 2016, um artigo foi publicado na revista *Nature* [3] informando que a indústria de semicondutores iria abandonar a busca pela lei de Moore. Isto se deve à tendência de dobrar a quantidade de transistores ter começado a falhar devido ao aquecimento dos chips de microprocessadores. Tal aquecimento é inevitavelmente produzido com o aumento da densidade destes dispositivos em uma pequena área. Com isso, a indústria de semicondutores está mudando o foco da lei de Moore, para o desenvolvimento de chips, os quais apresentem menor aquecimento.

Na Figura 1.1 é mostrado no painel esquerdo (pontos em azul) que o número de transistores por chip de microprocessador tem dobrado a cada dois anos, em acordo com

a lei de Moore. Pode ser observado que o *clock* dos processadores (taxa de execução de processos) também estava em acordo com a lei de Moore até 2004, quando esta taxa de execução foi limitada pelo aquecimento dos processadores. Como pode ser visto no painel direito, com o decréscimo do tamanho dos dispositivos uma nova classe de máquinas surgiu a cada dez anos [3].

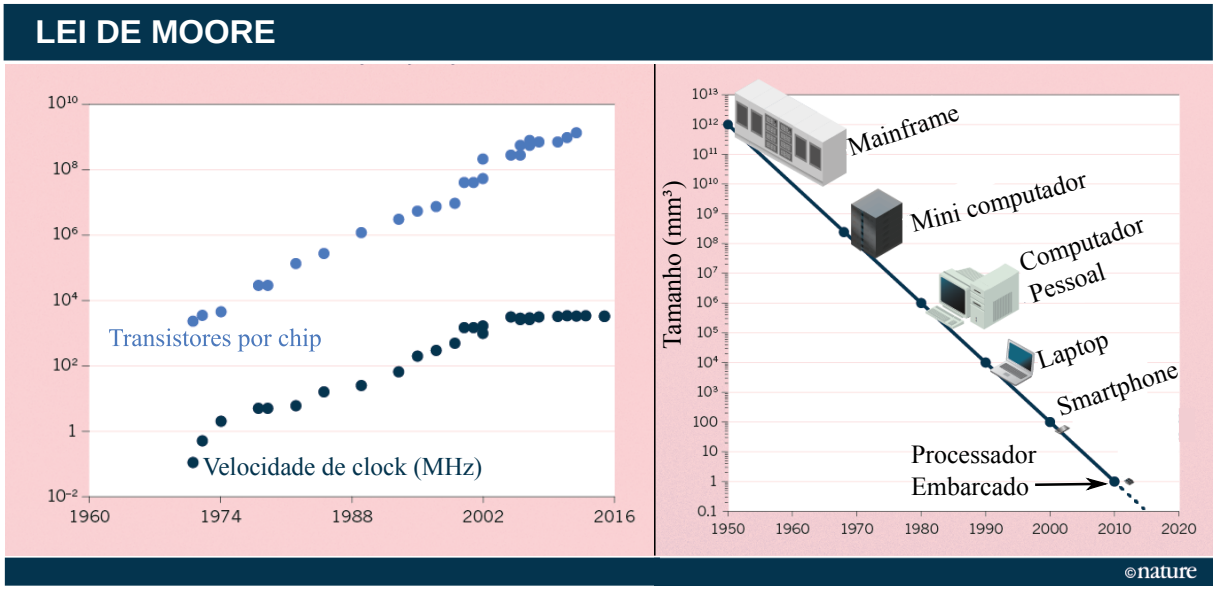


Figura 1.1 – Aumento da quantidade de transistores em um chip e da taxa de execução dos processos, em acordo com a lei de Moore - quadro esquerdo. Miniaturização dos computadores com o passar das décadas - quadro direito. Adaptado de [3].

Com essa mudança de perspectiva, surge a pergunta: qual é o limite final na miniaturização dos dispositivos eletrônicos? Uma possível alternativa para esse desafio é a eletrônica molecular, que tem como objetivo final utilizar moléculas como elementos ativos em um circuito eletrônico [4, 5, 6]. Essa atrativa idéia teve início nos estudos da condutividade através de monocamadas de ácidos graxos e sais de cádmio realizados por Kuhn e Mann, em 1971 [7]. Em seu trabalho, eles mostraram que a condutividade diminui exponencialmente com o aumento da distância entre os eletrodos, o que foi atribuído ao tunelamento eletrônico através da monocamada orgânica. Em 1974, Arien Aviram e Mark Ratner publicaram a primeira discussão teórica de transporte eletrônico através de uma única molécula [8]. Em seu trabalho eles propuseram um dispositivo eletrônico baseado em uma única molécula orgânica - um retificador. No artigo, foi observado que ao aplicar

uma diferença de potencial no sistema contendo uma única molécula, as propriedades de um retificador se tornavam significativas.

Contudo, a eletrônica molecular teve um avanço significativo somente após a invenção das técnicas experimentais na década de 1980. Dentre estas técnicas, duas delas se tratavam de microscópios, os quais possibilitaram a visualização e até mesmo a manipulação de estruturas em escala atômica. Já a outra técnica foi desenvolvida com a finalidade do estudo de contatos metálicos com diâmetros de tipicamente alguns nanômetros. Ambas rapidamente se tornaram ferramentas que poderiam ser usadas para medir a condutância de uma única molécula [9, 10, 11].

Assim, somente em 1997, utilizando a técnica "quebra de junção mecanicamente controlada"(*Mechanically Controllable Break Junction*– MCBJ), Mark Reed trabalhando em colaboração com o grupo de James Tour publicaram um trabalho que é considerado como o primeiro experimento de transporte de junção metal-molécula-metal [12], o qual se tornou um marco. A partir desse experimento diferentes moléculas foram estudadas tornando possível o avanço no entendimento das propriedades de transporte [13, 5, 14]. Já anos 2000 surgiram pesquisas inovadoras com o interesse em obter dispositivos moleculares com funcionalidades específicas, como por exemplo, *switch* [15], retificador [16] e, transistores de efeito de campo de uma única molécula [17]. Com o passar dos anos, melhorias nos dispositivos estão sendo obtidas, como, por exemplo, em 2016, Perrin et al. [18] desenvolveram um diodo (retificador) com *gate* ajustável, utilizando uma molécula difeniletano-2fluor na posição orto acoplada aos eletrodos de Au, o qual a razão de retificação foi de 600. Ainda em 2016, Jia et al. [19] apresentaram um *fotoswitch*, formado por uma única molécula diarileteno acoplada entre *nanogaps* de eletrodos de grafeno. Com os estudos realizados eles observaram que a precisão entre os estados ligado/desligado (com a razão *on/off* ~ 100), bem como a estabilidade (as junções permanecem formadas por um periódo de aproximadamente um ano) e a reprodutibilidade obtidas para esta junção não tem precedentes (foram reproduzidos outros 46 dispositivos pratricamente idênticos).

Neste espírito de avanços, a utilização prática de dispositivos formados por junções moleculares ainda necessita superar grandes desafios [20]. Talvez o maior deles, no campo

de junções moleculares com uma única molécula, seja a variabilidade das características dos dispositivos com a mesma estrutura [21, 22]. Isso ocorre devido ao decréscimo do tamanho do dispositivo, onde pequenas mudanças no contato atômico são suficientes para afetar a performace do dispositivo [20].

Assim, um desafio experimental está na estabilidade (tempo de vida da junção) e reprodutibilidade para criar tais dispositivos com precisão atômica e medir suas propriedades, dado que as escalas de tamanhos envolvidas são nanométricas ou subnanométricas [23]. Para tais tarefas, existem alguns arranjos experimentais que desde sua invenção, na década de 1980, permitem a investigação das propriedades elétricas das junções com uma única molécula ou camadas auto-organizadas delas (*Self-Assembled Monolayers* – SAM). As técnicas amplamente utilizadas para obtenção das propriedades de transporte eletrônico em junções moleculares são:

- Microscópio de tunelamento por varredura (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) [24, 25];

  Inventado em 1981 pelos pesquisadores do laboratório da IBM, em Zurich, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [26]. Este microscópio tem por finalidade obter imagens da topografia de superfícies, formar pequenos fios e até mesmo manipular algumas estruturas, em escala atômica, por meio do alto controle da dependência exponencial da corrente de tunelamento em função da distância. Além disso, em eletrônica molecular, este microscópio é utilizado para medidas da condutância em função da distância. A invenção do microscópio rendeu aos autores o Prêmio Nobel de Física, em 1986.

- Microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscopy*– AFM) [27, 9];

  Ainda em 1986, Binnig juntamente com Calvin Quate e Christoph Gerber, pesquisadores do laboratório da IBM na Califórnia, inventaram o microscópio de força atômica AFM [28]. Diferente do funcionamento do STM, o qual obtêm imagens da topografia de superfícies por corrente de tunelamento, o AFM obtém imagens da topografia por meio do alto controle da força de interação entre os átomos da

ponta do microscópio com os átomos do substrato, em função da distância. Desta forma, para aplicações em eletrônica molecular, utiliza-se uma ponta condutora e um circuito à parte para computar a intensidade da corrente, chamado de AFM condutivo (*conductive* AFM – CAFM). Além disso, com a deflexão do cantiléver é computada a força de interação ponta-substrato.

- Quebra de junção mecanicamente controlada (*Mechanically Controllable Break Junction*– MCBJ) [12, 29].

  Esta técnica foi desenvolvida por Moreland e Ekin, em 1985 [30]. Eles realizaram um experimento para medir o efeito da corrente de tunelamento na junção entre o nióbio (Nb) e o estanho (Sn). De maneira semelhante ao STM, em eletrônica molecular, a técnica MCBJ permite a medida da condutância das junções moleculares por meio da corrente de tunelamento em função da distância.

Desta forma, a obtenção das propriedades elétricas por meio destas técnicas descritas, passam pelas seguintes etapas: (i) confeccionar os eletrodos com *nanogaps* para formar as junções de escala nanométrica; (ii) adicionar as moléculas; (iii) realizar as medidas; (iv) analisá-las. A seguir, será apresentado uma discussão geral dessas etapas.

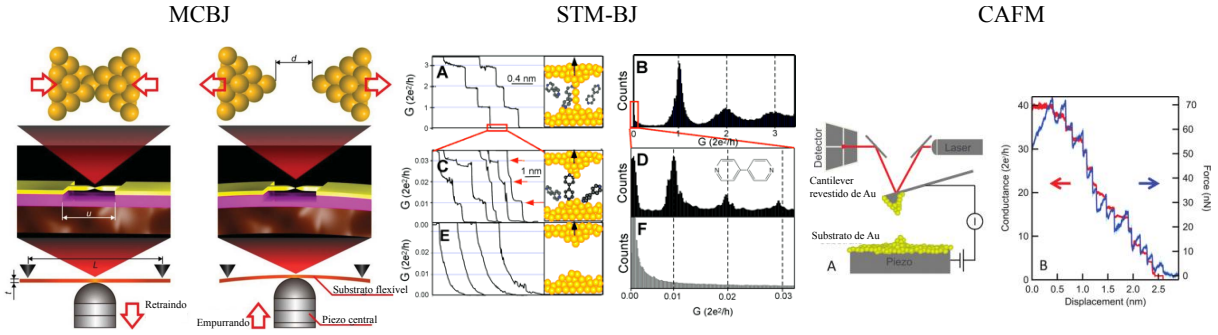


Figura 1.2 – Representações esquemáticas das técnicas: quebra de junção mecanicamente controlada, no quadro MCBJ; microscópio de tunelamento por varredura no modo quebra de junção, no quadro STM-BJ; microscópio de força atômica no modo condutivo, no quadro CAFM. Estas figuras foram adaptadas dos trabalhos [31, 24, 10].

Em particular, para o experimento MCBJ, os eletrodos metálicos podem ser obtidos por técnicas de microfabricação [32], confeccionados sobre um substrato flexível (Figura

1.2, MCBJ). O substrato, por sua vez, é montado sobre um piezo central e fixado nos lados por suportes. Assim, ao mover o piezo para cima faz com que o substrato sofra estiramentos, o que leva a ruptura do eletrodo, formando os *gaps* em escala nanométrica, como pode ser observado na Figura 1.2, MCBJ. Além disso, para reformar a junção, basta o piezo ser movido para baixo.

Para a obtenção dos eletrodos no experimento de STM, utiliza-se uma combinação entre as técnicas de STM e *break junction* (STM *break-junction* – STM-BJ), onde aproxima-se a ponta do STM-BJ até que o contato seja completamente estabelecido, de modo que a condutância entre a ponta e o substrato atinja um valor predefinido. Desta forma, a ponta do STM é estirada até que ocorra a ruptura, formando assim os *gaps* de escala de angstroms, como pode ser visto no inset da Figura 1.2, STM-BJ, painel E [24]. Com o CAFM os eletrodos metálicos também são obtidos utilizando o mesmo método descrito para o STM-BJ (Figura 1.2, CAFM) [33].

Desta forma, após a obtenção dos *gaps* nos eletrodos com escala nanométrica, ou subnanométrica, as propriedades das junções moleculares podem ser estudadas ao acoplar as moléculas entre eles. A seguir será discutida de maneira geral a obtenção destas propriedades, uma vez que este procedimento ocorre de maneira semelhante para as três técnicas. Em uma das metodologias utilizadas para obter as junções moleculares, os eletrodos são imergidos em uma solução de moléculas e as medidas são realizadas *in situ* [24]. Uma outra possibilidade, é realizar as medidas livres de solventes [34]. Após adicionar as moléculas, a ponta do eletrodo é aproximada da outra até que o contato seja completamente estabelecido. A partir daí, o eletrodo começa a ser retirado (para o MCBJ, o piezo central faz os eletrodos elongarem) e a medida da corrente (I), ou mais comumente a condutância (G = I/V), em unidade de *quantum* de condutância, G_0 ($2e^2/h = 77{,}5\ \mu S \sim 12{,}9\ k\Omega^{-1}$), é plotada como uma função da distância percorrida pela ponta (Figura 1.2, STM-BJ, painel A).

Assim, com a separação das pontas, a junção exibe um comportamento de decréscimos de $1G_0$ da condutância, através de patamares, até a ruptura dos contatos dos eletrodos (Figura 1.2, STM-BJ, painel A). Caso tenha uma molécula acoplada entre as

pontas, é possível identificar a condutância da junção molecular (Figura 1.2, STM-BJ, painéis C e E). Este processo de formação e quebra da junção é repetido centenas de vezes, onde os traços individuais podem ser coletados e tratados estatisticamente. Para a análise dos dados, o método de histogramas de condutância e força (para o caso do CAFM) são comumente utilizados. Nestes métodos são plotadas as frequências em que os patamares são presentes nas curvas de condutância e força em função de seus respectivos valores (Figura 1.2, STM-BJ, painéis B, D e F). Desta forma, se, por exemplo, um patamar da condutância ocorre com frequência, é esperado um pico no histograma correspondente a este valor [33]. Sendo assim, os estudos experimentais de transporte de carga em junções moleculares têm revelado uma grande quantidade de fenômenos de transporte interessantes, incluindo os comportamentos: (i) diodo; (ii) transistor [18]; (iii) resistência diferencial negativa [35]; entre outros [36].

Do ponto de vista teórico, o entendimento desses fenômenos observados experimentalmente requer a formulação de modelos, incluindo aqueles que permitem a solução dos problemas de transporte. A descrição teórica do transporte quântico em uma junção molecular representa um interessante e desafiador problema de muitos corpos fora do equilíbrio. Os constituintes básicos de um típico modelo de junções moleculares são os eletrodos (reservatório de cargas, $\hat{H}_{res}$), a molécula ($\hat{H}_{mol}$) e o acoplamento mútuo entre estes ($\hat{H}_{acop}$) [37]. O hamiltoniano da junção molecular ($\hat{H}$) por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{res} + \hat{H}_{acop}. \tag{1.1}$$

Assim, se uma quantidade suficientemente grande de graus de liberdade é incorporada, $\hat{\mathrm{H}}$ pode, em princípio, levar a uma descrição do transporte quântico em junções moleculares, para uma dada situação experimental. Desta forma, o hamiltoniano na equação 1.1 é completamente geral, mas praticamente inutilizável devido ao grande número de graus de liberdade que são envolvidos. Sendo assim, progressos podem ser feitos em alguns casos limites, onde aproximações do hamiltoniano total podem ser justificadas. Esta Tese é baseada na aproximação em que as quantidades físicas do hamiltoniano ($\hat{\mathrm{H}}$) podem ser descritas em termos de uma representação efetiva de uma única partícula [37]. Esta

aproximação corresponde à situação de sistemas fracamente correlacionados.

O método padrão para estudar transporte quântico de carga e *spin* é adotar as funções de Green fora do equilíbrio (NGEF) combinadas com a teoria do funcional da densidade (DFT), sendo esta a forma mais popular e efetiva para cálculos de primeiros princípios de transporte quântico [32]. Para uma dada geometria, a DFT, conforme o esquema de Kohn-Sham, é empregada para descrever o hamiltoniano das partes do sistema (equação 1.1). Uma vez que o potencial de Kohn-Sham é dependente da densidade eletrônica, torna-se necessário resolver estas equações auto-consistentemente e, assim, obter os orbitais de Kohn-Sham, os quais serão utilizados para obter as funções de Green. Desta forma, as NGEF-DFT levam em conta a influência das interações molécula-eletrodo e a diferença de potencial aplicada aos eletrodos, o que torna possível o cálculo de transporte de carga *ab-initio* dos dispositivos [38].

A validação dos testes das aproximações ocorre por comparação com dados experimentais, sendo esta uma prática amplamente adotada, em geral, na ciência dos materiais e também em eletrônica molecular. Na literatura, pode ser encontrado que os cálculos de transporte baseados em DFT usualmente possuem valores para a transmitância superestimados com relação aos resultados experimentais [39, 9]. Uma vez que esta discrepância quantitativa entre os resultados experimentais e teóricos pode ser encontrada com variações de até ordens de magnitude [37].

De maneira simplificada, estas discrepâncias podem ser explicadas por dois motivos: (i) Os detalhes atomísticos sobre as condições do experimento próximo da interface molécula-metal não são bem conhecidos. Uma vez que, a condutância é sensível à geometria, grandes desvios entre a teoria e experimento podem ser esperados; (ii) As aproximações utilizadas para os potenciais de troca e correlação (XC). Estas aproximações levam a um desalinhamento dos níveis de energia, com relação ao nível de vácuo. Isso ocorre devido ao termo de troca não eliminar completamente a auto-interação no potencial de Hartree, para a aproximação local do funcional de troca nas GGA. Assim como também há um decréscimo da diferença de energia do HOMO − LUMO, com relação aos valores obtidos experimentalmente. O qual ocorre devido a estes funcionais perderem a descontinuidade

da derivada da energia, com relação à ocupação dos orbitais de fronteira [37]. Apesar das dificuldades discutidas, os estudos teóricos realizados até agora, claramente têm ajudado no entendimento de resultados experimentais, por fornecer informações relativas à natureza dos orbitais, por indicar possíveis geometrias dos sistemas e efeitos de interferência [21], como por exemplo a presença de de impurezas na junção [9].

Uma vez que, as propriedades de transporte, em particular, a condutância das junções moleculares são controladas por uma combinação de efeitos, os quais podem ser aproximadamente divididos em três grupos: (i) as propriedades intrínsecas do eletrodo (a posição do nível de Fermi e a densidades de estados, para esta energia); (ii) as propriedades intrínsecas da molécula (*gap* HOMO − LUMO, conformação molecular e características de ligação); (iii) as propriedades de interface (ângulo da ligação molécula-metal, sítio de coordenação, ligações de dipolo e estados de interface). Cada uma destas propriedades influencia o alinhamento dos níveis moleculares com os estados do metal, sendo este, o conceito chave para o entendimento de transporte em uma única molécula [21].

Esta Tese tem como objetivo o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, de transporte de carga e das características I × V (corrente × potencial de *bias* aplicado nos eletrodos) de sistemas com interesse em eletrônica molecular, por meio de simulações de primeiros princípios. Com o intuito explorar os três efeitos que controlam as propriedades de transporte em junções moleculares, de maneira sistemática e, com isso, contribuir para o entendimento das propriedades básicas de junções moleculares, é necessário que o método adotado descreva a interação entre os átomos e sua estrutura eletrônica com a maior precisão possível, equilibrada com o esforço computacional. Além disso, para um tratamento correto dos sistemas em eletrônica molecular, torna-se necessário que as simulações descrevam igualmente bem tanto os eletrodos quanto as moléculas acopladas a eles, formando a junção molecular.

Na literatura é sabido que, o estudo de junções com uma única molécula, em sua grande maioria, tem sido realizado usando os eletrodos de ouro [29, 39, 40, 41]. Sendo assim, explorar o impacto de outros contatos metálicos em dispositivos baseados em moléculas [9, 42, 43, 44] é altamente desejável. Nesta Tese foi analisado o efeito dos eletrodos através

dos átomos que os compõem, onde utilizamos os átomos de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu). Assim, surge a possibilidade de entender o comportamento do alinhamento dos orbitais moleculares de fronteira com a função trabalho dos diferentes eletrodos, bem como as densidades de estados e transferências de cargas envolvidas no acoplamento molécula-eletrodo.

Este trabalho aborda o efeito dos grupos ancoradores simétricos com a molécula 1,4-benzenodiamina ($BDAH_4$), e assimétricos com a molécula 1,4-benzenoaminotiol ($BATH_3$), em junções moleculares. Além do mais, foi analisado o efeito da intensidade da interação da molécula acoplada entre os eletrodos metálicos em duas condições: (i) as moléculas que possuem os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores, $BDAH_4$, ou $BATH_3$ (interações fracas); (ii) as moléculas que não possuem os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores, BDA, ou BAT (interações fortes). O comportamento do grupo ancorador ao se ligar no eletrodo também é fundamental, devido à transferência de carga que ocorre com esta ligação a fim de equilibrar o potencial químico na junção. Outra característica dos átomos ligantes corresponde ao tipo de hibridização que ocorre entre o eletrodo e grupo ancorador. Com isso, a natureza química do grupo ancorador influencia fortemente tanto na transferência de carga, como no alinhamento dos níveis de energia da molécula em relação ao nível de Fermi. É esperado neste estudo que seja formado um dipolo na interface molécula-metal, que também atua ativamente nas características de transporte da junção [21].

Assim, ao utilizar diferentes grupos ancoradores na molécula, é esperado que os eletrodos interajam de forma distinta com estes átomos. Estas assimetrias nos ligantes podem influenciar significativamente na característica das curvas I (corrente) $\times$V (diferença de potencial) destas junções [45].

Para as moléculas sem os átomos de hidrogênio ligados nos grupos ancoradores são esperadas modificações significativas nas propriedades destas junções moleculares, devido à modificação tanto na intensidade da interação, bem como, a distribuição eletrônica da molécula. Isso corresponde a um novo passo em direção a discussões onde outros grupos ancoradores, além do tiol, formando a junção 1,4-benzenoditiol acoplados aos

eletrodos de Au [46, 22], também possam perder os átomos de hidrogênio no processo de formação/quebra da junção. Nesta Tese, supomos esta possibilidade para as moléculas 1,4-benzenodiamina e 1,4-benzenoaminotiol.

1.1 Estrutura da Tese

No Capítulo 2, serão apresentados os fundamentos teóricos da teoria do funcional da densidade e da aproximação do pseudopotencial. Uma vez que estas metodologias são a base para o código computacional SIESTA, que foi utilizado neste trabalho para os cálculos *ab initio* de energia total, força e propriedades de estrutura eletrônica. Os fundamentos do código também serão discutidos de forma resumida neste Capítulo. Será apresentado uma discussão sobre os fundamentos teóricos de transporte eletrônico de cargas, onde utilizamos o código computacional TRANSAMPA para realizar os cálculos do transporte eletrônico e das características I $\times$ V. Além disso, nos Apêndices A, B, C, D, E, F, G e H serão discutidos em mais detalhes: a aproximação de Born-Oppenheimer, as equações de Kohn-Sham, correções não lineares do caroço, cálculo da densidade de estados, energia de ligação, cálculo da densidade eletrônica para o transporte de carga, corrente de tunelamento de Tersoff-Hamann e os detalhes computacionais adotados nesta Tese.

Nos Capítulos 3 e 4 serão apresentados os resultados e discussões para as junções moleculares formadas pelas moléculas 1,4-benzenodiamino, nas condições com os átomos de hidrogênio ligados no grupo amino, e sem estes átomos, acopladas aos eletrodos de Au, Ag e Cu. Além disso, no Apêndice I, serão discutidos os cálculos da energia total e da força para a ruptura da junção dos eletrodos puros de Au, Ag e Cu.

No Capítulo 5 serão apresentados os resultados e discussões para as junções formadas pelas moléculas 1,4-benzenoaminotiol, acoplada aos eletrodos de Au, para o caso com os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores, e sem estes átomos de hidrogênio.

Nos Capítulos 3, 4 e 5 serão apresentados os cálculos de energia total e força, bem como de transporte eletrônico em função das elongações das junções moleculares. Além disso, serão discutidos também as propriedades estruturais e de estrutura eletrônica destas

junções para diferentes condições de estiramento.

No Capítulo 6, serão apresentadas as conclusões finais e perspectivas para continuação do trabalho.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 O problema de muitos corpos

Desde a descoberta do elétron por volta de 1896 – 1897, os físicos encaram como um grande desafio o entendimento do papel desta partícula na matéria. Uma vez que, a compreensão dos fenômenos relacionados aos elétrons em materiais, bem como, as propriedades destes materiais, estão intimamente relacionados ao entendimento da estrutura eletrônica. As tentativas de descrever corretamente estes fenômenos tiveram seu início juntamente com a mecânica quântica, ao se propor compreender sistemas atômicos, moleculares ou da matéria condensada (de modo geral contém muitas partículas). Hoje, existem diferentes metodologias e técnicas computacionais que tornam possível a realização de cálculos da estrutura eletrônica, de modo que, ao resolver equações do tipo Schrödinger pode-se determinar as propriedades desses sistemas. Desta forma, a fim de obter as propriedades de sistemas de muitas partículas, com N elétrons e M núcleos, deve-se resolver a equação de Schrödinger, a qual pode ser escrita como [47]:

$$\hat{H}\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\left\{\vec{R}_A\right\}\right) = E\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\left\{\vec{R}_A\right\}\right), \tag{2.1}$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano, Ψ é a função de onda do sistema contendo as $3N$ coordenadas dos elétrons nas posições $\vec{r}_i$ e as $3M$ coordenadas dos núcleos nas posições $\vec{R}_A$. A Figura 2.1 apresenta uma representação esquemática de um sistema contendo muitos corpos. Onde $|\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é distância entre os elétrons; $\left|\vec{R}_{AB}\right| = \left|\vec{R}_B - \vec{R}_A\right|$ é a distância entre os núcleos; e $|\vec{r}_{iA}| = \left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|$ é a distância entre o núcleo A e o elétron i.

Assim, o hamiltoniano para os N elétrons e M núcleos pode ser expresso, em

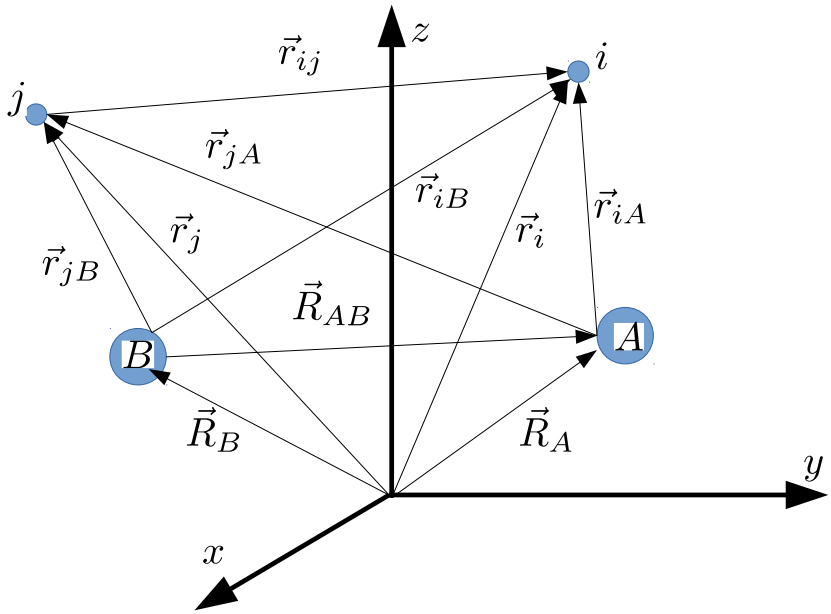


Figura 2.1 – Representação esquemática de um sistema de muitos corpos, onde: i e j representam os elétrons; A e B representam os núcleos [47].

unidades atômicas [1], por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^{M} \frac{-1}{2M_A}\nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{\left|\vec{R}_{AB}\right|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}. \tag{2.2}$$

Para determinarmos as propriedades de um sistema de muitos corpos como, por exemplo, o sistema representado na Figura 2.1, devemos resolver a equação 2.1, onde o hamiltoniano é dado pela equação 2.2. Assim, devido à grande quantidade de graus de liberdade do sistema ($3N$ coordenadas eletrônicas e $3M$ coordenadas nucleares), este se torna um problema insolúvel, sendo conhecido como problema de muitos corpos da mecânica quântica.

Uma primeira aproximação para se resolver a equação 2.1 é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer [48] [2]. Nesta aproximação, Born e Oppenheimer mostraram que, os elétrons podem ser entendidos como partículas que seguem o movimento nuclear sem que ocorram transições eletrônicas devido às vibrações e rotações nucleares. Com base nestas considerações, podemos tratar o movimento eletrônico de maneira independente o

[1] onde $\hbar = m_e = |e| = 1$

[2] Discutida com mais detalhes no Apêndice A.

movimento nuclear. Assim, podemos reescrever o hamiltoniano apresentado na equação 2.2 como:

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}, \tag{2.3}$$

chamado de hamiltoniano eletrônico, o qual descreve o movimento dos N elétrons em um campo com M núcleos fixos.

Como pode ser observado na equação 2.3, mesmo utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer ainda existirão os graus de liberdade devido os N elétrons, ou seja, $3N$ graus de liberdade, o que ainda deixa o problema intratável. Assim, a busca por aproximações adequadas para o tratamento do problema de muitos elétrons tem sido um desafio desde a fundação da mecânica quântica.

A seguir, discutiremos os fundamentos de uma metodologia *ab initio*, considerada hoje em dia uma das principais ferramentas para o cálculo da estrutura eletrônica dos átomos, moléculas e sólidos: a teoria do funcional da densidade.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Pode-se considerar como a origem da DFT o método proposto, de maneira independente, por Thomas e Fermi [49, 50] no final da década de 1920, o qual não envolvia funções de onda. Apenas a densidade eletrônica do sistema era considerada. Embora, o tratamento apresentado nestes trabalhos não tenha sido satisfatório para cálculos de estrutura eletrônica, em sistemas não-homogêneos como, por exemplo: moléculas, onde o método não prevê a estabilidade desses sistemas [51]. Os modelos propostos por Thomas e Fermi podem ser vistos nos dias de hoje como uma motivação histórica, onde a densidade de partículas é utilizada para cálculos de estrutura eletrônica.

O princípio fundamental da DFT como conhecemos hoje é baseado no trabalho de Hohenberg e Kohn [52], apresentado em 1964. Neste trabalho, foi mostrado por meio de teoremas que: uma dada propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser vista como um funcional da densidade de partículas do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$,

e também que a DFT é uma teoria exata. Na sequência, Kohn e Sham [53] apresentaram um trabalho, onde o problema de elétrons interagentes foi substituído por um problema de partículas não interagentes, se movendo sob a ação de um potencial efetivo. Como consequência deste formalismo um novo termo chamado de energia de troca e correlação é incorporado ao hamiltoniano. Discutiremos este termo com mais detalhes na seção 2.2.3.

2.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg e Kohn consideraram um sistema de elétrons interagentes sujeito a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ e a interação coulombiana entre eles. Além disso, consideraram os núcleos fixos (aproximação de Born-Oppenheimer). Desta forma, o hamiltoniano do sistema pode ser denotado por:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \tag{2.4}$$

onde, no lado direito da equação, o primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo termo corresponde ao potencial externo – que pode ser devido aos núcleos fixos e/ou até mesmo um campo externo – e o último termo à interação elétron-elétron. A seguir, enunciaremos os Teoremas fundamentais da DFT.

Teorema 1. *O potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

Pela ideia original, o teorema 1 pode ser demonstrado, via contradição. Para isso, supomos dois potenciais externos distintos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem por mais de uma constante e levam à mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Além disso, com os dois potenciais externos podemos denotar dois hamiltonianos, $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, que têm diferentes funções de onda do estado fundamental, $\Psi^{(1)}(\vec{r})$ e $\Psi^{(2)}(\vec{r})$, e possuem, hipoteticamente, a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Assim, do princípio variacional, tem-se:

$$E^{(1)} = \langle\Psi^{(1)}|\,\hat{H}^{(1)}\,|\Psi^{(1)}\rangle < \langle\Psi^{(2)}|\,\hat{H}^{(1)}\,|\Psi^{(2)}\rangle\,, \tag{2.5}$$

onde o valor esperado do hamiltoniano (equação 2.4) corresponde a energia do sistema. Na inequação 2.5 o termo da direita pode ser escrito como:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int \left(v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right) \rho(\vec{r}) dr. \tag{2.6}$$

Substituindo a equação 2.6 em 2.5:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int \left(v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right) \rho(\vec{r}) dr. \tag{2.7}$$

Ao considerarmos um desenvolvimento análogo ao proposto para a equação 2.5, mas agora invertendo os sobrescritos (ou seja, $\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle$), obteremos como resultado a mesma equação 2.7, no entanto, com os sobrescritos (1) e (2) trocados.

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int \left(v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right) \rho(\vec{r}) dr. \tag{2.8}$$

Sendo assim, ao somarmos as equações 2.7 e 2.8, teremos:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \tag{2.9}$$

Isso mostra que não pode existir dois potenciais externos diferindo por mais de uma constante que resulte na mesma densidade do estado fundamental. A densidade determina univocamente o potencial externo, a menos de uma constante.

Assim, conhecendo a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, podemos determinar $\hat{H}$ do sistema (equação 2.4) e, por sua vez, os autoestados $\Psi(\vec{r})$. Em particular, se conhecermos a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, obtemos o autoestado, $\Psi_0(\vec{r})$, e por sua vez, os observáveis do sistema para o estado fundamental. De forma geral, podemos denotar os autoestados como um funcional da densidade eletrônica $\Psi(\vec{r}) = \Psi[\rho(\vec{r})]$ [52].

Na equação 2.4, temos que o primeiro (energia cinética, $\hat{T}$) e o último termo (interação elétron-elétron, $\hat{V}_{ee}$) dependem unicamente de $\Psi[\rho(\vec{r})]$. Assim, aplicando o bra ($\langle \Psi[\rho(\vec{r})]|$) e o ket ($|\Psi[\rho(\vec{r})]\rangle$) nestes operadores, teremos:

$$\langle \Psi[\rho(\vec{r})]| \hat{T} + \hat{V}_{ee} |\Psi[\rho(\vec{r})]\rangle \equiv F_{HK}[\rho(\vec{r})], \tag{2.10}$$

onde, $F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right]$ é um funcional da densidade eletrônica válido para qualquer potencial externo, chamado de funcional universal. Desta forma, o funcional da energia total pode ser definido por:

$$\langle \Psi\left[\rho(\vec{r})\right] | \hat{H} | \Psi\left[\rho(\vec{r})\right] \rangle = E\left[\rho(\vec{r})\right] = F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr, \tag{2.11}$$

onde, $\hat{H}$ é o hamiltoniano dado pela equação 2.4. Portanto, para a densidade eletrônica do estado fundamental exata, $\rho_0(\vec{r})$, teremos o autoestado do estado fundamental exato, e por sua vez a energia exata deste estado, $E_0 = E\left[\rho_0(\vec{r})\right]$.

Para a condição em que o número de partículas (N) é constante, a densidade eletrônica deve obedecer:

$$\int |\Psi(\vec{r})|^2 \, dr = \int \rho(\vec{r})dr = N. \tag{2.12}$$

Então, ao compararmos a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, com uma densidade, $\rho(\vec{r})$, que não seja do estado fundamental, mas obedece à condição imposta pela equação 2.12, temos que:

$$E\left[\rho_0(\vec{r})\right] < E\left[\rho(\vec{r})\right], \tag{2.13}$$

pelo princípio variacional.

Sendo assim, podemos enunciar o segundo teorema de Hohenberg-Kohn como:

Teorema 2. *Existe um funcional universal da densidade eletrônica, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, que possui seu mínimo para a densidade $\rho_0(\vec{r})$ exata e cujo valor para densidade $\rho_0(\vec{r})$ leva a energia exata do estado fundamental.*

Portanto, se o funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ for conhecido, por meio da minimização da energia total do sistema com respeito as variações da função densidade $\rho(\vec{r})$, pode-se encontrar a densidade e a energia exata do estado fundamental do sistema de muitos corpos. A Figura 2.2 corresponde a uma representação esquemática das relações estabelecidas por Hohenberg-Kohn.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn mostraram que a partir da densidade de elétrons do estado fundamental pode-se determinar, a menos de uma constante, um único potencial

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\overrightarrow{r}) & \overset{HK}{\Leftarrow} & \rho_0(\overrightarrow{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\overrightarrow{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\overrightarrow{r}) \end{array}$$

Figura 2.2 – Representação esquemática do segundo teorema de Hohenberg-Kohn. As setas simples representam a solução usual da equação de Schrödinger, onde a partir do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, determina-se todos os estados do sistema $\Psi_i(\vec{r})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$ e assim a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. A seta HK representa os teoremas de Hohenberg-Kohn [54].

externo. Além disso, os termos de energia cinética e interação elétron-elétron podem ser denotados como um funcional universal, os quais dependem unicamente da densidade e, que pela minimização desse funcional, determina-se a densidade de elétrons do estado fundamental. Contudo, os teoremas de Hohenberg-Kohn não propõem nenhum método prático para encontrar este funcional universal.

2.2.2 As Equações de Kohn-Sham

A teoria do funcional da densidade (DFT) tem se tornado um dos métodos mais usados para cálculos de estrutura eletrônica. Esse amplo uso da DFT deu-se devido às aproximações propostas por Kohn e Sham [53] (KS), em 1965. Neste trabalho eles propuseram substituir o problema original de muitos elétrons com os núcleos fixos (sistema real), por um problema auxiliar de partículas não interagentes se movendo em um potencial efetivo, V_{KS}. Feito isso, os teoremas de Hohenberg-Kohn são aplicados neste sistema auxiliar. Essa relação está esquematicamente representada na Figura 2.3.

A grande dificuldade em se calcular a energia total do sistema real de partículas interagentes, é devido ao fato de não conhecer os termos de energia cinética, $T\left[\rho(\vec{r})\right]$, e de interação elétron-elétron $E_{int}\left[\rho(\vec{r})\right]$. Com a aproximação de Kohn-Sham, os cálculos são feitos utilizando um sistema auxiliar, no qual o funcional da energia total pode ser escrito

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\overrightarrow{r}) & \overset{HK}{\Leftarrow} & \rho_0(\overrightarrow{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\overrightarrow{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\overrightarrow{r}) \end{array} \quad \overset{KS}{\Leftrightarrow} \quad \begin{array}{ccc} \rho_0(\overrightarrow{r}) & \overset{HK_0}{\Rightarrow} & V_{KS}(\overrightarrow{r}) \\ \uparrow & & \downarrow \\ \Psi_0(\overrightarrow{r}) & \leftarrow & \Psi_i(\overrightarrow{r}) \end{array}$$

Figura 2.3 – Representação esquemática da aproximação proposta por Kohn e Sham. A notação HK_0 denota o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema de partículas não interagentes se movendo em um potencial efetivo. A seta KS faz a conexão em ambas as direções entre os sistemas de muitos corpos e do sistema auxiliar [54].

como:

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + V_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}, \tag{2.14}$$

onde,

$T_S\left[\rho(\vec{r})\right] = \langle\Psi(\vec{r})| - \frac{1}{2}\nabla_i^2 \left|\Psi(\vec{r})\right\rangle$, funcional da energia cinética

de partículas não interagentes;

$E_{Hartree} = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r'$, funcional da energia de Hartree;

$\int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r$, termo do potencial externo;

E_{xc}, termo da energia de troca e correlação.

Aqui, a densidade eletrônica do sistema auxiliar é obtida pela soma dos quadrados dos orbitais de um único elétron. Além disso, estes orbitais são ortonormais entre si:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \qquad \int \Psi_j^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})d^3r = \delta_{i,j} \tag{2.15}$$

onde N é o número de elétrons e $\Psi_i(\vec{r})$ são os orbitais de um único elétron.

No entanto, ao substituirmos o termo E_{int} (sistema de partículas interagentes) por $E_{Hartree}$ (sistema de partículas auxiliar), na prática trocamos um funcional da densidade com as interações reais, do problema de muitos elétrons, por um funcional clássico (ou também conhecido por potencial de campo médio). Ao fazermos isso, o E_{KS} passa a ter

termos espúrios de auto-interação devido ao funcional de Hartree – o que implica em um elétron sentir o campo produzido por ele mesmo. Além disso, outro erro é cometido devido à substituição do termo de energia cinética das partículas interagentes (T), pelo termo de partículas não interagentes (T_S), em um potencial efetivo. Já no termo E_{XC}, chamado de energia de troca e correlação, estão embutidos todos os efeitos quânticos dos elétrons e também correções devidas à auto-interação provinda das interações clássicas de Coulomb.

Uma vez que os funcionais da energia total propostos por Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham devem ser iguais para a densidade do estado fundamental, ao compararmos as expressões de Hohenberg-Kohn (equação 2.11) com a de Kohn-Sham (equação 2.14), pode-se mostrar que a energia de troca e correlação, E_{XC}, pode ser escrita em termos do funcional de HK, como:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] + E_{int}[\rho(\vec{r})]) - (T_S[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})])\,. \tag{2.16}$$

Esta equação mostra que E_{XC} corresponde a um funcional da densidade eletrônica. Além disso, equivaleàas diferenças devidas às substituições realizadas dos funcionais reais, pelos funcionais do sistema auxiliar. De modo que, trata-se da diferença entre as energias: cinética e de interação elétron-elétron, do sistema de partículas interagentes pelo sistema de partículas auxiliares.

Com isso, se conhecêssemos o funcional $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ exato, definido na equação 2.16, poderíamos determinar exatamente a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental do sistema de partículas interagentes, a partir da solução das equações de Kohn-Sham. Para obter as equações de KS, devemos minimizar (Teorema 2 de Hohenberg-Kohn) o funcional da energia de KS, E_{KS}, sujeitos as condições das equações 2.15, e desta forma, obter como resultado as equações de Kohn-Sham[3], dadas por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}), \tag{2.17}$$

[3] No Apêndice B é discutido alguns conceitos sobre funcionais, e além disso, é apresentado uma forma de determinar as equações de Kohn-Sham.

onde $V_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r})$ corresponde ao potencial de Kohn-Sham. Assim, as equações 2.17 são as equações de Kohn-Sham e ε_i são os autovalores. Considerando a ocupação parcial dos orbitais, a energia do i-ésimo orbital, ε_i, pode ser determinada pela relação:

$$\frac{\partial E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right]}{\partial n_i} = \varepsilon_i, \tag{2.18}$$

onde, $E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right]$ é o funcional da densidade de Kohn-Sham, ε_i é a energia do i-ésimo orbital e n_i é o número de ocupação do orbital, o qual trata-se de um número que permite que o orbital esteja parcialmente ocupado. Esta relação é conhecida como Teorema de Janak [55], o qual possui aplicabilidade em modelos que determinam os autovalores por equações de um elétron auto-consistentemente.

As equações 2.17 foram obtidas para um sistema de partículas não interagentes se movendo em um potencial efetivo, V_{KS}, que deve ser encontrado auto-consistentemente tendo como resultado a densidade eletrônica. Além disso, estas equações são independentes de qualquer aproximação para o funcional de troca e correlação, E_{XC}. Se E_{XC} exato for conhecido, a solução das equações de Kohn-Sham resulta na obtenção da densidade e da energia eletrônica exata do estado fundamental, para o sistema de elétrons interagentes. Mas, como não se conhece uma expressão analítica para $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, a alternativa é, então, utilizar formas aproximadas para o termo de troca e correlação. Assim, as falhas na descrição de sistemas utilizando DFT são geralmente atribuídas à aproximação escolhida para o termo de troca e correlação.

2.2.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação

A primeira aproximação para o funcional E_{XC} foi proposta por Kohn-Sham [53], chamada de Aproximação Local da Densidade (LDA – *Local Density Approximation*). Nesta aproximação, considera-se que a densidade eletrônica em um sistema qualquer seja localmente a de um gás de elétrons homogêneo. Assim, o funcional de troca e correlação

pode ser denotado por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})dr, \tag{2.19}$$

onde $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação, por partícula, para um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$.

Para descrever melhor as não-homogeneidades dos sistemas, um outro tipo de aproximação para funcionais de troca e correlação, os quais que passam a levar em conta as variações da densidade eletrônica de forma mais eficiente deve ser adotado. Estas aproximações utilizadas para estes tipos de funcionais são conhecidas aproximação da generalização do gradiente (GGA - *Generalized Gradient Approximation*). E podem ser denotados de forma geral, por:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}\left[\rho(\vec{r}), \left|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})\right|\right]\rho(\vec{r})dr, \tag{2.20}$$

onde, agora, a energia de troca e correlação por partícula depende não somente da densidade de elétrons no ponto $\vec{r}$, mas também da densidade em sua vizinhança através do gradiente da densidade.

Nesta Tese foi utilizado o funcional baseado na GGA proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof [56]. Este funcional é amplamente utilizado na investigação de junções moleculares [10, 9, 57].

2.3 O método do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais foram inicialmente introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, eliminando a necessidade de incluir os orbitais atômicos de todos os elétrons. Desta forma, suavizando o potencial devido aos elétrons e ao núcleo, na região próxima do caroço. Esse método se baseia no fato de que grande parte dos fenômenos físico-químicos de interesse, pelo menos os estudados neste trabalho (por exemplo, ligações químicas e transporte eletrônico), ocorrem nos orbitais dos elétrons mais externos com relação ao núcleo. Uma vez que, estas partículas pertencentes ao caroço iônico permanecem

inertes nestes fenômenos físicos. Os elétrons que ocupam estes orbitais são chamados de elétrons de valência. Por outro lado, o núcleo e os elétrons que ocupam os estados eletrônicos mais próximos do núcleo são chamados de caroço iônico. Na Figura 2.4 é apresentada uma representação esquemática do método do pseudopotencial. Para o exemplo do átomo de nitrogênio, que possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$ (considerando todos os elétrons, Figura 2.4-(a)), os elétrons do orbital $1s$ juntamente com o núcleo são tratados como caroço iônico e o pseudo-nitrogênio possui distribuição eletrônica $2s^2 2p^3$ (considerando apenas os elétrons de valência Figura 2.4-(b)). Na Figura 2.4-(c) é apresentado esquematicamente o efeito do método do pseudopotencial sobre as funções de onda dos elétrons, bem como, sobre o potencial coulombiano do sistema. Nesta representação: Ψ^{PS} é a pseudo-função de onda, V^{PS} é o pseudopotencial (cor azul, curva contínua), Ψ^{AE} é a função de onda *all electron* e $V \sim -Z/r$ é o potencial coulombiano (cor vermelha, curva tracejada). Para $r \geq r_c$ $\Psi^{AE} = \Psi^{PS}$.

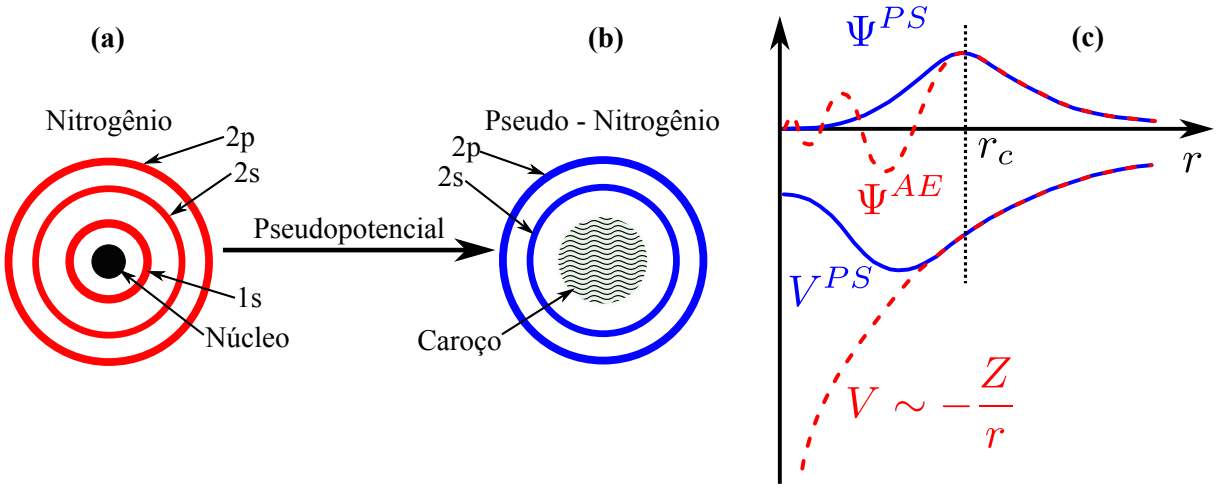


Figura 2.4 – Representação esquemática do papel do pseudopotencial para o átomo de nitrogênio que possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$ (considerando todos os elétrons (a)), e o pseudo-nitrogênio possui distribuição eletrônica $2s^2 2p^3$ (considerando apenas os elétrons de valência (b)). (c) Representação esquemática da pseudo-função de onda, Ψ^{PS} e do pseudopotencial V^{PS}, respectivamente (cor azul, curva contínua). Representação esquemática da função de onda *all electron*, Ψ^{AE} e do potencial coulombiano $V \sim -\frac{Z}{r}$ (cor vermelha, curva tracejada). Para $r \geq r_c$ as funções de onda $\Psi^{AE} = \Psi^{PS}$.

Considerado como um dos primeiros trabalhos sobre pseudopotenciais, Phillips e Kleinman [58], em 1959, apresentaram uma forma de obter uma função de onda de valência

suave, $\Psi_v(\vec{r})$, e ortogonal aos estados do caroço, $\varphi_c(\vec{r})$. Esse método foi inspirado no método de Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW – *Orthogonalized Plane Wave*) proposto por Herring [59]. Assim, combinando os estados de valência, que correspondem a uma função suave sem nós, $\varphi_v(\vec{r})$, com os estados do caroço, tem-se:

$$\Psi_v(\vec{r}) = \varphi_v(\vec{r}) + \sum_c \alpha_c \varphi_c(\vec{r}), \tag{2.21}$$

onde $\alpha_c = -\int \varphi_c^*(\vec{r})\varphi_v(\vec{r})d^3r$, garante a condição de ortogonalidade. Se o estado de valência, $\varphi_v(\vec{r})$, é trocado por uma onda plana, a equação 2.21 representa exatamente o método OPW, que corresponde à base conceitual do método de pseudopotencial [59].

Seja $\hat{H}$ o hamiltoniano original com autofunções do caroço ($\varphi_c(\vec{r})$) e de valência ($\Psi_v(\vec{r})$), dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \tag{2.22}$$

Podemos obter os mesmos autovalores da autofunção de onda de valência aplicando $\hat{H}$, mais um termo adicional no estado de valência $\varphi_v(\vec{r})$, ou seja, $\varphi_v(\vec{r})$ fornece os mesmos autovalores para a equação de Schrödinger com uma contribuição adicional. O hamiltoniano com esta contribuição adicional pode ser denotado por:

$$\hat{H}\varphi_v(\vec{r}) = \varepsilon_v\varphi_v(\vec{r}) + \sum_c \alpha_c \left[\varepsilon_v - \varepsilon_c\right] \varphi_c(\vec{r}), \tag{2.23}$$

onde ε_v e ε_c são os autovalores de valência e do caroço, respectivamente. Assim, o pseudopotencial pode ser definido como:

$$\hat{V}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}(\vec{r})\hat{I} + \sum_c \left[\varepsilon_v - \varepsilon_c\right] \varphi_c(\vec{r})\varphi_c^*(\vec{r}). \tag{2.24}$$

Vale comentar que, fora da região do caroço, o segundo termo da equação 2.24 se torna desprezível quando comparado com o primeiro termo. Isso ocorre devido às funções de onda do caroço serem significativas somente nesta região, exercendo pouca influência sobre os estados de valência.

2.3.1 Pseudopotenciais *Ab initio*

De modo geral, podem ser encontrados na literatura dois métodos diferentes para se construir um pseudopotencial, sendo eles: (i) Pseudopotenciais empíricos, determinados pelo ajuste de bandas de energia experimentais. Estes pseudopotenciais deixam a desejar em uma importante propriedade, a transferibilidade, que pode ser entendida pela aplicabilidade do pseudopotencial em ambientes diferentes daquele que foi construído (por exemplo, um pseudopotencial foi construído para descrever as propriedades de uma molécula e, também, ser usado para estudar um sólido, ou vice-versa). (ii) Pseudopotenciais *ab initio* não possuem parâmetros ajustáveis e são obtidos resolvendo a equação do tipo Schrödinger, ou de Dirac, para o caso atômico. Iremos discutir um pouco sobre pseudopotenciais *ab initio* a seguir, uma vez que um pseudopotencial deste tipo foi utilizado nesta Tese.

O procedimento geral para se obter um pseudopotencial começa por resolver a equação de Kohn-Sham envolvendo todos os elétrons, para uma dada configuração atômica, em geral, para uma dada distribuição de elétrons nos níveis de energia atômicos. Isso é chamado de configuração de referência:

$$\left\{-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{2r^2}+v[\rho(\vec{r}),\vec{r}]\right\}rR_{nl}^{AE}(\vec{r})=\varepsilon rR_{nl}^{AE}(\vec{r}), \tag{2.25}$$

onde $v[\rho(\vec{r}),\vec{r}]$ é o potencial de Kohn-Sham, o qual pode ser denotado por:

$$v[\rho(\vec{r}),\vec{r}]=\frac{-Z}{r}+v_H[\rho(\vec{r})]+v_{XC}[\rho(\vec{r})], \tag{2.26}$$

onde v_H e v_{XC} são o potencial de Hartree e de troca e correlação, respectivamente. Além disso, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para a função de onda envolvendo todos os elétrons nos estados ocupados, $\Psi_{nlm}^{AE}(\vec{r})$ [4] (AE corresponde à *all electron*), dada por:

$$\rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^{ocupados}\left|\Psi_{nlm}^{AE}(\vec{r})\right|^2. \tag{2.27}$$

[4] Aqui a função de onda contendo todos os elétrons $\Psi_{nlm}^{AE}(\vec{r})$ separada nas componentes radiais $R_{nl}^{AE}(r)$ e esférica $Y_{nl}^{AE}(\theta,\phi)$ é dada por:

$$\Psi_{nlm}^{AE}(\vec{r})=R_{nl}^{AE}(r)Y_{lm}^{AE}(\theta,\phi).$$

Assim, a partir da determinação dos autovalores e autovetores obtidos para todos os elétrons, as pseudo-funções de onda $R_l^{PS}(\vec{r})$ são construídas e usadas para inverter a equação radial de Kohn-Sham e determinar o pseudopotencial blindado:

$$v_{blin}^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\left[rR_l^{PS}(\vec{r})\right]}\frac{d^2}{dr^2}\left[rR_l^{PS}(\vec{r})\right] \tag{2.28}$$

onde ε_l é o autovalor associado a energia do autoestado de valência com o número quântico orbital l, também chamado de energia de referência. Analisando a equação 2.28 pode ser observado que para o pseudopotencial ser contínuo a pseudo-função de onda deve ser contínua até a derivada de segunda ordem, e que a pseudo-função de onda tenha um comportamento do tipo r^l perto da origem para evitar singularidades.

Como já comentado anteriormente, uma propriedade importante de pseudopotenciais é a sua transferibilidade, ou seja, a aplicabilidade do pseudopotencial em ambientes diferentes daquele que foi obtido. Para aumentar a transferibilidade do pseudopotencial blindado (equação 2.28) devemos subtrair de $v_{blin}^{PS}(\vec{r})$ os potenciais de Hartree ($v_H[\rho(\vec{r})]$) e de troca e correlação ($v_{XC}[\rho(\vec{r})]$), calculados das pseudo funções de onda de valência. Desta forma, teremos como resultado o pseudopotencial iônico, que pode ser denotado por:

$$v_l^{PS}(\vec{r}) = v_{blin}^{PS}(\vec{r}) - \int \frac{\rho_v(\vec{r})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r' - v_{XC}[\rho_v(\vec{r})], \tag{2.29}$$

onde, $\rho_v(\vec{r})$ é a densidade eletrônica apenas dos elétrons de valência.

Na equação 2.29, a subtração de $v_{XC}[\rho_v(\vec{r})]$ resultará em um pseudopotencial com uma transferibilidade garantida, somente se as densidades de carga do caroço e de valência puderem ser feitas de forma linear, ou seja, $v_{XC}[\rho_v(\vec{r}) + \rho_c(\vec{r})] = v_{XC}[\rho_v(\vec{r})] + v_{XC}[\rho_c(\vec{r})]$. Para o caso em que as superposições das densidades sejam significativas o potencial iônico deve ser corrigido. No apêndice C é apresentada uma discussão sobre a correção não-linear do caroço.

2.3.2 Pseudopotenciais de norma conservada

Uma vez que a utilidade do método de pseudopotencial é garantir a obtenção das propriedades dos sistemas, com um menor esforço computacional em relação ao potencial contendo todos os elétrons, em 1979, Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [60] propuseram um procedimento para construir pseudopotenciais que tornou possível essa redução do esforço computacional. Esses pseudopotenciais são chamados de pseudopotenciais de norma conservada e, são obtidos ajustando cálculos atômicos de primeiros princípios envolvendo todos os elétrons. Este procedimento deve obedecer quatro critérios, que são eles: (i) O decaimento da pseudofunção de onda além de uma dada distância r_c (usualmente chamado de raio de corte) deve ser exatamente o mesmo da função de onda envolvendo todos os elétrons. Além disso, deve ser suave e sem nós; (ii) um dado autoestado do pseudo-hamiltoniano, deve fornecer o mesmo autovalor que a função de onda *all electron* forneceria. Assim, se o potencial envolvendo todos os elétrons (equação 2.26) e o pseudopotencial (2.34) são os mesmos para um dado raio $r > r_c$, então (iii) as funções de onda, envolvendo todos os elétrons, $R_{nl}^{AE}(\vec{r})$ (AE – *All-Electron*) e, a pseudo-função de onda, $R_{nl}^{PS}(\vec{r})$ (PS – *Pseudopotential*), são proporcionais se as correspondentes derivadas logarítmicas são as mesmas, tal que:

$$\frac{1}{R_{nl}^{AE}(\vec{r})}\left[\frac{d}{dr}R_{nl}^{AE}(\vec{r})\right]_{r_c} = \frac{1}{R_{nl}^{PS}(\vec{r})}\left[\frac{d}{dr}R_{nl}^{PS}(\vec{r})\right]_{r_c}; \tag{2.30}$$

e (iv) essa proporcionalidade das funções de onda, se torna uma igualdade somente quando a pseudo-função de onda possuir a mesma norma dentro do raio de corte, r_c, que a função de onda que envolve todos os elétrons.

$$\int_0^{r_c} r^2 \left[R_{nl}^{AE}(\vec{r})\right]^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 \left[R_{nl}^{PS}(\vec{r})\right]^2 dr. \tag{2.31}$$

Essa propriedade é chamada de norma conservada.

Um resultado importante obtido no trabalho de HSC foi a verificação de que a

norma da função de onda também aparece em uma identidade dada por:

$$-\frac{1}{2}\left\{\left[rR^{nl}(\vec{r})\right]^2\frac{d}{d\varepsilon}\frac{d}{dr}\left[lnR^{nl}(\vec{r})\right]\right\}_{r_c}=\int_0^{r_c}r^2\left[R^{nl}(\vec{r})\right]^2dr \tag{2.32}$$

onde $R^{nl}(\vec{r})$ é a solução da equação de Schrödinger para a energia ε. Assim, a condição das derivadas logarítmicas das funções de onda (AE) e (PS), com relação aos valores de ε usados para obter estas funções de onda, tornam-se válidos em um intervalo de autovalores em torno da energia de referência. Desta forma, os pseudopotenciais obtidos de cálculos atômicos podem ser exportados para outros ambientes. Isso implica que os autovalores eletrônicos são deslocados de seus valores atômicos, mas a propriedade de transferibilidade garante que as funções de onda (AE) e (PS) irão coincidir fora do raio de corte.

As propriedades (iii) e (iv) são cruciais para que o pseudopotencial seja transferível. A propriedade (iii) garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido quando $r > r_c$ seja igual para as distribuições de carga (AE) e (PS). A propriedade (iv) garante que as propriedades de espalhamento são reproduzidas com o mínimo de erro.

2.3.3 Pseudopotenciais separáveis

Uma vez que o operador pseudopotencial atua de forma diferente sobre cada componente do momento angular das funções de onda, a forma mais geral de denotá-lo é:

$$\begin{aligned}\hat{V}^{PS}(\vec{r}) &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}v_l^{PS}(\vec{r})\left|lm\right\rangle\left\langle lm\right| \\ &= \sum_{l=0}^{\infty}v_l^{PS}(\vec{r})\hat{P}_l,\end{aligned} \tag{2.33}$$

onde $\hat{P}_l=\sum_{m=-l}^{l}(\vec{r})\left|lm\right\rangle\left\langle lm\right|$ é o operador projetor no l-ésimo subespaço do momento angular e $\left\langle r\right|\left.lm\right\rangle=Y_{lm}(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos.

Assim, a partir da substituição da equação 2.29, na equação 2.33, podemos decompor o operador pseudopotencial em uma parte local, independente de l, e uma parte não-local, dependente de l. Uma vez que para os valores de $l > l_{max}$, onde l_{max} são as componentes

do momento angular para os estados do caroço ocupados, o pseudopontencial iônico possui as mesmas características para todas as componentes l da função de onda *all electron* (ou seja, para $l > l_{max}$, $v_{loc}^{PS}(\vec{r}) = v_l^{PS}(\vec{r})$). Desta forma, podemos reescrever o operador pseudopotencial como [61]:

$$\begin{aligned} \hat{V}_l^{PS}(\vec{r}) &= \sum_{l=0}^{\infty} v_{loc}^{PS}(\vec{r})\hat{P}_l + \sum_{l=0}^{\infty}\left[v_l^{PS}(\vec{r}) - v_{loc}^{PS}(\vec{r})\right]\hat{P}_l \\ &= v_{loc}^{PS}(\vec{r})\hat{I} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \Delta v_l^{PS}(\vec{r})\hat{P}_l, \end{aligned} \tag{2.34}$$

onde $\Delta v_l^{PS}(\vec{r}) = v_l^{PS}(\vec{r}) - v_{loc}^{PS}(\vec{r})$ são funções de curto alcance confinadas na região do caroço e $v_{loc}^{PS}(\vec{r})$ é um potencial local médio, que representa a interação coulombiana blindada.

No cálculo dos elementos de matriz das diferentes componentes do hamiltoniano em um sistema de referência, a contribuição da parte do pseudopotencial não-local ($\Delta v_l^{PS}(\vec{r})$) representa uma das operações mais caras computacionalmente. Este esforço computacional pode ser reduzido com o auxílio do esquema desenvolvido por Kleinman e Bylander [62]. A proposta deles foi substituir o pseudopotencial não-local ($\Delta v_l^{PS}(\vec{r})$) por uma forma completamente não-local separável ($\Delta\hat{V}_{sep}^{l}$) em variáveis radiais. Eles fizeram isso com a intensão de reduzir o número de operações numéricas necessárias para calcular os elementos de matriz do pseudopotencial. Em geral, este pseudopotencial $\Delta\hat{V}_{sep}^{l}$ pode ser denotado por:

$$\Delta\hat{V}_{sep}^{l} = \sum_{m=-l}^{l} \frac{|\Delta\hat{V}_l^{PS}\Psi_{ml}^{PS}\rangle\,\langle\Delta\hat{V}_l^{PS}\Psi_{ml}^{PS}|}{\langle\Psi_{ml}^{PS}|\,\Delta\hat{V}_l^{PS}\,|\Psi_{ml}^{PS}\rangle} \tag{2.35}$$

onde $\Delta\hat{V}_l^{PS} = \Delta v_l^{PS}(\vec{r})\hat{P}_l$ e $\left|\Psi_{ml}^{PS}\right\rangle$ são as pseudo-funções de onda atômicas de referência que podem ser denotadas por:

$$\Psi_{ml}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} \widetilde{\Psi}_{ml}^{PS}(\vec{r}), r \leqslant r_c \\ \Psi_{ml}^{AE}(\vec{r}), r \geqslant r_c \end{cases}. \tag{2.36}$$

Essa relação pode ser vista como um operador projetor, em que o único aspecto relevante é reproduzir o cálculo envolvendo todos os elétrons para a configuração de referência além do raio de corte.

2.3.4 Pseudopotenciais de Troullier e Martins

Na década de 1990, surgiram pseudopotenciais de norma conservada que visavam a diminuição do tempo computacional dos cálculos, mantendo a mesma reprodutibilidade com relação aos cálculos *all electron*. Dois exemplos destes novos tipos de pseudopotenciais são: Troullier e Martins [63] e Hamann, Schlüter e Chiang [60].

O pseudopotencial de norma conservada que será utilizado neste trabalho, foi proposto por Troullier e Martins [63], em 1991, por isso discutiremos, brevemente, o esquema para este pseudopotencial. Em seu trabalho eles propuseram um método direto para construir um pseudopotencial a partir da pseudo-função de onda. Eles sugeriram que:

$$\Psi^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} r^l e^{p(\vec{r})}; r < r_c \\ \Psi^{AE}(\vec{r}); r > r_c \end{cases} \tag{2.37}$$

onde $p(\vec{r}) = c_0 + \sum_{2n}^{6} c_{2n} r^{2n}$, e estes coeficientes são determinados com base em algumas condições, como a continuidade da pseudo-função de onda e suas quatro primeiras derivadas em r_c; a conservação da norma e da carga até o raio de corte, o que resulta e uma boa suavização do pseudopotencial.

Sendo assim, estes pseudopotenciais foram utilizados para: os átomos de cobre, prata e ouro, que compõem os eletrodos; e os átomos de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio, que compõem as moléculas. Para o cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas das junções moleculares utilizamos o pacote chamado SIESTA [64]. Na próxima seção serão discutidos brevemente algumas propriedades deste pacote.

2.4 O código SIESTA

O SIESTA (*Spanish Interative for Eletronic Simulation with Thousands of Atoms*) [64] é um pacote computacional que realiza cálculos de primeiros princípios. Isto significa que as propriedades de um dado sistema são determinadas sem qualquer conhecimento empírico prévio, bastando conhecer apenas as leis básicas da física e a estrutura básica do sistema de interesse. Porém, para determinar estas propriedades, o SIESTA utiliza as aproximações já discutidas anteriormente, como: Born-Oppenheimer, pseudopotencial e, funcional de troca e correlação ($E_{XC}[\rho(\vec{r})]$). Além dessas aproximações o programa também faz aproximações no conjunto de funções base. Iremos discutir, rapidamente, a forma como o conjunto de função base é tratado no SIESTA e, além disso, alguns pontos importantes sobre o hamiltoniano, a energia total, a força, o cálculo da densidade de estados (apêndice D), bem como, a energia de ligação (apêndice E).

2.4.1 Conjunto de funções base

Dentro da teoria do funcional da densidade, calcula-se as autofunções e autovalores do hamiltoniano a partir das equações de Kohn-Sham (equação 2.19). As autofunções, na prática são expandidas em algum tipo de conjunto de funções base. Estas funções base podem ser do tipo: gaussianas, ondas planas, ou ainda orbitais numéricos. Em específico, no pacote computacional SIESTA é utilizado um conjunto de orbitais atômicos numéricos (NAO - *Numeric Atomic Orbitals*) para descrever os orbitais de Kohn-Sham [65]. Uma das vantagens do uso destes orbitais é permitir uma menor quantidade destes, mantendo a confiabilidade dos cálculos, e também por eles serem mais localizados. As principais características para definir um NAO são: o número de funções, o alcance e a forma radial desse orbital.

2.4.1.1 Números de Orbitais por Átomo

O número de funções base por átomo depende do compromisso entre a qualidade do cálculo e a demanda computacional. De acordo com o número de funções radiais usadas por momento angular, temos uma hierarquia de funções base que vai desde uma base

single-ζ (SZ) até *multiple-ζ*.

A base SZ, também conhecida como base mínima, possui somente uma função radial para cada componente permitida do momento angular, para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Esta base permite uma primeira análise qualitativa do sistema. Para obtermos uma melhor descrição da parte radial, é necessário adicionar pelo menos uma segunda função por componente do momento angular, onde esse conjunto de funções base é chamado de *double-ζ* (DZ). Assim, para descrever melhor a parte radial dos orbitais numéricos, o SIESTA utiliza o método de separação dos orbitais de valência, chamado de *split-valence*, para gerar as funções DZ - este método é comumente utilizado na química quântica, onde tem como princípio básico utilizar combinações lineares de gaussianas para descrever as funções do primeiro-ζ (correspondem às funções mais rígidas para descrever a região de caroço) e segundo-ζ (correspondem às funções com decaimento mais suave para descrever a região de valência) [66]. No SIESTA, é feita uma adaptação deste método para os orbitais numéricos, onde os orbitais para o segundo-ζ, $\phi_l^{2\zeta}(\vec{r})$, devem ter o mesmo decaimento que os orbitais do primeiro-ζ, $\phi_l^{1\zeta}(\vec{r})$, para distâncias superiores a um raio de separação (r_l^s) [5], enquanto para distâncias inferiores ao raio de separação, o segundo-ζ tem um comportamento polinomial. De forma que as funções para o segundo-ζ possam ser denotadas por [67]:

$$\phi_l^{2\zeta}(\vec{r}) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2); r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(\vec{r}); r > r_l^s \end{cases} \tag{2.38}$$

onde a_l e b_l são coeficientes determinados impondo a continuidade de função $\phi_l^{2\zeta}(\vec{r})$ e de sua derivada em r_l^s.

A combinação desses orbitais reproduz o decaimento das autofunções atômicas com um comportamento suave dentro do r_l^s. Pode-se, também, em vez de usar $\phi_l^{2\zeta}(\vec{r})$, utilizar $\phi_l^{1\zeta}(\vec{r}) - \phi_l^{2\zeta}(\vec{r})$, que se torna zero para $r > r_l^s$. A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em um raio r_l^s.

[5] r_s^l é um parâmetro utilizado pelo pacote para definir as características do segundo-ζ. Por *default* é usado $r_s^l = 0{,}85 r_{max}^{1\zeta}$ e para os átomos de hidrogênio $r_s^l = 0{,}5 r_{max}^{1\zeta}$

Um método para melhorar a flexibilidade da pseudo-função de onda é adicionar componentes do momento angular superior à necessária, para descrever os elétrons dos átomos isolados. No SIESTA, adiciona-se um termo perturbativo no hamiltoniano que corresponda a um campo elétrico uniforme fraco, o que resulta em orbitais polarizados [67].

2.4.1.2 Alcance dos orbitais

Uma das grandes vantagens dos orbitais atômicos estritamente localizados está no seu baixo custo computacional, uma vez que, além de um determinado raio de corte certos elementos de matriz são identicamente nulos.

Para as bases estritamente localizadas, o problema é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios de corte das funções base. Uma alternativa para que o raio de corte seja definido a partir de um só parâmetro, é a utilização de um potencial externo que causa um confinamento das funções base a partir de um determinado raio de corte. Esse potencial é adicionado ao hamiltoniano do átomo isolado em um cálculo utilizando-se pseudopotencial. Sua presença causa um aumento no valor da energia do orbital (*energy shift*). O *energy shift* é, então, o parâmetro utilizado pelo código para definir o alcance das funções base [65].

2.4.1.3 A forma dos orbitais

Para que os orbitais sejam localizados, é importante manter a consistência entre o pseudopontencial e a forma dos orbitais pseudoatômicos dentro do raio de corte. Isso é feito usando como funções base as soluções de um dado pseudopotencial no átomo livre. A forma dos orbitais, para grandes raios, depende do raio de corte e de como a localização é imposta. No SIESTA, é proposto um potencial de confinamento suave, constante na região do caroço do tipo:

$$V(\vec{r}) = \frac{V_0 e^{-\left(\frac{r_c - r_i}{r - r_i}\right)}}{r_c - r} \tag{2.39}$$

onde o potencial começa a se tornar significativo em um dado raio interno r_i [6] com todas as derivadas contínuas e diverge em r_c assegurando a localização. Esse potencial confinante evita problemas de descontinuidade nas derivadas das pseudo-funções de onda em r_c e garante o caráter local das funções base [65].

2.4.2 O Hamiltoniano Eletrônico

O SIESTA utiliza alguns procedimentos para escrever o hamiltoniano de um sistema qualquer, de modo a diminuir o custo computacional. A escolha da base, discutida anteriormente, é o primeiro passo para calcular os elementos de matriz do hamiltoniano.

Dentro da aproximação não-local para o pseudopotencial, o hamiltoniano de Kohn-Sham é escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \left[\hat{V}_I^{local}(\vec{r}) + \hat{V}_I^{nl}(\vec{r})\right] + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}), \tag{2.40}$$

onde I é um índice atômico, $\hat{T}$ representa o operador energia cinética, $\hat{V}_H(\vec{r})$ e $\hat{V}_{XC}(\vec{r})$ são os potenciais de Hartree e troca e correlação e, $\hat{V}_I^{local}(\vec{r})$ e $\hat{V}_I^{nl}(\vec{r})$ representam a parte local e não-local do pseudopotencial do átomo I. $\hat{V}_I^{local}(\vec{r})$ é um potencial de longo alcance e, para contornar esse problema, este potencial deve ser blindado com o potencial $\hat{V}_I^{átomo}(\vec{r})$ criado por uma densidade eletrônica atômica $\rho_I^{átomo}(\vec{r})$, onde esta é construída populando os orbitais com um número apropriado de elétrons de valência. Vale salientar que, como as funções base dos orbitais de valência vão a zero para r maior que um dado raio de corte r_c, o potencial blindado do átomo neutro, definido por $\hat{V}_I^{na}(\vec{r}) \equiv \hat{V}_I^{local}(\vec{r}) + \hat{V}_I^{átomo}(\vec{r})$, também é zero além do raio de corte.

Considerando $\delta\rho_I^{átomo}(\vec{r})$ como a diferença entre a densidade eletrônica auto-consistente, $\rho(\vec{r})$, e a densidade atômica, $\rho^{átomo}(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{átomo}(\vec{r})$, que pode ser denotada por:

$$\delta\rho_I^{átomo}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho^{átomo}(\vec{r}). \tag{2.41}$$

[6] r_i é definido como uma fração do raio de confinamento r_c obtido pelo *energy shift*.

$\delta\hat{V}_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree gerado por $\delta\rho_I^{átomo}(\vec{r})$, dado por:

$$\hat{V}_H\left[\rho(\vec{r}),\vec{r}\right] = \hat{V}_H\left[\rho^{átomo}(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}),\vec{r}\right] = \hat{V}_H\left[\rho^{átomo}(\vec{r}),\vec{r}\right] + \hat{V}_H\left[\delta\rho(\vec{r}),\vec{r}\right], \tag{2.42}$$

onde $\hat{V}_H\left[\rho^{átomo}(\vec{r}),\vec{r}\right] = \sum_I \hat{V}_I^{átomo}(\vec{r})$ e $\hat{V}_H\left[\delta\rho(\vec{r}),\vec{r}\right] = \delta\hat{V}_H(\vec{r})$ e assim, o hamiltoniano total pode ser reescrito como sendo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{nl}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{na}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}). \tag{2.43}$$

onde os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem integrais de dois centros, que podem ser calculadas no espaço recíproco e são considerados como funções das distâncias interatômicas. Os termos restantes envolvem potenciais que são calculados utilizando uma malha ("*grid*") no espaço real. A densidade da malha é controlada por um parâmetro denominado "*mesh cutoff* (E_{cut})". O terceiro termo é uma soma de curto alcance do pseudopotencial blindado que é tabulado como função da distância entre os átomos e pode ser interpretado em qualquer ponto desejado da malha. Os dois últimos termos requerem cálculos da densidade eletrônica na malha. Desta forma, para calcularmos estes termos podemos supor $\Psi_i(\vec{r})$ como sendo os autoestados do hamiltoniano expandido em um conjunto de funções base atômicos, tal como [67]:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_\mu c_{\mu i}\phi_\mu(\vec{r}), \tag{2.44}$$

onde $c_{\mu i} = \langle\phi_\mu|\Psi_i\rangle$, e $\langle\phi_\mu|\phi_\nu\rangle = \delta_{\mu,\nu}$. Assim, a densidade eletrônica pode ser denotada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i \left|\Psi_i(\vec{r})\right|^2 \tag{2.45}$$

onde n_i é o número de ocupação do estado $\Psi_i(\vec{r})$. Substituindo a equação 2.44 na equação 2.45, pode-se obter:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu} \rho(\nu,\mu)\phi_\mu^*(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r}) \tag{2.46}$$

onde $\rho(\nu,\mu) = \sum_i c_{\nu i} n_i c_{\mu i}$ é a matriz densidade.

Para calcular a densidade, em um dado ponto da malha, obtém-se o valor das funções base no ponto em questão e, então usa-se $\rho(\nu, \mu)$ para calcular a matriz densidade. Deve-se perceber que apenas alguns orbitais são não-nulos em um dado ponto da malha. Desta forma, somente aqueles elementos de matriz em que $\phi_\mu(\vec{r})$ e $\phi_\nu(\vec{r})$ se sobrepõem de forma significativa contribuem para a matriz densidade, $\rho(\nu, \mu)$. Uma vez obtida a matriz densidade na malha, pode-se adicionar, se necessário, a correção não-linear do caroço (discutida no apêndice C). Para obter $\delta\rho(\vec{r})$, primeiro obtemos $\rho^{átomo}(\vec{r})$ nos pontos da malha como a soma das densidades atômicas e, depois resolve-se a equação 2.41. Posteriormente, calcula-se a equação de Poisson para obter $\delta\hat{V}_H(\vec{r})$. Por fim, o potencial $V(\vec{r}) = V^{na}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$ pode ser calculado para cada ponto determinando $V(\vec{r})\phi^*_\mu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r})\Delta^3 r$ (onde $\Delta^3 r$ é o volume por unidade de malha), para todos os pares de funções base não-nulos naquele ponto e, então, adiciona-se o potencial ao elemento de matriz do hamiltoniano, $H_{\mu\nu}$ [67].

2.4.3 Energia total e Força

A energia total de Kohn-Sham pode ser obtida fazendo a soma das energias de cada orbital, utilizando o hamiltoniano $\hat{H}$ dado pela equação 2.43. Assim, pode-se denotá-la por:

$$E = \sum_i n_i \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = \sum_{\mu,\nu} \rho(\mu, \nu) H_{\mu,\nu}, \tag{2.47}$$

mais alguns termos de correção. Ao convergir os autovetores do hamiltoniano, Ψ_i, os termos de correção são funcionais simples da densidade eletrônica, que podem ser obtidos a partir da densidade eletrônica auto-consistente, $\rho(\vec{r})$, e das posições atômicas. Assim, a energia total é dada por:

$$E_T = \sum_{\mu,\nu} \rho(\mu, \nu) H_{\mu,\nu} - \frac{1}{2} \int V_H \rho(\vec{r}) d^3 r + \int \left[\varepsilon_{XC}(\vec{r}) - V_{XC}(\vec{r})\right] \rho(\vec{r}) d^3 r + \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_J - \vec{R}_I\right|} \tag{2.48}$$

onde o último termo é a interação núcleo-núcleo, I e J são os índices atômicos, Z_I e Z_J são os números iônicos dos pseudo-átomos de valência, $\varepsilon_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ é a densidade de energia de troca e correlação. A fim de evitar interações de longo alcance no termo de interação núcleo-núcleo (E_N), é conveniente construir uma densidade de carga do pseudopotencial local $\rho^{local}(\vec{r})$ que produz um potencial eletrostático igual ao $V_I^{local}(\vec{r})$. Isso pode ser feito utilizando a equação de Poisson. Assim, podemos escrever E_N como sendo:

$$\sum_{J>I}\frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|}=-\frac{1}{2}\sum_{J,I}\int V_I^{local}(\vec{r})\rho_J^{local}(\vec{r})d^3r+\sum_{J>I}\frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_J-\vec{R}_I\right|}-\sum_I\int V_I^{local}(\vec{r})\rho_I^{local}(\vec{r})d^3r$$

$\int V_I^{local}(\vec{r})\rho_I^{local}(\vec{r})d^3r$ é a função de auto-interação de uma carga iônica. Levando em consideração que $\rho_I^{na}(\vec{r})=\rho_I^{local}(\vec{r})+\rho_I^{átomo}(\vec{r})$, a equação 2.48 pode ser denotada por:

$$\begin{aligned}E_T &= \sum_{\mu,\nu}\left[T_{\mu,\nu}+V_{\mu,\nu}^{nl}\right]\rho(\mu,\nu)+\frac{1}{2}\sum_{I,J}\int V_I^{NA}(\vec{r})\rho_J^{NA}(\vec{r})d^3r+\\ &+ \sum_{I<J}\delta U_{IJ}^{local}(\vec{R}_{IJ})-\sum_I\int V_I^{local}(\vec{r})\rho_I^{local}(\vec{r})d^3r+\int V^{na}(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d^3r+\\ &+ \frac{1}{2}\int\delta V_H(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d^3r+\int\varepsilon_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r. \qquad (2.49)\end{aligned}$$

Aqui,

$$\sum_{I<J}\delta U_{IJ}^{local}=\frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_I-\vec{R}_J\right|}-\int V^{local}(\vec{r})\rho_J^{local}(\vec{r}-\vec{R}_{IJ})d^3r,$$

corresponde ao termo de interação núcleo-núcleo de curto alcance.

Na equação 2.49, os dois primeiros termos envolvem integrais de dois centros e os últimos três termos são calculados usando uma malha no espaço real [67].

As forças atuantes sobre os átomos são calculadas derivando diretamente a equação 2.49 com respeito as coordenadas nucleares e são obtidas simultaneamente pelo SIESTA com a energia total.

2.5 Transporte de Carga

O estudo das propriedades de transporte de carga em sistemas nanométricos é importante para o entendimento das características dos dispositivos eletrônicos, bem

como, para o *design* dos mesmos. No caso de nanoestruturas, estas propriedades de transporte são sensíveis às características de estrutura eletrônica do sistema, de modo que o conhecimento da natureza das ligações e conformações do mesmo são importantes. Assim, para a realização das simulações computacionais de transporte eletrônico nestes sistemas nanométricos, os quais nesta Tese são basicamente compostos por um ligante molecular acoplado entre dois reservatórios de carga, será utilizado um modelo baseado na aproximação proposta por Landauer [68] em 1957. Nesta aproximação as interações inelásticas dos elétrons são ignoradas, e o transporte eletrônico pode ser visto como um problema de espalhamento. Isso significa, na prática, que as propriedades de transporte, por exemplo a condutância elétrica, está intimamente relacionada à probabilidade de um elétron atravessar o sistema.

Embora a aproximação de Landauer seja um grande sucesso, ela possui algumas limitações que devem ser contornadas. Por exemplo, ela não possui uma forma de como calcular a transmissão de um contato em dispositivos eletrônicos. Desta forma, para o cálculo da transmitância utilizando um método *ab-initio* o formalismo comumente utilizado acopla as funções de Green fora do equilíbrio (NEGF – *Nonequilibrium Green-Function*) com a teoria do funcional da densidade (NEGF-DFT). Este formalismo está bem discutido no livro [32]. Esta metodologia foi empregada no pacote computacional TRANSAMPA (TRANSAMPA é um acrômino de *TRANsport* e SAMPA corresponde ao nome do grupo de pesquisa que o pacote foi desenvolvido – Simulações Aplicadas a Materiais: Propriedades Atomísticas) [38, 69], o qual foi utilizado para realizar os cálculos das propriedades de transporte nesta Tese. A seguir será discutido brevemente alguns conceitos chave para a metodologia implementada no pacote.

No TRANSAMPA, a DFT, é empregada para descrever os hamiltonianos das partes do sistema. Além disso, as funções de Green são descritas a partir dos orbitais de Kohn-Sham, os quais devem ser obtidos auto-consistentemente. Obter os orbitais auto-consistentemente é necessário devido ao potencial do hamiltoniano de Kohn-Sham ser dependente da densidade eletrônica.

Para a modelagem destes dispositivos, o TRANSAMPA divide o sistema em três

regiões (ver Figura 2.5): eletrodo esquerdo (L) e direito (R), e a região central (C). Este particionamento nas diferentes regiões, e a possibilidade de tratar matrizes finitas ao simular um sistema aberto e não periódico, torna possível apenas pelo uso do conjunto de funções base localizado, que é utilizado o esquema conforme implementado no código SIESTA [64] (já discutido na Seção 2.4).

Os eletrodos são obtidos com base na definição de "camada principal"(*Principal Layer* – PL), onde a PL corresponde ao número mínimo de planos, ou átomos (para o caso de uma cadeia linear de átomos), tal que existam interações apenas entre os planos mais próximos. Por exemplo, neste trabalho a PL é composta por três planos de átomos dos eletrodos (que podem ser formados pelos átomos de cobre, ouro ou prata), conforme pode ser observado na Figura 2.5.

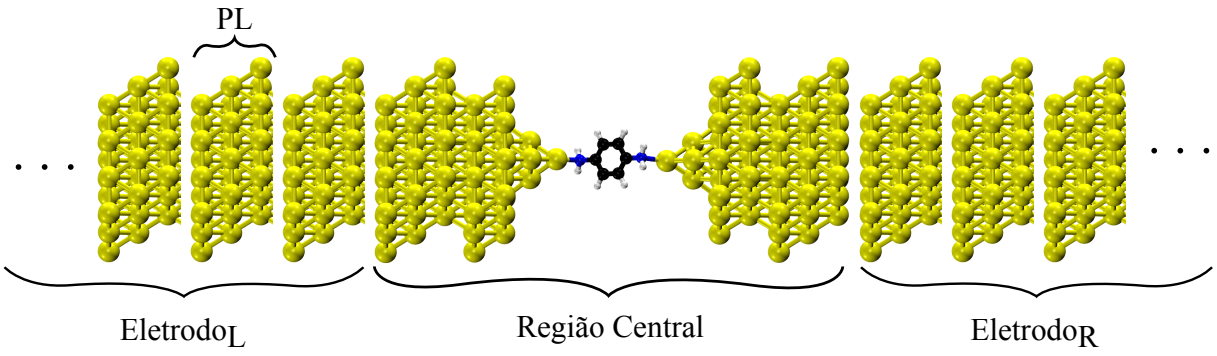


Figura 2.5 – Representação esquemática das regiões do sistema nanométrico considerado nos cálculos de transporte. Nas extremidades, correspondem aos eletrodos esquerdo e direito. No centro, corresponde a região central. Definimos também que a camada principal (*Principal Layer*) corresponde a três planos de átomos do eletrodo.

Desta forma, o hamiltoniano de Kohn-Sham aplicado nos orbitais de um elétron de KS para as três regiões pode ser escrito na forma matricial por:

$$\begin{bmatrix} H_L & H_{LC} & 0 \\ H_{CL} & H_C & H_{CR} \\ 0 & H_{RC} & H_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_L \\ \Psi_C \\ \Psi_R \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \Psi_L \\ \Psi_C \\ \Psi_R \end{bmatrix}, \tag{2.50}$$

onde $H_{L(R)}$ é o hamiltoniano do eletrodo esquerdo (direito), H_C é o hamiltoniano da região central, e H_{LC}, H_{CL}, H_{CR} e H_{RC} são os hamiltonianos que descrevem os acoplamentos

entre os eletrodos e a região central. Ψ_i com $i = L,C,R$ corresponde a função de onda de um único elétron para a região específica. Os elementos de matriz iguais a zero ocorrem por admitirmos que não existem interações entre o eletrodo esquerdo e direito. Além disso, os termos correspondentes aos eletrodos são obtidos realizando um cálculo com os átomos em suas posições *bulk*, onde são utilizados condições de periodicidade das PL para simular os eletrodos como reservatórios, conforme indicado na Figura 2.5. Ao fazer isso, os termos dos eletrodos acoplados à molécula estendida se tornam semi-infinitos. Para resolver a equação 2.50 iremos utilizar as funções de Green, que podem ser escritas em termos das auto funções e autovalores como sendo:

$$G^{r,a}(\vec{r},\vec{r'},E) = \lim_{\eta\to 0}\sum_i \frac{\Psi_i(\vec{r})\Psi_i^*(\vec{r'})}{E \pm i\eta - \varepsilon_i}, \tag{2.51}$$

onde $\Psi_i(\vec{r})$ são as autofunções de $\hat{H}$ e ε_i são seus autovalores. $G^{r,a}(\vec{r},\vec{r'},E)$ correspondem as funções de Green retardada ($G^r(\vec{r},\vec{r'},E)$ está relacionada com $E + i\eta$) e avançada ($G^a(\vec{r},\vec{r'},E)$ está relacionada com $E - i\eta$).

Pela definição, podemos escrever a função de Green retardada por:

$$\left(E^+\hat{S} - \hat{H}\right) G^r(\vec{r},\vec{r'},E) = \hat{I}, \tag{2.52}$$

onde $\hat{I}$ é a matriz identidade, $\hat{S}$ é a matriz de superposição dos autoestados, e

$$E^+ = \lim_{\eta\to 0} E + i\eta.$$

Desta forma, com base na equação 2.50, podemos escrever a equação 2.52 na forma matricial como sendo:

$$\begin{bmatrix} (E^+S_{LL} - H_LL) & (E^+S_{LC} - H_{LC}) & 0 \\ (E^+S_{CL} - H_{CL}) & (E^+S_{CC} - H_CC) & (E^+S_{CR} - H_{CR}) \\ 0 & (E^+S_{RC} - H_{RC}) & (E^+S_{RR} - H_{RR}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G^r_{LL}(E) & G^r_{LC}(E) & G^r_{LR}(E) \\ G^r_{CL}(E) & G^r_{CC}(E) & G^r_{CR}(E) \\ G^r_{RL}(E) & G^r_{RC}(E) & G^r_{RR}(E) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{2.53}$$

Para determinarmos as propriedades de transporte de um eletrodo para outro através da região central devemos obter $G^r_{CC}(E)$. Resolvendo a equação 2.54 para a segunda coluna teremos:

$$(E^+S_{LL} - H_{LL})G^r_{LC}(E) + (E^+S_{LC} - H_{LC})G^r_{CC}(E) = 0 \tag{2.54}$$

$$(E^+S_{LL} - H_{CL})G^r_{LC}(E) + (E^+ - H_CC)G^r_{CC}(E) + (E^+S_{CR} - H_{CR})G^r_{RC}(E) = 1 \tag{2.55}$$

$$(E^+S_{RC} - H_{RC})G^r_{CC}(E) + (E^+S_{RR} - H_{RR})G^r_{RC}(E) = 0. \tag{2.56}$$

Resolvendo as equações 2.54 e 2.56 para obter $G^r_{LC}(E)$ e $G^r_{RC}(E)$, podemos escrevê-las como:

$$G^r_{LC}(E) = -(E^+S_{LC} - H_{LC})G^r_{CC}(E)(E^+S_{LL} - H_{LL})^{-1} \tag{2.57}$$

$$G^r_{RC}(E) = -(E^+S_{RC} - H_{RC})G^r_{CC}(E)(E^+S_{RR} - H_{RR})^{-1}. \tag{2.58}$$

Ao substituir as equações 2.57 e 2.58 [7] na equação 2.55, obtemos como resultado:

$$G^r_{CC}(E) = \left[(E^+ - H_CC) - \Sigma^r_L(E) - \Sigma^r_R(E)\right]^{-1}, \tag{2.59}$$

onde Σ_L e Σ_R são definidos como autoenergias e, são os termos dependentes do hamiltoniano dos eletrodos, que podem ser denotados por:

$$\Sigma^r_L(E) = (E^+S_{CC} - H_{CL})G^r_{LL}(E)(E^+S_{LC} - H_{LC}) \tag{2.60}$$

$$\Sigma^r_R(E) = (E^+S_{CR} - H_{CR})G^r_{RR}(E)(E^+S_{RC} - H_{RC}). \tag{2.61}$$

Como pode ser visto, o efeito dos eletrodos na região central consiste na adição das autoenergias sobre o termo do hamiltoniano dependente da região central, H_{CC}.

A partir das autoenergias as matrizes de acoplamento $\Gamma_{L(R)}$ do sistema, as quais são definidas como:

$$\Gamma_{L(R)} = i\left[\Sigma^r_{L(R)}(E) - (\Sigma^r_{L(R)}(E))^\dagger\right] \tag{2.62}$$

e, correspondem ao acoplamento entre a região central e os eletrodos. Com o cálculo das matrizes acoplamento pode-se determinar a função transmissão, a corrente, entre outras

[7] Pela equação 2.52 temos que os termos dos eletrodos podem ser escritos como sendo: $(E^+S_{LL} - H_{LL})^{-1} = G^r_{LL}(\vec{r},\vec{r'},E)$ e $(E^+S_{RR} - H_{RR})^{-1} = G^r_{RR}(\vec{r},\vec{r'},E)$.

propriedades. Desta forma, a partir das funções de Green e da densidade eletrônica obtidas auto-consistentemente [8], podemos calcular a transmitância do sistema, a qual pode ser escrita como sendo [32]:

$$T(E,V) = \mathrm{Tr}\left\{\Gamma_L(E,V)G^r_{CC}(E,V)\Gamma_R(E,V)G^a_{CC}(E,V)\right\}, \tag{2.63}$$

onde $\Gamma_{L(R)}$ são as matrizes de acoplamento (equação 2.62), G^r_{CC} é a função de Green na região central do sistema e V é a diferença de potencial aplicada nos eletrodos. Assim, com o cálculo da transmitância podemos computar a corrente (I), no regime de resposta linear, para um sistema nanométrico qualquer acoplado a dois reservatórios. Seguindo o formalismo de de Meier-Wingreen [70] a corrente pode ser escrita por:

$$I(V) = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} T(E,V)\left[f_L(E-\mu_L) - f_R(E-\mu_R)\right]dE, \tag{2.64}$$

onde $\mu_{L(R)} = E_F \pm eV$ e $f(E-\mu_{L(R)})$ é a função de Fermi e Dirac para uma dada temperatura (T), a qual pode ser escrita por:

$$f(E-\mu_{L(R)}) = \left[\exp\left(\frac{E-\mu_{L(R)}}{K_B T_{L(R)}}\right) + 1\right]^{-1}. \tag{2.65}$$

Assim, como pode ser observado na equação 2.64, o cálculo da corrente é semelhante ao obtido por Bardeen [71], em 1961. No Apêndice G é apresentado uma breve discussão sobre a corrente de tunelamento apresentado por Tersoff e Hamann [72], em 1985.

[8] Os detalhes de como se derivar a densidade eletrônica pelo método das funções de Green nas condições de equilíbrio e fora do equilíbrio do sistema são apresentados no Apêndice F.

3 Interação Au,Ag/$BDAH_4$,BDA/Ag,Au

Neste Capítulo serão discutidas as propriedades mecânicas, de estrutura eletrônica e de transporte de cargas das junções moleculares formadas pelos eletrodos de ouro e prata com a molécula 1,4-benzenodiamina acoplada entre eles. A molécula será estudada em duas condições: (i) contendo os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio ($BDAH_4$) e (ii) sem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio (BDA). Os detalhes computacionais adotados para os cálculos realizados neste Capítulo estão discutidos no Apêndice H.

Na literatura os eletrodos metálicos formados por ouro são os mais utilizados para o estudo de junções moleculares, devido este elemento ser quimicamente inerte e, desta forma, fácil de trabalhar em condições ambiente [12, 13, 9, 73, 74]. Contudo, novos estudos utilizando outros elementos para compor os eletrodos, dão a oportunidade de se obter diferentes propriedades para as junções moleculares. A prata, por exemplo, é um elemento que vem sendo utilizado como eletrodo metálico [9, 75, 25] devido a suas interessantes propriedades, como alta atividade catalítica para reações químicas [76] e semelhança estrutural com o eletrodo de ouro (mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede semelhantes [77]).

Além disso, é sabido pela literatura, que moléculas com terminações em aminas primárias acopladas em eletrodos de Au são seletivas com relação ao átomo em que irá se ligar, fazendo com que estas junções tenham uma menor variabilidade dos valores de condutância medidos [13]. Sendo assim, neste Capítulo é proposta uma nova possibilidade para acoplar o grupo amina entre os eletrodos metálicos. Desta forma, o estudo da molécula BDA se justifica pelo conhecimento das novas propriedades que esta molécula pode possuir ao ser acoplada entre os eletrodos metálicos. Outra razão para o estudo desta molécula é devido à possibilidade de que no processo de formação/quebra da junção, ou seja, na aquisição de dados experimentais (como por exemplo: SPM e MCBJ) a molécula BDA seja obtida com a perda dos átomos de hidrogênio no grupo amina. Conforme discutiremos

a seguir, nos propromos duas possíveis maneiras para a perda dos átomos de hidrogênio. Essa discussão sobre a perda dos átomos de hidrogênio no grupo ancorador se iniciou para a molécula 1,4-benzenoditiol. Na literatura existem trabalhos [46, 22] que discutem qual a terminação desta molécula quando acoplada aos eletrodos de Au.

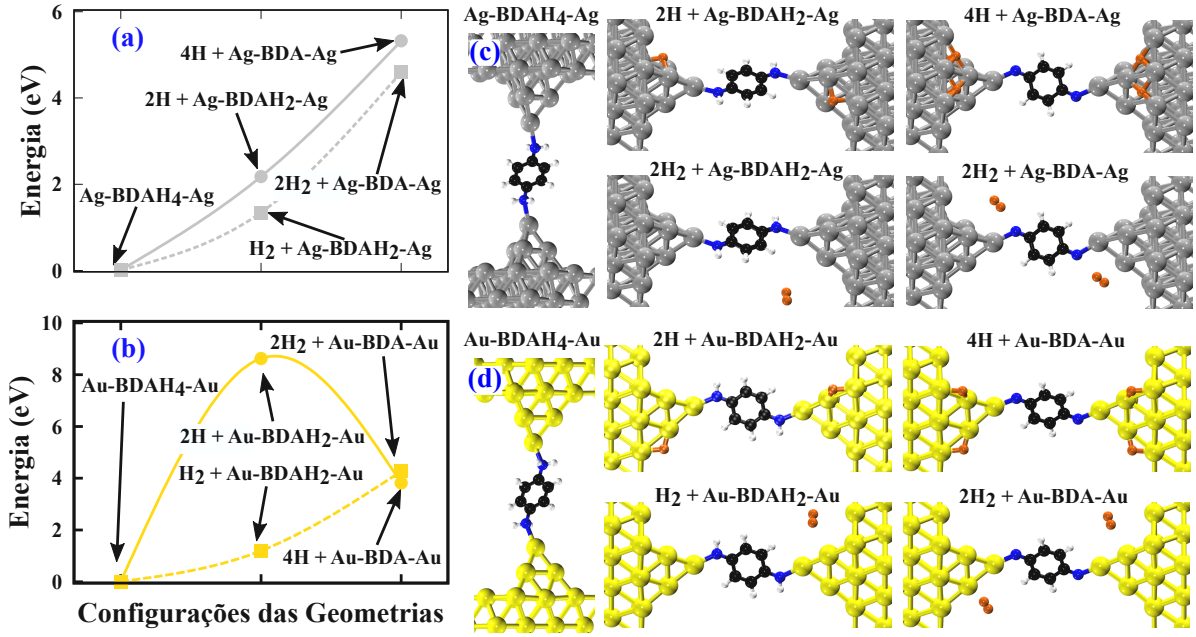


Figura 3.1 – Dois possíveis caminhos, para a molécula BDAH$_4$ acoplada aos eletrodos de prata (a) e ouro (b), perderem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio. Curva contínua com bolinhas para os átomos de hidrogênio serem acoplados ao plano do eletrodo; e curva tracejada com quadrados para os átomos de hidrogênio formarem moléculas de H_2. (c) e (d) São as geometrias para as junções contendo os eletrodos de Ag e Au, associadas as maneiras que a molécula BDAH$_4$ perde os átomos de hidrogênio.

Na Figura 3.1 (a) e (b) são apresentadas, de duas maneiras, as diferenças de energia para a molécula BDAH$_4$, acoplada aos eletrodos metálicos, perder os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio: (i) com os átomos de hidrogênio se ligando ao plano dos eletrodos e (ii) com os átomos de hidrogênio formando moléculas de H_2. O zero no eixo da energia foi definido como sendo a energia total das geometrias, para os eletrodos de Au e Ag, com a molécula BDAH$_4$, ou seja, com os átomos de hidrogênio ligados ao grupo amina. Na Figura 3.1 (c) e (d) são apresentadas, para os eletrodos de Ag e Au, as geometrias correspondentes ao processos de perda dos átomos de hidrogênio do grupo amina, na molécula BDAH$_4$. Conforme pode ser visto, para as duas rotas é necessário um acréscimo de energia em torno de ~ 4 eV, para formar a molécula sem

os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio (BDA). Além disso, para ambas as junções (Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au), é mais favorável energeticamente os átomos de hidrogênio formarem moléculas H_2, que se acoplarem no plano dos eletrodos. Desta forma, as junções com os eletrodos de Au e Ag acoplados a molécula BDAH$_4$ são energeticamente mais favoráveis, que as junções contendo a molécula BDA. No entanto, a investigação da molécula BDA acoplada aos eletrodos metálicos ainda assim é importante, devido às novas propriedades que estas junções podem possuir.

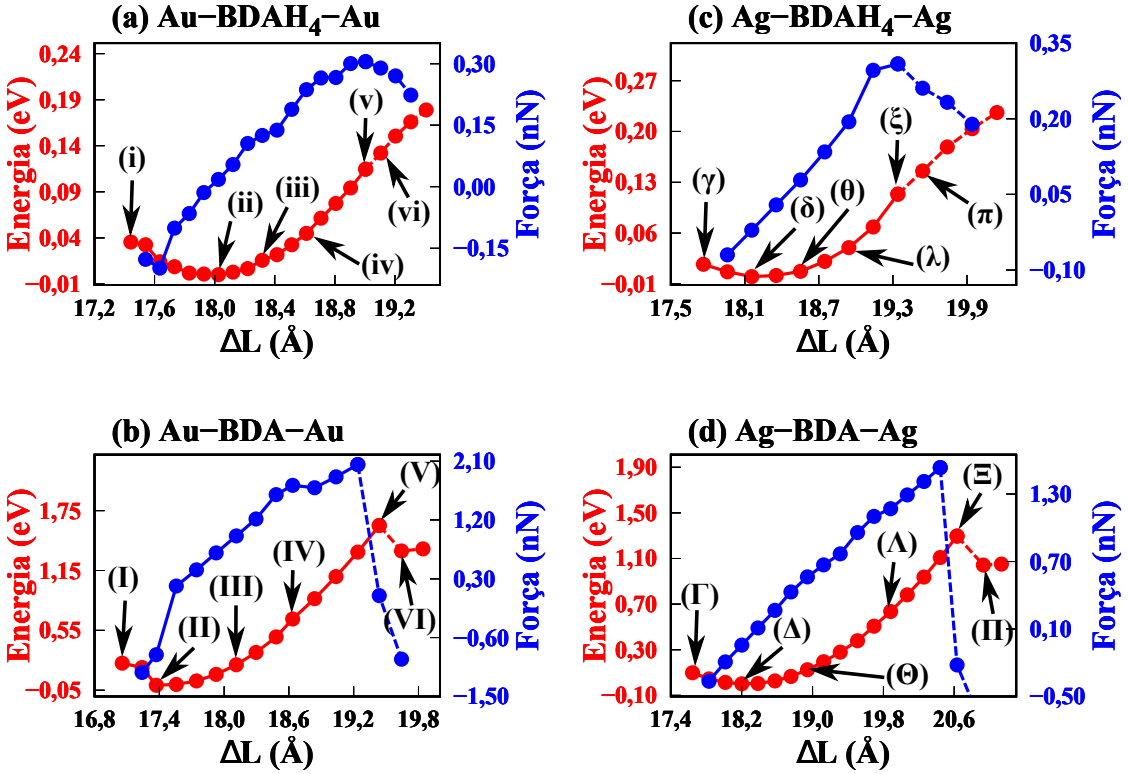


Figura 3.2 – Gráficos da energia total (curvas vermelhas) e força de ruptura (curvas azuis), em função da separação dos eletrodos, para as junções moleculares: (a) Au/BDAH$_4$/Au; (b) Au/BDA/Au; (c) Ag/BDAH$_4$/Ag; e (d) Ag/BDA/Ag. O zero na curva da energia total é definido como o valor correspondente à condição de menor energia para a respectiva junção molecular.

Na Figura 3.2 (a-d) são apresentados os gráficos da energia total e também da força de ruptura das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$,BDA/Ag,Au em função da separação dos eletrodos. Nos gráficos da energia total, definimos o valor zero como a energia total correspondente a geometria na condição de maior estabilidade energética para cada sistema. Além disso, pode ser observado nos gráficos da energia total, que as distensões de todas as junções se assemelham a distensões elásticas até a condição imediatamente antes da ruptura,

onde ocorre uma deformação plástica com a consequente quebra das junções. Os índices indicados nas curvas de energia total, para as junções moleculares, estão associados com as estruturas apresentadas na Figura 3.3 (a) e (b), para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, e na Figura 3.4 (a) e (b) para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au.

Conforme pode ser observado nas Figuras 3.2 (a) e (c), tanto a energia necessária para ruptura, quanto à força de ruptura das junções Au/BDAH$_4$/Au e Ag/BDAH$_4$/Ag são aproximadamente iguais. Para a junção Au/BDAH$_4$/Au, obtivemos uma variação de energia total de $\sim$ 0,11 eV e uma força de ruptura de 0,30 nN. Para a junção Ag/BDAH$_4$/Ag, foi obtido uma variação de energia total de $\sim$ 0,11 eV e uma força de ruptura de 0,31 nN. O valor obtido para a força de ruptura da junção Au/BDAH$_4$/Au é inferior ao valor disponível na literatura. Para esta junção [10] estes valores correspondem a $0{,}53 \pm 0{,}09$ nN para o resultado experimental e 0,46 nN para o resultado teórico. Neste mesmo artigo, os autores justificaram que a força de ruptura pode sofrer variações de 0,1 nN à 0,2 nN, com mudanças na estrutura da junção. Desta forma, considerando estes aspectos, o valor obtido para a força de ruptura da junção Au/BDAH$_4$/Au (0,30 nN) está em bom acordo com a literatura.

Nos quadros (b) e (d), da Figura 3.2, podemos observar que tando a variação da energia, como a força de ruptura, das junções Au,Ag/BDA/Ag,Au, são significativamente superiores das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, cerca de dez vezes. Os valores obtidos para a energia e força de ruptura da junção Au/BDA/Au (Ag/BDA/Ag) são: $\sim$ 1,60 eV ($\sim$ 1,30 eV) e $\sim$ 2,05 nN ($\sim$ 1,53 nN), respectivamente. Estes aumentos significativos tanto da energia quanto da força de ruptura das junções Au,Ag/BDA/Ag,Au, em relação às junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au ocorrem devido à molécula BDA interagir mais intensamente com os átomos dos eletrodos, do que a molécula BDAH$_4$. Conforme será discutido nas Figuras 3.6 e 3.7.

Nas Figuras 3.3 e 3.4 (a,b) são apresentadas as representações da evolução estrutural das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au e Au,Ag/BDA/Ag,Au, conforme indicadas nos gráficos da energia total para estes sistemas (Figura 3.2). São indicados também a separação dos eletrodos (ΔL) para todas as junções. Além disso, como pode ser observado nas Figuras

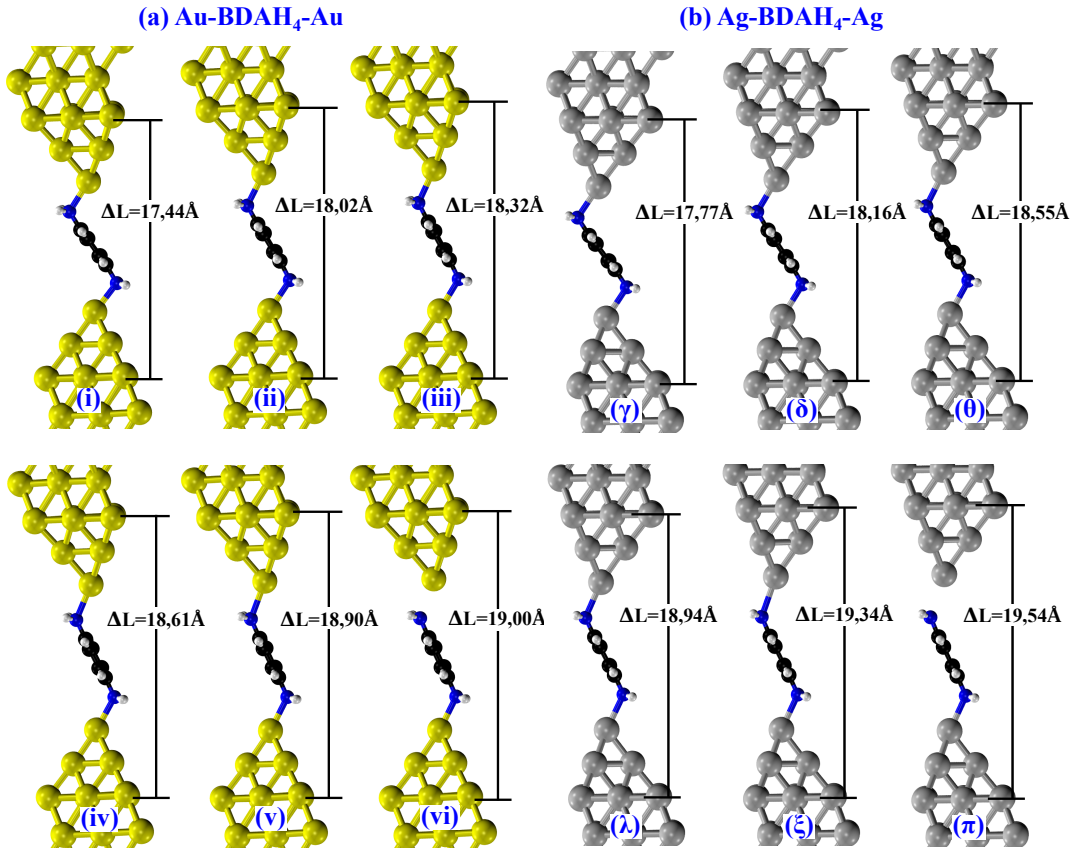


Figura 3.3 – Representação esquemática da evolução das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, em função da separação dos eletrodos metálicos, onde os índices indicados na Figura 3.2 (a) e (c) correspondem aos quadros apresentados para a junção (a) Au/BDAH$_4$/Au e (b) Ag/BDAH$_4$/Ag, respectivamente. ΔL corresponde ao valor da separação dos eletrodos.

3.3 e 3.4, em todas as junções moleculares a ruptura ocorre entre o átomo da ponta do eletrodo e o átomo de nitrogênio (Au,Ag – N).

Na Figura 3.3 pode ser visto que a junção Ag/BDAH$_4$/Ag possui um elongamento maior que a junção Au/BDAH$_4$/Au. Sendo ΔL = 0,88 Å para a junção Au/BDAH$_4$/Au e ΔL = 1,19 Å para Ag/BDAH$_4$/Ag. Essa característica da junção Ag/BDAH$_4$/Ag se reorganizar por elongações maiores que a junção Au/BDAH$_4$/Au também já foi observada na literatura [9]. Assim, embora as junções contendo os eletrodos de Au e Ag possuam as mesmas variações de energia e força para ruptura, a junção Ag/BDAH$_4$/Ag se reorganiza por elongações maiores a fim de manter a molécula acoplada aos eletrodos. Este resultado indica que a molécula BDAH$_4$ deve interagir mais intensamente com os eletrodos de Ag do que de Au. Para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au este comportamento também pode ser observado na Figura 3.4, onde a junção Au/BDA/Au possui uma elongação de 2,05 Å,

enquanto a junção Ag/BDA/Ag suporta uma elongação de 2,34 Å (como pode ser visto na Tabela 3.1).

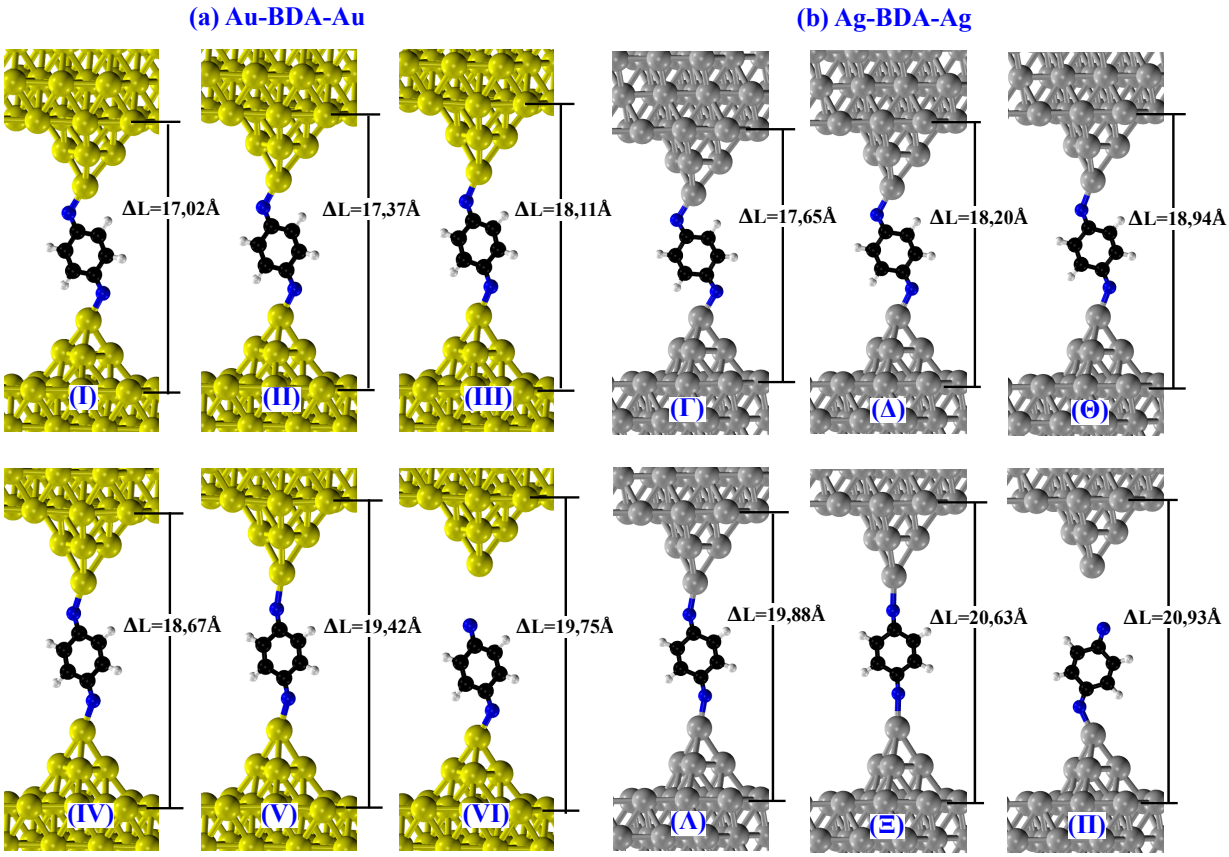


Figura 3.4 – Representação da evolução das junções moleculares Au,Ag/BDA/Ag,Au, em função da separação dos eletrodos. Aqui os índices indicados nos quadros das junções (a) Au/BDA/Au e (b) Ag/BDA/Ag correspondem respectivamente as geometrias relaxadas no gráfico da energia total, Figura 3.2 nos quadros (b) e (d).

A Figura 3.5 mostra uma representação esquemática da junção molecular, onde podemos identificar os átomos que utilizamos para obter os parâmetros estruturais apresentados na Tabela 3.1 (desconsiderando os átomos de hidrogênio ligados no átomo de nitrogênio, para as junções contendo a molécula BDA). Estes parâmetros são definidos como: primeiro plano (FL – *first layer*); base da pirâmide (BP – *base of the pyramid*); ápice da pirâmide (AP – *apex of the pyramid*); átomos de nitrogênio (N), carbono de referência (C), carbono orto (C_O), carbono meta (C_M), carbono para (C_P), ângulo formado entre a direção da ligação AP − N e a direção perpendicular ao plano ($\theta^{L,R}$), e também o ângulo formado entre os átomos de carbono (θ_1).

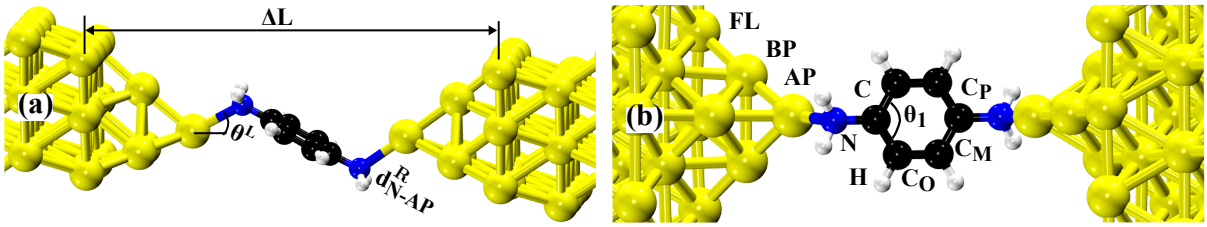


Figura 3.5 – Representação esquemática das junções moleculares, onde são apresentados os parâmetros estruturais que serão discutidos na Tabela 3.1. De modo que devemos desconsiderar os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio para as junções contendo a molécula BDA.

Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros estruturais das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$,BDA/Ag,Au nas condições de menor energia e também imediatamente antes da ruptura, conforme identificado pelos índices apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4. Além disso, também são mostradas as variações desses parâmetros com o estiramento das junções, indicado por "var par". A culuna "var par"corresponde a subtração do parâmetro na condição imediatamente antes da ruptura pela condição de menor energia.

Tabela 3.1 – Parâmetros estruturais das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au e Au,Ag /BDA/Ag,Au. Todos os parâmetros podem ser identificados na Figura 3.5. As distâncias estão em Å e os ângulos estão em graus. Os índices: (ii), (δ), (II) e (Δ) correspondem as condições de menor energia e, (v), (ξ), (V) e (Ξ) correspondem a condição imediatamente antes da ruptura.

parâm.	Au/BDAH$_4$/Au			Ag/BDAH$_4$/Ag			Au/BDA/Au			Ag/BDA/Ag		
	(ii)	(v)	var par	(δ)	(ξ)	var par	(II)	(V)	var par	(Δ)	(Ξ)	var par
d^{L}_{C-N}	1,43	1,42	-0,01	1,43	1,42	-0,01	1,31	1,31	0,00	1,30	1,30	0,00
d^{R}_{C-N}	1,43	1,44	0,01	1,43	1,43	0,01	1,31	1,31	0,00	1,30	1,30	0,00
d_{C-C_O}	1,42	1,43	0,00	1,42	1,42	0,00	1,48	1,51	0,02	1,49	1,50	0,01
$d_{C_O-C_M}$	1,42	1,42	0,00	1,42	1,42	0,00	1,49	1,50	0,01	1,49	1,50	0,01
$d_{C_M-C_P}$	1,41	1,41	0,00	1,41	1,41	0,00	1,37	1,38	0,01	1,37	1,38	0,01
θ_1	119,0	118,1	-0,9	118,6	117,9	-0,7	116,5	113,1	-3,3	115,7	113,3	-2,31
d^{L}_{BP-AP}	2,18	2,21	0,03	2,25	2,28	0,03	2,19	2,40	0,22	2,26	2,56	0,30
d^{L}_{FL-BP}	2,34	2,36	0,01	2,39	2,41	0,02	2,30	2,45	0,15	2,41	2,57	0,16
d^{R}_{BP-AP}	2,19	2,22	0,03	2,25	2,29	0,04	2,18	2,38	0,20	2,26	2,56	0,30
d^{R}_{FL-BP}	2,37	2,39	0,02	2,40	2,42	0,03	2,34	2,47	0,13	2,40	2,55	0,15
d^{L}_{AP-N}	2,43	2,50	0,06	2,53	2,59	0,06	2,04	2,13	0,09	2,12	2,36	0,24
d^{R}_{AP-N}	2,45	2,77	0,32	2,52	2,85	0,33	2,04	2,33	0,29	2,13	2,33	0,20
θ^{L}	36,3	29,1	-7,2	32,9	26,2	-6,7	28,8	16,6	-12,2	27,6	2,4	-25,2
θ^{R}	29,9	22,1	-7,8	31,8	20,6	-11,3	29,6	8,1	-21,5	29,8	2,3	-27,5
ΔL	18,02	18,90	0,88	18,16	19,34	1,19	17,37	19,42	2,05	18,20	20,63	2,43

Na Tabela 3.1 podemos observar que os parâmetros relacionados às geometrias das moléculas BDAH$_4$ e BDA (primeiro conjunto de parâmetros) quando estão acopladas aos eletrodos de Au, são iguais aos parâmetros obtidos para os eletrodos de Ag. Nas respectivas

junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au e Au,Ag/BDA/Ag,Au. Além disso, a menos do ângulo θ_1 das junções Au,Ag/BDA/Ag,Au, todos os parâmetros relacionados às moléculas BDAH$_4$ e BDA se mantém inalterados com o estiramento das junções. Este comportamento em comum das junções moleculares pode ser explicado por diferentes razões. Nas junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, a molécula BDAH$_4$ interage menos intensamente com os eletrodos, como pode ser visto na Figura 3.6, onde são apresentadas as análises populacionais de Mulliken e também a energia de ligação destas junções. Desta forma, independente dos eletrodos de Au, ou Ag, a molécula terá a mesma conformação de equilíbrio e se mantém inalterada com os estiramentos. Por outro lado, para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au os átomos de nitrogênio interagem mais intensamente tanto com os átomos do ápice da pirâmide dos eletrodos, como também com os átomos de carbono ligados a eles (carbono de referência, C, e carbono Para, C$_P$), devido os átomos de nitrogênio possuírem ligações pendentes. Assim, com estas intensas interações a molécula BDA não sofrerá alterações estruturais ao mudar o eletrodo, na condição de menor energia, bem como com o estiramento. Desta forma, o estiramento das junções Au,Ag/BDAH$_4$,BDA/Ag/Au ocorre devido à capacidade de reorganização dos átomos dos eletrodos, bem como da ligação dos átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio.

Pode ser observado no segundo conjunto de parâmetros, na Tabela 3.1, que as distâncias entre os átomos que formam as pirâmides dos eletrodos, na condição de menor energia, são ligeiramente maiores para o eletrodos de Ag do que para o Au. A razão para esse aumento pode ser atribuída ao parâmetro de rede da estrutura cúbica de face centrada (*Face Centered Cubic* – FCC) da prata (4,09 Å) ser maior que do ouro (4,08 Å) [77]. Além disso, para as junções contendo a molécula BDAH$_4$, estes parâmetros não sofrem variações significativas em função da distensão dos eletrodos de Ag e Au. No entanto, para as junções contendo a molécula BDA são observadas variações significativas com a elongação dos eletrodos de Au e Ag, até a condição imediatamente antes da ruptura, o que está em acordo com a intensa interação dos eletrodos com a molécula BDA a fim de manter a junção molecular estável por maiores elongações.

No terceiro conjunto de parâmetros da Tabela 3.1 são apresentadas as propriedades

estruturais da ligação AP − N dos eletrodos de Au e Ag. Pode ser observado nas junções contendo a molécula $BDAH_4$, que estas ligações na junção contendo os eletrodos de Ag são $\sim 0{,}1$ Å maior que nos eletrodos Au. Além do mais, com o aumento da separação dos eletrodos, as ligações $Au^{AP} - N$ e $Ag^{AP} - N$ sofrem aproximadamente as mesmas distensões, mas a variação do ângulo θ^R na junção $Ag/BDAH_4/Ag$ é maior que na junção $Au/BDAH_4/Au$. Desta forma, a elongação da junção $Ag/BDAH_4/Ag$ será maior $\sim 0{,}3$ Å que a junção $Au/BDAH_4/Au$, conforme pode ser visto nas variações dos parâmetros ΔL. Para a condição de menor energia, os ângulos θ^L e θ^R para a junção contendo os eletrodos de Au não são simétricos, enquanto para junção com os eletrodos de Ag são simétricos. Este resultado também foi observado em um trabalho publicado por Venkataraman et al. [57], onde a energia total, para as junções formadas por uma série de moléculas alcanos com terminações em aminas acopladas aos eletrodos de Au, sofrem pequenas variações com a mudança dos ângulos relacionados à ligação Au − N. Sendo assim, essa assimetria nos ângulos θ^L e θ^R para a junção $Au/BDAH_4/Au$ pode ser justificada devida à energia total ser pouco sensível a variações destes ângulos.

Os parâmetros estruturais da ligação entre os átomos de nitrogênio e átomo do ápice da pirâmide, das junções Au,Ag/BDA/Ag,Au, são apresentados no terceiro conjunto de parâmetros da Tabela 3.1. Podemos observar que na condição de menor energia, a junção contendo os eletrodos de Ag é cerca de 0,1 Å maior que a junção com os eletrodos de Au, conforme também foi observado para as junções $Au,Ag/BDAH_4/Ag,Au$. Com a elongação das junções, tanto a distensão da ligação $Ag^{AP} - N$, quanto a variação dos ângulos θ^L e θ^R para a junção Ag/BDA/Ag são maiores que para a junção Au/BDA/Au. A razão para essas maiores variações na junção Ag/BDA/Ag pode ser entendida por meio das análises populacionais de Mulliken [1] e, também, da energia de ligação destas junções, conforme será discutido na Figura 3.7. Sendo assim, a elongação da junção Ag/BDA/Ag (ΔL = 2,43 Å) ser superior a da junção Au/BDA/Au (ΔL = 2,05 Å) pode ser justificada devido às características da ligação $Ag^{AP} - N$, bem como o rearranjo dos átomos que formam as pirâmides nos eletrodos de Ag (segundo conjunto de parâmetros). Além disso,

[1] A discussão sobre a análise populacional de Mulliken pode ser encontrada no artigo original de Mulliken [78].

também pode ser observado que os ângulos θ^L e θ^R nas junções com a molécula BDA são simétricos, na condição de menor energia. No entanto, com o estiramento, esta simetria é mantida apenas a junção para a condição Ag/BDA/Ag.

Nos quadros (a) e (c), da Figura 3.6, são apresentadas em função dos estiramentos das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, as análises populacionais de Mulliken referente ao *overlap* de cargas entre os átomos do ápice da pirâmide com nitrogênio, bem como os átomos de carbono e hidrogênio ligados ao nitrogênio, do lado esquerdo e direito. Nos quadros (b) e (d) desta Figura, são apresentadas as energias de ligação entre os átomos do ápice da pirâmide ($X^{AP}_{L,R}$) com os átomos de nitrogênio ($N_{L,R}$), calculadas para o lado esquerdo e direito destas junções, onde $X^{AP}_{L,R}$ pode ser $Au^{AP}_{L,R}$, ou $Ag^{AP}_{L,R}$. No Apêndice E é apresentado a forma que as energias de ligação foram calculadas.

Ainda na Figura 3.6 (a) e (c), pode ser observado que somente os átomos de nitrogênio possuem *overlap* de carga significativo com os átomos do ápice da pirâmide, tanto para a junção Au/BDAH$_4$/Au quanto Ag/BDAH$_4$/Ag. O que mostra que a interação entre a molécula BDAH$_4$ e o eletrodo de Au, ou Ag, ocorre predominantemente devido aos átomos do ápice da pirâmide e o átomo de nitrogênio. Além disso, podemos observar nos quadros (a) e (c), que os valores obtidos para a análise populacional de *overlap* são próximos, para os átomos $Au^{AP}_{L,R} - N_{L,R}$ ($\sim 0{,}045e$) e $Ag^{AP}_{L,R} - N_{L,R}$ ($\sim 0{,}06e$) nas junções Au/BDAH$_4$/Au e Ag/BDAH$_4$/Ag, respectivamente. Sendo assim, podemos acreditar que o aumento na elongação da junção Ag/BDAH$_4$/Ag, com relação à junção Au/BDAH$_4$/Au, ocorre devido à quantidade de carga compartilhada ente o átomo N e os eletrodos de $Ag^{AP}_{L,R}$ ser maior que na junção $Au^{AP}_{L,R}$. Além disso, podemos observar que o *overlap* de cargas do lado esquerdo ($Ag^{AP}_{L} - N_L$) e direito ($Ag^{AP}_{R} - N_R$) da junção Ag/BDAH$_4$/Ag são simétricos para pequenas distensões, enquanto na condição próximo da ruptura ocorre diferenças significativas. Para a junção Au/BDAH$_4$/Au, com o aumento da separação dos eletrodos o lado esquerdo da junção ($Au^{AP}_{L} - N_L$) se mantém constante, enquanto o lado direito ($Au^{AP}_{R} - N_R$) decresce. O que está em acordo com a assimetria observada para os ângulos θ^R e θ^L das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au (Tabela 3.1).

Nos quadros (b) e (d), da Figura 3.6, podemos observar que as energias de liga-

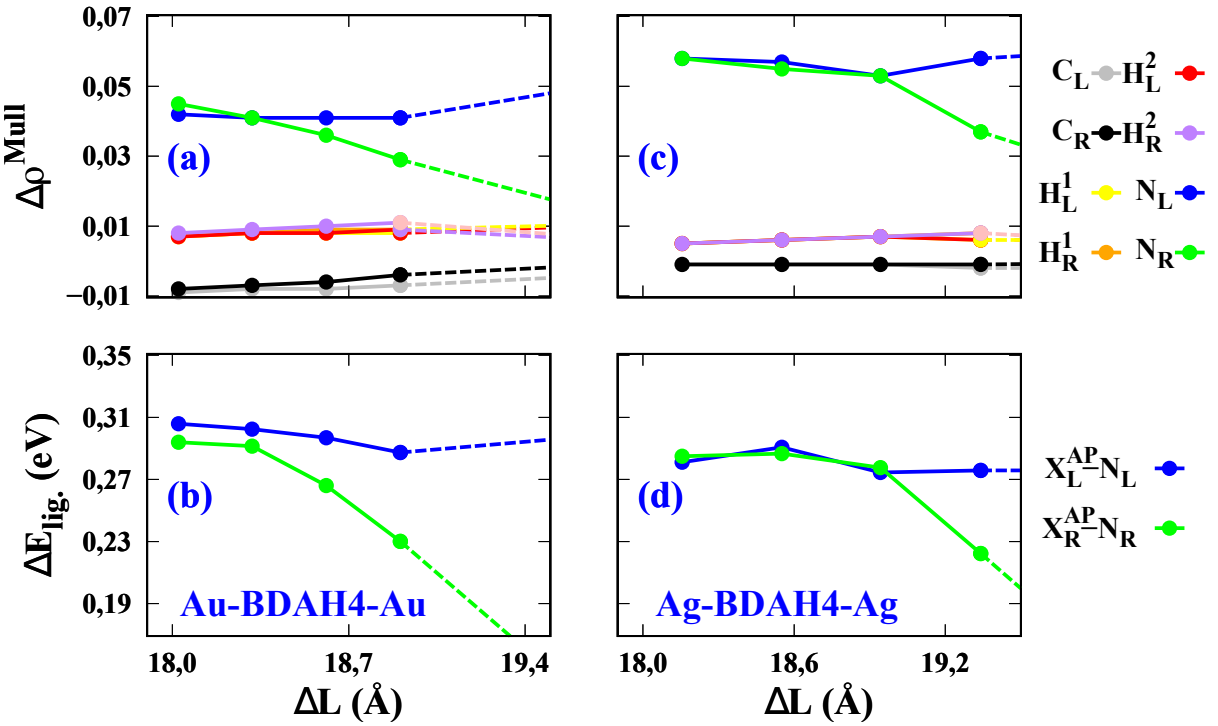


Figura 3.6 – Análise populacional de Mulliken, em função da separação dos eletrodos, da carga compartilhada entre os átomos do ápice da pirâmide ($Au^{AP}_{L,R}$ ou $Ag^{AP}_{L,R}$) com os átomos: nitrogênio ($N_{L,R}$); carbono ($C_{L,R}$); e hidrogênio ligados ao nitrogênio ($H^{1,2}_{L,R}$), nas junções (a) Au/BDAH$_4$/Au e (c) Ag/BDAH$_4$/Ag. Energia de ligação entre os eletrodos ($Au^{AP}_{L,R}$ ou $Ag^{AP}_{L,R}$) e a molécula BDAH$_4$ das junções (b) Au/BDAH$_4$/Au e (d) Ag/BDAH$_4$/Ag.

ção ($X^{AP}_{L,R} - N_{L,R}$), para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, possuem um comportamento semelhante à análise populacional de Mulliken. De modo que, a energia de ligação das junções Au/BDAH$_4$/Au e Ag/BDAH$_4$/Ag são semelhantes ($\sim 0{,}30\ eV$). Além disso, para pequenas distensões da junção Ag/BDAH$_4$/Ag, a energia de ligação do lado esquerdo ($Ag^{AP}_L - N_L$) é aproximadamente igual à do lado direito ($Ag^{AP}_R - N_R$). Já para a junção Au/BDAH$_4$/Au é observado que a energia de ligação do lado esquerdo ($Au^{AP}_L - N_L$) se mantém aproximadamente constante, até a condição imediatamente antes da ruptura, enquanto no lado direito ($Au^{AP}_R - N_R$), esta energia decresce com o aumento da separação dos eletrodos.

Na Figura 3.7 (a) e (c) são apresentadas, em função do estiramento, as análises populacional de Mulliken entre os átomos de nitrogênio e carbono ligados ao nitrogênio, com os átomos do ápice da pirâmide, para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au. Nos quadros (b) e (d) (Figura 3.7), são apresentadas as energias de ligação entre os átomos do ápice

da pirâmide($X^{AP}_{L,R}$) com os átomos de nitrogênio ($N_{L,R}$), do lado esquerdo e direito, destas junções.

Na Figura 3.7 (a) e (c) pode ser observado, de maneira semelhante às junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, que somente os átomos de nitrogênio compartilham cargas para formar as ligações do lado esquerdo e direito das junções Au,Ag/BDA/Ag,Au. Além disso, é possível verificar que a junção Au/BDA/Au possui valores iguais para a carga de *overlap* entre os átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio, do lado esquerdo ($Au^{AP}_{L} - N_L$) e direito ($Au^{AP}_{R} - N_R$), para pequenos estiramentos da junção. Enquanto, próximo da ruptura, o *overlap* entre as cargas do lado direito sofre um decréscimo significativo e no lado esquerdo se mantém aproximadamente constante. Para a junção Ag/BDA/Ag, pode ser notado que os *overlap* de cargas são aproximadamente iguais até imediatamente antes da ruptura. Além disso, estas cargas entre os átomos do ápice da pirâmide e o nitrogênio sofrem um decréscimo significativo com o estiramento da junção.

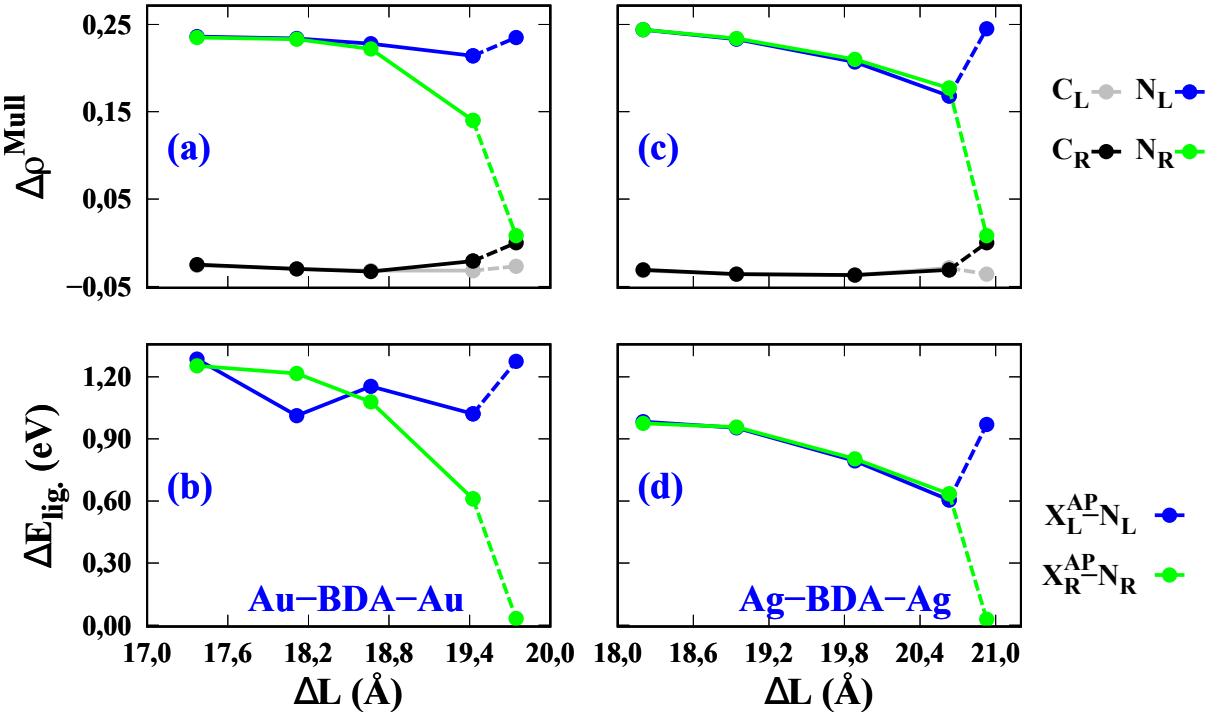


Figura 3.7 – Análises populacionais de Mulliken para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au em função dos estiramentos das mesmas, (a) e (c) . Energias de ligação para as junções moleculares Au,Ag/BDA/Ag,Au em função dos estiramentos,(b) e (d).

Na Figura 3.7 (b) e (d), pode ser visto que a energia de ligação da junção

Au/BDA/Au é maior que da junção Ag/BDA/Ag como, por exemplo, para condição de menor energia: $Au_L^{AP} - N_L \sim Au_R^{AP} - N_R = 1{,}25$ eV ; e $Ag_L^{AP} - N_L \sim Ag_R^{AP} - N_R = 0{,}98$ eV. No quadro (b) pode ser observado que, em função do aumento da separação dos eletrodos, as energias de ligação do lado esquerdo e direito diferem significativamente. No lado esquerdo, a energia de ligação possui valores próximos de ~ 1 eV, enquanto do lado direito esta decresce para zero com o estiramento. Contudo, no quadro (d), as energias de ligação do lado esquerdo e direito são aproximadamente iguais, até a condição imediatamente antes da ruptura. Assim, acreditamos que a junção Ag/BDA/Ag possui uma maior elongação ($\Delta L = 2{,}43$ Å), com relação a junção Au/BDA/Au ($\Delta L = 2{,}05$ Å), devido a este decréscimo simétrico do *overlap* de cargas e também da energia de ligação, com o estiramento. Para a junção Au/BDA/Au, a assimetria do *overlap* de cargas, bem como a energia de ligação, com o estiramento da mesma, leva a um enfraquecimento da ligação do lado direito. Assim, com o lado direito da junção enfraquecido, esta junção se rompe com um estiramento menor que a junção contendo os eletrodos de Ag.

Ao compararmos as análises populacionais de Mulliken, bem como as energias de ligação, das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au com as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au, podemos observar que há um aumento significativo tanto do *overlap* de cargas, quanto nas energias de ligação das junções contendo a molécula BDA, com relação às junções contendo a molécula BDAH$_4$. Esse aumento ocorre devido à molécula BDA interagir de forma mais intensa com os eletrodos metálicos do que a molécula BDAH$_4$. Além disso, está em conformidade com o resultado obtido para a energia total e força para ruptura das junções contendo a molécula BDA.

Na Figura 3.8 é apresentada a densidade local de estados (*Local Density of States* – LDOS) para as moléculas isoladas BDAH$_4$ e BDA, bem como, as junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$,BDA/Ag,Au. Como pode ser observado nos quadros (a) e (d), ocorre mudanças significativas dos orbitais moleculares, ao retirarmos os átomos de hidrogênio. Assim, o HOMO e o LUMO na molécula BDAH$_4$ passam a corresponder ao LUMO e ao LUMO + 1 na molécula BDA. Por outro lado, o orbital HOMO na molécula BDA não é observado na molécula BDAH$_4$, e este possui uma característica de ser orbital do tipo-p e

localizado sobre os átomos de nitrogênio.

A partir da análise das PDOS destas junções moleculares (conforme serão discutidas a seguir na Figura 3.9), foi possível identificar os orbitais HOMO, LUMO e LUMO + 1 das moléculas $BDAH_4$ e BDA acopladas entre os eletrodos de Au e Ag. Desta forma, assim como para as moléculas isoladas, em que ocorrem mudanças significativas nos orbitais de fronteira, nas junções moleculares também são observadas estas mudanças. Desta forma, os orbitais HOMO e LUMO na molécula $BDAH_4$ correspondem aos orbitais LUMO e LUMO + 1 na molécula BDA, bem como, o HOMO da molécula BDA possui a característica de um orbital tipo-p sobre os átomos de nitrogênio. Além disso, pode ser observado que apenas a junção Au/$BDAH_4$/Au possui uma densidade de carga significativa na região do HOMO, o que indica que as moléculas se acoplam de maneira diferente aos eletrodos de Au e Ag. Assim, dependendo da posição dos orbitais moleculares com relação ao nível de Fermi e também das densidades de cargas que estes eletrodos possuem na região deste nível, a junção poderá apresentar melhores propriedades de transporte eletrônico, ou não. A seguir, discutiremos a posição destes orbitais de fronteira com relação ao nível de Fermi, para as junções moleculares estudadas no Capítulo.

Na Figura 3.9 (a) e (d) são apresentadas as densidades projetadas de estado (*Projected Density Of States* – PDOS) com *spin up* (↑) e *spin down* (↓) para as moléculas isoladas $BDAH_4$ e BDA. Além disso, são apresentadas também as PDOS com *spin up* (↑) e *spin down* (↓) das junções moleculares Au,Ag/$BDAH_4$,BDA/Ag,Au, nos quadros (b - c) e (e - f). A forma que a densidade projetada de estados é cálculada é apresentada no Apêndice D.

Ao analisarmos a Figura 3.9, nos quadros (a) e (d), é possível perceber que os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO), da molécula $BDAH_4$, sofrem mudanças significativas ao se retirar os átomos de hidrogênio dos grupos amino (molécula BDA). De modo que na molécula BDA há um decréscimo da diferença de energia HOMO − LUMO, que corresponde a $\sim$ 2,65 eV, enquanto para a molécula $BDAH_4$ corresponde a $\sim$ 3,17 eV (como pode ser visto na Figura 3.9). Além do mais, ao retirar os átomos de hidrogênio

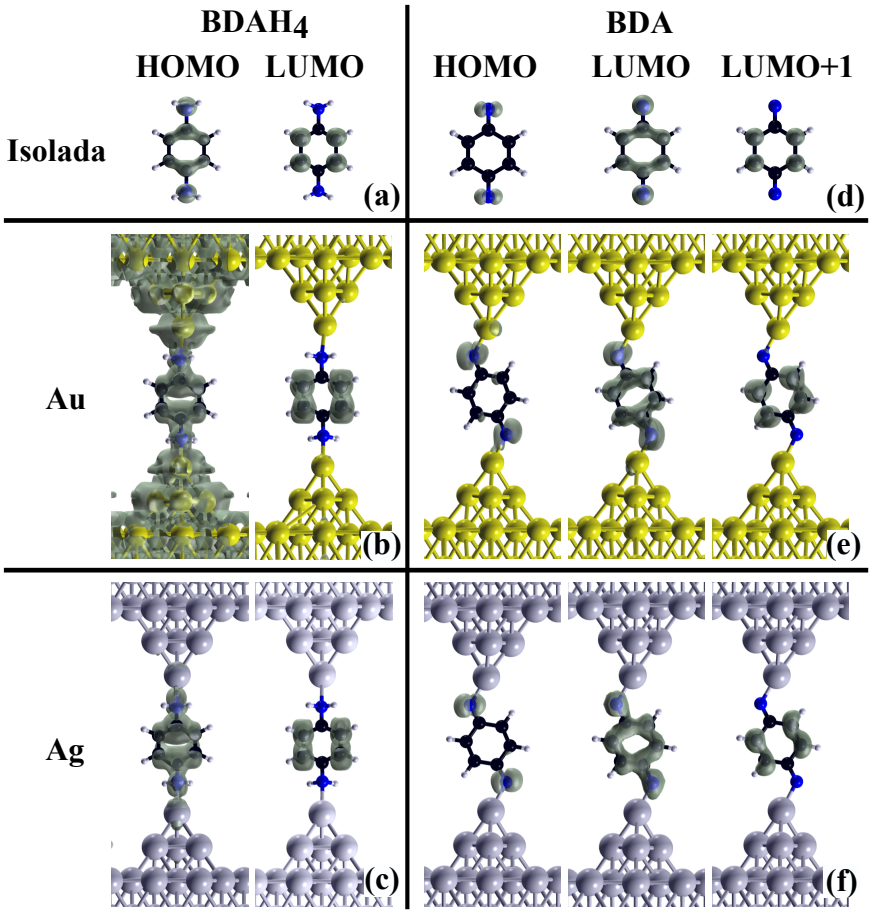


Figura 3.8 – Densidades locais de estados das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$, BDA/Ag,Au e também das moléculas isoladas para os orbitais moleculares: HOMO, LUMO e LUMO + 1.

da molécula BDAH$_4$, a molécula BDA passa a ter diferença de *spin* ($S_{pol} = 2e$) [2]. Esta diferença de *spin* corresponde a um elétron desemparelhado com *spin up* em cada átomo de nitrogênio.

Ao analisarmos as PDOS das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, Figura 3.9 (b) e (c), pode ser visto que, a partir das linhas pontilhadas indicando os orbitais de fronteira, os quais foram apresentados de forma explicita na Figura 3.8, a diferença de energia HOMO-LUMO sofre variações devido às ligações com os eletrodos de Au e Ag. Aqui, esta diferença corresponde a: $\sim$ 3,17 eV para a molécula BDAH$_4$ isolada; $\sim$ 3,00 eV para a junção molecular Au/BDAH$_4$/Au e 3,49 eV para a junção molecular Ag/BDAH$_4$/Ag. Como pode ser visto, os orbitais moleculares das junções, HOMO e LUMO, são deslocados para mais baixas energias, com relação à molécula BDAH$_4$ isolada

[2] A diferença de *spin*, S_{pol}, é calculada comforme a equação H.1, a qual está apresentada no Apêndice H.

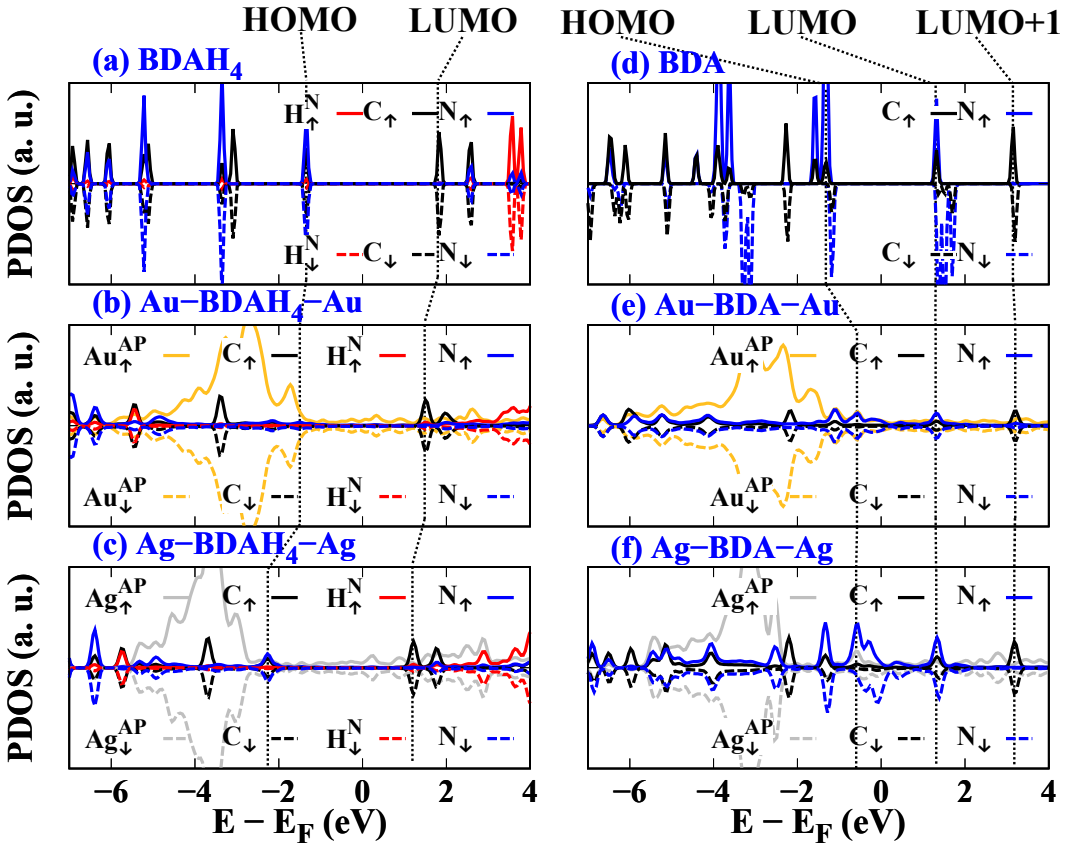


Figura 3.9 – Densidades projetadas de estados (PDOS) para *spin up* e *down*, no intervalo de −6 eV até 4 eV com relação ao nível de Fermi, para a condição de menor energia das junções moleculares: (b) Au/BDAH$_4$/Au; (c) Ag/BDAH$_4$/Ag; (e) Au/BDA/Au; e (f) Ag/BDA/Ag. Também é apresentado nos quadros (a) e (d) as PDOS psra *spin up* e *down* para as moléculas isoladas BDAH$_4$ e BDA, respectivamente. Na PDOS são utilizados os seguintes átomos: carbono, nitrogênio, hidrogênio ligado ao nitrogênio, e átomos do ápice da pirâmide.

(quadro (a)), conforme demarcado na Figura 3.9. Além disso, tanto o HOMO quanto LUMO estão a mais de 1 eV distante do nível de Fermi, na sua respectiva junção. Uma vez que $E_{HOMO}^{Au/BDAH_4/Au} \sim -1{,}50$ eV; $E_{HOMO}^{Ag/BDAH_4/Ag} \sim -2{,}25$ eV; $E_{LUMO}^{Au/BDAH_4/Au} \sim 1{,}50$ eV; e $E_{LUMO}^{Ag/BDAH_4/Ag} \sim 1{,}23$ eV. Desta forma, devido a estas junções moleculares não possuírem orbitais com energia próxima do nível de Fermi, é de se esperar que tenham uma pequena transmitância eletrônica, conforme discutiremos a seguir.

Na Figura 3.9, nos quadros (e) e (f), são apresentadas as PDOS das junções moleculares Au,Ag/BDA/Ag,Au. Como pode ser visto, as diferenças de energia para os orbitais moleculares são aproximadamente as mesmas para ambos os eletrodos. Além do que, há um decréscimo da diferença de energia HOMO-LUMO entre a molécula BDA

isolada ($\sim$ 2,64 eV) e acoplada entre os eletrodos ($\sim$ 1,91 eV), onde o orbital HOMO é deslocado para próximo do nível de Fermi. Além disso, a diferença de *spin* nas junções é anulada ao ser acoplada aos eletrodos de Au e corresponde a $\sim 0{,}30e$ ao ser acoplada aos eletrodos de Ag (corresponde ao segundo ponto dos quadros (e) e (f) da Figura 3.10). Isso mostra que houve uma redistribuição significativa de carga, uma vez que a molécula BDA isolada possui uma diferença de *spin* ($S_{pol} = 2e$), conforme já discutido.

Conforme pode ser observado nas Figuras 3.9 (b) e (e), bem como (c) e (f), as PDOS referentes aos átomos do ápice da pirâmide nos eletrodos não sofrem mudanças significativas com relação à posição e a largura das bandas, ao retirarmos os átomos de hidrogênio dos grupos amino. No entanto, ao compararmos os quadros contendo os eletrodos de Au com os eletrodos Ag, pode ser visto que ocorre um decréscimo da largura a meia altura dessas bandas. Esse comportamento também foi observado no trabalho apresentado por Fadley e Shirley [79], onde eles notaram que há uma tendência sistemática no estreitamento da largura a meia altura das bandas correspondentes aos orbitais tipo-d, seguindo a sequência: $3d$ é mais estreita que $4d$, que por sua vez é mais estreita que $5d$.

Na Figura 3.10, são apresentadas as PDOS para as junções moleculares Au/BDA/Au e Ag/BDA/Ag, nas condições: de menor energia, quadros (a) e (b); e imediatamente antes da ruptura, quadros (c) e (d). Nos quadros, são indicados com linhas pontilhadas as posições dos orbitais $HOMO_{\uparrow}$ e $HOMO_{\downarrow}$ para estas junções. Como pode ser visto, as posições do $HOMO_{\uparrow}$ e $HOMO_{\downarrow}$, com relação ao nível de Fermi, sofrem variações significativas com o estiramento dos eletrodos. Além disso, também pode ser observado para as bandas dos elétrons do tipo$-d$, dos átomos dos ápices da pirâmide ($Au^{AP}_{\uparrow,\downarrow}$ e $Ag^{AP}_{\uparrow,\downarrow}$), que ocorre um decréscimo da largura da banda com o estiramento das junções, tanto para os eletrodos de Au, quando para os eletrodos de Ag. Este decréscimo da largura das bandas pode ter ocorrido devido ao estiramento das junções, o qual leva ao aumento da separação entre o átomo do ápice da pirâmide e a superfície do eletrodo, fazendo com que tenha um caráter mais próximo de atômico. Este comportamento pode ser visto nas variações dos parâmetros $d^{L,R}_{BP-AP}$ e $d^{L,R}_{FL-BP}$, com o estiramento, na Tabela 3.1.

Nos quadros (e) e (f) da Figura 3.10, são apresentadas, em função do estiramento, as

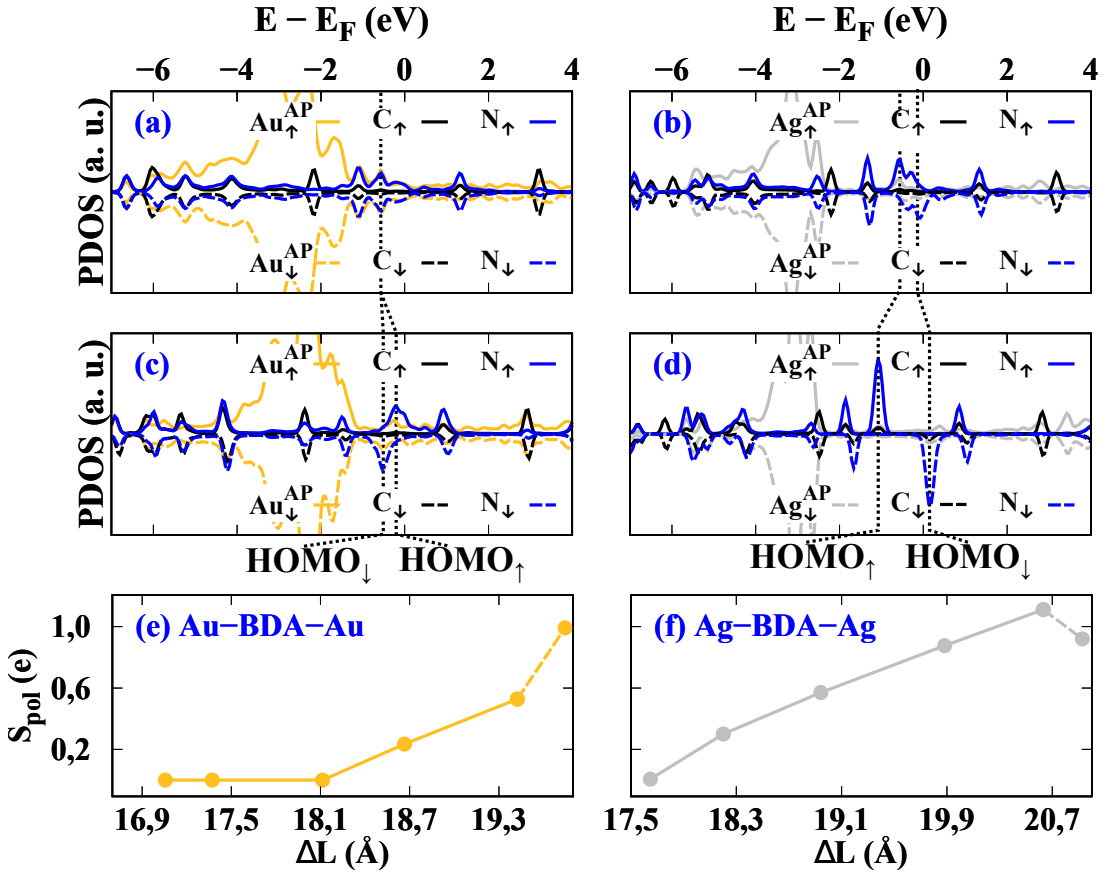


Figura 3.10 – PDOS com *spin up* e *down*, no intervalo de -6 eV até 4 eV com relação ao nível de Fermi, para as condições: de menor energia (a) Au/BDA/Au e (b)Ag/BDA/Ag , e imediatamente antes da ruptura (c) Au/BDA/Au e (d) Ag/BDA/Ag. As linhas pontilhadas indicam as posições dos orbitais moleculares HOMO com *spin up* (↑) e *down* (↓). Diferença de *spin up* e *down* para as junções (e) Au/BDA/Au e (f) Ag/BDA/Ag. Nas PDOS são utilizados os seguintes átomos: carbono, nitrogênio, e átomos do ápice da pirâmide.

diferenças de *spin* atômica (S_{pol}) para as junções moleculares Au/BDA/Au e Ag/BDA/Ag. Vale comentar que nas junções contendo a molécula BDA a diferença de *spin* surge devido aos átomos de nitrogênio, conforme já discutido para a molécula isolada (Figura 3.9). Assim, como pode ser observado, o estiramento das junções contendo a molécula BDA faz aumentar a diferença de *spin*, tendendo a recuperar o valor obtido para a molécula isolada. Acreditamos que este aumento na diferença de *spin* surge devido ao decréscimo da densidade de carga compartilhada entre os átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio (Au^{AP},$Ag^{AP} - N$), bem como da intensidade da interação, em função do estiramento das junções, conforme pode ser observado na Figura 3.7. Na junção Ag/BDA/Ag este aumento da densidade de carga com *spin up* faz que o HOMO$_\uparrow$ seja ocupado com densidade de carga

maior e, com isso, este orbital se desloca para mais baixas energias, enquanto o HOMO$_\downarrow$ se torna menos ocupado, deslocando-se para mais altas energias (se aproximando do nível de Fermi). Este comportamento da diferença de *spin* e da estrutura eletrônica também é observado para a junção Cu/BDA/Cu, conforme discutiremos no próximo Capítulo.

Para a junção Au/BDA/Au é observado um comportamento diferente, onde os átomos de nitrogênio possuem diferenças de *spin* distintas dos lados esquerdo e direito, em função do estiramento da mesma. No lado direito da junção (lado em que ocorre a ruptura da junção) é observado que o átomo de nitrogênio (N_R) para a condição próxima da ruptura apresenta uma diferença de *spin* significativa, onde a densidade de carga com *spin up* é superior à *down*. No entanto, no átomo do lado esquerdo (N_L) é observado uma pequena diferença de *spin*, onde a densidade de carga com *spin down* é superior à *up*. Assim, embora a diferença de *spin* no átomo de nitrogênio direito seja superior a do nitrogênio esquerdo fazendo que a junção tenha $S_{pol} > 0$, acreditamos que a mudança no posicionamento dos orbitais HOMO$_\uparrow$ e HOMO$_\downarrow$ seja dominada pelo átomo de nitrogênio esquerdo devido à maior densidade de carga compartilhada, para esta condição de estiramento da junção (conforme pode ser observado na Figura 3.7 (a)). Desta forma, mesmo a junção Au/BDA/Au tendo a densidade de carga com *spin up* superior *down* é o HOMO$_\uparrow$ que se desloca para maiores energias, mesmo com uma densidade de carga maior que o HOMO$_\downarrow$ (esse comportamento é contrario ao observado para a junção Ag/BDA/Ag devido à diferença de *spin* dos átomos de nitrogênio serem as mesmas do lado esquerdo e direito).

Uma vez que as propriedades de transporte eletrônico são dependentes do posicionamento dos orbitais moleculares em relação ao nível de Fermi, da forma destes orbitais e, também, da intensidade que a molécula interage com os eletrodos. Conforme pode ser visto nos quadros (b) e (d) da Figura 3.10 (junção Ag/BDA/Ag), com o estiramento, o HOMO$_\uparrow$ se afasta do nível de Fermi e o HOMO$_\downarrow$ tende a este valor para a energia. Além disso, como pode ser visto na Figura 3.10 (f), há um aumento da componente atômica de *spin up* (ou seja, um decréscimo da densidade de carga com *spin down* no orbital HOMO$_\downarrow$). Desta forma, é esperado que as componentes de *spin up* e *down* da transmitância

na junção Ag/BDA/Ag dependam de maneira significativa do estiramento dos eletrodos. Por outro lado, devido à diferença de *spin* na junção Au/BDA/Au se tornar significativa somente para separações dos eletrodos próximas da ruptura (ΔL $\sim$ 19,42 Å), conforme pode ser visto na Figura 3.10 (e) e, além disso a posição dos orbitais HOMO$_\uparrow$ e HOMO$_\downarrow$ possuem uma pequema separação, é esperado que as componentes com *spin up* e *down* da transmitância da junção Au/BDA/Au difiram somente para esta condição de estiramento.

Nos quadros (a), das Figuras 3.11 e 3.12, pode ser visto que a contribuição das densidades de estados (DOS) dos átomos de nitrogênio, carbono e hidrogênio, que compõem a molécula BDAH$_4$, estão associadas as bandas mais próximas do nível de Fermi dessas junções moleculares. Como já discutido, nas Figuras 3.8 e 3.9, nos quadros (b) e (c), estes níveis correspondem ao HOMO e LUMO da molécula BDAH$_4$. Além do mais, pode ser visto que as transmitâncias no nível de Fermi ocorrem devido ao HOMO desta molécula, o que está em acordo com a literatura para a junção Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au [9, 80, 73].

Nos quadros (b), das Figuras 3.11 e 3.12, podemos analisar a estrutura presente nas curvas de transmitância em torno do nível de Fermi (quadros (c) - (e) destas Figuras). Esta estrutura é devida aos átomos das pirâmides dos eletrodos de Au e Ag, sendo mais proeminente para o átomo do ápice da pirâmide (Au$^{\mathrm{AP}}$ e Ag$^{\mathrm{AP}}$) e menos expressiva para os átomos da base da pirâmide (Au$^{\mathrm{BP}}$ e Ag$^{\mathrm{BP}}$) e primeira camada dos eletrodos (Au$^{\mathrm{FL}}$ e Ag$^{\mathrm{FL}}$). Esta estrutura já foi observada em outro trabalho [81], onde a origem deste pico foi atribuída aos átomos dos eletrodos que possuem uma coordenação menor que seis. A posição do pico mais intenso destas estruturas, com relação ao nível de Fermi, para os eletrodos de Au é em torno de $\sim -0{,}06$ eV, enquanto para os eletrodos de Ag é em torno de $\sim$ 0,11 eV.

Nas Figuras 3.11 e 3.12, os quadros (c - e), correspondem as curvas de transmitância para as condições de menor energia ((ii) e (δ)), intermediária ((iii) e (θ)) e imediatamente antes da ruptura ((v) e (ξ)) das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au. Como pode ser visto, as bandas devidas aos orbitais correspondentes à molécula BDAH$_4$, na curva de transmitância, sofrem pequenos decréscimos com o estiramento das junções, tanto para os eletrodos de Au quanto para os eletrodos de Ag. Estas pequenas variações ocorrem em

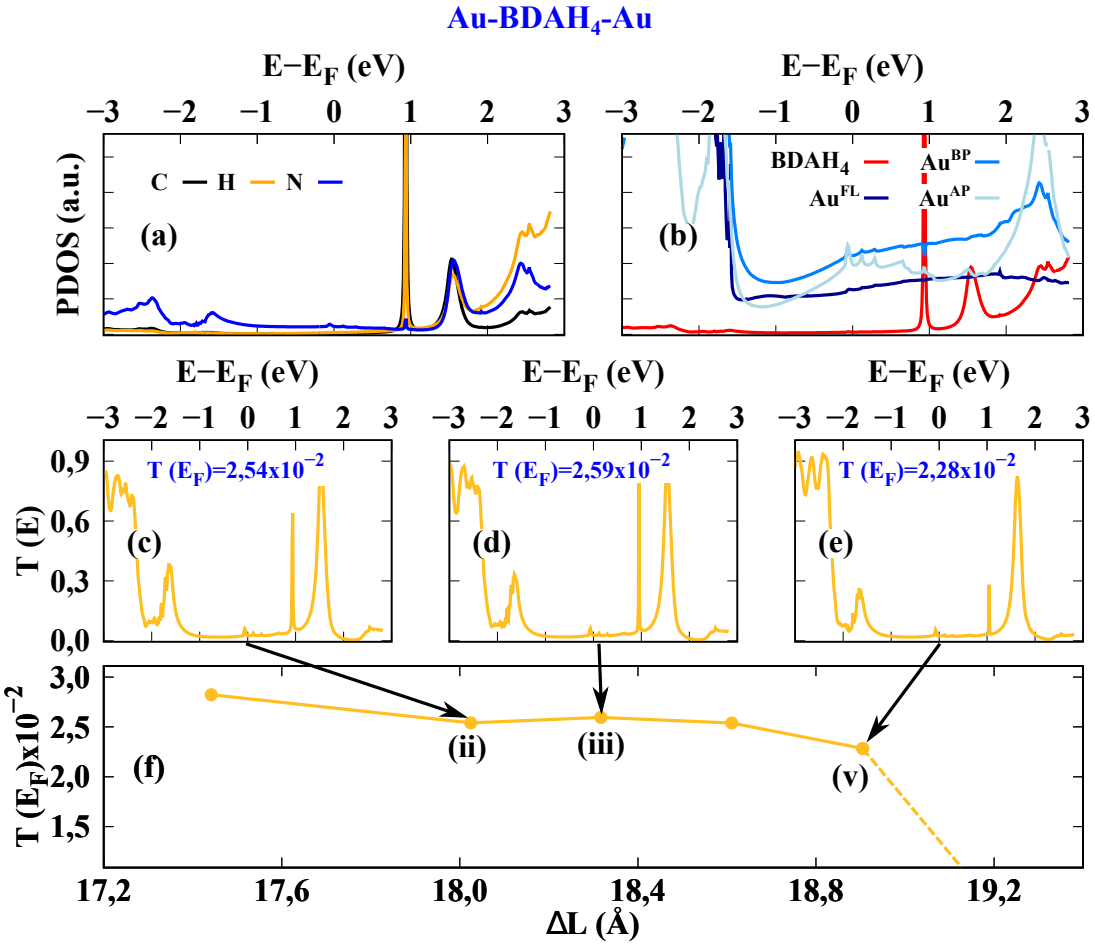


Figura 3.11 – Transmitância da junção molecular Au/BDAH$_4$/Au. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula BDAH$_4$; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Au^{AP}),base da pirâmide (Au^{BP}) e primeira camada (Au^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, juntamente com a molécula BDAH$_4$. (c) - (e) Transmitâncias da junção Au/BDAH$_4$/Au na janela de energia −3 eV até 3 eV, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (ii), (iii) e (v) na Figura 3.3 (a). (f) Transmitância no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.3 (a).

consequência da fraca interação que a molécula faz com os eletrodos metálicos, o que está em acordo com as discussões apresentadas para as características estruturais (Tabela 3.1) e eletrônicas (Figuras 3.6 e 3.9) destas junções. Desta forma, como pode ser observado nas curvas de transmitância (quadros (c - e) das Figuras 3.11 e 3.12), estas pequenas variações no nível de Fermi ocorrem devido à mudança da estrutura das pontas dos eletrodos em função do estiramento das junções.

Nos quadros (f), das Figuras 3.11 e 3.12 são apresentadas as transmitâncias no nível de Fermi das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, em função dos estiramentos

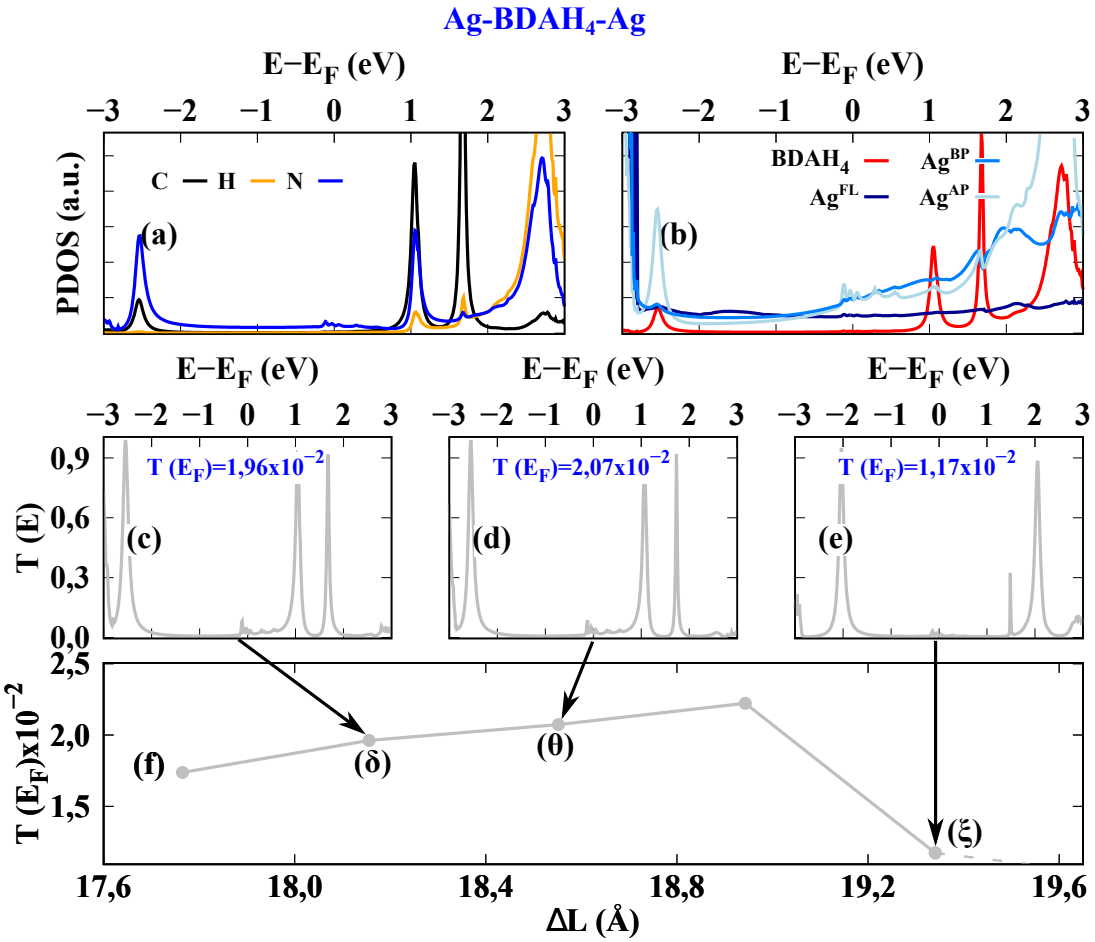


Figura 3.12 – Transmitância da junção molecular Ag/BDAH$_4$/Ag. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula BDAH$_4$; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Ag^{AP}), base da pirâmide (Ag^{BP}) e primeira camada (Ag^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, juntamente com a molécula BDAH$_4$. (c) - (e) Transmitâncias da junção Ag/BDAH$_4$/Ag na janela de energia -3 eV até 3 eV, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (δ), (θ) e (ξ) na Figura 3.3 (b). (f) Transmitância no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.3 (b).

(correspondem as geometrias apresentadas na Figura 3.3, quadros (a) e (b)). No nível de Fermi, a transmitância para os eletrodos de Au, na condição de menor energia, corresponde à $T(E_F) = 2{,}54 \times 10^{-2}$, e com o estiramento da junção, a transmitância sofre uma variação de $\sim 0{,}03 \times 10^{-2}$. Já para a junção contendo os eletrodos de Ag, na condição de menor energia a transmitância calculada foi de $T(E_F) = 1{,}96 \times 10^{-2}$, e com o estiramento da junção, a transmitância sofre uma variação de $\sim 0{,}08 \times 10^{-2}$. Além disso, pode ser observado que a transmitância, no nível de Fermi, para os eletrodos de Au é maior que a obtida para os eletrodos de Ag. A razão para esta característica pode ser atribuída à maior função

trabalho que o Au (5,3 eV) possui em relação à Ag (4,7 eV) [82].

Na literatura é possível encontrar resultados experimentais e teóricos de condutância [3] para as junções moleculares Au/BDAH$_4$/Au e Ag/BDAH$_4$/Ag [9, 39]. Para a condutância da junção Au/BDAH$_4$/Au obtida experimentalmente têm-se os seguintes resultados: G = (6,4 $\times$ 10^{-3} $\pm$ 0,2) G$_0$ [13, 9, 10, 80, 39]; G = 5 $\times$ 10^{-3} G$_0$ [41]; G = 6,6 $\times$ 10^{-3} G$_0$ [83]. Via simulações computacionais têm-se: G = 4,6 $\times$ 10^{-2} G$_0$ [39]; G = 2,8 $\times$ 10^{-2} G$_0$ [73]; e G = 4,3 $\times$ 10^{-2} G$_0$ [9]. Para a junção Ag/BDAH$_4$/Ag, existem poucos trabalhos realizados (por isso a importância dos cálculos desenvolvidos nesta Tese) e as condutâncias correspondem a: G = 2,1 $\times$ 10^{-3} G$_0$ obtida experimentalmente [9], e no mesmo trabalho, G = 9,3 $\times$ 10^{-3} G$_0$ obtida via simulações computacionais [9]. Em um trabalho desenvolvido por Li et al. [25] foram obtidos experimentalmente três valores para a condutância G = 5,2 $\times$ 10^{-2} G$_0$ (chamado de alta condutância), G = 9,2 $\times$ 10^{-3} G$_0$ (chamado de média condutância) e G = 1,2 $\times$ 10^{-3} G$_0$ (chamado de baixa condutância). Estes valores surgem da análise dos dados da condutância em diferentes intervalos [4] e foram atribuídos a molécula se ancorar em átomos dos eletrodos com diferentes coordenações. Desta forma, podemos concluir que os resultados obtidos nesta Tese, os quais correspondem a T(E$_F$) = 2,54 $\times$ 10^{-2} para a junção Au/BDAH$_4$/Au, e T(E$_F$) = 1,96 $\times$ 10^{-2} , para a junção Ag/BDAH$_4$/Ag, estão em bom acordo com trabalhos já desenvolvidos anteriormente.

Nas Figuras 3.13 e 3.14, quadros (a), são apresentadas as PDOS dos átomos que compõem a molécula BDA, acoplada aos eletrodos de Au e Ag. Assim, como já discutido para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au (nas Figuras 3.11 e 3.12), as contribuições dos átomos de nitrogênio, carbono e hidrogênio para a densidade de estados (DOS) estão ligadas às bandas mais próximas do nível de Fermi dessas junções moleculares. Além disso, a transmitância no nível de Fermi também ocorre devido ao HOMO da molécula BDA, de maneira semelhante ao verificado para as junções contendo a molécula BDAH$_4$.

[3] Aqui a condutância pode ser denotada no nível de Fermi por G = T(E$_F$) $\times$ G$_0$, onde G$_0$ = 2e^2/h, e é a carga elementar, h é a constante de Planck, $T(E)$ é a transmitância no nível de Fermi (equação 2.63) e G_0 é a condutância quântica.

[4] Para a junção Ag/BDAH$_4$/Ag a alta condutância foi obtida para o intervalo de 0 à 2,1 $\times$ 10^{-2} G$_0$; a média condutância foi obtida para o intervalo de 0 à 5,2 $\times$ 10^{-3} G$_0$; e a baixa condutância foi obtida para o intervalo de 0 à 9,6 $\times$ 10^{-4} G$_0$.

Nos quadros (b) das figuras 3.13 e 3.14, é observado que os átomos do ápice da pirâmide nos eletrodos de Au e Ag, contribuem com a DOS próximo do nível de Fermi, mas de maneira diferente à das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, onde a densidade de estados próximo do nível de Fermi foi atribuída à coordenação menor que seis dos átomos da ponta do eletrodo. Aqui, esta DOS ocorre devido à intensa interação destes átomos com a molécula BDA.

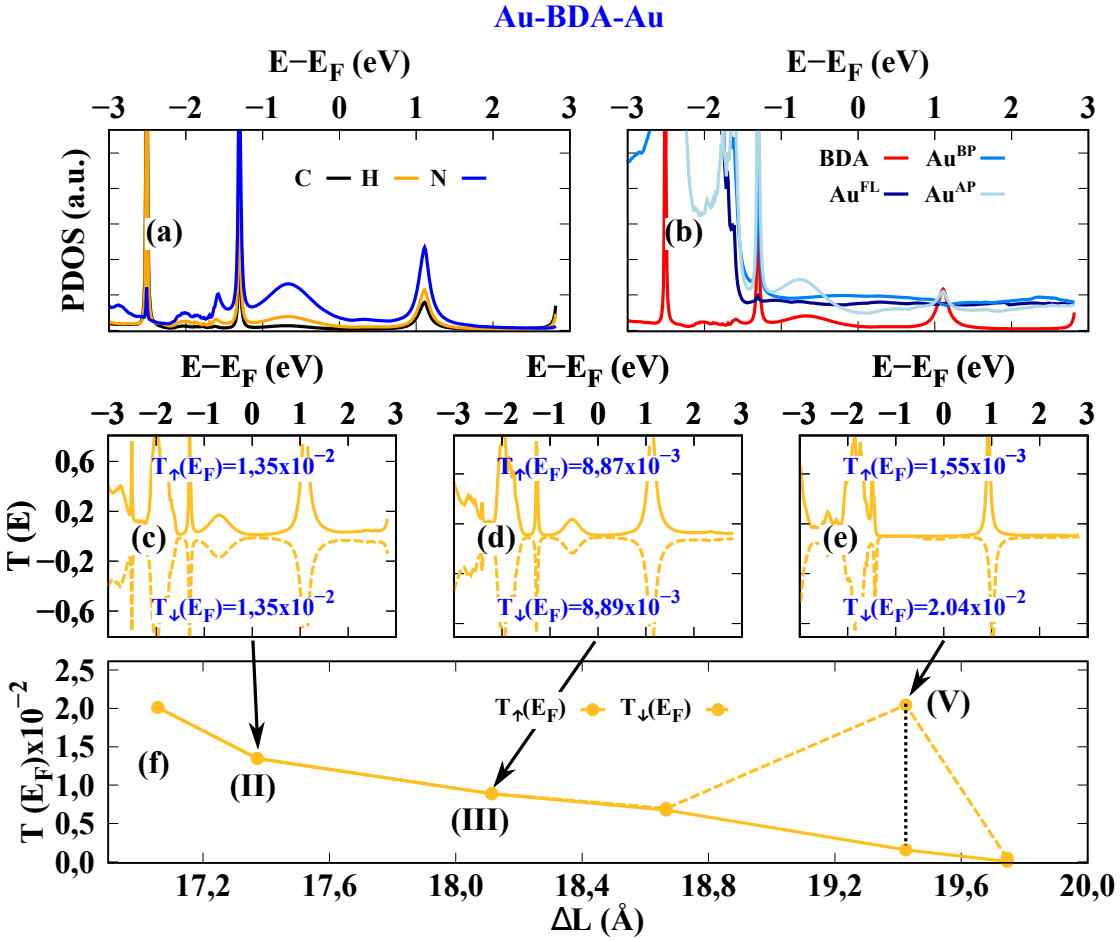


Figura 3.13 – Transmitância da junção molecular Au/BDA/Au. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula BDA; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Au^{AP}),base da pirâmide (Au^{BP}) e primeira camada (Au^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, juntamente com a molécula BDA. (c) - (e) Transmitâncias com as componentes de *spin up* e *down* da junção Au/BDA/Au, na janela de energia −3 eV até 3 eV, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (II), (III) e (V) na Figura 3.4 (a). (f) Transmitância com *spin up* e *down* no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.4 (a).

Nos quadros (c) a (e) da Figura 3.13 são apresentadas as transmitâncias para *spin up* e *down* da junção Au/BDA/Au nas condições: de menor energia (II), intermediária (III)

e imediatamente antes da ruptura (V) (correspondente as geometrias indicadas na Figura 3.4 (a)). Como pode ser observado, as curvas de transmitância para pequenas elongações da junção não possuem diferenças significativas, com respeito as componentes de *spin*. O que está em acordo com o quadro (e) da Figura 3.10. Para a condição imediatamente antes da ruptura, é observada uma pequena estrutura na componente *down* da transmitância, ressonante com o nível de Fermi. Esta estrutura ocorre devido ao HOMO$_\downarrow$ da molécula BDA. Uma possível justificativa para esta estrutura na componente *down* da transmitância pode ser atribuída às características da diferença de *spin* nesta junção, conforme já discutido anteriormente 3.10 (a) (c) e (e), o orbital HOMO$_\downarrow$ possui uma menor densidade de carga, favorecendo o transporte eletrônico para essa condição de estiramento. Desta forma, no quadro (f) é observado que a transmitância no nível de Fermi para as componentes de *spin up* (T$_\uparrow$(E$_F$)) e *down* (T$_\downarrow$(E$_F$)) são idênticas enquanto a junção Au/BDA/Au não possui diferença de *spin* significativa, que corresponde a condição imediatamente antes da ruptura.

Na Figura 3.14, quadros (c) a (e), são apresentadas as curvas de transmitância para *spin up* e *down* em três condições de estiramento, sendo elas: a de menor energia (Δ), intermediária (Θ) e imediatamente antes da ruptura (Ξ) (correspondente as geometrias indicadas na Figura 3.4 (b)). Para a junção Ag/BDA/Ag é observado, de maneira semelhante a junção Au/BDA/Au, que o estiramento da junção provoca um aumento da diferença de *spin* das componentes da transmitância. O comportamento das transmitâncias com *spin up* e *down*, com o estiramento, pode ser atribuído a dois fatores, semelhantes aos comentados para a junção Au/BDA/Au, sendo eles: (i) o decréscimo do *overlap* de carga com *spin up*, que favorece a carga com *spin down*; e (ii) o HOMO$_\downarrow$ tende ao nível de Fermi, com o estiramento (Figura 3.10 quadros (b), (d) e (f)). Assim, com estas características colaborativas, no quadro (f) (Figura 3.14) é possível identificar, em função do estiramento da junção, o aumento significativo da transmitância com componente *down* no nível de Fermi (T$_\downarrow$(E$_F$)), enquanto a componente *up* se mantém (T$_\uparrow$(E$_F$)) aproximadamente constante.

Na Figura 3.15 são apresentados as curvas I $\times$ V no intervalo entre -1 V e 1 V

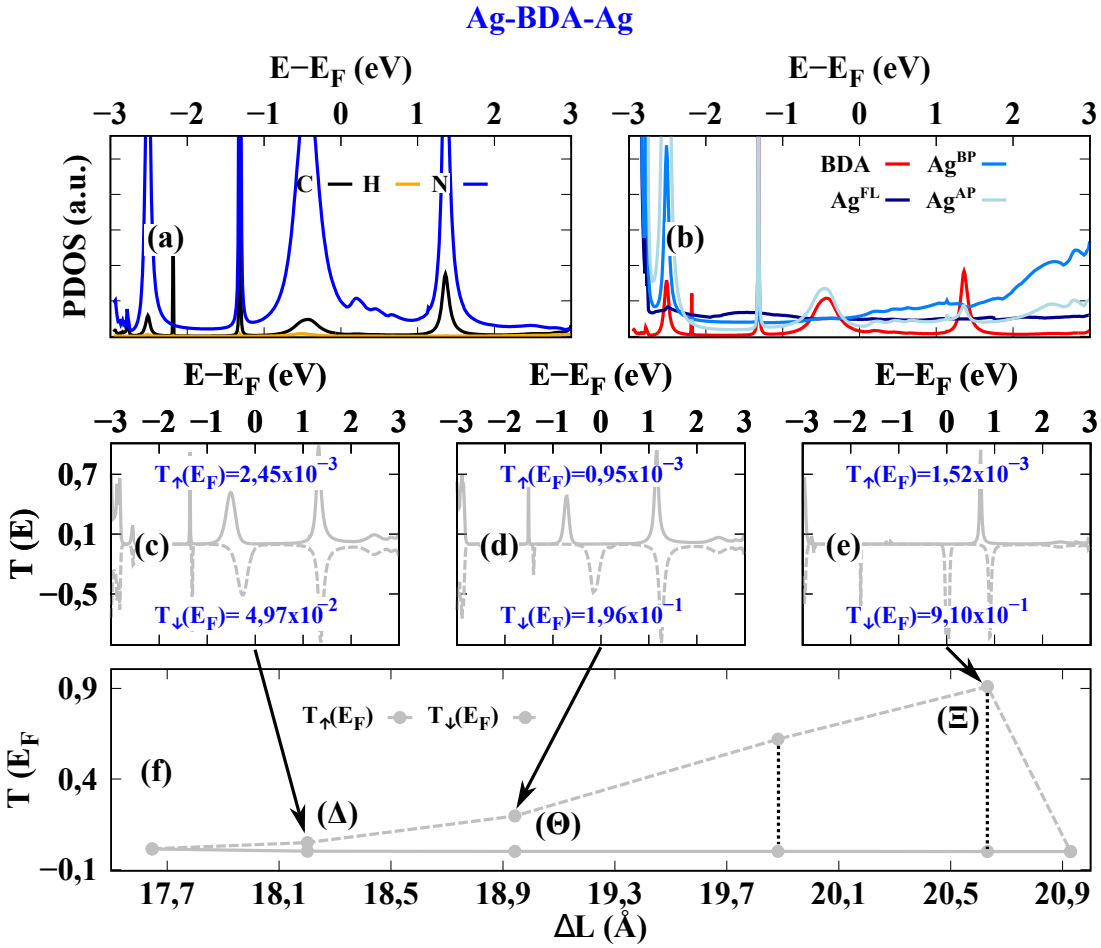


Figura 3.14 – Transmitância da junção molecular Ag/BDA/Ag. (a) PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula BDA; (b) PDOS dos átomos do ápice da pirâmide (Ag^{AP}),base da pirâmide (Ag^{BP}) e primeira camada (Ag^{FL}) que compõem as pirâmides dos eletrodos de Ag, juntamente com a molécula BDA. (c) - (e) Transmitâncias com *spin up* e *down* da junção Ag/BDA/Ag na janela de energia $-3\ eV$ até $3\ eV$, com relação ao nível de Fermi, para as geometrias indicadas pelos índices (Δ), (Θ) e (Ξ) na Figura 3.4 (b). (f) Transmitância *spin up* e *down* no nível de Fermi das geometrias representadas na Figura 3.4 (b).

para as configurações de menor energia das junções moleculares: Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au (Figura 3.15 (a)); e Au,Ag/BDA/Ag,Au (Figura 3.15 (b)). Além disso, na Figura 3.15 (c) e (d) são apresentadas as razões de retificação, calculadas a partir das curvas I × V, no intervalo de 0 à 1 V para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au e Au,Ag/BDA/Ag,Au, respectivamente. A razão de retificação pode ser definida por: $R(|V|) = I(+|V|)/I(-|V|)$, onde I(+|V|) corresponde à corrente para voltagem positiva e I(−|V|) a corrente para voltagem negativa.

No quadro (a), da Figura 3.15, pode ser visto que os valores para a corrente com

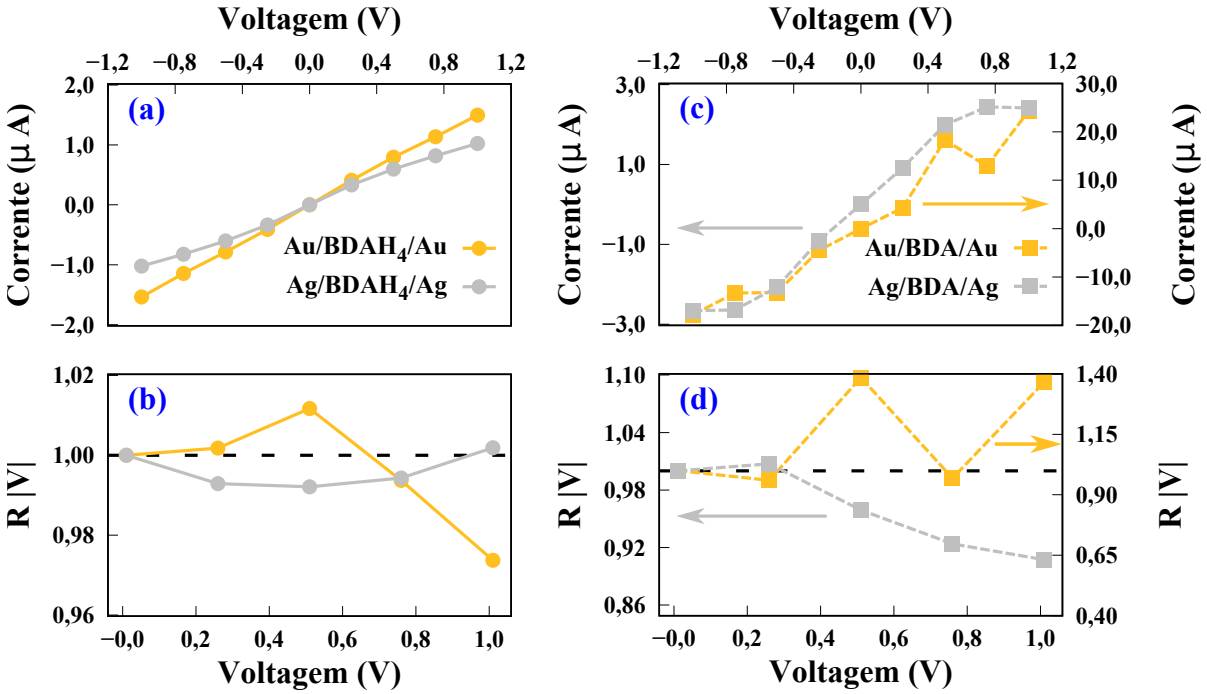


Figura 3.15 – Curvas I × V das junções moleculares Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au em (a) e Au,Ag/BDA/Ag,Au em (c), para voltagem de −1 V à 1 V. Razões de retificação para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au em (b) e Au,Ag/BDA/Ag,Au em (d) para voltagem de 0 V à 1 V. Os cálculos foram feitos para as condições de menor energia das junções moleculares.

voltagens positivas possuem aproximadamente os mesmos valores que a corrente com voltagens negativas, com pequenas assimetrias. Além disso, é observado que a intensidade da corrente para a junção Au/BDAH$_4$/Au é superior à da junção Ag/BDAH$_4$/Ag. A razão para esse comportamento pode ser atribuída à característica da curva de transmitância. Uma vez que, a posição do HOMO na junção com os eletrodos de Au é mais próxima do nível de Fermi que na junção contendo os eletrodos de Ag (está em acordo com o observado na Figura 3.9 nos quadros (b) e (e)). Como consequência, ao aplicarmos uma diferença de potencial, a junção contendo os eletrodos de Au terá uma corrente superior à junção contendo os eletrodos de Ag.

Uma vez que a razão de retificação pode ser influenciada pelos: (i) grupos ancoradores; (ii) elementos que constituem os eletrodos; e (iii) configurações espaciais [45]. No quadro (b), da Figura 3.15, são analisadas as assimetrias das curvas I × V para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au e, conforme pode ser observado, as junções apresentam uma pequena retificação, se aproximando do regime ôhmico. Para a junção Au/BDAH$_4$/Au foi

obtido 0,97 para a diferença de potencial de 1 V, enquanto para a junção Ag/BDAH$_4$/Ag a razão de retificação é ~ 1 para esta região calculada. A justificativa para esta assimetria na curva I $\times$ V da junção Au/BDAH$_4$/Au pode ser atribuída as pequenas assimetrias que a junção apresenta, como: a diferença nos ângulos θ^R e θ^L, o *overlap* de cargas e também a energia de ligação calculadas para o lado esquerdo e direito. Já na junção Ag/BDAH$_4$/Ag, não são observadas essas assimetrias estruturais e eletrônicas, logo não há retificação.

No quadro (c) da Figura 3.15, pode ser observado que as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au apresentam a intensidade da corrente maior que das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au. Esses valores para os potenciais de $+1$ V e -1 V correspondem, respectivamente, a: ~ 24 μA e -18 μA para a junção Au/BDA/Au; $\sim 2{,}4$ μA e $-2{,}6$ μA para a junção Ag/BDA/Ag; $\sim 1{,}5$ μA e $\sim -1{,}5$ μA, para a junção Au/BDAH$_4$/Au; $\sim 1\mu$A e $\sim -1\mu$A para a junção Ag/BDAH$_4$/Ag. Esse aumento na corrente pode ser justificado devido à proximidade que os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) têm do nível de Fermi. De modo que ao aplicar uma diferença de potencial, estes orbitais contribuem de maneira mais significativa para a intensidade da corrente.

Na Figura 3.15(d), é observado que as junções Au/BDA/Au e Ag/BDA/Ag possuem razões de retificação maiores que a das junções contendo a molécula BDAH$_4$. Isso ocorre devido ao posicionamento do HOMO, com relação ao nível de Fermi, nas junções com a molécula BDA, o qual sofre modificações significativas ao aplicar uma diferença de potencial. Além disso, na junção Au/BDA/Au as assimetrias são significativas apenas para as voltagens $\pm 0{,}5$ V e $\pm 1{,}0$ V, que resultam em razões de retificação em torno de $\sim 1{,}4$.

Portanto, neste Capítulo discutimos as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte eletrônico, das junções moleculares formadas pelos eletrodos de Au e Ag com a molécula 1,4-benzenodiamina, em duas condições: (i) contendo os átomos de hidrogênio ligados à amina; e (ii) sem os átomos de hidrogênio átomos ligados à amina.

Podemos concluir que as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au apresentam propriedades mecânicas e estruturais próximas, diferindo apenas na ligação formada pelos átomos de nitrogênio e ápice da pirâmide. De modo que a ligação $\mathrm{Ag}^{\mathrm{AP}}_{\mathrm{L,R}} - \mathrm{N_{L,R}}$ é maior $\sim 0{,}1$ Å que $\mathrm{Au}^{\mathrm{AP}}_{\mathrm{L,R}} - \mathrm{N_{L,R}}$, na condição de menor energia. Além disso, sob efeito do estiramento, a

variação do ângulo θ^R, para a junção com os eletrodos de Ag, é maior que para o Au. Como consequência disso, uma maior elongação foi observada para junção Ag/BDAH$_4$/Ag. Além do mais, o ângulo $\theta^{L,R}$ destas junções também apresentam diferenças significativas. Sendo que estes ângulos influenciam as propriedades eletrônicas e, por sua vez, o fluxo de corrente na junção em função das voltagens aplicadas. Assim, como pode ser observado, apenas para a junção Au/BDAH$_4$/Au apresenta o ângulo $\theta^L \neq \theta^R$, e esta diferença é mantida com o aumento da separação dos eletrodos, com isso, observamos pequenas diferenças na análise populacional de Mulliken e energia de ligação $\mathrm{Au_L^{AP}} - \mathrm{N_L}$, com relação à $\mathrm{Au_R^{AP}} - \mathrm{N_R}$, e por sua vez a junção apresenta uma pequena razão de retificação. Por outro lado, a junção Ag/BDAH$_4$/Ag possui os ângulos $\theta^L = \theta^R$, e isso é mantido para pequenos estiramentos da junção. Adicionalmente, observamos que a análise populacional de Mulliken e a energia de ligação do lado esquerdo e direito são iguais para pequenas distensões dos eletrodos e, por sua vez, a junção não apresenta retificação. Observamos também que as condutâncias das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura, e que seguem a tendência dada pela função trabalho dos metais que compõe os eletrodos.

Para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au foram observados aumentos significativos de várias propriedades destas junções com relação as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, como: energia total e força para ruptura; distensões dos eletrodos e das ligações $\mathrm{Au_{L,R}^{AP}}$ e $\mathrm{Ag_{L,R}^{AP}}$; análise populacional de Mulliken e energia de ligação. Esses aumentos ocorreram devido à ausência dos átomos de hidrogênio, ligados aos grupos amino na molécula BDAH$_4$. Como consequência destas mudanças, as propriedades de estrutura eletrônica e de transporte eletrônico também se modificaram de forma significativas. Na estrutura eletrônica, houve uma mudança significativa dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO-LUMO) da molécula BDA isolada, com relação à molécula BDAH$_4$. Além disso, a molécula BDA possui um elétron com *spin up* desemparelhado em cada átomo de nitrogênio. Assim, as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au possuem diferença de *spin* dependendo do estiramento da junção, sendo mais significativos para a junção contendo os eletrodos de Ag. Desta forma, as propriedades de transporte em função do estiramento serão dependentes da diferença

de *spin* das junções. Por exemplo, para a junção Ag/BDA/Ag na condição imediatamente antes da ruptura (condição de máxima diferença de *spin* para a junção), o $HOMO_{\downarrow}$ da molécula BDA corresponde ao mesmo valor do nível de Fermi e com isso a transmitância com *spin down* da junção corresponde a $T_{\downarrow}(E_F) = 0{,}91$. Analisando as curvas $I \times V$ das junções Au,Ag/BDA/Ag,Au não são observados diferenças de *spin*, devido às junções, na condição de menor energia, não possuírem diferenças significativas. Nestas junções, são observados um aumento da intensidade da corrente, bem como da razão de retificação, com relação às junções Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au. Este aumento ocorre devido aos orbitais de fronteira estarem próximos do nível de Fermi (faz a intensidade da corrente aumentar), e também às modificações que estes sofrem ao aplicar diferenças de potenciais (faz surgir as assimetrias).

4 Interação Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu

No Capítulo 3 foram discutidas as propriedades físico-químicas das junções moleculares utilizando a molécula 1,4-benzenodiamina, em duas condições, com e sem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio, a fim de entender as modificações da intensidade da interação com os eletrodos de ouro (Au) e prata (Ag). Uma vez que estes são os elementos mais utilizados para compor eletrodos metálicos para junções meleculares [13, 9, 25].

Neste Capítulo discutiremos as propriedades das junções moleculares utilizando os eletrodos de cobre (Cu). Na literatura foram observadas características interessantes ao se utilizar o elemento de Cu, como eletrodo metálico para formar junções moleculares. No trabalho apresentado por Meng et al. [43], foi observado que os eletrodos de Cu são os melhores candidatos para substituir os eletrodos de ouro, para o desenvolvimento de dispositivos retificadores com nanocones de carbono. Em outro trabalho, publicado por Nakazumi et al. [44], foi observado que os eletrodos de Cu apresentaram condutância com uma menor dispersão de valores que os eletrodos de Au e Ag. Esta é uma importante propriedade pensando em desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, devido à reprodutibilidade do sistema. Por outro lado, no trabalho publicado por Li et al. [25], foi observado que o experimento de STM configurado para quebra de junção *jump-to-contact* eletroquímico, não foi possível medir a condutância da junção Cu/$BDAH_4$/Cu, devido à reação química entre o Cu^{+2} e a molécula $BDAH_4$ formarem quantitativamente um sólido. Tendo como base estes desafios e motivações, a seguir serão apresentadas as propriedades das junções moleculares utilizando os eletrodos de cobre acoplados as moléculas $BDAH_4$ e BDA [1]. Nosso objetivo aqui é contribuir para o entendimento do acoplamento entre estas moléculas e eletrodos metálicos.

Na Figura 4.1 são apresentadas às geometrias correspondentes as evoluções estruturais das junções Cu/$BDAH_4$/Cu (quadro (a)) e Cu/BDA/Cu (quadro (b)), conforme

[1] Os detalhes computacionais adotados para realização dos cálculos estão discutidos no Apêndice H.

indicados nos gráficos da energia total (Figura 4.2, (a) e (c)). Além disso, são mostradas as separações dos eletrodos, representados pelo parâmetro ΔL, que correspondem a distância entre o primeiro plano da esquerda e direita a partir da molécula. Pode ser observado que a ruptura da junção Cu/BDAH$_4$/Cu (Figura 4.1 (a), painel (vi)) ocorre na ligação entre os átomos do eletrodo e nitrogênio, enquanto na junção Cu/BDA/Cu (Figura 4.1 (b), painel (ζ)), a ruptura ocorre entre os átomos do eletrodo.

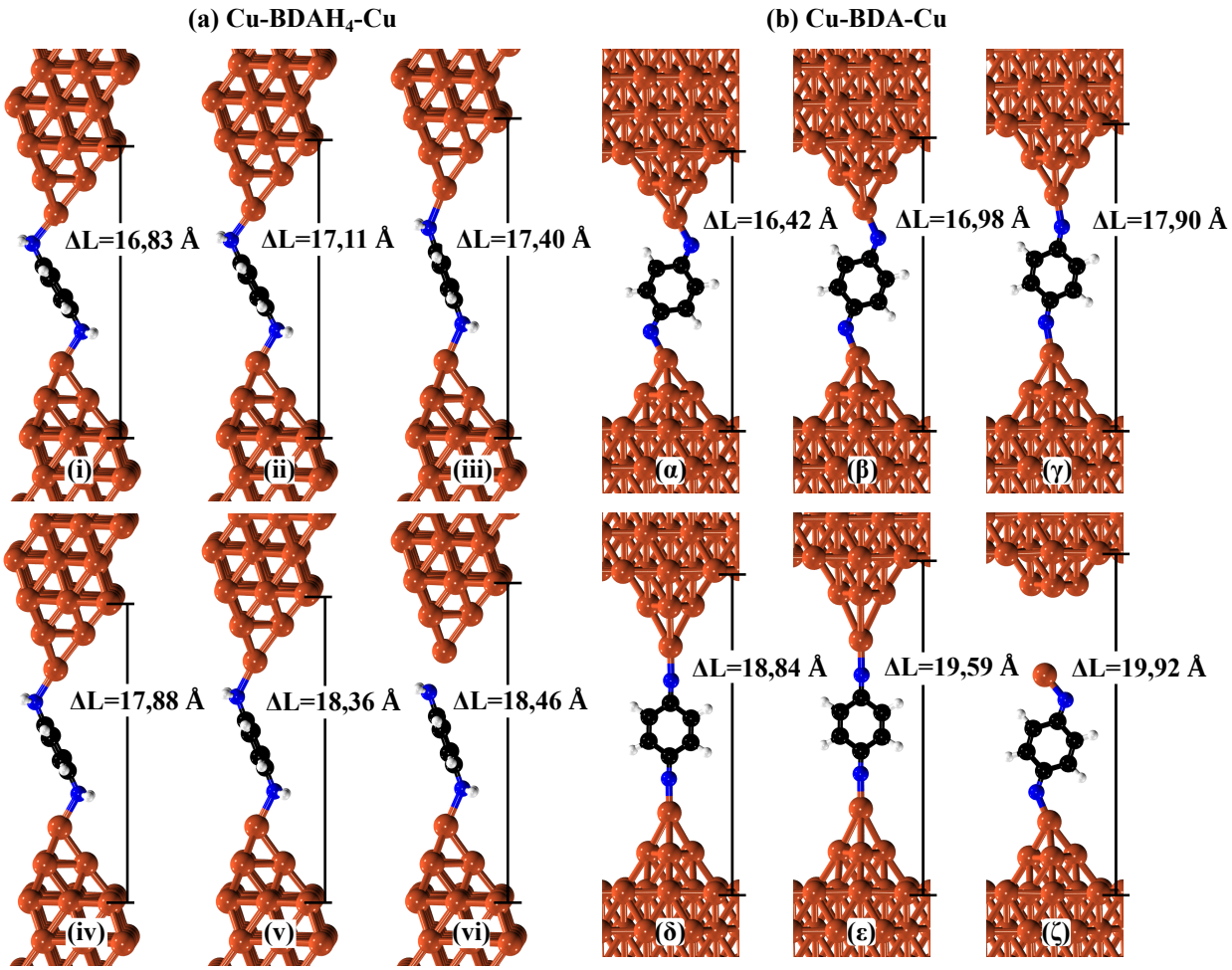


Figura 4.1 – Representação esquemática da evolução das junções Cu/BDAH$_4$/Cu, (a) e Cu/BDA/Cu (b), em função do estiramento. Os índices indicados nos painéis correspondem às geometrias indicadas na Figura 4.2, representando as evoluções das junções. Além disso, é indicado a separação dos eletrodos com o parâmetro ΔL.

Nos quadros (a) e (c), da Figura 4.2, são apresentados os gráficos da energia total das junções Cu/BDAH$_4$/Cu e Cu/BDA/Cu, em função do estiramento. Além disso, nos quadros (b) e (d) são apresentadas a força de ruptura destas junções. Como pode ser

observado, nas junções contendo a molécula BDA ocorre um aumento significativo da força de ruptura e também da energia total, em relação à junção contendo a molécula BDAH$_4$. Isso ocorre devido à molécula BDA interagir mais intensamente com os eletrodos de Cu que a molécula BDAH$_4$, conforme será discutido na análise populacional de Mulliken e também pelas energias de ligação calculadas para essas junções (Figura 4.4). Esse aumento da energia total, bem como da força de ruptura, também foram observados para as junções Au,Ag/BDAH$_4$,BDA/Ag,Au, ao retirarmos os átomos de hidrogênio ligados nas aminas (Figura 3.2).

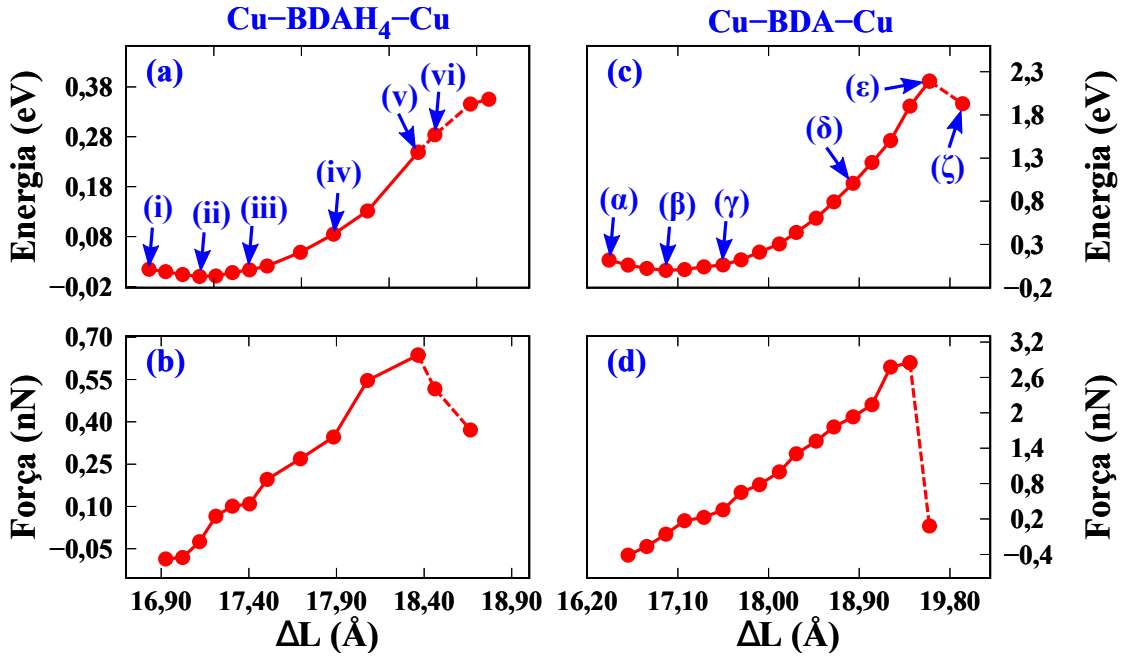


Figura 4.2 – Gráficos das energias totais das junções: (a) Cu/BDAH$_4$/Cu e (c) Cu/BDA/Cu, bem como da força de ruptura: (b) Cu/BDAH$_4$/Cu; e (d) Cu/BDA/Cu. A energia total das geometrias com maiores estabilidades energéticas foi definida como zero.

Para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu é observado que a variação energia total, a partir da geometria mais estável até a ruptura, bem como, a força máxima antes do rompimento da junção correspondem a: $\sim$ 0,25 eV e $\sim$ 0,64 nN, respectivamente. Esses valores são superiores aos observados para as junções contendo os eletrodos de Au ($\sim$ 0,11 eV e $\sim$ 0,30 nN) e Ag ($\sim$ 0,11 eV e $\sim$ 0,31 nN), acoplados a molécula BDAH$_4$. De maneira semelhante, também são observados aumentos significativos da energia e força de ruptura da junção Cu/BDA/Cu ($\sim$ 2,19 eV e $\sim$ 2,84 nN), com relação às junções Au/BDA/Au

($\sim$ 1,60 eV e $\sim$ 2,05 nN) e Ag/BDA/Ag ($\sim$ 1,30 eV e $\sim$ 1,53 nN). A razão para isso pode ser atribuída ao aumento significativo da interação que as moléculas $BDAH_4$ e BDA fazem com os eletrodos de Cu, ao compará-lo com eletrodos de Au e Ag, conforme pode ser observado nas Figuras 4.4 (Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu), 3.6 (Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au) e 3.7 (Au,Ag/BDA/Ag,Au).

Uma vez que a ruptura da junção Cu/BDA/Cu ocorreu entre os átomos da ponta do eletrodo, isso indica que a força de ruptura para quebrar a ligação $Cu^{AP} - N$ (parâmetro indicado na Figura 4.3) seja ainda maior. A fim de tentar analisar a força necessária para ruptura da junção entre átomos do eletrodo, no Apêndice I, realizamos um cálculo para verificar a intensidade da força necessária para quebrar esta junção. Para a junção com eletrodos de cobre, foi observado que a força máxima necessária para quebrar a ligação $Cu - Cu$, com coordenação dois foi de $\sim$ 1,36 nN (Figura I.4). Assim, o átomo de nitrogênio na junção Cu/BDA/Cu interage de forma mais intensa que a junção $Cu - Cu$ pura, onde na ruptura da junção molecular ocorre a quebra de três ligações entre os átomos da base e ápice da pirâmide, conforme pode ser observado na Figura 4.1 (b), painéis (ε) e (ζ).

Na Figura 4.3 são apresentadas representações esquemáticas destacando os parâmetros geométricos que serão discutidos na Tabela 4.1. No quadro (a) (Figura 4.3), são apresentados os parâmetros relacionados a ligação entre os átomos de nitrogênio e ápice da pirâmide, sendo eles: a distância entre os dois átomos, $d^{L,R}_{Cu^{AP}-N}$; e o ângulo formado entre a direção perpendicular aos eletrodos e a direção da ligação $Cu^{AP} - N$, $\theta^{L,R}$. No quadro (b) (Figura 4.3), os átomos que serão utilizados para obter os parâmetros correspondem a: primeiro plano (Cu^{FL} – *First Layer*); base da pirâmide (Cu^{BP} – *Base of the Pyramid*); ápice da pirâmide (Cu^{AP} – *Apex of the Pyramid*); átomos de nitrogênio (N), carbono de referência (C), carbono orto (C_O), carbono meta (C_M), carbono para (C_P), átomos de hidrogênio (H).

Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros estruturais das junções moleculares Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu, na condição de menor energia (ii, β) e também imediatamente antes da ruptura (v, ε), relacionados a: estrutura das moléculas $BDAH_4$ e BDA (primeiro

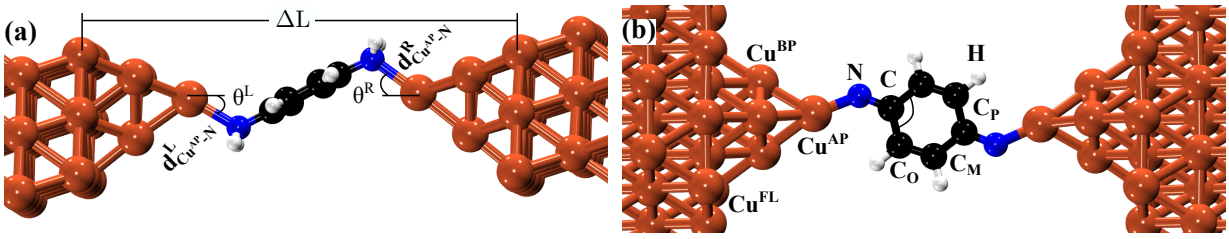


Figura 4.3 – Representação esquemática dos parâmetros estrutruais da junção Cu /BDAH$_4$/Cu, em (a) são apresentadas as distâncias entre os átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio ($d_{Cu^{AP}-N}$), bem como os ângulos formados pela direção da ligação $d_{Cu^{AP}-N}$ e a direção perpendicular ao plano dos eletrodos ($\theta^{L,R}$). Em (b) são destacados os átomos: Cu^{FL}, primeiro plano (*First Layer*); Cu^{BP}, base da pirâmide (*Base of the Pyramid*); Cu^{AP}, ápice da pirâmide (*Apex of the Pyramid*); N, átomos de nitrogênio, C, carbono de referência, C_O, carbono orto, C_M, carbono meta, C_P, carbono para, H, átomos de hidrogênio.

conjunto de parâmetros); estrutura das pirâmides dos eletrodos de Cu (segundo conjunto de parâmetros); estrutura da ligação entre os átomos do ápice da pirâmide e o nitrogênio (terceiro conjunto de parâmetros). Além disso, é apresentado também a variação destes parâmetros (coluna "var par"), as quais correspondem a subtração dos parâmetros nas condições imediatamente antes da ruptura pela de menor energia.

No primeiro conjunto de parâmetros pode ser visto que, a menos do ângulo θ_1, da junção Cu/BDA/Cu, que sofre um decréscimo significativo ($-4{,}4°$), todos os outros parâmetros das moléculas BDAH$_4$ e BDA se mantêm inalterados, com o estiramento da junção. Uma vez que, na junção contendo a molécula BDAH$_4$, a intensidade da interação com o eletrodo de Cu não é o suficiente para deformar os parâmetros internos da molécula, e como discutiremos a seguir, ocorre apenas uma reorientação da molécula com as distensões da junção. Por outro lado, na junção contendo a molécula BDA, os átomos de nitrogênio irão interagir fortemente com os átomos de carbono ligados a ele (carbono de referência, $C-N$, e carbono Para, C_P-N), bem como, com os átomos do ápice da pirâmide dos eletrodos ($Cu^{AP}-N$)). Estas intensas interações ocorrem devido às ausências dos átomos de hidrogênio ligados no grupo amino. Assim, a molécula fica enrijecida não sofrendo distensões, em função da elongação dos eletrodos. Este comportamento dos parâmetros estruturais das moléculas BDAH$_4$ e BDA, também foram observados para as junções

contendo os eletrodos de Au e Ag.

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais das junções Cu/$BDAH_4$/Cu e Cu/BDA/Cu. As unidades utilizadas são Å para as distâncias e graus para os ângulos. Todos os parâmetros indicados podem ser identificados na Figura 4.3. Os índices correspondem as condições de maior estabilidade energética (ii, β) e imediatamente antes da ruptura (v, ε).

parâmetros	Cu/$BDAH_4$/Cu			Cu/BDA/Cu		
	(ii)	(v)	var par	(β)	(ε)	var par
d^{L}_{C-N}	1,44	1,44	0,01	1,30	1,31	0,01
d^{R}_{C-N}	1,44	1,44	0,00	1,30	1,31	0,01
d_{C-C_O}	1,42	1,42	0,00	1,49	1,51	0,02
$d_{C_M-C_P}$	1,42	1,42	0,00	1,49	1,50	0,01
$d_{C_O-C_M}$	1,41	1,42	0,00	1,37	1,39	0,01
θ_1	119,0	117,9	-1,1	116,2	111,8	-4,4
$d^{L}_{Cu^{BP}-Cu^{AP}}$	2,03	2,08	0,05	2,01	2,52	0,51
$d^{L}_{Cu^{FL}-Cu^{BP}}$	2,14	2,18	0,03	2,13	2,31	0,18
$d^{R}_{Cu^{BP}-Cu^{AP}}$	2,02	2,09	0,06	2,01	2,69	0,68
$d^{R}_{Cu^{FL}-Cu^{BP}}$	2,14	2,17	0,03	2,12	2,30	0,18
$d^{L}_{Cu^{AP}-N}$	2,17	2,32	0,15	1,88	2,01	0,14
$d^{R}_{Cu^{AP}-N}$	2,17	2,41	0,24	1,88	2,01	0,13
θ^{L}	30,4	24,0	-6,4	22,2	0,1	-22,1
θ^{R}	36,1	21,9	-14,2	25,4	1,2	-24,2
ΔL	17,12	18,37	1,25	16,98	19,60	2,62

Nos parâmetros relacionados às pirâmides dos eletrodos de Cu (segundo conjunto de parâmetros), é possível verificar que na condição de menor energia estes parâmetros possuem os mesmos valores, independente da molécula acoplada entre eles ($BDAH_4$ ou BDA). No entanto, com a separação dos eletrodos, é observado que os átomos das pirâmides na junção Cu/$BDAH_4$/Cu não sofrem distensões significativas, enquanto na junção Cu/BDA/Cu, sofrem variações significativas (somando as variações das distensões dos dois lados dos eletrodos resulta em $\sim$ 1,55 Å). Desta forma, os átomos das pirâmides nas junções contendo a molécula BDA contribuem de maneira expressiva para a elongação da junção, enquanto na junção contendo a molécula $BDAH_4$, isso não ocorre. Como pode ser visto na Tabela 3.1, os átomos das pirâmides dos eletrodos de Au e Ag se comportam da mesma forma para a condição de menor energia.

Nas Tabelas 3.1 e 4.1, pode ser observado que, as distâncias entre os átomos que formam as pirâmides seguem a tendência dada pelo parâmetro de rede das estruturas FCC des-

tes elementos metálicos, os quais são dados por: $a_0^{Ag} = 4{,}09$ Å $> a_0^{Au} = 4{,}08$ Å $> a_0^{Cu} = 3{,}61$ Å [77]. Por exemplo, na condição de menor energia, as distâncias entre os planos dos eletrodos e as bases da pirâmide (d_{FL-BP}) obtidas para as junções foram: $\sim 2{,}40$ Å para a prata, $\sim 2{,}30$ Å para o ouro, e $\sim 2{,}14$ Å para o cobre. Por outro lado, pode ser observado que as distensões das ligações dos átomos que formam as pirâmides dos eletrodos de Au, Ag e Cu nas junções Au,Ag,Cu/BDA/Cu,Ag,Au seguem a tendência: Cu > Ag > Au. O que indica que os eletrodos de cobre se reorganizam mais que a prata, e por sua vez mais que o ouro, a fim de manter a junção por maiores elongações. Esta característica dos eletrodos também foi observada em um trabalho publicado na literatura para nanofios de cobre e ouro [84], onde os eletrodos de cobre possuem uma mobilidade maior que o ouro.

No terceiro conjunto de parâmetros na Tabela 4.1 (relacionados a ligação grupo ancorador com o átomo do ápice da pirâmide), pode ser visto que há um decréscimo do tamanho da ligação $d^{L,R}_{Cu^{AP}-N}$ da junção Cu/BDA/Cu, com relação à junção Cu/$BDAH_4$/Cu. Isso ocorre devido aos átomos do ápice da pirâmide dos eletrodos possuirem uma interação maior com os átomos de nitrogênio na junção contendo a molécula BDA, do que na molécula $BDAH_4$, conforme será discutido na Figura 4.4. Além disso, pode ser observado que as variações dos ângulos $\theta^{R,L}$, com o estiramento, na junção Cu/BDA/Cu, são superiores à da junção Cu/$BDAH_4$/Cu. Essas características também foram observadas para as junções com os eletrodos de Au e Ag. Por outro lado, ao analisarmos as distensões destas ligações, com a separação dos eletrodos de Cu, podemos observar que na junção contendo a molécula BDA são menores que da molécula $BDAH_4$. Esta é uma característica contra-intuitiva e não é observada para as outras junções (com os eletrodos de Au e Ag), já que a molécula BDA interage mais fortemente com os eletrodos de Cu, do que a molécula $BDAH_4$. A razão para esse decréscimo na distensão da ligação da junção Cu/BDA/Cu, com relação à junção Cu/$BDAH_4$/Cu, ocorre devido ao átomo de nitrogênio interagir mais intensamente com o átomo do ápice da pirâmide de Cu, e também a maior mobilidade dos átomos de Cu, com relação aos átomos de Au e Ag. Assim, a ligação $Cu^{AP} - N$ torna-se enrijecida e os rearranjos da junção ocorrem entre os átomos da base e ápice da pirâmide (onde ocorre a ruptura da junção).

Na Figura 4.4 são apresentadas, em função das elongações das junções Cu/BDAH$_4$/Cu e Cu/BDA/Cu, as análises populacionais de Mulliken [(a) e (d)]; as energias de ligação [(b) e (e)], as quais a forma que foram calculadas está apresentado no Apêndice E; e as diferenças de *spin* [(c) e (f)].

Nos quadros (a) e (d) (Figura 4.4), pode ser observado que o compartilhamento de cargas ocorre apenas entre os átomos de Cu^{AP} e N nas junções Cu/BDAH$_4$,BDA/Cu, enquanto, os átomos de carbono e hidrogênio (somente para a junção contendo a molécula BDAH$_4$) não possuem cargas compartilhadas significativas com os átomos de Cu^{AP}. Desta forma, a interação das moléculas BDAH$_4$ e BDA com os eletrodos de Cu ocorre apenas entre os átomos de nitrogênio. Além disso, pode ser observado que o *overlap* entre as cargas da junção contendo a molécula BDA é cerca de quatro vezes maior que na junção contendo a molécula BDAH$_4$. Esta característica ocorre devido à ausência dos átomos de hidrogênio ligados no grupo amino, fazendo com que a junção Cu/BDA/Cu tenha uma redistribuição significativa de cargas com relação à junção Cu/BDAH$_4$/Cu.

No quadro (b) (Figura 4.4), é apresentada a energia de ligação, em função do estiramento da junção Cu/BDAH$_4$/Cu. Como pode ser observado, as energias de ligação sofrem um decréscimo com o estiramento e, são praticamente idênticas até a condição imediatamente antes da ruptura. No entanto, após a ruptura, no lado direito há um decréscimo tendendo a zero, enquanto no lado esquerdo tente a $\sim$ 0,5 eV. Além disso, os valores das energias de ligação nas junções com a molécula BDAH$_4$ seguem a tendência: Cu ($\sim$ 0,54 eV) > Au ($\sim$ 0,31 eV) $\simeq$ Ag ($\sim$ 0,30 eV), o que mostra que a molécula BDAH$_4$ interage mais intensamente com os eletrodos de cobre seguidos pelos eletrodos de ouro e prata.

No quadro (e) (Figura 4.4), são apresentadas as energias de ligação em função do estiramento da junção Cu/BDA/Cu. Como pode ser visto, as energias de ligação do lado esquerdo e direito são iguais (na condição de menor energia correspondem a $\sim$ 1,54 eV) e, com o estiramento da junção, sofrem um decréscimo significativo, até a condição imediatamente antes da ruptura. No entanto, após a ruptura a junção sofre um aumento significativo da energia de ligação no lado direito ($\sim$ 2,10 eV), o qual pode ser

justificado devido à ruptura da junção ter ocorrido entre os atomos Cu_R^{BP} e Cu_R^{AP} (como pode ser visto no painel (ζ), na Figura 4.1 (b)). Assim, o átomo Cu_R^{AP} passa a interagir apenas com átomo N_R, levando a esse aumento na energia de ligação. Ao compararmos com as junções contendo os eletrodos de ouro e prata, foi possível observar que a junção contendo a molécula BDA interage mais fortemente com os eletrodos de Cu ($\sim$ 1,54 eV) > Au ($\sim$ 1,25 eV) > Ag ($\sim$ 0,98 eV).

Nos quadros (c) e (f) (Figura 4.4) são apresentadas as diferenças de *spin* das junções Cu/BDAH$_4$,BDA/Cu, em função da separação dos eletrodos. Como pode ser observado a junção contendo a molécula BDAH$_4$ não possui diferença de *spin* com o estiramento, sendo que esta diferença ocorre somente para a junção Cu/BDA/Cu. Assim, a diferença de *spin* pode ser atribuída ao elétron desemparelhado com *spin up* em cada átomo de nitrogênio, que surge na molécula BDA com a retirada dos átomos de hidrogênio. Isso faz com que a molécula BDA isolada tenha uma diferença entre a densidade de carga com *spin up* e *down*, $Q_{up} - Q_{down} = 2e$, conforme já discutido para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au. Desta forma, ao acoplar a molécula entre os eletrodos metálicos há uma redistribuição de cargas na junção molecular, diminuindo a diferença de *spin* para menores separações dos eletrodos. Sendo assim, com a elongação da junção ocorre um aumento da densidade de carga com *spin up* tendendo a recuperar o valor obtido para a molécula isolada, uma vez que a diferença de *spin* atômico sofre um aumento (Figura 4.4 (f)).

Na Figura 4.5 são apresentadas as densidades projetadas de estados (*Projected Density of States* – PDOS) da junção Cu/BDAH$_4$/Cu, correspondentes aos seguintes átomos: ápice das pirâmides (Cu^{AP}), nitrogênio (N), primeira camada do eletrodo (Cu^{FL}), bem como, os seis átomos de carbono do anel benzeno (C), conforme esquematicamente indicado no quadro (a) (Figura 4.5). As PDOS apresentadas correspondem às condições de maior estabilidade energética, quadros (b) e (c) (Figura 4.5), bem como a condição após a ruptura (d) – (g) (Figura 4.5). Além disso, nos quadros (b) – (e) as PDOS correspondentes aos átomos das pirâmides dos eletrodos são multiplicadas por um fator de sessenta a fim de facilitar a visualização dos níveis de energia, uma vez que estes níveis são de baixa intensidade com relação aos dos átomos que compõem as moléculas. No Apêndice D é

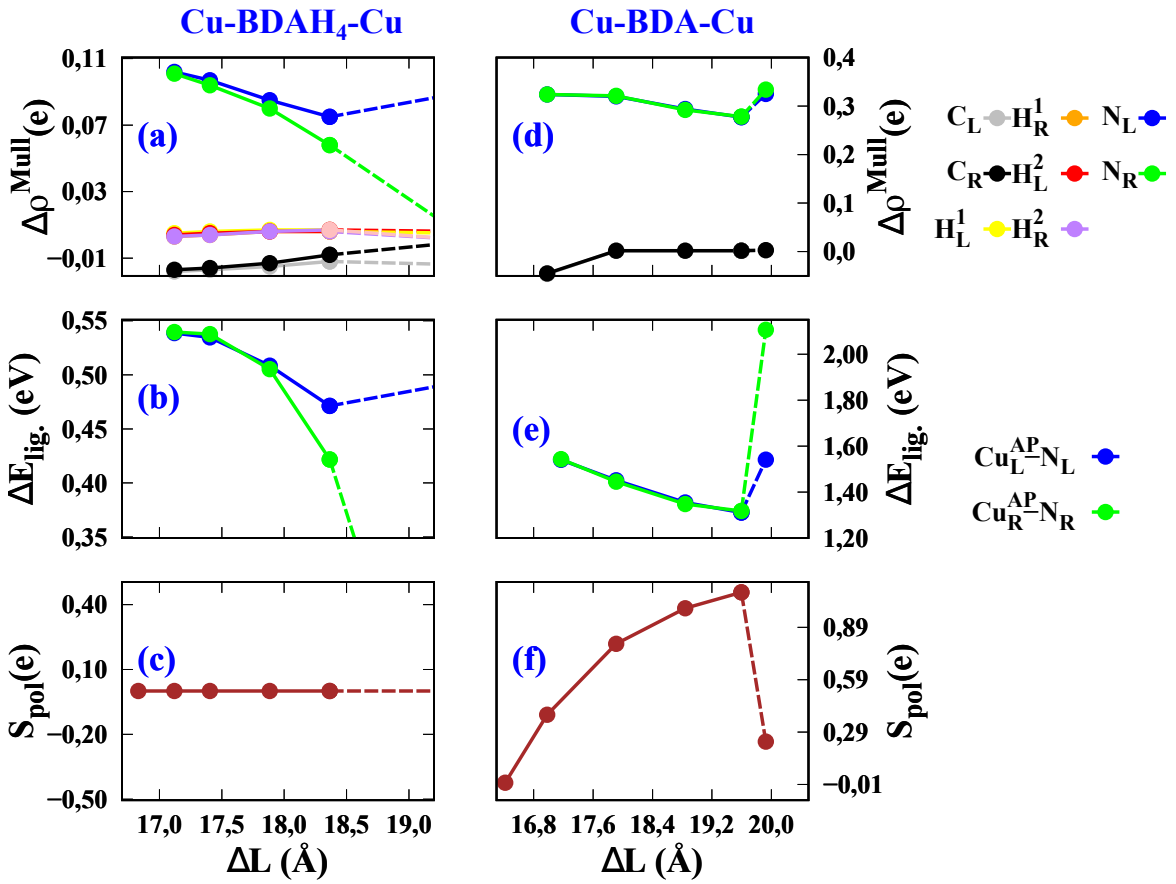


Figura 4.4 – (a) e (d) Análises populacional de Mulliken entre os átomos do ápice da pirâmide e os átomos de nitrogênio ($N_{L,R}$), hidrogênio ($H^{1,2}_{L,R}$) e carbono ($C_{L,R}$) ligados ao nitrogênio; (b) e (e) as energias de ligação entre os átomos do ápice da pirâmide e nitrogênio ($Cu^{AP}_{L,R} - N_{L,R}$); e (c) e (f) as diferenças de *spin*, para as junções Cu/BDAH$_4$/Cu e Cu/BDA/Cu, em função da elongação, respectivamente.

apresentado a forma que a densidade projetada de estado foi cálculada.

Nos quadros (b) e (c) da Figura 4.5 são apresentadas as PDOS do lado esquerdo e direito das junções Cu/BDAH$_4$/Cu, na condição de menor energia (painel (ii) na Figura 4.1(a)). Conforme pode ser visto, somente os átomos do ápice da pirâmide apresentam picos nesta região de energia, enquanto os átomos da primeira camada não apresentam nenhum pico nesta região. Além disso, esses picos se superpõem aos orbitais moleculares, os quais possuem contribuição dos átomos de nitrogênio, o que está em acordo com a Figura 4.4 (a), onde os átomos do ápice da pirâmide interagem de forma significativa somente com os átomos de nitrogênio. Desta forma, podemos atribuir os picos associados aos átomos do ápice da pirâmide, nesta região de energia, como níveis de interação, entre

a molécula $BDAH_4$ com os eletrodos de Cu.

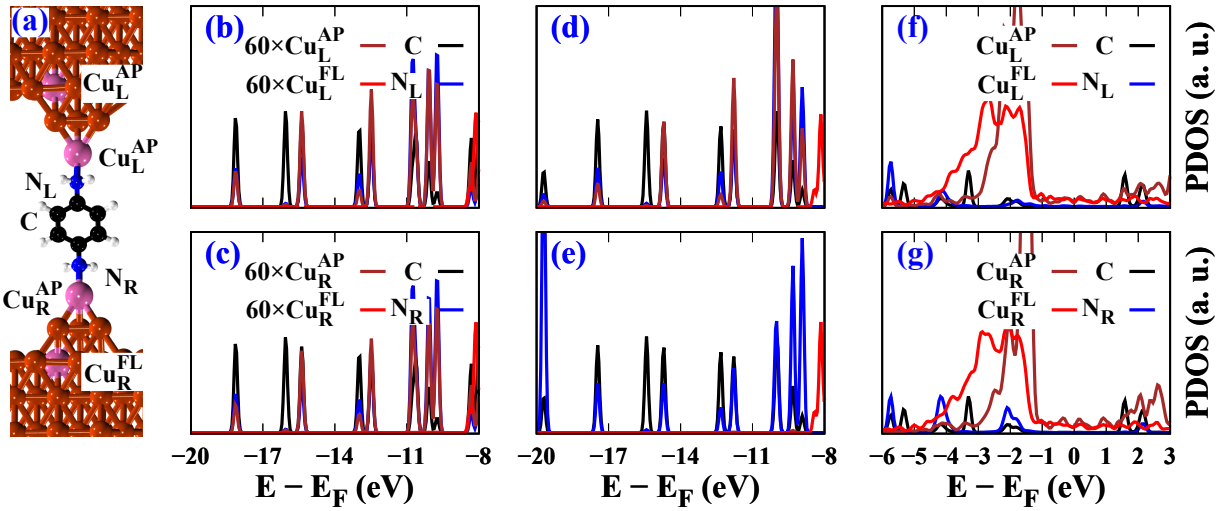


Figura 4.5 – (a) Representação esquemática da junção Cu/$BDAH_4$/Cu, onde são indicados os átomos $Cu^{FL}_{L,R}$, $Cu^{AP}_{L,R}$, $N_{L,R}$ e C presentes nas PDOS. PDOS na região entre −20 eV à −8 eV, com relação ao nível de Fermi, na condição de menor energia: (b) lado esquerdo e (c) direito, bem como na condição após a ruptura: (d) lado esquerdo e (e) direito. Além disso, são apresentadas as PDOS na condição após a ruptura na região entre −6 eV à 3 eV, com relação ao nível de Fermi, nos quadros (f) e (g).

A Figura 4.5 (d) e (e) corresponde as PDOS da junção Cu/$BDAH_4$/Cu, na condição após a ruptura (painel (vi) na Figura 4.1(a)). Como pode ser visto, ao compararmos o lado direito (e) com o esquerdo (d) da junção, os níveis de interação do átomo do ápice da pirâmide com o átomo de nitrogênio no lado direito deixam de existir, o que mostra, juntamente com a Figura 4.4, que ocorreu a quebra da junção entre os átomos $Cu^{AP} - N$.

Na Figura 4.6 são apresentadas as PDOS da junção Cu/BDA/Cu, correspondente aos átomos: ápice das pirâmides (Cu^{AP}), nitrogênio (N), primeira camada do eletrodo (Cu^{FL}), bem como os seis átomos de carbono do anel benzeno (C), em diferentes condições de estiramento da junção. No quadro (a) (Figura 4.6) os átomos utilizados nas PDOS são indicados esquematicamente. Os quadros (b) e (c) (Figura 4.6) correspondem as PDOS na condição de menor energia (painel (β), Figura 4.1 (b)), enquanto nos quadros (d) - (g) correspondem a condição após a ruptura da junção (painel (ζ), Figura 4.1 (b)). Além disso, nos quadros (b) - (e) (Figura 4.6), as PDOS dos átomos Cu^{AP} e Cu^{FL} são multiplicados pelo fator vinte para facilitar a visualização dos níveis destes átomos.

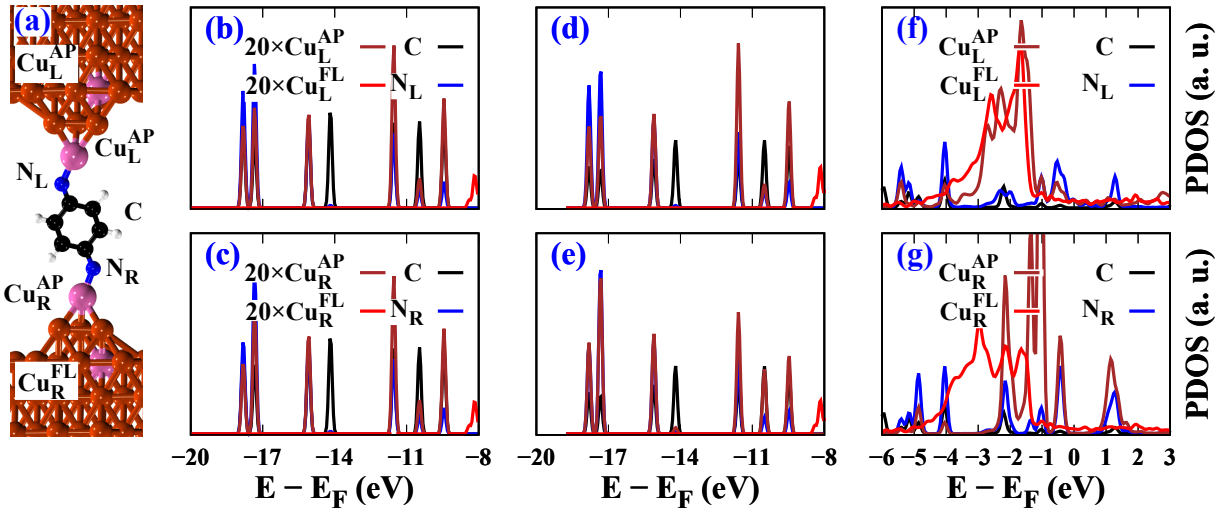


Figura 4.6 – (a) Representação esquemática dos átomos $Cu_{L,R}^{FL}$, $Cu_{L,R}^{AP}$, $N_{L,R}$ e C presentes nas PDOS da junção Cu/BDA/Cu. PDOS correspondente aos átomos na região entre −20 eV e −8 eV, com relação ao nível de Fermi, na condição de menor energia: (b) lado esquerdo e (c) direito; na condição após a ruptura: (d) lado esquerdo e (e) direito. PDOS da região entre −6 eV e 3 eV, com relação ao nível de Fermi, destes átomos na condição após a ruptura: (f) lado esquerdo e (g) direito.

Na Figura 4.6 (b) e (c) são apresentadas as PDOS da junção Cu/BDA/Cu na condição de menor energia. Como pode ser observado, somente os átomos de $Cu_{L,R}^{AP}$ possuem bandas que se superpõem às contribuições dos átomos de $N_{R,L}$, enquanto os átomos $Cu_{L,R}^{FL}$ não possuem bandas nesta região, o que indica que a interação ocorre apenas entre os átomos do ápice da pirâmide com os átomos de nitrogênio. Assim como já discutido na Figura 4.4 (d) e, semelhante ao observado para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu (Figura 4.5).

Para a condição após a ruptura da junção Cu/BDA/Cu, Figura 4.6 (d) e (e), é observado que as bandas devidas às interações dos átomos $Cu_{L,R}^{AP}$ com os átomos $N_{L,R}$ permanecem, contrario ao que foi observado para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu (Figura 4.5 (e)). Isso ocorreu devido à ruptura da junção contendo a molécula BDA ter sido entre os átomos Cu_R^{AP} e Cu_R^{BP}. De modo que, o átomo Cu_R^{AP} passa a interagir apenas com o átomo N_R na molécula.

Na Figura 4.6 (f) e (g) são apresentadas as PDOS da junção Cu/BDA/Cu na condição após a ruptura. Como pode ser observado ocorre mudanças significativas na PDOS do átomo Cu^{AP} no lado direito, com relação ao esquerdo. De modo que a banda

dos orbitais tipo$-d$ passa a ter um caráter mais atômico, e surgem níveis de energia na região entre -1 eV e 2 eV, com relação ao nível fr Fermi. Essas mudanças ocorrem devido ao átomo Cu_R^{AP} ter sido arrancado do eletrodo e, com isso, ter passado a interagir predominantemente com o átomo de nitrogênio, aumentando a intensidade da interação, conforme pode ser visto nos quadros (d) e (e) da Figura 4.4.

Nas figuras 4.5 e 4.6 (f) e (g) também podemos observar que tanto na junção Cu/$BDAH_4$/Cu (Figura 4.5) quanto na junção Cu/BDA/Cu (Figura 4.6), há um decréscimo da largura da banda dos elétrons tipo$-d$ e também um descolamento desta banda em direção ao nível de Fermi, ao compararmos os átomos da primeira camada (Cu^{FL}) com os átomos do ápice da pirâmide (Cu^{AP}). Isso ocorre devido à menor coordenação que os átomos Cu^{AP} possuem com relação aos átomos Cu^{FL}, conforme já foi observado por Amorim et al. [85]. Em seu trabalho, foi mostrado que a banda característica dos orbitais do tipo$-d$ dos átomos de cobre com coordenação menor que seis, fica cada vez mais estreita e evidente o deslocamento para o nível de Fermi.

Na Figura 4.7 são apresentadas as LDOS dos orbitais de fronteira, HOMO, LUMO e LUMO + 1, das moléculas $BDAH_4$ (quadro (a)) e BDA (quadro (b)) acopladas aos eletrodos de Cu, na condição de menor energia (painéis (ii) e (β) na Figura 4.1). Como pode ser observado, somente o HOMO da molécula $BDAH_4$ (quadro (a)) possui uma densidade de carga significativa em todos os átomos da junção. Além disso, podemos observar que, assim como para as junções Au,Ag/$BDAH_4$,BDA/Ag,Au (Figura 3.8), ocorrem modificações significativas dos orbitais de fronteira da molécula BDA, com relação à molécula $BDAH_4$.

Na Figura 4.8 (a) e (b), são apresentadas as PDOS das junções Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu, nas condições de menor energia (painéis (ii) e (β) na Figura 4.1). Além disso, nos quadros (c) e (d) (Figura 4.8), são apresentadas as PDOS na condição imediatamente antes da ruptura (painéis (v) e (ε) na Figura 4.1). As linhas pontilhadas indicam os orbitais HOMO, LUMO e LUMO + 1, das moléculas $BDAH_4$ e BDA acopladas aos eletrodos de Cu, conforme representadas pelas LDOS na Figura 4.7 (a) e (b). Assim, nos quadros (c) e (d) são indicados com as linhas pontilhadas os deslocamentos destes orbitais com a elongação da junção e, também, a diferença de *spin* do HOMO na molécula BDA.

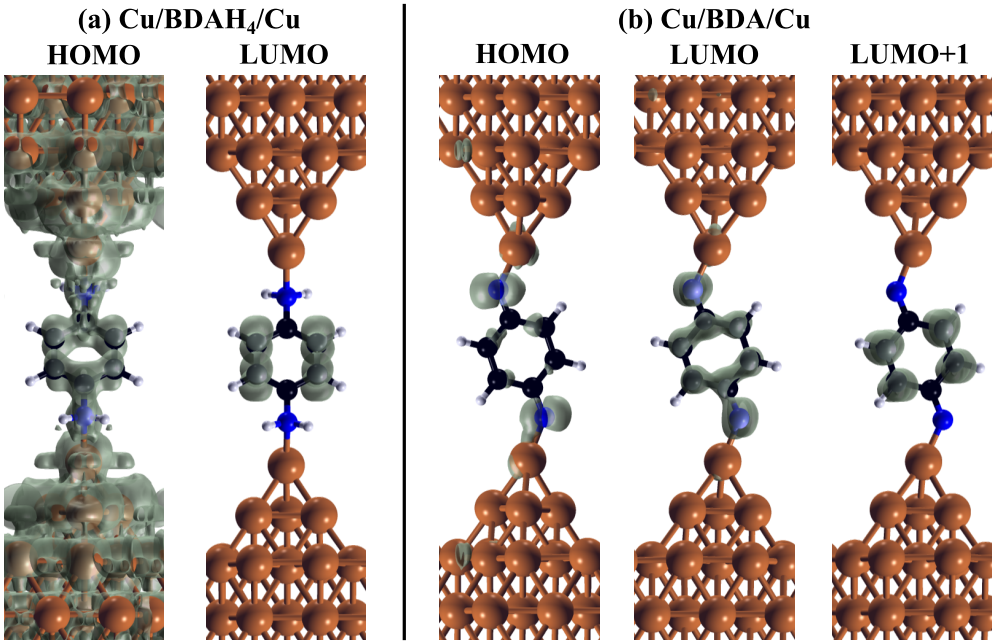


Figura 4.7 – Representação da densidade local de estados dos orbitais de HOMO, LUMO e LUMO + 1 (apenas para a molécula BDA) das moléculas BDAH$_4$ (a) e BDA (b) acopladas aos eletrodos de Cu.

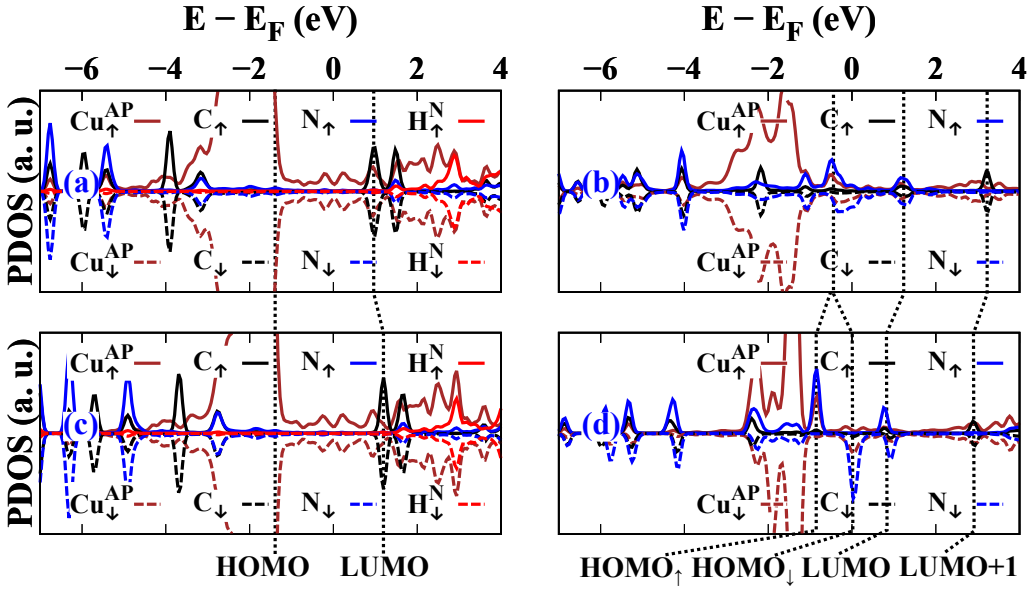


Figura 4.8 – PDOS das junções moleculares Cu/BDAH$_4$,BDA/Cu, nas condições de menor energia, quadros (a) e (b); condição imediatamente antes da ruptura, quadros (c) e (d). Indicados pelas linhas pontilhadas são os orbitais HOMO e LUMO, para a molécula BDAH$_4$ (Figura 4.7 (a)), e HOMO, LUMO e LUMO + 1, para a molécula BDA (Figura 4.7 (b)).

No quadro (a) da Figura 4.8, pode ser observado que a energia do HOMO corresponde a $E_{HOMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim -1{,}39$ eV, enquanto a energia do LUMO corresponde a $E_{LUMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim 0{,}93$ eV, com relação ao nível de Fermi. Assim, a diferença entre o

HOMO − LUMO corresponde a ∼ 2,3 eV. Desta forma, a junção Cu/BDAH$_4$/Cu possui os orbitais de fronteira mais próximos do nível Fermi, com relação às junções contendo os eletrodos de Au e Ag (Figura 3.9 (b) e (c)). No entanto, uma vez que esta diferença de energia dos orbitais de fronteira, bem como, o alinhamento com o nível de Fermi destes orbitais, são de fundamental importância para as propriedades de transporte eletrônico. É esperada uma pequena transmitância para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu, devido a estes orbitais não possuirem energia próxima do nível de Fermi da junção. Esta característica dos orbitais para as junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au. Com a elongação da junção Cu/BDAH$_4$/Cu, quadro (c) (Figura 4.8), pode ser visto que, a menos do LUMO que sofre um deslocamento de ∼ 0,21 eV se afastando do nível de Fermi, não ocorrem mudanças significativas tanto nos orbitais moleculares, quanto na banda dos elétrons tipo$-d$ dos átomos do ápice da pirâmide da junção, o que indica que a junção Cu/BDAH$_4$/Cu tenha pequenas modificações nas propriedades de transporte com o estiramento.

Na Figura 4.8 (b), é observado que ocorre o decréscimo da diferença de energia HOMO − LUMO, correspondendo a ∼ 1,67 eV para a junção Cu/BDA/Cu, enquanto para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au, as quais apresentam *gaps* aproximadamente iguais, corresponde a ∼ 1,91 eV. Além disso, a menos dos HOMO$_\uparrow$ e HOMO$_\downarrow$, que possuem uma pequena separação devido à diferença de *spin* (∼ 0,30e) na condição de menor energia (Figura 4.4 (f)), as PDOS com componentes de *spin up* e *down* são idênticas. No quadro (d) é observado que os orbitas HOMO$_\downarrow$, LUMO e LUMO + 1 sofrem deslocamentos para o nível de Fermi, enquanto o orbital HOMO$_\uparrow$ sofre um deslocamento em direção contrária. Estas características também foram observadas para a junção Ag/BDA/Ag (Figura 3.10 (b), (d) e (f)), devido a estas junções possuírem diferenças de *spin* semelhantes, com a elongação das mesmas. Além do mais, há um decréscimo da largura a meia altura na banda característica dos orbitais tipo$-d$ dos átomos de cobre, com a elongação da junção Cu/BDA/Cu. Este decréscimo ocorre devido às distensões que as ligações Cu$^{\mathrm{BP}}$ − Cu$^{\mathrm{AP}}$ sofrem com o estiramento da junção (conforme pode ser visto na Tabela 4.1), o que leva as PDOS dos átomos Cu$^{\mathrm{AP}}$ terem um comportamento mais próximo de atômico.

Na Figura 4.9 são apresentadas as transmitâncias da junção Cu/BDAH$_4$/Cu. No

quadro (a) são apresentadas as PDOS dos átomos de C, N e H que compõem a molécula $BDAH_4$, na condição de menor energia. No quadro (b) são mostradas as PDOS sobre os átomos Cu^{AP}, Cu^{BP}, Cu^{FL}, bem como da molécula acoplada entre os eletrodos de Cu. Nos quadros (c) – (e) são apresentadas as transmitâncias para as condições de estiramento: de menor energia (ii), intermediária (iii) e imediatamente antes da ruptura (v) para a junção Cu/$BDAH_4$/Cu (Figura 4.1 (a)). Além disso, no quadro (f) são apresentadas as transmitâncias, no nível de Fermi, em função do estiramento, para as junções Cu/$BDAH_4$/Cu.

Na Figura 4.9 (a), são apresentadas as PDOS dos átomos que compõem a molécula $BDAH_4$, na condição de menor energia. Como pode ser visto, é possível identificar no quadro (c) (Figura 4.9), que são os orbitais HOMO e LUMO da molécula $BDAH_4$ os mais próximos do nível de Fermi da junção, os quais estão em acordo com o observado na Figura 4.8 (a).

Na Figura 4.9 (b), podem ser observadas na região em torno do nível de Fermi, das PDOS dos átomos que formam as pirâmides dos eletrodos, estruturas que são devidas ao menor número de coordenação dos átomos das pirâmides [81]. Sendo mais intensa para os átomos de Cu^{AP} e menos evidente para os átomos Cu^{BP} e Cu^{FL}, conforme já discutido para as junções Au,Ag/$BDAH_4$/Ag,Au. Estas estruturas podem ser observadas nas curvas de transmitância da junção Cu/$BDAH_4$/Cu (Figura 4.9 (c) – (e)).

Os quadros (c) – (e) (Figura 4.9) correspondem às transmitâncias da junção Cu/$BDAH_4$/Cu, nas condições: de menor energia (ii), intermediário (iii) e imediatamente antes da ruptura (v) (Figura 4.1 (a)). Pode ser observado que na condição de menor energia, os orbitais moleculares estão a uma distância de $E_{HOMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim -1{,}39$ eV e $E_{LUMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim 0{,}93$ eV do nível de Fermi. Além disso, com o estiramento da junção, o orbital HOMO sofre um decréscimo da intensidade, enquanto o LUMO sofre além de um decréscimo um deslocamento de $\sim 0{,}20$ eV se afastando no nível de Fermi. Este comportamento dos orbitais de fronteira também foi observado com análise das PDOS desta junção (Figura 4.8 (c)).

No quadro (f) (Figura 4.9), pode ser observado que a transmitância no nível de

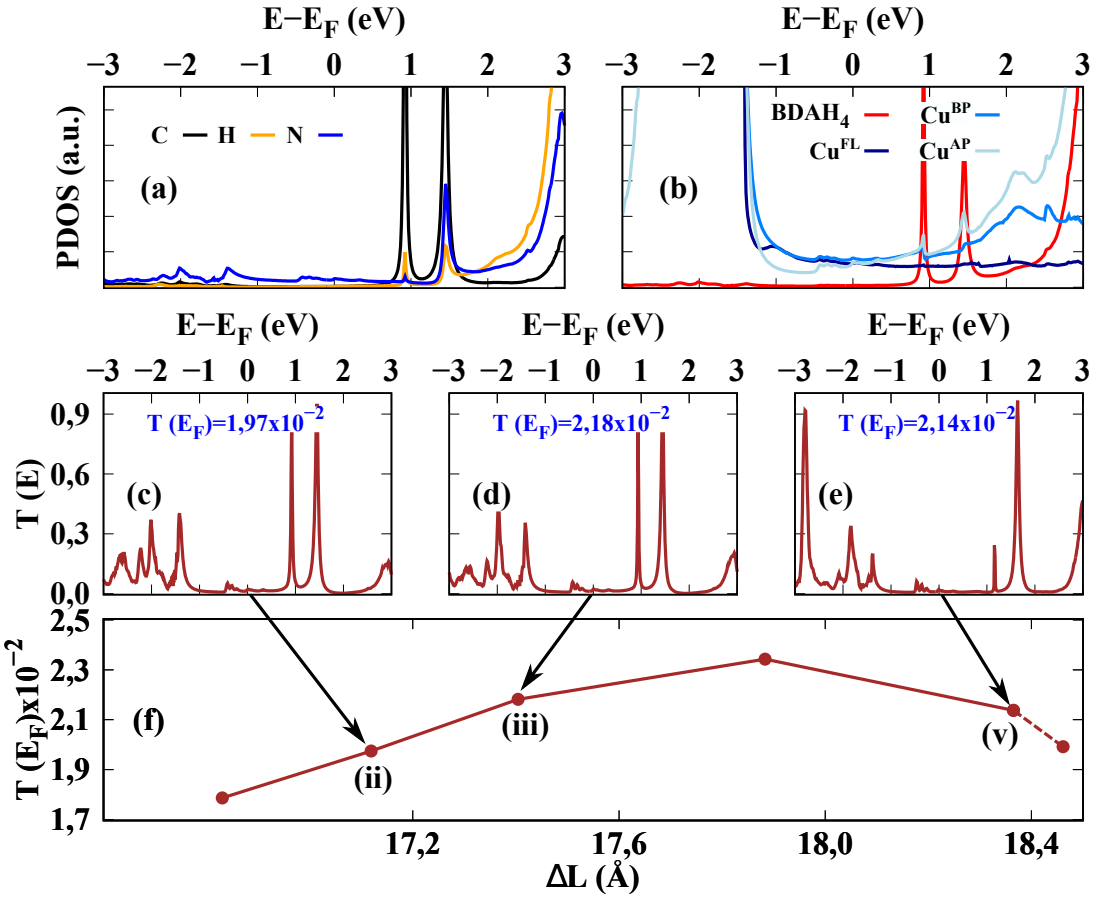


Figura 4.9 – Transmitância da junção Cu/BDAH$_4$/Cu. PDOS na condição de menor energia com componente de *spin up*: (a) dos átomos N, C e H que compõem a molécula BDAH$_4$; e (b) dos átomos Cu^{AP}, Cu^{BP}, Cu^{FL} e a molécula BDAH$_4$; (c) – (e) são apresentadas as transmitâncias, em função do estiramento, correspondendo às geometrias: (ii), (iii) e (v) da Figura 4.1 (a). (f) Transmitância no nível de Fermi, em função da separação dos eletrodos, das geometrias apresentadas na Figura 4.1 (a).

Fermi sofre uma variação de $\sim 0{,}37 \times 10^{-2}$ com o estiramento da junção. A razão para esta variação na transmitância, como pode ser visto nos quadros (c) – (e), ocorrem devido às mudanças que a estrutura dos átomos no ápice da pirâmide sofre. Ao comparar as transmitâncias da junção Cu/BDAH$_4$/Cu, no nível de Fermi, com as das junções Au,Ag/BDAH$_4$/Ag,Au, pode ser observado que estes valores seguem a tendência em acordo com a função trabalho dos eletrodos metálicos: $\Phi_{\mathrm{Ag}}^{(111)} = 4{,}74$ eV $< \Phi_{\mathrm{Cu}}^{(111)} = 4{,}94$ eV $< \Phi_{\mathrm{Au}}^{(111)} = 5{,}31$ eV [82], onde as transmitâncias correspondem a: $T^{Ag}(E_F) = 1{,}96 \times 10^{-2} < T^{Cu}(E_F) = 1{,}97 \times 10^{-2} < T^{Au}(E_F) = 2{,}54 \times 10^{-2}$.

Na Figura 4.10 (a) são apresentadas as PDOS dos átomos N, C, H que compõem a molécula BDA, acoplada aos eletrodos de Cu, na condição de menor energia, para a

componente de *spin up*. Como pode ser observado, as bandas mais próximas do nível de Fermi correspondem ao HOMO e LUMO da molécula BDA, análogo ao observado para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu (Figura 4.9 (a)). Além disso, também está em acordo com o observado na Figura 4.8 (b).

No quadro (b) (Figura 4.10) são apresentadas as PDOS sobre os átomos Cu^{AP}, Cu^{BP}, Cu^{FL}, bem como, a molécula BDA. Como pode ser visto, os átomos do ápice da pirâmide possuem uma banda próximo do nível de Fermi que se superpõe ao HOMO da molécula BDA. Esta banda no átomo Cu^{AP} surge devido à intensa interação com molécula BDA. Além do mais, é possível identificar pequenas estruturas, semelhantes às observadas na junção Cu/BDAH$_4$/Cu, em torno de $-0{,}4$ eV. Uma vez que estas estruturas não são observadas nas curvas de transmitância (Figura 4.10 (c) – (e)) da junção Cu/BDA/Cu, isso da indícios de que elas não influenciam nas propriedades de transporte desta junção.

Nos quadros (c) – (e) da Figura 4.10 são apresentadas as transmitâncias, com componentes de *spin up* e *down*, para a junção Cu/BDA/Cu, nas condições de estiramento: (β), (γ) e (ζ), conforme indicados na Figura 4.1 (b). Como pode ser observado na condição de menor energia (quadro (c)), a posição dos orbitais HOMO e LUMO, estão de acordo com o resultado apresentado nas PDOS da junção (Figura 4.10 (a)), onde $E_{HOMO}^{Cu/BDA/Cu} \sim -0{,}45$ eV e $E_{LUMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim 1{,}13$ eV , com relação ao nível de Fermi. Com o estiramento da junção, há mudanças significativas das componentes da transmitância, de modo que o $HOMO_{\uparrow}$ sofre decréscimos significativos da intensidade, enquanto o $HOMO_{\downarrow}$ sofre um decréscimo da largura a meia altura e se desloca para o nível de Fermi. A ressonância com o $HOMO_{\downarrow}$ ocorre para a condição de estiramento correspondente a $\Delta L = 18{,}84$ Å (Figura 4.1 (b), painel (δ)) e a transmitância no nível de Fermi corresponde a $T_{\downarrow}(E_F) \sim 0{,}38$. Além disso, os orbitais $LUMO_{\uparrow,\downarrow}$ sofrem decréscimos da largura a meia altura, e da intensidade da transmitância, com o aumento da separação dos eletrodos. Este comportamento da transmitância para a junção Cu/BDA/Cu é semelhante ao observado para a junção Ag/BDA/Ag. Esta semelhança ocorre devido às diferenças de *spin* destas junções possuirem o mesmo comportamento com o estiramento.

Na Figura 4.11 (a) e (b), são apresentadas as curvas I × V, para as diferenças de

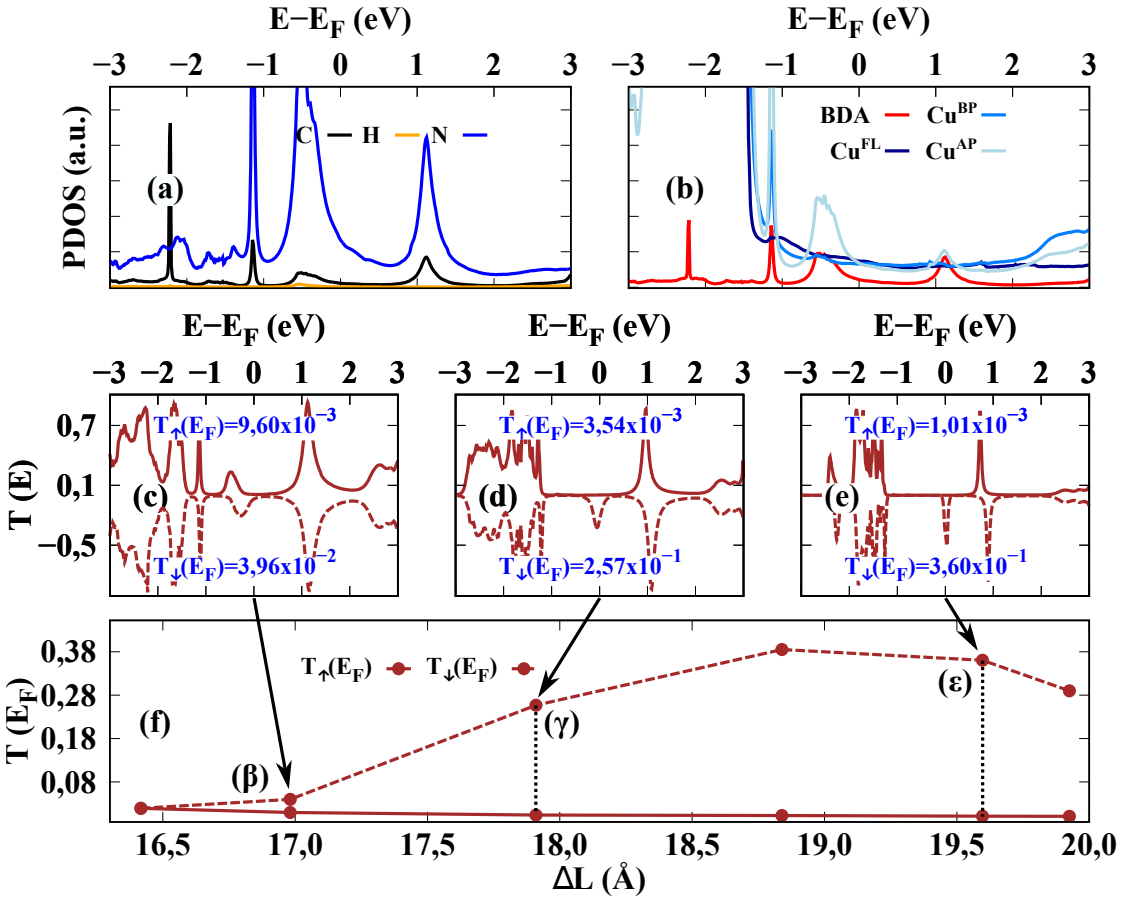


Figura 4.10 – Transmitância da junção Cu/BDA/Cu. PDOS na condição de menor energia com componente de *spin up*: (a) dos átomos N, C, H que compõem a molécula BDA; (b) dos átomos Cu^{AP}, Cu^{BP} Cu^{FL} e a molécula BDA; (c) a (e) são apresentadas as transmitâncias com componentes de *spin up* e *down*, em função do estiramento, correspondendo as geometrias: (β), (γ) e (ε) da Figura 4.1 (b). (f) transmitância no nível de Fermi das componentes de *spin up* (T$_↑$(E$_F$)) e *down*(T$_↓$(E$_F$)), em função da separação dos eletrodos, das geometrias selecionadas na Figura 4.1 (b).

potenciais entre -1 V à 1 V, das junções Cu/BDAH$_4$,BDA/Cu, na condição de menor energia. Como pode ser observado no quadro (a) (Figura 4.11), a intensidade da corrente obtida para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu para 1 V (-1 V) corresponde a $\sim 0{,}8$ μA ($\sim -0{,}8$ μA), que é inferior aos das junções Au/BDAH$_4$/Au, a qual corresponde a $\sim 1{,}5$ μA ($\sim -1{,}5$ μA) e Ag/BDAH$_4$/Ag, a qual corresponde a $\sim 1{,}0$ μA ($\sim -1{,}0$ μA). Esta característica das junções pode ser atribuída tanto à intensidade dos orbitais de fronteira nas curvas de transmitância, quanto à posição destes orbitais moleculares com relação ao nível de Fermi, como será discutido na Tabela 4.2.

No quadro (b) (Figura 4.11), pode ser observado que a maior razão da retificação

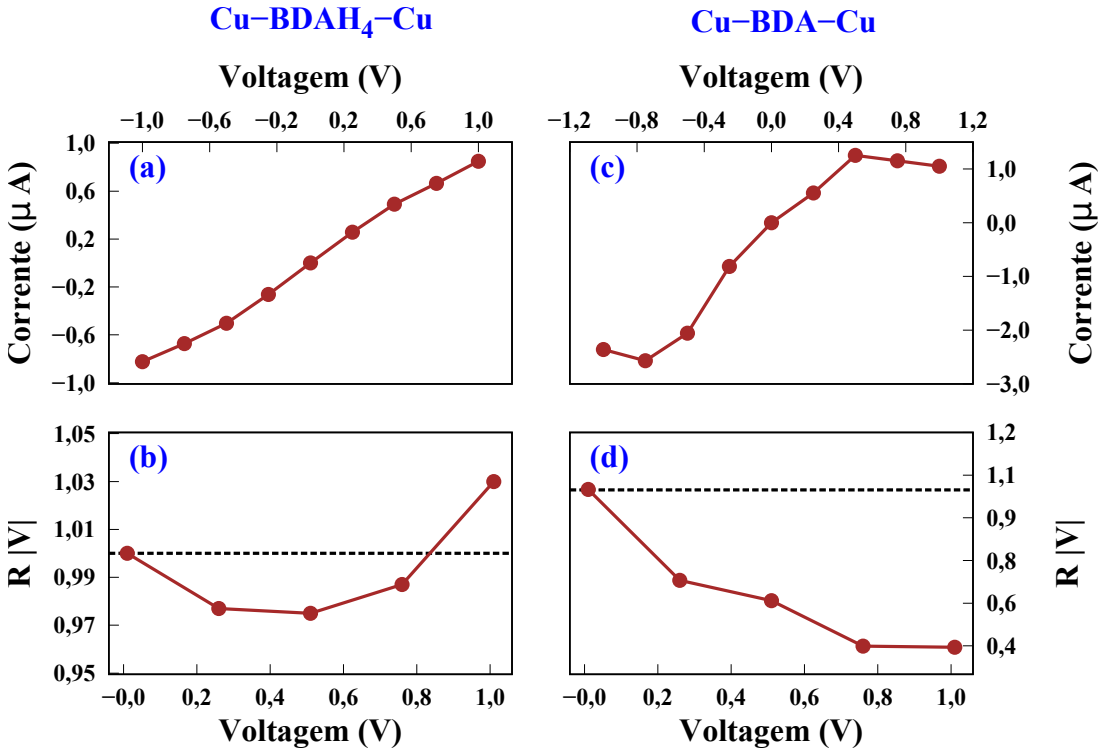


Figura 4.11 – Curva I × V para as diferenças de potenciais de -1 V até 1 V das junções (a) Cu/BDAH$_4$/Cu e (c) Cu/BDA/Cu, nas condições de menor energia. Razão de retificação das junções (b) Cu/BDAH$_4$/Cu e (d) Cu/BDA/Cu, na condição de menor energia.

da junção Cu/BDAH$_4$/Cu ocorre para a voltagem de 1 V e corresponde 1,03. De modo que para estas diferenças de potencial aplicadas a junção contendo os eletrodos de Cu possuem um comportamento próximo de ôhmico. Além disso, a razão de retificação desta junção possui um comportamento semelhante ao da junção Au/BDAH$_4$/Au, onde ao aplicarmos uma diferença de potencial surgem pequenas assimetrias na curva I × V. Acreditamos que estas retificações observadas para as junções Au,Cu/BDAH$_4$/Cu,Au são devido às assimetrias nos ângulos formados pela direção de ligação e a direção perpendicular aos eletrodos, θ^L e θ^R (Figura 4.3 (a)).

No quadro (c) da Figura 4.11, pode ser visto que a curva I × V da junção Cu/BDA/Cu possui a intensidade da corrente maior que da junção Cu/BDAH$_4$/Cu ($\sim \pm 0{,}8$ μA para ± 1 V), a qual corresponde a: I $\sim -2{,}5\mu$A para a voltagem de $-0{,}75$ V e I $\sim 1{,}25\mu$A para a voltagem de 0,5 V. Este aumento na intensidade da corrente pode ser atribuída ao HOMO da molécula BDA ser mais próximo do nível de Fermi que o respectivo orbital para a molécula BDAH$_4$, conforme já discutido anteriormente na Figura

4.8 (a) e (b). Além disso, também são observados na curva I × V assimetrias significativas para essas diferenças de potenciais aplicadas. Uma vez que, a razão de retificação para 1 V chega a diferir da unidade por 0,55. Assim, de maneira semelhante a junção Ag/BDA/Ag, estas assimetrias surgem devido às modificações significativas que o HOMO na junção Cu/BDA/Cu sofre ao aplicar diferenças de potenciais.

Na Tabela 4.2 é feita uma comparação entre as junções contendo a molécula BDAH$_4$, acopladas entre os eletrodos de Cu, Au e Ag, a fim de determinar as características da intensidade de corrente observadas nas Figuras 3.15 (a) e 4.11 (a). Para isso serão apresentados os parâmetros envolvendo o HOMO destas junções moleculares, na condição de menor energia (quadro (c) das Figuras 4.9, 3.11 e 3.12). Os parâmetros utilizados são: $E_F - E_{HOMO}$ a diferença de energia entre o nível de Fermi e o HOMO, bem como, FWHM a largura a meia altura e $T(E_{HOMO})$ a intensidade da transmitância deste orbital.

Tabela 4.2 – Parâmetros da transmitância associada ao HOMO das junções Au, Ag, Cu/BDAH$_4$/Cu, Ag, Au, na condição de menor energia (quadro (c) das Figuras 4.9, 3.11 e 3.12). A diferença de energia $E_F - E_{HOMO}$ e a largura a meia altura FWHM estão em eV.

Junções	$E_F - E_{HOMO}$	FWHM	$T(E_{HOMO})$
Cu/BDAH$_4$/Cu	-1,40	0,10	0,40
Au/BDAH$_4$/Au	-1,62	0,21	0,38
Ag/BDAH$_4$/Ag	-2,54	0,14	0,99

Na Tabela 4.2 pode ser observado que, na junção contendo os eletrodos de Cu, a distância do HOMO com relação ao nível de Fermi é a menor ($E_F - E_{HOMO} = -1{,}40$ eV), mas esta banda não possui uma intensidade e largura a meia altura expressiva (FWHM = 0,1 eV e $T(E_{HOMO}) = 0{,}40$). Por outro lado, a junção contendo os eletrodos de prata, o HOMO possui a maior intensidade de transmitância ($T(E_{HOMO}) = 0{,}99$), porém está a $-2{,}54$ eV do nível de Fermi e não possui uma largura a meia altura grande o suficiente (FWHM = 0,14 eV). Desta forma, embora a junção contendo os eletrodos de ouro não possua a maior intensidade de transmitância do pico HOMO ($T(E_{HOMO}) = 0{,}38$), nem é o pico mais próximo do nível de Fermi ($E_F - E_{HOMO} = -1{,}62$ eV), dentre as três junções. Esta junção possui a maior largura a meia altura (FWHM = 0,21 eV). Assim, em acordo com as características de estrutura eletrônica, a junção Au/BDAH$_4$/Au possui a maior intensidade da corrente,

para esta condição de estiramento, devido a estes fatores.

Neste Capítulo discutimos as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte eletrônico, das junções moleculares Cu/BDAH$_4$,BDA/Cu. De maneira geral, observamos que as moléculas BDAH$_4$ e BDA interagem mais intensamente com os eletrodos de Cu e, além disso, apresentam propriedades de transporte eletrônico intermediárias às junções com os eletrodos de Au e Ag. Estes resultados compõem uma contribuição importante para a literatura, uma vez que estes sistemas ainda não foram estudados.

Para a junção Cu/BDAH$_4$/Cu podemos observar que houve um aumento da energia e força de ruptura, com relação as junções com os eletrodos de Au e Ag. Estes aumentos podem ser justificados pelo fato da molécula BDAH$_4$ interagir mais intensamente com os eletrodos de cobre do que com os eletrodos de ouro e prata. Este comportamento pode ser verificado a partir das energias de ligação calculadas e, também, pela análise populacional de Mulliken para esta junção molecular. Com relação aos parâmetros estruturais, observamos que somente as ligações $\mathrm{Cu^{AP}} - \mathrm{N}$ sofrem modificações com o estiramento da junção. Além disso, também foi observado que $\theta^L \neq \theta^R$, assim como obtido para a junção Au/BDAH$_4$/Au. Desta forma, atribuímos as pequenas assimetrias observadas na curva I $\times$ V, para junção com os eletrodos de Cu, a esta assimetria nos ângulos $\theta^{L,R}$. Para as propriedades de estrutura eletrônica, foi possível identificar, a partir das densidades projetadas de estados, que os níveis de interação entre a molécula e os eletrodos são devidos aos átomos do ápice da pirâmide com o nitrogênio, com base na análise populacional de Mulliken. Com relação às propriedades de transporte eletrônico, foi observado que a posição do HOMO e do LUMO, com relação ao nível de Fermi, estão em acordo com as PDOS da junção. Além disso, a transmitância da junção Cu/BDAH$_4$/Cu possui um valor intermediário se comparado com as junções contendo eletrodos de Au e Ag, como esperado pela tendência da função trabalho destes elementos metálicos: $\Phi_{Au} > \Phi_{Cu} > \Phi_{Ag}$.

Por fim, para a junção Cu/BDA/Cu foi observado aumentos significativos na energia e força para ruptura, com relação à junção contendo a molécula BDAH$_4$ (em torno de dez vezer maior) e também para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au (em torno de 1 eV e 1 nN superior). Além disso, a ruptura da junção ocorre entre os átomos $\mathrm{Cu^{BP}}$ e

Cu^{AP}. A razão para estas características pode ser atribuída à intensa interação que os átomos de nitrogênio possuem com os átomos do ápice da pirâmide, conforme pôde ser visto pela análise populacional e energia de ligação desta junção. Com relação à estrutura eletrônica, foi observado que o estiramento da junção causa diferença de *spin*, assim como já discutido para as junções Au,Ag/BDA/Ag,Au. Desta forma, é observado que a transmitância também é dependente das componentes de *spin*, de modo que, com o estiramento é observado um aumento da transmitância com *spin down*, chegando ao valor máximo de $T_{\downarrow}(E_F) \sim 0{,}38$ para a condição de estiramento correspondente a $\Delta L = 18{,}84$ Å (Figura 4.1 (b), painel (δ)). Para as curvas I × V da junção Cu/BDA/Cu foi observado um aumento significativo da intensidade da corrente com relação à junção Cu/$BDAH_4$/Cu. Além do mais, também foram observadas assimetrias mais significativas com o potencial de *bias*. A razão para estas características podem ser atribuídas a: proximidade do nível de Fermi que o HOMO possui nesta junção, contribuindo para a intensidade da corrente, e a forma que esse orbital se comporta ao aplicar o potencial de *bias*, que leva às assimetrias.

5 Interação Au/BATH$_3$,BAT/Au

No estudo de junções moleculares formadas com uma única molécula, a escolha dos grupos ancoradores, bem como dos elementos que irão compor os eletrodos, são de fundamental importância para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos, devido às propriedades obtidas para a junção molecular serem intimamente dependentes do acoplamento entre a molécula e o eletrodo [21]. Nos Capítulos 3 e 4 foram estudados os efeitos dos elementos de Au, Ag ou Cu para compor os eletrodos metálicos, acoplados as molécula $BDAH_4$ ou BDA, das junções moleculares. Neste Capítulo será explorado o efeito de grupos ancoradores assimétricos para compor a junção molecular. Assim, nesta Tese foram escolhidos os grupos ancoradores mais utilizados para ligarem aos eletrodos de Au, sendo estes: o grupo tiol (SH) [12, 22, 46] e grupo amino (NH_2) [10, 81, 75].

O grupo tiol é bastante utilizado como *shell* (camada passivante) em nanopartículas de Au, uma vez que ele se liga fortemente a estes átomos [86]. Em junções moleculares também é observado uma intensa interação, o que faz com que as junções contendo o grupo tiol tenha uma estabilidade maior, ou seja, a junção molecular se mantém formada sob flutuações térmicas por longos períodos de tempo [87]. Esta é uma importante característica pensando em possíveis aplicações para dispositivos eletrônicos. No entanto, esta facilidade do grupo tiol se ligar na superfície de Au, faz com que tenha várias conformações da ligação $Au-S$ e, como consequência, leva a uma variedade de valores para condutância.

Para as aminas usadas como grupo ancorador em junções moleculares, foi observado que a condutância eletrônica destas junções apresentam uma pequena variação, com relação à junção contendo o tiol como grupo ancorador. A razão para esta característica foi atribuída ao grupo amino se ligar preferencialmente aos átomos do eletrodo com menor coordenação [13]. Esta é uma importante característica visando aplicações em dispositivos eletrônicos, devido à sua reprodutibilidade. Por outro lado, a interação da amina ancorada nos eletrodos de Au possui uma menor estabilidade, com relação ao grupo ancorador tiol [83].

Neste Capítulo serão discutidas as propriedades estruturais, eletrônicas, de transporte eletrônico, e também as características das curvas I × V das junções moleculares formadas pelos eletrodos de Au acoplados à molécula 1,4-benzenoaminotiol (BATH$_3$), em duas condições: com os átomos de hidrogênio (BATH$_3$) ligados nos grupos ancoradores e sem estes átomos nos grupos ancoradores (BAT).

Na Figura 5.1 são apresentadas as geometrias correspondentes às evoluções estruturais dos sistemas Au/BATH$_3$/Au (Figura 5.1 (a)) e Au/BAT/Au (Figura (5.1 (b)), em função dos estiramentos dos eletrodos, até a condição de ruptura. Os índices indicados nos painéis correspondem às conformações apontadas nos gráficos da energia total (Figura 5.2 (a) e (b)). Além disso, é mostrada também a separação dos eletrodos pelo parâmetro ΔL. Conforme pode ser observado, a ruptura da junção Au/BATH$_3$/Au ocorre entre os átomos Au − N, enquanto a ruptura da junção Au/BAT/Au ocorre entre os átomos Au − S.

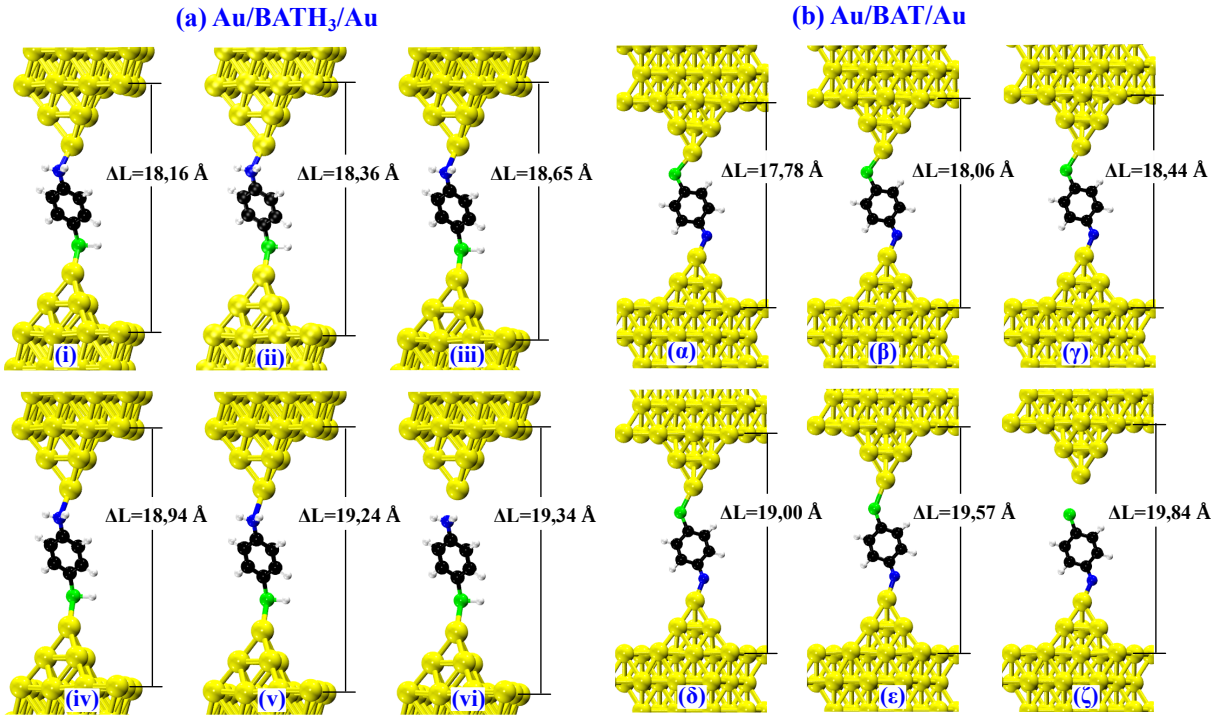


Figura 5.1 – Representação esquemática da evolução das junções moleculares Au /BATH$_3$/Au (quadro (a)) e Au/BAT/Au (quadro (b)) em função da separação dos eletrodos. Os valores informados no parâmetro ΔL correspondem as distâncias entre os átomos dos primeiros planos dos eletrodos.

Na Figura 5.2 é mostrada a energia total (quadros (a) e (c)) e a força (quadros (b) e (d)), em função da separação dos eletrodos, das junções moleculares Au/BATH$_3$,BAT/Au.

Nos gráficos da energia total (Figura 5.2 (a) e (c)), foram definidos como zero a energia correspondente à conformação de maior estabilidade energética, para a respectiva junção. Nestes gráficos (Figura 5.2 (a) e (c)), as geometrias indicas pelos índices: (i) - (vi), para a junção Au/BATH$_3$/Au; e (α) - (ζ), para a junção Au/BAT/Au, correspondem às condições de estiramento selecionadas para representar a evolução estrutural das respectivas junções, conforme apresentadas na Figura 5.1 (a) e (b). Pode ser observado na Figura 5.2 (a) e (c) que a energia total das junções, contendo as moléculas BATH$_3$ e BAT, possuem elongações semelhantes a deformações elásticas, até a ruptura destas junções, onde sofrem uma deformação plástica. Além disso, é observado um aumento significativo na diferença de energia total (a partir da condição de mínimo até a condição imediatamente antes da ruptura), e na força de ruptura da junção contendo a molécula BAT com relação à BATH$_3$. Esse aumento pode ser atribuído à ausência dos átomos de hidrogênio ligados nos grupos ancoradores, conforme discutiremos na Figura 5.4.

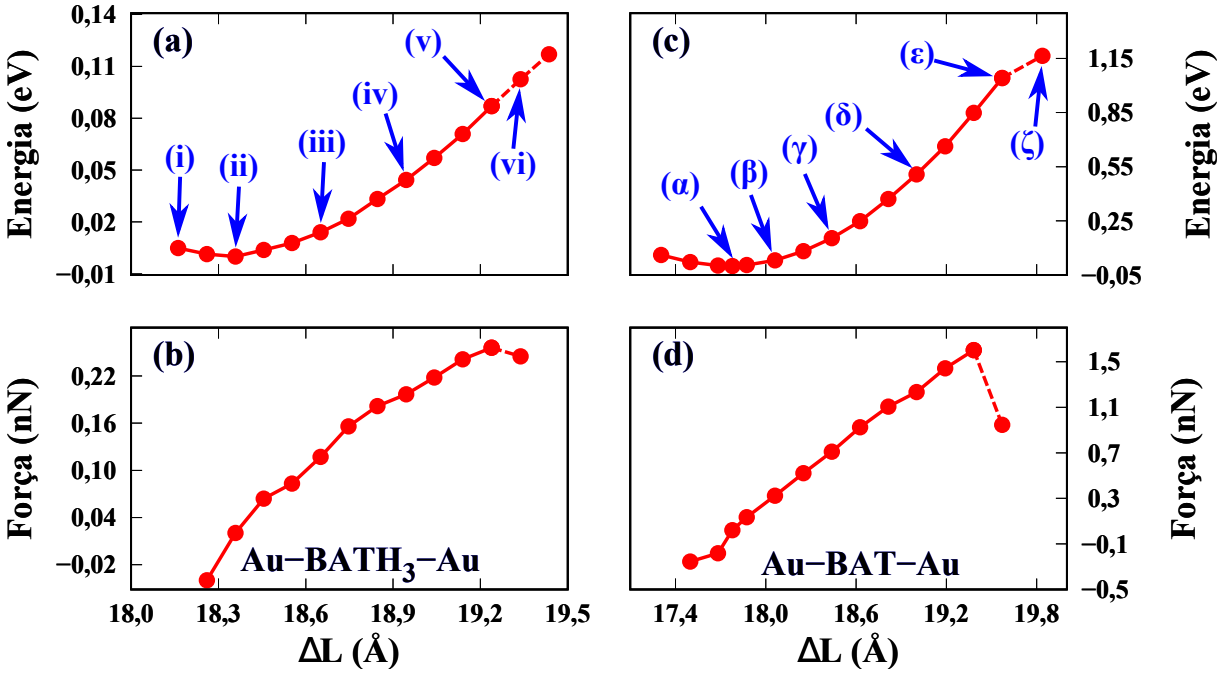


Figura 5.2 – Gráficos das energias totais das junções moleculares: (a) Au/BATH$_3$/Au e (c) Au/BAT/Au, bem como, da força máxima de ruptura para estas junções: (b) Au/BATH$_3$/Au e (d) Au/BAT/Au. O zero nos gráficos (a) e (c) correspondem a conformação com menor energia total para respectiva junção.

Nos quadros (a) e (b), Figura 5.2, pode ser observado que a diferença da energia total e a força máxima de ruptura da junção Au/BATH$_3$/Au corresponde a: $\sim$ 0,09 eV e

$\sim$ 0,25 nN. Estes valores são próximos dos obtidos para a junção Au/BDAH$_4$/Au (corresponde a: $\sim$ 0,11 eV e $\sim$ 0,30 nN) e, consequentemente, a junção Ag/BDAH$_4$/Ag (corresponde a $\sim$ 0,11 eV e $\sim$ 0,31 nN)). Esses resultados podem ser atribuídos ao fato do átomo de nitrogênio interagir de maneira semelhante com o eletrodo de Au nas moléculas BATH$_3$ e BDAH$_4$, conforme discutiremos na Figura 5.4. Uma vez que a quebra destas junções ocorrem entre os átomos de Au $-$ N.

Na Figura 5.2 (c) e (d), pode ser observado que a diferença de energia total e força máxima de ruptura correspondem a: $\sim$ 1,04 eV e $\sim$ 1,60 nN, respectivamente, o qual, corresponde a um valor inferior ao obtido para a junção Au/BDA/Au, onde a diferença de energia total corresponde a $\sim$ 1,60 eV, e a força máxima para ruptura corresponde a 2,05 nN. Uma justificativa para estes valores obtidos pode ser atribuída à ruptura ocorrer na ligação entre os átomos de Au e S, para a junção Au/BAT/Au e, de Au e N, para a junção Au/BDA/Au. Assim, conforme discutiremos na Figura 5.4, essas modificações significativas ao mudar o grupo ancorador nas junções ocorrem devido ao átomo de enxofre possuir uma interação menos intensa com o átomo de Au, com relação ao átomo de nitrogênio.

Na Figura 5.3 são apresentadas representações esquemáticas dos parâmetros geométricos destacados na Tabela 5.1 (desconsiderando os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores para a junção contendo a molécula BAT). No quadro (a) (Figura 5.1), esses parâmetros correspondem a: tamanho da ligação do grupo ancorador e átomo do ápice da pirâmide, $d^{L,R}_{Au^{AP}-S,N}$, o ângulo formado entre a direção perpendicular aos planos dos eletrodos e as direções das ligações $d^{L,R}_{Au^{AP}-S,N}$, $\theta^{L,R}$, bem como a distância entre os primeiros planos dos eletrodos, ΔL. Em (b) (Figura 5.1) são apresentados os átomos que serão utilizados para obter os parâmetros na Tabela 5.1. Esses correspondem a: primeira camada, Au^{FL} (*First Layer*); base da pirâmide, Au^{BP} (*base of the pyramid*); ápice da pirâmide, Au^{AP} (*apex of the pyramid*); os átomos de nitrogênio (N) e enxofre (S); átomos de carbono de referência (C), carbono orto (C$_O$), carbono meta (C$_M$), carbono para (C$_P$); ângulo formado pelos átomos de carbono, θ_1 e θ_2; e o ângulo formado pelos átomos de carbono orto, carbono meta e hidrogênio, θ_3.

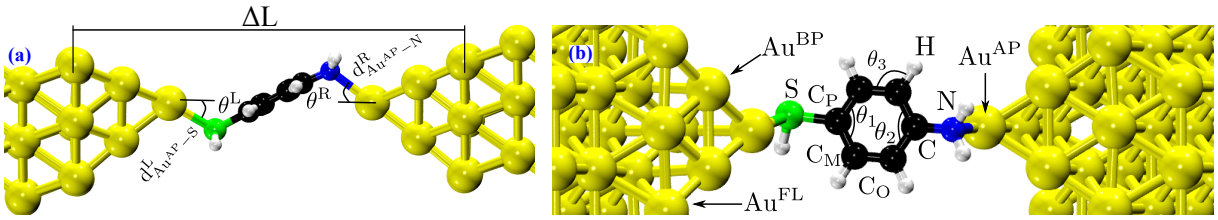


Figura 5.3 – Representação esquemática da junção molecular Au/BATH$_3$/ Au destacando os parâmetros estruturais que serão apresentados na Tabela 5.1. Para a junção Au/BAT/Au deve-se desconsiderar os átomos de hidrogênio ligados nos átomos de nitrogênio e enxofre.

Na tabela 5.1 são apresentados os parâmetros estruturais das junções Au/BATH$_3$/Au e Au/BAT/Au nas condições de menor energia ((ii) e (α)) e imediatamente antes da ruptura ((v) e (ε)). Além disso, é mostrada a variação do respectivo parâmetro com os estiramentos das junções nas colunas "var par".

Tabela 5.1 – Parâmetros estruturais das junções Au/BATH$_3$/Au e Au/BAT/Au. Todas as distâncias apresentadas estão em Å e todos os ângulos estão em graus. Estes parâmetros correspondem às geometrias de menor energia ((ii) e (α)) e imediatamente antes da ruptura ((v) e (ε)), conforme representado na Figura 5.1. Os parâmetros apresentados podem ser identificados na Figura 5.3.

parâm	Au/BATH$_3$/Au			Au/BAT/Au		
	(ii)	(v)	var par	(α)	(ε)	var par
d_{C_P-S}	1,80	1,81	0,01	1,73	1,74	0,01
d_{C-N}	1,42	1,42	0,00	1,32	1,32	0,00
$d_{C_M-C_P}$	1,42	1,42	0,00	1,45	1,47	0,02
d_{C-N}	1,42	1,43	0,00	1,47	1,48	0,01
d_{C-C_M}	1,41	1,41	0,00	1,39	1,39	0,00
d_{C_M-H}	1,11	1,11	0,00	1,11	1,11	0,00
θ_1	119,5	119,0	-0,5	118,5	115,7	-2,7
θ_2	119,1	118,5	-0,7	116,2	113,5	-2,8
θ_3	119,8	119,7	-0,1	117,1	117,4	0,3
d^R_{BP-AP}	2,18	2,21	0,03	2,19	2,35	0,16
d^R_{FL-BP}	2,33	2,34	0,01	2,31	2,43	0,12
d^L_{BP-AP}	2,21	2,24	0,02	2,20	2,34	0,14
d^L_{FL-BP}	2,36	2,38	0,02	2,33	2,43	0,09
d_{AP^R-N}	2,47	2,69	0,21	2,03	2,09	0,06
d_{AP^L-S}	2,54	2,59	0,04	2,39	2,66	0,27
θ^R	37,5	28,6	-8,9	25,7	19,1	-6,6
θ^L	32,7	27,0	-5,7	39,2	21,2	-18,0
ΔL	18,36	19,24	0,88	17,78	19,57	1,79

Nos parâmetros relacionados às moléculas, BATH$_3$ e BAT, acopladas entre os eletro-

dos de Au (primeiro conjunto de parâmetros), pode ser observado que, o tamanho da ligação entre os átomos de carbono e grupo ancorador (d_{C_P-S} e d_{C-N}) diferem significativamente e, conforme discutiremos posteriormente, estas assimetrias nas ligações podem influenciar as características das curvas I × V (Figura 5.10). Ao compararmos os parâmetros da molécula $BATH_3$, acoplada aos eletrodos de Au com a molécula BAT, pode ser observado que ocorrem decréscimos nos tamanhos das ligações d_{C_P-S} e d_{C-N} de aproximadamente 0,1 Å. Além disso, a menos dos ângulos θ_1 e θ_2, na molécula BAT, que sofrem variações significativas ($-2{,}7°$ para θ_1 e $-2{,}8°$ graus para θ_2), todos os parâmetros internos das moléculas $BATH_3$ e BAT acopladas aos eletrodos de Au são constantes com o estiramento das junções. Essa característica dos parâmetros estruturais das moléculas em função do estiramento também foi observada para as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu,Ag,Au (Tabelas 3.1 e 4.1). Assim, podemos concluir, de maneira geral que, as moléculas contendo os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores não possuem uma interação forte o suficiente com os eletrodos para fazer com que os parâmetros internos da molécula sejam alterados com o estiramento da junção. Por outro lado, para as moléculas sem os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores, estes átomos ancoradores terão uma intensa interação com os átomos de carbono ligados a eles e, também, aos átomos do ápice da pirâmide nos eletrodos, fazendo com que as ligações do anel benzeno sejam enrijecidas, sofrendo modificações apenas nos ângulos $\theta_{1,2}$.

No segundo conjunto de parâmetros (os parâmetros relacionados as pirâmides dos eletrodos), pode ser visto que o tamanho das ligações $d^{R,L}_{Au^{BP}-Au^{AP}}$ e $d^{R,L}_{Au^{FL}-Au^{BP}}$, tanto para a junção Au/$BATH_3$/Au, quanto para Au/BAT/Au, são iguais para a condição de menor energia, assim como para as junções contendo as moléculas $BDAH_4$ e BDA, na mesma condição. Com o estiramento, pode ser observado que somente a junção Au/BAT/Au possui variações significativas. Isso ocorre na junção Au/BAT/Au devido à intensa interação que a molécula BAT possui com os átomos dos eletrodos, conforme será discutido na Figura 5.4, fazendo que haja uma reorganização maior destes átomos, a fim de manter a junção por maiores elongações.

No terceiro conjunto de parâmetros (parâmetros relacionados à ligação átomos

do ápice da pirâmide e nitrogênio), pode ser observado que o tamanho das ligações entre o grupo ancorador e o átomo do ápice da pirâmide do lado esquerdo e direito, para as junções contendo as moléculas $BATH_3$ e BAT, diferem de forma significativa ($d^{L}_{Au^{AP}-S} \neq d^{R}_{Au^{AP}-N}$). Sendo esta diferença mais expressiva na junção Au/BAT/Au, que na junção Au/$BATH_3$/Au. Essas assimetrias entre os parâmetros do lado esquerdo e direito ocorrem devido às diferentes interações entre os átomos do ápice da pirâmide com os átomos do nitrogênio e enxofre, conforme será discutido na Figura 5.4. Além disso, ao comparar o tamanho das ligações $Au^{L}_{AP} - S$ e $Au^{R}_{AP} - N$, nas junções Au/$BATH_3$/Au e Au/BAT/Au, é observado que na junção contendo a molécula BAT, estas ligações sofrem decréscimos significativos com relação à junção contendo a molécula $BATH_3$. Isso ocorre devido ao aumento significativo da interação que a molécula BAT faz com os eletrodos de Au, com relação à molécula $BATH_3$. Com o aumento na separação dos eletrodos, pode ser visto que ocorre variações significativas, do tamanho da ligação e também do ângulo $\theta^{L,R}$, apenas no lado em que junção se rompe, ou seja, na junção Au/$BATH_3$/Au as variações destes parâmetros são do lado direito da junção ($d^{R}_{Au^{AP}-N}$ e θ^{R}), enquanto na junção Au/BAT/Au as variações destes parâmetros são no lado esquerdo ($d^{L}_{Au^{AP}-S}$ e θ^{L}). Esse comportamento pode ser atribuído às diferentes intensidades de interações que as junções Au/$BATH_3$,BAT/Au possuem. A seguir discutiremos estas interações.

Na Figura 5.4 (a) e (c) são apresentadas as análises populacionais de Mulliken ($\Delta\rho^{Mull}$) das junções Au/$BATH_3$,BAT/Au, em função do estiramento, dos átomos $Au^{L,R}_{AP}$ (do lado esquerdo ou direito), com os átomos de N, S, C_N (carbono ligado ao nitrogênio), C_S (carbono ligado ao enxofre), e apenas para a molécula $BATH_3$, H_N (hidrogênio ligado ao nitrogênio) e H_S (hidrogênio ligado ao enxofre). Nos quadros (b) e (d) (Figura 5.4), são mostradas as energias de ligação calculadas das junções moleculares contendo as moléculas $BATH_3$ e BAT. No Apêndice E é apresentada a forma que as energias de ligação foram calculadas.

Conforme pode ser observado na Figura 5.4 (a) e (c), apenas os átomos de nitrogênio e enxofre possuem significativo *overlap* entre as densidades de carga, com os átomos de Au no ápice das pirâmides, nas junções Au/$BATH_3$/Au e Au/BAT/Au. Desta forma, a

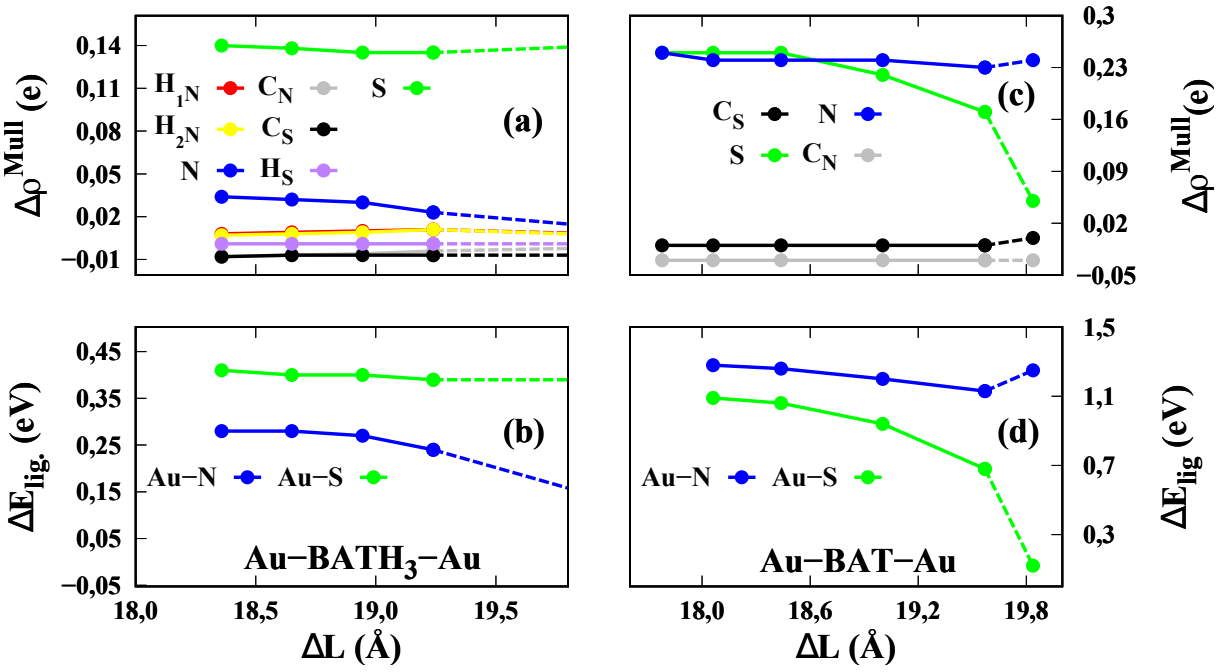


Figura 5.4 – Análise populacional de Mulliken entre os átomos S, N, C_N, C_S, H_N e H_S (os átomos de hidrogênio são apenas para a junção Au/BATH$_3$/Au) com o átomo de ouro no ápice da pirâmide, em função da separação dos eletrodos, quadros (a) e (c). Em (b) e (d) as energias de ligação calculadas, em função da separação dos eletrodos, para as junções Au/BATH$_3$/Au e Au/BAT/Au. As linhas pontilhadas indicam a ruptura da junção.

interação da molécula com os eletrodos de Au é mediada apenas pelos átomos dos grupos ancoradores, assim como já observado para as junções com as moléculas BDAH$_4$ e BDA, acopladas aos eletrodos de Au, Ag e Cu (Figuras 3.6, 3.7 e 4.4). Além disso, pode ser observado que a superposição de cargas na ligação $S - Au^L_{AP}$ é significativamente maior que na ligação $N - Au^R_{AP}$ (em torno de quatro vezes), para a junção Au/BATH$_3$/Au. Por outro lado, na junção Au/BAT/Au estas superposições de cargas são aproximadamente iguais, até a condição próxima da ruptura, onde ocorre um decréscimo da densidade de carga na ligação $S - Au^L_{AP}$. Pode ser visto também na análise populacional de Mulliken das junções Au/BATH$_3$,BAT/Au (Figura 5.4 (a) e (c)) que o *overlap* entre as densidades de carga dos átomos de $N - Au^R_{AP}$ são próximas dos valores obtidos para as junções Au/BDAH$_4$,BDA/Au ($\sim 0{,}04e$ para Au/BDAH$_4$/Au e $\sim 0{,}25e$ para Au/BDA/Au), o que indica que os átomos de nitrogênio interagem de maneira semelhante com os eletrodos de Au, mesmo em moléculas diferentes.

Na Figura 5.4 (b) e (d) pode ser visto que as energias de ligação das junções Au/BATH$_3$/Au e Au/BAT/Au possuem comportamentos distintos. Na junção Au/BATH$_3$/Au o átomo de enxofre possui maior energia de ligação que o átomo de nitrogênio. Por outro lado, na junção Au/BAT/Au, é o átomo de nitrogênio que possui maior energia de ligação, com relação ao átomo de enxofre. Além disso, pode ser observado que a energia de ligação $Au-N$ e $Au-S$ na junção Au/BAT/Au é cerca de duas vezes maior que na junção Au/BATH$_3$/Au, por exemplo, para a condição de menor energia, corresponde a: $\Delta E_{lig}^{Au-N} \sim 0{,}28\ eV$ e $\Delta E_{lig}^{Au-S} \sim 0{,}41$ eV, para a junção Au/BATH$_3$/Au; $\Delta E_{lig}^{Au-N} \sim 1{,}28\ eV$ e $\Delta E_{lig}^{Au-S} \sim 1{,}09$ eV, para a junção Au/BAT/Au.

Desta forma, baseado nas análises realizadas para as densidades de carga e também energia de ligação, das junções contendo as moléculas BATH$_3$ e BDAH$_4$, a diferença de energia total, a força máxima para a ruptura, bem como, a elongação máxima serem próximas, podem ser justificadas devido à interação dos átomos de nitrogênio serem semelhantes com os eletrodos de Au, para ambas as junções. No entanto, para a junção Au/BAT/Au a diferença de energia total, a força máxima para a ruptura, bem como, a elongação da junção, são inferiores à junção Au/BDA/Au, devido à ruptura na junção contendo a molécula BAT ocorrer na ligação $Au_{AP}-S$, enquanto na junção contendo a molécula BDA ocorre na ligação $Au_{AP}-N$. Assim, como pode ser visto na Figura 5.4 (d) a ligação $Au_{AP}-S$ é menos intensa que a ligação $Au_{AP}-N$, o que leva a junção Au/BAT/Au a ter uma menor diferença de energia total, força de ruptura e, também, elongação, com relação à junção Au/BDA/Au.

Na Figura 5.5 são apresentadas as densidades de estados projetadas (*Projected Density of States* – PDOS) da junção Au/BATH$_3$/Au. O quadro (a) corresponde a uma representação esquemática dos átomos que serão utilizados para compor as PDOS. o Apêndice D é apresentado a forma que a densidade projetada de estados foi cálculada. Os quadros (b) e (d) tratam-se das PDOS na condição de menor energia (Figura 5.1 (a), painel (ii)). Nos quadros (c) e (e) são apresentadas as PDOS após a ruptura (Figura 5.1 (a), painel (vi)).

Na Figura 5.5 (b) e (d) pode ser visto as contribuições para os orbitais moleculares

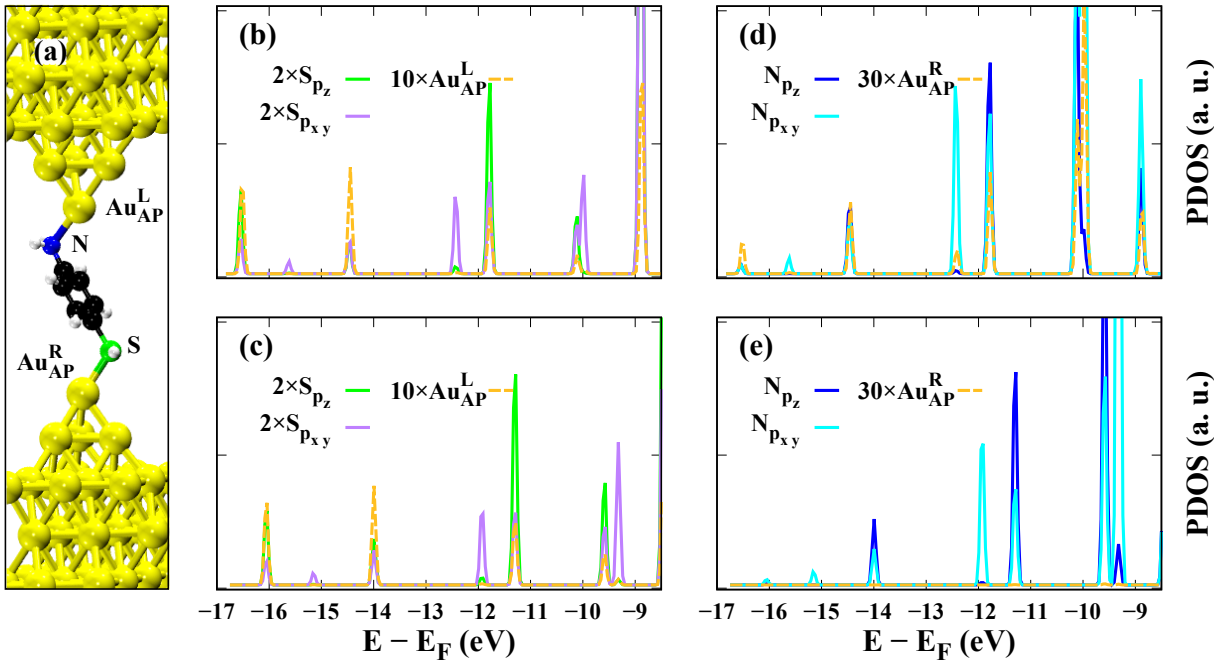


Figura 5.5 – (a) Representação esquemática dos átomos utilizados para as PDOS na junção Au/BATH$_3$/Au; (b) e (d) são as PDOS dos átomos indicados na condição de menor energia; (c) e (e) são as PDOS dos átomos indicados na condição após a ruptura. Os fatores multiplicando as curvas dos átomos de Au^{AP} são apenas para facilitar a visualização das curvas.

dos átomos de enxofre (S) e nitrogênio (N), bem como os átomos do ápice da pirâmide ($Au^{L,R}_{AP}$) na região entre -17 eV a -9 eV. É possível observar que as bandas dos $Au^{L,R}_{AP}$ superpõem as contribuições dos orbitais dos átomos de S e N predominantemente na direção do orbital tipo$-p_z$. Além disso, pode ser observado na Figura 5.5 (c) e (e) que, após a ruptura, as bandas do átomo do ápice da pirâmide no lado direito deixam de existir, enquanto no lado esquerdo estas ainda permanecem. A justificativa para este comportamento é devido à ruptura da junção ter sido entre os átomos $Au^{R}_{AP} - N$. Isso indica que os estados associados aos átomos do ápice da pirâmide nesta região (entre -17 eV a -9 eV) são sensíveis às interações com a molécula BATH$_3$.

Na Figura 5.6 são apresentadas as PDOS da junção Au/BAT/Au, nas condições de menor energia (Figura 5.1 (b), painel (α)), quadros (b) e (d), e após a ruptura (Figura 5.1 (b), painel (ζ)), quadros (c) e (e). No quadro (a) é apresentada uma representação esquemática indicando os átomos que serão utilizados na PDOS, sendo eles: $Au^{L,R}_{AP}$, N e S.

Na condição de menor energia (Figura 5.6 (b) e (d)), pode ser observado que, de

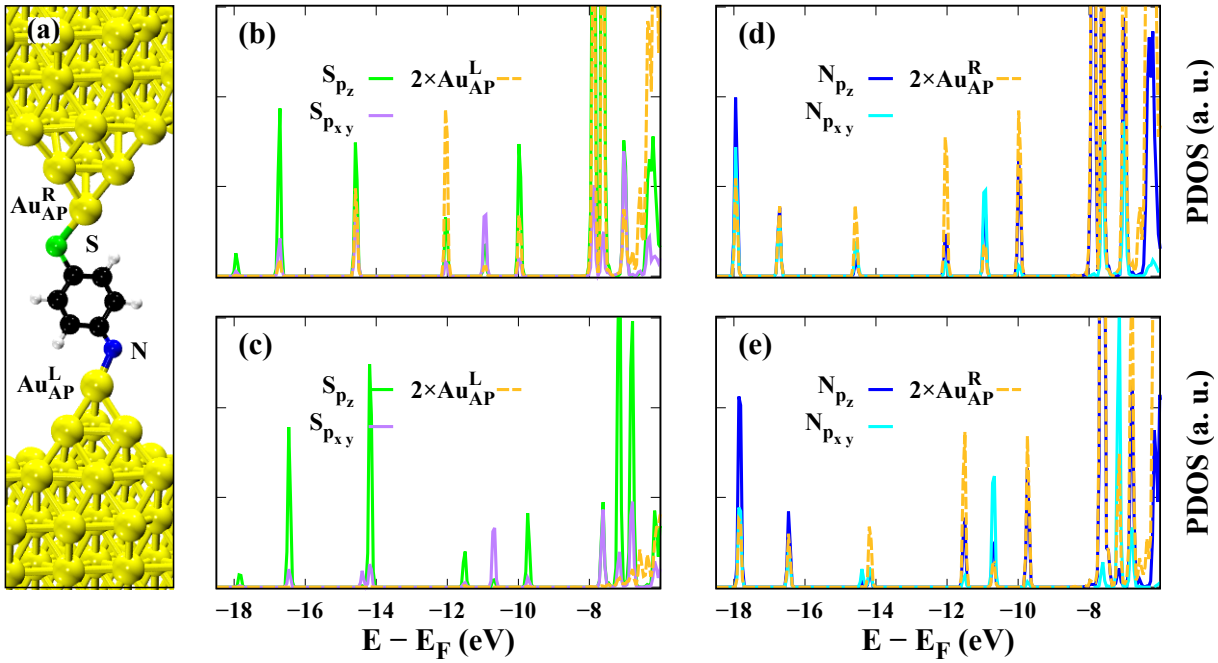


Figura 5.6 – (a) Representação esquemática dos átomos utilizados para as PDOS na junção Au/BAT/Au; (b) e (d) são as PDOS dos átomos indicados na condição de menor energia; (c) e (e) são as PDOS dos átomos indicados na condição após a ruptura. Os fatores multiplicando as curvas dos átomos de Au^{AP} são apenas para facilitar a visualização das curvas.

maneira semelhante à junção Au/BATH$_3$/Au, todos os estados devidos aos átomos do ápice da pirâmide $Au^{L,R}_{AP}$ nesta região se superpõem aos orbitais dos átomos N e S. Após a ruptura (Figura 5.6 (c) e (e)), são observados estados apenas no lado direito da junção, na ligação $Au^{R}_{AP} - N$, uma vez que a ruptura da junção ocorre na ligação $Au^{L}_{AP} - S$. Desta forma, assim como para a junção Au/BATH$_3$/Au, as densidades de estados dos átomos do ápice da pirâmide ($Au^{R,L}_{AP}$) nesta região (entre -17 eV a -9 eV) correspondem às interações com os grupos ancoradores (N,S). Além disso, estes níveis são sensíveis ao estiramento da junção, deixando de existir com a quebra da mesma.

Na Figura 5.7 são apresentadas as densidades projetadas de estados (PDOS) e as densidades locais de estados (*Local Density of States* – LDOS) da molécula BATH$_3$ em fase gasosa (para comparação) e, das junções Au/BATH$_3$,BAT/Au. Nos quadros (a) – (c) (Figura 5.7) são apresentadas as PDOS dos átomos que compõem as moléculas, H, S, N e C, bem como os átomos que compõem as pirâmides dos eletrodos de Au, Au^{L}_{AP} e Au^{R}_{AP}, na condição de menor energia. As linhas pontilhadas indicam as posições do mais alto orbital

molecular ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO) da molécula em fase gasosa (BATH$_3$) e nas junções moleculares (Au/BATH$_3$,BAT/Au). Nos quadros (d) – (f) (Figura 5.7), são apresentados os orbitais HOMO e LUMO da molécula em fase gasosa (BATH$_3$) e acoplada aos eletrodos de Au, na condição de menor energia.

Na Figura 5.7 (a) – (c) é possível identificar, pelas linhas pontilhadas, o posicionamento dos orbitais de fronteira, com relação ao nível de Fermi, das moléculas nas diferentes condições (BATH$_3$ e Au/BATH$_3$,BDA/Au). De modo que, a diferença de energia para o nível de Fermi corresponde a: $E_{HOMO}^{BATH_3} \sim -1{,}5$ eV e $E_{LUMO}^{BATH_3} \sim 1{,}8$ eV, para a molécula BATH$_3$ na fase gasosa; $E_{HOMO}^{Au/BATH_3/Au} \sim -2{,}3$ eV e $E_{LUMO}^{Au/BATH_3/Au} \sim 1{,}4$ eV, para a molécula BATH$_3$ na junção Au/BATH$_3$/Au; $E_{HOMO}^{Au/BAT/Au} \sim -0{,}1$ eV $E_{LUMO}^{Au/BAT/Au} \sim 2{,}7$ eV, para a molécula BAT na junção Au/BAT/Au. Sendo assim, ao compararmos a posição que o orbital HOMO na junção Au/BATH$_3$/Au (Figura 5.7 (b)), com relação as outras junções, pode ser notado que, esta possui a maior diferença de energia para o nível de Fermi ($E_{HOMO}^{Au/BDAH_4/Au} \sim -1{,}5$ eV, $E_{HOMO}^{Ag/BDAH_4/Ag} \sim -2{,}2$ eV e $E_{HOMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim -1{,}4$ eV). Por outro lado, a junção Au/BAT/Au (Figura 5.7 (c)) possui o HOMO mais próximo do nível de Fermi com relação as outras junções ($E_{HOMO}^{Au/BDA/Au} \sim 0{,}6$ eV, $E_{HOMO}^{Ag/BDA/Ag} \sim 0{,}6$ eV e $E_{HOMO}^{Cu/BDAH_4/Cu} \sim 0{,}5$ eV). Desta forma, devido ao transporte eletrônico ser dependente do alinhamento entre os níveis de energia dos eletrodos e da molécula acoplada a eles, é de se esperar que a transmitância no nível de Fermi da junção Au/BAT/Au seja mais expressiva por meio do HOMO da molécula BAT, devido à proximidade com o nível de Fermi.

Na Figura 5.7 (d) – (f) pode ser observado que, mesmo a molécula BATH$_3$ em diferentes condições, os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) possuem as mesmas características da molécula em fase gasosa. Além disso, também pode ser visto que o HOMO na junção Au/BATH$_3$/Au possui uma densidade de carga distribuída em toda a junção, o que pode favorecer o transporte eletrônico, semelhante ao observado para as junções Au,Cu/BDAH$_4$/Cu,Au (Figuras 3.8 (b), e 4.7 (a)). Quanto à junção Au/BAT/Au, também pode ser observada uma densidade de carga sobre os átomos dos eletrodos, mas de forma menos expressiva, com relação a junção Au/BATH$_3$/Au.

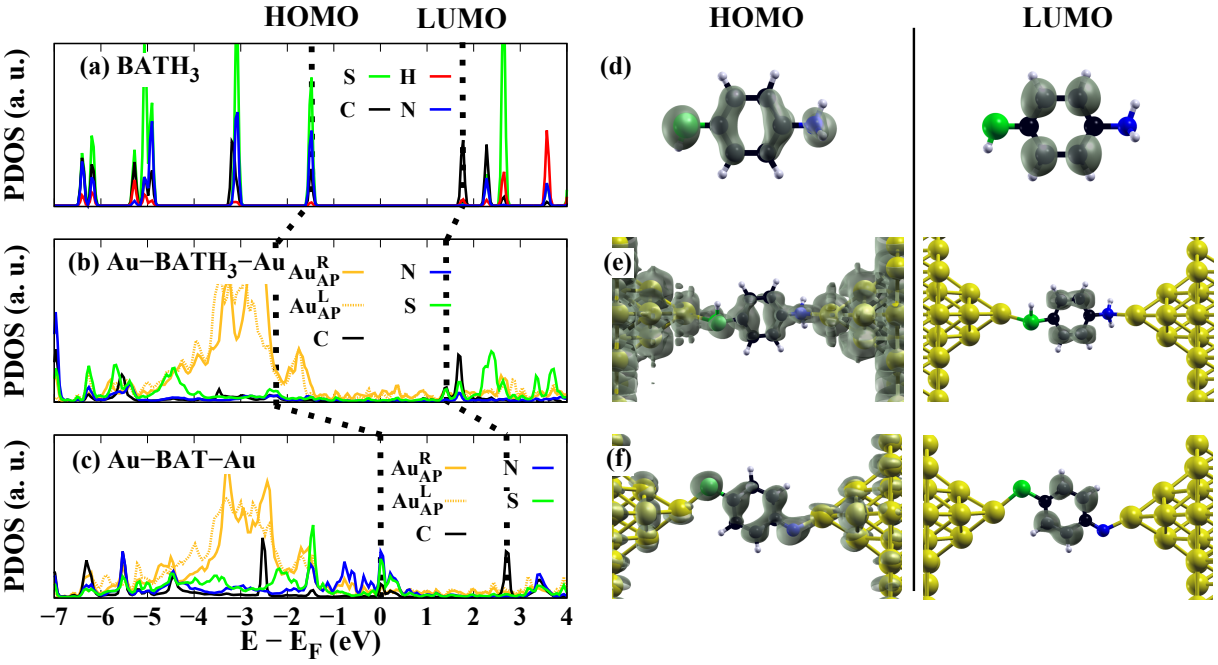


Figura 5.7 – PDOS e LDOS destacando os orbitais de fronteira das moléculas $BATH_3$ ou BAT. (a) PDOS dos átomos pertencentes molécula isolada $BATH_3$. (b) e (c) PDOS dos átomos da molécula $BATH_3$ na junção Au/$BATH_3$/Au, e da molécula BAT na junção Au/BAT/Au. Além disso, nos quadros (b) e (c) também possuem as PDOS dos átomos de Au do ápice da pirâmide dos eletrodos, do lado esquerdo (AP^L) e direito (AP^R). O zero na energia corresponde ao nível de Fermi da respectiva junção. (d) a (f) Densidade local de estados dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, dos respectivos sistemas, localizados nas curvas de PDOS pelas linhas pontilhadas.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 são apresentadas as transmitâncias das junções Au/$BATH_3$/Au e Au/BAT/Au. Nos quadros (a) (Figuras 5.8 e 5.9) são apresentadas as PDOS dos átomos de C, N, S e H que compõem as moléculas $BATH_3$ ou BAT, na condição de menor energia (correspondentes aos painéis (ii) e (α) da Figura 5.1 (a) e (b)). Nas Figuras 5.8 e 5.9, nos quadros (b) (quadros (c)) são mostradas as PDOS dos átomos Au^R_{AP}, Au^R_{BP} e Au^R_{FL} (Au^L_{AP}, Au^L_{BP} e Au^L_{FL}), bem como a molécula acoplada entre os eletrodos de Au. Nos quadros (d) – (f) (Figuras 5.8 e 5.9) são apresentadas as transmitâncias para as condições de estiramento: (ii), (iv) e (v) para a junção Au/$BATH_3$/Au; (α), (γ) e (ε) para a junção Au/BAT/Au. Além disso, nas Figuras 5.8 e 5.9, quadros (g), são apresentadas as transmitâncias, no nível de Fermi, em função das elongações das junções Au/$BATH_3$,BAT/Au.

Na Figura 5.8 (a) são apresentadas as PDOS dos átomos de carbono, enxofre,

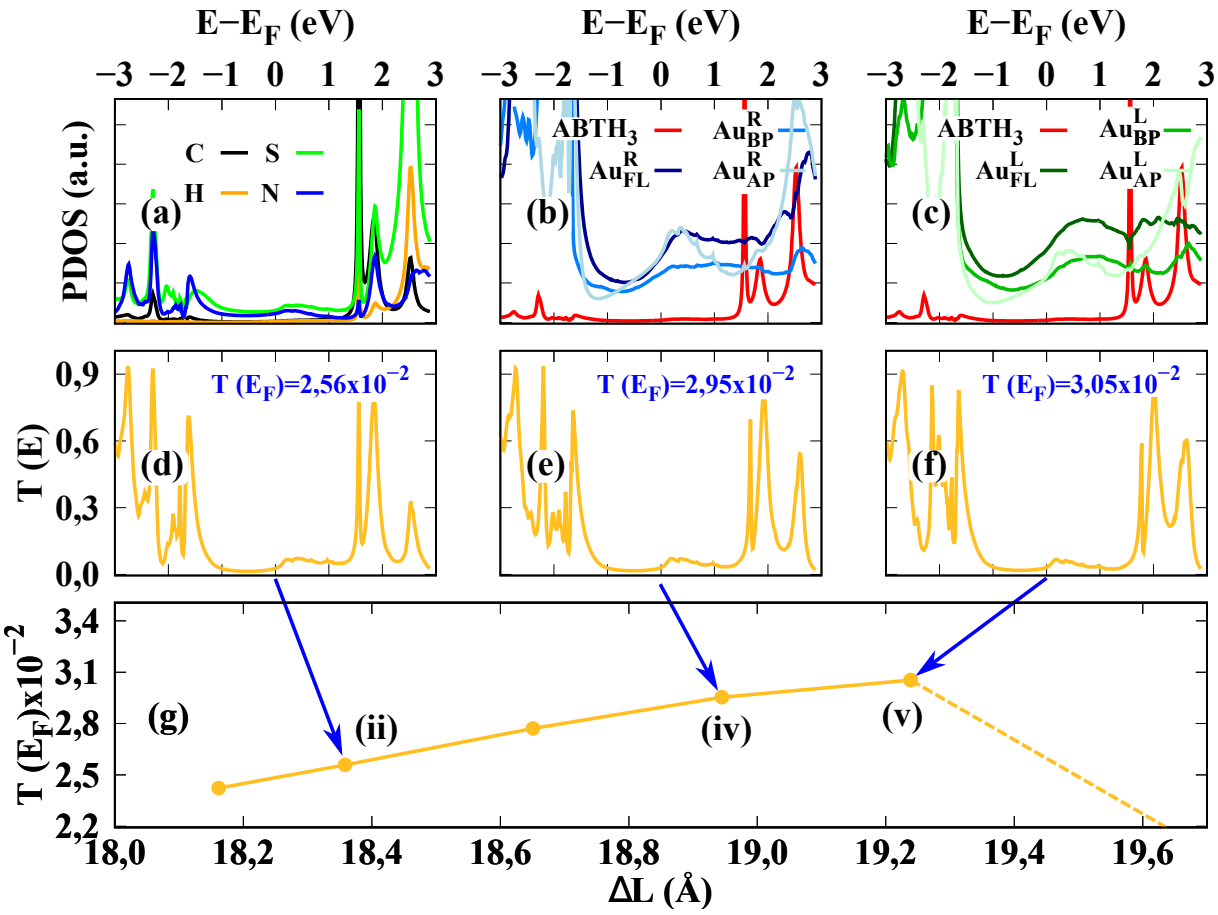


Figura 5.8 – Transmitância da junção Au/BATH$_3$/Au. PDOS da junção Au/BATH$_3$/Au, na condição de menor energia: (a) dos átomos de carbono, enxofre, hidrogênio e nitrogênio, pertencentes a molécula BATH$_3$; dos átomos pertencentes ao eletrodo direito, em (b), e esquerdo, em (c), sendo eles os átomos do ápice da pirâmide, Au$^{R,L}_{AP}$, base da pirâmide, Au$^{R,L}_{BP}$, e primeiro plano, Au$^{R,L}_{FL}$. (d) – (f) Transmitância para as condições: menor energia (ii), intermediário (iv) e após a ruptura (vi). (g) Transmitância no nível de Fermi para as geometrias selecionadas na Figura 5.1 para a junção Au/BATH$_3$/Au.

hidrogênio e nitrogênio que compõem a molécula BATH$_3$ acoplada aos eletrodos de Au. Conforme pode ser observado, as bandas mais intensas e próximas do nível de Fermi correspondem aos orbitais HOMO e LUMO da molécula BATH$_3$. Esta característica também foi observada na Figura 5.7 (b). Nos quadros (b) e (c) (Figura 5.8), são apresentadas as PDOS para a configuração de menor energia da junção Au/BATH$_3$/Au, onde pode ser observado estruturas próximas do nível de Fermi, com o pico mais intenso $\sim$ 0,23 eV. Estas estruturas são devidas aos átomos pertencentes às pirâmides nos eletrodos e, são mais evidentes para os átomos dos ápices da pirâmide (Au$^{L,R}_{AP}$) e perdem essas características

para os átomos das bases da pirâmide ($Au_{BP}^{L,R}$) e primeiras camadas ($Au_{FL}^{L,R}$), ou seja, estas estruturas são mais expressivas para os átomos com menor coordenação [81]. Além disso, os átomos da molécula $BATH_3$ não contribuem para a formação desta banda próximo do nível de Fermi. Ao compararmos com as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$/Cu,Ag,Au, onde estas estruturas próximas no nível de Fermi também foram observadas, podemos concluir que elas surgem devido à coordenação dos átomos pertencente aos eletrodos, independente do elemento que compõe o eletrodo (Au, Ag ou Cu) e também se os grupos ancoradores são simétricos (aminas) ou não (amina e tiol).

Na Figura 5.8 (c) – (f) são apresentadas as transmitâncias em diferentes condições de estiramento, correspondendo a: menor energia (ii), intermediária (iv) e imediatamente antes da ruptura (v) (estes índices correspondem aos painéis apresentados na Figura 5.1 (a)). Como pode ser observado, os orbitais de fronteira da molécula $BATH_3$ sofrem pequenas modificações com o estiramento da junção, o que está em acordo com a menor intensidade da interação da molécula com os eletrodos de Au, conforme discutido na Figura 5.4 (a) e (b). Assim, as modificações da transmitância no nível Fermi da junção Au/$BATH_3$/Au podem ser atribuídas ao comportamento da estrutura devido aos níveis de energia associados aos átomos da pirâmide, em função do estiramento da junção.

Na Figura 5.8 (g) pode ser visto um aumento na transmitância no nível de Fermi entre a condição de menor energia (ii) ($T(E_F) = 2{,}56 \times 10^{-2}$) e a condição imediatamente antes da ruptura (v) ($T(E_F) = 2{,}95 \times 10^{-2}$) corresponde a $\sim 5 \times 10^{-3}$. Além do mais, ao comparar as tendências das transmitâncias no nível de Fermi em função do estiramento, da junção Au/$BATH_3$/Au com as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$/Cu,Ag,Au, pode ser observado que estas junções se comportam de maneira semelhante, o que é esperado, devido à pequena intensidade da interação das moléculas com os eletrodos metálicos nestas junções moleculares.

Na Figura 5.9 (a) são apresentadas as PDOS dos átomos de N, S, C e H que compõem a molécula BAT acoplada aos eletrodos de Au, na condição de menor energia. Pode ser observado que a posição do HOMO na molécula BAT é praticamente ressonante com o nível de Fermi, o que está em acordo com o observado na Figura 5.7 (c). Nos quadros

(b) e (c) (Figura 5.9) são apresentadas as PDOS dos átomos que compõem as pontas dos eletrodos ($Au_{AP}^{L,R}$, $Au_{BP}^{L,R}$ e $Au_{FL}^{L,R}$) e também a molécula BAT acoplada aos mesmos. Como pode ser visto, apenas na densidade de estados do átomo Au_{AP}^{R} é possível identificar os níveis correspondentes aos da interação com a molécula BAT, o que está em acordo com o observado para a energia de ligação da junção Au/BAT/Au (Figura 5.4 (d)), a qual o átomo nitrogênio interage mais intensamente com o átomo do ápice da pirâmide, que o átomo de enxofre.

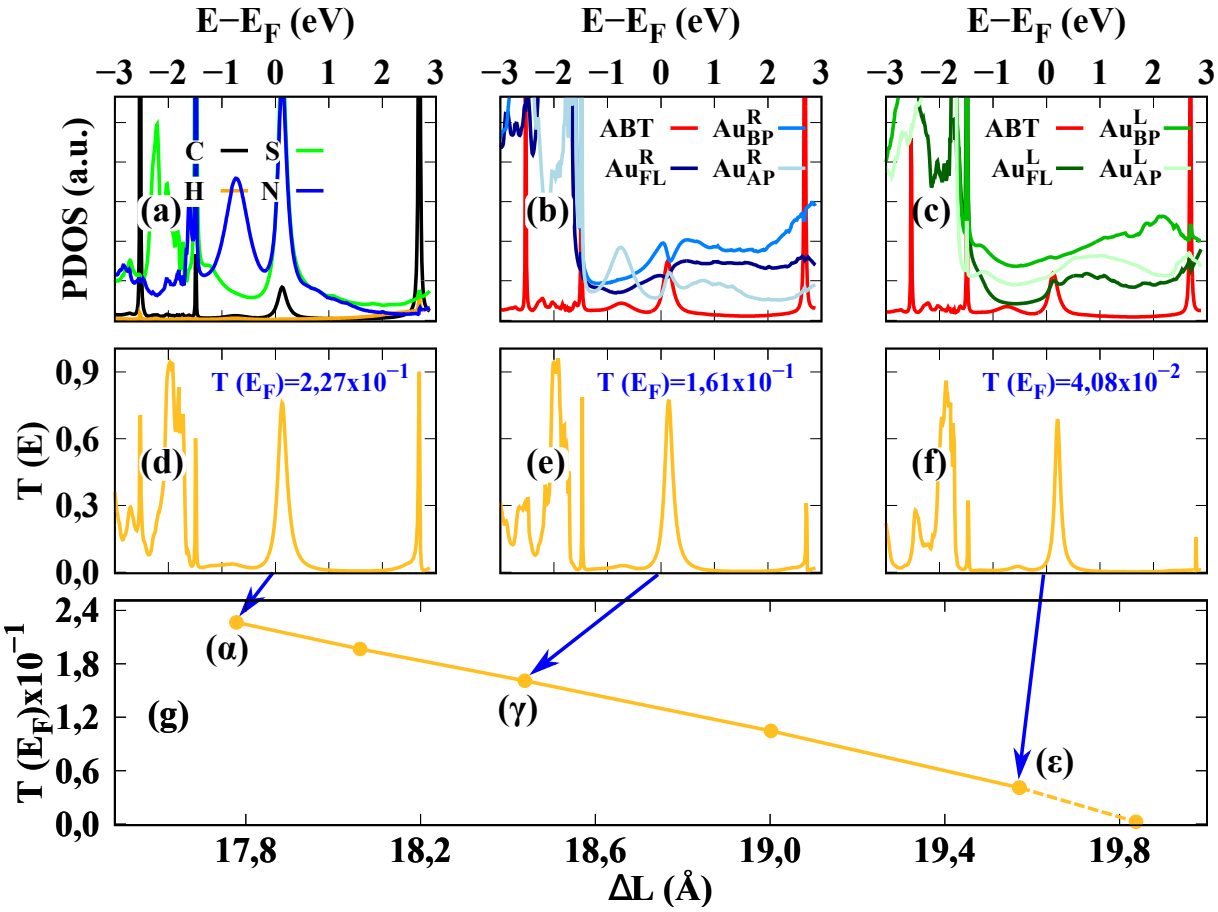


Figura 5.9 – Transmitância da junção Au/BAT/Au. PDOS da junção Au/BAT/Au: (a) dos átomos de carbono, enxofre, hidrogênio e nitrogênio, pertencentes a molécula BAT; dos átomos pertencentes ao eletrodo direito, em (b), e esquerdo, em (c), sendo eles os átomos do ápice da pirâmide, $Au_{AP}^{R,L}$, base da pirâmide, $Au_{BP}^{R,L}$, e primeiro plano, $Au_{FL}^{R,L}$. (d) – (f) Transmitância para as condições: menor energia (α), intermediário (γ) e após a ruptura (ζ). (g) Transmitância no nível de Fermi para as geometrias selecionadas na Figura 5.1 para a junção Au/BAT/Au.

Na Figura 5.9 (d) – (f) são apresentadas as transmitâncias em diferentes condições

de estiramento, sendo elas: menor energia (α); intermediária (γ); imediatamente antes da ruptura (ε) (os índices indicados, correspondem as geometrias apresentadas nos painéis da Figura 5.1 (b)). Conforme pode ser observado, o HOMO da molécula BAT é praticamente ressonante com o nível de Fermi da junção Au/BAT/Au (possui o pico em 0,12 eV com relação ao nível de Fermi, para a condição de menor energia), o que está em acordo com o observado na Figura 5.7 (c). Em função do estiramento da junção, é observado que a transmitância sofre variações significativas, tais como: (i) o decréscimo da intensidade do orbital LUMO; (ii) o orbital HOMO se afasta ressonância com o nível de Fermi e também sofre um decréscimo da largura a meia altura (conforme pode ser observado na Tabela 5.2). Para ilustrar esse comportamento da transmitância, no nível de Fermi, no quadro (g) (Figura 5.9) pode ser observado um decréscimo da transmitância no nível de Fermi, com a elongação dos eletrodos, isso ocorre como uma consequência do comportamento do HOMO, com o estiramento da junção.

Na Tabela 5.2 são mostrados os parâmetros relacionados ao HOMO da junção Au/BAT/Au, em função da separação dos eletrodos. Nela são apresentadas as separações dos eletrodos, (ΔL) para as conformações indicadas na Figura 5.1 (b), painéis (α) – (ε), a diferença de energia entre a posição do HOMO e o nível de Fermi ($E_{HOMO} - E_F$), a largura à meia altura (FWHM *full width at half maximum*) e o valor da transmitância no nível de Fermi ($T(E_F)$). Como pode ser observado na Tabela 5.2, as modificações o que HOMO sofre com o estiramento da junção influenciam diretamente na transmitância, no nível de Fermi da junção.

Tabela 5.2 – Parâmetros relacionados ao pico em torno do nível de Fermi para a transmitância na junção Au/BAT/Au. ΔL está em Å, $T(E_F)$ é adimensional, e $E_{HOMO} - E_F$ juntamente com FWHM são em eV.

passos	ΔL (Å)	$E_{HOMO} - E_F$ (eV)	FWHM (eV)	$T(E_F)$
α	17,78	0,12	0,20	$2{,}27 \times 10^{-01}$
β	18,06	0,14	0,20	$1{,}97 \times 10^{-01}$
γ	18,44	0,15	0,18	$1{,}61 \times 10^{-01}$
δ	19,00	0,16	0,15	$1{,}05 \times 10^{-01}$
ε	19,57	0,20	0,13	$4{,}08 \times 10^{-02}$

Na literatura existem alguns trabalhos relacionados à condutância da junção

Au/BATH$_3$/Au, dentre estes estudos, alguns apresentam mais de um valor para a condutância desta junção. A seguir iremos discutir as propriedades de transporte da junção Au/BATH$_3$/Au encontrados na literatura.

No artigo publicado por Tsutsui et al. [83], foram realizadas medidas utilizando o experimento de quebra de junção mecanicamente controlada (MCBJ – *Mechanically Controlled Break Junction*), modificado para ter velocidades de estiramento menores (da ordem de 10^{-3} nm/s). Assim, neste trabalho foram realizadas medidas da condutância com diferentes velocidades de estiramento da junção molecular, composta por eletrodos de ouro acoplados à molécula 1,4-benzenoaminotiol, onde eles obtiveram o valor de $1{,}36 \times 10^{-2}$ G$_0$.

No trabalho publicado por Wang et al. [41] as medidas foram obtidas utilizando o experimento de microscópio de varredura de ponta adaptado para quebra de junção (SPMBJ – *Scanning Probe Microscopy Break Junction*). Nesse trabalho eles obtiveram dois valores para a condutância da junção molecular Au/BATH$_3$/Au, que correspondem a: 6×10^{-3} G$_0$, para a menor condutância, e 9×10^{-3} G$_0$ para a maior condutância. Neste artigo, os autores justificaram estes dois valores como sendo as diferentes formas do átomo de enxofre se ligar ao eletrodo de ouro, podendo ser no substrato ou na ponta do eletrodo.

Em um trabalho publicado por Komoto et al. [88], os autores também realizaram um experimento, mas com o microscópio de tunelamento e varredura adaptado para quebra de junção (STMBJ – *Scanning Tunneling Microscope Break Junction*). Neste trabalho, também foram obtidos dois valores para a condutância da junção Au/BATH$_3$/Au, que correspondem à: 5×10^{-3} G$_0$ e $1{,}3 \times 10^{-2}$ G$_0$. Aqui, eles também justificaram a origem destes dois valores para a condutância como sendo devido aos diferentes ambientes que o átomo de enxofre pode se ligar.

Assim podemos concluir que os resultados obtidos nesta Tese para a transmitância da junção Au/BATH$_3$/Au, na condição de menor energia, (T(E$_F$) $= 2{,}56 \times 10^{-2}$) estão em bom acordo com os resultados obtidos experimentalmente na literatura. Por outro lado, para a junção Au/BAT/Au, os resultados calculados não se aproximam dos valores obtidos experimentalmente, mas tendo em vista futuras aplicações onde se tenha interesse em altos valores para condutância e, além disso, um intenso acoplamento entre a molécula

e os eletrodos para a formação da junção molecular. A junção Au/BAT/Au pode ser uma interessante candidata para aplicações em dispositivos que necessitem destas características.

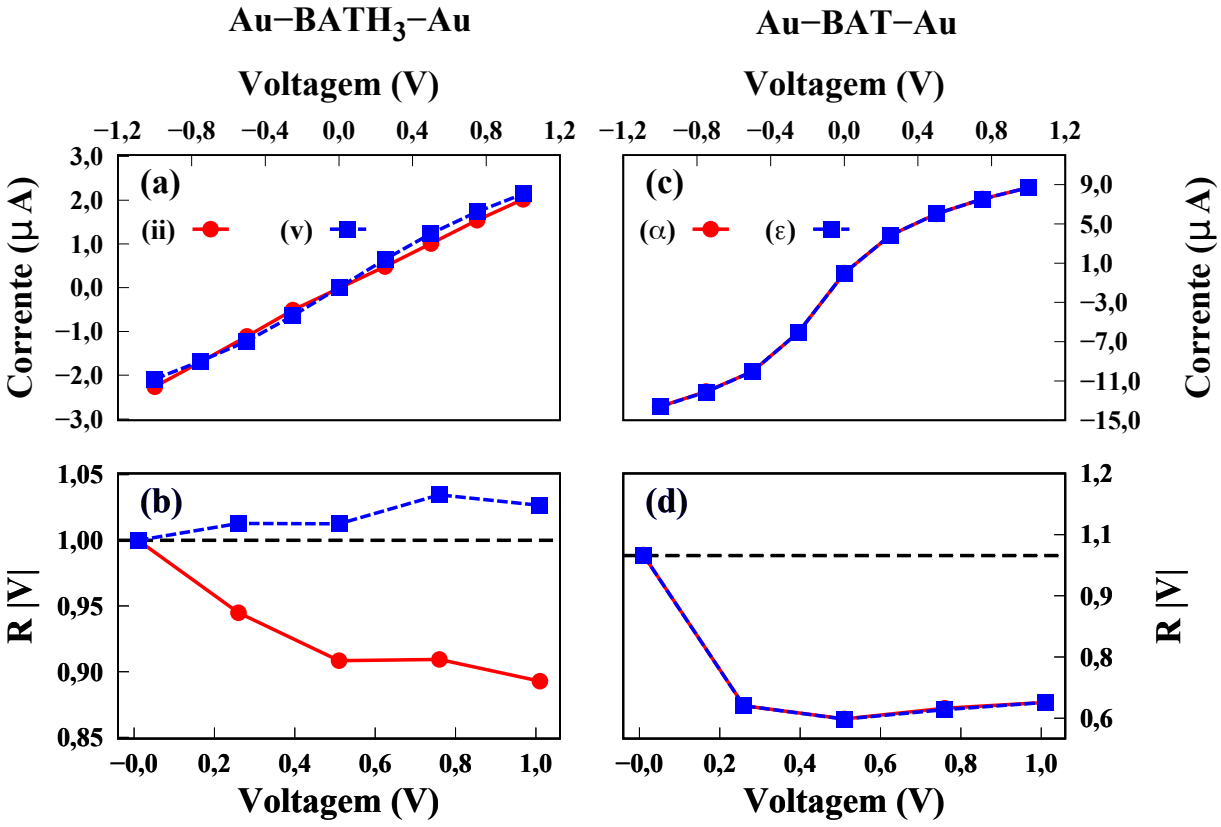


Figura 5.10 – (a) e (c) Curvas I × V; (b) e (d) razão de retificação, para as junções Au/BATH$_3$/Au (esquerda) e Au/BAT/Au (direita) nas condições de menor energia (bolinhas vermelhas) e imediatamente antes da ruptura (quadrados azuis).

Na Figura 5.10 (a) e (c), são apresentadas as curvas I × V para o intervalo de -1 V até 1 V das junções Au/BATH$_3$,BAT/Au, nas condições de maior estabilidade energética (nos painéis (ii) e (α) da Figura 5.1 (a) e (b)) e imediatamente antes da ruptura (nos painéis (v) e (ε) da Figura 5.1 (a) e (b)). Nos quadros (b) e (d) (Figura 5.10) são apresentadas as razões de retificação para o intervalo de 0 à 1 V para estas junções.

No quadro (a) (Figura 5.10) pode ser observado que a intensidade de corrente máxima corresponde à $\sim \pm 2$ μA, para a diferença de potencial de ± 1 V, tanto para a condição de menor energia quanto para a condição imediatamente antes da ruptura, apresentando pequenas assimetrias referentes aos potenciais aplicados, se aproximando do regime ôhmico. No quadro (c) (Figura 5.10) são observados aumentos significativos da

intensidade da corrente da junção Au/BAT/Au para os potenciais aplicados (-1 V à 1 V), com relação à junção Au/BATH$_3$/Au. Sendo ~ 9 μA para 1 V e ~ -13 μA para -1 V. Além disso, o comportamento da curva I $\times$ V para as duas condições (menor energia e imediatamente antes da ruptura) são iguais. Isso mostra que a junção apresenta uma intensa interação com os eletrodos sendo pouco sensível ao estiramento.

Quanto as assimetrias observadas nas curvas I $\times$ V, estas podem ser analisadas através da razão de retificação, que pode ser escrita como $R|V| = I(V_+)/I(V_-)$, que corresponde a razão da corrente para os potenciais positivos $I(V_+)$ e negativos $I(V_-)$ com a mesma magnitude. Sendo assim, podemos observar que a junção Au/BATH$_3$/Au (Figura 5.10 (b)) apresenta pequenas retificações, devido às pequenas assimetrias nas curvas I $\times$ V (Figura 5.10 (a)). Além disso, podemos observar que a condição de menor energia (curva (ii)) a junção possui uma maior razão de retificação (valor de 0,89 para a diferença de potencial de 1 V) quando comparado com a condição imediatamente antes da ruptura (curva (v)) (valor de 1,03 para a diferença de potencial de 1 V).

Na literatura [45] pode ser encontrado que a razão de retificação pode sofrer influência devida aos: grupos ancoradores; elementos para eletrodos; efeitos de configurações espaciais, entre outros. Desta forma, o decréscimo da retificação para a junção Au/BATH$_3$/Au, em função do estiramento, pode ser atribuído às variações nos parâmetros estruturais e eletrônicos da junção. Como pode ser observado na tabela 5.1, os ângulos para formar a ligação eletrodo-grupo ancorador, θ^R e θ^L, na condição de menor energia possuem diferenças significativas ($\theta^R = 37{,}5°$ e $\theta^L = 32{,}7°$) e ficam aproximadamente iguais na condição imediatamente antes da ruptura ($\theta^R = 28{,}6°$ e $\theta^L = 27{,}0°$). Assim, ocasionando no decréscimo da retificação da junção Au/BATH$_3$/Au, com o estiramento.

Na Figura 5.10 (d), são mostradas as razões de retificação, para as condições de maior estabilidade energética e imediatamente antes da ruptura. Como pode ser visto, elas são iguais (valor de $\sim$ 0,63 para a diferença de potencial de 1 V). Acreditamos que a razão para essa característica pode ser atribuída a intensa interação dos ligantes (N e S) com o átomo de Au do ápice da pirâmide, na condição de menor energia e, também, na condição imediatamente antes da ruptura.

Portanto, neste Capítulo discutimos as propriedades estruturais, eletrônicas e transporte eletrônico, das junções moleculares formadas pelos eletrodos de Au e a molécula 1,4-benzenoaminotiol. Este estudo foi realizado com a molécula em duas condições, com os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores ($BATH_3$) e sem os átomos de hidrogênio ligados aos grupos acoradores (BAT). De maneira geral, observamos que a junção $BATH_3$ interage com os eletrodos de Au de forma semelhante à molécula $BDAH_4$, enquanto a molécula BAT interage de forma menos intensa com os eletrodos de Au que a molécula BDA. No entanto, devido aos grupos ancoradores serem diferentes para as moléculas 1,4-benzenoaminotiol ($BATH_3$ e BAT) são observadas assimetrias significativas nas propriedades estruturais e de características da curva I $\times$ V.

Podemos concluir que, a junção Au/$BATH_3$/Au possui algumas propriedades semelhantes à junção Au/$BDAH_4$/Au, tais como: a diferença de energia total, a partir da condição de maior estabilidade energética até a condição imediatamente antes da ruptura, a força máxima para a ruptura, a elongação da junção e a transmitância no nível de Fermi. Estas semelhanças, estrutural e mecânica, podem ser atribuídas à interação entre os átomos de nitrogênio e ápice da pirâmide serem aproximadamente as mesmas em ambas as junções, conforme pode ser visto pela análise populacional de Mulliken e, também, pela energia de ligação destas junções. Com relação às propriedades de transporte eletrônico, as semelhanças destas junções ocorrem devido à posição dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) serem aproximadamente as mesmas com relação ao nível de Fermi. Além disso, os níveis de energia associados aos átomos das pirâmides, nos eletrodos de Au, possuem características semelhantes, para as junções contendo a molécula $BATH_3$ ou $BDAH_4$. Por outro lado, é observado que a junção Au/$BATH_3$/Au, na condição de menor energia, possui uma razão de retificação cerca três vezes a da junção Au/$BDAH_4$/Au. Este comportamento pode ser atribuído às interações dos grupos ancoradores com os átomos dos ápices das pirâmides, em ambas as junções. A junção Au/$BDAH_4$/Au apresenta uma pequena razão de retificação devido às pequenas diferenças entre as interações do lado esquerdo e direito, dos átomos de nitrogênio com os átomos dos ápices das pirâmides. No entanto, na junção Au/$BATH_3$/Au, o átomo de nitrogênio interage de forma menos intensa que o átomo de

enxofre e, como consequência, são observados diferenças significativas do comprimento da ligação entre os átomos ligados aos grupos ancoradores (átomos do ápice da pirâmide e átomos de carbono), bem como, dos ângulos $\theta^{L,R}$. De modo que, $d_{C_P-S} > d_{C-N}$, $d^{L}_{Au_{AP}-S} > d^{R}_{Au_{AP}-N}$ e $\theta^{R} > \theta^{L}$. Assim, a junção Au/BATH$_3$/Au (grupos ancoradores assimétricos) possui uma razão de retificação mais expressiva que a junção Au/BDAH$_4$/Au (grupos ancoradores simétricos).

Para a junção Au/BAT/Au, é observado um aumento significativo da interação entre os grupos ancoradores, com relação à junção Au/BATH$_3$/Au, como pode ser visto pela análise populacional de Mulliken e também da análise da energia de ligação destas junções. De maneira semelhante ao que foi observado para as junções Au,Ag,Cu/BDAH$_4$/Cu,Ag,Au e Au,Ag,Cu/BDA/Cu,Ag,Au. Além disso, a ruptura da junção contendo a molécula BAT ocorre entre os átomos Au^{L}_{AP} e S, enquanto na junção Au/BATH$_3$/Au ocorre entre os átomos Au^{R}_{AP} e N. Como consequência a esse aumento na intensidade da interação, mudanças significativas, na junção contendo a molécula BAT, com relação à junção contendo a molécula BATH$_3$ foram observadas, tais como: a diferença de energia total, a partir da condição de maior estabilidade energética até a condição imediatamente antes da ruptura, a força de ruptura e a estrutura eletrônica. A energia e a força necessária para romper a junção Au/BAT/Au são cerca de seis vezes superiores a junção Au/BATH$_3$/Au. Esse aumento na intensidade da interação pode ser justificado pela ausência dos átomos de hidrogênio, ligados aos grupos ancoradores. Com relação às propriedades de estrutura eletrônica foi observado que o HOMO da molécula BAT, acoplada aos eletrodos de Au, é praticamente ressonante com o nível de Fermi da junção (0,12 eV, com relação ao nível de Fermi), enquanto na junção contendo a molécula BATH$_3$ o HOMO está a $\sim -2{,}3$ eV do nível de Fermi. Um ponto interessante destas junções é que os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) em ambas possuem as mesmas características, o que não foi observado para as junções contendo as moléculas BDAH$_4$ e BDA. Para as propriedades de transporte eletrônico da junção Au/BAT/Au, foi observado que o HOMO é próximo da ressonância (0,12 eV com relação ao nível de Fermi) e possui uma intensidade de $T(E_{HOMO}) \sim 0{,}75$. Assim, na condição de menor energia, a transmitância no nível de Fermi corresponde a:

$T(E_F) = 0{,}27$, para a junção Au/BAT/Au. Este resultado é cerca de dez vezes o valor obtido para a junção Au/BATH$_3$/Au. Quanto as características da curva I $\times$ V, são observadas assimetrias significativas com o aumento da diferença de potencial aplicada ($\pm$1 V), com relação à junção Au/BATH$_3$/Au. Estas assimetrias são determinadas pela razão de retificação e, correspondem a: $\sim$ 0,6 para 1 V. Além disso, foi observado que as características I $\times$ V são independentes do estiramento da junção, de modo que, a junção apresentou as mesmas características para as condições de menor energia e imediatamente antes da ruptura. Acreditamos que a razão para este comportamento seja devido à posição do HOMO, com relação ao nível de Fermi, da molécula BAT acoplada aos eletrodos de Au, que possui o mesmo comportamento ao aplicar diferenças de potencial nos eletrodos. Esse comportamento pode ocorrer devido à intensa interação que a molécula BAT possui com eletrodos de Au.

6 Conclusões e Perspectivas

Nesta Tese foram realizados cálculos de primeiros princípios em sistemas com potencial para aplicação em eletrônica molecular. Estes sistemas são compostos por uma única molécula acoplada entre eletrodos metálicos, chamada de junção molecular. Foram investigadas a evolução estrutural, propriedades de estrutura eletrônica e de transporte eletrônico para os sistemas compostos pelas moléculas 1,4-benzenodiamino ($BDAH_4$), nas superfícies (111) dos eletrodos compostos pelos átomos de ouro, prata ou cobre. A molécula $BDAH_4$ foi acoplada aos eletrodos metálicos em duas condições, com ($BDAH_4$) e sem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio (BDA). Além disso, também foram estudadas as junções compostas pela molécula 1,4-benzenoaminotiol ($BATH_3$), com ($BATH_3$) sem os átomos de hidrogênio ligados aos grupos ancoradores (BAT) na superfície (111) de ouro. A metodologia adotada para realizar os cálculos nesta Tese foi definida de forma à reproduzir os resultados de trabalhos experimentais e teóricos disponíveis na literatura, com o mínimo de esforço computacional.

No estudo realizado nesta Tese, as análises das propriedades visam contribuir para o entendimento dos efeitos: (i) dos diferentes elementos que compõe os eletrodos; (ii) das moléculas acopladas aos eletrodos; e (iii) dos diferentes grupos ancoradores. Essas análises foram discutidas em mais detalhes nos três Capítulos de resultados (Capítulos 3, 4 e 5). Aqui, discutiremos de maneira mais específica, as principais conclusões da Tese.

Observamos que as junções moleculares compostas pelos eletrodos de Au, Ag ou Cu possuem propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte eletrônico distintas entre si. De maneira geral, identificamos que a tendência para a intensidade da interação dos eletrodos com as moléculas, $BDAH_4$ e BDA, acopladas entre eles corresponde a: Cu > Au > Ag. Esta relação pode ser observada pela diferença de energia total, força máxima para ruptura e também energia de ligação para as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu,Ag,Au. Para as propriedades estruturais, foi observado que as elongações das junções contendo a molécula $BDAH_4$ são devidas apenas às distensões da ligação entre os átomos do ápice

da pirâmide ($(Au,Ag,Cu)_{AP}$) e os átomos de nitrogênio. No entanto, para as junções contendo a molécula BDA, as elongações ocorrem devido às distensões das ligações entre os átomos do ápice da pirâmide e o nitrogênio e, também, dos átomos que formam as pirâmides. Desta forma, contribuem, o átomo do ápice da pirâmide, $(Au,Ag,Cu)_{AP}$, os átomos da base da pirâmide, $(Au,Ag,Cu)_{BP}$ e os átomos do primeiro plano do eletrodo, $(Au,Ag,Cu)_{FL}$). Foi identificada uma tendência para as elongações das junções com base na capacidade dos eletrodos se reorganizarem, a qual corresponde a Cu > Ag > Au. Para as propriedades de estrutura eletrônica, foi observado que os orbitais de fronteira das moléculas $BDAH_4$ e BDA, acopladas aos eletrodos metálicos, possuem a mesma tendência para o posicionamento do HOMO, com relação ao nível de Fermi, que corresponde a $(E^{Cu}_{HOMO} - E_F) < (E^{Au}_{HOMO} - E_F) < (E^{Ag}_{HOMO} - E_F)$. Para as propriedades de transporte eletrônico, pode ser visto que as transmitâncias nas junções compostas pelos eletrodos de Au, Ag e Cu ocorrem, predominantemente, devido ao HOMO da molécula $BDAH_4$. Além disso, as transmitâncias, no nível de Fermi, para estas junções seguem a tendência dada pela função trabalho destes eletrodos metálicos: $\Phi^{Au} > \Phi^{Cu} > \Phi^{Ag}$. Contudo, para as características das curvas I × V a tendência para a intensidade da corrente é alterada para Au > Ag > Cu. A razão para esse comportamento pode ser atribuída ao HOMO da molécula $BDAH_4$ acoplada aos eletrodos de Au, Ag e Cu, conforme discutido no Capítulo 4.

Para as junções contendo a molécula BDA acopladas aos eletrodos de Au, Ag e Cu, foram observados aumentos significativos na intensidade da interação entre os eletrodos e a molécula, com relação as junções contendo a molécula $BDAH_4$. Uma vez que, na junção Cu/BDA/Cu a ruptura ocorreu entre os átomos da base e o ápice da pirâmide ($Cu_{AP} - Cu_{BP}$), devido à interação $Cu_{AP} - N$ ser mais intensa. Para as propriedades de estrutura eletrônica, foram observadas mudanças significativas dos orbitais de fronteira da molécula BDA, com relação à molécula $BDAH_4$. O HOMO e LUMO da molécula $BDAH_4$ correspondem ao LUMO e LUMO + 1 na molécula BDA, enquanto o HOMO na molécula BDA, não possui equivalente na molécula $BDAH_4$. Além disso, na molécula BDA, foi observado uma diferença de *spin*, correspondente a um elétron com *spin up* em cada átomo

de nitrogênio. Esta diferença de *spin* das junções contendo a molécula BDA são dependentes do estiramento das mesmas. Assim, com o estiramento ocorre um aumento da densidade de *spin up* e, além disso, os orbitais $HOMO_{\downarrow}$ e $HOMO_{\uparrow}$ são deslocados. Na condição de menor energia, os orbitais $HOMO_{\uparrow,\downarrow}$ são praticamente degenerados e ressonantes com o nível de Fermi, enquanto que na condição próxima da ruptura estas degenerescências são quebradas e as junções passam a ter diferença de *spin*. Para as propriedades de transporte eletrônico das junções Au,Ag,Cu/BDA/Cu,Ag,Au foram observadas que estas também são dependentes do *spin*, de tal forma que, ao estirar a junção ocorre um aumento da componente da transmitância de *spin down*, chegando a $T_{\downarrow}(E_F) = 0{,}38$ para a junção Cu/BDA/Cu e $T_{\downarrow}(E_F) = 0{,}91$ para a junção Ag/BDA/Ag. Uma vez que, nas junções contendo a molécula BDA, o $HOMO_{\uparrow,\downarrow}$, na condição de menor energia, são degenerados e próximos do nível de Fermi, foi observado aumentos significativos na intensidade da corrente, com relação as junções contendo a molécula $BDAH_4$. Além disso, também ocorreram assimetrias mais pronunciadas nas curvas $I \times V$ e, como consequência, estas junções possuem razões de retificação maiores. Para a junção Cu/BDA/Cu, por exemplo, foi obtido 0,4 para a diferença de potencial de 1 V.

Para a junção Au/$BATH_3$/Au foi observado que a diferença de energia total, bem como a força máxima e elongação para a ruptura da junção, são próximos dos valores obtidos para a junção Au/$BDAH_4$/Au. Além disso, foi observado que a transmitância da junção contendo a molécula $BATH_3$ também é próxima da junção contendo a molécula $BDAH_4$. A razão para essa semelhança pode ser atribuída ao átomo de nitrogênio interagir de maneira semelhante em ambas as junções e, também, a ruptura da junção ter ocorrido entre os átomos do ápice da pirâmide e o átomo de nitrogênio (Au^{R}_{AP} e N). No entanto, devido aos diferentes grupos ancoradores, a junção contendo a molécula $BATH_3$ possui assimetrias estruturais significativas e, com isso, ao aplicar uma diferença de potencial nos eletrodos, foi observado uma intensidade de corrente e razão de retificação superiores aos da junção contendo a molécula $BDAH_4$. Para a junção Au/BAT/Au foi observado que a diferença de energia total, força máxima e elongação para ruptura se assemelham a da junção Au/BDT/Au (molécula 1,4-benzenoditiol acoplada aos eletrodos de Au) [22]. A

razão para essa semelhança pode ser atribuída à ruptura da junção ter ocorrido na ligação $Au^{L}_{AP} - S$. Na junção Au/BAT/Au foi observado que o HOMO possui a menor distância para o nível de Fermi, com relação as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$,BDA/Cu,Ag,Au. Além disso, os orbitais de fronteira da molécula BAT acoplada aos eletrodos de Au, não sofrem modificações significativas com relação aos orbitais da molécula $BATH_3$, também acoplada aos eletrodos de Au. Para a transmitância da junção contendo a molécula BAT, é observado um intenso pico devido ao HOMO praticamente ressonante com o nível de Fermi, chegando a $T(E_F) = 0{,}27$, para a condição de menor energia. Para as características das curvas $I \times V$ foi observado um aumento significativo da intensidade da corrente para a junção Au/BAT/Au, com relação à junção Au/$BATH_3$/Au. Além disso, devido à junção possuir assimetrias estruturais causadas pelos diferentes grupos ancoradores, esta apresentou uma maior razão de retificação do que a junção Au/BDA/Au.

6.1 Perspectivas

Com os estudos realizados nesta Tese, surgem várias perspectivas que poderiam ser desenvolvidas futuramente. A seguir algumas destas serão enumeradas.

1) Após os cálculos de transporte eletrônico realizados neste trabalho, é possível determinar as propriedades termoeletrônicas das junções estudadas, desprezando o efeito dos fônons, ou seja, realizando o cálculo das propriedades térmicas devido apenas às contribuições dos elétrons. Dentre as propriedades termoelétricas calculadas, pode-se determinar, por exemplo, o coeficiente de Seebeck (S), ou *thermopower*, o qual pode ser calculado fazendo [32]:

$$S = -\frac{1}{e\overline{\theta}} \frac{\int T(E) \left(\frac{-\partial f_{L,R}}{\partial E}\right) (E - \mu_{L,R}) dE}{\int T(E) \left(\frac{-\partial f_{L,R}}{\partial E}\right) dE}, \tag{6.1}$$

onde $f_{L,R}$ é a função distribuição de Fermi e Dirac, e é a carga elementar, $\overline{\theta}$ é a temperatura média e $T(E)$ é a transmitância.

Na Figura 6.1 são apresentados alguns resultados preliminares dos coeficientes

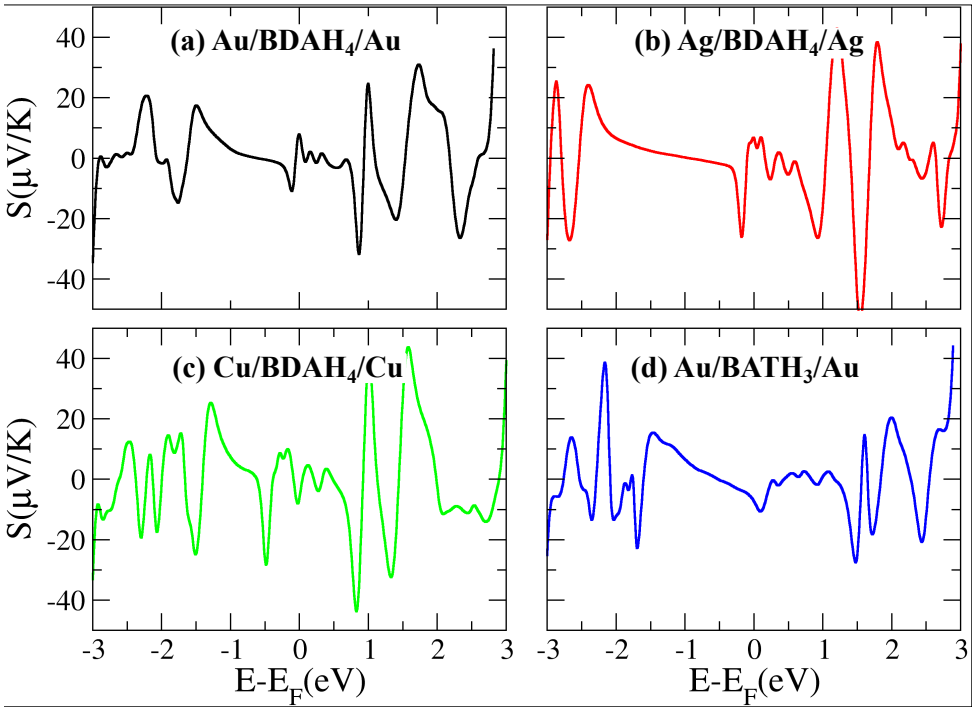


Figura 6.1 – Coeficiente Seebeck para as junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$/Cu,Ag,Au e Au/$BATH_3$/Au, na condição de menor energia. Para este cálculo foi utilizado as temperaturas de 285 K e 315 K.

Seebeck das junções Au,Ag,Cu/$BDAH_4$/Cu,Ag,Au e Au/$BATH_3$/Au, na condição de menor energia. Como pode ser visto, os coeficientes Seebeck no nível de Fermi correspondem a: $S_{E_F}^{Au/BDAH_4/Au} = 7{,}45\mu V/K$ [quadro (a)], $S_{E_F}^{Ag/BDAH_4/Ag} = 6{,}85\mu V/K$ [quadro (b)], $S_{E_F}^{Cu/BDAH_4/Cu} = -6{,}83\mu V/K$ [quadro (c)] e $S_{E_F}^{Au/BATH_3/Au} = -7{,}24\mu V/K$ [quadro (d)]. Estes resultados ainda precisam ser discutidos e analisados.

2) Estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte de junções bimetálicas, a fim de verificar influência dos átomos da ponta composta por outros elementos metálicos. Será discutido as junções formadas pelos átomos de Au (como eletrodo) e, os átomos de Ag, Cu e Ni (correspondendo a região da junção).

Na Figura 6.2 são apresentadas as geometrias (já relaxadas) (quadro (a)) e a energia total, em função da separação dos eletrodos (quadro (b)), correspondente a região em torno do mínimo de energia, para as junções Au/Ni/Au, Au/Cu/Au, Au/Au/Au e Au/Ag/Au. Posteriormente, devemos determinar as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte para as condições de mínimo de energia.

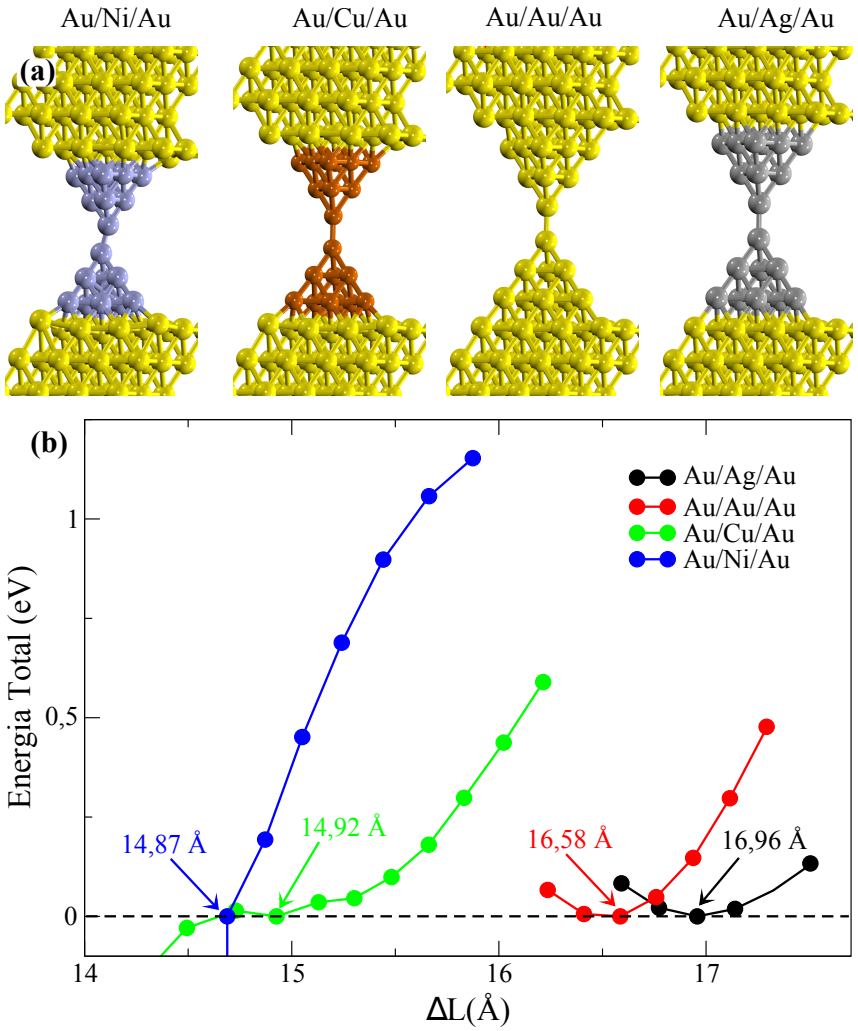


Figura 6.2 – Quadro Superior: Junções bimetálicas Au/Ni/Au, Au/Cu/Au, Au/Au/Au e Au/Ag/Au. Quadro Inferior: Energia total para as junções bimetálicas na região em torno do mínimo de energia. O zero na curva da energia total corresponde a condição de maior estabilidade energética para a respectiva junção.

3) Como foi discutido nesta Tese, é possível perceber que as características de transporte eletrônico, bem como, das curvas I × V, são fundamentalmente dependentes da estrutura molecular, do tipo dos grupos ancoradores empregados e dos eletrodos. Outra propriedade fundamental a ser determinada para as junções moleculares, são as modificações da função trabalho destas junções ao acoplar as moléculas entre os eletrodos. Uma vez que, esta interação molécula-eletrodo está diretamente relacionada à barreira para a injeção/extração de portadores de cargas na molécula [89], o cálculo desta propriedade torna-se importante. Sendo assim, uma propriedade a se determinar para as junções moleculares são as variações da função trabalho das mesmas.

A Aproximação de Born-Oppenheimer

Neste Apêndice discutiremos em mais detalhes a chamada de aproximação de Born e Oppenheimer [48] [1], a qual corresponde a uma primeira e importante aproximação para se obter as propriedades de um sistema com N elétrons e M núcleos, onde o hamiltoniano pode ser expresso por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_N + \hat{T}_N, \tag{A.1}$$

onde

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2, \text{ energia cinética dos elétrons;} \\
\hat{T}_N &= \sum_{A=1}^{M} -\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2, \text{ energia cinética dos núcleos;} \\
\hat{V}_{eN} &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|}, \text{ interação coulombiana elétron-núcleo;} \\
\hat{V}_N &= \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{\left|\vec{R}_{AB}\right|}, \text{ interação coulombiana núcleo-núcleo;} \\
\hat{V}_e &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}, \text{ interação coulombiana elétron-elétron.}
\end{aligned}$$

M. Born e J. Oppenheimer mostraram que o termo relacionado a energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_N$), na equação A.1, poderia ser tratado como uma perturbação aos termos eletrônicos mais a energia potencial núcleo-núcleo. Assim, o hamiltoniano na equação A.1 pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = (\hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_N) + \hat{T}_N = \hat{H}' + \hat{T}_N, \tag{A.2}$$

onde $\hat{H}'$ não depende do movimento dos núcleos, isto é, podemos considerá-lo como o hamiltoniano dos elétrons com os núcleos fixos. Assim, devemos definir os autovalores e

[1] Esta discussão também pode ser encontrada no livro [54]

autofunções eletrônicas (ε_m e $\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})$, respectivamente) para elétrons que dependam parametricamente das posições nucleares, $\{\vec{R}\}$. Desta forma, a partir da equação:

$$\hat{H}\Psi_S(\vec{r},\vec{R}) = E_S\Psi_S(\vec{r},\vec{R}) \tag{A.3}$$

onde $\Psi_S(\vec{r},\vec{R})$ corresponde ao autoestado S do sistema acoplado (considerando os movimentos dos elétrons e núcleos) e E_S é o autovalor de energia do sistema acoplado. Para escrevermos o conjunto de função base para os elétrons com núcleos fixos devemos expandir os estados acoplados em um conjunto de funções base $\{\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\}\}$:

$$\Psi_S(\vec{r},\vec{R}) = \sum_m c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\}), \tag{A.4}$$

onde, $c_{Sm}(\{\vec{R}\})$ são os coeficientes que especificam os estados $\Psi_S(\vec{r},\vec{R})$ do sistema considerando elétrons e núcleos acoplados e m = 1,2,3,... corresponde a um índice de um conjunto completo de estados para cada $\vec{R}$. Assim, ao aplicarmos o hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}'$) nas autofunções para os elétrons com núcleos fixos, $\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})$, teremos:

$$\hat{H}'\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\}) = \varepsilon_m\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\}). \tag{A.5}$$

onde ε_m é o autovalor para o estado eletrônico m.

Aplicando o hamiltoniano, $\hat{H}$ (equação A.1), na expansão de $\Psi_S(\vec{r},\vec{R})$ (equação A.4) e, multiplicando o lado esquerdo por um autoestado eletrônico $\Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})$, obtém-se:

$$\begin{aligned}
&\langle\Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\,\hat{H}\,|\textstyle\sum_m c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle = \langle\Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\,E_S\,|\textstyle\sum_m c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle \\
&\langle\Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\,\hat{T}_N\,|\textstyle\sum_m c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle + \textstyle\sum_m \varepsilon_m(\{\vec{R}\})c_{Sk}(\{\vec{R}\})\delta_{mk} = E_S c_{Sk}(\{\vec{R}\})\delta_{mk} \\
&\textstyle\sum_m \langle\Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\,\hat{T}_N\,|c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle + c_{Sk}(\{\vec{R}\})\varepsilon_k(\{\vec{R}\}) = E_S c_{Sk}(\{\vec{R}\}),
\end{aligned} \tag{A.6}$$

onde os autoestados eletrônicos são ortonormalizados e podem ser denotados por: $\delta_{km} = \left\langle\Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})\,\middle|\,\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\right\rangle$. O termo de energia cinética dos núcleos pode ser escrito como

[2]:

$$\begin{aligned}
&\textstyle\sum_m \langle \Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\, \hat{T}_N\, |c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle = \\
&= -\textstyle\sum_A^M \frac{1}{2M_A}\left[\sum_m \langle \Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\, \nabla_A^2\, |c_{Sm}(\{\vec{R}\})\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle\right] = \\
&= -\textstyle\sum_A^M \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 c_{Sk}(\{\vec{R}\}) - \sum_m C_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\}),
\end{aligned}$$

onde $C_{km}(\{\vec{R}\})$ corresponde a uma matriz em que seus elementos podem ser escritos como:

$$C_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\}) = A_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\}) + B_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\}) \tag{A.7}$$

de modo que $A_{km}(\{\vec{R}\})$ e $B_{km}(\{\vec{R}\})$ são dados por:

$$\begin{aligned}
A_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\}) &= \sum_A^M \frac{1}{2M_A}\, \langle \Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\, \nabla_A^2\, |\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle\, c_{Sm}(\{\vec{R}\}) \\
B_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\}) &= \sum_A^M \frac{1}{2M_A} 2\, \langle \Psi_k(\vec{r}:\{\vec{R}\})|\, \vec{\nabla}_A \cdot |\Psi_m(\vec{r}:\{\vec{R}\})\rangle\, \vec{\nabla}_A \cdot c_{Sm}(\{\vec{R}\}).
\end{aligned}$$

A aproximação adiabática de Born-Oppenheimer consiste em levar em conta as diferentes contribuições dos graus de liberdade nucleares e eletrônicos, de modo que possam ser desacoplados em virtude de suas diferentes dinâmicas: os núcleos são da ordem de $10^3 \sim 10^5$ vezes mais pesados que os elétrons. Neste sentido, os elétrons podem ser entendidos como partículas que seguem os movimentos nucleares adiabaticamente - o que significa que os núcleos podem ser considerados fixos, em relação à dinâmica dos elétrons. Desta forma, podemos considerar que os elementos fora da diagonal da matriz energia cinética dos núcleos, correspondentes aos termos $C_{km}(\vec{R})$, sejam nulos. Assim, a equação A.6 pode ser denotada por:

$$\left[-\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \varepsilon_k(\{\vec{R}\}) - E_S\right] c_{Sk}(\{\vec{R}\}) = \sum_m C_{km}(\{\vec{R}\})c_{Sm}(\{\vec{R}\})$$

$$\left[-\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \varepsilon_k(\{\vec{R}\}) - E_S\right] c_{Sk}(\{\vec{R}\}) = C_{kk}(\{\vec{R}\})c_{Sk}(\{\vec{R}\}). \tag{A.8}$$

[2] Lembrando da propriedade de laplaciano: $\nabla_A^2\left(c_{Sm}\left(\{\vec{R}\}\right)\Psi_m\left(\vec{r}:\{\vec{R}\}\right)\right) = c_{Sm}\left(\{\vec{R}\}\right)\left(\nabla_A^2\Psi_m\left(\vec{r}:\{\vec{R}\}\right)\right) + \left(\nabla_A^2 c_{Sm}\left(\{\vec{R}\}\right)\right)\Psi_m\left(\vec{r}:\{\vec{R}\}\right) + 2\left(\vec{\nabla}_A \cdot c_{Sm}\left(\{\vec{R}\}\right)\right)\left(\vec{\nabla}_A \cdot \Psi_m\left(\vec{r}:\{\vec{R}\}\right)\right)$.

Impor que $C_{km}(\{\vec{R}\}) = 0$ para $k \neq m$ significa dizer que os elétrons não mudam de estado eletrônico e nenhuma energia é trocada entre os graus de liberdade nucleares e as excitações eletrônicas (as quais ocorrem quando há uma mudança do estado k para m), mas os autoestados $\Psi_m(\vec{r} : \{\vec{R}\})$ e os autovalores $\varepsilon_m(\{\vec{R}\})$ do estado m sofrem modificações parametricamente com as posições nucleares. Dentro dessa aproximação, os estados do sistema como um todo podem ser escritos da forma:

$$\Psi_S(\vec{r},\vec{R}) = c_{Sk}(\{\vec{R}\})\Psi_k(\vec{r} : \{\vec{R}\}), \tag{A.9}$$

assim, será considerado apenas um termo da expansão de $\Psi_S(\vec{r},\vec{R})$, na equação A.4.

Com essa aproximação, o termo de interação núcleo-núcleo ($\hat{V}_N$),na equação A.1, pode ser considerado como constante e, a equação A.8 pode ser escrita como:

$$\left[-\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + U_k(\{\vec{R}\}) - E_n\right] c_{nk}(\{\vec{R}\}) = 0, \tag{A.10}$$

onde $U_k(\{\vec{R}\}) = \varepsilon_k(\{\vec{R}\}) + A_{kk}(\{\vec{R}\})$ determina um potencial para os núcleos [3] e o índice n se refere aos estados nucleares. Assim, na aproximação adiabática, os termos da equação A.2 relacionados aos elétrons, descrevem o movimento dos N elétrons em um campo devido aos M núcleos fixos e, pode ser escrito como:

$$\hat{H}' \equiv \hat{H}_{elet} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}, \tag{A.11}$$

chamado de hamiltoniano eletrônico.

Em geral, essa é uma boa aproximação caso a diferença de energia para excitações eletrônicas seja muito maior que as energias típicas para o movimento nuclear, então as excitações nucleares serão bem descritas pelos termos adiabáticos. Por outro lado, para casos onde existam estados eletrônicos degenerados ou quasi-degenerados esta aproximação já não irá descrever bem as excitações nucleares.

[3] Considerando que Ψ_k seja normalizado, isso implica em $B_{kk} = 0$, uma vez que $\left\langle \Psi_k(\vec{r} : \{\vec{R}\}) \middle| \Psi_k(\vec{r} : \{\vec{R}\}) \right\rangle = 1 \Rightarrow \vec{\nabla}_A \left\langle \Psi_k(\vec{r} : \{\vec{R}\}) \middle| \Psi_k(\vec{r} : \{\vec{R}\}) \right\rangle = 0$.

B Conceitos básicos sobre cálculo funcional

Neste Apêndice será apresentado uma breve discussão sobre algumas propriedades de funcionais [1].

Um funcional pode ser definido como uma função real cujo domínio é um espaço de funções. Desta forma, podemos denotá-lo como:

$$F\left[f(\vec{r})\right] = \int_{\mathbb{R}^3} I\left(f(\vec{r}), f'(\vec{r}), \vec{r}\right) d^3r \tag{B.1}$$

onde, a função $I\left(f(\vec{r}), f'(\vec{r}), \vec{r}\right)$ é uma função conhecida e definida sobre um caminho $f(\vec{r})$. $f'(\vec{r})$ é a derivada de $f(\vec{r})$ com relação as componentes de $\vec{r}$. Aqui, é importante notar a diferença entre $I(\ )$ e $F[\ ]$. I é uma função de apenas um valor de f em um ponto específico de $\vec{r}$, portanto, I depende de $\vec{r}$. Já F não depende especificamente de $\vec{r}$, mas sim de f para todos os valores de $\vec{r}$ em um intervalo específico.

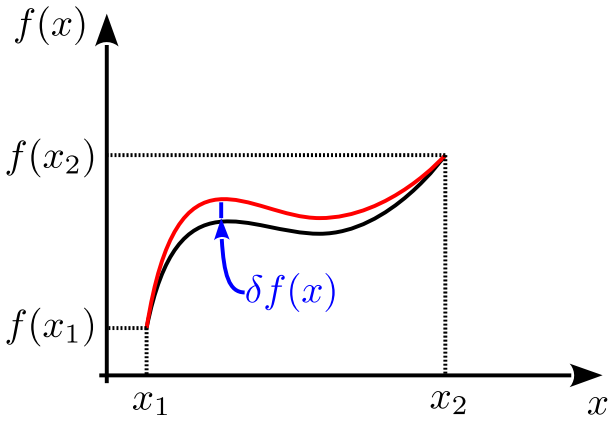


Figura B.1 – Representação esquemática da função $f(x)$ (curva preta) e a função $f(x) + \delta f(x)$ (curva vermelha). A função $\delta f(x)$ corresponde a diferença entre as funções. Adaptado de [90].

A seguir, discutiremos algumas propriedades de derivação de funcionais e, para isso, iremos considerar uma pequena variação da função $f(\vec{r})$, dada por:

$$f(\vec{r}) \to \overline{f}(\vec{r}) = f(\vec{r}) + \delta f(\vec{r}) \tag{B.2}$$

onde $\delta f(\vec{r})$ é uma variação infinitesimal, que se anula nos limites de integração do funcional. Por exemplo, no caso bidimensional, iremos considerar por simplicidade $f(\vec{r}) \to f(x)$,

[1] Essas discussões também podem ser encontradas no livro [90].

representado esquematicamente na Figura B.1. Desta forma, a equação B.1 pode ser reescrita como:

$$F\left[f(x)\right] = \int_{x_1}^{x_2} I\left(f(x), f'(x), x\right) dx, \tag{B.3}$$

onde, nos limites de integração a função $\delta f(x)$ vale: $\delta f(x_1) = \delta f(x_2) = 0$. Esta definição para a função $\delta f(x)$ é uma condição necessária para que a curva $\overline{f}(x)$ também passe pelos pontos extremos ($f(x_1)$,x_1) e ($f(x_2)$,x_2).

Desta forma, ao substituirmos a função $f(\vec{r}) \to \overline{f}(\vec{r})$ podemos definir a variação funcional como:

$$\delta F\left[\overline{f}(\vec{r})\right] = F\left[f(\vec{r}) + \delta f(\vec{r})\right] - F\left[f(\vec{r})\right] = \int \delta f(\vec{r}) \frac{\delta F\left[f(\vec{r})\right]}{\delta f(\vec{r})} d^3r, \tag{B.4}$$

onde, ${}^{\delta F\left[f(\vec{r})\right]}/_{\delta f(\vec{r})}$ é definida como derivada funcional. Sendo assim, a partir desta definição, pode-se mostrar que a derivação funcional satisfaz:

$$\frac{\delta}{\delta f(\vec{r})}\left(c_1 F_1\left[f(\vec{r})\right] + c_2 F_2\left[f(\vec{r})\right]\right) = c_1 \frac{\delta F_1\left[f(\vec{r})\right]}{\delta f(\vec{r})} + c_2 \frac{\delta F_2\left[f(\vec{r})\right]}{\delta f(\vec{r})}, \tag{B.5}$$

$$\frac{\delta}{\delta f(\vec{r})}\left(F_1\left[f(\vec{r})\right] \cdot F_2\left[f(\vec{r})\right]\right) = \left(\frac{\delta F_1\left[f(\vec{r})\right]}{\delta f(\vec{r})}\right) \cdot F_2\left[f(\vec{r})\right] + F_1\left[f(\vec{r})\right] \cdot \left(\frac{\delta F_2\left[f(\vec{r})\right]}{\delta f(\vec{r})}\right). \tag{B.6}$$

Pode ser mostrado ainda que se $A = A\left(F\left[f(\vec{r})\right]\right)$ é uma função diferenciável do funcional F, vale a regra da cadeia de diferenciação funcional na forma:

$$\frac{\delta A}{\delta f(\vec{r})} = \frac{dA}{dF\left[f(\vec{r})\right]} \left(\frac{\delta F\left[f(\vec{r})\right]}{\delta f(\vec{r})}\right). \tag{B.7}$$

Tomando como base as discussões apresentadas anteriormente sobre funcionais, iremos utilizá-las para a obtenção das equações de Kohn-Sham, onde devemos minimizar o funcional da energia de Kohn-Sham utilizando o método de multiplicadores de Lagrange. Aqui, o funcional de Kohn-Sham pode ser denotado por:

$$E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right] = T_S\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right], \tag{B.8}$$

sujeitos as condições:

$$\int \Psi_j^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) d^3r = \delta_{i,j}; \quad \rho(\vec{r}) = \textstyle\sum_i \left|\Psi_i(\vec{r})\right|^2; \quad \int \rho(\vec{r}) d^3r = N \tag{B.9}$$

onde $\Psi_i(\vec{r})$ são orbitais de um único elétron de Kohn-Sham e dependem implicitamente de $\rho(\vec{r})$ (conforme já discutido nos teoremas de Hohenberg e Kohn 2.2.1). Na equação B.8 os termos são identificados por:

$T_S\left[\rho(\vec{r})\right] = \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \Psi_i(\vec{r}) d^3r$, funcional da energia cinética;

de partículas não interagentes;

$E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|} d^3r d^3r'$, funcional da energia de Hartree;

$E_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r$, termo do potencial externo;

$E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]$, termo da energia de troca e correlação.

Assim, utilizando o método de multiplicadores de Lagrange na equação B.8, sujeita à condição de que o número de partículas é constante, teremos o seguinte funcional da densidade:

$$\Phi\left[\rho(\vec{r})\right] = E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right] - \sum_i \varepsilon_i \left(\int \rho(\vec{r}) d^3r - N\right), \tag{B.10}$$

onde o mínimo do funcional $E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right]$ se dá para a variação de $\Phi\left[\rho(\vec{r})\right]$ (definida na equação B.4) igual a zero. Esta relação para $\delta\rho(\vec{r})$ arbitrário pode ser denotada por:

$$\delta\Phi\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \delta\rho(\vec{r}) \frac{\delta\Phi\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} d^3r = 0.$$

Desta forma, para obtermos o mínimo do funcional de Kohn-Sham, devemos determinar as derivadas funcionais dos termos da equação B.8.

Ao aplicarmos a variação funcional no lado direito da equação B.10 (dado pela regra de derivação apresentada na equação B.5), teremos:

$$\delta E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right] - \sum_i \varepsilon_i \delta \left(\int \rho(\vec{r}) d^3r - N\right) = 0,$$

onde,

$$\delta E_{KS}\left[\rho(\vec{r})\right] = \delta T_S\left[\rho(\vec{r})\right] + \delta E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r})\right] + \delta E_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] + \delta E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]. \tag{B.11}$$

Assim, para determinarmos a variação funcional dos termos da equação B.11 basta utilizarmos a definição dada pela equação B.4.

Para o termo de Hartree (segundo termo da equação B.11), iremos considerar pequenas variações nas funções densidades, dadas por:

$$\rho(\vec{r}) \to \rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad \text{e} \quad \rho(\vec{r'}) \to \rho(\vec{r'}) + \delta\rho(\vec{r'}). \tag{B.12}$$

Assim, substituindo as pequenas variações nas funções densidades e desconsiderando os termos de segunda ordem, teremos:

$$E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right]\left[\rho(\vec{r'}) + \delta\rho(\vec{r'})\right]}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r'$$

$$E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] - E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\delta\rho(\vec{r})\cdot\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\cdot\delta\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r' \tag{B.13}$$

Trocando os índices de integração, $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r'}$, na segunda integral do lado direito da equação B.13, podemos denotar a variação funcional do termo de Hartree como:

$$\delta E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] = E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] - E_{Hartree}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int\int \frac{\delta\rho(\vec{r})\cdot\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r', \tag{B.14}$$

onde, pela definição de variação funcional (equação B.4) temos que a derivada funcional de Hartree pode ser denotada por:

$$\frac{\delta E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r'. \tag{B.15}$$

Para o termo do potencial externo, terceiro termo da equação B.11, iremos considerar a mesma variação na função densidade feita para o funcional de Hartree (equação B.12). Fazendo isto podemos escrevê-lo como:

$$E_{ext}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] = \int v_{ext}(\vec{r})\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] d^3r$$

$$\delta E_{ext}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] = E_{ext}\left[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})\right] - E_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \delta\rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r. \tag{B.16}$$

Pela definição de variação funcional (equação B.4) a derivada funcional com relação à densidade pode ser expressa como sendo:

$$\frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}), \tag{B.17}$$

que corresponde ao termo do potencial externo.

A variação funcional do termo da energia cinética utilizando a definição dada pela equação B.4, com relação à densidade eletrônica, pode ser obtida fazendo:

$$\delta T_S\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \delta\rho(\vec{r}) \frac{\delta T_S\left[\Psi_i(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} d^3r = \int \delta\rho(\vec{r}) \frac{\delta T_S\left[\Psi_i(\vec{r})\right]}{\delta\Psi_j^*(\vec{r})} \frac{\delta\Psi_j^*(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} d^3r, \tag{B.18}$$

onde a relação escrita na última igualdade advém da equação B.7. Assim, para determinar as derivadas funcionais dos termos:

$$\frac{\delta T_S\left[\Psi_i(\vec{r})\right]}{\delta\Psi_i^*(\vec{r})} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta\Psi_i^*(\vec{r})}\right)^{-1},$$

aqui, iremos considerar uma pequena variação: $\Psi_i^*(\vec{r}) \to \Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})$. Desta forma, a variação funcional do termo da energia cinética pode ser denotada com relação ao orbital de um único elétron de Kohn-Sham por:

$$T_S\left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] = \sum_i \int \left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \Psi_i(\vec{r}) d^3r$$

$$\delta T_S\left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] = T_S\left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] + T_S\left[\Psi_i^*(\vec{r})\right] = \sum_i \int \delta\Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \tag{B.19}$$

Pela equação B.4 a derivada funcional do termo da energia cinética com relação ao orbital de um único elétron pode ser escrita como:

$$\frac{\delta T_S\left[\Psi_i(\vec{r})\right]}{\delta\Psi_j^*(\vec{r})} = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \Psi_i(\vec{r}). \tag{B.20}$$

Para determinar a derivada funcional da densidade com relação ao orbital de um único elétron de Kohn-Sham iremos considerar, de maneira análoga ao que fizemos para o termo de energia cinética, uma pequena variação em $\Psi_i^*(\vec{r})$, pela equação B.9, temos que:

$$\rho\left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] = \int \sum_i \left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] \Psi_i(\vec{r}) d^3r$$

$$\delta\rho\left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] = \rho\left[\Psi_i^*(\vec{r}) + \delta\Psi_i^*(\vec{r})\right] - \rho\left[\Psi_i^*(\vec{r})\right] = \int \sum_i \delta\Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r, \tag{B.21}$$

e, agora, podemos identificar com base na equação B.4 a derivada funcional da densidade eletrônica com relação ao orbital de um único elétron como sendo:

$$\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta\Psi_i^*(\vec{r})} = \sum_i \Psi_i(\vec{r}). \tag{B.22}$$

Com isso, podemos substituir os resultados obtidos para as derivadas funcionais da energia cinética (equação B.20) e da densidade (equação B.22), com relação ao orbital de um único elétron, e determinar a variação funcional do termo da energia cinética com relação à densidade eletrônica (equação B.18), onde a derivada funcional do termo da energia cinética pode ser expressa por:

$$\frac{\delta T_S\left[\Psi_i(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_S\left[\Psi_i(\vec{r})\right]}{\delta\Psi_j^*(\vec{r})}\frac{\delta\Psi_j^*(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)\Psi_i(\vec{r})\cdot\left(\Psi_i(\vec{r})\right)^{-1}. \tag{B.23}$$

Para o último termo da equação B.11, o termo da energia de troca e correlação, iremos utilizar a definição de variação funcional (equação B.4) e, desta forma, este termo pode ser escrito como:

$$\delta E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \delta\rho(\vec{r})\frac{\delta E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}d^3r. \tag{B.24}$$

Para determinar a derivada funcional do termo de troca e correlação é necessário escolher qual aproximação será utilizada para este funcional. Uma discussão geral sobre as aproximações dentro da DFT foi apresentada na sessão 2.2.3.

Por fim, iremos determinar a variação funcional para o termo relacionado aos multiplicadores de Lagrange (segundo termo do lado direito da equação B.10). Uma vez que o número de partículas é constante, temos que:

$$\sum_i \varepsilon_i\delta\left(\int\rho(\vec{r})d^3r - N\right) = \sum_i \varepsilon_i\int\delta\rho(\vec{r})d^3r \tag{B.25}$$

Substituindo os termos do funcional de Kohn-Sham correspondentes as variações funcionais determinadas anteriormente, sendo elas: equação B.14, para o termo de Hartree; equação B.16 para o termo do potencial externo; e equações B.18 e B.23, para o termo da energia cinética; e B.24, para o termo de troca e correlação, juntamente com a equação B.25 teremos:

$$\int\delta\rho\left\{\sum_i\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\Psi_i(\vec{r})\right)\left(\Psi_i(\vec{r})\right)^{-1} + \int\frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|}d^3r' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} - \sum_i\varepsilon_i\right\}d^3r = 0. \tag{B.26}$$

Uma vez que na condição de mínimo a integral é nula para um $\delta\rho(\vec{r})$ arbitrário, temos, então, que a expressão entre chaves deve ser nula. Ou seja:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|}d^3r' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}\right)\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}), \tag{B.27}$$

onde, estas são chamadas de equações de Kohn-Sham. Podemos denotá-la também em termos do potencial efetivo de Kohn-Sham, $V_{KS}(\vec{r})$, como:

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{KS}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}), \tag{B.28}$$

onde, $V_{KS}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$.

C Correções não-lineares do caroço (NLCC)

Como discutido na Seção 2.3.1, pode-se dividir, no formalismo do pseudopotencial, as contribuições da densidade de carga como sendo referentes aos estados do caroço e de valência. Além disso, a contribuição da energia devido aos estados do caroço é considerada como constante. Como um termo constante na energia não altera as propriedades do sistema, os termos associados aos estados do caroço são desprezados. Dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade, a energia total do sistema é obtida como um funcional da densidade eletrônica, dada pela equação 2.17. No método do pseudopotencial, esta densidade é substituída por uma pseudo-densidade de carga de valência $\rho_v(\vec{r})$ e, o potencial externo na equação de Kohn-Sham $v_{ext}(\vec{r})$, é substituído por um pseudopotencial. Assim, baseado nas restrições para o pseudopotencial de norma-conservada, pode-se garantir que o pseudopotencial seja igual tanto para a densidade envolvendo todos os elétrons ρ_{AE}, quanto para a pseudo-densidade ρ_{PS}. Estas propriedades garantem a transferibilidade do pseudopotencial. Caso as densidades de cargas do caroço e de valência não sofram superposição significativa, esta substituição da pseudo-densidade de carga de valência pode ser feita de forma linear, ou seja, $v_{XC}[\rho_v(\vec{r}) + \rho_c(\vec{r})] = v_{XC}[\rho_v(\vec{r})] + v_{XC}[\rho_c(\vec{r})]$, o que garante a aplicabilidade do método em diferentes ambientes [91].

Para o caso em que as densidades de carga do caroço e de valência sofram superposição significativa, o pseudopotencial iônico (dado pela equação 2.29), v^l_{PS}, definido como sendo a diferença entre o pseudopotencial blindado, v^{blin}_{PS}, e os potenciais de Coulomb e de troca e correlação, devido à pseudo-densidade de carga de valência deve ser corrigido. O pseudopotencial iônico é baseado na aproximação do caroço congelado, onde se consideram os estados do caroço inertes. Sendo assim, o potencial de troca e correlação (descrito na equação 2.29) pode ser implicitamente escrito através da identidade:

$$v_{XC}[\rho_v(\vec{r}) + \rho_c(\vec{r})] = \{v_{XC}[\rho_v(\vec{r}) + \rho_c(\vec{r})] - v_{XC}[\rho_v(\vec{r})]\} + v_{XC}[\rho_v(\vec{r})] \qquad \text{(C.1)}$$

onde v_{XC} é uma função não-linear da densidade de carga. A contribuição da densidade de carga de valência não se anula na expressão entre chaves, o que implica que o pseudopotencial blindado é dependente da configuração de valência e, isso é indesejável por diminuir a propriedade de transferibilidade do pseudopotencial.

A dependência do pseudopotencial iônico em relação à carga de valência, conforme mostrado na equação C.1, pode ser removida substituindo, $v_{XC}[\rho_v(\vec{r})]$, por $v_{XC}[\rho_v(\vec{r})+\rho_c(\vec{r})]$ na equação 2.29 de forma que obtemos:

$$v_{PS}^{l}(\vec{r}) = v_{PS}^{blin}(\vec{r}) - \int \frac{\rho_v(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' - v_{XC}[\rho_v(\vec{r}) + \rho_c(\vec{r})] \tag{C.2}$$

O potencial de troca e correlação, incluindo o termo não linear da interação entre a densidade de carga de caroço e valência, é subtraído do potencial neutro, resultando em um potencial blindado altamente transferível.

D Cálculo da DOS

Neste Apêndice será discutido os conceitos básicos sobre o cálculo da densidade de estados (DOS), densidade projetada de estados (PDOS), e densidade local de estados (LDOS). Por meio destes cálculos podemos determinar diversas propriedades importantes da estrutura eletrônica dos sistemas de interesse nesta Tese, como, por exemplo: a diferença de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (*highest occupied molecular orbital* – HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO); a contribuição dos átomos para a formação destes orbitais moleculares; distribuição espacial de estados específicos sobre determinadas regiões do sistema estudado.

A densidade de estados, $g(E)$, corresponde ao número de estados quânticos permitidos em um intervalo de energia entre E e $E + dE$. Para o caso em que se conheça os autovalores do hamiltoniano, E_n, a densidade de estados (DOS) como função da energia E pode ser denotada como:

$$g(E) = \sum_n \langle \Psi_n |\ \Psi_n \rangle\, \delta(E - E_n), \tag{D.1}$$

onde $|\Psi_n\rangle$ são as autofunções do hamiltoniano eletrônico e E_n são seus autovalores.

Para determinar a densidade projetada de estados (PDOS), basta projetar as funções de onda eletrônicas em algum orbital atômico, $|\Phi^{\mu}_{nlms}\rangle$, onde n,l,m,s são os números quânticos desejados. Assim, a PDOS pode ser denotada como:

$$\begin{aligned} g^{\mu}(E) &= \sum_n \langle \Psi_n |\ \Phi^{\mu}_{nlms} \rangle \langle \Phi^{\mu}_{nlms}\ |\Psi_n \rangle\, \delta(E - E_n) \\ &= \sum_n |\langle \Phi^{\mu}_{nlms}\ |\Psi_n \rangle|^2\, \delta(E - E_n), \end{aligned} \tag{D.2}$$

onde μ pode corresponder a uma espécie atômica ou as componentes dos orbitais atômicos, das funções de onda eletrônica do sistema. A PDOS pode ser relacionada com a DOS fazendo:

$$g(E) = \sum_{\mu} g^{\mu}(E). \tag{D.3}$$

Ao projetar as funções de onda eletrônica, $|\Psi_n\rangle$, nos autoestados do operador posição, $|r\rangle$, teremos como resultado a densidade local de estados, que pode ser denotada

por:

$$\begin{aligned} g(\vec{r},E) &= \sum_n \langle \Psi_n |\, r\rangle \, \langle r \,| \Psi_n\rangle \, \delta(E - E_n) \\ &= \sum_n |\langle r \,| \Psi_n\rangle|^2 \, \delta(E - E_n). \end{aligned} \tag{D.4}$$

Contudo, na prática, algumas aproximações são usadas para que os cálculos possam ser feitos. Duas das mais significativas são: (i) truncar o *mesh* de pontos$-\vec{k}$ em um conjunto otimizado deles e (ii) introduzir uma temperatura fictícia eletrônica, que suaviza a superfície de Fermi [92]. Isso implica que a função delta, $\delta(E - E_n)$, deve ser substituída por uma função com uma certa distribuição de valores, em geral, uma gaussiana, que pode ser dada por:

$$\delta(E - E_n) \rightarrow \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp \frac{(E - E_n)^2}{\sigma^2}, \tag{D.5}$$

onde σ, está relacionado com a temperatura eletrônica e corresponde à largura a meia altura da gaussiana [1].

[1] Um valor sugerido para σ é o dobro da temperatura eletrônica fictícia usada durante os cálculos auto-consistentes.

E Energia de Ligação

Neste Apêndice, iremos discutir a forma de obtenção da energia de ligação das junções moleculares estudadas nesta Tese. Para o cálculo da energia de ligação entre dois subsistemas devemos calcular a energia total do sistema "relaxado", ou seja, encontrar a energia total mínima para uma dada conformação do sistema. Com as posições atômicas optimizadas, estas são mantidas fixas e computa-se as energias totais dos subsistemas.

Considerando um sistema onde podemos dividi-lo em dois subsistemas, como pode ser observado na Figura E.1-(a). A energia de ligação entre os subsistemas pode ser denotada por:

$$E_{Lig} = [E_T(1,2)]_{1,2} - \{[E_T(1)]_1 + [E_T(2)]_2\}\,, \tag{E.1}$$

onde E_{Lig} é a energia de ligação, $[E_T(1,2)]_{1,2}$ é a energia total do sistema, $[E_T(1)]_1$ é a energia total para o subsistema 1 e $[E_T(2)]_2$ é a energia total para o subsistema 2. Os índices entre parênteses ($E_T(*)$) correspondem ao grupo de átomos selecionados, os subíndices ($[]_*$) correspondem ao conjunto de funções base utilizado. Por exemplo, para $[E_T(1)]_1$ o grupo de átomos selecionado é o subsistema (1) e o conjunto de funções base utilizado é o do subsistema $[]_1$. Assim, caso seja utilizado um conjunto de funções base completo para descrever os átomos pertencentes ao sistema, o resultado para a energia de ligação, E_{Lig}, será exato. Uma vez que, a energia total é dependente do conjunto de funções base utilizado para descrever o sistema.

No SIESTA é utilizado um conjunto de funções base finito, o qual é expandido em um conjunto de orbitais atômicos numéricos para descrever os orbitais de Kohn-Sham [65]. Com o intuito de se estudar interações entre as duas partes do sistema utilizando estes conjuntos de funções base, a energia de ligação será computada erroneamente, devido à superposição das funções base pertencentes aos subsistemas, sendo este erro denominado como erro de superposição das funções base (*basis set superposition errors* – BSSE)[93]. De modo que, ao se computar a energia total dos subsistemas isolados na equação E.1 ($[E_T(1)]_1$

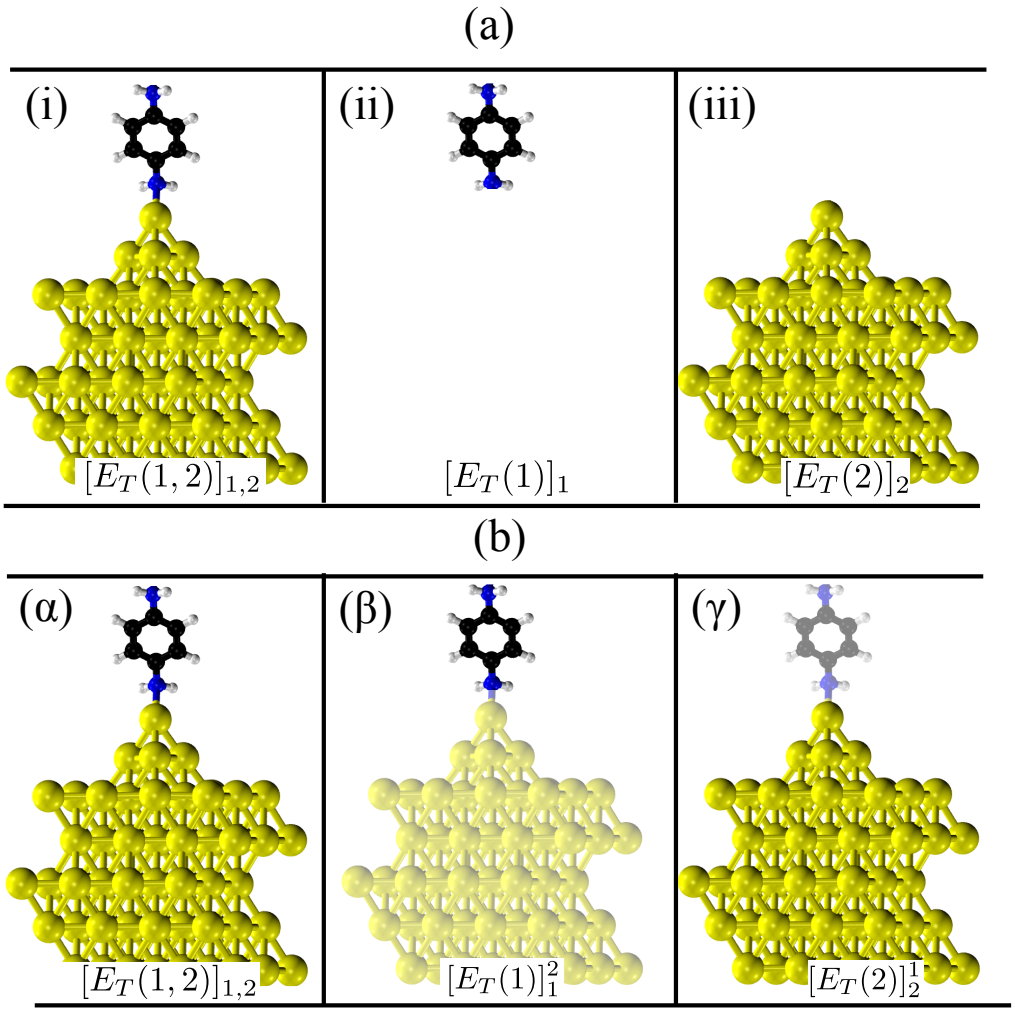


Figura E.1 – Representação esquemática para o cálculo da energia de ligação entre os subsistemas (1) e (2) pertencentes ao sistema (1,2). (a) Cálculo da energia de ligação utilizando o conjunto completo de funções de base; (b) Cálculo da energia de ligação utilizando um conjunto de funções base finito. Nos quadros são apresentados os átomos necessários para o cálculo da energia total.

e $[E_T(2)]_2$) obtém-se valores incorretos devido o conjunto de funções base utilizado não ser completo.

Para tentar minimizar o BSSE, um dos métodos utilizados é chamado de *couterpoise* (contrabalanciar), proposto por Boys e Bernardi [93]. Neste método, o cálculo da energia total de um dos subsistemas leva em conta todas as funções base, ou seja, a energia total do subsistema (1) é calculada utilizando o conjunto de funções base do subsistema (1) e (2), e vice-versa (conforme apresentado na Figura E.1-(b)). Assim os subsistemas serão tratados com o mesmo número de funções base.

Desta forma, para calcularmos a energia de ligação entre as duas partes do sistema,

utilizando um conjunto de funções base finito, devemos obter a energia total para o sistema "relaxado"; em seguida computa-se as energias totais dos subsistemas (1) e (2) utilizando os "átomos fantasmas"para o cálculo. O termo "átomos fantasmas"corresponde a utilizar o conjunto de funções base sem carga nuclear e eletrônica dos átomos pertencentes ao subsistema indicado. Desta forma, no cálculo da energia total do subsistema (1) utiliza-se os "átomos fantasmas"do subsistema (2), e vice-versa, conforme indicado na Figura E.1-(b). Sendo assim, iremos reescrever a equação E.1 como sendo:

$$E_{Lig}^{BSSE} = [E_T(1,2)]_{1,2} - \left\{[E_T(1)]_1^2 + [E_T(2)]_2^1\right\}, \tag{E.2}$$

onde os sobreíndices correspondem aos átomos fantasmas considerados no cálculo da energia total do subsistema. Por exemplo, o termo $[E_T(1)]_1^2$ corresponde a energia total do subsistema contendo os átomos (1) utilizando as funções base reais dos átomos $[]_1$ e as funções base fantasmas dos átomos $[]^2$.

Desta forma, esta correção será mais significativa quanto mais incompleto for o conjunto de funções base utilizado. Nesta Tese, a energia de ligação foi calculada para as duas ligações da molécula com os eletrodos (grupo ancorador com o eletrodo esquerdo e direito). A seguir, é mostrado a equação utilizada para o cálculo da energia de ligação de um dos lados (lado esquerdo da junção).

$$E_{Lig}^{BSSE} = [E_T(x_L/molécula)]_{x_L/molécula}^{x_R} - \left\{[E_T(molécula)]_{molécula}^{x_L,x_R} + [E_T(x_L)]_{x_L}^{molécula/x_R}\right\}, \tag{E.3}$$

onde $x = Au$, Ag e Cu e $molécula = BDAH_4$, BDA, $BATH_3$ e BAT.

F Cálculo da densidade eletrônica para o transporte eletrônico

Neste Apêndice será apresentado uma discussão [1] sobre a derivação da matriz densidade utilizada para o cálculo das propriedades de transporte eletrônico. Uma vez que o hamiltoniano do sistema é dependente da densidade eletrônica, devemos inicialmente determinar a mesma de maneira auto-cosistente, conforme já comentado na Sessão 2.5. No formalismo das funções de Green, a matriz densidade do sistema pode ser calculada usando as funções de Green *Lesser*, a qual pode ser escrita como:

$$\rho = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} G^{<}(E)dE, \tag{F.1}$$

onde $G^{<}(E)$ são as funções de Green *Lesser* e são definidas por:

$$G^{<}(E) = G^{r}(E)\Sigma^{<}(E)G^{a}(E), \tag{F.2}$$

além disso, $G^{r}(E)$ e $G^{a}(E)$ são as funções de Green retardada e adiantada. $\Sigma^{<}(E)$ é dado por:

$$\Sigma^{<}(E) = i\left[\Gamma_L f(E-\mu_L) + \Gamma_R f(E-\mu_R)\right], \tag{F.3}$$

onde $\Gamma_L(R)$ são as matrizes de acoplamento, sendo denotadas por:

$$\Gamma_{L(R)} = i\left[\Sigma^{r}_{L(R)}(E) - (\Sigma^{r}_{L(R)}(E))^{\dagger}\right]. \tag{F.4}$$

$f(E-\mu_\alpha)$, com $\alpha = L,R$ é função distribuição de elétrons nos reservatórios e pode ser definida via função distribuição de Fermi por:

$$f(E-\mu_\alpha) = \left[\exp\left(\frac{E-\mu_\alpha}{K_B T_\alpha}\right) + 1\right]^{-1}. \tag{F.5}$$

[1] Esta discussão também pode ser encontrada na Tese [94] e no Artigo [69]

Substituindo a equação F.3 na equação F.2 e, por sua vez na equação F.1, podemos escrever a densidade como sendo:

$$G^{<}(E) = G^{r}(E)\left[\Gamma_L f(E-\mu_L) + \Gamma_R f(E-\mu_R)\right] G^{a}(E) \tag{F.6}$$

$$\rho = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G^{r}(E)\left[\Gamma_L f(E-\mu_L) + \Gamma_R f(E-\mu_R)\right] G^{a}(E)dE. \tag{F.7}$$

Na prática estes potenciais químicos são escritos em função da diferença de potencial aplicado aos eletrodos, ou seja, $\mu_\alpha = (E_F)_\alpha + eV_\alpha$. Para o caso geral onde os potenciais químicos são diferentes, sendo esta condição considerada como fora do equilíbrio, isso corresponde a aplicar diferenças de potenciais nos eletrodos, as quais podem gerar um fluxo de corrente no dispositivo.

A seguir iremos desenvolver o cálculo da densidade inicialmente de maneira geral considerando $f(E-\mu_L) \neq f(E-\mu_R)$. Somando e subtraindo $iG^{r}(E)\Gamma_R G^{a}(E)f(E-\mu_L)$ na equação F.6, as funções de Green *Lesser* podem ser denotadas por:

$$G^{<}(E) = G^{r}(E)\left\{\left[\Gamma_L + \Gamma_R\right] f(E-\mu_L) + \Gamma_R\left[f(E-\mu_R) - f(E-\mu_L)\right]\right\} G^{a}(E). \tag{F.8}$$

Substituindo a equação F.4, no primeiro termo da equação F.8 $(\Gamma_L + \Gamma_R)$ e, além disso, somando e subtraindo por $-(E^{+}S_{CC} - H_{CC})$ [2], as matrizes de acoplamento podem ser denotadas como sendo:

$$\begin{aligned}\Gamma_L + \Gamma_R &= i\left[\Sigma_L^{r}(E) + \Sigma_R^{r}(E) - (\Sigma_L^{r}(E))^{\dagger} - (\Sigma_R^{r}(E))^{\dagger}\right] \\ &= i\left[-(E^{+}S_{CC} - H_{CC}) + \Sigma_L^{r}(E) + \Sigma_R^{r}(E) + (E^{+}S_{CC} - H_{CC}) - (\Sigma_L^{r}(E))^{\dagger} - (\Sigma_R^{r}(E))^{\dagger}\right] \\ &= i\left\{[G^{a}(E)]^{-1} - [G^{r}(E)]^{-1}\right\}.\end{aligned} \tag{F.9}$$

Substituindo a equação F.9 no primeiro termo do lado direito da equação F.8, podemos reescrevâ-la como:

$$G^{r}(E)\left[\Gamma_L + \Gamma_R\right] f(E-\mu_L) G^{a}(E) = i\left[G^{a}(E) - G^{a}(E)\right] f(E-\mu_L). \tag{F.10}$$

[2] Uma vez que as matrizes $S_{CC} = S_{CC}^{\dagger}$ e $H_{CC} = H_{CC}^{\dagger}$ são hermitianas e, pela definição de $E^{\pm} = \lim_{\eta\to 0} E \pm i\eta$, neste limite E^{+} é uma grandeza real $(E^{+} = E^{-})$, temos que: $E^{+}S_{CC} - H_{CC} = (E^{+}S_{CC} - H_{CC})^{\dagger}$

Com isso, ao substituir a equação F.10 na equação F.8 podemos reescrever a equação da matriz densidade (equação F.1) como sendo:

$$\begin{aligned}\rho =& \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left[G^r(E)-G^a(E)\right]f(E-\mu_L)dE+ \\ &+\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}G^r(E)\Gamma_R\left[f(E-\mu_R)-f(E-\mu_L)\right]G^a(E)dE.\end{aligned} \tag{F.11}$$

Assim, a matriz densidade eletrônica é obtida reslvendo resolvendo a equação F.11, a qual pode ser aplicada em duas condições físicas do sistema:

- O sistema contendo os mesmos potenciais químicos, $\mu_L = \mu_R = \mu$ (sem a presença de diferença de potencial nos eletrodos), ou seja, o sistema em equilíbrio;
- O sistema contendo diferentes potenciais químicos $\mu_L \neq \mu_R$, sendo a condição fora do equilíbrio. Esta alteração nos potenciais químicos ocorre ao aplicar diferença de potencial nos eletrodos.

Desta forma, para o sistema em equilíbrio ($\mu_L = \mu_R = \mu$) o segundo termo da equação F.11 é nulo e a densidade pode ser denotada por:

$$\rho_{eq} = \rho = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left[G^r(E)-G^a(E)\right]f(E-\mu)dE, \tag{F.12}$$

usando a propriedade $G^a(E) = [G^r(E)]^\dagger$ ainda podemos denotar a densidade no equilíbrio por:

$$\rho_{eq} = \frac{i}{2\pi}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}G^r(E)f(E-\mu)dE - \int_{-\infty}^{\infty}\left[G^r(E)\right]^\dagger f(E-\mu)dE\right\}, \tag{F.13}$$

Assim, para o cálculo da densidade eletrônica na condição de equilíbrio deve-se resolver a integral do tipo:

$$\int_{-\infty}^{\infty}G^r(E)f(E-\mu_L)dE \tag{F.14}$$

Para o sistema fora do equilíbrio (fazendo $\mu_L \neq \mu_R$), a equação para a densidade corresponde a equação F.11 e, podemos denotá-la como um termo da densidade no equilíbrio e um termo fora do equilíbrio, como sendo:

$$\rho = \rho_{eq} + \rho_{neq}, \tag{F.15}$$

onde ρ_{eq} corresponde a equação F.13 (primeiro termo da equação F.11) e ρ_{neq} corresponde ao segundo termo da equação F.11, o qual pode ser denotado por:

$$\rho_{neq} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G^r(E)\Gamma_R\left[f(E-\mu_R) - f(E-\mu_L)\right]G^a(E)dE. \tag{F.16}$$

Com isso, as funções de Green e a densidade eletrônica são obtidas auto-consistentemente tornando possível calcular a transmitância do sistema, que pode ser escrita como sendo [32]:

$$T(E,V) = \mathrm{Tr}\left\{\Gamma_L(E,V)G^r_{CC}(E,V)\Gamma_R(E,V)G^a_{CC}(E,V)\right\}, \tag{F.17}$$

onde $\Gamma_{L(R)}$ são as matrizes de acoplamento (equação F.4). Assim, com o cálculo da transmitância podemos computar a corrente (I), no regime de resposta linear, para um sistema nanométrico qualquer acoplado a dois reservatórios. Seguindo o formalismo de Meier-Wingreen [70] a corrente pode ser escrita por:

$$I(V) = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} T(E,V)\left[f_L(E-\mu_L) - f_R(E-\mu_R)\right]dE, \tag{F.18}$$

onde $\mu_{L(R)} = E_F \pm eV$ e $f(E-\mu_{L(R)})$ é a função de Fermi e Dirac (equação F.5) para uma dada temperatura (T).

G Corrente de tunelamento de Tersoff e Hamann

Com base nos cálculos apresentados para as propriedades de transporte eletrônico que serão adotadas nesta Tese (discutidos na Seção 2.5), neste Apêndice iremos discutir brevemente o método que foi inicialmente sugerido por Bardeen [71], em 1961, e posteriormente utilizado para explicar o funcionamento do microscópio de tunelamento por varredura (STM), sendo chamado de modelo de Tersoff-Hamann [72]. A discussão deste tópico pode ser encontrada em mais detalhes na referência [95]. Neste modelo é considerado um fraco acoplamento entre a amostra e a ponta, o que implica em uma barreira de potencial expressiva. Com base no formalismo de Bardeen, a corrente de tunelamento pode ser calculada por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] \left|M_{\mu,\nu}\right|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \tag{G.1}$$

onde $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac, V é a diferença de potencial, $M_{\mu,\nu}$ é um elemento de matriz de tunelamento entre os autoestados χ_μ da ponta e ψ_ν da substrato. Sendo esta equação semelhante à obtida pelo formalismo de Landauer [68]. No trabalho apresentado por Bardeen [71], ele mostrou que:

$$M_{\mu,\nu} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int \left(\chi_\mu \vec{\nabla}\psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla}\chi_\mu\right) d^2\vec{r}, \tag{G.2}$$

onde a integral é sobre toda a superfície compreendida entre a região de vácuo separando a ponta da superfície.

Os elementos de matriz na equação G.2 são determinados pelos autoestados das funções de onda da ponta e substrato, bem como pela separação das superfícies (o qual corresponde ao *gap* entre as superfícies). Uma vez que ambos os autoestados da ponta e do substrato próximos do nível de Fermi, satisfazem a equação de Schrödinger no vácuo, as quais podem ser expressas como:

$$\left(\nabla^2 - k^2\right)\chi(\vec{r}) = 0 \quad \text{e} \quad \left(\nabla^2 - k^2\right)\psi(\vec{r}) = 0 \tag{G.3}$$

onde $k = (2m\phi)^{\frac{1}{2}}\,\hbar^{-1}$ é a constante de decaimento determinada pela função trabalho ϕ.

Para calcular os elementos de matriz na equação G.2 devemos expandir as funções de onda da ponta. Uma forma possível de expandir as funções de onda é através dos componentes de harmônicos esféricos, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$, com os núcleos dos átomos do ápice como origem e, para a parte radial das funções de onda são utilizadas as funções de Bessel modificadas, $f_{l,m}(k\rho)$. Assim, a função de onda da ponta, $\chi(\vec{r})$ (equação G.3), pode ser denotada como sendo:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{l,m} f_{l,m}(k\rho) Y_{l,m}(\theta,\phi), \tag{G.4}$$

onde

$$\rho = |\vec{r} - \vec{r}_0| = \left((x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

e $\vec{r}_0$ é o átomo central no ápice da ponta, conforme está representado na Figura G.1.

Uma vez que a estrutura da ponta não é bem conhecida ainda, a função de onda da ponta pode ser descrita considerando diferentes simetrias (tipo-s, tipo-p, tipo-d, entre outros). No modelo de Tersoff e Hamann [72], é proposto que o ápice da ponta tenha um potencial com simetria esférica e com isso é assumido que a função de onda da ponta tenha simetria esférica, ou seja, tipo-s ($l = 0$ e $m = 0$).

Desta forma a equação G.4 se restringe a:

$$\chi_s(\vec{r}) = C_{0,0} f_{0,0}(k\rho) Y_{0,0}(\theta,\phi)$$

onde a função de Bessel pode ser denotada por:

$$f_{0,0}(k\rho) = \frac{e^{[-k\rho]}}{k\rho},$$

e os harmônicos esféricos são dados por:

$$Y_{0,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}},$$

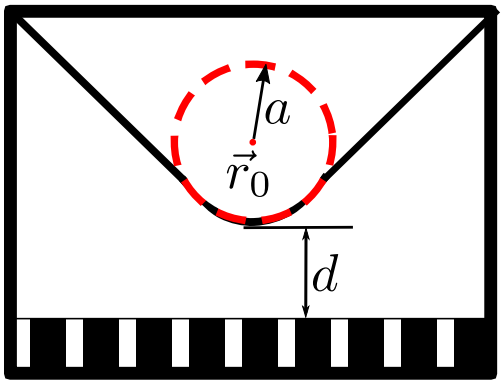


Figura G.1 – Representação esquemática da geometria de tunelamento. Embora a ponta possua uma forma desconhecida, é assumido localmente uma forma esférica com raio de curvatura a. A distância mais próxima da ponta é d e, o centro de curvatura da ponta é em $\vec{r}_0$. Adaptado de [72].

e $C_{0,0}$ é a constante de normalização e pode ser obtida por cálculos de estrutura eletrônica levando em conta a estrutura da ponta e condições de contorno ponta-vácuo. Assim a função de onda pode ser escrita como:

$$\chi_s(\vec{r}) = C_{0,0}\frac{e^{[-k\rho]}}{k\rho}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}. \tag{G.5}$$

Uma das formas para resolver a matriz de tunelamento (equação G.2) é utilizar as funções de Green para a representar as funções de onda da ponta. Assim, as funções de Green que satisfazem a equação de Schrödinger no vácuo (equação G.3) podem ser escritas como:

$$\left(\nabla^2 - k^2\right) G(\vec{r} - \vec{r}_0) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}_0). \tag{G.6}$$

$$G(\vec{r} - \vec{r}_0) = \frac{e^{-k(\vec{r}-\vec{r}_0)}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}_0|}. \tag{G.7}$$

Denotando $\rho = |\vec{r} - \vec{r}_0|$, as funções de Green podem ser escritas em termos das funções de Bessel modificadas ($f_{0,0}(k\rho)$) e, assim podemos denotar as funções de onda da ponta como sendo:

$$\chi_s(\vec{r}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{k} C_{0,0} G(\vec{r} - \vec{r}_0). \tag{G.8}$$

Substituindo a função de onda tipo-s da ponta (equação G.7) na equação G.2, teremos a matriz M_s:

$$M_s = \frac{2\pi e}{\hbar} \int \left(\chi_s^* \vec{\nabla} \psi - \psi^* \vec{\nabla} \chi_s \right) d^2\vec{r}. \tag{G.9}$$

Usando o teorema de Green, a integral de superfície pode ser convertida em uma integral de volume Ω_{ponta}. Assim a equação G.9 pode ser denotada por:

$$M_s = \frac{\sqrt{4\pi} C \hbar^2}{2mk} \int_{\Omega_{ponta}} \left(G^*(\vec{r} - \vec{r}_0) \nabla^2 \psi - \psi^* \nabla^2 G(\vec{r} - \vec{r}_0) \right) d^3r. \tag{G.10}$$

Uma vez que, $\nabla^2 \psi(\vec{r}) = k^2 \psi(\vec{r})$ e $\nabla^2 G(\vec{r} - \vec{r}_0) = k^2 G(\vec{r} - \vec{r}_0) - \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$, a equação G.10 pode ser escrita como:

$$M_s = \frac{\sqrt{4\pi} C \hbar^2}{2mk} \int_{\Omega_{ponta}} \psi(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) d^3r$$

$$M_s = \frac{\sqrt{4\pi} C \hbar^2}{2mk} \psi(\vec{r}_0), \tag{G.11}$$

este resultado foi obtido pela primeira vez por Tersoff-Hamann [72]. Assim, pela equação G.1, temos que o modulo ao quadrado da matriz de tunelamento é proporcional ao modulo ao quadrado da função de onda do substrato no ponto $\vec{r}_0$, tal que:

$$|M_{\mu,\nu}|^2 \propto |\psi(\vec{r}_0)|^2 . \tag{G.12}$$

Considerando que os experimentos sejam realizados em temperatura ambiente, ou abaixo desta temperatura e, além disso, que pequenas diferenças de potenciais sejam aplicadas, a equação G.1 pode ser simplificada para:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \, \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \tag{G.13}$$

Assim, pela relação da equação G.12, a equação G.13 torna-se proporcional a:

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \, \delta(E_\nu - E_F). \tag{G.14}$$

A quantidade do lado direito da equação é a densidade local de estados (LDOS) no nível de Fermi. Assim a corrente de tunelamento é proporcional a superfície LDOS na posição do átomo do ápice da ponta e, a imagem do microscópio representa o mapa do contorno da LDOS de superfície constante.

H Detalhes Computacionais

Neste Apêndice apresentaremos os detalhes computacionais adotados para os cálculos realizados nesta Tese. As propriedades estruturais e de estrutura eletrônica das junções com uma única molécula foram obtidas utilizando o código SIESTA [64], o qual realiza cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [52, 53]. Neste código são utilizadas as aproximações de Born-Oppenheimer, do método de pseudopotencial e para o funcional de troca e correlação E_{XC}. Para o funcional E_{XC}, utilizamos a aproximação generalizada do gradiente (GGA) desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [56]. Além disso, utilizamos pseudopotenciais de norma conservada conforme proposto por Troullier-Martins [63], para descrever as interações elétron-elétron e elétron-íon.

As células unitárias consideradas contêm doze átomos (4×3) por plano e cinco planos para cada lado da junção. A fim de simular uma ponta formada pelos eletrodos, adicionamos quatro átomos para formar uma pirâmide, onde a molécula será acoplada. Para descrever a zona de Brillouin, foi usado em cada célula uma amostragem com $2 \times 2 \times 1$ pontos-$\vec{k}$ (sendo 2 pontos-$\vec{k}$ nas direções paralelas aos planos dos metais e 1 ponto-$\vec{k}$ na direção perpendicular aos planos), conforme o esquema proposto por Monkhorst-Pack [96]. Todos os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos utilizando o conjunto *double*-ζ mais polarização (DZP). Além disso, todos os sistemas foram tratados como *spin*-dependentes, uma vez que os efeitos de *spin* podem ser significativos nas propriedades investigadas das junções moleculares. Para os sistemas *spin*-dependentes, a diferença de *spin*, S_{pol}, foi calculada pela equação:

$$S_{pol} = Q_{up} - Q_{down}, \tag{H.1}$$

onde Q_{up} (Q_{down}) é a densidade de carga com *spin up* (*down*). Podemos a partir da difereça de *spin* determinar o momento magnétido de *spin* como:

$$m = \frac{\mu_B S_{pol}}{e}, \tag{H.2}$$

onde μ_B é o magneton de Bohr [97] e e é a carga elementar.

Na Figura H.1 é apresentado um esquema das junções utilizadas nos cálculos de energia total (texto na cor preta) e transporte eletrônico (texto na cor azul). A chave *Molécula* pode ser tanto a 1,4-benzenodiamina, quanto a 1,4-benzenoaminotiol, em duas condições: com os átomos de hidrogênio ligados nos grupos ancoradores ($BDAH_4$ e $BATH_3$); e sem os átomos de hidrogênio ligados nos grupos ancoradores (BDA e BAT). Quanto aos eletrodos, estes podem ser compostos pelos elementos: ouro, prata ou cobre. Os planos demarcados pelas chaves *Bulk* indicam os átomos dos eletrodos que foram mantidos fixos nas suas posições *bulk*. Toda região demarcada pela chave *Relaxado* foi otimizada até que as forças entre os átomos fossem: (i) $\leq$ 0,01 $eV/$Å para as junções moleculares Cu,Ag,Au/$BDAH_4$/Au,Ag,Cu e Au/$BATH_3$/Au; (ii) $\leq$ 0,02 $eV/$Å para as junções Cu,Ag,Au/BDA/Au,Ag,Cu e Au/BAT/Au. Escolhemos diferentes valores para o critério de força das junções moleculares visando o menor esforço computacional, mas mantendo a confiabilidade dos resultados obtidos.

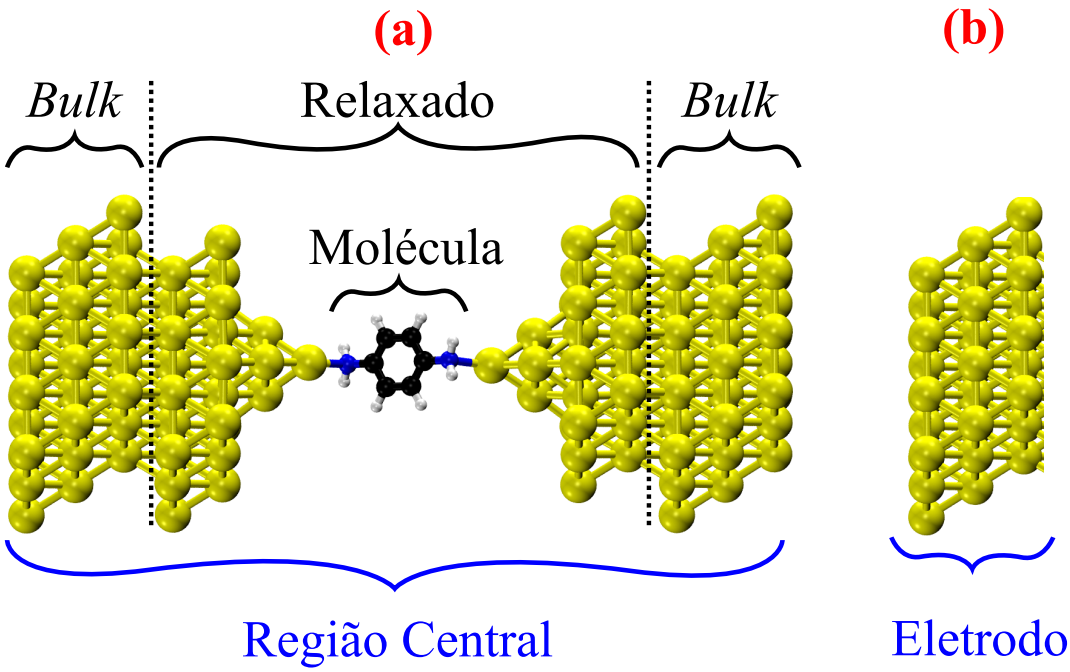


Figura H.1 – Esquema geral da junção molecular. Considerando as moléculas 1,4-benzenodiamina, bem como a molécula 1,4-benzenoaminatiol (basta substituir na chave *Molécula* por aquela que será utilizada). Os eletrodos estudados podem ser compostos por: ouro, prata ou cobre. Nos cálculos de energia total (texto em preto no quadro (a)), a chave *Relaxado* corresponde os átomos que permitimos relaxar, enquanto os que estão externos a esta chave ficaram fixos nas posições *bulk*. Nos cálculos de transporte eletrônico (texto em azul no quadros (a-b)), são apresentados as definições da "Região Central"e "Eletrodo".

Para os cálculos de energia total e força de ruptura, mapeamos a energia total em função do estiramento das junções, desde condições anteriores à de mínima energia, até após a ruptura. A energia total foi obtida após a junção estar completamente relaxada, conforme o critério de força entre os átomos já comentado. Assim, a partir conformação de equilíbrio, obtida para as junções relaxadas, foram feitos incrementos na separação de todos os eletrodos de 0,1 Å para as junções Cu,Ag,Au/$BDAH_4$/Au,Ag,Cu e Au/$BATH_3$/Au; 0,2 Å para as junções Cu,Ag,Au/BDA/Au,Ag,Cu e Au/BAT/Au. De modo que a cada incremento o sistema relaxasse até a força fosse $\leq$ 0,01 eV/Å (ou $\leq$ 0,02 eV/Å dependendo do sistema). Esse procedimento de acréscimos na separação dos eletrodos foi realizado até a ruptura. A força de ruptura foi calculada como $F = (\partial E_{Tot}/\partial \Delta L)$, onde E_{Tot} representa a energia total do sistema para uma dada separação dos eletrodos (ΔL). O parâmetro ΔL foi escolhido por dar uma informação mais precisa dos incrementos adicionados aos eletrodos (já que os átomos das pontas dos eletrodos podem interagir fortemente com a molécula e até serem arrancados) e, também, por entendermos que esta seria uma informação mais fácil de ser obtida experimentalmente.

Para as propriedades de transporte eletrônico, foi utilizado o pacote TRANSAMPA [38]. Os cálculos foram baseados no formalismo de Landauer e implementados usando as funções de Green fora do equilíbrio combinadas com a teoria do funcional da densidade (NEGF+DFT). Para o cálculo destas propriedades é necessário definimos: a região central, a qual correspondente aos átomos indicados pela chave "Região Central"(Figura H.1-(a); e os eletrodos, os quais são indicados pela chave "Eletrodo"(Figura H.1-(b)). Quanto ao número de átomos que compõem os eletrodos, temos duas condições: i) os sistemas Cu,Ag,Au/$BDAH_4$,BDA/Au,Ag,Cu, são doze átomos por plano (4×3); e para os sistemas Au/$BATH_3$/Au e Au/BAT/Au são dezesseis átomos por plano (4×4), o acréscimo dos átomos nos planos dos eletrodos para as junções contendo a molécula 1,4-benzenoaminotiol foi necessário para facilitar na convergência dos cálculos. Nos cálculos de transporte eletrônico foram escolhidas seis geometrias relaxadas para cada sistema estudado. Além disso, para uma melhor obtenção dos resultados da transmitância, acrescentamos a distribuição pontos-$\vec{k}$ de $5 \times 5 \times 1$ (sendo 5 pontos-$\vec{k}$ nas direções ortogonais a direção de

transporte e 1 ponto-$\vec{k}$ na mesma direção de transporte), conforme o esquema proposto por Monkhorst-Pack [96].

I Força máxima para a ruptura das junções contendo os eletrodos de Au, Ag e Cu puros

Neste apêndice serão apresentados testes realizados para obtenção da força máxima para a ruptura dos eletrodos puros. Como discutido nos Capítulos 3 e 4, realizamos cálculos de primeiros princípios da energia total utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) [52, 53] com a aproximação da generalização do gradiente para o funcional de troca e correlação – proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof [56], além disso, utilizamos o método de pseudopotenciais de norma conservada, conforme proposto por Troullier-Martins [63] para descrever as interações entre elétron-elétrons e elétron-íon.

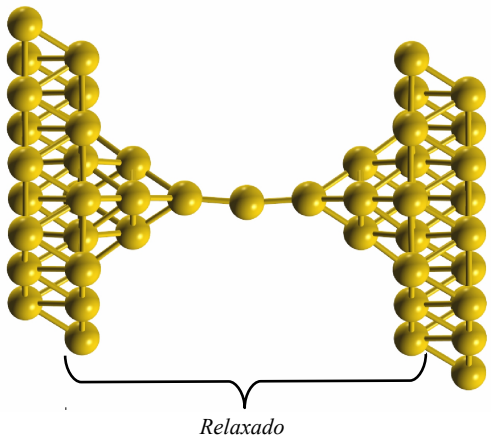


Figura I.1 – Junção dos eletrodos puros, onde somente os átomos entre a chave *Relaxada* foram permitidos se moverem e os átomos fora dela foram mantidos fixos nas posições *bulk*. Esta corresponde a uma representação da junção com átomos de ouro, mas um sistema igual a esse foi utilizado para as junções com átomos de prata e cobre.

Para estes testes utilizamos a célula unitária com doze átomos (4×3) por plano e dois planos para cada lado da junção – conforme representado esquematicamente para os eletrodos puros na figura I.1. Cada célula foi usado uma amostragem para descrever a zona de Brillouin com $2 \times 2 \times 1$ pontos-$\vec{k}$ (sendo 2 pontos-$\vec{k}$ nas direções paralelas aos planos e 1 ponto-$\vec{k}$ na direção perpendicular aos planos) – conforme o esquema proposto por Monkhost-Pack [96]. Como ilustrado na figura I.1 os átomos entre a chave *Relaxado*

foram completamente relaxados até que a força entre os átomos fossem $\leqslant 0{,}02\ eV/\text{Å}$, já que são eles que participam diretamente da junção, enquanto os átomos externos à chave foram mantidos fixos nas posições *bulk*. Todos os cálculos de energia total foram realizados utilizando um conjunto de funções base *double-ζ* mais polarização (DZP). Após a estrutura atingir configuração de equilíbrio (a força entre os átomos $\leqslant 0{,}02\ eV/\text{Å}$) foram feitos incrementos na separação dos eletrodos de 0,2 Å – permitindo que a cada incremento o sistema relaxasse até que a força fosse $\leqslant 0{,}02\ eV/\text{Å}$. Esse procedimento foi repetido até que ocorresse a ruptura da junção.

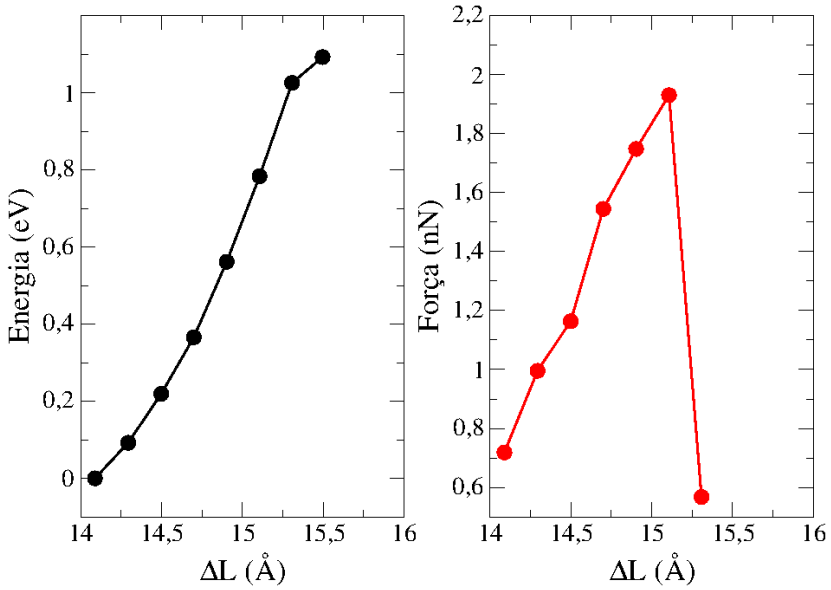


Figura I.2 – Energia total (esquerda) e a Força (direita) em função da separação dos eletrodos puros de ouro. Escolhemos o valor zero como valor para a energia total da geometria de menor energia.

A figura I.2 corresponde ao cálculo da energia total e também da força da junção entre eletrodos de ouro puro com o aumento da separação dos mesmos. No gráfico da energia total o zero foi utilizado como valor de referência dado a energia total da geometria de menor energia. Na figura pode ser observado que a partir da condição de menor energia para ocorrer a ruptura da ligação Au-Au o sistema sofreu uma variação de energia de 1,09 eV. Já a força máxima para romper a ligação Au-Au foi de 1,93 nN. Este resultado está em bom acordo com outros trabalhos disponíveis na literatura, como, por exemplo, no trabalho de Silva et al. [98] que fizeram cálculos utilizando três métodos diferentes: dinâmica molecular de *Tight-Binding* (TBMD); DFT utilizando os funcionais de troca

e correlação na aproximação da densidade local (LDA) e também na aproximação da generalização do gradiente (GGA), conforme proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof [56]. No trabalho eles determinaram a força máxima para a ruptura de um nanofio de ouro pelos três métodos. Onde foi obtido o valor de: 2,2 nN para o método TBMD; 2,4 nN para LDA; e 1,9 nN para GGA. O resultado para DFT utilizando GGA foi próximo ao que obtemos em nossos cálculos. Além disso, todos estes resultados estão em bom acordo com o resultado experimental de 1,5 nN $\pm$0,3 nN obtido por Rubio-Bollinger et al. [99], onde em seu trabalho Rubio-Bollinger et al. utilizou o microscópio de tunelamento e varredura (STM).

A figura I.3 corresponde ao cálculo da energia total e também da força da junção dos eletrodos de prata puro com o aumento da separação dos mesmos. Como pode ser visto no gráfico da energia total o valor da energia zero foi atribuído a energia total da geometria de menor energia, como valor de referência. No gráfico da energia total pode ser observado que foi necessário um acréscimo de energia de 0,75 eV da condição de maior estabilidade energética até a ruptura da ligação entre átomos de Ag com coordenação dois. Enquanto a força máxima para quebrar a ligação Ag-Ag foi de 1,09 nN. Este resultado também está em bom acordo com os valores obtidos em trabalhos disponíveis na literatura. Como, por exemplo, no trabalho de Barzilai et al. [100], eles fizeram cálculos para determinar as propriedades eletrônicas e estruturais dos eletrodos de prata puro e também contendo moléculas de oxigênio. Neste trabalho eles utilizaram a DFT com a GGA para o funcional de troca e correlação – conforme proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof [56]. No cálculo dos eletrodos de prata puro eles obtiveram a força máxima para quebrar a ligação Ag-Ag de 1,05 nN. Já no trabalho experimental de Arandhya et al. [101], onde utilizaram a técnica de microscopia de força atômica (AFM), obtiveram a força de 0,95 nN $\pm$0,02 nN. Sendo assim, os resultados obtidos em nosso trabalho estão em bom acordo com os resultados experimentais e também teóricos disponíveis na literatura.

A figura I.4 corresponde ao cálculo da energia total e também da força da junção contendo os eletrodos de cobre puro. No gráfico da energia total utilizamos o valor zero para a energia total da geometria de menor energia. Além disso, pode ser observado que houve

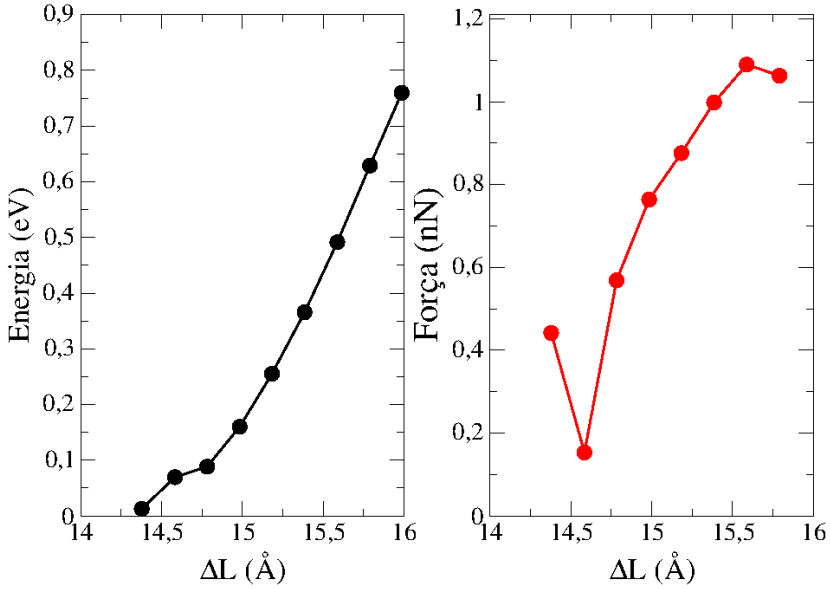


Figura I.3 – Energia total (esquerda) e a Força (direita) em função da separação dos eletrodos puros de prata. O zero no gráfico da energia total corresponde ao valor da energia atribuída a geometria de menor energia.

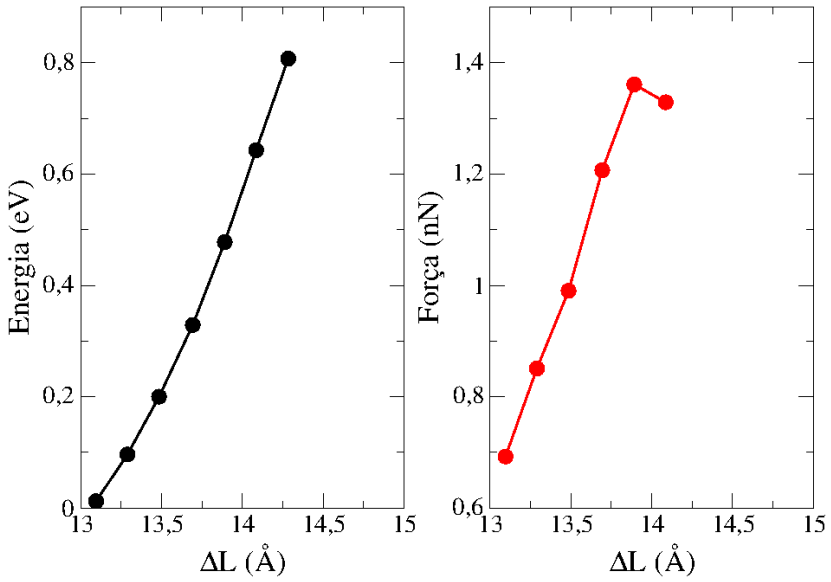


Figura I.4 – Energia total (esquerda) e a Força (direita) em função da separação dos eletrodos de cobre puro. O valor zero no gráfico da energia total corresponde ao valor da energia atribuída a geometria de menor energia.

uma variação de 0,79 eV para quebrar a ligação Cu-Cu entre os átomos com coordenação dois, a partir da condição de menor energia. Além disso, foi necessário também uma força máxima de 1,36 nN para quebrar esta ligação. Este resultado também está próximo dos valores obtidos no trabalho proposto por Amorim et al. [85], que realizou cálculos *ab initio* para determinar as propriedades eletrônicas e estruturais de um nanofio de cobre puro. Em

seu trabalho ele simulou fios de cobre em três direções diferentes e comparou o resultado por três metodologias diferentes: dinâmica molecular de *Tight-Binding* (TBMD) - obteve 1,6 nN; e DFT utilizando os funcionais de troca e correlação na aproximação da densidade local (LDA) - obteve 2,4 nN - e também na aproximação generalizada do gradiente (GGA) - obteve 2,0 nN (estes valores para as forças são para a direção (111)). Como pode ser observado o valor obtido em nosso cálculo é próximo dos resultados calculados por Amorim et al..

Com esses resultados para a força máxima para a quebra das junções dos eletrodos dos átomos de ouro, prata e cobre, tem-se como indício de que a interação entre os eletrodos puros obedece à sequência Au > Cu > Ag. Esta informação é importante para o melhor entendimento da interação entre os eletrodos com a molécula (como discutido no capítulo 3 e 4). Além disso, uma vez que os resultados obtidos em nossos cálculos estão em bom acordo com os resultados disponíveis na literatura, isso indica que a metodologia utilizada para realizar os cálculos obtêm resultados confiáveis.

Referências

1 SUN, L. et al. Single-molecule electronics: from chemical design to functional devices. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 43, p. 7378–7411, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00143E>. Citado na página 1.

2 MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, April 1965. Citado na página 1.

3 WALDROP, M. M. The chips are down for moore's law. *Nature*, v. 530, p. 144, 02 2016. Citado 3 vezes nas páginas ix, 1 e 2.

4 SU, T. A. et al. Stereoelectronic switching in single-molecule junctions. *Nature Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 215–220, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2180>. Citado na página 2.

5 CAPOZZI, B. et al. Single-molecule diodes with high rectification ratios through environmental control. *Nature Nanotech*, v. 10, n. 6, p. 522–527, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.97>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 3.

6 FUJII, S. et al. Rectifying electron-transport properties through stacks of aromatic molecules inserted into a self-assembled cage. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 18, p. 5939–5947, 2015. PMID: 25900686. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b00086>. Citado na página 2.

7 MANN, B.; KUHN, H. Tunneling through fatty acid salt monolayers. *Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 11, p. 4398–4405, 1971. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/42/11/10.1063/1.1659785>. Citado na página 2.

8 AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, v. 29, n. 2, p. 277 – 283, 1974. ISSN 0009-2614. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261474850311>. Citado na página 2.

9 KIM, T. et al. Conductance of molecular junctions formed with silver electrodes. *Nano Letters*, v. 13, n. 7, p. 3358–3364, 2013. PMID: 23731268. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/nl401654s>. Citado 10 vezes nas páginas 3, 4, 8, 9, 23, 44, 48, 63, 66 e 74.

10 FREI, M. et al. Mechanics and chemistry: Single molecule bond rupture forces correlate with molecular backbone structure. *Nano Letters*, v. 11, n. 4, p. 1518–1523, 2011. PMID: 21366230. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/nl1042903>. Citado 7 vezes nas páginas ix, 3, 5, 23, 47, 66 e 97.

11 PERRIN, M. L. et al. Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 282–287, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.26>. Citado na página 3.

12 REED, M. A. et al. Conductance of a molecular junction. *Science*, v. 278, n. 5336, p. 252–254, 1997. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/content/278/5336/252.abstract>. Citado 4 vezes nas páginas 3, 5, 44 e 97.

13 VENKATARAMAN, L. et al. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature*, v. 442, n. 24, p. 904–907, 2006. Disponível em: <http://www.nature.com/nature/journal/v442/n7105/suppinfo/nature05037_S1.html>. Citado 5 vezes nas páginas 3, 44, 66, 74 e 97.

14 RATNER, M. A brief history of molecular electronics. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 378–381, June 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.110>. Citado na página 3.

15 QUEK, S. Y. et al. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nature Nanotechnology*, v. 4, n. 230, 03 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.10>. Citado na página 3.

16 ELBING, M. et al. A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 102, n. 25, p. 8815–8820, 2005. ISSN 0027-8424. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/102/25/8815>. Citado na página 3.

17 SONG, H. et al. Observation of molecular orbital gating. *Nature*, v. 462, p. 1039–43, 12 2009. Citado na página 3.

18 PERRIN, M. L. et al. A gate-tunable single-molecule diode. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 8919–8923, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR00735J>. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 7.

19 JIA, C. et al. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 352, n. 6292, p. 1443–1445, 2016. ISSN 0036-8075. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/352/6292/1443>. Citado na página 3.

20 XIN, N.; GUO, X. Catalyst: The renaissance of molecular electronics. *Chem*, v. 3, n. 3, p. 373 – 376, 2017. ISSN 2451-9294. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929417303534>. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 4.

21 LEARY, E. et al. Incorporating single molecules into electrical circuits. the role of the chemical anchoring group. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 920–942, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00264D>. Citado 4 vezes nas páginas 4, 9, 10 e 97.

22 SOUZA, A. d. M. et al. Stretching of bdt-gold molecular junctions: thiol or thiolate termination? *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 14495–14507, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR04081C>. Citado 5 vezes nas páginas 4, 11, 45, 97 e 122.

23 EVERS, F.; VENKATARAMAN, L. Preface: Special topic on frontiers in molecular scale electronics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 9, p. 092101, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4977469>. Citado na página 4.

24 XU, B.; TAO, N. J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, v. 301, n. 5637, p. 1221–1223, 2003. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/content/301/5637/1221.abstract>. Citado 4 vezes nas páginas ix, 4, 5 e 6.

25 LI, D.-F. et al. Single-molecule conductance with nitrile and amino contacts with ag or cu electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 174, p. 340 – 344, 2015. ISSN 0013-4686. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615013894>. Citado 4 vezes nas páginas 4, 44, 66 e 74.

26 BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 59, p. 615–625, Jul 1987. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.59.615>. Citado na página 4.

27 WOLD, D. J.; FRISBIE, C. D. Fabrication and characterization of metal−molecule−metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 23, p. 5549–5556, 2001. PMID: 11389638. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja0101532>. Citado na página 4.

28 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 56, p. 930–933, Mar 1986. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>. Citado na página 4.

29 TSUTSUI, M. et al. Roles of vacuum tunnelling and contact mechanics in single-molecule thermopower. *Scientific reports*, v. 7, p. 44276, March 2017. ISSN 2045-2322. Disponível em: <http://europepmc.org/articles/PMC5345045>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 9.

30 MORELAND, J.; EKIN, J. W. Electron tunneling experiments using nb[U+2010]sn "break" junctions. *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 10, p. 3888–3895, 1985. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/58/10/10.1063/1.335608>. Citado na página 5.

31 TSUTSUI, M.; TANIGUCHI, M. Single molecule electronics and devices. *Sensors*, v. 12, n. 6, p. 7259, 2012. ISSN 1424-8220. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1424-8220/12/6/7259>. Citado 2 vezes nas páginas ix e 5.

32 CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010. Citado 6 vezes nas páginas 5, 8, 39, 43, 123 e 147.

33 FREI, M. *Force and Conductance Spectroscopy of Single Molecule Junctions*. Tese (phdthesis) — Columbia University, jan. 2012. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.

34 HAISS, W. et al. Impact of junction formation method and surface roughness on single molecule conductance. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 14, p. 5823–5833, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp811142d>. Citado na página 6.

35 XU, B.; DUBI, Y. Negative differential conductance in molecular junctions: an overview of experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 26, p. 263202, jun 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F27%2F26%2F263202>. Citado na página 7.

36 SECKER, D. et al. Resonant vibrations, peak broadening, and noise in single molecule contacts: The nature of the first conductance peak. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 106, p. 136807, Mar 2011. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.136807>. Citado na página 7.

37 THOSS, M.; EVERS, F. Perspective: Theory of quantum transport in molecular junctions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 148, n. 3, p. 030901, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5003306>. Citado 3 vezes nas páginas 7, 8 e 9.

38 NOVAES, F. D.; SILVA, A. J. R. d.; FAZZIO, A. Density functional theory method for non-equilibrium charge transport calculations: Transampa. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 3a, p. 799–807, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 39 e 155.

39 QUEK, S. Y. et al. Amine−gold linked single-molecule circuits: experiment and theory. *Nano Letters*, v. 7, n. 11, p. 3477–3482, 2007. PMID: 17900162. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl072058i>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 9 e 66.

40 SUGITA, Y. et al. The effect of nitrogen lone-pair interaction on the conduction in a single-molecule junction with amine-au bonding. *Scientific Reports*, v. 8, n. 5222, p. 2045–2322, 03 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22893-7>. Citado na página 9.

41 WANG, K. et al. Measurement and understanding of single-molecule break junction rectification caused by asymmetric contacts. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 5, p. 054712, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4891862>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 66 e 114.

42 PARASHAR, S.; SRIVASTAVA, P.; PATTANAIK, M. Effect of electrode materials on transport properties of asymmetric biphenyl molecular junctions. *Solid State Communications*, v. 191, p. 54–58, 08 2014. Citado na página 9.

43 MENG, F. X. et al. Dependence of electronic rectification in carbon nanocone devices upon electrode materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 5, p. 055309, 2013. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0022-3727/46/i=5/a=055309>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 74.

44 NAKAZUMI, T.; KANEKO, S.; KIGUCHI, M. Electron transport properties of au, ag, and cu atomic contacts in a hydrogen environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 14, p. 7489–7493, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp5012318>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 74.

45 PARASHAR, S.; SRIVASTAVA, P.; PATTANAIK, M. Electrode materials for biphenyl-based rectification devices. *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, n. 10, p. 4467–4475, Oct 2013. ISSN 0948-5023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1938-1>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 70 e 116.

46 XIAO; XU; TAO, N. J. Measurement of single molecule conductance: benzenedithiol and benzenedimethanethiol. *Nano Letters*, v. 4, n. 2, p. 267–271, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl035000m>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 45 e 97.

47 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996. Citado 3 vezes nas páginas ix, 13 e 14.

48 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 126.

49 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, p. 542–548, 1 1927. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/article_S0305004100011683>. Citado na página 15.

50 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer-Verlag, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01351576>. Citado na página 15.

51 SHELDON, J. W. Use of the statistical field approximation in molecular physics. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 99, p. 1291–1301, Aug 1955. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.99.1291>. Citado na página 15.

52 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 17, 153 e 157.

53 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Citado 5 vezes nas páginas 16, 19, 22, 153 e 157.

54 MARTIN, M. R. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. New York: Cambridge University Press, 2004. Citado 4 vezes nas páginas ix, 19, 20 e 126.

55 JANAK, J. F. Proof that $\frac{\partial e}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 18, p. 7165–7168, Dec 1978. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.7165>. Citado na página 22.

56 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Citado 4 vezes nas páginas 23, 153, 157 e 159.

57 VENKATARAMAN, L. et al. Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance. *Nano Letters*, v. 6, n. 3, p. 458–462, 2006. PMID: 16522042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/nl052373+>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 52.

58 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 116, p. 287–294, Oct 1959. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>. Citado na página 24.

59 HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169>. Citado na página 25.

60 HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 43, p. 1494–1497, Nov 1979. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 31.

61 KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. Citado na página 30.

62 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 48, p. 1425–1428, May 1982. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1425>. Citado na página 30.

63 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>. Citado 3 vezes nas páginas 31, 153 e 157.

64 ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. R10441–R10444, Apr 1. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R10441>. Citado 4 vezes nas páginas 31, 32, 40 e 153.

65 JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 235111, Nov 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.235111>. Citado 4 vezes nas páginas 32, 34, 35 e 141.

66 $\{III\}$ - gaussian basis sets. In: HUZINAGA, S. (Ed.). *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier, 1984, (Physical Sciences Data, v. 16). p. 27 – 426. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444422545500080>. Citado na página 33.

67 SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>. Citado 5 vezes nas páginas 33, 34, 36, 37 e 38.

68 LANDAUER, R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 21, n. 172, p. 863–867, 1970. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/14786437008238472>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 148.

69 PADILHA, J. E. et al. Ixv curves of boron and nitrogen doping zigzag graphene nanoribbons. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 111, p. 1379 – 1386, 06 2011. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 144.

70 MEIR, Y.; WINGREEN, N. S. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 2512–2515, Apr 1992. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.2512>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 147.

71 BARDEEN, J. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 6, p. 57–59, Jan 1961. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.6.57>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 148.

72 TERSOFF, J.; HAMANN, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 805–813, Jan 1985. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>. Citado 6 vezes nas páginas xvi, 43, 148, 149, 150 e 151.

73 NING, J. et al. First-principles calculation on the zero-bias conductance of a gold/1,4−diaminobenzene/gold molecular junction. *Nanotechnology*, v. 18, n. 34, p. 345203, 2007. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=34/a=345203>. Citado 3 vezes nas páginas 44, 63 e 66.

74 KITAGAWA, K.; MORITA, T.; KIMURA, S. Electron transport properties of helical peptide dithiol at a molecular level: Scanning tunneling microscope study. *Thin Solid Films*, v. 509, n. 1–2, p. 18 – 26, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005016330>. Citado na página 44.

75 KIM, D.; YOO, P. S.; KIM, T. Length-dependent thermopower determination of amine-terminated oligophenyl single molecular junctions formed with ag electrodes. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 66, n. 4, p. 602–606, Feb 2015. ISSN 1976-8524. Disponível em: <https://doi.org/10.3938/jkps.66.602>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 97.

76 LANTMAN, E. M. van S. et al. Catalytic processes monitored at the nanoscale with tip-enhanced raman spectroscopy. *Nature Nanotechnology*, v. 7, p. 583–586, ago. 2012. Citado na página 44.

77 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid state physics*. Saunders College, 1976. (Science: Physics). ISBN 0030839939. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=FRZRAAAAMAAJ>. Citado 3 vezes nas páginas 44, 51 e 80.

78 MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1740588>. Citado na página 52.

79 FADLEY, C. S.; SHIRLEY, D. A. Electronic densities of states from x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 74a, p. 543–558, 1970. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.6028/jres.074A.045>. Citado na página 60.

80 VENKATARAMAN, L. et al. Electronics and chemistry: varying single-molecule junction conductance using chemical substituents. *Nano Letters*, v. 7, n. 2, p. 502–506, 2007. PMID: 17253760. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl062923j>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 66.

81 QUEK, S. Y. et al. Amine-gold linked single-molecule circuits: experiment and theory. *Nano letters*, v. 7, n. 11, p. 3477—3482, November 2007. ISSN 1530-6984. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl072058i>. Citado 4 vezes nas páginas 63, 89, 97 e 111.

82 LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 90.

83 TSUTSUI, M.; TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. Quantitative evaluation of metal−molecule contact stability at the single-molecule level. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 30, p. 10552–10556, 2009. PMID: 19588979. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja902871d>. Citado 3 vezes nas páginas 66, 97 e 114.

84 AMORIM, E. P. M.; SILVA, A. J. R. da; SILVA, E. Z. da. Computer simulations of copper and gold nanowires and single-wall nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 39, p. 15241–15246, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp804345n>. Citado na página 80.

85 AMORIM, E. P. M.; SILVA, E. Z. da. *Ab initio* study of linear atomic chains in copper nanowires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 115463, Mar 2010. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.115463>. Citado 2 vezes nas páginas 86 e 160.

86 TOUR, J. M. et al. Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols, .alpha.,.omega.-dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates. understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 37, p. 9529–9534, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00142a021>. Citado na página 97.

87 TSUTSUI, M. et al. Formation and self-breaking mechanism of stable atom-sized junctions. *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 345–349, 2008. PMID: 18095741. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl073003j>. Citado na página 97.

88 KOMOTO, Y.; FUJII, S.; KIGUCHI, M. Statistical i – v measurements of single-molecule junctions with an asymmetric anchoring group 1,4-aminobenzenethiol. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 2, p. 025007, 2017. Disponível em: <http://stacks.iop.org/2043-6262/8/i=2/a=025007>. Citado na página 114.

89 HEIMEL, G. et al. Toward control of the metal−organic interfacial electronic structure in molecular electronics: a first-principles study on self-assembled monolayers of -conjugated molecules on noble metals. *Nano Letters*, v. 7, n. 4, p. 932–940, 2007. PMID: 17326692. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl0629106>. Citado na página 125.

90 LEMOS, N. *Mecânica Analítica*. LIVRARIA DA FISICA, 2007. ISBN 9788588325241. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=XpOS2eOdDR4C>. Citado 2 vezes nas páginas xvi e 130.

91 LOUIE, S. G.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 26, p. 1738–1742, Aug 1982. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.1738>. Citado na página 137.

92 STENGEL, M. et al. Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, p. 235112, Jun 2011. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235112>. Citado na página 140.

93 BOYS, S.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 141 e 142.

94 SOUSA, J. E. P. de. *Nanodispositivos Baseados em Grafeno*. Tese (phdthesis) — Universidade de São Paulo, 04 2012. Citado na página 144.

95 CHEN, G. J. *INTRODUCTION TO SCANNING INTRODUGTION SGANNING TUNNELING MICROSCOPY*. Second edition. Oxford University Press, 1987. ISBN 978-0-19-921150-0. Disponível em: <https://www.amazon.com/Introduction-Tunneling-Microscopy-Monographs-Chemistry/dp/0199211507?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0199211507>. Citado na página 148.

96 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>. Citado 3 vezes nas páginas 153, 156 e 157.

97 MAHAJAN, A.; RANGWALA, A. *Electricity and Magnetism*. Tata McGraw-Hill, 2001. ISBN 9780074602256. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_tXrjggX7WwC>. Citado na página 153.

98 SILVA, E. Z. da et al. Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 69, p. 115411, Mar 2004. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.115411>. Citado na página 158.

99 RUBIO-BOLLINGER, G. et al. Mechanical properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 87, p. 026101, Jun 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.026101>. Citado na página 159.

100 BARZILAI, S.; TAVAZZA, F.; LEVINE, L. E. *Ab initio* study of the mechanical and transport properties of pure and contaminated silver nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 25, n. 32, p. 325303, 2013. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=32/a=325303>. Citado na página 159.

101 ARADHYA, S. V. et al. Correlating structure, conductance, and mechanics of silver atomic-scale contacts. *ACS Nano*, v. 7, n. 4, p. 3706–3712, 2013. PMID: 23521342. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/nn4007187>. Citado na página 159.