



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

HUGO ANDRÉS CABRERA TINOCO

**FORMALISMO QUATERNIÔNICO APLICADO AO TRANSPORTE
BALÍSTICO E DE COTUNELAMENTO EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS**

Recife
2018

HUGO ANDRÉS CABRERA TINOCO

**FORMALISMO QUATERNIÔNICO APLICADO AO TRANSPORTE
BALÍSTICO E DE COTUNELAMENTO EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

Área de concentração: Física da matéria condensada

Recife
2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

T591f Tinoco, Hugo Andrés Cabrera
 Formalismo quaterniônico aplicado ao transporte balístico e de
 cotunelamento em moléculas orgânicas/ Hugo Andrés Cabrera Tinoco. –
 2018.
 200f. : fig., tab.

 Orientador: Celso Pinto de Melo.
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Físca. Recife, 2018.
 Inclui referências e apêndices

 1.Física molecular. 2. Física da matéria condensada. 3. Eletrônica
 molecular. 4. Junção molecular. I. Melo, Celso Pinto de (Orientador). II.
 Título

 539.6 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-67

HUGO ANDRÉS CABRERA TINOCO

**FORMALISMO QUATERNIÔNICO APLICADO AO TRANSPORTE
BALÍSTICO E DE COTUNELAMENTO EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS**

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

Aprovada em: 15/08/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Olímpio Ribeiro Dias
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Paulo Roberto de Araujo Campos
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos
Examinador Externo
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

A minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Devo agradecer em primeiro lugar ao meu orientador, o professor Celso Pinto de Melo pela dedicação e paciência durante estes cinco anos de doutorado. Ao Augusto César Moreira por co-orientar este trabalho.

Agradeço a minha família, em especial aos meus pais, Rita Tinoco Castello e Hugo Cabrera Galindo, pelo apoio que sempre me dão e que me motiva a seguir para frente mesmo estando longe. A meus avós Bertha Castello, Luis Tinoco, Irma Galindo e Elías Cabrera que ainda estão comigo. A Lesli Liliana Pajuelo por todo o apoio, compreensão e carinho durante este tempo. A Ana Maria de Assis e Ricardo Benjamin que me incluíram na sua família como mais um membro.

Aos amigos da comunidade peruana na UFPE: “Yenicienta” Pillco, Jessica “Pupilina” Quispe, Romy Camasca, Edwin Sanchez e Saira pelo apreço e amizade. Ao pessoal que teve o prazer de conhecer no DF: “Sandrinha” de Holanda, Luis Muñoz, Pablo “Raperito” Riquelme, Oscar “Caleño”, Fania Caicedo, Mariona Bañeras, Luis Giraldo, Sajid Farooq, Lenin Fernández, Gustavo “Canalero” Galindez, Albert Reyna entre muitos outros irmãos de “stress” de fazer física, pelas piadas, risadas e demais momentos compartilhados.

Ao pessoal do PNC: Jarib Alcaráz, Rodrigo Azevedo, Adriana Ribeiro, Winnie Brandão, Rubênia, Hérica, etc., Ao meu professor Justo Rojas Tapia quem contribuiu enormemente no meu desempenho e vocação.

Muito agradecido de coração com todas as pessoas que me ajudaram de alguma maneira nesta caminhada.

“¿La ciencia ha prometido la felicidad?

No lo creo.

*Ha prometido la verdad
y la cuestión es saber si con la verdad
se conseguirá algún día la felicidad.*

(Discours à l'Assemblée générale des étudiants de Paris, 1893, Émile Zola).

RESUMO

A eletrônica molecular, que aparece como uma alternativa promissora à tecnologia de semicondutores inorgânicos, baseia-se no uso de moléculas orgânicas como elementos primários dos circuitos eletrônicos. Do ponto de vista científico, faz-se necessário primeiramente entender os mecanismos responsáveis pelo transporte de carga através de uma única molécula posicionada entre dois eletrodos. O conhecimento atual nos permite classificar dois tipos de mecanismos de transporte: processos coerentes (ou balísticos) e incoerentes (ou transporte não balístico). No entanto, como recentemente relatado na literatura, existe também a possibilidade desses dois mecanismos de transporte coexistirem. Nesse regime intermediário, os formalismos existentes para a descrição do transporte balístico e não balístico tornam-se inadequados para a descrição correta do problema. No presente trabalho, nossa proposta é utilizar a álgebra dos quaternions para desenvolver um formalismo que permita determinar de forma separada as contribuições dos mecanismos balísticos e não balísticos. Nesse tratamento, o transporte envolveria apenas a modificação elástica da estrutura eletrônica dos estados de carga envolvidos da molécula, desprezando quaisquer interações com os modos vibracionais; nessas condições, esse processo incoerente é chamado de cotunelamento elástico. O formalismo quaterniônico foi utilizado para estudar o transporte de cargas em duas famílias de moléculas: alcanos $H_{2n}C_nS_2$, com $(n = 2, 4, 6, 8, 10)$ e alquenos $H_kC_kS_2$, com $(k = 4, 6, 8, 10)$. A molécula de fenilenodiaminobistiol também foi examinada. Para a família dos alcanos, os resultados mostraram que o mecanismo balístico domina o transporte em baixas tensões, enquanto em altas voltagens o mecanismo de cotunelamento se torna o mais relevante, como evidenciado pelas correspondentes curvas de condutância. Por outro lado, para os alcenos, verifica-se que, em todas as tensões, o mecanismo de transporte dominante é o balístico, com a contribuição dos processos de cotunelamento sendo praticamente nula. A evolução da estrutura eletrônica com a variação da tensão aplicada pode ser diretamente relacionada às diferenças observadas nas respostas elétricas das duas famílias. Foi também demonstrado que os efeitos quânticos de “avoided-crossings”, ou cruzamentos evitados, aparecem como muito relevantes para a compreensão da contribuição dos processos de cotunelamento, um assunto que não costuma ser devidamente discutido na literatura.

Palavras-chave: Eletrônica molecular. Junção molecular. Transporte balístico. Cotunelamento. Moléculas saturadas. Moléculas conjugadas.

ABSTRACT

Molecular electronics, which appears as a promising alternative to the inorganic semiconductor technology, relies on the use of organic molecules as primary circuit elements. From the scientific point of view, it is first necessary to understand the mechanisms responsible for the transport of charge through a single molecule between two electrodes. The present knowledge allows us to classify two types of transport mechanisms: coherent (or ballistic) processes and incoherent (or non-ballistic transport). However, as recently reported in the literature, there is also the possibility of these two transport mechanisms coexist. In this intermediate regime, the existing formalisms that describe ballistic and non-ballistic transport become inadequate for the correct description of the problem. In the present work, our proposal is to use quaternions algebra to develop a formalism that allow to determine in a separate manner the contributions of the ballistic and non-ballistic mechanisms. In this treatment, the transport would involve only the elastic modification of the electronic structure of involved charge states of the molecule, neglecting any interactions with the vibrational modes; under these conditions this incoherent process is called elastic cotunneling. The quaternionic formalism was used to study the transport of charges in two families of molecules: alkanes $H_{2n}C_nS_2$, with $(n = 2, 4, 6, 8, 10)$, and alkenes $H_kC_kS_2$, with $(k = 4, 6, 8, 10)$. The phenylenediaminobistiol molecule was also examined. For the alkane family, the results showed that the ballistic mechanism dominates the transport at low voltages, while at high voltages the cotunneling mechanism becomes the most relevant, as evidenced by the corresponding conductance curves. On the other hand, for the alkenes it is found that at all voltages the dominant transport mechanism is the ballistic one, with the contribution of the tapping processes being practically zero. The evolution of the electronic structure with the applied voltage variation can be directly related to the observed differences in the electric responses of the two families. It is also shown that avoided-crossing quantum effects appear as very relevant for the understanding of the contribution of the cotunneling processes, a subject not properly discussed in the literature.

Keywords: Molecular electronics. Molecular junction. Ballistic transport. Cotunneling. Saturated molecule. Conjugated molecule.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Dois diferentes tipos de transporte, segundo o modo como o elétron <i>atravessa</i> a molécula. O transporte no qual o elétron não interage com nenhum grau de liberdade da molécula (a) e aquele onde temos algum tipo de interação (b).	27
Figura 2 – Condutância vs voltagem para um gás de elétrons confinado em uma dimensão. A condutância aumenta discretamente com a voltagem e cada aumento discreto corresponde a um número inteiro de unidades $2e^2/h$ (figura extraída da Ref. (WEES et al., 1988)).	29
Figura 3 – Função de onda de um elétron livre interagindo (se espalhando) com uma barreira de potencial (a). A barreira tem uma altura V_0 e uma largura L (b) (CUEVAS; SCHEER, 2010).	30
Figura 4 – Barreira de potencial retangular afetada por uma voltagem V . Usando a aproximação WKB, Simmons obteve a corrente de tunelamento (Eq. 2.16) (CUEVAS; SCHEER, 2010).	33
Figura 5 – Espalhamento em uma barreira dupla.	36
Figura 6 – Heteroestrutura semicondutora de camadas de GaAs e AlGaAs formando um sistema de dupla barreira de potencial (CAPASSO; DATTA, 2008). Mecanismo de funcionamento de um diodo de tunelamento ressonante (SUGIYAMA; ASADA, 2011).	38
Figura 7 – Sistema formado por dois eletrodos e um dispositivo no centro.	43
Figura 8 – Evolução temporal do vetor estado $ \Psi_I(t)\rangle$. A simetria temporal de um problema em equilíbrio permite usar a aproximação adiabática nos dois sentidos do tempo, ou seja $t \rightarrow -\infty$ e $t \rightarrow +\infty$	52
Figura 9 – Expansão perturbativa da Eq. 3.15 expressa em termos dos diagramas de Feynman (CUEVAS; SCHEER, 2010).	55
Figura 10 – Contorno de Keldysh (CUEVAS; SCHEER, 2010).	57
Figura 11 – Corrente normalizada calculada usando o modelo de Anderson.	65
Figura 12 – Probabilidades de participação (a) e taxas de transição (b) para sistema definido na Ref. (CUEVAS; SCHEER, 2010).	65
Figura 13 – HOMO do subespaço neutro e HOMO-14 do subespaço ânion da molécula de decanoditiol a 0,7 V (isovalor=0.005).	82
Figura 14 – Diagrama de fluxo do processo do estudo do transporte. A informação obtida dos cálculos da estrutura eletrônica são inseridos em nosso formalismo para o cálculo da corrente.	83

Figura 15 – Modelo de cluster tipo <i>chapéu francês</i> . Para a otimização, foram utilizados seis átomos de ouro, enquanto que para o cálculo da estrutura eletrônica foram utilizados 12 átomos.	84
Figura 16 – Estrutura atômica da molécula de octanoditiol estendida com seis átomos de ouro com uma separação de 16,325 Å (a) e 14,764 Å (b) entre os clusters. A estrutura mostrada em (b) é a de mínima energia. Os pontos de energia potencial e seu ajuste quadrático se mostram em (c).	85
Figura 17 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alcanos no estado de carga neutro.	86
Figura 18 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alcanos no estado de carga cátion.	87
Figura 19 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alcanos no estado de carga ânion.	88
Figura 20 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alquenos no estado de carga neutro.	88
Figura 21 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alquenos no estado de carga cátion.	88
Figura 22 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alquenos no estado de carga ânion.	89
Figura 23 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol no estado de carga neutro.	89
Figura 24 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol no estado de carga cátion.	90
Figura 25 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol no estado de carga ânion.	90
Figura 26 – Família de moléculas estudadas nesta tese: etanoditiol (a), butenoditiol (b), hexanoditiol (c), octanoditiol (d) e decanoditiol (e).	92
Figura 27 – Corrente (a) e condutância (b) da família de alcanos.	93
Figura 28 – Dependência da condutância com o número de carbonos na cadeia molecular a 0,2 V, 0,3 V, 0,4 V, os valores máximos de condutância e os resultados obtidos por Waldosky (LI et al., 2008).	94
Figura 29 – Molécula de decanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremo.	95
Figura 30 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula de decanoditiol.	96
Figura 31 – Corrente balística no subespaço neutro, cátion e ânion (a). Funções de transmissão balística dos três subespaços (b) a 0,97 V da molécula de decanoditiol.	97

Figura 32 – Autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) da molécula de decanoditiol.	98
Figura 33 – Graus de localização τ_R e τ_L dos orbitais HOMO e LUMO do subespaço neutro da molécula de decanoditiol.	99
Figura 34 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,97 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ da molécula de decanoditiol.	99
Figura 35 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,97 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ da molécula de decanoditiol.	100
Figura 36 – Mapas de densidade eletrônica dos orbitais $H_A - 13_\alpha$ (a), $H_A - 12_\beta$ (b), $L_C + 2_\alpha$ (c) e $L_C + 3_\beta$ (d) a 0,97 V da molécula de decanoditiol.	102
Figura 37 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α da espécie ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α do ânion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditiol.	104
Figura 38 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β do ânion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β do ânion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditiol.	104
Figura 39 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α do cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α do cátion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditiol.	105
Figura 40 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β do cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β do cátion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditiol.	105
Figura 41 – Molécula de octanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au a cada extremo.	105
Figura 42 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula do alceno C_8	106
Figura 43 – Corrente balística no subespaço para as espécies neutra, cátion e ânion da molécula do alceno C_8 (a). Função de transmissão balística das três espécies de carga a 0,88 V (b).	107
Figura 44 – Autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) da molécula do alceno C_8	108

Figura 45 – Graus de localização da molécula com os eletrodos dos orbitais HOMO e LUMO do subespaço neutro da molécula do alcano C_8	108
Figura 46 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,88 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ da molécula do alcano C_8	109
Figura 47 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,88 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ da molécula do alcano C_8	109
Figura 48 – Mapas de densidade eletrônica dos orbitais $H_A - 13_\alpha$ (a), $H_A - 12_\beta$ (b), $L_C + 2_\alpha$ (c) e $L_C + 3_\beta$ (d) a 0,88 V da molécula do alcano C_8	110
Figura 49 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α do ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais α do ânion localizados na janela de Fermi (b) de do alcano C_8	112
Figura 50 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β do ânion envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais β ânion localizados na janela de Fermi (b) de do alcano C_8	112
Figura 51 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α cátion envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais α cátion localizados na janela de Fermi (b) de do alcano C_8	113
Figura 52 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β cátion envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais β cátion localizados na janela de Fermi (b) de do alcano C_8	113
Figura 53 – Molécula de hexanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.	114
Figura 54 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula de hexanoditiol.	115
Figura 55 – Corrente balística para a molécula C_6 neutra, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística das espécies de carga do alcano C_6 a 0,78 V (b).	115
Figura 56 – Autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 da molécula alcano C_6 da espécie neutra, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) da molécula neutra C_6 (isovalor=0,005) em 0,11 V.	116
Figura 57 – Graus de localização da molécula de alcano C_6 na região de cada eletrodo para os orbitais HOMO e LUMO da espécie neutra.	116
Figura 58 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,78 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ de alcano C_6	117
Figura 59 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,78 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alcano C_6	118

Figura 60 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α ânion dentro da janela de Fermi (b) do alcano C_6	119
Figura 61 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β ânion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β ânion dentro da janela de Fermi (b) do alcano C_6	119
Figura 62 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α cátion dentro da janela de Fermi (b) do alcano C_6	120
Figura 63 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β cátion dentro da janela de Fermi (b) do alcano C_6	120
Figura 64 – Molécula de butanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au a cada extremo.	120
Figura 65 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula alceno C_4	121
Figura 66 – Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,68 V (b) do alceno C_4 (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do subespaço neutro (isovalor=0,005) em 0,09 V (b).	122
Figura 67 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alceno C_4	123
Figura 68 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alceno C_4	123
Figura 69 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α ânion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4	124
Figura 70 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β ânion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β ânion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4	124
Figura 71 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α cátion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4	125
Figura 72 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β cátion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4	125
Figura 73 – Molécula de etanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au a cada extremo.	125

Figura 74 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula de etanoditiol.	126
Figura 75 – Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,63 V do alceno C_2 (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do subespaço neutro (isovalor=0,005) em 0,09 V (b).	127
Figura 76 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,63 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alceno C_2	127
Figura 77 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,63 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alceno C_2	128
Figura 78 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α ânion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_2	128
Figura 79 – Família de alquenos estudada: buta-1,3-dieno-1,4-ditiol (a), hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol (b), octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol (c) e deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol (d).	129
Figura 80 – Corrente (a) e condutância (b) para as moléculas da família dos alquenos.	131
Figura 81 – Dependência da condutância com o número de carbonos na cadeia molecular a 0,6 V, 0,65 V, 0,7 V e os valores máximos de condutância.	131
Figura 82 – Molécula de C_{10} alceno estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremo.	132
Figura 83 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol.	133
Figura 84 – Corrente balística associada ao subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística correspondentes aos três subespaços a 0,97 V (b) do alceno C_{10}	133
Figura 85 – Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro e dos potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a) com a voltagem aplicada. Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,97 V do alceno C_{10}	134
Figura 86 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,97 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alceno C_{10}	135
Figura 87 – Corrente (a) e função de transmissão (b) a 0,97 V dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alceno C_{10}	135
Figura 88 – Diferentes tipos de mapas de densidade eletrônica dos orbitais β ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β ânion localizados na janela de Fermi (b) do alceno C_{10}	136

Figura 89 – Diferentes tipos de mapa de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α localizados na janela de Fermi (b) do alqueno C_{10}	136
Figura 90 – Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de decanoditiol e deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol.	137
Figura 91 – Molécula de octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.	138
Figura 92 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol.	139
Figura 93 – Corrente balística no subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,86 V (b) do alqueno C_8 . .	139
Figura 94 – (a) Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro e do potencial químico dos eletrodos direito e esquerdo como função da voltagem aplicada. Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) do alqueno C_8 para a voltagem igual a 0,86 V.	140
Figura 95 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,87 V (b) para os processos $N^A N$ e $A^N A$ do alqueno C_8	141
Figura 96 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,87 V (b) para os processos $N^C N$ e $C^N C$ do alqueno C_8	141
Figura 97 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_8	142
Figura 98 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_8	142
Figura 99 – Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de octanoditiol e octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol.	143
Figura 100 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol.	144
Figura 101 – Corrente balística no subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,77 V (b) do alqueno C_6 . .	145
Figura 102 – Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro e dos potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a) como função da voltagem aplicada. Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,77 V do alqueno C_6	145
Figura 103 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,77 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alqueno C_6	146

Figura 104–Corrente (a) e função de transmissão a 0,77 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alqueno C_6	146
Figura 105–Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_6	147
Figura 106–Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_6	147
Figura 107–Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de hexanoditiol e hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol.	148
Figura 108–Molécula de buta-1,3,5-dieno-1,4-ditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.	148
Figura 109–Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de buta-1,3,5-dieno-1,4-ditiol.	149
Figura 110–Corrente balística associado ao subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços para uma voltagem aplicada igual a 0,68 V (b) do alqueno C_4	150
Figura 111–Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo como função da voltagem aplicada (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,68 V do alqueno C_4	150
Figura 112–Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ de C_4 alqueno.	151
Figura 113–Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ de C_4 alqueno.	151
Figura 114–Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β com energias na janela de Fermi (b) do alqueno C_4	152
Figura 115–Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α com energias na janela de Fermi (b) do alqueno C_4	152
Figura 116–Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de butanoditiol e buta-1,3-dieno-1,4-ditiol.	153
Figura 117–Molécula de fenilenodiaminobistiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.	153
Figura 118–Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de fenilenodiaminobistiol.	154

Figura 119–Corrente balística associado aos subespaços neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,99 V (b) do fenilenodiaminobistiol.	155
Figura 120–Variação das autoenergias dos orbitais L_N , H_N , $H_N - 1$, $H_N - 2$ e $H_N - 3$ do subespaço neutro a dos potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo como função da voltagem (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais L_N (b), H_N (c), $H_N - 1$ (d), $H_N - 2$ (e) e $H_N - 3$ (f) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,99 V do fenilenodiaminobistiol.	156
Figura 121–Corrente (a) e função de transmissão a 0,57 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do fenilenodiaminobistiol.	157
Figura 122–Corrente (a) e função de transmissão a 0,57 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do fenilenodiaminobistiol.	157
Figura 123–Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isova- lor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β dentro da janela de Fermi (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol.	158
Figura 124–Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion α (isova- lor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion α dentro da janela de Fermi (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol.	158
Figura 125–Barrreira de potencial retangular.	172
Figura 126–Barreira deslocada.	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Possíveis mecanismos de transporte segundo a dependência da corrente com a voltagem e a temperatura (WANG; LEE; REED, 2003).	34
Tabela 2 – Valores dos parâmetros do modelo de Anderson utilizado na Ref. (CUEVAS; SCHEER, 2010).	65
Tabela 3 – Graus de localização dos orbitais HOMO neutro e HOMO-14 ânion da molécula de decanoditiol.	82
Tabela 4 – Distâncias correspondentes às configurações de mínima energia para cada molécula estudada.	85
Tabela 5 – Contaminação de spin máxima das espécies cátion e ânion e sua porcentagem em relação a $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0,75$ para as diferentes moléculas estudadas.	87
Tabela 6 – Corrente máxima calculada na família de alcanos.	94
Tabela 7 – Valores dos parâmetros G_0 e β da Eq. 5.3 para a família de alcanos.	95
Tabela 8 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação da molécula de decanoditiol.	96
Tabela 9 – Separação e grau de ressonância (η) entre as autoenergias dos orbitais neutro, cátion e ânion envolvidos no mecanismo de cotunelamento a 0,97 V da molécula de decanoditiol.	100
Tabela 10 – Graus de localização direito e esquerdo dos orbitais das espécies neutro, cátion e ânion envolvidos no mecanismo de cotunelamento a 0,97 V da molécula de decanoditiol.	101
Tabela 11 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alcano C_8 .	106
Tabela 12 – Graus de localização direito, esquerdo e de ressonância com L_N dentro da janela de Fermi a 0,88 V de orbitais da espécie ânion da molécula do alcano C_8 .	111
Tabela 13 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alcano C_6 .	114
Tabela 14 – Graus de localização e de ressonância do alcano C_6 a 0,78 V.	118
Tabela 15 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alcano C_4 .	121
Tabela 16 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alcano C_2 .	126
Tabela 17 – Valores dos parâmetros G_0 e β (calculadas de acordo com a Eq. 5.3) para a família de alquenos.	132
Tabela 18 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação da molécula de deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol.	132
Tabela 19 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 9\beta$ e $L_C + 4\alpha$ a 0,97 V do alqueno C_{10} .	135
Tabela 20 – Grau de ressonância dos orbitais das espécies carregadas das moléculas alqueno C_{10} e alcano C_{10} .	137

Tabela 21 – Diferença entre as autoenergias dos orbitais H_N e L_N	138
Tabela 22 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alqueno C_8	138
Tabela 23 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 9_\beta$, $H_A - 11_\beta$ e $H_A - 12_\beta$ de alqueno C_8 a 0,87 V.	141
Tabela 24 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação das diferentes estados de carga para o alqueno C_6	143
Tabela 25 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 9_\beta$ e $L_C + 4_\alpha$ a 0,77 V do alqueno C_6	146
Tabela 26 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação dos três estados de carga do alqueno C_4	148
Tabela 27 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 12_\beta$, $H_A - 11_\beta$, $L_C + 3_\alpha$. e $L_C + 4_\alpha$ a 0,68 V do alqueno C_4	152
Tabela 28 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação dos diferentes estados de carga da molécula de fenilenodiaminobistiol.	154
Tabela 29 – Graus de localização dos orbitais L_N , H_N , $H_N - 1$, $H_N - 2$ e $H_N - 3$ a 0,99 V para a molécula de fenilenodiaminobistiol.	156
Tabela 30 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 13_\beta$, $H_A - 14_\beta$, $H_A - 15_\beta$ e $H_A - 16_\beta$ a 0,56 V de fenilenodiaminobistiol.	158

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	TRANSPORTE COERENTE	26
2.1	Abordagem de Landauer	28
2.1.1	Modelo de Simmons	33
2.1.2	Matriz de espalhamento	35
2.2	Função de Green na abordagem de Landauer	39
2.2.1	Matriz T	41
2.2.2	Função de transmissão	42
3	FUNÇÃO DE GREEN NA TEORIA DA PERTURBAÇÃO	50
3.1	Formalismo da função de Green no equilíbrio	50
3.2	Formalismo de Keldysh	56
3.3	Corrente fora do equilíbrio	59
3.3.1	Corrente de um nível ressonante	60
3.3.2	Corrente de um dispositivo acoplado a dois eletrodos	61
3.4	Transporte quântico não coerente	63
4	FORMALISMO QUATERNIÔNICO	67
4.1	Espalhamento quaterniônico	68
4.2	Transmissão no formalismo quaterniônico	74
4.3	Grau de ressonância e grau de localização	79
4.4	Protocolo de cálculo para estrutura eletrônica	83
5	TRANSPORTE DE CARGAS NA FAMÍLIA DOS ALCANOS	92
5.1	Decanoditiol	95
5.2	Octanoditiol	104
5.3	Hexanoditiol	114
5.4	Butanoditiol	120
5.5	Etanoditiol	124
6	TRANSPORTE DE CARGAS NA FAMÍLIA DOS ALQUENOS	129
6.1	Deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol	131
6.2	Octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol	138
6.3	Hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol	143
6.4	Buta-1,3-dieno-1,4-ditiol	148
6.5	Fenilenodiaminobistiol	153

7	CONCLUSÕES	160
	REFERÊNCIAS	163
	APÊNDICE A – BARREIRA DE POTENCIAL SIMPLES E DUPLA	172
	APÊNDICE B – FUNÇÕES DE GREEN NO ESPAÇO DE KELDYSH	179
	APÊNDICE C – QUATERNIONS: DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES	187
	APÊNDICE D – COMPORTAMENTO LIMITE DO FORMALISMO QUATERNIÔNICO	189
	APÊNDICE E – IDEMPOTÊNCIA DA MATRIZ Q	191
	APÊNDICE F – FORMA EXATA DA FUNÇÃO DE GREEN	192
	APÊNDICE G – ALGUNS CONCEITOS DE QUÍMICA QUÂNTICA	195

1 INTRODUÇÃO

A progressiva miniaturização dos componentes eletrônicos é uma característica marcante dos avanços da tecnologia digital, o que tem motivado o desenvolvimento da física da matéria condensada em escala nanométrica. Para uma maior integração funcional dos componentes em um dispositivo, uma das propostas em consideração envolve explorar as propriedades físicas e químicas de moléculas orgânicas, que apresentam o diferencial de existirem em grande variedade e com uma inerente baixa dimensionalidade (SUN et al., 2014; XIANG et al., 2016; ENOKI; KIGUCHI, 2018; BOSTICK et al., 2018; HIGGINS; NICHOLS, 2018). Essa linha de pesquisa é denominada de eletrônica molecular. Como ciência interdisciplinar, a eletrônica molecular vem sendo desenvolvida desde o início da década dos noventa mas podemos afirmar que existe com sucesso nos seres vivos desde muito tempo atrás. Na natureza encontramos que muitos dos processos biológicos estão envolvidos com transferência de carga através de moléculas orgânicas desde os mais simples até os mais complexos. Isso que motiva a pesquisa neste ramo da ciência apesar das dificuldades técnicas que se tem por trabalhar com sistemas nessa escala.

Hoje em dia, a ferramenta teórica mais usada para o estudo de transporte eletrônico de uma molécula orgânica entre dois eletrodos metálicos é o formalismo da função de Green de não-equilíbrio (Non-equilibrium Green function, NEGF), juntamente com a teoria do funcional da densidade (density functional theory, DFT) (MAASSEN et al., 2013). O tratamento NEGF-DFT tem sido utilizado para descrever o transporte de carga de uma ampla variedade de sistemas moleculares (Van Dyck; RATNER, 2017; SINGH et al., 2016; PERRIN et al., 2015; SIQUEIRA et al., 2015). Porém, em sua forma usual, esta técnica descreve o problema do transporte com base na aproximação de campo médio, uma maneira inadequada para tratar fenômenos nos quais a correlação entre elétrons seja importante. Na literatura, encontra-se diferentes formas de introduzir efeitos da correlação eletrônica, como a aproximação $DFT + \Sigma$ (JIN et al., 2013; QUEK; KHOO, 2014) para corrigir de forma *ad hoc* o erro na auto-energia nos cálculos de DFT, ou o uso de uma combinação entre NEGF e a aproximação GW (JIN et al., 2013; CHANG; JIN, 2017),¹ com a desvantagem de se ter um incremento no custo computacional, o que torna difícil o tratamento de sistemas mais reais (THOSS; EVERS, 2018). Na escala molecular, se tornam importantes os efeitos quânticos, nos quais a interação entre elétrons domina o transporte como nos casos do bloqueio de Coulomb (XU et al., 2017; MAKARENKO et al., 2017), da interferência quântica (LAMBERT; LIU, 2017; CHEN et al., 2017), e dos efeitos de oxidação/redução (GAUDENZI et al., 2017; LI et al., 2015; WANG et al., 2015),

¹ Na aproximação GW se calcula a auto-energia de um sistema de muitos elétrons onde se pode expandir em termos da função de Green G e a interação de Coulomb W da forma: $\Sigma = iGW - GWGW + \dots$

entre outros, para os quais o tratamento NEGF-DFT não se mostra adequado.

Em um caso importante, recentemente Schwarz encontrou um comportamento tipo histerese nas curvas de corrente-voltagem e características de tipo chaveador em moléculas organometálicas como resultado da aplicação de um campo elétrico externo (SCHWARZ et al., 2015). Nesse caso, o efeito chaveador estaria relacionado com a participação de orbitais moleculares localizados, cuja contribuição ao transporte estaria dada mediante um mecanismo de oxidação/redução. Portanto, efeitos de oxidação/redução poderiam vir a fornecer uma explicação para a ocorrência de características não lineares no transporte de cargas em moléculas (PIAZZA et al., 2017; LI et al., 2017). Para tratar o problema, foi empregado o modelo originalmente estabelecido por Migliore e Nitzan (MIGLIORE; NITZAN, 2011; MIGLIORE; NITZAN, 2013) com base na teoria de Marcus (MARCUS; SUTIN, 1985) e NEGF-DFT, que considera o transporte como constituído por um mecanismo rápido que domina a condução e um mecanismo lento que permite transições de estado de carga da molécula durante o transporte. Se por um lado, esse modelo permite tratar os processos de oxidação e redução sem os inconvenientes de uma abordagem *ab-initio*, por outro ele está definido em função das taxas de reação por transferência de elétrons, em vez de usar a linguagem das funções de Green. Isso não apenas dificulta estabelecer a relação entre os dois mecanismos, como também implica em que a integral de transferência, a energia de Gibbs de ativação e a energia de reorganização não se modificam com a aplicação do campo (KASTLUNGER; STADLER, 2013; KASTLUNGER; STADLER, 2014; KASTLUNGER; STADLER, 2015), o que faz com que não sejam incluídas as mudanças da estrutura eletrônica das espécies carregadas e não carregadas como resultado da variação da voltagem aplicada. No entanto, existem formalismos que conseguem descrever o transporte tipo hopping, como as abordagens de equação de taxa (KAST; KECKE; ANKERHOLD, 2011) e a equação quântica mestra (HOFMEISTER; COTO; THOSS, 2017; LI, 2016; CAO; LU, 2017). No entanto, esses formalismos estão restritos ao regime de acoplamento fraco da molécula com os eletrodos, o que os torna inadequados para descrever os processos de tunelamento coerente ou transporte balístico.

Assim, se faz necessário o desenvolvimento de modelos que permitam a descrição simultânea dos dois tipos de mecanismos. Durante este trabalho de doutorado, usamos o formalismo desenvolvido por A. C. Moreira (MOREIRA, 2012), no qual a álgebra de quatêrnions² é aplicada para a definição do acoplamento dos hamiltonianos que descrevem os três estados de carga possíveis³ para a molécula — ânion ($q = -1e$), cátion ($q = +1e$) e neutro ($q = 0e$) — no que foi denominado de *formalismo quaterniônico*. Nessa abordagem teórica se adota um hamiltoniano $\hat{H}_0$ que descreve os três estados de maneira independente

² Em termos gerais, um quatêrnion é um número hipercomplexo da forma $u + xi + yj + zk$ em que $u, x, y, z \in \mathbb{R}$ e i, j e k são unidades imaginárias cuja álgebra tem propriedades cíclicas $i^2 = j^2 = z^2 = -1$, $ij = -ji = k$, $jk = -kj = i$ e $ki = -ik = j$.

³ A hipótese aqui é que a molécula pode estar carregada por apenas um elétron (ânion) ou um buraco (cátion).

e uma perturbação $\hat{V}$ que permite acoplar os eletrodos com a molécula e descrever as transições entre os diferentes estados de carga. Dessa maneira, durante o transporte, a molécula pode permanecer inalterada (o que corresponde ao mecanismo balístico) ou modificar seu estado de carga (mecanismo de cotunelamento).

Aplicamos esse formalismo às famílias dos alcanos $H_{2n}C_nS_2$ com ($n = 2, 4, 6, 8, 10$), e dos alquenos $H_kC_kS_2$ com ($k = 4, 6, 8, 10$). Como se sabe, os alcanos são moléculas saturadas compostas por ligações σ , do que resulta uma maior localização eletrônica, o que é desfavorável para o transporte. Já os alquenos são moléculas insaturadas, em que pode ocorrer uma alternância de ligações simples e duplas, o que permite a deslocalização dos elétrons π sobre toda a estrutura da molécula (conjugadas). Na literatura, podemos encontrar uma série de trabalhos que examinam o problema do transporte eletrônico em moléculas saturadas (HAISS et al., 2009; KAY et al., 2011; LI et al., 2008; THUO et al., 2011) e em moléculas conjugadas (PARKER et al., 2014; MIGUEL et al., 2015; WANG et al., 2013), onde se mostra que devido às diferenças em sua estrutura eletrônica, as moléculas conjugadas apresentam propriedades de transporte bem mais propícias à condução do que as moléculas saturadas (YAN et al., 2016; AMDURSKY et al., 2014). Muito embora essas duas famílias sejam diferentes no que tange a sua estrutura eletrônica, elas são bastante similares na sua composição e tamanho, razão para terem sido escolhidas para aplicar a nossa aproximação e estudar o transporte envolvendo tanto o mecanismo balístico quanto a contribuição de possíveis mudanças no seu estado de carga por processos de cotunelamento. Examinamos ainda a molécula de fenilenodiaminobistiol, em cujo centro está localizado um anel aromático, que em princípio teria a característica de doar e aceitar elétrons, no que se denomina um centro *redox*. A existência de resultados experimentais para essa molécula em termos de mudanças de carga nas respostas elétricas (ZHOU et al., 2011), for a motivação maior para a termos escolhido para estudo.

2 TRANSPORTE COERENTE

Até inícios do século XVIII, a corrente elétrica era utilizada apenas para fins lúdicos, com as pessoas ficando assombradas ao observar pequenas faíscas elétricas de máquinas electrostáticas primitivas. Só a partir da metade desse século é que começam as primeiras descobertas científicas acerca de eletricidade. Nomes como Benjamin Franklin, Michael Faraday, Christian Ørsted, entre outros, estudaram os fenômenos eletromagnéticos, o que mais tarde levou ao desenvolvimento da indústria elétrica. Um dos nomes mais importantes desse período foi o físico alemão Georg Simon Ohm, que no ano de 1827 estabeleceu que a corrente elétrica em um fio metálico é proporcional à voltagem aplicada. A constante de proporcionalidade é a condutância, que é diretamente proporcional à área S do fio e inversamente proporcional a seu comprimento L , ou seja,

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad , \quad (2.1)$$

em que σ é a condutividade do fio, uma propriedade intrínseca do material que o constitui.

Em 1900, Paul Drude estabeleceu o primeiro modelo microscópico da corrente elétrica (DRUDE, 1900), ao propor um tratamento semiclássico para o movimento dos elétrons livres, em que os elétrons colidiam com os íons da rede cristalina do metal, enquanto seu movimento era afetado por um campo elétrico. Usando a segunda lei de Newton, Drude conseguiu encontrar uma relação entre a condutividade e as propriedades do elétron, na forma

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad , \quad (2.2)$$

em que n é a densidade de portadores de cargas (elétrons), e é a carga do elétron, m é a massa efetiva e τ é o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas, o tempo de relaxamento. O modelo de Drude é interessante porque vai nos permitir entender o conceito de *coerência de fase* no transporte através de uma molécula.

Antes de seguir com a discussão sobre como o elétron é transportado, temos que definir dois conceitos úteis:

- **Transporte elástico:** É aquele em que a partícula não dissipa energia no meio.
- **Transporte de fase coerente:** É aquele onde a partícula mantém sua fase durante o processo.

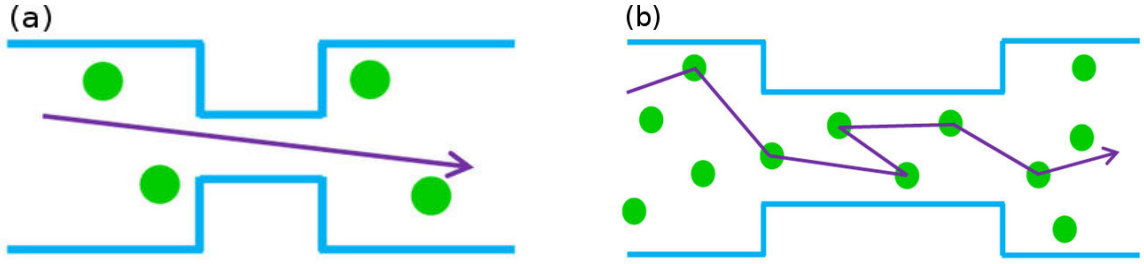


Figura 1 – Dois diferentes tipos de transporte, segundo o modo como o elétron *atravessa* a molécula. O transporte no qual o elétron não interage com nenhum grau de liberdade da molécula (a) e aquele onde temos algum tipo de interação (b).

Em princípio, ao atravessar a molécula, o elétron pode manter sua energia ou perdê-la devido às colisões e, portanto, o transporte pode ser elástico ou inelástico, respectivamente. Assim também, se levamos em conta a natureza ondulatória do elétron¹, a informação quântica da função de onda do elétron pode ser mantida ou se perder durante as *colisões*. Na Eq. 2.2 podemos estender o conceito de tempo de relaxamento como sendo de dois tipos: τ_e e τ_ϕ , em que τ_e é o tempo que o elétron leva para perder energia e τ_ϕ é o tempo para a perda de sua coerência de fase. Resta esclarecer: pode acontecer que τ_e e τ_ϕ sejam iguais? E caso assim, em que situação?

No sentido estrito, se a partícula perde energia, perde também sua coerência. Portanto, em uma colisão inelástica o elétron perde energia e também coerência, ainda que possamos ter processos onde se perde coerência sem uma considerável perda de energia (WALCZAK; LYSHEVSKI, 2006). Então, a resposta para a primeira pergunta é sim, τ_e e τ_ϕ podem ser iguais. Mas temos que ter em conta de que τ_ϕ e τ_e são em princípio diferentes. Enquanto τ_ϕ , pode ser aproximado como $\tau_\phi \sim 1/\Delta\varepsilon$ (ALTSHULER; ARONOV; KHMELNITSKY, 1982), depende de processos de espalhamentos inelásticos e de uma pequena ou grande transferência de energia, τ_e depende apenas da transferência de energia (CHOI; TSUI; ALAVI, 1987). Na Ref. (DATTA, 1995) é feita uma discussão sobre o tempo de relaxação de fase, onde se explica como interações com impurezas ou defeitos estáticos não afetariam a coerência de fase, que só seria alterada para o caso de partículas (íons ou outros elétrons) em movimento.

A situação em que o transporte sem perda de energia é também coerente está representada na Fig. 1 (a). Nessa figura, podemos observar que o transporte do elétron se dá sem que ele colida com qualquer íon, e portanto não temos perda de energia nem de coerência de fase. Naturalmente, isto é uma representação, já que o elétron não pode ter um comportamento inteiramente corpuscular. Devemos então entender a Fig. 1 (a) como uma representação do transporte do elétron como se este não interagisse nem com os íons, com outros elétrons, ou com outro grau de liberdade qualquer. No entanto, é possível que

¹ Aqui fugimos um pouco da visão de Drude. Nesse caso, o elétron não colide, mas se espalha através da rede cristalina.

na natureza ocorra uma situação representada na Fig. 1 (a)? Para isso introduzimos o conceito de caminho livre médio

$$\lambda = |\mathbf{v}| \tau \quad , \quad (2.3)$$

em que $|\mathbf{v}|$ é a velocidade média do elétron. No caso em que $\tau = \tau_e$, λ seria a distância que um elétron percorre sem alterar sua energia. Podemos fazer uma estimativa da ordem de grandeza de λ . Para isso, vamos admitir que as colisões são independentes uma das outras, como se tivéssemos uma espécie de gás de férmions, quando então $|\mathbf{v}|$ seria igual à velocidade de Fermi² v_f que é da ordem de 10^6 m/s (ASHCROFT; MERMIN, 1976), com τ_e sendo da ordem de 10^{-14} s (CHOI; TSUI; ALAVI, 1987). Portanto, λ estaria na ordem de 10^{-8} m, ou 100 Å, que é um comprimento bem maior do que as dimensões de muitas moléculas³.

Mesmo que o modelo de Drude não funcione para temperaturas altas, nem para elementos que não sejam metais alcalinos, ele nos permite entender ao menos em uma forma representativa o que é o transporte coerente e elástico. Se voltamos para a representação da Fig. 1 (a), vemos que o elétron passa pelo *dispositivo espalhador* (molécula, ponto quântico, etc.) sem realizar nenhuma interação, como se fosse um projétil. Trabalhos baseados nessa representação costumam também denominar o transporte coerente como transporte balístico (OBERSTEINER; EGGER; ZOJER, 2015). Então, podemos definir

- **Transporte balístico:** É aquele que se dá de forma elástica e coerente, e também sem perda de momento.

Uma vez considerados esses conceitos, vamos começar a descrever os modelos e formalismos que permitem descrever o transporte de forma mais completa que o modelo de elétron livre. Neste capítulo vamos tratar do transporte balístico, enquanto que no próximo capítulo discutiremos o transporte não balístico.

2.1 Abordagem de Landauer

No ano de 1957, o físico alemão Rolf Landauer propôs um modelo onde a condução se deve a uma série de canais que permitem a passagem da carga. Cada canal faz um

² Para o ouro, v_f é $1,4 \times 10^6$ m/s (CHOI; TSUI; ALAVI, 1987).

³ Vamos ver depois que uma limitação importante do modelo de Drude é que nele não se leva em conta a natureza química do elemento espalhador, o que pode reduzir em muito o caminho livre médio (DATTA, 1995)

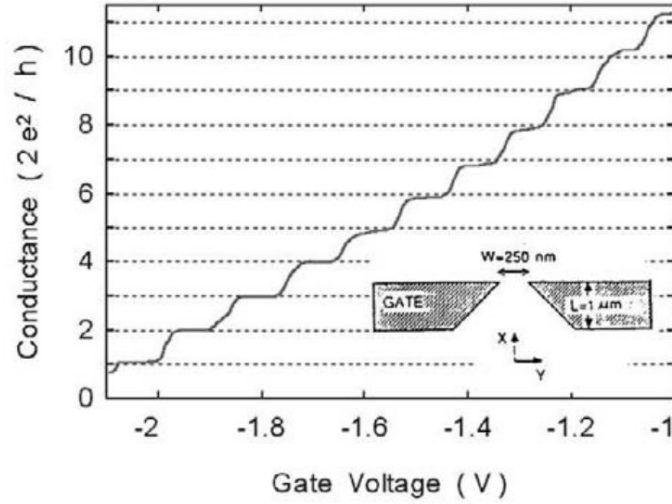


Figura 2 – Condutância vs voltagem para um gás de elétrons confinado em uma dimensão. A condutância aumenta discretamente com a voltagem e cada aumento discreto corresponde a um número inteiro de unidades $2e^2/h$ (figura extraída da Ref. (WEES et al., 1988)).

aporte T_n ao transporte, de modo que a condutância é dada pela soma de todas essas contribuições, na forma

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n \quad , \quad (2.4)$$

Mas como surgiu aquela ideia? Landauer introduz uma nova abordagem. Enquanto os formalismos de transporte eletrônico consideram que a corrente elétrica era a resposta a um campo elétrico aplicado, Landauer primeiro admite a existência de um fluxo de corrente e só depois calcula o campo elétrico (LANDAUER, 1957). De fato, para Landauer o problema de transporte de cargas é um problema de espalhamento elástico e coerente. Desde Rutherford (1911), o conceito de espalhamento tem desempenhado um papel muito importante na física moderna. O desenvolvimento da física de estado sólido levando em conta o comportamento ondulatório dos elétrons com base na teoria de espalhamento levou à ideia de considerar os elétrons como sendo espalhados por um centro espalhador, como uma representação do problema de transporte através de um dispositivo mesoscópico.

O sucesso do formalismo de Landauer se deve a que ele é capaz de prever que a condutância se torna quantizada quando as dimensões do objeto em estudo são reduzidas para a ordem do livre caminho médio λ . E, de fato, foi isso o que se demonstrou em 1988, quando Van Wees (WEES et al., 1988) e Wharam (WHARAM et al., 1988) confinaram a baixas temperaturas um gás de elétrons de duas dimensões (x e y) na interface GaAs-AlGaAs na dimensão z , usando uma voltagem de porta. A distância entre a porta e a heteroestrutura W foi variada de 0 a 250 nm, ou seja na ordem de grandeza do livre caminho médio. Na Fig. 2 se mostra a mudança da condutância em função da voltagem

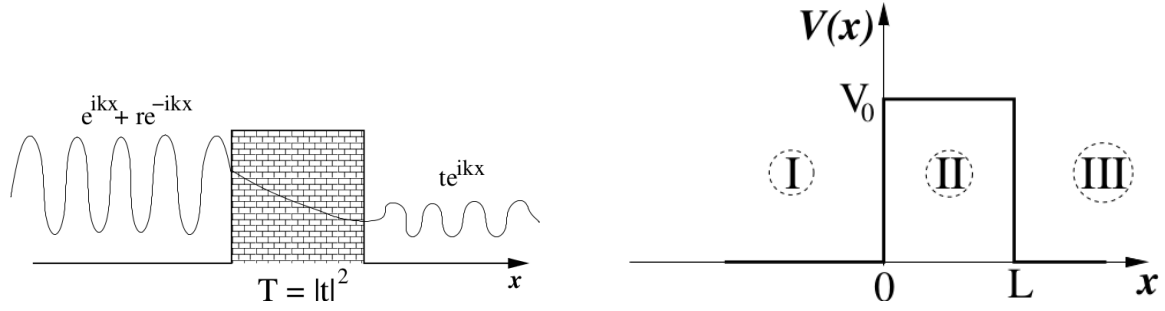


Figura 3 – Função de onda de um elétron livre interagindo (se espalhando) com uma barreira de potencial (a). A barreira tem uma altura V_0 e uma largura L (b) (CUEVAS; SCHEER, 2010).

para uma distância $W = 250$ nm, a uma temperatura de 0,6 K. O comportamento da condutância está de acordo com o previsto pela Eq. 2.4. O que acontece é que, devido ao confinamento espacial do gás de elétrons, os estados de energia se tornam discretos na direção do transporte, fazendo com que esses estados virem canais de condução; com isso, à medida que aumenta a voltagem, aumenta o número de canais, fazendo com que a condutância cresça de maneira discreta.

Então o que representa T_n na Eq. 2.4 e como ele pode ser determinado em um problema físico real? Para isso, vamos considerar um problema bastante simples que se resolve em um curso introdutório de mecânica quântica, ou seja, o problema de um elétron livre espalhado por uma barreira de potencial retangular unidimensional. Aqui, não iremos resolver o problema detalhadamente, mas sim apenas apresentar os pontos principais da resolução do problema. Para o caso $E < V_0$, obtemos

$$\psi_I = a_1 e^{ik_1 x} + b_1 e^{-ik_1 x}, \quad \psi_{II} = a_2 e^{k_2 x} + b_2 e^{-k_2 x}, \quad \psi_{III} = a_3 e^{ik_3 x}, \quad (2.5)$$

em que

$$k_1 = k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad e \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (2.6)$$

Depois de usar as condições de contorno para a continuidade da função de onda e de sua primeira derivada, podemos encontrar uma relação entre os coeficientes a_1 , b_2 e a_3 ⁴. No Apêndice A, vamos resolver esse problema de modo mais detalhado. Definindo o coeficiente de transmissão como $T = |a_3/a_1|^2$, temos

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2(k_2 L)}, \quad (2.7)$$

⁴ É admitido que não existe uma onda refletida na região III, de modo que $b_3 = 0$ na Eq. 2.5.

que é a probabilidade de que o elétron seja transmitido através da barreira.

Então, voltando para Eq. 2.4, vemos que a condutância está relacionada com as probabilidades de transmissão das cargas que transportadas.

Tendo em conta o significado de T_n , vamos fazer uma dedução heurística da fórmula de Landauer para a corrente (CUEVAS; SCHEER, 2010). Voltando ao problema da barreira de potencial retangular, temos uma *partícula* se propagando no eixo x , descrita por $(1/\sqrt{L})\psi_I(x)$ antes da barreira e por $(1/\sqrt{L})\psi_{III}(x)$ depois da barreira⁵. Pela Eq. 2.5, vemos que se aplicarmos o operador corrente de probabilidade para essa partícula na região I, o resultado é

$$J_I = \frac{e\hbar}{2mLi} \left[\psi_I^*(x) \frac{d\psi_I}{dx} - \psi_I(x) \frac{d\psi_I^*}{dx} \right] = \frac{e\hbar k}{mL} (1 - R(k)) \quad , \quad (2.8)$$

e se aplicarmos esse mesmo operador na região III, teremos

$$J_{III} = \frac{e\hbar}{2mLi} \left[\psi_{III}^*(x) \frac{d\psi_{III}}{dx} - \psi_{III}(x) \frac{d\psi_{III}^*}{dx} \right] = \frac{e\hbar k}{mL} T(k) \quad . \quad (2.9)$$

Devido ao fato de que corrente deve ser a mesma em qualquer região que seja avaliada, podemos igualar as Eqs. 2.8 e 2.9, obtendo assim

$$T(k) + R(k) = 1 \quad . \quad (2.10)$$

Como $J_I = J_{III}$, podemos usar J_{III} , tendo como resultado

$$J_k = \frac{e\hbar k}{mL} T(k) \quad . \quad (2.11)$$

Uma vez que a Eq. 2.11 corresponde a uma partícula associada a uma determinada energia ou um determinado k , temos que somar as contribuições dos demais valores de k . Mas nem todos os valores de k irão participar do transporte, apenas aqueles que estejam no que se conhece como *janela de Fermi*. A janela de Fermi corresponde à variação do potencial químico dos eletrodos da direita μ_R e da esquerda μ_L devido à aplicação de uma voltagem V . Por exemplo, quando $V = 0$, $\mu_R = \mu_L$, mas quando $V \neq 0$ temos $\mu_R \neq \mu_L$, sendo a diferença $\mu_R - \mu_L = eV$. Então, só os valores de k que se encontram entre $\mu_R < E < \mu_L$ podem participar do transporte⁶. Podemos introduzir essa condição limitante através da função de distribuição de Fermi, $f_{L,R}(k)$. Na soma das partículas

⁵ O fator $1/\sqrt{L}$ vem da normalização da função de onda de uma partícula livre. Na Seção 2.1.2 voltaremos a fazer o mesmo cálculo, de forma mais detalhada.

⁶ Isso é estritamente verdade no caso de $T = 0$ K. A uma temperatura finita, a contribuição de um determinado estado k vai se basear na distribuição de Fermi, que por sua vez irá depender da voltagem e dos potenciais químicos.

que contribuem para o transporte da esquerda para a direita $J_{L \rightarrow R}$, introduzimos o fator $f_L(k)[1 - f_R(k)]$ de modo que

$$J_{L \rightarrow R} = \frac{e}{L} \sum_k v(k) T(k) f_L(k) [1 - f_R(k)] , \quad (2.12)$$

em que $v(k) = \hbar k/m$ é a velocidade de grupo das funções de onda dos elétrons. O fator $f_L(k)[1 - f_R(k)]$ pode ser interpretado como correspondendo à situação em que um elétron no eletrodo L ocupa um estado dentro da distribuição $f_L(k)$, tendo um estado desocupado no eletrodo R com o mesmo valor de k , descrito pela distribuição $1 - f_R(k)$. A Eq. 2.12 está expressa em termos de estados discretos, mas podemos passar de estados discretos a estados contínuos pelo uso da expressão

$$\frac{1}{L} \sum_k g(k) \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int g(k) dk ,$$

obtendo assim

$$J_{L \rightarrow R} = \frac{e}{2\pi} \int v(k) T(k) f_L(k) [1 - f_R(k)] dk , \quad (2.13)$$

que corresponde à versão contínua da Eq. 2.12. Da mesma forma, podemos calcular a corrente devido a partículas que são transportadas da direita para a esquerda, $J_{R \rightarrow L}$, na forma

$$J_{R \rightarrow L} = \frac{e}{2\pi} \int v(k) T(k) f_R(k) [1 - f_L(k)] dk . \quad (2.14)$$

Ao fazermos a mudança de variável de k para E , usando a relação de $k = k_3$ estabelecida na Eq. 2.6, isto é $E = \hbar^2 k^2/(2m)$, e portanto $dk = m dE/(\hbar^2 k)$, temos então

$$J_{L \rightarrow R} = \frac{e}{h} \int T(E) f_R(E) [1 - f_L(E)] dE ,$$

e

$$J_{R \rightarrow L} = \frac{e}{h} \int T(E) f_L(E) [1 - f_R(E)] dE .$$

Por último, temos que a corrente total $I(V) = J_{L \rightarrow R} - J_{R \rightarrow L}$ pode ser expressa como

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int T(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE , \quad (2.15)$$

que é a forma mais conhecida da relação entre a corrente e a transmissão. O fator 2 se deve à degenerescência de spin. A Eq. 2.15 não foi explicitamente calculada por Landauer

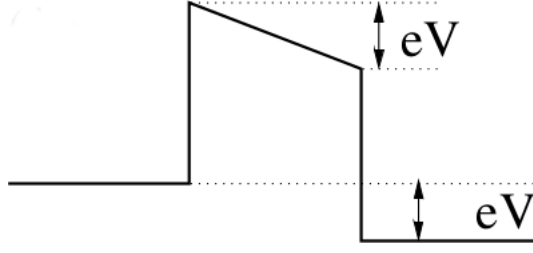


Figura 4 – Barreira de potencial retangular afetada por uma voltagem V . Usando a aproximação WKB, Simmons obteve a corrente de tunelamento (Eq. 2.16) (CUEVAS; SCHEER, 2010).

(LANDAUER, 1957), que examinou o problema de um só canal em apenas uma dimensão. Trabalhos posteriores ao seu obtiveram a expressão da Eq. 2.15, que é útil para os problemas de transporte mesoscópico, onde foi aplicada com muito sucesso. Para uma dedução mais formal, as Ref. (DATTA, 1995) e (VENTRA, 2008) podem ser consultadas.

2.1.1 Modelo de Simmons

A natureza física de T_n foi estabelecida pela Eq. 2.4. Mas, antes de falar sobre os canais de condução da mesma equação, vamos discutir o modelo de Simmons, que toma a ideia que nos levou para a Eq. 2.7 para estabelecer um dos modelos de maior sucesso na transporte mesoscópico. Em 1963, John G. Simmons publicou uma generalização do problema representado na Fig. 3 (SIMMONS, 1963), ao calcular a corrente entre dois líquidos de Fermi através de uma barreira de potencial de forma arbitrária, usando a aproximação WKB para modelar a assimetria resultante da aplicação da voltagem externa⁷ (Fig. 4). Isso seria um modelo para dois eletrodos metálicos e uma camada isolante fina. Para uma barreira retangular, ele encontrou a expressão

$$J = J_0 \left\{ \varphi_B e^{(-A\sqrt{\varphi_B})} - (\varphi_B + eV) e^{(-A\sqrt{\varphi_B + eV})} \right\}, \quad (2.16)$$

em que

$$A = \frac{2\alpha s_B}{\hbar} \sqrt{2m} \quad e \quad J_0 = \frac{e}{2\pi\hbar\alpha^2 s_B^2}, \quad (2.17)$$

sendo s_B a largura, φ_B a altura da barreira e α um fator de correção adimensional. O modelo foi estendido levando em conta as correções da carga imagem⁸, que tem por efeito arredondar os cantos da barreira, reduzindo assim a área e dando mais realismo ao modelo.

⁷ O cálculo foi feito a $T = 0$ K. O efeito da temperatura é considerado através da dependência da constante dielétrica com a temperatura que influencia as características de tunelamento.

⁸ O efeito de carga imagem é a reorganização espacial da densidade de carga induzida em cada eletrodo devido à proximidade do outro condutor.

A partir do trabalho de Simmons foi desenvolvida uma série de modelos para diferentes tipos de mecanismos de transporte, como apresentado a seguir.

Tabela 1 – Possíveis mecanismos de transporte segundo a dependência da corrente com a voltagem e a temperatura (WANG; LEE; REED, 2003).

Mecanismo de condução	Características	Dependência com a temperatura	Dependência com a voltagem
Tunelamento direto	$J \sim \frac{V}{d} e^{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m\Phi}}$	não	$J \sim V$
Tunelamento de Fowler-Nordheim	$J \sim V^2 e^{-\frac{4d\sqrt{2m\Phi}^{3/2}}{3q\hbar V}}$	não	$\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$
Emissão termiônica	$J \sim T^2 e^{-\frac{\Phi - q\sqrt{qV/4\pi\epsilon d}}{kT}}$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$	$\ln(J) \sim V^{1/2}$
Condução por hopping	$J \sim V e^{-\frac{\Phi}{kT}}$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim \frac{1}{T}$	$J \sim V$

Na Tabela 1 são mostrados os possíveis mecanismos de transporte que se aplicam a um isolante mesoscópico. A estrutura de bandas de condução e valência entre dois eletrodos com um isolante entre eles pode ser representado em um modelo de barreira retangular de largura d e altura Φ . (Essa tabela foi adaptada do livro de Sze (SZE, 1981), onde a expressão para o tunelamento direto decorre de uma aproximação da Eq. 2.16 para baixas voltagens). O próprio Simmons mostrou essa aproximação no seu trabalho original (SIMMONS, 1963). O tunelamento de Fowler-Nordheim é um modelo adequado para o processo de emissão de *elétrons frios* de um metal como decorrência da aplicação de um campo: para isso, se assume que o elétron atravessa uma barreira de potencial triangular. O mecanismo de emissão termiônica decorre do fato da temperatura reduzir a função trabalho, que é a energia necessária para tirar uma carga de um eletrodo e transportá-lo até o outro eletrodo através da uma camada isolante. A equação mostrada na Tabela 1 é conhecida como a lei de Richardson (CUEVAS; SCHEER, 2010), que é similar à equação de Arrhenius ($k_r = Ae^{-E_a/kT}$), que expressa a taxa de reação química (k_r) em função da energia de ativação (E_a) e da temperatura. Essa similitude se deve ao fato de que em ambos os casos temos um mecanismo termoativado. Outro mecanismo termoativado é o processo de transferência de cargas descrito pela teoria de Marcus (MARCUS, 1956), cuja expressão também obedece a uma forma similar à equação de Arrhenius. Por último, o mecanismo de hopping para a descrição do transporte tem um caráter ôhmico uma vez que a corrente exibe uma dependência linear com a voltagem. A diferença em relação ao tunelamento direto se deve a que o mecanismo tipo hopping depende da temperatura. Das equações da Tabela 1, podemos considerar que uma característica dos processos balísticos é que eles não dependem da temperatura. Mesmo tendo essas equações sido deduzidas

para camadas semicondutoras, o critério da relação das características corrente-voltagem I-V com a temperatura costuma ser usado para classificar o transporte como balístico, como adotado por Reed (WANG; LEE; REED, 2003) e em outros mais recentes (PIRES; MACDONALD; ELLIOTT, 2013).

2.1.2 Matriz de espalhamento

Um conceito matemático muito importante para a descrição do transporte dentro do marco de espalhamento balístico é a matriz de espalhamento, $\mathbf{S}$, que é a matriz que relaciona o estado inicial e o estado final da partícula em um processo de espalhamento. Por exemplo, no caso do problema da barreira de potencial retangular (Fig. 3), podemos relacionar as funções ψ_I e ψ_{III} da Eq. 2.5 na forma matricial

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

em que

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} r_L & t_R \\ t_L & r_R \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

com t_L e r_L sendo as amplitudes de transmissão e reflexão, e t_R e r_R são as amplitudes de transmissão e reflexão de uma partícula que se move do lado direito para o esquerdo da barreira⁹. Uma das propriedades mais importantes da matriz $\mathbf{S}$ é sua unitariedade, o que se pode demonstrar facilmente para a corrente associada à função de onda da Eq. 2.5. Na região I , temos que

$$J_I(x) = \frac{\hbar k}{m} [|a_1|^2 - |b_1|^2] \quad , \quad (2.20)$$

enquanto para a região III , temos

$$J_{III}(x) = \frac{\hbar k}{m} [|b_2|^2 - |a_2|^2] \quad . \quad (2.21)$$

Então, das Eqs. 2.20 e 2.21, obtemos

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = |b_1|^2 + |b_2|^2 \quad , \quad (2.22)$$

⁹ Temos que se a barreira é simétrica, então $r_L = r_R$ e $t_L = t_R$.

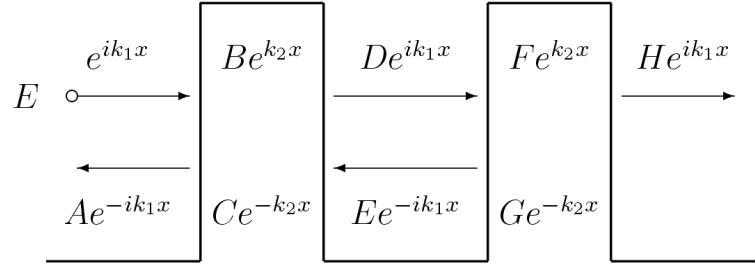


Figura 5 – Espalhamento em uma barreira dupla.

e agora, usando a Eq. 2.18, podemos escrever $|b_1|^2 + |b_2|^2$ como

$$(b_1^* \ b_2^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = (a_1^* \ a_2^*) \mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = (a_1^* \ a_2^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = |a_1|^2 + |a_2|^2, \quad (2.23)$$

o que prova que

$$\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^{-1}. \quad (2.24)$$

Portanto, encontramos que a matriz $\mathbf{S}$ é de fato unitária.

Uma outra propriedade importante da matriz S é que no caso de existir mais de um elemento espalhador, a matriz $\mathbf{S}_T$ que descreve o problema será dada pelo produto das matrizes dos espalhadores individuais

$$\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 \dots \mathbf{S}_N. \quad (2.25)$$

Para melhor entendermos como funciona a Eq. 2.25, vamos usar outro exemplo simples da mecânica quântica unidimensional, o da barreira dupla de potencial, do qual vamos poder extrair informações físicas bastante interessantes. Como vemos na Fig. 5, temos duas barreiras de potencial que vão atuar como dois elementos espalhadores coerentes. (No Apêndice A iremos resolver o problema em maiores detalhes). Da Eq. 2.19, podemos definir as duas matrizes de espalhamento $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ como

$$\mathbf{S}_1 = \begin{pmatrix} r_{L1} & t_{R1} \\ t_{L1} & r_{R1} \end{pmatrix} \quad \mathbf{S}_2 = \begin{pmatrix} r_{L2} & t_{R2} \\ t_{L2} & r_{R2} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

É importante lembrar que a Eq. 2.25 funciona com a suposição de que a coerência de fase é mantida. Usando a Eq. 2.25 e 2.26, temos que os elementos de matriz $\mathbf{S}_T$ são

$$r_L = r_{L1} + \frac{t_{R1} r_{L2} t_{L1}}{1 - r_{R1} r_{L2}} \quad t_L = \frac{t_{L2} t_{L1}}{1 - r_{R1} r_{L2}}, \quad (2.27)$$

para uma partícula viajando da esquerda para direita, e

$$r_R = r_{R2} + \frac{t_{L2}r_{R1}t_{R2}}{1 - r_{R1}r_{L2}} \quad t_R = \frac{t_{R2}t_{R1}}{1 - r_{R1}r_{L2}} \quad , \quad (2.28)$$

da direita para a esquerda. Da Eq. 2.27, podemos encontrar a amplitude de transmissão do problema (ver Apêndice A) na forma

$$T = \frac{T_1 T_2}{1 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(\theta) + R_1 R_2} \quad , \quad (2.29)$$

em que $T_1 = t_1^* t_1$, $T_2 = t_2^* t_2$, $R_1 = r_1^* r_1$, $R_2 = r_2^* r_2$ e $\theta = 4k_1 a + \phi + \beta$. Esse resultado é interessante, pois quando fazemos a aproximação $R_1, R_2 \sim 1$, a Eq. 2.29 se torna

$$T \approx \frac{T_1 T_2}{[1 - \sqrt{R_1 R_2}]^2 + 2\sqrt{R_1 R_2}(1 - \cos(\theta))} \approx \frac{T_1 T_2}{\left[\frac{T_1 + T_2}{2}\right]^2 + 2(1 - \cos(\theta))} \quad . \quad (2.30)$$

Dessa forma, a transmissão vai ser máxima quando o denominador for mínimo, isto é, para

$$\theta_n = 2\pi n \quad . \quad (2.31)$$

Usando a expansão de Taylor para o cosseno no ponto a , $\cos(x - a) \approx 1 - (x - a)^2/2! + \dots$, temos então

$$1 - \cos(\theta - \theta_n) \approx \frac{1}{2}(\theta - \theta_n)^2 \quad . \quad (2.32)$$

Sabendo que $\theta = \theta(E)$, podemos fazer uma segunda expansão, tal que a Eq. 2.32 tome a forma

$$1 - \cos(\theta - \theta_n) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d\theta(E)}{dE} \right)^2 (E - E_n)^2 \quad , \quad (2.33)$$

e, assim, por fim obtemos

$$T(E) \approx \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\left(\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}\right)^2 + (E - E_n)^2} \quad , \quad (2.34)$$

em que $\Gamma_{1,2} = (dE/d\theta)T_{1,2}$. Podemos interpretar os parâmetros Γ_1 e Γ_2 como sendo a taxa com a qual um elétron atravessa cada uma das barreiras para chegar aos eletrodos.

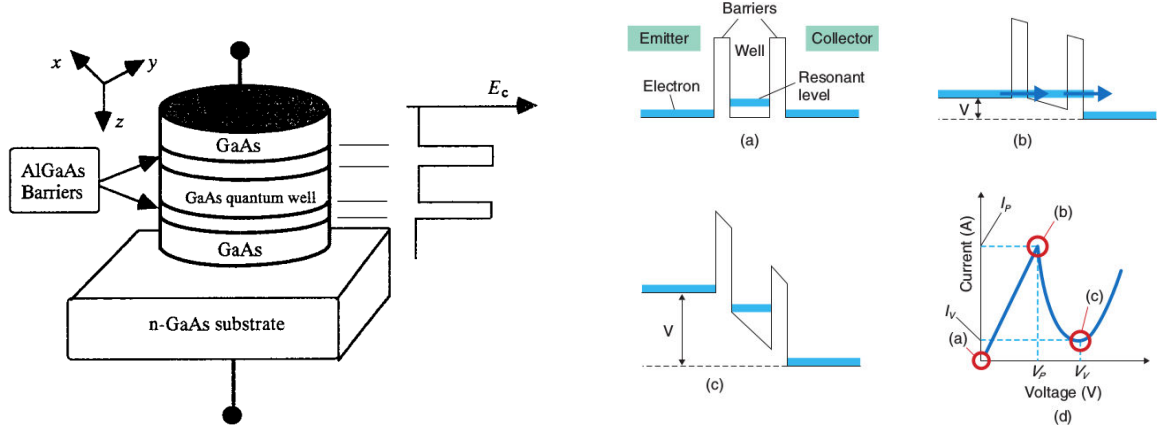


Figura 6 – Heteroestrutura semicondutora de camadas de GaAs e AlGaAs formando um sistema de dupla barreira de potencial (CAPASSO; DATTA, 2008). Mecanismo de funcionamento de um diodo de tunelamento ressonante (SUGIYAMA; ASADA, 2011).

A Eq. 2.34 permite uma interpretação interessante. Lembremos que na Eq. 2.27 as amplitudes de reflexão são R_{R1} e R_{L2} . Muito embora essas grandezas sejam conceitualmente diferentes, nós eliminamos os subíndices devido a que para um problema simétrico, R_{R1} e R_{L2} têm a mesma expressão algébrica e também para não sobrecarregar a notação R_{R1} é a amplitude de reflexão de uma partícula viajando de direita para esquerda e então a função de onda da partícula refletida nesse caso será De^{ik_1x} (ver Fig. 5), ou seja, isso corresponde ao transporte no sentido positivo do eixo x . Já R_{L2} é a amplitude de reflexão de uma partícula viajando de esquerda a direita e então a função de onda será Ee^{-ik_1x} (ver Fig. 5), ou seja, com o transporte no sentido negativo. Assim, quando fazemos a aproximação $R_{R1}, R_{L2} \sim 1$, estamos no caso em que a partícula fica *presa* entre as duas barreiras, e nessa situação vamos ter valores de energia, E_n para os quais a probabilidade de transmissão é 1, de modo que as barreiras são considerados como transparentes para a partícula.

A Eq. 2.34 tem um importante sucesso na explicação da física de um dispositivo chamado diodo de tunelamento ressonante, o qual consiste em três camadas de GaAs, tendo uma camada de AlGaAs entre as camadas de GaAs, como se mostra na Fig. 6 (CAPASSO; DATTA, 2008). O diagrama de bandas desse sistema pode ser representado como duas barreiras de potencial retangulares. Como discutido nesta seção, entre essas barreiras temos um poço quântico para o qual os estados de energia são discretos. Na Fig. 6 se mostra o mecanismo de funcionamento de um diodo de tunelamento ressonante (SUGIYAMA; ASADA, 2011). Quando se aplica uma voltagem, as bandas da heteroestrutura se deformam como mostrado na Fig. 6 (b) e (c). Quando a banda de condução do GaAs entra em ressonância com um estado discreto do poço quântico, a corrente passa por um máximo Fig. 6 (b). Se a voltagem continua aumentando, a banda de condução deixa a condição de ressonância, o que leva a uma diminuição da corrente, já que a transmissão volta a

ser menor do que 1. A Eq. 2.34 é conhecida como a equação de Breit-Wigner (BREIT; WIGNER, 1936), que é muito usada na interpretação do transporte eletrônico nanoscópico, por conta de sua relação com o fenômeno de espalhamento.

2.2 Função de Green na abordagem de Landauer

Nesta seção vamos introduzir o conceito da função de Green, uma ferramenta muito importante para o estudo do transporte de cargas em nanodispositivos. Para um hamiltoniano $\hat{H}$ que satisfaça a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\Psi(t)\rangle , \quad (2.35)$$

a Eq. 2.35 toma a forma

$$\hat{L}\Psi(t) = f(t) , \quad (2.36)$$

com $\hat{L} = i\hbar d/dt - \hat{H}$ e $f(t) = 0$. A Eq. 2.36 tem a forma de uma equação diferencial. Então a função de Green $\hat{G}(t)$ pode ser definida como

$$\hat{L}\hat{G}(t) = \hat{1}\delta(t) , \quad (2.37)$$

que, no contexto de teoria das equações diferenciais, satisfaz a Eq. 2.37. Se o hamiltoniano $\hat{H}$ é escrito na forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} , \quad (2.38)$$

ou seja, o sistema que pretendemos estudar sofre uma perturbação em um determinado instante de tempo, vamos ter então duas funções de Green

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \hat{H} \right) \hat{G}^{\pm}(t) = \hat{1}\delta(t) , \quad (2.39)$$

em que os símbolos $+$ e $-$ correspondem às condições de fronteira da equação diferencial. A solução da Eq. 2.39 é dada por

$$\hat{G}^+(t) = \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} , \quad (2.40)$$

ou

$$\hat{G}^-(t) = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ \frac{i}{\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} & t < 0 \end{cases}, \quad (2.41)$$

denominadas de função de Green retardada $\hat{G}^+(t)$ e função de Green avançada $\hat{G}^-(t)$. Das Eqs. 2.40 e 2.41 é fácil ver que $\hat{G}^-(t)$ vai descrever o nosso sistema antes da perturbação e $\hat{G}^+(t)$ irá descrever o nosso sistema depois da perturbação. Assim, podemos dizer que $\hat{G}$ vai ter a informação sobre como nosso sistema era antes e depois de que a perturbação faça algum efeito. Se o sistema que descreve $\hat{H}$ é uma carga que se transporta através de um dispositivo que, de alguma forma, vai modificar sua passagem, $\hat{G}$ descreve sua propagação, em outras palavras $\hat{G}$ é um propagador.

Trabalhando em um regime estacionário, como temos feito até agora, podemos expressar $\hat{G}$ em função da energia usando as transformações

$$\hat{G}^+(E) = \int_0^{+\infty} e^{iEt/\hbar} e^{-\epsilon t/\hbar} \hat{G}^+(t) dt, \quad (2.42)$$

e

$$\hat{G}^-(E) = \int_{-\infty}^0 e^{iEt/\hbar} e^{+\epsilon t/\hbar} \hat{G}^-(t) dt, \quad (2.43)$$

em que os termos $e^{-\epsilon t/\hbar}$ e $e^{+\epsilon t/\hbar}$ foram adicionados para assegurar que as funções convirjam nos limites $t \rightarrow -\infty$ na Eq. 2.42 e $t \rightarrow +\infty$ na Eq. 2.43. Para integrar as expressões 2.42 e 2.43, usamos as Eqs. 2.40 e 2.41, tendo como resultado

$$\hat{G}^+(E) = \frac{\hat{1}}{E + i\epsilon - \hat{H}} \quad \hat{G}^-(E) = \frac{\hat{1}}{E - i\epsilon - \hat{H}}. \quad (2.44)$$

Da mesma forma, podemos definir as funções de Green retardada e avançada correspondentes ao hamiltoniano $\bar{H}_0$

$$\hat{G}_0^+(E) = \frac{\hat{1}}{E + i\epsilon - \bar{H}_0} \quad \hat{G}_0^-(E) = \frac{\hat{1}}{E - i\epsilon - \bar{H}_0}. \quad (2.45)$$

Uma das razões mais fortes para usar a função de Green é que se pode conhecer a função de Green $\hat{G}$ a partir da função de Green não perturbada $\hat{G}_0$, na forma

$$\hat{G}^\pm(E) = \hat{G}_0^\pm(E) + \hat{G}_0^\pm(E) \hat{V} \hat{G}^\pm(E). \quad (2.46)$$

A Eq. 2.46, que é conhecida como equação de Dyson pode ser facilmente deduzida das Eqs. 2.44 e 2.45.

2.2.1 Matriz T

Da Eq. 2.15 podemos calcular a corrente e a condutância, uma vez conhecida a função de transmissão. Como visto nas seções anteriores, para problemas onde se possa usar a aproximação de massa efetiva podemos conhecer $T(E)$ a partir das condições de contorno. Uma dificuldade porém é que o formalismo de Landauer, usando a matriz de espalhamento, não nos diz como encontrar $T(E)$ propriamente dita. Para isso, a função de Green se faz especialmente útil. Como visto, a função de Green para um determinado sistema é definida a partir do hamiltoniano que o descreve. Nesta seção vamos relacionar a função de Green com a função de transmissão (Eq. 2.15).

Primeiro consideramos um sistema físico descrito pelo hamiltoniano $\hat{H}_0$, que irá ser modificado por uma perturbação $\hat{V}$, em que $|\varphi\rangle$ é um autoestado correspondente a nosso sistema sem perturbação e $|\psi\rangle$ um autoestado do sistema perturbado. Com isso, a equação de autovalores para as duas situações se torna

$$\hat{H}_0|\varphi\rangle = E_0|\varphi\rangle \quad , \quad (2.47)$$

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad . \quad (2.48)$$

Da Eq. 2.48, podemos fazer

$$(E\hat{I} - \hat{H}_0)|\psi\rangle = \hat{V}|\psi\rangle + (E\hat{I} - \hat{H}_0)|\varphi\rangle \quad ,$$

em que o termo $(E\hat{I} - \hat{H}_0)|\varphi\rangle$ foi incluído no lado direito para satisfazer à condição $|\psi\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$ quando $\hat{V} \rightarrow 0$. Multiplicando por $(E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1}$ nos dois lados, temos

$$(E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1}(E\hat{I} - \hat{H}_0)|\psi\rangle = (E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1}\hat{V}|\psi\rangle + (E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1}(E\hat{I} - \hat{H}_0)|\varphi\rangle \quad ,$$

ou

$$|\psi\rangle = \hat{G}_0(E)\hat{V}|\psi\rangle + |\varphi\rangle \quad . \quad (2.49)$$

A expressão 2.49 é conhecida como a equação de Lippmann-Schwinger¹⁰. Como a função de Green pode ser retardada ou avançada, a Eq. 2.49 pode ser escrita como

$$|\psi^\pm\rangle = \hat{G}_0^\pm(E)\hat{V}|\psi^\pm\rangle + |\varphi\rangle \quad ,$$

¹⁰ Na Eq. 2.49 usamos $(E\hat{I} - \hat{H}_0)\hat{G}_0 = \hat{1}$, que vem da Eq. 2.45.

e, a partir da Eq. 2.46, $|\psi\rangle$ pode ser escrita como

$$|\psi\rangle = (\hat{I} + \hat{G}_0\hat{V} + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V} + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V} + \dots)|\varphi\rangle ,$$

$$|\psi\rangle = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[\sum_{x=0}^m (\hat{G}_0\hat{V})^x \right] |\varphi\rangle \Omega = \hat{\Omega}^\pm |\varphi\rangle ,$$

em que

$$\hat{\Omega}^\pm = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[\sum_{x=0}^m (\hat{G}_0^\pm \hat{V})^x \right] , \quad (2.50)$$

é o operador de Møller (MOLLER, 1945). Esse operador observa as seguintes propriedades

$$\hat{\Omega}^\pm = \hat{G}^\pm \hat{V} + \hat{I} , \quad (2.51)$$

$$\hat{\Omega}^\pm = \hat{G}_0^\pm \hat{T} + \hat{I} , \quad (2.52)$$

$$\hat{G}_0^\pm \hat{T}^\pm = \hat{G}^\pm \hat{V} , \quad (2.53)$$

sendo

$$\hat{G}^\pm = \hat{G}_0^\pm + \hat{G}_0^\pm \hat{V} \hat{G}_0^\pm + \hat{G}_0^\pm \hat{V} \hat{G}_0^\pm \hat{V} \hat{G}_0^\pm + \dots ,$$

e

$$\hat{T} = \hat{V} \hat{G}^\pm \hat{V} + \hat{V} , \quad (2.54)$$

em que $\hat{T}$ se denomina a matriz T ou matriz de transição¹¹.

2.2.2 Função de transmissão

Iremos agora aplicar o formalismo de espalhamento ao sistema mostrado na Fig. 7, com uma onda incidindo do lado esquerdo e sendo transmitida para o lado direito. Usando o operador de Möller, podemos conectar o sistema sem perturbação com o sistema perturbado, na forma

$$|\psi_R\rangle = \hat{\Omega}^+ |\varphi_R\rangle \quad |\psi_L\rangle = \hat{\Omega}^- |\varphi_L\rangle ,$$

¹¹ Na literatura especializada, as matrizes de espalhamento S e a matriz dada por Eq. 2.54 são denominadas respectivamente matriz-S e matriz-T.

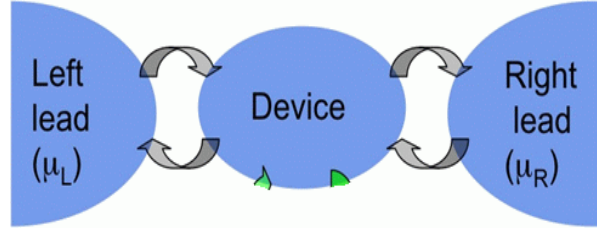


Figura 7 – Sistema formado por dois eletrodos e um dispositivo no centro.

onde S_{LR} é o elemento de matriz da matriz de espalhamento

$$\begin{aligned}
 S_{LR} &= \langle \psi_L | \psi_R \rangle = \langle \psi_L | \hat{\Omega}^+ | \varphi_R \rangle = \langle \psi_L | \hat{G}^+ \hat{V} + \hat{I} | \varphi_R \rangle , \\
 &= \langle \psi_L | \varphi_R \rangle + \langle \psi_L | \hat{G}^+ \hat{V} | \varphi_R \rangle = \langle \varphi_L | (\hat{\Omega}^-)^\dagger | \varphi_R \rangle + \langle \psi_L | \hat{G}^+ \hat{V} | \varphi_R \rangle , \\
 &= \langle \varphi_L | (\hat{I} + \hat{V} \hat{G}^+) | \varphi_R \rangle + \langle \psi_L | \hat{G}^+ \hat{V} | \varphi_R \rangle , \\
 &= \langle \varphi_L | \varphi_R \rangle + \langle \varphi_L | \hat{V} \hat{G}^+ | \varphi_R \rangle + \langle \psi_L | \hat{G}^+ \hat{V} | \varphi_R \rangle .
 \end{aligned}$$

Agora podemos usar $\hat{1} = \sum_N |\varphi_N\rangle \langle \varphi_N|$ e $\hat{1} = \sum_M |\psi_M\rangle \langle \psi_M|$, e então

$$\begin{aligned}
 S_{LR} &= \delta_{LR} + \langle \varphi_L | \hat{T} \hat{G}_0^+ | \varphi_R \rangle + \sum_M \langle \psi_L | \hat{G}^+ | \psi_M \rangle \langle \psi_M | \hat{V} | \varphi_R \rangle , \\
 &= \delta_{LR} + \sum_N \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_N \rangle \langle \varphi_N | \hat{G}_0^+ | \varphi_R \rangle + \sum_M \langle \psi_L | \hat{G}^+ | \psi_M \rangle \langle \psi_M | \hat{V} | \varphi_R \rangle ,
 \end{aligned}$$

com,

$$S_{LR} = \delta_{LR} + \sum_N \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_N \rangle \langle \varphi_N | \hat{G}_0^+ | \varphi_R \rangle + \sum_M \langle \psi_L | \hat{G}^+ | \psi_M \rangle \langle \varphi_M | (\hat{\Omega}^-)^\dagger \hat{V} | \varphi_R \rangle . \quad (2.55)$$

Usando agora as equações 2.51 e 2.54, temos

$$\hat{\Omega}^- = \hat{G}^- \hat{V} + \hat{I} ,$$

$$(\hat{\Omega}^-)^\dagger = \hat{V} \hat{G}^+ + \hat{I} ,$$

e

$$(\hat{\Omega}^-)^\dagger \hat{V} = \hat{V} \hat{G}^+ \hat{V} + \hat{V} = \hat{T} \quad .$$

Substituindo na Eq. 2.55, temos então

$$S_{LR} = \delta_{LR} + \sum_N \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_N \rangle \langle \varphi_N | \hat{G}_0^+ | \varphi_R \rangle + \sum_M \langle \psi_L | \hat{G}^+ | \psi_M \rangle \langle \varphi_M | \hat{T} | \varphi_R \rangle \quad . \quad (2.56)$$

Como $\hat{G}_0^+ = (E - \hat{H}_0 + i\eta)$ e $\hat{G}^+ = (E - \hat{H} + i\eta)$ são diagonais nas bases $\{|\varphi_N\rangle\}$ e $\{|\psi_M\rangle\}$, respectivamente, obtemos

$$\langle \varphi_N | \hat{G}_0^+ | \varphi_R \rangle = \langle \varphi_N | \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\eta} | \varphi_R \rangle = \frac{\langle \varphi_N | \varphi_R \rangle}{E - E_R + i\eta} = \frac{\delta_{N,R}}{E - E_R + i\eta} \quad .$$

Da mesma forma, para o caso de $\hat{G}^+$, temos

$$\langle \psi_L | \hat{G}^+ | \psi_M \rangle = \langle \psi_L | \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} | \psi_M \rangle = \frac{\langle \psi_L | \psi_M \rangle}{E - \bar{E}_M + i\eta} = \frac{\delta_{L,M}}{E - \bar{E}_M + i\eta} \quad .$$

Dado que estamos considerando uma densidade de estados dos eletrodos *quase contínua* em comparação com o que ocorre para o dispositivo, podemos afirmar que para cada autovalor deste último teremos um autovalor dos eletrodos com a mesma energia, e portanto $\bar{E}_M \approx E_M$. Outra consideração é que, devido ao fato de que nas duas equações anteriores E representa a energia que o sistema pode adotar, e como os eletrodos têm estados com autoenergias contínuas E_R e E_L , se pode substituir E_L e E_R no lugar de E respectivamente, obtendo

$$\langle \varphi_N | \hat{G}_0^+ | \varphi_R \rangle = \frac{\delta_{N,R}}{E_L - E_R + i\eta} \quad , \quad (2.57)$$

$$\langle \psi_L | \hat{G}^+ | \psi_M \rangle = \frac{\delta_{L,M}}{E_R - E_M + i\eta} \quad . \quad (2.58)$$

Substituindo as Eq. 2.57 e 2.58 na Eq. 2.56, temos

$$\begin{aligned} S_{LR} &= \delta_{LR} + \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_R \rangle \left[\frac{1}{E_R - E_L + i\eta} + \frac{1}{E_L - E_R + i\eta} \right] \quad , \\ &= \delta_{LR} - 2i\pi \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_R \rangle \delta(E_L - E_R) \quad , \end{aligned} \quad (2.59)$$

que nos permite obter o elemento de matriz $\hat{S}$. Multiplicando a Eq. 2.59 pelo conjugado complexo, temos

$$|\hat{S}_{LR}|^2 = \hat{S}_{LR}\hat{S}_{LR}^\dagger = \delta_{LR}^2 - 4\pi^2|\hat{T}_{LR}|^2\delta^2(E_L - E_R) \quad .$$

Por sua vez, da propriedade da função delta de Dirac $h(x)\delta(x-a) = h(a)\delta(x-a)$, temos que

$$\delta^2(E_L - E_R) = \delta(E_L - E_R)\delta(0) \quad . \quad (2.60)$$

Definindo a delta de Dirac como sendo o limite

$$\delta(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} e^{iEt/\hbar} dE \quad , \quad (2.61)$$

podemos então dizer que

$$\delta(0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi\hbar} \quad ,$$

e, portanto, $|\hat{S}_{LR}|^2$ pode ser escrito como

$$|\hat{S}_{LR}|^2 = \hat{S}_{LR}\hat{S}_{LR}^\dagger = \delta_{LR}^2 - 4\pi^2|\hat{T}_{LR}|^2\delta(E_L - E_R) \left(\frac{t}{2\pi\hbar} \right) \quad . \quad (2.62)$$

A Eq. 2.62 é muito importante, porque permite relacionar a matriz de espalhamento $\hat{S}$ com a função de Green do sistema perturbado $\hat{G}$ e a perturbação $\hat{V}$, através da matriz $\hat{T}$.

Para um canal de condução do dispositivo, temos que a corrente é

$$I = e \frac{d}{dt} |\hat{S}_{LR}|^2 \quad ,$$

e, usando a Eq. 2.62, temos

$$I = e \frac{d}{dt} |\hat{S}_{LR}|^2 = \frac{2\pi e}{\hbar} |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) \quad . \quad (2.63)$$

Somando agora sobre todos os níveis de energia na janela de Fermi, encontramos a corrente como sendo

$$I_{LR} = \sum_L \sum_R \frac{2\pi e}{\hbar} |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) = \sum_L \sum_R \frac{2\pi e}{\hbar} |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) f_L(E_L) (1 - f_R(E_R)) \quad ,$$

em que a função de distribuição de Fermi $f_L(E_L)$ corresponde aos estados ocupados do lado esquerdo, enquanto a função $1 - f_R(E_R)$ aos estados desocupados do lado direito.

Substituindo os somatórios por uma integral sobre a energia, $\sum_L \rightarrow \int \rho_L(E_L) dE_L$ e $\sum_R \rightarrow \int \rho_R(E_R) dE_R$, temos

$$\begin{aligned}
 I_{LR} &= \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_L(E_L) \rho_R(E_R) |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) f_L(E_L) (1 - f_R(E_R)) dE_L dE_R \\
 &= \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_R(E_R) (1 - f_R(E_R)) \left[\int_{-\infty}^{\infty} |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) \rho_L(E_L) f_L(E_L) dE_L \right] dE_R \\
 &= \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_R(E_R) (1 - f_R(E_R)) |\hat{T}_{LR}|^2 \rho_L(E_R) f_L(E_R) dE_R .
 \end{aligned}$$

Como mencionado acima, tanto E_R como E_L são parâmetros que varrem todo o espectro. Assim, podemos usar apenas a variável E , na forma

$$I_{LR} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_R(E) \rho_L(E) |\hat{T}_{LR}|^2 f_L(E) (1 - f_R(E)) dE . \quad (2.64)$$

Para uma onda incidente vindo do lado direito e sendo transmitida para o lado esquerdo, a corrente seria

$$I_{RL} = \sum_R \sum_L^{oc} \frac{2\pi e}{\hbar} |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) ,$$

em que $|\hat{T}_{LR}|^2 = |\hat{T}_{RL}|^2$ e $\delta(E_L - E_R) = \delta(E_R - E_L)$. Usando a função de distribuição de Fermi, podemos escrever a equação anterior como

$$I_{RL} = \sum_L \sum_R \frac{2\pi e}{\hbar} |\hat{T}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) f_R(E_R) (1 - f_L(E_L)) , \quad (2.65)$$

e, usando os mesmos argumentos usadas para obter a Eq. 2.64, a Eq. 2.65 se transforma em

$$I_{RL} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_R(E) \rho_L(E) |\hat{T}_{LR}|^2 f_R(E) (1 - f_L(E)) dE .$$

Portanto, a corrente total é

$$I = I_{LR} - I_{RL} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_L(E) \rho_R(E) |\hat{T}_{LR}|^2 (f_L(E) - f_R(E)) dE . \quad (2.66)$$

Podemos calcular $T_{LR} = \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_R \rangle$, definindo

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \hat{H}_L & 0 & 0 \\ 0 & \hat{H}_C & 0 \\ 0 & 0 & \hat{H}_R \end{pmatrix}, \quad (2.67)$$

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{V}_L & 0 \\ \hat{V}_L^\dagger & 0 & \hat{V}_R^\dagger \\ 0 & \hat{V}_R & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.68)$$

e

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \hat{G}_{LL} & \hat{G}_{LC} & \hat{G}_{LR} \\ \hat{G}_{CL} & \hat{G}_{CC} & \hat{G}_{CR} \\ \hat{G}_{RL} & \hat{G}_{RC} & \hat{G}_{RR} \end{pmatrix}, \quad (2.69)$$

em que $\hat{G} = [E - (\hat{H}_0 + \hat{V})]^{-1}$. Usando a Eq. 2.54, $\hat{T} = \hat{V}\hat{G}\hat{V} + \hat{V}$, podemos encontrar o valor de T_{LR} . Então multiplicando $\hat{G}$ e $\hat{V}$

$$\hat{G}\hat{V} = \begin{pmatrix} \hat{G}_{LC}\hat{V}_L^\dagger & \hat{G}_{LL}\hat{V}_L + \hat{G}_{LR}\hat{V}_R & \hat{G}_{LC}\hat{V}_R^\dagger \\ \hat{G}_{CC}\hat{V}_L^\dagger & \hat{G}_{CL}\hat{V}_L + \hat{G}_{CR}\hat{V}_R & \hat{G}_{CC}\hat{V}_R^\dagger \\ \hat{G}_{RC}\hat{V}_L^\dagger & \hat{G}_{RL}\hat{V}_L + \hat{G}_{RR}\hat{V}_R & \hat{G}_{RC}\hat{V}_R^\dagger \end{pmatrix},$$

podemos calcular $\hat{V}\hat{G}\hat{V}$ na forma

$$\begin{pmatrix} \hat{V}_L\hat{G}_{CC}\hat{V}_L^\dagger & \hat{V}_L\hat{G}_{CL}\hat{V}_L + \hat{V}_L\hat{G}_{CR}\hat{V}_R & \hat{V}_L\hat{G}_{CC}\hat{V}_R^\dagger \\ \hat{V}_L^\dagger\hat{G}_{LC}\hat{V}_L^\dagger + \hat{V}_R^\dagger\hat{G}_{RC}\hat{V}_L^\dagger & \hat{V}_L^\dagger\hat{G}_{LL}\hat{V}_L + \hat{V}_L^\dagger\hat{G}_{LR}\hat{V}_R + \hat{V}_R^\dagger\hat{G}_{RL}\hat{V}_L + \hat{V}_R^\dagger\hat{G}_{RR}\hat{V}_R & \hat{V}_L^\dagger\hat{G}_{LC}\hat{V}_R^\dagger + \hat{V}_R^\dagger\hat{G}_{RC}\hat{V}_R^\dagger \\ \hat{V}_R\hat{G}_{CC}\hat{V}_L^\dagger & \hat{V}_R\hat{G}_{CL}\hat{V}_L + \hat{V}_R\hat{G}_{CR}\hat{V}_R & \hat{V}_R\hat{G}_{CC}\hat{V}_R^\dagger \end{pmatrix},$$

e, por fim¹² $\hat{V}\hat{G}\hat{V} + \hat{V}$. Então, sabendo que

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{LL} & \hat{T}_{LC} & \hat{T}_{LR} \\ \hat{T}_{CL} & \hat{T}_{CC} & \hat{T}_{CR} \\ \hat{T}_{RL} & \hat{T}_{RC} & \hat{T}_{RR} \end{pmatrix}.$$

podemos identificar o termo T_{LR} como

$$T_{LR} = \langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_R \rangle = \langle \varphi_L | \hat{V}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{V}_R^\dagger | \varphi_R \rangle,$$

¹² Por razões de economia de espaço não mostramos a matriz $\hat{V}\hat{G}\hat{V} + \hat{V}$, muito embora seja bastante simples obter os elementos dessa matriz, pois para isso basta somar a perturbação dada pela Eq. 2.68.

e

$$T_{LR}^\dagger = [\langle \varphi_L | \hat{T} | \varphi_R \rangle]^\dagger = \langle \varphi_R | \hat{V}_R \hat{G}_{CC}^- \hat{V}_L^\dagger | \varphi_L \rangle .$$

Multiplicando os dois termos, obtemos

$$|T_{LR}|^2 = \langle \varphi_L | \hat{V}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{V}_R^\dagger | \varphi_R \rangle \langle \varphi_R | \hat{V}_R \hat{G}_{CC}^- \hat{V}_L^\dagger | \varphi_L \rangle ,$$

e introduzindo $I = \sum_N |\varphi_N\rangle \langle \varphi_N|$ na equação, temos

$$|T_{LR}|^2 = \sum_N \langle \varphi_L | \hat{V}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{V}_R^\dagger | \varphi_R \rangle \langle \varphi_R | \hat{V}_R \hat{G}_{CC}^- | \varphi_N \rangle \langle \varphi_N | \hat{V}_L^\dagger | \varphi_L \rangle ,$$

$$|T_{LR}|^2 = \sum_N \langle \varphi_N | \hat{V}_L^\dagger | \varphi_L \rangle \langle \varphi_L | \hat{V}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{V}_R^\dagger | \varphi_R \rangle \langle \varphi_R | \hat{V}_R \hat{G}_{CC}^- | \varphi_N \rangle . \quad (2.70)$$

Substituindo a Eq. 2.70 na Eq. 2.66, obtemos

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_L(E) \rho_R(E) \sum_N \langle \varphi_N | \hat{V}_L^\dagger | \varphi_L \rangle \langle \varphi_L | \hat{V}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{V}_R^\dagger | \varphi_R \rangle \langle \varphi_R | \hat{V}_R \hat{G}_{CC}^- | \varphi_N \rangle (f_L(E) - f_R(E)) dE ,$$

e, definindo

$$\hat{\Gamma}_L = 2\pi \rho_L(E) \hat{V}_L^\dagger | \varphi_L \rangle \langle \varphi_L | \hat{V}_L ,$$

e

$$\hat{\Gamma}_R = 2\pi \rho_R(E) \hat{V}_R^\dagger | \varphi_R \rangle \langle \varphi_R | \hat{V}_R ,$$

com

$$\sum_N \langle \varphi_N | \hat{\Gamma}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{\Gamma}_R \hat{G}_{CC}^- | \varphi_N \rangle = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}[\hat{\Gamma}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{\Gamma}_R \hat{G}_{CC}^-] ,$$

chegamos à expressão da corrente no formalismo da função de Green de não equilíbrio no limite de Landauer, sob a forma

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr}[\hat{\Gamma}_L \hat{G}_{CC}^+ \hat{\Gamma}_R \hat{G}_{CC}^-] (f_L(E) - f_R(E)) dE . \quad (2.71)$$

Neste capítulo discutimos as bases do transporte coerente ou também denominado balístico. Foi apresentado o modo como a abordagem de Landauer trata o problema do

transporte a partir do modelo físico mais simples, que é a barreira de potencial retangular. Depois passamos a discutir o modelo de Simmons, que é ainda utilizado na interpretação de resultados experimentais, e que consiste em modificar modelo de potencial retangular para torná-lo mais realista. O conceito de matriz espalhamento foi introduzido para permitir tratar o problema de uma forma mais simples, sendo que se pode facilmente lidar com mais de uma barreira de potencial, como se mostra na Seção 2.1.2, onde obtivemos a fórmula de Breit-Wigner (Eq. 2.34) para um sistema de dupla barreira. Nos capítulos posteriores, veremos que a fórmula de Breit-Wigner tem uma aplicabilidade mais vasta. Depois de abordar as características mais importantes do transporte coerente, apresentamos a função de Green como uma ferramenta mais efetiva para estudar o transporte de sistemas reais. O método da função de Green estabelece os hamiltonianos da molécula e de dois eletrodos por separado, tratando o acoplamento entre esses três sistemas como uma perturbação. Todos esses elementos antes mencionados estão estabelecidos no contexto de equilíbrio; porém, quando se aplica uma voltagem, o sistema sai desse estado e, portanto, é necessário considerar essa situação isso no formalismo de transporte, o que será feito no próximo capítulo.

3 FUNÇÃO DE GREEN NA TEORIA DA PERTURBAÇÃO

Um tratamento bastante usado para estudar transporte em nanoestruturas é o formalismo de Keldysh, ou formalismo da função de Green de não equilíbrio (Non-Equilibrium Green Function, NEGF) (MEIR; WINGREEN, 1992). Ele foi desenvolvido por Kadanoff e Baym (KADANOFF; BAYM, 1962), assim como por Keldysh (KELDYSH, 1964), nos anos de 1962 e 1964, respectivamente, e pode ser usado para a descrição do transporte de cargas, uma vez que é um problema de estatística fora do equilíbrio. Além disso, ele permite incorporar correlações entre elétrons e interações inelásticas através de métodos perturbativos que envolvem a função de Green. Antes de começar a descrever o formalismo de Keldysh, vamos primeiro apresentar algumas noções do método da função de Green no equilíbrio.

3.1 Formalismo da função de Green no equilíbrio

Existem três tipos de representações para formulação da mecânica quântica. Temos a representação de Schrödinger, a de Heisenberg e a de interação. A representação de Schrödinger é aquela na qual os vetores (estados) são os que evoluem no tempo, enquanto que na representação de Heisenberg isso ocorre para observáveis. Já na representação de interação, temos que tanto os vetores estados como os observáveis evoluem no tempo. Isso pode ser escrito como

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_S(t)\rangle = \hat{H}|\Psi_S(t)\rangle \quad , \quad (3.1)$$

em que o subscrito S indica que o estado $|\Psi\rangle$ está na representação de Schrödinger e

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}_H(t) = [\hat{O}_H, \hat{H}] \quad , \quad (3.2)$$

com o subscrito H denotando que o operador $\hat{O}$ está na representação de Heisenberg. Para a representação de interação, vamos definir o hamiltoniano na forma

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

de modo que as equações de movimento do vetor estado e do operador na representação de interação passem a ser

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_I(t)\rangle = \hat{V}_I|\Psi_I(t)\rangle . \quad (3.3)$$

e

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}_I(t) = [\hat{O}_I, \hat{H}_0] , \quad (3.4)$$

A representação de interação é muito conveniente para o tratamento de métodos perturbativos. Como $\hat{H}_0$ representa o sistema sem perturbação, podemos então colocar toda a parte perturbativa em $\hat{V}$, incluindo, por exemplo, a interação entre as partículas. Da Eq. 3.4 temos que a evolução temporal do operador $\hat{O}$ vai depender só de $\hat{H}_0$, ou seja, o operador $\hat{O}$ vai evoluir *livremente*, deixando a perturbação tomar conta apenas da evolução dos vetores estados através do operador evolução temporal, na forma

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{S}(t, t_0)|\Psi_I(t_0)\rangle , \quad (3.5)$$

em que $\hat{S}(t, t_0)$ é o operador evolução temporal¹. Ele pode ser expresso como

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0 t} e^{-i\hat{H}(t-t_0)} e^{-i\hat{H}_0 t_0} , \quad (3.6)$$

ou, se resolvemos iterativamente a Eq. 3.3, também é possível escrever ²

$$\hat{S}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T}[\hat{V}_I(t_1)\hat{V}_I(t_2)\dots\hat{V}_I(t_n)] . \quad (3.7)$$

Na representação de Heisenberg, o valor esperado de $\hat{O}$ é

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \Psi_H | \hat{O}_H | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} , \quad (3.8)$$

¹ Lamentavelmente, o símbolo $\hat{S}$ adotado para o operador de evolução temporal é o mesmo que o usado para a matriz de espalhamento. Perceba, porém, que no caso do operador de evolução temporal o argumento é (t, t') .

² O mesmo comentário da nota 1 vale para $\hat{T}$ como operador transmissão e como operador de evolução temporal.

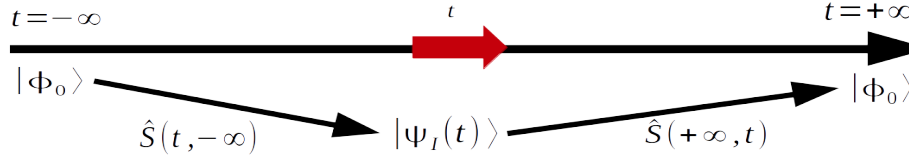


Figura 8 – Evolução temporal do vetor estado $|\Psi_I(t)\rangle$. A simetria temporal de um problema em equilíbrio permite usar a aproximação adiabática nos dois sentidos do tempo, ou seja $t \rightarrow -\infty$ e $t \rightarrow +\infty$.

e para mudar da representação de Heisenberg para a representação de interação, usamos o fato de que $|\Psi_H\rangle = \hat{S}(0, t)|\Psi_I(t)\rangle$ e $\hat{O}_H(t) = \hat{S}(0, t)\hat{O}_I(t)\hat{S}(t, 0)$. Dessa maneira, a Eq. 3.8 pode ser escrita como

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \Psi_I | \hat{S}(t, 0) \hat{S}(0, t) \hat{O}_I \hat{S}(t, 0) \hat{S}(0, t) | \Psi_I \rangle}{\langle \Psi_I | \hat{S}(t, 0) \hat{S}(0, t) | \Psi_I \rangle} = \frac{\langle \Psi_I | \hat{O}_I | \Psi_I \rangle}{\langle \Psi_I | \Psi_I \rangle}, \quad (3.9)$$

em que, tanto no numerador quanto no denominador, usamos as propriedades do operador de evolução $\hat{S}(t, t')\hat{S}(t', t'') = \hat{S}(t, t'')$ e $\hat{S}(t, t) = \hat{1}$. Para expressar a Eq. 3.9 em termos de $|\phi_0\rangle$, vamos usar o teorema de Gell-man e Low (FETTER; WALECKA, 1971), que permite relacionar o estado $|\Psi_I(t)\rangle$ com o estado fundamental não perturbado $|\phi_0\rangle$, assumindo que tanto no passado ($-\infty$) como no futuro ($+\infty$), $|\Psi_I(t)\rangle$ é igual a $|\phi_0\rangle$,

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{S}(t, -\infty)|\phi_0\rangle \quad e \quad \langle \Psi_I(t) | = \langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, t), \quad (3.10)$$

no que é conhecido como a aproximação adiabática. A Eq. 3.10 só é possível devido à simetria temporal que se tem na situação de equilíbrio. A evolução dos operadores e os vetores estados se desenvolve durante o tempo representado pela seta de cor preta na Fig 8. Isso não é mais verdade para o caso de um problema fora do equilíbrio. A evolução temporal de $|\Psi_I(t_0)\rangle$ está dada pela Eq. 3.5, $|\Psi_I(t)\rangle = \hat{S}(t, t_0)|\Psi_I(t_0)\rangle$. Lembrando que a o operador $\hat{S}(t, t_0)$ depende unicamente de $\hat{V}_I$, a aproximação adiabática que leva da Eq. 3.5 à Eq. 3.10 pode ser expressa fazendo $\hat{V}_I \rightarrow \lim_{\eta \rightarrow 0} \hat{V}_I e^{\eta t}$, sendo η um parâmetro positivo infinitamente pequeno. Usando a Eq. 3.10 na Eq. 3.9, obtemos

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}(t, -\infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle}. \quad (3.11)$$

Se agora usarmos a expressão da Eq. 3.7 em $\hat{S}(+\infty, t)\hat{O}_I(t)\hat{S}(t, -\infty)$, depois de um trabalho não trivial, obtemos

$$\hat{S}(+\infty, t)\hat{O}_I(t)\hat{S}(t, -\infty) = \sum_{s=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^s \frac{1}{s!} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_s e^{-\eta \sum_{j=1}^s |t_j|} \hat{T}[\hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_s) \hat{O}_I(t)] . \quad (3.12)$$

O uso do operador de ordenação temporal³ $\hat{T}$ faz com que $\hat{O}_I(t)$ possa ser colocado em evidência na integral da Eq. 3.12, e assim, portanto, é possível escrevê-la de uma forma muito mais compacta

$$\hat{S}(+\infty, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}(t, -\infty) = \hat{T}[\hat{O}_I \hat{S}(+\infty, -\infty)] . \quad (3.13)$$

Através de um processo similar, podemos também fazer o cálculo do valor esperado de dois operadores ordenados temporalmente, na forma

$$\frac{\langle \Psi_H | \hat{T}[\hat{O}_H(t) \hat{O}_H(t')] | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} = \frac{\langle \phi_0 | \hat{T}[\hat{O}_I(t) \hat{O}_I(t') \hat{S}(+\infty, -\infty)] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} . \quad (3.14)$$

Em Física é comum a descrição de observáveis na linguagem da segunda quantização⁴, ou seja, em função dos operadores de criação e destruição fermiônicos ou bosônicos⁵. O operador de criação, denotado como $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger(t)$, é um operador que **cria** um elétron no sítio i , com spin σ , em um instante de tempo t . Por sua vez, o operador $\hat{c}_{j\sigma}(t')$ **destrói** um elétron no sítio j , e spin σ , em um instante de tempo t' . Da Eq. 3.14, ao fazermos as substituições $\hat{O}_H(t) = \hat{c}_{i\sigma}^{(H)\dagger}(t)$ e $\hat{O}_H(t') = \hat{c}_{j\sigma}^{(H)}(t')$, temos

$$iG_{ij}(t, t') = \frac{\langle \Psi_H | \hat{T}[\hat{c}_{i\sigma}^{(H)\dagger}(t) \hat{c}_{j\sigma}^{(H)}(t')] | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} = \frac{\langle \phi_0 | \hat{T}[\hat{c}_{i\sigma}(t) \hat{c}_{j\sigma}^\dagger(t') \hat{S}(+\infty, -\infty)] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} , \quad (3.15)$$

A Eq. 3.15 é a definição da função de Green causal, $G_{ij}(t, t')$, de onde se pode interpretar a amplitude de probabilidade do processo de destruição de um elétron em j e criação de um outro em i . Podemos expandir a Eq. 3.15 em uma série de integrais, como no caso da Eq. 3.12. Por exemplo, se nossa perturbação $\hat{V}$ descreve uma interação instantânea entre duas partículas, temos que

$$\hat{V}(\vec{r}_1 t_1, \vec{r}_2 t_2) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\lambda'\gamma\gamma'} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \int dt_1 \int dt_2 U \hat{\psi}_\lambda^\dagger(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}_{\lambda'}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \hat{\psi}_\gamma(\vec{r}_2, t_2) \hat{\psi}_{\gamma'}(\vec{r}_1, t_1) , \quad (3.16)$$

com

$$U(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) = v(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) ,$$

³ O operador de evolução temporal ordena a ação das perturbações cronologicamente de passado para futuro.

⁴ De fato, iremos ver que o operador corrente se expressa em função dos operadores criação e destruição.

⁵ A grande diferença entre os operadores fermiônicos e bosônicos é a obediência de anticomutação e comutação, respectivamente. Nesta tese vamos nos referir aos operadores fermiônicos sempre que se trate de operadores de criação e destruição.

sendo $\hat{V}$ um operador de dois corpos. Os operadores $\hat{\psi}_n(\vec{r}, t)$ são os operadores de campo de criação e destruição, que não são nada além de que os operadores $\hat{c}_n(t)$ representados na base das posições. A perturbação dada pela Eq. 3.16 é inserida na Eq. 3.12. O termo $s = 0$ é o termo sem perturbação

$$iG_{ij}^0(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \frac{\langle \phi_0 | \hat{T}[\hat{\psi}_i(\vec{r}, t) \hat{\psi}_j^\dagger(\vec{r}', t')] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad (3.17)$$

enquanto que o termo seguinte $s = 1$ é⁶

$$iG_{ij}^1(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \sum_{\lambda\lambda'\gamma\gamma'} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \int dt_1 \int dt_2 U(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) M_{ij} \quad , \quad (3.18)$$

onde

$$M_{ij} = \frac{\langle \phi_0 | \hat{T}[\hat{\psi}_\lambda^\dagger(x_1) \hat{\psi}_\gamma^\dagger(x_2) \hat{\psi}_{\gamma'}(x_2) \hat{\psi}_{\lambda'}(x_1) \hat{\psi}_i(x) \hat{\psi}_j^\dagger(y)] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad . \quad (3.19)$$

Por razões de economia de espaço, vamos adotar a notação $x = (\vec{r}, t)$, $x_1 = (\vec{r}_1, t_1)$, $x_2 = (\vec{r}_2, t_2)$ e $y = (\vec{r}', t')$. Agora, para calcular a função de Green definida em Eq. 3.19, podemos usar o teorema de Wick (FETTER; WALECKA, 1971), o qual permite expressar a Eq. 3.19 como uma soma de todas as fatorações possíveis de dois operadores, como a Eq. 3.17. A Eq. 3.18 fica então na forma

$$iG_{ij}^1(x, y) = \left(\frac{i}{\hbar} \right) \sum_{\lambda\lambda'\gamma\gamma'} \int dx_1 \int dx_2 U(x, y) \times \\ \left\{ -iG_{\lambda'j}^0(x_1 y) iG_{\gamma'\gamma}^0(x_2 x_2) iG_{i\lambda}^0(x x_1) - iG_{i\gamma}^0(x x_2) iG_{\gamma'j}^0(x_2 y) iG_{\lambda'\lambda}^0(x_1 x_1) + \right. \\ iG_{i\lambda}^0(x x_1) iG_{\lambda'\gamma}^0(x_1 x_2) iG_{\gamma'j}^0(x_2 y) + iG_{i\gamma}^0(x x_2) iG_{\gamma'\lambda}^0(x_2 x_1) iG_{\lambda'j}^0(x_1 y) + \\ \left. iG_{ij}^0(x y) iG_{\gamma\gamma'}^0(x_2 x_2) iG_{\lambda\lambda'}^0(x_1 x_1) - iG_{ij}^0(x y) iG_{\gamma'\lambda}^0(x_2 x_1) iG_{\lambda'\gamma}^0(x_2 x_1) \right\} \quad , \quad (3.20)$$

em que cada termo G^0 tem a forma

$$G_{\alpha\beta}^0(r_n, r_m) = \langle \phi_0 | \hat{T}[\psi_\alpha(r_n) \psi_\beta^\dagger(r_m)] | \phi_0 \rangle \quad . \quad (3.21)$$

Cada um desses produtos pode ser melhor interpretado mediante o método diagramático de Feynman no espaço de coordenadas (CUEVAS; SCHEER, 2010). Nesta tese, não vamos entrar em detalhes sobre esse método, mas apenas apontar uma questão importante

⁶ Só vamos mostrar explicitamente a expansão até $s = 1$, mas se tem outros termos de ordem superiores de aproximação. Da Eq. 3.12 se observa que cada termo da série vem acompanhado do fator $1/\hbar^s$, e, portanto, termos de ordem superior contribuem menos na aproximação.

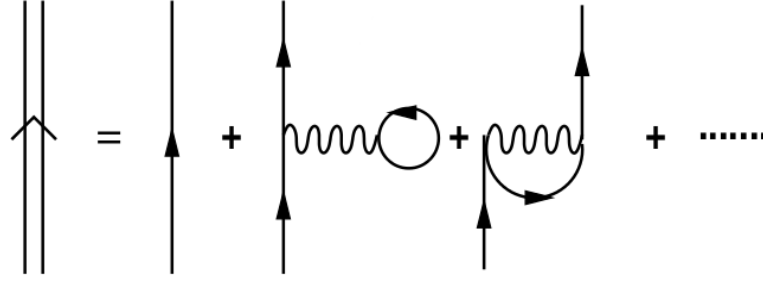


Figura 9 – Expansão perturbativa da Eq. 3.15 expressa em termos dos diagramas de Feynman (CUEVAS; SCHEER, 2010).

da série perturbativa da função de Green (Eq. 3.15), que é possível notar facilmente a partir da análise diagramática.

Na Fig. 9 estão representados os primeiros três elementos da série perturbativa correspondentes às Eqs. 3.17 e 3.18. A dupla linha com a seta no meio representa a função de Green causal do lado esquerdo da equação. O primeiro diagrama do lado direito, que é uma única linha com uma seta no meio, é o termo correspondente à Eq. 3.17 ($s = 0$). O segundo corresponde aos elementos da primeiro termo entre chaves da Eq. 3.20 ($s = 1$). Por exemplo, o termo $iG_{i\gamma}^0(xx_2)iG_{\gamma'j}^0(x_2y)iG_{\lambda'\lambda}^0(x_1x_1)$ corresponde a uma partícula se espalhando do estado x até o estado y , tendo como estado intermediário o estado x_2 e incluindo uma interação com o estado x_1 . E, por último, o segundo diagrama corresponde à segunda linha da Eq. 3.17. O termo $iG_{i\lambda}^0(xx_1)iG_{\lambda'\gamma}^0(x_1x_2)iG_{\gamma'j}^0(x_2y)$, corresponde ao espalhamento de uma partícula do estado x ao y passando por dois estados intermediários, que são x_1 e x_2 . Chama então a atenção o fato de que os elementos da ordem $s = 1$ consistam do produto de três funções de Green não perturbadas *conectando* um estado inicial e final, junto com diferentes processos intermediários. No caso dos elementos de ordens superiores, vamos ter uma situação similar, ou seja produtos de funções de Green não perturbadas vinculando um estado de entrada e de saída com processos e interações com outros estados. Podemos resumir a análise anterior na forma

$$G_{ij}(E) = G_{ij}^0(E) + \sum_{kl} G_{ik}^0(E) \Sigma_{I,kl} G_{lj}^0(E) , \quad (3.22)$$

em que Σ_I é o que se conhece como *auto-energia imprópria*. Nos subscritos k e l estão contidos os subíndices γ , γ' , λ e λ' . A Eq. 3.22 é basicamente a expansão da Eq. 3.15, onde se simplificam as Eqs. 3.17, 3.18 e 3.19, graças à análise diagramática no espaço das energias. Cabe destacar que a Eq. 3.22 está no espaço das energias. A transformação do espaço de coordenadas para o das energias só é possível devido a que na **situação de equilíbrio** as funções de Green dependem exclusivamente da diferença dos argumentos

temporais⁷. Em uma forma mais compacta, a Eq. 3.22 seria

$$\hat{\mathbf{G}} = \hat{\mathbf{G}}^{(0)} + \hat{\mathbf{G}}^{(0)} \hat{\Sigma}_I \hat{\mathbf{G}}^{(0)} = \hat{\mathbf{G}}^{(0)} + \hat{\mathbf{G}}^{(0)} \hat{\Sigma} \hat{\mathbf{G}} , \quad (3.23)$$

em que $\hat{\Sigma}_I$ é o operador de *auto-energia imprópria* e $\hat{\Sigma}$ o operador de *auto-energia própria*. A mudança $\hat{\Sigma}_I \hat{\mathbf{G}}^{(0)} = \hat{\Sigma} \hat{\mathbf{G}}$ decorre de expressarmos a Eq. 3.22 em termos de diagramas *irredutíveis*⁸, de modo que $\hat{\Sigma}$ não conteria repetições de processos iguais, mas apenas de um evento por vez. A Eq. 3.23 é a equação de Dyson (Eq. 2.46), com a alteração de que a Eq. 2.46 foi obtida a partir de um hamiltoniano de um elétron. Portanto, a Eq. 2.46 é um caso particular da Eq. 3.23.

3.2 Formalismo de Keldysh

Como vimos na seção anterior, as Eq. 3.10 relacionam o estado $|\Psi_I(t)\rangle$ e $|\phi_0\rangle$ em uma situação de equilíbrio na aproximação adiabática. Já para o caso fora do equilíbrio, temos

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{S}(t, -\infty)|\phi_0\rangle \quad e \quad \langle\Psi_I(t)| \neq \langle\phi_0|\hat{S}(+\infty, t) , \quad (3.24)$$

e a simetria temporal se quebra devido a que o sistema está fora do equilíbrio. Portanto, as Eqs. 3.11 e 3.14 deixam de ser válidas, isto é,

$$\langle O \rangle \neq \frac{\langle\phi_0|\hat{S}(+\infty, t)\hat{O}_I(t)\hat{S}(t, -\infty)|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|\hat{S}(+\infty, -\infty)|\phi_0\rangle} , \quad (3.25)$$

e

$$\langle \hat{T}[\hat{O}_H(t)\hat{O}_H(t')] \rangle \neq \frac{\langle\phi_0|\hat{T}[\hat{O}_I(t)\hat{O}_I(t')\hat{S}(+\infty, -\infty)]|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|\hat{S}(+\infty, -\infty)|\phi_0\rangle} , \quad (3.26)$$

e só se pode aplicar a aproximação adiabática do passado para o momento da perturbação (Eq. 3.24) tendo

$$\langle O \rangle = \frac{\langle\phi_0|\hat{S}(-\infty, t)\hat{O}_I(t)\hat{S}(t, -\infty)|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|\hat{S}(-\infty, -\infty)|\phi_0\rangle} , \quad (3.27)$$

⁷ Para a passagem do espaço de coordenadas para o de momento, fazemos uso de transformadas de Fourier. Nessa situação, a energia e o momento são conservados em cada vértice do diagrama.

⁸ Na expansão de termos perturbativos, vamos ter diagramas que se podem reduzir, ou seja que se podem apresentar como somas de diagramas mais simples. Os diagramas que não se podem reduzir são chamados de irredutíveis.

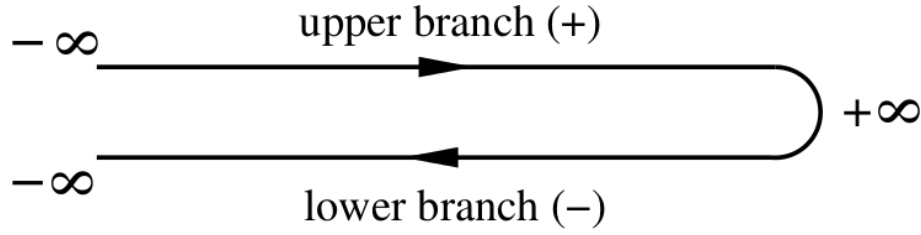


Figura 10 – Contorno de Keldysh (CUEVAS; SCHEER, 2010).

ou seja, não podemos usar o operador de ordenação temporal (Eq. 3.13) para agrupar todos os elementos da série em um só operador de evolução temporal. É aí então onde entra a ideia de Keldysh. No formalismo da função de Green no equilíbrio, os observáveis e os vetores estados evoluem seguindo uma linha temporal que vai de $t = -\infty$ até $t = +\infty$, com o operador $\hat{S}(t, t_0)$ tomando conta dessa evolução em toda a linha de tempo (ver Fig. 8). O que o formalismo de Keldysh propõe é descrever a evolução temporal em um uma linha temporal diferente daquela da Fig. 8, de modo fazer o cálculo sobre um contorno temporal que *cerque* a linha de tempo, como mostra a Fig. 10. É no denominado contorno de Keldysh, que devem ser calculadas as séries perturbativas de $\langle O \rangle$. Então, se t está na parte superior do contorno,

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \phi_0 | \hat{S}_-(-\infty, +\infty) \hat{S}_+(+\infty, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}_+(t, -\infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}_-(-\infty, +\infty) \hat{S}_-(+\infty, t) \hat{S}_-(t, -\infty) | \phi_0 \rangle} , \quad (3.28)$$

e, se t está na parte inferior do contorno,

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \phi_0 | \hat{S}_-(-\infty, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}_-(t, +\infty) \hat{S}_+(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}_-(-\infty, t) \hat{S}_-(t, +\infty) \hat{S}_-(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} , \quad (3.29)$$

em que os subscritos no operador $\hat{S}$ indicam a qual parte do contorno se encontra o argumento t . Podemos escrever as Eqs. 3.28 e 3.29 na forma de uma equação mais compacta usando o operador de ordenação temporal de Keldysh $\hat{T}_c$, na forma

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \phi_0 | \hat{T}_c[\hat{O}_I(t) \hat{S}_c(+\infty, -\infty)] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{S}_c(+\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} , \quad (3.30)$$

em que

$$\hat{S}_c(+\infty, -\infty) \equiv \hat{S}_-(-\infty, +\infty) \hat{S}_+(+\infty, -\infty) , \quad (3.31)$$

com

$$\hat{S}_+(+\infty, -\infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_n \hat{T}[\hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \dots \hat{V}_I(t_n)] , \quad (3.32)$$

e

$$\hat{S}_-(-\infty, +\infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{+\infty}^{-\infty} dt_1 \dots \int_{+\infty}^{-\infty} dt_n \hat{T}[\hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \dots \hat{V}_I(t_n)] . \quad (3.33)$$

Lembrando da função de Green causal, definida na Eq. 3.15 no equilíbrio e no contorno de Keldysh, iremos ter que

$$iG_{ij}(t, t') = \frac{\langle \Psi_H | \hat{T}_c[\hat{c}_{i\sigma}^{(H)}(t_\alpha) \hat{c}_{j\sigma}^{(H)\dagger}(t'_\beta)] | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} , \quad (3.34)$$

onde α e β vão indicar em que parte do contorno se encontram os tempos t e t' . Assim, na prática, temos quatro tipos de função causal

$$iG_{ij}^{++}(t, t') = \langle \hat{T}[\hat{c}_{i\sigma}^{(H)}(t_+) \hat{c}_{j\sigma}^{(H)\dagger}(t'_+)] \rangle , \quad (3.35)$$

$$iG_{ij}^{+-}(t, t') = -\langle \hat{c}_{j\sigma}^{(H)\dagger}(t'_-) \hat{c}_{i\sigma}^{(H)}(t_+) \rangle , \quad (3.36)$$

$$iG_{ij}^{-+}(t, t') = \langle \hat{c}_{i\sigma}^{(H)\dagger}(t_-) \hat{c}_{j\sigma}^{(H)}(t'_+) \rangle , \quad (3.37)$$

e

$$iG_{ij}^{--}(t, t') = \langle \hat{T}[\hat{c}_{i\sigma}^{(H)}(t_-) \hat{c}_{j\sigma}^{(H)\dagger}(t'_-)] \rangle , \quad (3.38)$$

ou, em uma forma mais compacta, temos que $\check{G}$, a função de Green causal no contorno de Keldysh, é

$$\check{G} = \begin{pmatrix} \hat{G}^{++} & \hat{G}^{+-} \\ \hat{G}^{-+} & \hat{G}^{--} \end{pmatrix} , \quad (3.39)$$

cujas componentes podem ser interpretadas na forma

- $\hat{G}^{++}$ e $\hat{G}^{--}$, são as funções causal e anticausal, respectivamente, e que irão determinar a estrutura eletrônica.
- $\hat{G}^{+-}$ e $\hat{G}^{-+}$, são as funções de correlação, que irão conter informação sobre como é que estão ocupados os estados determinados por $\hat{G}^{++}$ e $\hat{G}^{--}$.

Usando as Eqs. 3.32 e 3.33, vamos fazer a expansão perturbativa de uma forma muito similar ao processo no equilíbrio, mas tendo em conta em qual parte do contorno de

Keldysh se dá a expansão. Da análise diagramática, que não iremos detalhar aqui, vamos ter que a equação de Dyson pode ser expressa como

$$\check{G}(E) = \check{g}(E) + \check{g}(E)\check{\Sigma}(E)\check{G}(E) . \quad (3.40)$$

Um fato importante é que, a partir do análise diagramática, a auto-energia é dada por

$$\check{\Sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^{++} & \hat{\Sigma}^{+-} \\ \hat{\Sigma}^{-+} & \hat{\Sigma}^{--} \end{pmatrix} , \quad (3.41)$$

que tem as componentes $\hat{\Sigma}^{+-}$ e $\hat{\Sigma}^{-+}$ nulas, quando se tratar de um sistema de partículas não intergentes. Agora, vamos tentar usar as propriedades das funções de Green no espaço de Keldysh para simplificar seu cálculo. Para isso, podemos expressar a Eq. 3.39 como

$$\begin{pmatrix} \hat{G}^{++} & \hat{G}^{+-} \\ \hat{G}^{-+} & \hat{G}^{--} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & \hat{G}^a \\ \hat{G}^r & \hat{G}^K \end{pmatrix} , \quad (3.42)$$

em que $\hat{G}^a$, $\hat{G}^r$ e $\hat{G}^K$ são as funções de Green avançada, retardada e de Keldysh, respectivamente. No Apêndice B iremos apresentar em maiores detalhes a forma como podem ser calculadas as diferentes componentes da matriz 3.39, em especial de $\hat{G}^{+-}$.

3.3 Corrente fora do equilíbrio

O operador corrente das partículas que atravessam de uma região A até uma região B pode ser definido como⁹

$$\hat{I}(t) = \frac{ie}{\hbar} \sum_{i \in A; j \in B} \sum_{\sigma} t_{ij} \left\{ \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}(t) \hat{c}_{j\sigma}(t) - \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger}(t) \hat{c}_{i\sigma}(t) \right\} . \quad (3.43)$$

O valor esperado do operador corrente é então

$$\langle \hat{I}(t) \rangle = \frac{iet}{\hbar} \sum_{\sigma} \left\{ \langle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}(t) \hat{c}_{j\sigma}(t) \rangle - \langle \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger}(t) \hat{c}_{i\sigma}(t) \rangle \right\} = \frac{et}{\hbar} \sum_{\sigma} \left\{ G_{k+1,k}^{+-}(t,t) - G_{k,k+1}^{+-}(t,t) \right\} , \quad (3.44)$$

em que usamos a definição das função de correlação (Eq. 3.36). No caso em que o problema admita uma solução estacionária, a Eq.3.44 fica na forma

$$\langle \hat{I} \rangle = \frac{e}{\hbar} t \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} \left\{ G_{k+1,k}^{+-}(E) - G_{k,k+1}^{+-}(E) \right\} . \quad (3.45)$$

⁹ A unidade imaginária na Eq. 3.53 vem de definir a corrente como $I = \partial \rho / \partial t = -(i/\hbar)[\rho, \hat{H}]$.

Como tínhamos comentado, a corrente está definida em termos da função de Green de correlação, e assim a corrente pode ser calculada a partir dessas funções, que irão depender do tipo de sistema a ser estudado.

3.3.1 Corrente de um nível ressonante

Vamos agora analisar a corrente através de um nível ressonante, usando as ferramentas apresentadas nesta seção. O hamiltoniano para um nível acoplado a dois eletrodos tem a forma

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_L + \sum_{\sigma} \epsilon_0 \hat{n}_{0\sigma} + \sum_{\sigma} t_L (\hat{c}_{L\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{0\sigma} + \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{L\sigma}) + \sum_{\sigma} t_R (\hat{c}_{R\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{0\sigma} + \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R\sigma}) \quad , \quad (3.46)$$

em que $\hat{H}_L$ e $\hat{H}_R$ são os hamiltonianos dos eletrodos esquerdo e direito, respectivamente. ϵ_0 é a posição do nível e $\hat{n}_{0\sigma} = \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{0\sigma}$ é o operador número relativo ao nível ressonante. Os últimos dois termos da Eq. 3.46 são os termos de acoplamento. Usando a Eq. 3.45, calculamos a corrente tomando como perturbação os termos de acoplamento da Eq. 3.46, tendo então que as funções de auto-energia são $\Sigma_{L0}^{r,a} = \Sigma_{0L}^{r,a} = t_L$ e $\Sigma_{R0}^{r,a} = \Sigma_{0R}^{r,a} = t_R$. Fazendo o cálculo de $G_{L0}^{+-}(E) - G_{0L}^{+-}(E)$, e usando as propriedades das funções de Green (ver Apêndice B), obtemos

$$I = \frac{2e}{h} 4\pi^2 t_L^2 t_R^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_L(E) \rho_R(E) |G_{00}^r(E)|^2 [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad , \quad (3.47)$$

em que a ρ_L e ρ_R são as densidades de estados dos dois eletrodos, e $f_L(E)$ e $f_R(E)$ são as funções de distribuição de Fermi. O cálculo do termo $G_{00}^r(E)$ é detalhado no Apêndice B, e tem como resultado

$$G_{00}^r(E) = \frac{1}{E - \epsilon_0 - t_L^2 g_L^r(E) - t_R^2 g_R^r(E)} \quad . \quad (3.48)$$

Usando agora a aproximação da banda larga (VERZIIL; SELDENTHUIS; THIJSEN, 2013), temos que as funções de Green podem ser aproximadas como

$$g_{L/R}^r \approx -i\pi \rho_{L/R}(E) \quad . \quad (3.49)$$

Fazendo agora

$$\Gamma_{L/R} = \pi t_{L/R}^2 \rho_{L/R}(E_F) \quad , \quad (3.50)$$

temos que a Eq. 3.47 tem a forma da equação de Landauer (Eq. 2.15), com a função de transmissão sendo dada por

$$T(E, V) = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(\Gamma_L + \Gamma_R)^2 + (E - \epsilon_0)^2} , \quad (3.51)$$

que é uma expressão similar ao caso da Eq. 2.34. A Eq. 3.51 se conhece na literatura como a fórmula de Breit-Wigner (BREIT; WIGNER, 1936), que foi inicialmente deduzida no contexto do estudo de processos de espalhamento em física nuclear, mais que hoje é muito utilizada na literatura especializada em transporte eletrônico.

3.3.2 Corrente de um dispositivo acoplado a dois eletrodos

Podemos agora encontrar uma expressão para a transmissão para um sistema do tipo

$$\hat{H} = \sum_{ij, \alpha\beta, \sigma} h_{i\alpha, j\beta} \hat{c}_{i\alpha, \sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta, \sigma} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{LL} & \hat{t}_{LC} & 0 \\ \hat{t}_{CL} & \hat{H}_{CC} & \hat{t}_{CR} \\ 0 & \hat{t}_{RC} & \hat{H}_{RR} \end{pmatrix} , \quad (3.52)$$

que é basicamente a soma das Eqs. 2.67 e 2.68, onde i e j são os sítios correspondentes ao eletrodo esquerdo L , direito R , ou à parte central C . Nessa expressão, α e β correspondem aos orbitais atômicos do sítio determinado e σ corresponde ao spin. Se expressamos o hamiltoniano da Eq. 3.52 na base $\{|L\rangle, |C\rangle, |R\rangle\}$, obtemos a forma matricial da direita. Para calcular a transmissão, usamos uma forma mais geral da corrente (Eq. 3.45) entre o eletrodo da esquerda L e a parte central C , na forma

$$I = \frac{ie}{\hbar} \sum_{i \in L; j \in C; \alpha, \beta, \sigma} \left(h_{i\alpha, j\beta} \langle \hat{c}_{i\alpha, \sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta, \sigma} \rangle - h_{j\beta, i\alpha} \langle \hat{c}_{j\beta, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i\alpha, \sigma} \rangle \right) . \quad (3.53)$$

Usando as funções de correlação de Keldysh, temos que

$$I = \frac{e}{\hbar} \sum_{i \in L; j \in C; \alpha, \beta, \sigma} \left(t_{i\alpha, j\beta} G_{j\beta, i\alpha, \sigma}^{+-}(t, t) - t_{j\beta, i\alpha} G_{i\alpha, j\beta, \sigma}^{+-}(t, t) \right) . \quad (3.54)$$

Vamos supor que tenhamos apenas um sítio por cada sistema, e com um orbital atômico para cada sítio. Nesse caso, a Eq. 3.54 se torna

$$I = \frac{2e}{\hbar} \left\{ G_{2,1}^{+-} t_{1,2} - t_{2,1} G_{1,2}^{+-} \right\} ,$$

onde $1 \in L$ e $2 \in C$. O fator 2 se deve à degenerescência do spin. Colocando em uma forma matricial, temos

$$I = \frac{2e}{\hbar} \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ G_{2,1}^{+-} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & t_{1,2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t_{2,1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & G_{1,2}^{+-} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right] ,$$

$$I = \frac{2e}{\hbar} \text{Tr} [\hat{G}_{CL}^{+-}(t, t) \hat{t}_{LC} - \hat{t}_{CL} \hat{G}_{LC}^{+-}(t, t)] . \quad (3.55)$$

É possível mostrar que as matrizes $\hat{G}_{CL}^{+-}$, $\hat{G}_{LC}^{+-}$, $\hat{t}_{CL}$ e $\hat{t}_{LC}$ são triangulares e que a Eq. 3.55 é válida para qualquer i e j . Admitindo uma situação estacionária, podemos expressar a Eq. 3.55 em função da energia como

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} [\hat{G}_{CL}^{+-} \hat{t}_{LC} - \hat{t}_{CL} \hat{G}_{LC}^{+-}] dE . \quad (3.56)$$

Agora, iremos usar as Eqs. B.31 e B.32 em $\hat{G}_{CL}^{+-}$ e $\hat{G}_{LC}^{+-}$,¹⁰ e com base nas propriedades do traço $\text{Tr}[A + B] = \text{Tr}[A] + \text{Tr}[B]$, $\text{Tr}[ABCD] = \text{Tr}[BCDA]$ e com $G^{+-} - G^{-+} = G^a - G^r$, temos que

$$\text{Tr} [\hat{G}_{CL}^{+-} \hat{t}_{LC} - \hat{t}_{CL} \hat{G}_{LC}^{+-}] = \text{Tr} [\hat{G}_{CC}^{+-} \hat{t}_{CL} \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{t}_{LC} - \hat{G}_{CC}^{+-} \hat{t}_{CL} \hat{g}_{LL}^{-+} \hat{t}_{LC}] . \quad (3.57)$$

Usando as Eqs. B.23 e B.24, podemos encontrar $\hat{G}_{CC}^{+-, -+}$ obtendo uma expressão similar à Eq. B.36, ou seja,

$$G_{CC}^{+-, -+} = \hat{G}_{CC}^r \hat{t}_{CL} \hat{g}_{LL}^{+-, -+} \hat{t}_{LC} \hat{G}_{CC}^a + \hat{G}_{CC}^r \hat{t}_{CR} \hat{g}_{RR}^{+-, -+} \hat{t}_{RC} \hat{G}_{CC}^a . \quad (3.58)$$

Na Eq. 3.58 não se inclui o termo contendo $\hat{g}_{CC}^{+-, -+}$, devido a que ele não contribui por razões similares ao encontrado no caso do nível ressonante (ver Apêndice B). Substituindo na Eq. 3.57 e lembrando que

$$\hat{g}^{+-} = (\hat{g}^a - \hat{g}^r) f \quad e \quad \hat{g}^{-+} = (\hat{g}^a - \hat{g}^r)(f - 1) , \quad (3.59)$$

temos

$$\begin{aligned} \hat{G}_{CC}^{+-} \hat{t}_{CL} \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{t}_{LC} - \hat{G}_{CC}^{+-} \hat{t}_{CL} \hat{g}_{LL}^{-+} \hat{t}_{LC} &= \hat{G}_{CC}^r \hat{t}_{CL} (\hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r) \hat{t}_{LC} \hat{G}_{CC}^a \hat{t}_{CL} (\hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r) f_L (f_L - 1) + \\ &\quad \hat{G}_{CC}^r \hat{t}_{CR} (\hat{g}_{RR}^a - \hat{g}_{RR}^r) \hat{t}_{RC} \hat{G}_{CC}^a \hat{t}_{CL} (\hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r) f_L (f_R - 1) - \\ &\quad \hat{G}_{CC}^r \hat{t}_{CL} (\hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r) \hat{t}_{LC} \hat{G}_{CC}^a \hat{t}_{CL} (\hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r) f_L (f_L - 1) - \\ &\quad \hat{G}_{CC}^r \hat{t}_{CR} (\hat{g}_{RR}^a - \hat{g}_{RR}^r) \hat{t}_{RC} \hat{G}_{CC}^a \hat{t}_{CL} (\hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r) f_R (f_L - 1) . \end{aligned} \quad (3.60)$$

¹⁰ Lembrando que os termos de interação inelástica Σ^{+-} e Σ^{-+} são nulos.

O primeiro e o penúltimo termos do lado direito se cancelam, levando a

$$\hat{G}_{CC}^{--}\hat{t}_{CL}\hat{g}_{LL}^{+-}\hat{t}_{LC} - \hat{G}_{CC}^{+-}\hat{t}_{CL}\hat{g}_{LL}^{--}\hat{t}_{LC} = \left(\hat{G}_{CC}^r [\hat{Y}_R^a - \hat{Y}_R^r] \hat{G}_{CC}^a [\hat{Y}_L^a - \hat{Y}_L^r] \right) \{f_R - f_L\} , \quad (3.61)$$

com $\hat{Y}_L^{r,a} = \hat{t}_{CL}\hat{g}_{LL}^{r,a}\hat{t}_{LC}$ e $\hat{Y}_R^{r,a} = \hat{t}_{CR}\hat{g}_{RR}^{r,a}\hat{t}_{RC}$

$$\hat{\Gamma}_R = i [\hat{Y}_R^r - \hat{Y}_R^a] \quad e \quad \hat{\Gamma}_L = i [\hat{Y}_L^r - \hat{Y}_L^a] . \quad (3.62)$$

Temos então

$$Tr[\hat{G}_{CC}^{--}\hat{t}_{CL}\hat{g}_{LL}^{+-}\hat{t}_{LC} - \hat{G}_{CC}^{+-}\hat{t}_{CL}\hat{g}_{LL}^{--}\hat{t}_{LC}] = Tr[\hat{\Gamma}_L \hat{G}_{CC}^r \hat{\Gamma}_R \hat{G}_{CC}^a] \{f_L - f_R\} , \quad (3.63)$$

e substituindo a Eq. 3.63 na Eq. 3.56, obtemos

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} Tr[\hat{\Gamma}_L \hat{G}_{CC}^r \hat{\Gamma}_R \hat{G}_{CC}^a] \{f_L(E) - f_R(E)\} dE , \quad (3.64)$$

com o que chegamos ao mesmo resultado da Eq. 2.71.

3.4 Transporte quântico não coerente

Como discutimos anteriormente, temos que o transporte balístico implica que a carga se transporte sem perda de energia nem de coerência através da ponte molecular. Saindo desse limite físico, a quantidade de processos possíveis é enorme e vai depender do tipo de efeito físico que se manifeste com maior intensidade de acordo com a situação na qual se esteja estudando o transporte ou com a natureza da própria molécula. Por exemplo, quando temos que a interação coulombiana domina, o efeito que encontramos é denominado bloqueio de Coulomb. Já para o caso em que a carga consegue interagir com um modo vibracional da molécula, ocorre a abertura de um canal de condução devido à emissão de um fônon, o que vai ser mensurável no perfil corrente voltagem e tornar ainda mais óbvio em d^2I/dV^2 . Os dois processos mencionados correspondem a processos inelásticos e incoerentes. Mas também temos processos elásticos e incoerentes, como são os processos de superexchange que se dão em química e biologia.

Nesta seção discutiremos o modelo de Anderson, o qual descreve a interação de um nível localizado com interação elétron-elétron com dois eletrodos metálicos. Cabe destacar que o transporte descrito pelo modelo de Anderson se encontra no regime de bloqueio de Coulomb, o qual está fora do alcance dos formalismos apresentados anteriormente. No

modelo de Anderson, o hamiltoniano inclui um termo U que descreve a essa interação neste nível (THIELMANN et al., 2003; THIELMANN et al., 2005)

$$H_A = \sum_{\sigma} \epsilon_0 \mathbf{n}_{\sigma} + U \mathbf{n}_{\uparrow} \mathbf{n}_{\downarrow} , \quad (3.65)$$

em que ϵ_0 é a energia do nível, $\mathbf{n}_{\sigma} = \mathbf{c}_{\sigma}^{\dagger} \mathbf{c}_{\sigma}$ é o operador número que descreve a ocupação desse nível para o spin σ e U é energia de repulsão de Coulomb na molécula. Para calcular a corrente segundo o modelo de Anderson, usamos

$$I = \frac{e}{2\hbar} \vec{e}^T \hat{W}^I \vec{p}^{st} , \quad (3.66)$$

em que $\vec{e}$ é dado por $e_s = 1$ para todo s , $\vec{p}^{st}$ são as probabilidades estacionárias de cada estado s e $\hat{W}^I$ é dado por¹¹

$$W_{ss'}^I = \pm (W_{ss'}^R - W_{ss'}^L) \quad N_s \leq N_{s'} , \quad (3.67)$$

sendo $W_{ss'}^{R,L}$ as taxas de transição de um estado s para o s' dadas por

$$W_{ss'}^r = \sum_{\sigma} \begin{cases} f_r(E_s - E'_s) \Gamma_{r,\sigma} & N_{s'} < N_s \\ \bar{f}_r(E'_s - E_s) \Gamma_{r,\sigma} & N_s < N_{s'} \end{cases} , \quad (3.68)$$

em que $f(x) = 1/(\exp((x - \mu_r)/k_B T) + 1)$ é a função de distribuição de Fermi, $\bar{f}(x) = 1 - f(x)$, $\Gamma_{r,\sigma}$ são as taxas de espalhamento, $\mu_r = \mu_0 \pm V/2$ é o potencial químico do eletrodo¹² r e $r = R, L$. O subíndice s identifica o estado multieletrônico do sistema, cujas autoenergias são $E_{N=0} = E_1 = 0$, $E_{N=1} = E_1 = E_2 = \epsilon_0$ e $E_{N=2} = E_4 = \epsilon_0 + U$. Quando $s = 1$, não temos elétrons no nível ($N = 0$), e $s = 2, 3$, temos um elétron ($N = 1$), e se $s = 4$, temos dois ($N = 2$). Finalmente as probabilidades estacionárias estão dadas em função da matriz de taxas de transição $\hat{W}$ dada pela Eq. 3.68, segundo

$$\hat{W} \vec{p}^{st} = 0 . \quad (3.69)$$

Usaremos um sistema modelo cujos parâmetros são mostrados na Tabela 2.

Na Fig. 11 se mostra a corrente normalizada usando as Eqs. 3.66, 3.67 e 3.68. A Fig. 11 é compatível com os resultados mostrados na Ref. (CUEVAS; SCHEER, 2010). Na Fig. 12 se mostra como as probabilidades $\vec{p}^{st}$ e as taxas de transição $W_{ss'}^I$ (ver Eq. 3.67) se modificam com a voltagem. As probabilidades de participação P_N que se mostram na

¹¹ Devido a que ($s = 1, 2, 3, 4$), a matriz $W_{ss'}^I$ tem dimensão 4×4 .

¹² Se deve notar que, como μ_r se modifica com a voltagem, as probabilidades de participação e as taxas de transição mudam com a voltagem também.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros do modelo de Anderson utilizado na Ref. (CUEVAS; SCHEER, 2010).

Parâmetro	Valores
ϵ_0	50 meV
U	100 meV
Γ_R	1 meV
Γ_L	1 meV
T	30 K

Fig. 12 correspondem à participação do estado com número N de elétrons, que no caso pode ser 0, 1 ou 2.

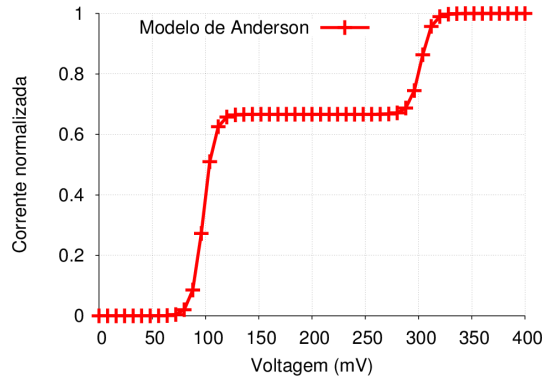


Figura 11 – Corrente normalizada calculada usando o modelo de Anderson.

Como se observa na Fig. 12 (a), a probabilidade do estado $P_{N=0}$ não é nula a tensão zero, pelo contrário, ele tem o valor máximo e vai diminuindo quando se alcançam as

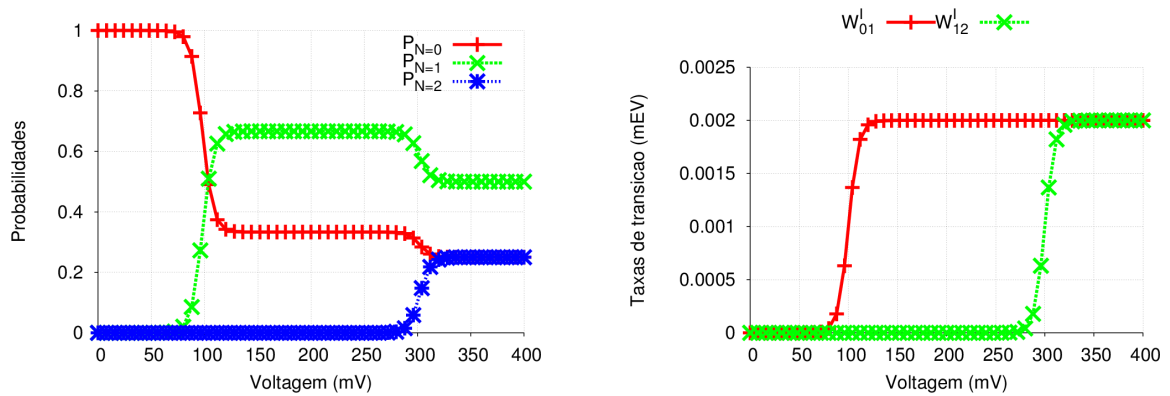


Figura 12 – Probabilidades de participação (a) e taxas de transição (b) para sistema definido na Ref. (CUEVAS; SCHEER, 2010).

energias ϵ_0 e $\epsilon_0 + U$,¹³. Por outro lado, as taxas de transição W_{01}^I e W_{12}^I chegam atingir o mesmo patamar (Fig. 12 (b)). Então, como se pode notar da Eq. 3.66, a corrente é calculada pelo produto entre $\hat{W}^I$ e $\vec{p}^{st}$, ficando, portanto, explicada a razão pela qual a corrente é nula entre 0 e 100 meV. Mesmo tendo uma probabilidade não nula do estado de carga zero ($N = 0$), as taxas de transição são responsáveis pelo cancelamento da resposta elétrica nessa faixa de tensão. Cabe também destacar que os níveis de energia E_1 , E_2 , E_3 e E_4 não podem ser interpretados como canais de condução, já que nesse caso teríamos três degraus na curva de corrente, quando apenas dois ocorrem. Isso se deve a que no modelo de Anderson são as transições que estabelecem o transporte¹⁴ e não as autoenergias dos estados multieletrônicos.

Nesse capítulo, apresentamos uma revisão da literatura relativa ao problema do transporte de cargas através de um dispositivo molecular acoplado a dois eletrodos, quando as cargas não interagem com nenhum grau de liberdade do dispositivo, nem com as outras cargas. O problema tratado inicialmente por Landauer, que o descreve a partir da Eq. 2.4, foi reinterpretado no formalismo de Keldysh, que inclui a descrição da estrutura eletrônica do sistema molecular através da função de Green e na auto-energia. Nas Seções 2.1.2 e 2.2, mostramos como com base em uma abordagem que parte da teoria de espalhamento conseguimos obter a Eq. 2.71, que é a equação de Breit-Wigner (Eq. 6) a mesma que pode ser obtida desde o formalismo de Keldysh (Eqs. 3.51 e 3.64). Com isso, deixamos estabelecido que a abordagem de teoria de espalhamento e o de Keldysh são equivalentes para a descrição do problema do transporte de cargas no regime coerente ou balístico. Essa equivalência nos vai ser muito útil quando usarmos a abordagem da teoria de espalhamento, juntamente com a álgebra de quatêrnions, para incluir a possibilidade de mudanças de carga do dispositivo durante o transporte, o que será feito no Capítulo 4.

¹³ Como se observa da Tabela 2, $\epsilon_0 = 50$ meV e $\epsilon_0 + U = 150$ meV, porém as mudanças na corrente, nas probabilidades de transição e as taxas de participação acontecem nas energias 100 e 300 meV ou seja o duplo. Isso se deve à aplicação simétrica da tensão.

¹⁴ Neste caso temos dois tipos de transições $E_1 \rightarrow E_2/E_3$ e $E_2/E_3 \rightarrow E_4$

4 FORMALISMO QUATERNIÔNICO

Neste capítulo, apresentaremos o formalismo quaterniônico para o transporte de cargas e detalharemos como as principais equações que o descrevem podem ser obtidas a partir da teoria de espalhamento e de certas premissas básicas. Os números quaterniônicos, ou simplesmente quaternions, que podem ser entendidos como uma extensão dos números complexos, foram desenvolvidos por Sir William Rowen Hamilton¹, em 1843 (HAMILTON; HAMILTON, 1866).

Como é conhecido, um número complexo $a + ib$ tem uma parte real e uma parte imaginária. Já um quaternion é um número hipercomplexo que tem uma parte real e três partes imaginárias, na forma $a + ib + jc + kd$, em que a , b , c , e d são números reais e i , j e k são as unidades imaginárias. Os quaternions (cujas propriedades serão discutidas no Apêndice C e podem ser encontradas na Ref. (HAMILTON; HAMILTON, 1866),) encontram aplicações em diversas áreas da física e da matemática (JAFFE; LIU, 2017; WENG, 2017; BOYLE, 2017).

Nesta tese, vamos usar a álgebra de quaternions para descrever as possíveis modificações no estado de carga de uma molécula como foi proposto no trabalho da tese de doutorado de Augusto Moreira (MOREIRA, 2012). Uma vez que durante o transporte a carga transportada (seja um elétron ou um buraco) pode alterar a estrutura eletrônica da molécula transitoriamente, em um processo fora do regime coerente. No nosso formalismo vamos considerar que a molécula neutra com N elétrons pode se tornar carregada por um buraco ou um elétron, dando lugar a um íon positivo ou negativo com $(N - 1)$ ou $(N + 1)$ elétrons, respectivamente. Com esta premissa, estamos admitindo que a molécula pode se tornar carregada com apenas um portador de carga (espécie catiônica ou espécie aniônica). Como discutido no capítulo anterior, a molécula não muda sua estrutura eletrônica se o mecanismo de transporte é de natureza balística. Portanto, nosso propósito será o de integrar tanto processos balísticos como não balísticos, em um formalismo unificado que será desenvolvido a seguir. Usaremos a ideia de atribuir, para cada estado de carga da molécula, uma unidade imaginária diferente (i , j e k , que obedecem à regra de comutação $ij = -ji = k$ e suas permutações cíclicas) e construiremos um sistema mais complexo, composto de três equações de Schrödinger desacopladas pertencentes a um subespaço quaterniônico específico para cada um desses estados de carga moleculares.

¹ Sir William Rowen Hamilton (1805-1865) foi um físico, matemático e astrônomo irlandês, cuja contribuição mais conhecida foi a reformulação da mecânica newtoniana, hoje denominada como mecânica hamiltoniana.

4.1 Espalhamento quaterniônico

Vamos começar a tratar o problema do transporte considerando um processo elástico. Nesse caso, desprezamos qualquer evento que implique uma troca *líquida* de energia entre elétrons durante o transporte através da molécula. Se existir alguma interação entre as cargas², iremos assumir que cada elétron que se espalhe de uma energia E_1 para E_2 é balanceado por um outro elétron que se espalha de uma energia E_2 para E_1 . Outra premissa que estamos considerando é de que não existam interações entre cargas e modos de vibração, com o que desconsideramos modificações estruturais da molécula. Começaremos de forma similar ao que foi desenvolvido na Seção 2.2.1. Agora, no entanto, vamos trabalhar com três equações de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_1\rangle = \hat{H}_1 |\varphi_1\rangle \quad \rightarrow \quad (\text{espécie catiônica}) , \quad (4.1)$$

$$j\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_2\rangle = \hat{H}_2 |\varphi_2\rangle \quad \rightarrow \quad (\text{espécie neutra}) , \quad (4.2)$$

$$k\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_3\rangle = \hat{H}_3 |\varphi_3\rangle \quad \rightarrow \quad (\text{espécie aniônica}) , \quad (4.3)$$

em que cada hamiltoniano $\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$ e $\hat{H}_3$ tem a forma da Eq. 2.67 e descreve separadamente a estrutura eletrônica dos eletrodos³ e das espécies catiônica, neutra e aniônica da molécula. Pode ser mostrado que como os hamiltonianos não comutam entre si (por exemplo, $[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = 2k\hbar\partial_t^2$) eles não têm autovalores em comum. Nesse sentido, cada hamiltoniano tem seu próprio conjunto de autoestados, com os autoestados pertencentes a cada um desses conjuntos sendo mutuamente ortogonais.

Os conjuntos dos autoestados das três espécies $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, |\varphi_3\rangle\}$ serão denominados subespaços cátion, neutro e ânion. Cada um dos autovetores $|\varphi_x\rangle$ é um vetor formado pelos orbitais moleculares da molécula e dos eletrodos

$$|\varphi_x\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_{x,L}\rangle \\ |\phi_{x,C}\rangle \\ |\phi_{x,R}\rangle \end{pmatrix} , \quad (4.4)$$

em que $|\phi_{x,L}\rangle$, $|\phi_{x,M}\rangle$ e $|\phi_{x,R}\rangle$ são respectivamente os autovetores do eletrodo esquerdo, da molécula e do eletrodo direito no estado de carga x . Note-se que as unidades imaginárias

² De fato, a interação entre cargas é que vai permitir o aparecimento de processos de transporte não balísticos, que são o objeto de maior interesse desta tese.

³ No caso dos eletrodos, estamos assumindo que eles podem ser considerados como sistemas com densidades de estados contínuas devido ao grande número de elétrons, de tal modo que um elétron a mais ou a menos não deveria significar uma diferença substancial.

das Eqs. 4.1, 4.2 e 4.3 são distintas e correspondem às unidades quaterniônicas. Para trabalhar com uma forma compacta das Eqs. 4.2 e 4.3, as expressamos como

$$\bar{\mathbf{q}} \hbar \frac{d}{dt} |\bar{\varphi}\rangle = \hat{\mathbb{H}}_0 |\bar{\varphi}\rangle, \quad (4.5)$$

em que

$$\bar{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & j & 0 \\ 0 & 0 & k \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

sendo i , j e k as unidades imaginárias do espaço quaterniônico,

$$\hat{\mathbb{H}}_0 = \begin{pmatrix} \hat{H}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{H}_2 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{H}_3 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

e o conjunto de autoestados $\{|\bar{\varphi}\rangle\}$ é dado por

$$|\bar{\varphi}\rangle = \begin{pmatrix} \gamma_1 |\varphi_1\rangle \\ \gamma_2 |\varphi_2\rangle \\ \gamma_3 |\varphi_3\rangle \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

sendo γ_1^2 , γ_2^2 e γ_3^2 os pesos de participação dos subespaços cátion, neutro e ânion respectivamente. Essas grandezas, sendo definidas como pesos (dos estados de carga), devem obedecer à relação $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$. Os parâmetros γ_1 , γ_2 e γ_3 foram introduzidos no formalismo para que exista uma probabilidade de participação simultânea das três espécies. Em breve mostraremos que quando damos valores limites para essas probabilidades, recuperamos as situações físicas correspondentes (ver Apêndice D)

Vamos agora definir uma dada perturbação ao hamiltoniano dado pela Eq. 4.7, que pode ser escrita como

$$\hat{\mathbb{V}} = \begin{pmatrix} \hat{V}_{11} & \hat{V}_{12} & 0 \\ \hat{V}_{21} & \hat{V}_{22} & \hat{V}_{23} \\ 0 & \hat{V}_{32} & \hat{V}_{33} \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

em que a perturbação $\hat{\mathbb{V}}$ acopla os estados moleculares com os estados dos eletrodos e também, como discutiremos depois, as possíveis mudanças de estado de carga. Devemos destacar que $\hat{V}_{13} = \hat{V}_{31} = 0$, devido a que em nosso tratamento estamos levando em conta apenas processos em que um único elétron (ou buraco) está envolvido: os elementos $\hat{V}_{13}$ e $\hat{V}_{31}$ descreveriam mudanças de cátion para ânion e vice-versa, o que implicaria a

participação de dois elétrons, e devem portanto ser descartados. Após definir a forma da perturbação, temos agora que relacionar a Eq. 4.9 com o acoplamento da molécula com os eletrodos e mostrar as expressões dos elementos de $\hat{\mathbb{V}}$. Para isso definimos um operador que chamaremos de perturbação diagonal

$$\hat{V}_d = \begin{pmatrix} \hat{V}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{V}_2 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{V}_3 \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

em que cada um dos elementos $\hat{V}_1$, $\hat{V}_2$ e $\hat{V}_3$ tem a forma da Eq. 2.68. $\hat{V}_d$ permite acoplar a molécula com os eletrodos de cada espécie separadamente. Para permitir alguma modificação de estado de carga, introduziremos o operador $\hat{\mathbb{Q}}$, o operador de projeção quaterniônico, que tem a forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathbb{Q}} &= |\bar{\varphi}\rangle\langle\bar{\varphi}| = \begin{pmatrix} \gamma_1|\varphi_1\rangle \\ \gamma_2|\varphi_2\rangle \\ \gamma_3|\varphi_3\rangle \end{pmatrix} (\langle\varphi_1|\gamma_1 \quad \langle\varphi_2|\gamma_2 \quad \langle\varphi_3|\gamma_3) , \\ &= \begin{pmatrix} \gamma_1\gamma_1|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| & \gamma_1\gamma_2|\varphi_1\rangle\langle\varphi_2| & \gamma_1\gamma_3|\varphi_1\rangle\langle\varphi_3| \\ \gamma_2\gamma_1|\varphi_2\rangle\langle\varphi_1| & \gamma_2\gamma_2|\varphi_2\rangle\langle\varphi_2| & \gamma_2\gamma_3|\varphi_2\rangle\langle\varphi_3| \\ \gamma_3\gamma_1|\varphi_3\rangle\langle\varphi_1| & \gamma_3\gamma_2|\varphi_3\rangle\langle\varphi_2| & \gamma_3\gamma_3|\varphi_3\rangle\langle\varphi_3| \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Se pode mostrar que o operador $\hat{\mathbb{Q}}$ é idempotente e que, portanto, corresponde a um projetor (ver Apêndice E). Então, vamos expressar a perturbação $\hat{\mathbb{V}}$ como

$$\hat{\mathbb{V}} = \hat{\mathbb{Q}}\hat{V}_d\hat{\mathbb{Q}}, \quad (4.12)$$

e, uma vez definida a perturbação, as equações de autovalores do sistema sem perturbação e perturbado seriam

$$\hat{\mathbb{H}}_0|\bar{\varphi}\rangle = \mathbb{E}|\bar{\varphi}\rangle, \quad (4.13)$$

$$(\hat{\mathbb{H}}_0 + \hat{\mathbb{V}})|\bar{\psi}\rangle = \mathbb{E}|\bar{\psi}\rangle, \quad (4.14)$$

respectivamente.

Usando a Eq. 4.14, podemos encontrar a equação equivalente à Eq. 2.49, e então a equação de Lippmann-Schwinger tem a mesma forma que aquela encontrada na Seção 2.2.1

$$|\bar{\psi}^\pm\rangle = \hat{\mathbb{G}}_0^\pm(E)\hat{\mathbb{V}}|\bar{\psi}^\pm\rangle + |\bar{\varphi}\rangle, \quad (4.15)$$

da qual obtemos o operador de Moller $\hat{\hat{\Omega}}^\pm$, que obedece às mesmas propriedades que descrevem as equações 2.51, 2.52 e 2.53

$$\hat{\hat{\Omega}}^\pm = \hat{\hat{G}}^\pm \hat{V} + \hat{I} , \quad (4.16)$$

$$\hat{\hat{\Omega}}^\pm = \hat{\hat{G}}_0^\pm \hat{T} + \hat{I} , \quad (4.17)$$

$$\hat{\hat{G}}_0^\pm \hat{T} = \hat{\hat{G}}^\pm \hat{V} , \quad (4.18)$$

e

$$\hat{T} = \hat{V} \hat{\hat{G}}^\pm \hat{V} + \hat{V} . \quad (4.19)$$

A Eq. 4.19 é a versão quaterniônica da Eq. 2.54. Fazendo um procedimento similar ao da Seção 2.2.2, podemos encontrar a expressão para o elemento S_{LR} (ver Eq. 2.56), e obtemos a Eq. 4.20 usando as equações 4.16, 4.17 e 4.18. Para isso, consideramos o problema de uma onda incidente do lado esquerdo e uma onda transmitida no lado direito, e usamos o operador de Moller para ligar os autovetores do sistema perturbado e não perturbado

$$|\bar{\psi}_R\rangle = \hat{\hat{\Omega}}^+ |\bar{\varphi}_R\rangle \quad e \quad |\bar{\psi}_L\rangle = \hat{\hat{\Omega}}^- |\bar{\varphi}_L\rangle ,$$

de onde podemos encontrar o elemento de matriz S_{LR} como

$$\begin{aligned} S_{LR} &= \langle \bar{\psi}_L | \psi_R \rangle = \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{\Omega}}^+ | \bar{\varphi}_R \rangle = \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} + \hat{I} | \bar{\varphi}_R \rangle \\ &= \langle \bar{\psi}_L | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle = \langle \bar{\varphi}_L | (\hat{\hat{\Omega}}^-)^\dagger | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \psi_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle \\ &= \langle \bar{\psi}_L | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle = \langle \bar{\varphi}_L | (\hat{\hat{\Omega}}^-)^\dagger | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \psi_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle \\ &= \langle \bar{\varphi}_L | (\hat{I} + \hat{V} \hat{\hat{G}}^+) | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle \\ &= \langle \bar{\varphi}_L | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \bar{\varphi}_L | \hat{V} \hat{\hat{G}}^+ | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle \\ &= \delta_{LR} + \langle \bar{\varphi}_L | \hat{T} \hat{\hat{G}}_0^+ | \bar{\varphi}_R \rangle + \sum_M \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ | \bar{\psi}_M \rangle \langle \bar{\psi}_M | \hat{V} | \bar{\varphi}_R \rangle \\ &= \delta_{LR} + \sum_N \langle \bar{\varphi}_L | \hat{T} | \bar{\varphi}_N \rangle \langle \bar{\varphi}_N | \hat{\hat{G}}_0^+ | \bar{\varphi}_R \rangle + \sum_M \langle \bar{\psi}_L | \hat{\hat{G}}^+ | \bar{\psi}_M \rangle \langle \bar{\varphi}_M | \hat{T} | \bar{\varphi}_R \rangle . \end{aligned} \quad (4.20)$$

Neste caso, porém,

$$\langle \bar{\varphi}_N | \hat{\mathbb{G}}_0^+ | \bar{\varphi}_R \rangle = \begin{pmatrix} \gamma_1 \langle \varphi_{N_1} | & \gamma_2 \langle \varphi_{N_2} | & \gamma_3 \langle \varphi_{N_3} | \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{(E-H_{01}+i\eta)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(E-H_{02}+j\eta)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(E-H_{03}+k\eta)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_1 |\varphi_{R_1}\rangle \\ \gamma_2 |\varphi_{R_2}\rangle \\ \gamma_3 |\varphi_{R_3}\rangle \end{pmatrix}.$$

Aplicando a mesma metodologia da Seção 2.2.2, temos

$$\langle \bar{\varphi}_N | \hat{\mathbb{G}}_0^+ | \bar{\varphi}_R \rangle = \frac{\gamma_1^2 \delta_{N_1, R_1}}{E_L - E_{R_1} + i\eta} + \frac{\gamma_2^2 \delta_{N_2, R_2}}{E_L - E_{R_2} + j\eta} + \frac{\gamma_3^2 \delta_{N_3, R_3}}{E_L - E_{R_3} + k\eta},$$

de modo que, para a função de Green $\hat{\mathbb{G}}^+$, obtemos

$$\langle \bar{\psi}_L | \hat{\mathbb{G}}^+ | \bar{\psi}_M \rangle = \begin{pmatrix} \gamma_1 \langle \psi_{L_1} | & \gamma_2 \langle \psi_{L_2} | & \gamma_3 \langle \psi_{L_3} | \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{(E-H_1+i\eta)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(E-H_2+j\eta)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(E-H_3+k\eta)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_1 |\psi_{M_1}\rangle \\ \gamma_2 |\psi_{M_2}\rangle \\ \gamma_3 |\psi_{M_3}\rangle \end{pmatrix},$$

o que resulta em

$$\langle \bar{\psi}_L | \hat{\mathbb{G}}^+ | \bar{\psi}_M \rangle = \frac{\gamma_1^2 \delta_{L_1, M_1}}{E_R - \bar{E}_{M_1} + i\eta} + \frac{\gamma_2^2 \delta_{L_2, M_2}}{E_R - \bar{E}_{M_2} + j\eta} + \frac{\gamma_3^2 \delta_{L_3, M_3}}{E_R - \bar{E}_{M_3} + k\eta},$$

em que E_R e E_L são apenas parâmetros que varrem os espectros

$$\langle \bar{\varphi}_N | \hat{\mathbb{G}}_0^+ | \bar{\varphi}_R \rangle = \frac{\gamma_1^2 \delta_{N_1, R_1}}{E_{L_1} - E_{R_1} + i\eta} + \frac{\gamma_2^2 \delta_{N_2, R_2}}{E_{L_2} - E_{R_2} + j\eta} + \frac{\gamma_3^2 \delta_{N_3, R_3}}{E_{L_1} - E_{R_3} + k\eta},$$

de onde

$$\langle \bar{\psi}_L | \hat{\mathbb{G}}^+ | \bar{\psi}_M \rangle = \frac{\gamma_1^2 \delta_{L_1, M_1}}{E_{R_1} - E_{M_1} + i\eta} + \frac{\gamma_2^2 \delta_{L_2, M_2}}{E_{R_2} - E_{M_2} + j\eta} + \frac{\gamma_3^2 \delta_{L_3, M_3}}{E_{R_3} - E_{M_3} + k\eta}. \quad (4.21)$$

Na Eq. 4.21 usamos a aproximação $\bar{E}_{M_i} \approx E_{M_i}$ (ver Seção 2.2.2). Somando os dois termos, temos

$$\langle \bar{\varphi}_N | \hat{\mathbb{G}}_0^+ | \bar{\varphi}_R \rangle + \langle \bar{\psi}_L | \hat{\mathbb{G}}^+ | \bar{\psi}_M \rangle = -2\eta \left[\frac{i\gamma_1^2}{(E_{L_1} - E_{R_1})^2 + \eta^2} + \frac{j\gamma_2^2}{(E_{L_2} - E_{R_2})^2 + \eta^2} + \frac{k\gamma_3^2}{(E_{L_3} - E_{R_3})^2 + \eta^2} \right],$$

e, portanto, o elemento de matriz de espalhamento é

$$\mathbb{S}_{LR} = \delta_{LR} - 2\pi \langle \bar{\varphi}_L | \hat{\mathbb{T}} | \bar{\varphi}_R \rangle [i\gamma_1^2 \delta(E_{L_1} - E_{R_1}) + j\gamma_2^2 \delta(E_{L_2} - E_{R_2}) + k\gamma_3^2 \delta(E_{L_3} - E_{R_3})] ,$$

e

$$|\mathbb{S}_{LR}|^2 = \delta_{LR}^2 + 4\pi^2 |\hat{\mathbb{T}}_{LR}|^2 [\gamma_1^4 \delta^2(E_{L_1} - E_{R_1}) + \gamma_2^4 \delta^2(E_{L_2} - E_{R_2}) + \gamma_3^4 \delta^2(E_{L_3} - E_{R_3})] .$$

Se definimos então

$$\delta^2(E_L - E_R) = \gamma_1^4 \delta^2(E_{L_1} - E_{R_1}) + \gamma_2^4 \delta^2(E_{L_2} - E_{R_2}) + \gamma_3^4 \delta^2(E_{L_3} - E_{R_3}) ,$$

usando as equações 2.60 e 2.61 encontramos a forma definitiva

$$|\mathbb{S}_{LR}|^2 = \delta_{LR}^2 + \frac{2\pi t}{\hbar} |\hat{\mathbb{T}}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) , \quad (4.22)$$

Como foi estabelecido na Secção 2.2.2, a corrente para um canal de condução é

$$I = e \frac{d}{dt} |\hat{\mathbb{S}}_{LR}|^2 ,$$

e, então, usando a Eq. 4.22, temos

$$I = e \frac{d}{dt} |\hat{\mathbb{S}}_{LR}|^2 = \frac{2\pi e}{\hbar} |\hat{\mathbb{T}}_{LR}|^2 \delta(E_L - E_R) . \quad (4.23)$$

Note-se que a Eq. 4.23 é similar à Eq. 2.63, com a diferença sendo a natureza do operador transição. Seguindo o procedimento da Secção 2.2.2, podemos encontrar a forma quaterniônica da Eq. 2.66

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_L(E) \rho_R(E) |\hat{\mathbb{T}}_{LR}|^2 (f_L(E) - f_R(E)) dE . \quad (4.24)$$

Da mesma forma como foi feito na Secção 2.2.2, usamos a Eq. 4.19 para encontrar que o elemento $\hat{V}_{L_i} \hat{G}_{CC_{ij}} \hat{V}_{R_j}^\dagger$ corresponde a

$$\hat{\mathbb{T}}_{LR} = \langle \bar{\varphi}_L | \hat{\mathbb{T}} | \bar{\varphi}_R \rangle = \langle \bar{\varphi}_L | \hat{\mathbb{V}}_L \hat{\mathbb{G}}_{CC}^+ \hat{\mathbb{V}}_R^\dagger | \bar{\varphi}_R \rangle , \quad (4.25)$$

com

$$\hat{\mathbb{T}}_{LR}^\dagger = [\langle \bar{\varphi}_L | \hat{\mathbb{T}} | \bar{\varphi}_R \rangle]^\dagger = \langle \bar{\varphi}_R | \hat{\mathbb{V}}_R \hat{\mathbb{G}}_{CC}^- \hat{\mathbb{V}}_L^\dagger | \bar{\varphi}_L \rangle . \quad (4.26)$$

Multiplicando os dois termos anteriores e usando $\mathbb{I} = \sum_N |\bar{\varphi}_N\rangle\langle\bar{\varphi}_N|$, temos

$$|\mathbb{T}_{LR}|^2 = \sum_N \langle\bar{\varphi}_N|\hat{\mathbb{V}}_L^\dagger|\bar{\varphi}_L\rangle\langle\bar{\varphi}_L|\hat{\mathbb{V}}_L\hat{\mathbb{G}}_{CC}^+\hat{\mathbb{V}}_R^\dagger|\bar{\varphi}_R\rangle\langle\bar{\varphi}_R|\hat{\mathbb{V}}_R\hat{\mathbb{G}}_{CC}^-|\bar{\varphi}_N\rangle \quad (4.27)$$

Substituindo a Eq. 4.27 na Eq. 4.24

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_L(E)\rho_R(E) \sum_N \langle\bar{\varphi}_N|\hat{\mathbb{V}}_L^\dagger|\bar{\varphi}_L\rangle\langle\bar{\varphi}_L|\hat{\mathbb{V}}_L\hat{\mathbb{G}}_{CC}^+\hat{\mathbb{V}}_R^\dagger|\bar{\varphi}_R\rangle\langle\bar{\varphi}_R|\hat{\mathbb{V}}_R\hat{\mathbb{G}}_{CC}^-|\bar{\varphi}_N\rangle (f_L(E) - f_R(E)) dE \quad ,$$

e definindo

$$\hat{\Gamma}_L = 2\pi\rho_L(E)\hat{\mathbb{V}}_L^\dagger|\bar{\varphi}_L\rangle\langle\bar{\varphi}_L|\hat{\mathbb{V}}_L \quad (4.28)$$

e

$$\hat{\Gamma}_R = 2\pi\rho_R(E)\hat{\mathbb{V}}_R^\dagger|\bar{\varphi}_R\rangle\langle\bar{\varphi}_R|\hat{\mathbb{V}}_R \quad , \quad (4.29)$$

chegamos à expressão

$$I = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} Tr[\hat{\Gamma}_L\hat{\mathbb{G}}_{CC}^+\hat{\Gamma}_R\hat{\mathbb{G}}_{CC}^-](f_L(E) - f_R(E)) dE \quad , \quad (4.30)$$

que é a versão quaterniônica da Eq. 2.71.

4.2 Transmissão no formalismo quaterniônico

Uma vez encontrada a expressão para o cálculo da corrente, temos que determinar a forma da função de transmissão. Para isso, utilizaremos a equação de Dyson (ver Eq. 2.46) para escrever a função de Green quaterniônica

$$\hat{\mathbb{G}} = \hat{\mathbb{G}}_0 + \hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0 + \hat{\mathbb{G}}\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0 \quad , \quad (4.31)$$

$$\hat{\mathbb{G}}(\hat{\mathbb{I}} - \hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0) = \hat{\mathbb{G}}_0 + \hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0 \quad ,$$

$$\hat{\mathbb{G}}(\hat{\mathbb{I}} - \hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0)\hat{\mathbb{G}}_0^{-1} = (\hat{\mathbb{G}}_0 + \hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0)\hat{\mathbb{G}}_0^{-1} \quad ,$$

$$\hat{\mathbb{G}}(\hat{\mathbb{G}}_0^{-1} - \hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}) = (\hat{\mathbb{I}} + \hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}) \quad ,$$

$$\hat{\mathbb{G}}(E\hat{\mathbb{I}} - \hat{\mathbb{H}}_0 - \hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}) = \hat{\mathbb{I}} + \hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}} . \quad (4.32)$$

Quando expresso na representação espacial $\{|\phi_L\rangle, |\phi_C\rangle, |\phi_R\rangle\}$, o segundo termo do lado direito da Eq. 4.32 não contribui para a função de Green $\hat{\mathbb{G}}$, e, portanto, a Eq. 4.32 tem a forma

$$\hat{\mathbb{G}}(E\hat{\mathbb{I}} - \hat{\mathbb{H}}_0 - \hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}) = \hat{\mathbb{I}} , \quad (4.33)$$

sendo a Eq. 4.33 a versão independente do tempo da Eq. 2.39, em que o termo $\hat{\mathbb{H}}_0 - \hat{\mathbb{V}}\hat{\mathbb{G}}_0\hat{\mathbb{V}}$ teria a forma de um hamiltoniano efetivo que pode ser expresso na base $\{|\varphi_L\rangle, |\varphi_C\rangle, |\varphi_R\rangle\}$ como

$$\hat{\mathbb{H}}_{ef} = \hat{\mathbb{H}}_{0C} + \hat{\mathbb{V}}_{LC}\hat{\mathbb{G}}_{0L}\hat{\mathbb{V}}_{LC} + \hat{\mathbb{V}}_{RC}\hat{\mathbb{G}}_{0R}\hat{\mathbb{V}}_{RC} . \quad (4.34)$$

A dedução detalhada da Eq. 4.34 em termos de matrizes pode ser encontrada no Apêndice F (ver Eq. F.12). Temos agora que calcular os elementos $\hat{\mathbb{V}}_{LC}\hat{\mathbb{G}}_{0L}\hat{\mathbb{V}}_{LC}$ e $\hat{\mathbb{V}}_{RC}\hat{\mathbb{G}}_{0R}\hat{\mathbb{V}}_{RC}$. Para isso; usaremos a Eq. 4.12, como

$$\hat{\mathbb{V}}_{LC} = M_{LC}\hat{\mathbb{Q}} \quad \text{e} \quad \hat{\mathbb{V}}_{RC} = M_{RC}\hat{\mathbb{Q}} , \quad (4.35)$$

em que

$$M_{LC} = \gamma_1^2 \langle 1|v_{1L}|1\rangle + \gamma_2^2 \langle 2|v_{2L}|2\rangle + \gamma_3^2 \langle 2|v_{3L}|3\rangle , \quad (4.36)$$

e

$$M_{RC} = \gamma_1^2 \langle 1|v_{1R}|1\rangle + \gamma_2^2 \langle 2|v_{2R}|2\rangle + \gamma_3^2 \langle 3|v_{3R}|3\rangle , \quad (4.37)$$

Portanto, a Eq. 4.34 adquire a forma

$$\hat{\mathbb{H}}_{ef} = \hat{\mathbb{H}}_{0C} + M_{LC}M_{CL}\hat{\mathbb{Q}}\hat{\mathbb{G}}_{0L}\hat{\mathbb{Q}} + M_{RC}M_{CR}\hat{\mathbb{Q}}\hat{\mathbb{G}}_{0R}\hat{\mathbb{Q}} , \quad (4.38)$$

em que $\hat{\mathbb{G}}_{0L}$ e $\hat{\mathbb{G}}_{0R}$ são as funções de Green do sistema não perturbado e têm a forma

$$\hat{\mathbb{G}}_{0\{L,R\}} = \begin{pmatrix} g_{0\{L,R\}} & 0 & 0 \\ 0 & g_{0\{L,R\}} & 0 \\ 0 & 0 & g_{0\{L,R\}} \end{pmatrix} = g_{0\{L,R\}}\hat{\mathbb{I}} , \quad (4.39)$$

de modo que a Eq. 4.38 pode ser escrita como

$$\hat{\mathbb{H}}_{ef} = \hat{\mathbb{H}}_{0C} + M_{LC}M_{CL}g_{0L}\hat{\mathbb{Q}} + M_{RC}M_{CR}g_{0R}\hat{\mathbb{Q}} . \quad (4.40)$$

A Eq. 4.40 representa o hamiltoniano efetivo que descreve o nosso problema de transporte, e lembrando que $|\bar{\psi}\rangle$ é um autoestado de $\hat{\mathbb{H}}_{ef}$, sua equação de autovalores seria

$$\left(\hat{\mathbb{H}}_{0C} + M_{LC}M_{CL}g_{0L}\hat{\mathbb{Q}} + M_{RC}M_{CR}g_{0R}\hat{\mathbb{Q}}\right)|\bar{\psi}\rangle = \mathbb{E}|\bar{\psi}\rangle , \quad (4.41)$$

que, na representação da base quaterniônica, tem a forma

$$\left[\begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix} + C \begin{pmatrix} \gamma_1\gamma_1 & \gamma_1\gamma_2 & \gamma_1\gamma_3 \\ \gamma_2\gamma_1 & \gamma_2\gamma_2 & \gamma_2\gamma_3 \\ \gamma_3\gamma_1 & \gamma_3\gamma_2 & \gamma_3\gamma_3 \end{pmatrix}\right] \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} = \mathbb{E} \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} , \quad (4.42)$$

$$\begin{bmatrix} E_1 + C\gamma_1^2 & C\gamma_1\gamma_2 & C\gamma_1\gamma_3 \\ C\gamma_2\gamma_1 & E_2 + C\gamma_2^2 & C\gamma_2\gamma_3 \\ C\gamma_3\gamma_1 & C\gamma_3\gamma_2 & E_3 + C\gamma_3^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} = \mathbb{E} \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} , \quad (4.43)$$

$$\begin{bmatrix} (E_1 + C\gamma_1^2 + C\gamma_2^2 + C\gamma_3^2) \gamma_1 \\ (E_2 + C\gamma_1^2 + C\gamma_2^2 + C\gamma_3^2) \gamma_2 \\ (E_3 + C\gamma_1^2 + C\gamma_2^2 + C\gamma_3^2) \gamma_3 \end{bmatrix} = \mathbb{E} \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} . \quad (4.44)$$

Lembrando que $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$, temos

$$\begin{bmatrix} (E_1 + C) \gamma_1 \\ (E_2 + C) \gamma_2 \\ (E_3 + C) \gamma_3 \end{bmatrix} = \mathbb{E} \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} , \quad (4.45)$$

e, portanto, temos que as autoenergias do sistema perturbado são

$$\begin{aligned} \mathbb{E}_1 &= E_1 + C \\ \mathbb{E}_2 &= E_2 + C \\ \mathbb{E}_3 &= E_3 + C \end{aligned} , \quad (4.46)$$

com

$$C = M_{LC}g_{0L}M_{CL} + M_{RC}g_{0R}M_{CR} . \quad (4.47)$$

O que encontramos é que $\hat{\mathbb{H}}_{ef}$ na base quaterniônica é diagonal

$$\hat{\mathbb{H}}_{ef} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbb{H}}_{01} + iC & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\mathbb{H}}_{02} + jC & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\mathbb{H}}_{03} + kC \end{pmatrix}, \quad (4.48)$$

com a função de Green do sistema perturbado sendo

$$\hat{\mathbb{G}}_{CC}^{\pm} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E\mathbb{I} - \hat{\mathbb{H}}_{01} \pm iC} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{E\mathbb{I} - \hat{\mathbb{H}}_{02} \pm jC} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{E\mathbb{I} - \hat{\mathbb{H}}_{03} \pm kC} \end{pmatrix}, \quad (4.49)$$

em que $\hat{\mathbb{G}}^+$ e $\hat{\mathbb{G}}^-$ representam as funções de Green retrasada e avançada respectivamente⁴. Devido ao fato de que a função de Green é diagonal, podemos expressar Eq. 4.30 na forma

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} Tr \left[\hat{\Gamma}_L \hat{\Gamma}_R |\hat{\mathbb{G}}_{CC}|^2 \right] (f_L(E) - f_R(E)) dE, \quad (4.50)$$

de onde finalmente obtemos a forma da função de transmissão como

$$T_i = 4\pi^2 \rho_L \rho_R M_{i,LC}^2 M_{i,RC}^2 G_{i,x}^+ G_{i,y}^-, \quad (4.51)$$

em que os parâmetros $M_{i,LC}$ e $M_{i,RC}$ estão definidos nas Eqs. 4.36 e 4.37, respectivamente. Usando a aproximação da banda larga (VERZIJL; SELDENTHUIS; THIJSEN, 2013), podemos expressar

$$\pi^2 \rho_L \rho_R M_{i,LC}^2 M_{i,RC}^2 = M_{i,LC} g_L M_{i,CL} M_{i,RC} g_R M_{i,CR}, \quad (4.52)$$

e, se além disso, nos valem das Eqs. 4.28 e 4.29, para um orbital i temos

$$\bar{\Gamma}_{i,L} = M_{i,LC} g_L M_{i,CL} \quad (4.53)$$

e

$$\bar{\Gamma}_{i,R} = M_{i,RC} g_R M_{i,CR}. \quad (4.54)$$

⁴ O termo imaginário na Eq. 4.49 se deve ao fato de termos utilizado a aproximação de banda larga, que consiste em considerar que a função de Green dos eletrodos como $G_{0,\{L,R\}} \approx \mp i\pi\rho_{L,R}$, sendo $\rho_{L,R}$ a densidade de estados do eletrodo na proximidade da energia de Fermi (VERZIJL; SELDENTHUIS; THIJSEN, 2013).

Por sua vez, as funções de Green retardada e avançada têm a forma dada pela Eq. 4.49

$$G_{i,x}^{\pm}(E) = \frac{1}{E - \epsilon_{i,x} \pm i(\bar{\Gamma}_{i,L} + \bar{\Gamma}_{i,R})} , \quad (4.55)$$

de onde, finalmente, a função transmissão pode ser escrita na forma

$$T_i(E) = \frac{4\bar{\Gamma}_{i,R}\bar{\Gamma}_{i,L}}{\left[(E - \epsilon_{i,x}) + i(\bar{\Gamma}_{i,L} + \bar{\Gamma}_{i,R})\right] \left[(E - \epsilon_{i,y}) - i(\bar{\Gamma}_{i,L} + \bar{\Gamma}_{i,R})\right]} . \quad (4.56)$$

A Eq. 4.56 expressa a forma geral de função de transmissão. A função de transmissão total será a soma de todos os termos $T_{i,\{x,y\}}$ que contribuam para o transporte. O denominador da Eq. 4.56 corresponde à multiplicação das funções de Green avançada e retardada,

$$G_x^+ G_y^- = \frac{1}{(E - \epsilon_x)(E - \epsilon_y) + (\bar{\Gamma}_L + \bar{\Gamma}_R)^2 + i(\epsilon_y - \epsilon_x)(\bar{\Gamma}_L + \bar{\Gamma}_R)} , \quad (4.57)$$

quando $(x \neq y)$, mas no caso de $(x = y)$ obtemos

$$G_x^+ G_x^- = \frac{1}{(E - \epsilon_x)^2 + (\bar{\Gamma}_L + \bar{\Gamma}_R)^2} . \quad (4.58)$$

Ao fazermos o análise das duas possibilidades de função de Green (Eqs. 4.57 e 4.58), encontramos que a função de Greem dada pela Eq. 4.58 tem participação relevante no problema de transporte apenas quando $E \approx \epsilon$. Além disso, temos que a participação do termo $G_x^+ G_y^-$ implicaria a participação de dois orbitais com autoenergias diferentes, o que estaria em desacordo com nossa premissa de tratar apenas processos elásticos. Portanto, não vamos tomar em conta a contribuição dessas funções de Green. Então, a Eq. 4.56 toma a forma

$$T_i(E) = \frac{4\bar{\Gamma}_{i,R}\bar{\Gamma}_{i,L}}{(E - \epsilon_x)^2 + (\bar{\Gamma}_{i,L} + \bar{\Gamma}_{i,R})^2} . \quad (4.59)$$

A Eq. 4.59 tem uma forma similar à Eq. 3.51, que é chamada fórmula de Breit-Wigner (BREIT; WIGNER, 1936). A semelhança se deve a que em ambos casos estamos tratando processos elásticos, em que a carga transportada não altera sua energia. Usando as Eqs. 4.53 e 4.54, juntamente com as Eqs. 4.36 e 4.37, podemos escrever $\bar{\Gamma}$ como

$$\bar{\Gamma}_{i,\{L,R\}} = \sum_x \gamma_x \Gamma_{ix,\{L,R\}} = \gamma_1 \Gamma_{i1,\{L,R\}} + \gamma_2 \Gamma_{i2,\{L,R\}} + \gamma_3 \Gamma_{i3,\{L,R\}} , \quad (4.60)$$

com o qual podemos escrever a Eq. 4.59 como

$$T_i(E) = \frac{4 \left(\sum_{x=1}^3 \gamma_x \gamma_x \Gamma_{ix,R} \Gamma_{ix,L} + \sum_{x \neq 3} \sum_{y \neq 1} \gamma_x \gamma_y \Gamma_{ix,R} \Gamma_{iy,L} - \sum_{x \neq 1} \sum_{y \neq 3} \gamma_x \gamma_y \Gamma_{ix,R} \Gamma_{iy,L} \right)}{(E - \epsilon_x)^2 + d_{xx} + d_{xy}}, \quad (4.61)$$

em que d_{xx} e d_{xy} são

$$d_{xx} = \sum_{x=1}^3 \gamma_x \gamma_x (\Gamma_{ix,R} + \Gamma_{ix,L})^2, \quad (4.62)$$

e

$$d_{xy} = \sum_{x \neq 3} \sum_{y \neq 1} \gamma_x \gamma_y (\Gamma_{ix,R} + \Gamma_{ix,L}) (\Gamma_{iy,R} + \Gamma_{iy,L}) - \sum_{x \neq 1} \sum_{y \neq 3} \gamma_x \gamma_y (\Gamma_{ix,R} + \Gamma_{ix,L}) (\Gamma_{iy,R} + \Gamma_{iy,L}), \quad (4.63)$$

Na Eq. 4.61 podemos distinguir dois tipos de termos no numerador

- O termo $\gamma_x \gamma_x \Gamma_{ix,R} \Gamma_{ix,L}$, que descreve um processo no qual participam apenas um subespaço correspondente a um estado de carga. Portanto, nesse caso estamos tratando com um processo balístico.
- O termo $\gamma_x \gamma_y \Gamma_{ix,R} \Gamma_{iy,L}$, que descreve um processo no qual participam dois subespaços correspondentes a dois estado de carga diferentes. Portanto, nesse caso estamos tratando com um processo de cotunelamento. Na Eq. 4.61, $x \neq 3$ e $y \neq 1$, no primeiro somatório, e $x \neq 1$ e $y \neq 3$, no segundo, indicam que não se pode ter um processo de cotunelamento entre orbitais dos subespaços cátion e ânion.

A Eq. 4.61 expressa a função de transmissão que inclui tanto processos balísticos como de cotunelamento. No Apêndice D iremos mostrar como a equação anterior tem a forma da expressão de Breit-Wigner em diferentes situações limites.

4.3 Grau de ressonância e grau de localização

No caso do um processo balístico ocorre a participação de apenas um orbital que pertence a um estado de carga como canal de condução. No caso de um processo de cotunelamento, temos a participação de dois orbitais de estados de carga distintos. Esses dois orbitais permitem o estabelecimento de um canal de condução se suas autoenergias são ressonantes. Mas, essa ressonância perfeita é difícil de acontecer em sistemas reais, de

modo que é importante apresentarmos o conceito de *grau de ressonância*. Na Ref. (DATTA; PRESS, 2005) encontramos a discussão sobre a função de alargamento térmico F_T dada por

$$F_T(E) = \frac{1}{4k_B T} \text{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right) , \quad (4.64)$$

a qual será utilizada para alargar as autoenergias dos orbitais moleculares envolvidos em processos de cotunelamento. Para isso, definiremos o acoplamento alargado Υ como

$$\Upsilon_{ix,\beta} = \sum_{s=1} \int_{\epsilon_{sx}-\eta}^{\epsilon_{sx}+\eta} \Gamma_{sx,\beta}(E') F_T(E' - \zeta_i) dE' , \quad (4.65)$$

em que vamos utilizar o subscrito $\beta = L, R$ para indicar os eletrodos, ζ_i é a autoenergia de um orbital arbitrário, ϵ_{sx} é o orbital⁵ s do subespaço x e $\Gamma_{sx,\beta}(E')$ está definido segundo a Eq. 3.50, isto é

$$\Gamma_{sx,\beta}(E') = \Gamma_{\beta}(E', \epsilon_{sx}) = \pi \rho_{\beta}(E') \tau_{sx,\beta}^2 . \quad (4.66)$$

Usando a Eq. 4.64 encontramos que

$$\Upsilon_{ix,\beta} = \sum_{s=1} \Gamma_{sx,\beta} \left[\frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\zeta_i - \epsilon_{sx} + \eta}{2k_B T} \right) - \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\zeta_i - \epsilon_{sx} - \eta}{2k_B T} \right) \right] . \quad (4.67)$$

A Eq. 4.67 mostra que devemos levar em consideração a participação de orbitais que estejam próximos da ressonância. Analisaremos agora o comportamento de η nos limites $\eta \rightarrow \infty$ e $\eta \rightarrow 0$. Enquanto que no primeiro caso ($\eta \rightarrow \infty$) a expressão dentro dos colchetes é um, o máximo grau de ressonância esperado para autoenergias idênticas ($\zeta_i = \epsilon_{sx}$), para $\eta \rightarrow 0$ (que indica uma situação totalmente fora da ressonância), temos $\Upsilon_{ix,\beta} = 0$. Estes dois limites revelam que o parâmetro η deve depender da energia, devendo então assumir o comportamento

$$\eta = \eta_{\zeta_i, \epsilon_{sx}} = \frac{1}{|\zeta_i - \epsilon_{sx}|} . \quad (4.68)$$

De fato a Eq. 4.68 satisfaz ambos limites físicos, qual seja, o caso de ressonância total $\eta \rightarrow \infty$, quando $|\zeta_i - \epsilon_{sx}| \rightarrow 0$, e falta total de ressonância, para $\eta \rightarrow 0$ quando $|\zeta_i - \epsilon_{sx}| \rightarrow \infty$. Portanto, podemos interpretar o parâmetro η como o grau de ressonância entre autoenergias de diferentes estados de carga. Então, para diferentes valores de s e x em ϵ_{sx} e para $T \neq 0$, o parâmetro η irá expressar o quão ressonantes são as autoenergias de diferentes estados de carga.

⁵ A Eq. 4.65 é uma forma de graduar a *interação* entre dois orbitais de diferentes subespaços, ζ_i e ϵ_{sx} .

Um limite importante ocorre quando se trata o problema em baixas temperaturas, desde que $\lim_{T \rightarrow 0} F_T(E' - \epsilon_{sx}) = \delta(E' - \epsilon_{sx})$, e nesse caso a Eq. 4.65 tem a forma

$$\Upsilon_{ix,\beta} = \sum_{s=1} \int_{\zeta_i - \eta}^{\zeta_i + \eta} \Gamma_{sx,\beta}(E') \delta(E' - \epsilon_{sx}) dE' = \Gamma_{sx,\beta} \quad . \quad (4.69)$$

Tendo em conta o conceito de alargamento térmico, expressamos a Eq. 4.61 como

$$T_i(E) = \frac{4(B_{xx} + C_{xy})}{(E - \zeta_i)^2 + D_{xx} + D_{xy}} \quad , \quad (4.70)$$

em que

$$B_{xx} = \sum_{x=1}^3 \gamma_x \gamma_x \Upsilon_{ix,R} \Upsilon_{ix,L} \quad , \quad (4.71)$$

$$C_{xy} = \sum_{x \neq 3} \sum_{y \neq 1} \gamma_x \gamma_y \Upsilon_{ix,R} \Upsilon_{iy,L} - \sum_{x \neq 1} \sum_{y \neq 3} \gamma_x \gamma_y \Upsilon_{ix,R} \Upsilon_{iy,L} \quad , \quad (4.72)$$

$$D_{xx} = \sum_{x=1}^3 \gamma_x \gamma_x (\Upsilon_{ix,R} + \Upsilon_{ix,L})^2 \quad , \quad (4.73)$$

e

$$D_{xy} = \sum_{x \neq 3} \sum_{y \neq 1} \gamma_x \gamma_y (\Upsilon_{ix,R} + \Upsilon_{ix,L}) (\Upsilon_{iy,R} + \Upsilon_{iy,L}) - \sum_{x \neq 1} \sum_{y \neq 3} \gamma_x \gamma_y (\Upsilon_{ix,R} + \Upsilon_{ix,L}) (\Upsilon_{iy,R} + \Upsilon_{iy,L}) \quad . \quad (4.74)$$

Um outro parâmetro importante a ser considerado é o grau de localização de um orbital molecular. Como se observa da Eq. 4.70, a função de transmissão depende de $\Gamma_{ix,\{L,R\}}$, que na aproximação da banda larga está dado pela Eq. 3.50, $\Gamma_{ix,\{L,R\}} = \pi \rho_{L,R} \tau_{ix,\{L,R\}}^2$, em que

$$\tau_{ix,\{L,R\}} = \langle x | v_{ix,\{L,R\}} | x \rangle = \varepsilon_i \sum_{\beta \in (L,R)} \sum_{\alpha \in (M)} c_{\beta}^* c_{\alpha} \langle \phi_{\beta} | \phi_{\alpha} \rangle \quad , \quad (4.75)$$

é definido como o *grau de localização*. Esse parâmetro contém informação da localização espacial dos orbitais moleculares envolvidos no transporte. Como exemplo, usamos os orbitais mostrados na Fig. 13, que correspondem ao orbital ocupado com mais energia (highest occupied molecular orbital, HOMO) do subespaço neutro e ao HOMO-14 do subespaço ânion⁶ da molécula de decanoditiol sob a ação de um potencial elétrico de

⁶ Os cálculos de química quântica foram feitos aplicando um campo elétrico que se relaciona com a voltagem mediante a relação $\Delta V = eLF$, em que L é o comprimento da molécula estendida e F é o módulo do campo aplicado (ver Eq. 4.76 da Seção 4.4).

Tabela 3 – Graus de localização do orbitais HOMO neutro e HOMO-14 ânion da molécula de decanoditiol.

Orbital molecular	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)
HOMO neutro	0,002287	0,002801
HOMO-14 ânion	0,000002	0.000422

0,7 V. Nessa figura se observa claramente que a função de onda do HOMO neutro tem localização em ambos os lados da molécula estendida, incluindo os clusters de ouro, os átomos de enxofre e os átomos de carbono mais próximos, enquanto o HOMO-14 ânion tem localização apenas no lado esquerdo. Na Tabela 3 se mostram como os graus de localização quantificam as características desses orbitais da função de onda em termos da sua localização espacial.

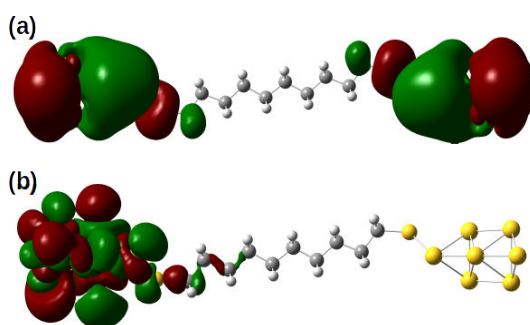


Figura 13 – HOMO do subespaço neutro e HOMO-14 do subespaço ânion da molécula de decanoditiol a 0,7 V (isovalor=0.005).

Para obter os graus de localização e de ressonância temos que encontrar a estrutura eletrônica de molécula em conjunto com os eletrodos. Nesta tese foi utilizada a aproximação da molécula estendida, que consiste em implementar a estrutura da molécula acoplada a dois clusters metálicos e calcular sua estrutura eletrônica para diferentes valores de campo.

Quando se acopla a molécula aos dois clusters, se está incluindo o efeito dos átomos metálicos mais próximos à molécula, que devem ser aqueles que mais interagem com ela e, portanto, os mais relevantes. Assumindo a aproximação da banda larga, incluímos o efeito do eletrodo íntegro, o que complementa a estrutura a ser estudada.

O campo aplicado entra no cálculo da estrutura eletrônica para descrever o efeito da voltagem aplicada. Esse efeito se reflete em mudanças de localização espacial, assim como na variação das autoenergias, no que se conhece como efeito Stark (SAKURAI, 1994). A implementação desses cálculos será descrita na próxima seção.

4.4 Protocolo de cálculo para estrutura eletrônica

Nesta seção vamos discutir um assunto diferente ao tratado até agora neste capítulo. Para usar a Eq. 4.70 temos que obter tanto os graus de localização (ver Eq. 4.75) e as autoenergias dos orbitais. Na Fig. 14 se mostra o esquema do processo. Primeiro é feito os cálculos da estrutura eletrônica do sistema a estudar, tanto para os três estados de carga como para diferentes valores de voltagem aplicada. Uma vez calculada a estrutura eletrônica, se extrai as autoenergias e a informação da localização da função de onda através de $\tau_{L,R}$ dos orbitais. Para isso teremos que usar os elementos de química quântica, o que vai ser discutido em diante.

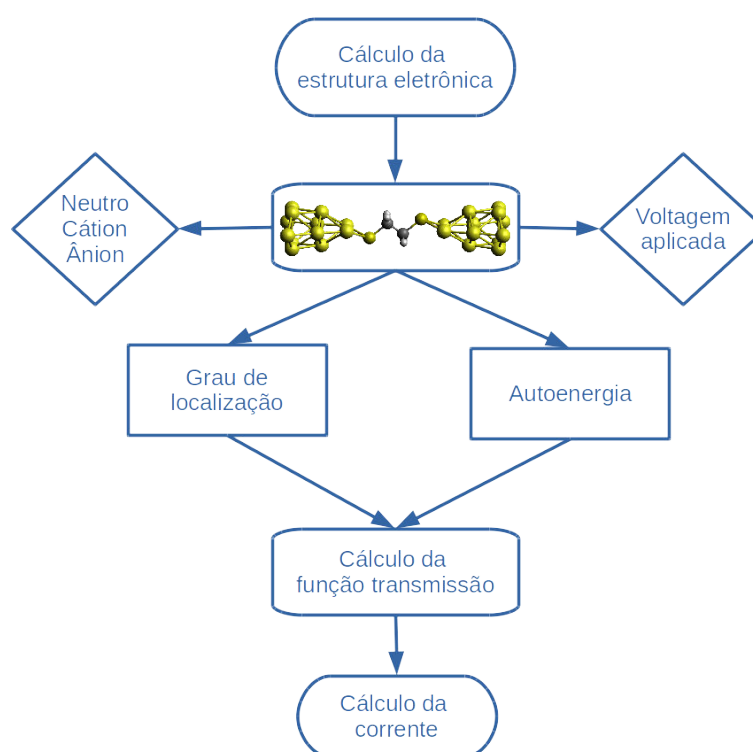


Figura 14 – Diagrama de fluxo do processo do estudo do transporte. A informação obtida dos cálculos da estrutura eletrônica são inseridos em nosso formalismo para o cálculo da corrente.

Utilizamos o programa de química quântica Gaussian 03 (POPLE, 2004) para a otimização da estrutura atômica da molécula estendida, assim como para os cálculos da sua estrutura eletrônica para diferentes valores do campo aplicado. Nesses cálculos, foi utilizado o funcional híbrido B3LYP, com as bases 6-31G(d,p) e LANL2DZ para a parte orgânica e para os eletrodos, respectivamente. Para uma melhor leitura do texto é recomendável a revisão do Apêndice G onde se descrevem elementos básicos da química quântica como a teoria do funcional da densidade, funcionais e bases de orbitais atômicos.

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, o movimento dos núcleos pode ser tratado como independente do movimento dos elétrons. Assim, nosso primeiro procedimento

foi encontrar a geometria ótima das moléculas, para depois calcular sua estrutura eletrônica. Para otimizar a geometria, usamos o critério de mínima energia. Dentro das possíveis configurações geométricas temos uma que se corresponde com o mínimo global da superfície de energia potencial, sendo essa a configuração ótima. Devido a que a simetria das moléculas estudadas pertence ao grupo pontual C_{2h} , esse foi o grupo de simetria adotado para os cálculos de química quântica, de modo a diminuir o tempo de cálculo⁷. Como o custo computacional da simulação de átomos metálicos é bastante alto em relação aos átomos de C, H e S da parte orgânica, decidimos usar um modelo de aglomerado (*cluster*) para descrever a região mais próxima do eletrodo acoplada à molécula. O modelo de cluster escolhido foi o denominado de *chapéu francês* (SILVA; SILVA; FAZZIO, 2001), que foi utilizado com sucesso nos cálculos por nosso grupo de pesquisa (MOREIRA; MELO, 2014) (Fig. 15). O cluster utilizado para otimização consistiu em seis átomos de ouro.

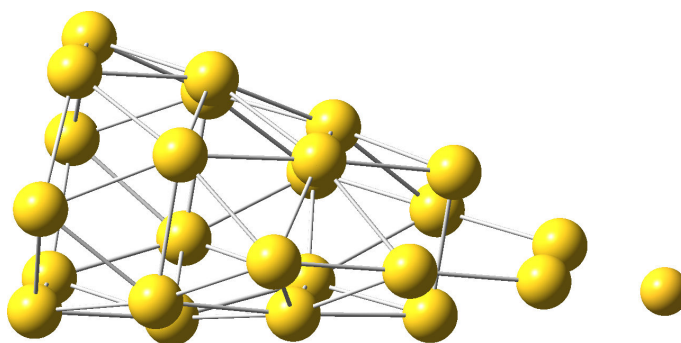


Figura 15 – Modelo de cluster tipo *chapéu francês*. Para a otimização, foram utilizados seis átomos de ouro, enquanto que para o cálculo da estrutura eletrônica foram utilizados 12 átomos.

Após otimizada a molécula isolada (com o funcional B3LYP), os dois clusters de ouro foram justapostos aos extremos, como se mostra na Fig. 16 (a). Então a distância entre os clusters foi modificada, e para cada separação foi otimizada a estrutura, de forma a contruir uma curva de energia potencial em função da distância entre os clusters. No caso da molécula de octanoditiol, começamos com uma distância de 11,825 Å que foi variada até 18,825 Å, ou seja, se explorou uma distância total de 7 Å. Os pontos de energia potencial obtidos das otimizações sucessivas para cada distância foram ajustados a uma curva quadrática, da qual se conseguiu extrair a distância ótima. Finalmente, se encontrou que a distância ótima foi de 14,764 Å, como se mostra na Fig. 16 (b).

O mesmo procedimento foi seguido para todas as moléculas estudadas. Na Tabela 4 são mostradas as distâncias que correspondem à configuração da mínima energia.

Encontradas as configurações ótimas, calculamos a estrutura eletrônica da molécula estendida com clusters de 12 átomos de cada lado para cada molécula. Para isso foi

⁷ As moléculas do grupo pontual de simetria C_{2h} , têm um eixo, um plano de simetria e um centro de inversão.

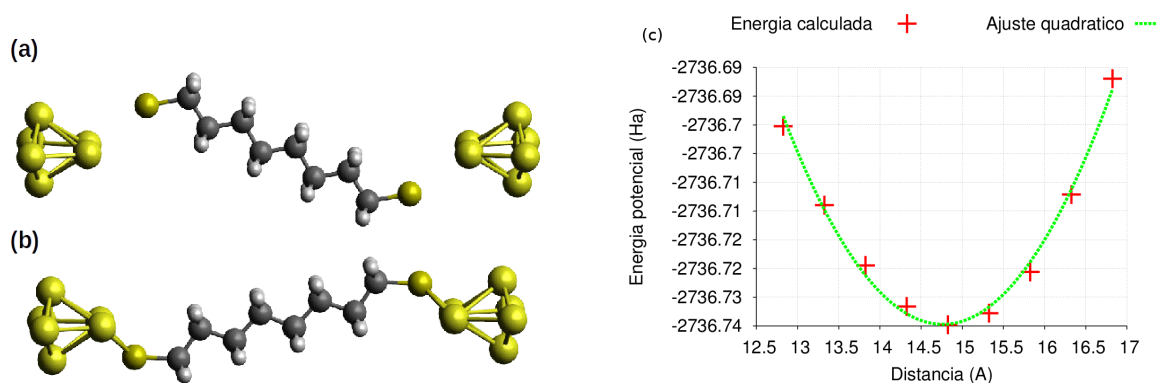


Figura 16 – Estrutura atômica da molécula de octanoditiol estendida com seis átomos de ouro com uma separação de 16,325 Å (a) e 14,764 Å (b) entre os clusters. A estrutura mostrada em (b) é a de mínima energia. Os pontos de energia potencial e seu ajuste quadrático se mostram em (c).

Tabela 4 – Distâncias correspondentes às configurações de mínima energia para cada molécula estudada.

Molécula	Distância (Å)
$H_4C_2S_2$	8,023
$H_8C_4S_2$	9,420
$H_{12}C_6S_2$	12,059
$H_{16}C_8S_2$	14,764
$H_{20}C_{10}S_2$	17,400
$H_4C_4S_2$	9,475
$H_6C_6S_2$	11,908
$H_8C_8S_2$	14,428
$H_{10}C_{10}S_2$	17,036
$H_{20}C_{18}N_4S_2$	17,991

necessário calcular a estrutura eletrônica da molécula estendida a campo zero, usando apenas o método Hartree-Fock, sem a utilização de qualquer aproximação para a descrição da correlação eletrônica. O resultado desse cálculo foi então adotado como configuração inicial⁸ para depois ser usado o funcional B3LYP. Implementado o cálculo inicial a campo zero com o método Hartree-Fock, foi realizado o cálculo usando B3LYP com um campo aplicado de intensidade $F = f \times 10^{-4}$ em unidades atômicas, com $f = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Deve ser aqui mencionado que não se faz possível o cálculo para valores intermediários a esses. Para relacionar os nossos resultados de um determinado valor de campo com um

⁸ O programa Gaussian 03 utiliza o funcional Harris (HARRIS, 1985) para calcular a configuração inicial que será usada para o cálculo da estrutura eletrônica com o funcional escolhido.

valor de voltagem, usamos a expressão

$$V = eLF \quad , \quad (4.76)$$

em que e é a carga elementar, L é o comprimento da molécula estendida e F é o valor de campo aplicado. Para examinar a consistência dos cálculos feitos segundo este protocolo, verificamos duas quantidades físicas importantes, que são o momento dipolar elétrico e a energia total. Deve ser esperado que essas duas grandezas variem monotonicamente com o campo aplicado e que exista uma relação entre elas e o comprimento da molécula. Nas Fig. 17 (a) e (b) se mostra o comportamento do momento dipolar e da energia total com o valor de campo aplicado, respectivamente, no estado de carga neutro. Se pode notar que para cada molécula se tem não apenas uma variação monotônica das duas grandezas, como também que existe um comportamento coerente em relação ao incremento do comprimento da molécula estendida, que é também monotônico.

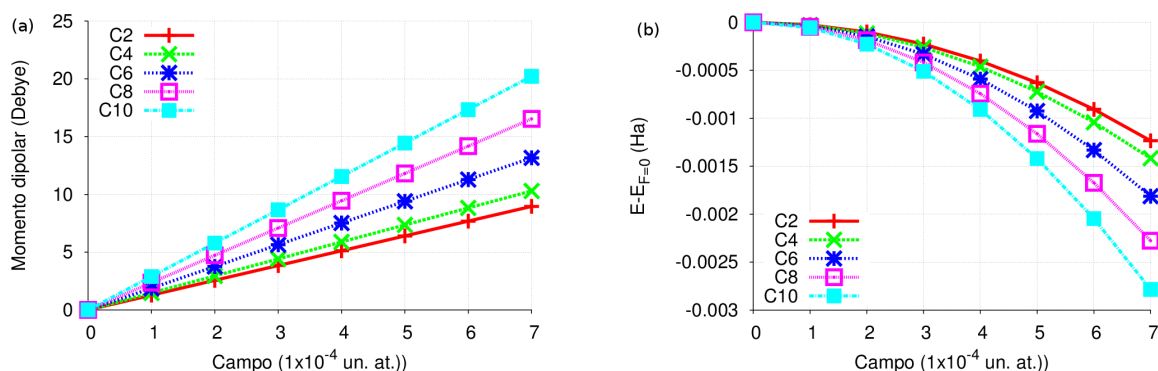


Figura 17 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alcanos no estado de carga neutro.

Os cálculos para as espécies cátion e ânion foram feitos com o método Hartree-Fock não restrito (Unrestricted Hartree-Fock, UHF), devido a que em ambos os casos se tem uma camada aberta no último nível de energia, por conta do elétron a mais ou a menos na espécie carregada. De fato, o método Hartree-Fock usual se refere a sistemas singletos, onde todos os elétrons se encontram emparelhados, ou seja o cálculo é restrito a ter dois elétrons por orbital ocupado, no que se denomina de Hartree-Fock restrito (Restricted Hartree-Fock, RHF)⁹. Para sistemas com multiplicidade de spin diferente de um não é possível usar o método RHF. É para situações como essa que se torna necessário o cálculo UHF, no qual vamos ter dois conjuntos de orbitais, denominado respectivamente como α (α) e β (β). A desvantagem de usar o método UHF é que a função de onda passa a não ser mais um autoestado de $\hat{S}^2$, com um erro introduzido no cálculo, chamado de *contaminação de spin*. Sabemos que o valor esperado $\langle \hat{S}^2 \rangle$ é dado por $s(s+1)$ onde $s = n/2$ sendo n é o número de elétrons desemparelhados. Segundo a Ref. (POPLE, 2004),

⁹ O método RHF foi usado no cálculo da estrutura eletrônica da espécie neutra.

Tabela 5 – Contaminação de spin máxima das espécies cátion e ânion e sua porcentagem em relação a $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0,75$ para as diferentes moléculas estudadas.

Molécula	Cátion	Ânion
$H_4C_2S_2$	0,7529 (0,39 %)	0,7530 (0,40 %)
$H_8C_4S_2$	0,7542 (0,56 %)	0,7538 (0,51 %)
$H_{12}C_6S_2$	0,7549 (0,65 %)	0,7540 (0,53 %)
$H_{16}C_8S_2$	0,7552 (0,69 %)	0,7540 (0,53 %)
$H_{20}C_{10}S_2$	0,7552 (0,39 %)	0,7540 (0,53 %)
$H_4C_4S_2$	0,8214 (9,52 %)	0,7551 (0,68 %)
$H_6C_6S_2$	0,8211 (9,42 %)	0,7564 (0,85 %)
$H_8C_8S_2$	0,8075 (7,66 %)	0,7577 (1,03 %)
$H_{10}C_{10}S_2$	0,7628 (1,71 %)	0,7599 (1,32 %)
$H_{20}C_{18}N_4S_2$	0,7712 (2,82 %)	0,7564 (0,85 %)

a contaminação de spin deve ser menor de 10 % de $s(s+1)$ para ser considerada como desprezível. No nosso caso, temos que $s = 1/2$ portanto $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0,75$ do qual o valor esperado $\langle \hat{S}^2 \rangle \lesssim 0,825$. Na Tabela 5 se mostra a contaminação de spin das espécies cátion e ânion para todas as moléculas estudadas e nela se pode constatar que em todos os casos essa contaminação de spin é menor que 10 %.

Da mesma forma do que foi feito para a espécie neutra, fizemos os feitos os cálculos para as duas espécies carregadas, cátion e ânion. Nas Fig. 18 e 19 se mostram o momento dipolar (a) e a energia total (b) correspondentes, quando podemos observar que como o caso da espécie neutra, essas duas grandezas físicas têm comportamentos monotônicos em relação ao campo aplicado e ao tamanho da molécula.

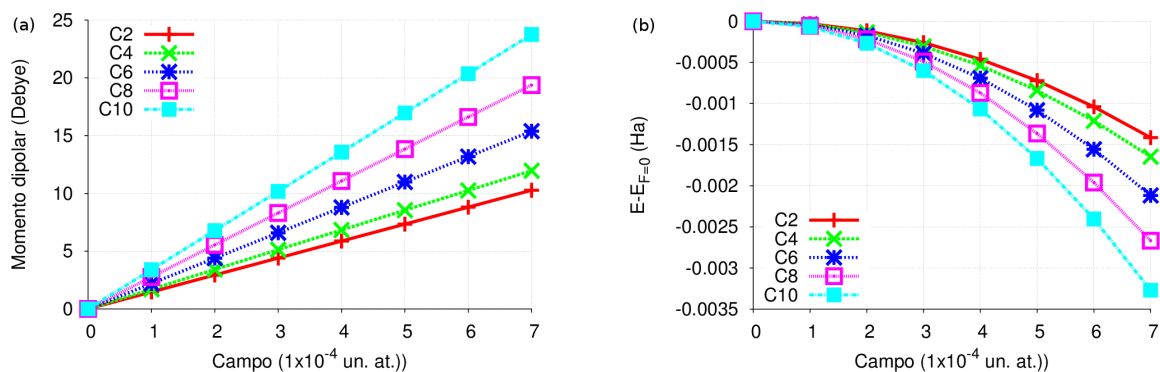


Figura 18 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alcanos no estado de carga cátion.

Cálculos similares foram feitos para a família de alquenos. Os resultados se mostram

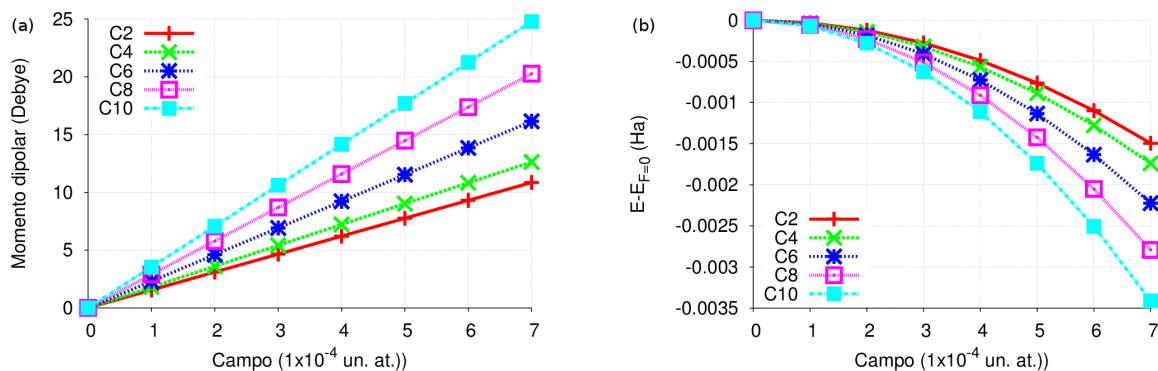


Figura 19 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alcanos no estado de carga ânion.

nas Figs. 20, 21 e 21, onde se pode observar que o momento dipolar elétrico e a energia têm mais uma vez comportamentos monotônicos em relação ao campo aplicado e ao comprimento da molécula, como observado para o caso dos alcanos. No entanto, a molécula alqueno C_2 não apresentou essas características, razão pela qual decidimos não incluir essa molécula em nosso estudo.

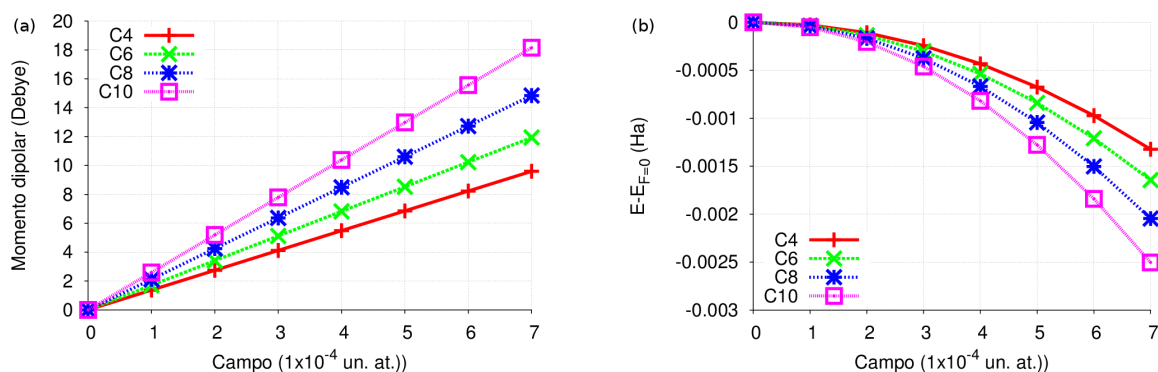


Figura 20 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alquenos no estado de carga neutro.

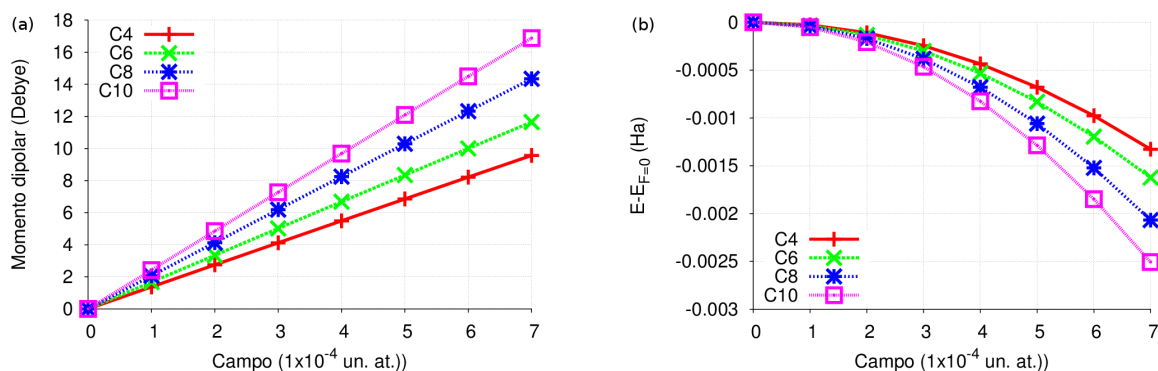


Figura 21 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alquenos no estado de carga cátion.

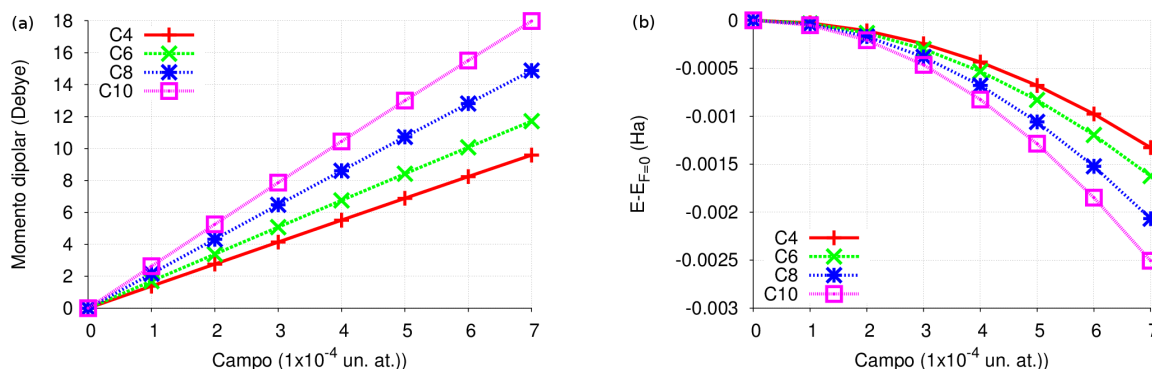


Figura 22 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da família de alkenos no estado de carga ânion.

Além dessas duas famílias de moléculas, estudamos ainda a molécula de fenilenodiaminobistirol ($H_{20}C_{18}N_4S_2$), usando o mesmo protocolo. Nas Figs. 23, 24 e 25 se mostram os resultados dos cálculos de química quântica. Nas Figs. 24 e 25 pode ser observado o comportamento monotônico do momento dipolar e a energia total das espécies aniônica e catiônica da molécula de fenilenodiaminobistirol. No entanto, na Fig. 23 se percebe um comportamento não esperado: tanto para o momento dipolar como para a energia total temos uma descontinuidade a campo $F = 0 \times 10^{-4}$ unidades atômicas. Inferimos desse resultado que não foi possível encontrar mediante o nosso protocolo o mínimo global da estrutura eletrônica da molécula a campo nulo. Então, a forma que usaremos para lidar com esse problema será extrapolar os valores das autoenergias e o grau de localização dos pontos de campo não nulos, de modo a encontrar as autoenergias e localizações do campo zero.

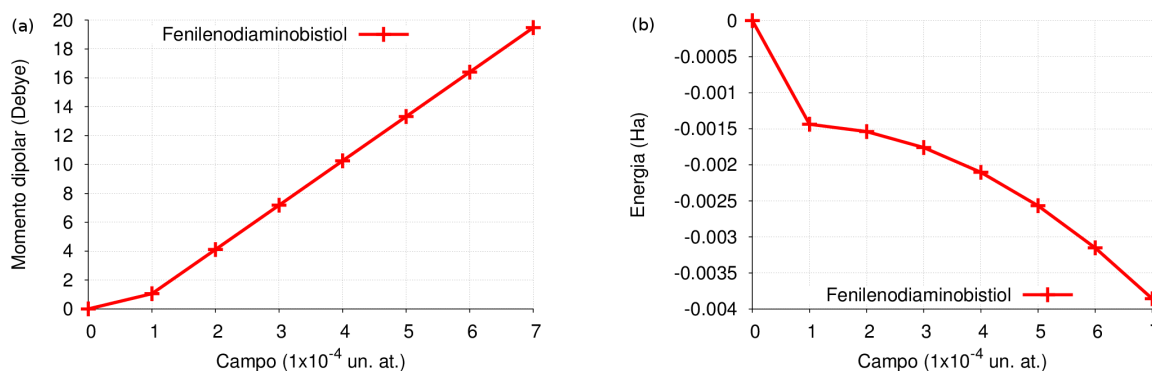


Figura 23 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da da molécula de fenilenodiaminobistirol no estado de carga neutro.

Completados os cálculos da estrutura eletrônica, podemos extrair dados importantes como as autoenergias e as projeções dos orbitais moleculares na base de orbitais atômicos, com os quais podemos usar a Eq. 4.70 para descrever o transporte. Até este ponto foi indispensável conhecer e manipular o software Gaussian 03 junto com sua ferramenta de visualização de estruturas atômicas GaussView.

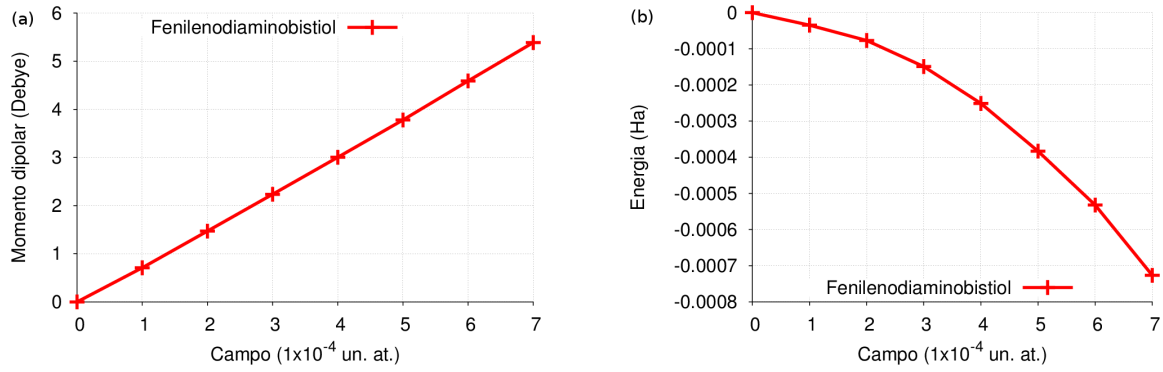


Figura 24 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol no estado de carga cátion.

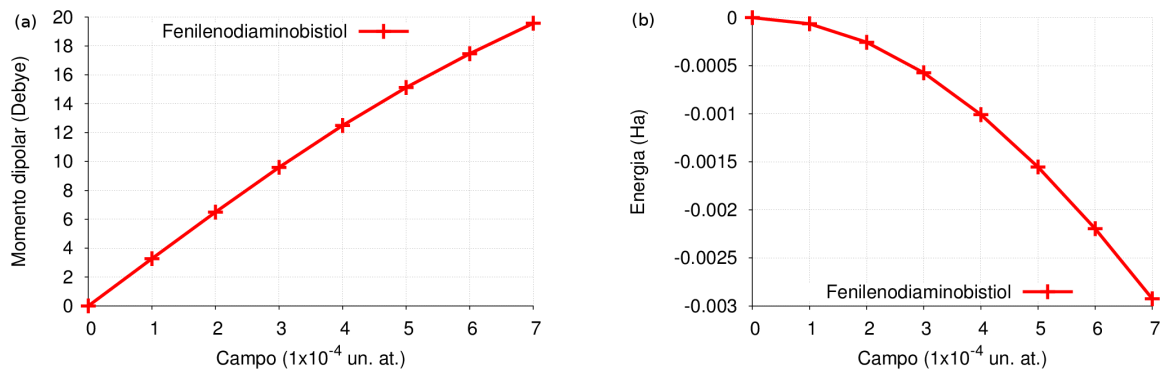


Figura 25 – Momento dipolar elétrico (a) e energia total (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol no estado de carga ânion.

Neste capítulo, foi então desenvolvido o formalismo quaterniônico para o estudo de transporte em sistemas moleculares, e mostramos como ele pode ser entendido como uma extensão do modelo de espalhamento coerente incluindo a participação de três estados de carga, pelo uso do conceito de quaternions. Isso nos permitiu estabelecer uma equação de Schrödinger para cada estado de carga, designando uma unidade imaginária para cada uma. Nesse formalismo temos dois tipos de processos que contribuem para a passagem de cargas através da molécula. O primeiro relacionado com os termos B_{xx} da Eq. 4.70, os quais implicam a participação de orbitais de apenas um subespaço de carga: como nesse caso a molécula não altera suas características, esse processo se denomina *balístico*. Já para os termos C_{xy} temos a participação de dois subespaços de carga (neutro-cátion e neutro-ânion). Os canais de condução referentes aos termos C_{xy} correspondem a orbitais moleculares de um estado de carga (geralmente neutro), com a assistência de outros orbitais de estados de carga diferente (cátion ou ânion). Podemos interpretar essa assistência como uma mudança das características da molécula durante a passagem da carga, considerando-se que um tunelamento ocorre *auxiliado* por essa modificação, no que na literatura se denomina de *cotunelamento*. Através da Eq. 4.70 podemos estudar as duas contribuições ao transporte devido aos dois tipos de processos para as moléculas mencionadas na Seção 4.4, de modo

a mostrar suas características de transporte com o nosso modelo.

5 TRANSPORTE DE CARGAS NA FAMÍLIA DOS ALCANOS

Uma vez discutido o formalismo quaterniônico (ver Capítulo 4), ele será utilizado para estudarmos as respostas elétricas de moléculas orgânicas. Neste capítulo trataremos o caso dos alcanos. Na Fig. 26 se mostra a estrutura das moléculas estudadas dessa família e discutiremos os resultados de corrente e condutância para todas elas. Analisaremos a relação entre essas características do transporte e a estrutura eletrônica de cada molécula. Nosso modelo permite prever a contribuição relativa dos processos balísticos e de cotunelamento, e serão mostradas também as razões pelas quais cada processo contribui para o transporte total e em que medida faz isso. Começaremos discutindo os resultados da molécula maior (C_{10}) até a menor (C_2), uma vez que na literatura se tem mais informação disponível para as moléculas maiores, como C_8 .

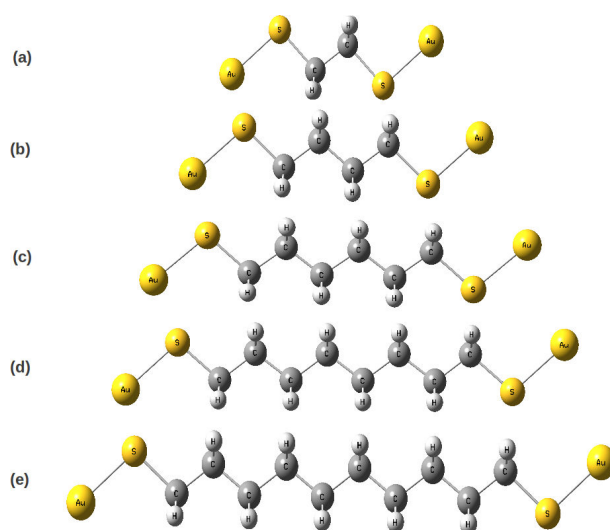


Figura 26 – Família de moléculas estudadas nesta tese: etanoditiol (a), butenoditiol (b), hexanoditiol (c), octanoditiol (d) e decanoditiol (e).

Antes de mostrar os resultados, é importante discutir o papel das probabilidades γ_x^2 , onde x identifica o estado de carga. Vamos relacionar o valor de γ_x^2 com o grau de aromaticidade de cada molécula, devido ao fato de que a natureza química da molécula deve influenciar o grau de participação relativa dos processos coerentes e não coerentes. Sabemos que a uma molécula conjugada apresenta orbitais π espacialmente deslocalizados, facilitando o transporte de carga, ao contrário dos orbitais localizados associados a grupos saturados, o que deve, favorecer o transporte não balístico. Portanto, a contribuição desses dois tipos de processos deve estar relacionada com o grau de aromaticidade da molécula, de modo que, quanto mais aromática for a molécula, maior relevância devem ter os processos

balísticos. Vamos utilizar o critério da Ref. (DOBROWOLSKI; OSTROWSKI, 2015) para definir aromaticidade como

$$\varsigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_i}{R_m} - 1 \right) , \quad (5.1)$$

onde $R_m = 1,39739 \text{ \AA}$ é o comprimento médio da ligação do benzeno e R_i é o comprimento de ligação entre átomos de carbono que constituem a molécula. Portanto, o parâmetro ς estimará quão aromática será a estrutura da molécula. Usaremos o parâmetro ς , em conjunto com o conceito de distribuição de Poisson (MEYER, 2006)

$$\gamma_x^2(k) = \frac{e^{-\varsigma}}{k!} (\varsigma)^k , \quad (5.2)$$

onde k é o número de portadores de carga na molécula, ou seja $k = 0$ no caso da molécula estar neutra ou $k = 1$ quando esteja carregada com um portador de carga (elétron ou buraco). Estabelecido a forma de estimar γ_x^2 , começaremos a mostrar os resultados para a família dos alcanos. Na Fig. 27 se mostra a corrente e a condutância calculada usando o nosso formalismo para alcanos. Se percebe da Fig. 27 (a) que a corrente aumenta consideravelmente até uma voltagem de entre 0 e 0,4 V. Depois a corrente diminui seu crescimento e chega a uma aparente saturação.

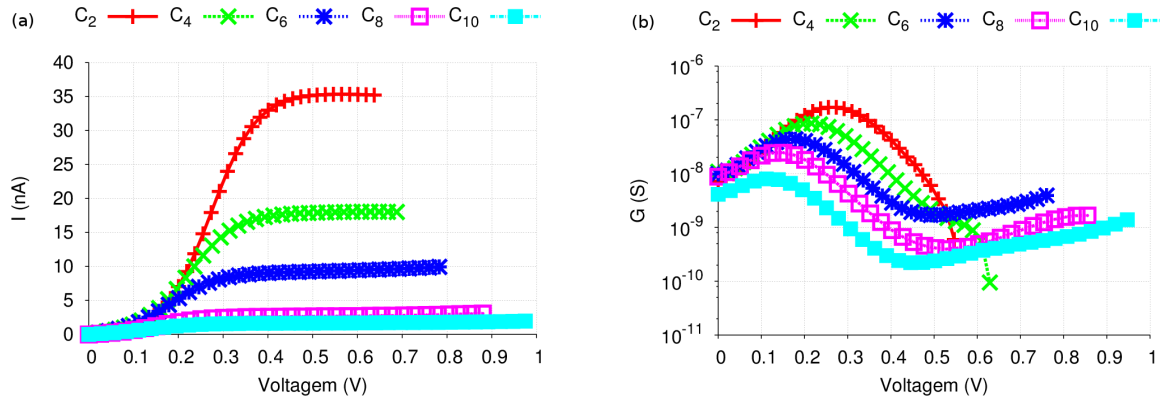


Figura 27 – Corrente (a) e condutância (b) da família de alcanos.

Uma análise mais detalhada pode ser feita ao examinarmos o comportamento da condutância (ver Fig. 27 (b)). A condutância, mostrada em escala semilogaritmica, aumenta até um determinado valor de voltagem, para depois diminuir e, posteriormente, mais uma vez aumentar. Por exemplo, para C₁₀ a condutância alcança seu valor máximo a 0,11 V, e depois diminui, chegando a um mínimo a 0,44 V, para depois crescer novamente. Esse comportamento da condutância está relacionado com a abertura de canais de condução, o que iremos depois detalhar. Cabe destacar que a grande maioria da literatura foca o análise da condutância a voltagem zero. Nesta tese, vamos ampliar essa análise para diferentes valores de voltagem. Na Fig. 28 se mostra a condutância em função do número

Tabela 6 – Corrente máxima calculada na família de alcanos.

Molécula	Corrente máxima (nA)
C_{10}	1,64
C_8	2,57
C_6	9,04
C_4	17,91
C_2	35,44

de carbonos da cadeia para diferentes valores de voltagem em escala semilogaritmica. A dependência é do tipo exponencial, já que na escala da Fig. 28 os pontos formam uma linha. Além da condutância a valores específicos de voltagem, também se mostra a condutância máxima para cada molécula. Essa condutância máxima se dá a valores diferentes para cada molécula. Para comparar os nossos resultados, colocamos os resultados experimentais obtidos por Waldosky para as moléculas de pentanoditiol, hexanoditiol, octanoditiol, nonanoditiol e decanoditiol no regime de condutância baixa (LI et al., 2008). Os resultados de Waldosky são semelhantes aos nossos resultados a 0,4 V.

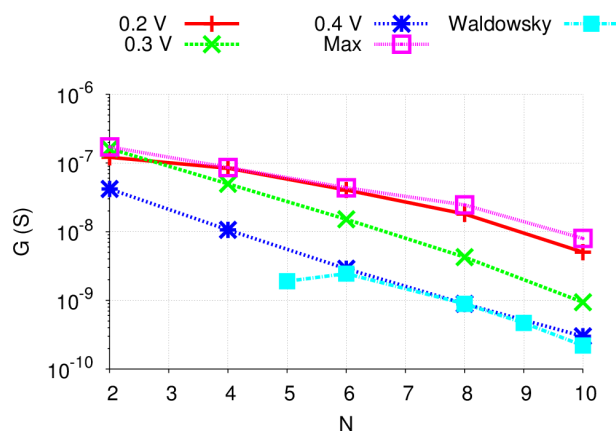


Figura 28 – Dependência da condutância com o número de carbonos na cadeia molecular a 0,2 V, 0,3 V, 0,4 V, os valores máximos de condutância e os resultados obtidos por Waldosky (LI et al., 2008).

Como discutimos no Capítulo 1, boa parte da literatura designa o mecanismo coerente como regime de transporte para o caso dos alcanos. Neste regime de transporte, a relação da condutância com o tamanho da molécula parece obedecer à relação

$$G = G_0 e^{-\beta L} \quad , \quad (5.3)$$

onde L é o comprimento de molécula, enquanto G_0 e β são parâmetros determinados experimentalmente. Dos resultados mostrados na Fig. 28, podemos calcular o parâmetro β

e G_0 , que são comumente estimados na literatura. Na Tabela 7 se mostram os parâmetros G_0 e β obtidos de nossos cálculos.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros G_0 e β da Eq. 5.3 para a família de alcanos.

Voltagem	G_0 (S)	β
0,2 V	$3,50 \times 10^{-7}$	0,39
0,3 V	$6,29 \times 10^{-7}$	0,64
0,4 V	$1,31 \times 10^{-7}$	0,62
Máx	$3,82 \times 10^{-7}$	0,37

No trabalho de Waldosky se pode encontrar que os valores de condutância medidos para cada alcano se podem agrupar em três tipos: alta, média e baixa. Se interpreta que a diferença entre eles é de caráter estrutural, referindo-se basicamente à conformação geométrica da molécula e o acoplamento com os eletrodos, tendo que o valor de β é de 0,88 e 0,83 para a condutância alta e média¹ enquanto que a condutância baixa tem o comportamento mostrado na Fig. 28 onde exibe uma dependência exponencial com N com exceção de $N = 5$. O valor de β nesse caso é 0,62 coincidindo com os nossos resultados.

5.1 Decanoditiol

Uma vez discutido de uma forma geral o comportamento da família dos alcanos, vamos abordar cada molécula independentemente, começando pela molécula de decanoditiol (C_{10}). Na Fig. 29 se mostra a configuração atômica de C_{10} estendida, com dois clusters de ouro em suas extremidades como discutido na Seção 4.4.

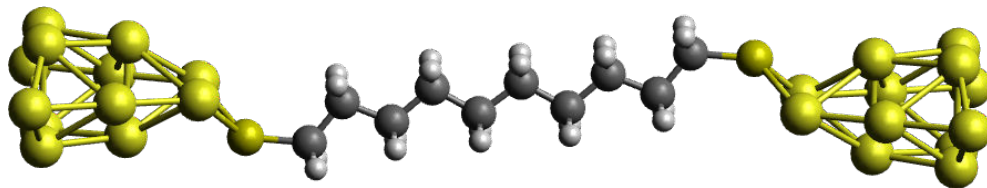


Figura 29 – Molécula de decanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremo.

Os valores de γ_x^2 calculados pelo uso das Eqs. 5.1 e 5.2 são mostrados na Tabela 8, com os quais os cálculos foram implementados.

Na Fig. 30 se mostra a corrente e a condutância calculada para C_{10} . Como comentamos na Seção 4.4, a função de transmissão está composta de dois termos B_{xx} e

¹ Os valores de β correspondentes com a condutância alta e média estão próximos aos obtidos por outros pesquisadores (HAISS et al., 2009; KAY et al., 2011; THUO et al., 2011).

Tabela 8 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação da molécula de decanoditiol.

ς	0,896522284
γ_1^2 (cátion)	0,236359552
γ_2^2 (neutro)	0,527280927
γ_3^2 (ânion)	0,236359552

C_{xy} (ver Eq. 4.70), sendo B_{xx} está relacionado com o mecanismo balístico e C_{xy} com o mecanismo de cotunelamento. Quando integramos a Eq. 4.70 para calcular a corrente, podemos examinar separadamente esses termos, o que permite estimar o valor da corrente balística (I_{bal}) e da corrente de cotunelamento (I_{cot}), como mostrado na Fig. 30 (a). Como pode ser observado nessa figura, o mecanismo balístico predomina a baixas voltagens, com I_{bal} aumentando a uma taxa alta até 0,4 V, para depois decair levemente. Por outro lado, o mecanismo de cotunelamento vai ganhando importância a voltagens mais altas, com o valor de I_{cot} aumentando gradualmente, chegando a ser 22 % da corrente total para uma tensão aplicada de 0,97 V. Da maneira como o formalismo como está estabelecido, ele nos permite estudar ambos os mecanismos por separado. Como discutido anteriormente, a condutância passa por um máximo e um mínimo, como se observa na Fig. 30 (b). Mais adiante, iremos explicar o porquê dessas características.

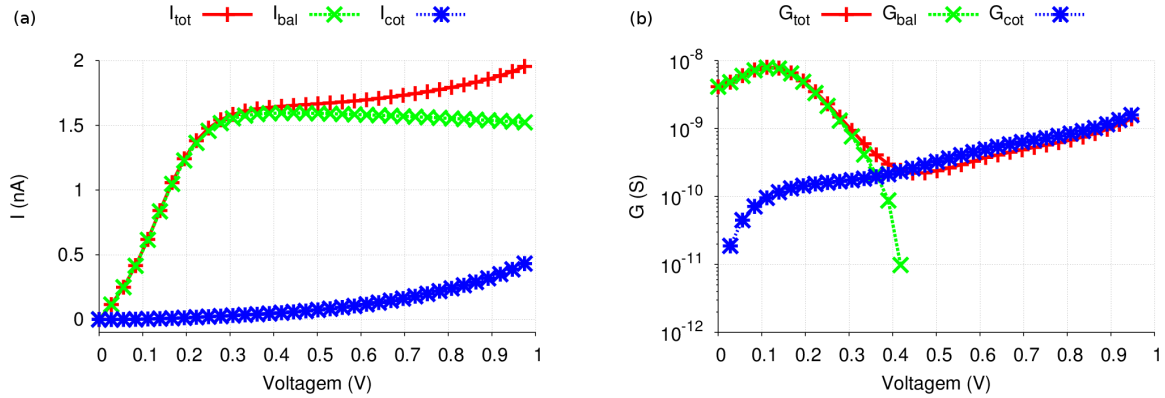


Figura 30 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula de decanoditiol.

Por agora, vamos examinar as características de I_{bal} . O termo B_{xx} da transmissão descreve os processos balísticos em que $x = 1, 2, 3$ representam o subespaço cátion, neutro e ânion respectivamente, de tal forma que $I_{bal} = I_1 + I_2 + I_3$. Na Fig. 31 (a), onde se mostra a contribuição balística de cada subespaço, pode ser percebido que só temos contribuição por parte do subespaço neutro. Na Fig. 31 (b) se mostram as funções de transmissão balísticas dos três subespaços em escala semilogarítmica, onde podem ser observados dois picos relacionados com os orbitais H_N e L_N . Também é possível observar que a contribuição

do subespaço ânion ao transporte balístico é quase ordens de grandeza menor que a do subespaço neutro, enquanto que o subespaço cátion tem participação nula.

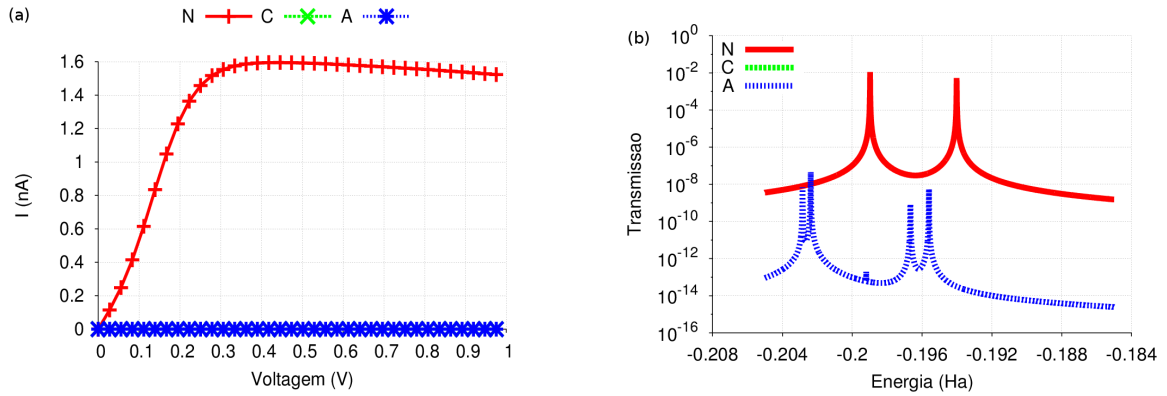


Figura 31 – Corrente balística no subespaço neutro, cátion e ânion (a). Funções de transmissão balística dos três subespaços (b) a 0,97 V da molécula de decanoditiol.

Analisaremos agora a estrutura eletrônica, para saber o porquê desse comportamento. Na Fig. 32 (a) é mostrado como as autoenergias dos orbitais moleculares de fronteira do subespaço neutro, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos, variam com o potencial aplicado. Adotamos a notação H_N e L_N para designar o orbital HOMO e LUMO, respectivamente. O subíndice N é usado para indicar que esses orbitais pertencem ao subespaço neutro. A diferença de energia $\mu_R - \mu_L$ (denominada janela de Fermi) é determinante para estabelecer quais orbitais são mais prováveis de participar do transporte. O que se observa é que tanto H_N como L_N entram na janela de Fermi para voltagens superiores a 0,1 V, não existindo outro orbital que participa. Apenas a 0,97 é que o orbital $H_N - 1$ se aproxima da janela de Fermi, com o orbital $L_N + 1$ estando muito afastado da região de interesse. Além de termos as autoenergias dos orbitais H_N e L_N dentro da janela de Fermi, existe outra característica importante: A função de onda de ambos está deslocalizada espacialmente pela estrutura da molécula estendida. Na Fig. 32 (b) e (c) pode ser visto como a função de onda é não nula nos dois lados da molécula, o que é essencial para o mecanismo balístico. Por exemplo, o orbital $H_N - 1$ está localizado apenas no extremo esquerdo (Fig. 32 (c)), e assim mesmo estando dentro da janela de Fermi ele não poderá contribuir para o mecanismo balístico. Mais adiante mostraremos que os orbitais das espécies cátion e ânion estão localizados em apenas um extremo da molécula estendida, e portanto não contribuem para os processos balísticos.

O grau de localização definido na Eq. 4.75 pode ser usado para quantificar a localização dos orbitais. Na Fig. 33 são mostrados os graus de localização dos orbitais H_N e L_N da molécula com o eletrodo direito ($\tau_{HN,R}$ e $\tau_{LN,R}$) e esquerdo ($\tau_{HN,L}$ e $\tau_{LN,L}$). Pode ser observado que no caso de H_N temos um aumento de localização no lado direito (com uma diminuição no lado esquerdo). Por outro lado, no caso de L_N esse aumento de localização se dá no lado esquerdo. Ou seja, a simetria da localização da função de onda

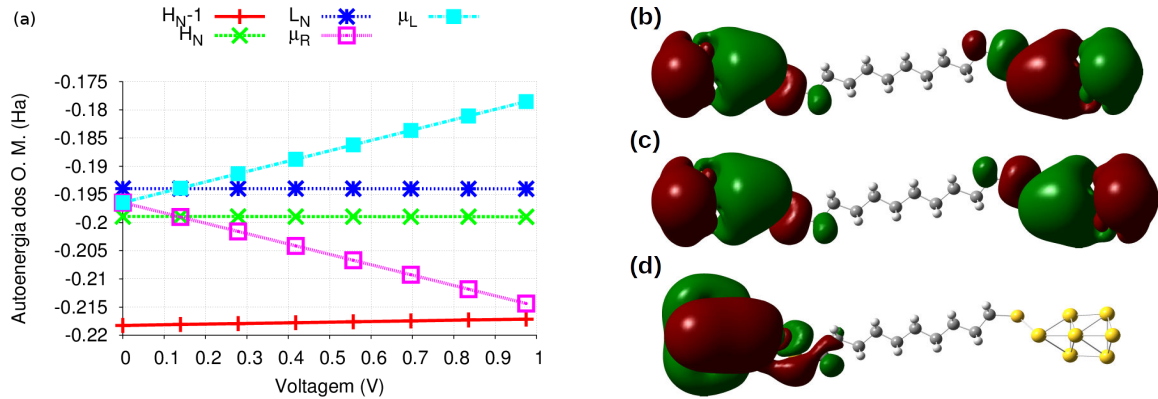


Figura 32 – Autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) da molécula de decanoditiol.

desses orbitais observada a campo zero, se *quebra* pelo efeito da voltagem aplicada. Desse modo, no mecanismo balístico se tem dois fatores importantes: a posição das autoenergias dos orbitais em relação à janela de Fermi e a localização espacial de suas funções de onda. O primeiro fator explica a razão pelo qual I_{bal} aumenta a uma taxa alta a baixas voltagens: isso se deve a que já em 0,1 V temos dois orbitais contribuindo balisticamente. No entanto, I_{bal} chega a um máximo (1,59 nA) para depois diminuir: a diminuição de I_{bal} depois de 0,4 V se deve à assimetria da localização dos orbitais H_N e L_N produzida pela aplicação da voltagem. Quanto mais deslocalizado for um orbital, maior será sua contribuição para o transporte. Como as funções de onda dos orbitais H_N e L_N estão um pouco localizadas em uma das extremidades da molécula estendida, sua contribuição diminui. Com isso se explica também o comportamento da condutância mostrado na Fig. 30 (b), que aumenta e passa por um máximo em 0,11 V devido à participação dos orbitais da espécie neutra, para em seguida diminuir por conta da assimetria na função de onda desses orbitais causada pela aplicação do campo, até chegar a valores negativos (que não se mostram na Fig. 30 (b) por estarem escala semilogarítmica).

Uma vez analisado o mecanismo balístico, passaremos a discutir o mecanismo de cotunelamento, que implica na participação de dois orbitais de subespaços diferentes. Explorando o termo da transmissão que descreve esses processos, encontramos quatro tipos de caminhos possíveis. Seguindo a forma $T_{cot} = C_{xy} G_x^\dagger G_x$ (Eq. 4.70), adotaremos a notação $X^Y X$ para denotar que o processo de transporte se dá por um orbital do subespaço X assistido por um orbital do subespaço Y . O primeiro processo, indicado por $N^A N$, corresponde ao termo $C_{23} G_2^\dagger G_2$. C_{23} descreve a contribuição dos orbitais de diferentes estados de carga (neste caso, as espécies neutra e ânion) e $G_2^\dagger G_2$ define o canal de condução (neste caso, um orbital neutro). Portanto, este processo pode ser interpretado como sendo aquele em que o canal de condução é o orbital neutro, que contribui devido

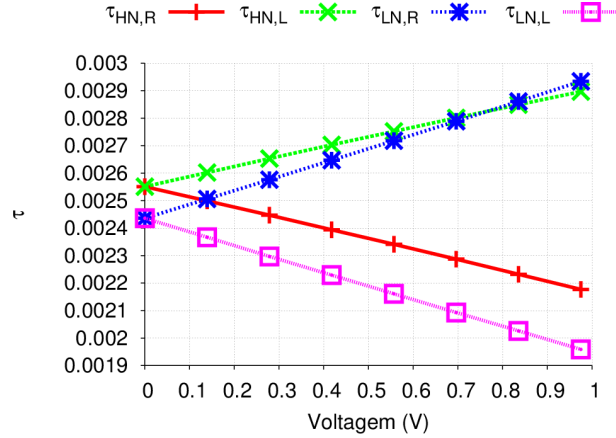


Figura 33 – Graus de localização τ_R e τ_L dos orbitais HOMO e LUMO do subespaço neutro da molécula de decanoditiol.

à participação do orbital ânion. Nas Figs. 34 e 35 são mostradas as contribuições desses processos e suas funções de transmissão correspondentes.

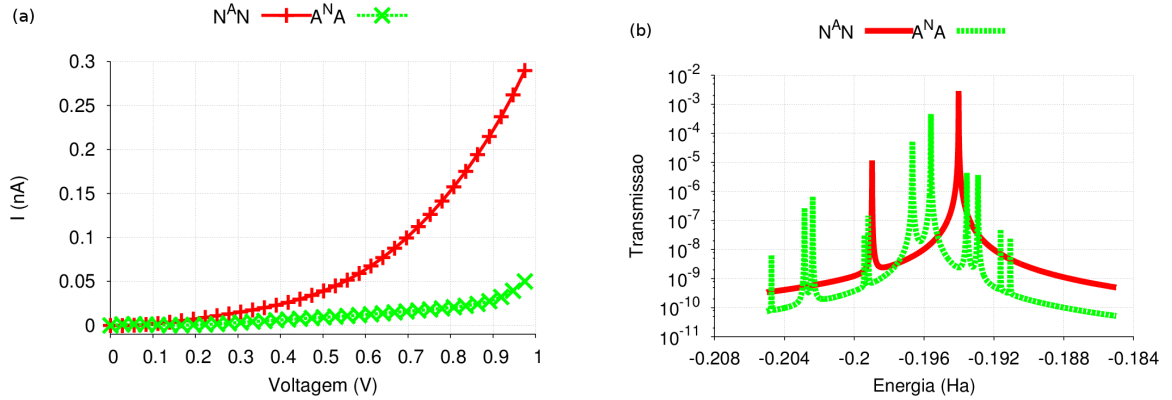


Figura 34 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,97 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ da molécula de decanoditiol.

Na Fig. 34 (a) pode ser observado que o processo $N^A N$ é o mais importante dos quatro processos, chegando a ser quase uma ordem de grandeza maior que os outros. Na Fig. 34 (b) se mostra que o principal canal de condução é o orbital L_N , com sua contribuição sendo próxima a duas ordens de grandeza maior que a do orbital H_N . No caso do processo $N^A N$, apenas dois picos são observados devido a que os orbitais que fazem de canais de condução pertencem ao subespaço neutro, e como discutido anteriormente, temos apenas dois orbitais da espécie neutra que participam. No caso do processo $A^N A$, temos mais de dois orbitais envolvidos, porém os orbitais que têm a maior participação são o $H_A - 13_\alpha$ e o $H_A - 12_\beta$. A participação desses orbitais foi indicada pela informação da função transmissão mostrada na Fig. 34 (b) onde se observou que as energias dos picos mais relevantes coincidem com as autoenergias desses dois orbitais. O processo $N^C N$ que é o mais relevante daqueles em que a participação do subespaço cátion (ver Fig. 35), tem como principal canal de condução o pico do orbital H_N como mostrado na Fig. 35 (b). O

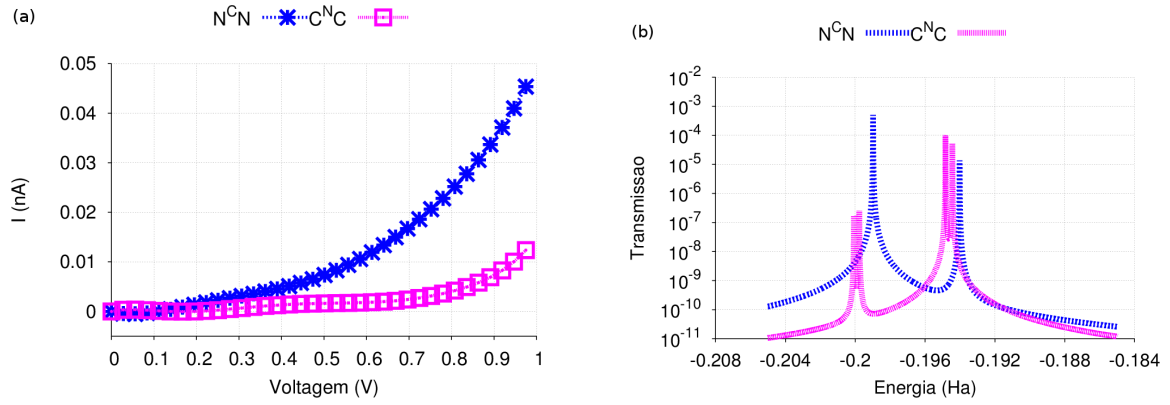


Figura 35 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,97 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ da molécula de decanoditiol.

processo $C^N C$ é aquele que contribui menos e tem como canais de condução os orbitais $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$.

Exploraremos as razões pelas quais esses orbitais estão envolvidos no transporte. Analisando as Figs. 34 (b) e 35 (b) se pode perceber que os picos correspondentes aos orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$ estão mais próximos de do pico relacionado ao orbital L_N do que dos picos dos orbitais $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$ com o orbital H_N . Isso fica evidenciado na Tabela 9, onde se observa a separação entre suas autoenergias. Na Seção 4.3 definimos o grau de ressonância (ver Eq. 4.68), um parâmetro muito importante para permitir um melhor entendimento dos processos de cotunelamento. Quanto maior o grau de ressonância entre dois orbitais de diferentes estados de carga, maior será a possibilidade de sua contribuição para o mecanismo de cotunelamento é maior. Da Tabela 9 se verifica que são os orbitais da espécie ânion aqueles que apresentam o maior grau de ressonância, com destaque especial para o orbital $H_A - 12_\beta$. Essa é em parte a razão pela qual o processo $N^A N$ é o mais relevante, como mostrado na Fig. 34 (a).

Tabela 9 – Separação e grau de ressonância (η) entre as autoenergias dos orbitais neutro, cátion e ânion envolvidos no mecanismo de cotunelamento a 0,97 V da molécula de decanoditiol.

Orbitais	Separação (Ha)	η (Ha ⁻¹)
L_N e $H_A - 13_\alpha$	0,00265	377,35
L_N e $H_A - 12_\beta$	0,00159	628,94
H_N e $L_C + 2_\alpha$	0,00415	240,96
H_N e $L_C + 3_\beta$	0,00454	220,26

No entanto o grau de ressonância não é o único parâmetro que deve ser levado em conta. Na Seção 4.3 vimos ainda que o grau de localização (Eq. 4.75) é um parâmetro que

permite quantificar o compartilhamento da função de onda entre os clusters metálicos e a parte orgânica da molécula. Na Tabela 10 são mostrados os graus de localização dos orbitais envolvidos no transporte de cotunelamento a 0,97 V.² Como mencionado anteriormente, H_N e L_N estão deslocalizados de maneira ligeiramente assimétrica. Enquanto os orbitais do ânion estão localizados principalmente na parte orgânica e no extremo esquerdo, (com muita pouca localização no lado direito), os orbitais do cátion estão localizados na parte orgânica e no cluster direito, sem densidade suficiente no lado esquerdo da molécula estendida.

Tabela 10 – Graus de localização direito e esquerdo dos orbitais das espécies neutro, cátion e ânion envolvidos no mecanismo de cotunelamento a 0,97 V da molécula de decanoditiol.

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)
H_N	0,002177	0,002897
L_N	0,002934	0,001959
$H_A - 13_\alpha$	0,000010	0,004978
$H_A - 12_\beta$	0,000013	0,005455
$L_C + 2_\alpha$	0,005254	0,000000
$L_C + 3_\beta$	0,005163	0,000000

A localização da função de onda é uma propriedade muito importante para o estudo do transporte por nós permitir uma melhor compreensão do grau de participação de um determinado orbital no processo de transporte. Quando discutimos o mecanismo balístico, observamos que a contribuição dos orbitais do ânion era muito pequena e a dos orbitais cátion era nula. Isso se deve às características das suas funções de onda. Enquanto que no caso dos orbitais ânion a maior parte da função de onda está localizada na molécula e no lado esquerdo, com uma pequena fração de função de onda no lado direito, pequena mas suficiente para permitir uma contribuição não desprezível para o processo balístico, ainda que muito menor que a dos orbitais da espécie neutra. No caso dos orbitais cátion, sua contribuição balística é nula porque as funções de onda correspondentes estão completamente localizadas no lado direito e na parte orgânica, sem presença suficiente no lado esquerdo da molécula estendida, o que anula a possibilidade destes orbitais serem canais de condução balísticos. Na Fig. 36 se mostram os mapas de densidade eletrônica dos orbitais $H_A - 13_\alpha$, $H_A - 12_\beta$, $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$, os quais corroboram a informação obtida da Tabela 10. Deve ser ainda notado que os orbitais α e β são similares, o que explica que sejam iguais na contribuição para a função de transmissão (ver Figs. 34 (b) e

² Foi escolhido esse valor de voltagem para começar nossa discussão devido a que nessa tensão a contribuição de cotunelamento se maximiza.

35 (b)). Na Fig. 30 (b) a importância desses processos pode ser verificada para voltagens maiores que 0,36 V, quando os mecanismos de cotunelamento tomam conta do transporte.

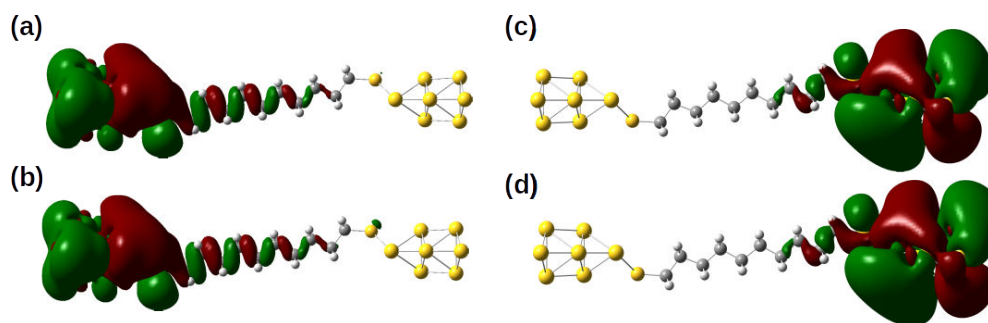


Figura 36 – Mapas de densidade eletrônica dos orbitais $H_A - 13_\alpha$ (a), $H_A - 12_\beta$ (b), $L_C + 2_\alpha$ (c) e $L_C + 3_\beta$ (d) a 0,97 V da molécula de decanoditiol.

Neste ponto é conveniente apontar que os processos de cotunelamento descritos através de nosso formalismo permitem a participação de estados localizados no transporte. Na verdade, a contribuição de estados localizados está prevista em modelos físicos como o modelo de Anderson ou a teoria de Marcus, que descrevem situações onde o acoplamento do sistema molecular com os eletrodos é fraco (MIGLIORE; NITZAN, 2011; MIGLIORE; NITZAN, 2013; THIELMANN et al., 2003; THIELMANN et al., 2005). No entanto, esses formalismos não contemplam o transporte através de estados deslocalizados. Assim, uma característica importante de nosso formalismo é permitir a descrição do problema do transporte em termos tanto de orbitais localizados como deslocalizados.

Até agora temos relacionado as respostas elétricas de corrente e condutância com a estrutura eletrônica, com ênfase nas características dos orbitais moleculares de C_{10} a 0,97 V. Naturalmente, fizemos também a mesma análise para outras voltagens, de modo a melhorar a compreensão do comportamento de modo a entender porque se incrementa a corrente de cotunelamento. A 0,97 V, encontramos que os orbitais responsáveis pela abertura de canais de condução de cotunelamento foram H_N e L_N , em conjunto com $H_A - 13_\alpha$, $H_A - 12_\beta$, $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$. Mas enquanto os orbitais neutros mantêm sua participação em toda a faixa de voltagem estudada, isso não ocorre para os orbitais das espécies cátion e ânion. Isso implica que os orbitais das espécies carregadas não participam do transporte a certas voltagens, especificamente a voltagens menores a 0,41 V no caso dos orbitais ânion³. Nossa análise mostrou que quando os orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$ são suprimidos artificialmente, a corrente devido aos processos $N^A N$ e $A^N A$ não desaparece⁴. Isso nos levou a analisar a evolução das autoenergias com a voltagem, o que nos permitiu identificar que o efeito conhecido como *avoided-crossing* é o responsável pelo fato de que

³ No caso dos orbitais $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$ também temos uma situação similar, mas a voltagens menores a 0,69 V.

⁴ Se observa que quando os orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$ são suprimidos artificialmente, a corrente dos processos $N^A N$ e $A^N A$ cai abruptamente para valores maiores a 0,42 V. A valores menores de voltagem, a corrente permanece inalterada.

muito embora os orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$ não participem no transporte mas se continue observando contribuição do subespaço ânion. Avoided-crossing é um fenômeno quântico no qual os autovalores de dois autovetores de uma matriz hermitiana que representa um observável se evitam, ou seja não se podem cruzar (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977).

Os resultados de nossa análise são mostrados nas Figs. 37, 38, 39 e 40. Na Fig. 37 (a) estão indicados os mapas de densidade eletrônica dos orbitais α ânion que se situam dentro da janela de Fermi correspondente. São seis no total, cada um deles indicado por um número, sendo seis no total. O de número 3 tem a localização adequada para contribuir ao transporte de cotunelamento, enquanto os demais estão demasiado localizados nas extremidades para poder dar uma contribuição efetiva. Na Fig. 37 (b) temos as autoenergias dos orbitais com as localizações mostradas na Fig. 37 (a), com os números indicando a localização que tem o orbital para cada valor da voltagem. Como é esperado, a aplicação do campo elétrico externo faz que as autoenergias se desloquem, no que se conhece como efeito Stark⁵. Na Fig. 37 (b) se observa que esse deslocamento das autoenergias tem comportamento diferente para cada orbital, o que faz com que as autoenergias de alguns desses orbitais possam se aproximar (como é o caso dos orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 14_\alpha$ a 0,14 V), para depois se afastar devido ao efeito de cruzamento evitado, o que é acompanhado de uma troca de localização espacial das funções de onda desses orbitais. Antes do avoided-crossing (0,13 V) o orbital $H_A - 13_\alpha$ tinha localização do tipo 1, depois (0,27 V) a trocou para o tipo 2, ao mesmo tempo em que o orbital $H_A - 14_\alpha$ faz a troca do tipo 2 para o tipo 1. Os avoided-crossing ocorrem durante a aplicação da voltagem entre os diferentes orbitais moleculares juntamente com as trocas de localização. A consequência final desse efeito quântico é que a localização do tipo 3 vai sendo *levada* para energias mais altas, ficando cada vez mais próxima ao orbital L_N , o que favorece a contribuição do mecanismo de cotunelamento ao transporte.

As mesmas características podem ser encontradas no caso dos orbitais β da espécie ânion. Na Fig. 38 (a) e (b) se mostram os tipos de localização e a evolução das autoenergias com a voltagem aplicada. No caso dos orbitais β do ânion, a localização adequada é a do tipo 4, que leva à formação um canal de condução junto com L_N , enquanto os outros orbitais estão demasiado localizados. Na Fig. 38 (b) se nota a ocorrência de uma série de avoided-crossings, com as autoenergias se aproximando e se afastando, com a simultânea troca os tipos de localização, de tal forma que o tipo 4 fica cada vez mais próximo ao orbital L_N , aumentando assim seu grau de ressonância. No caso dos orbitais do cátion, temos apenas uma situação de avoided-crossing acontecendo, o que faz com que a corrente dos processos $N^C N$ e $C^N C$ não diminua para voltagens maiores que 0,75 V, tanto para os

⁵ O efeito Stark consiste no deslocamento e na divisão de linhas espectrais de átomos e moléculas por efeito da aplicação de um campo elétrico externo, sendo o análogo elétrico do efeito Zeeman, no qual as linhas espectrais se dividem em várias componentes na presença de um campo magnético.

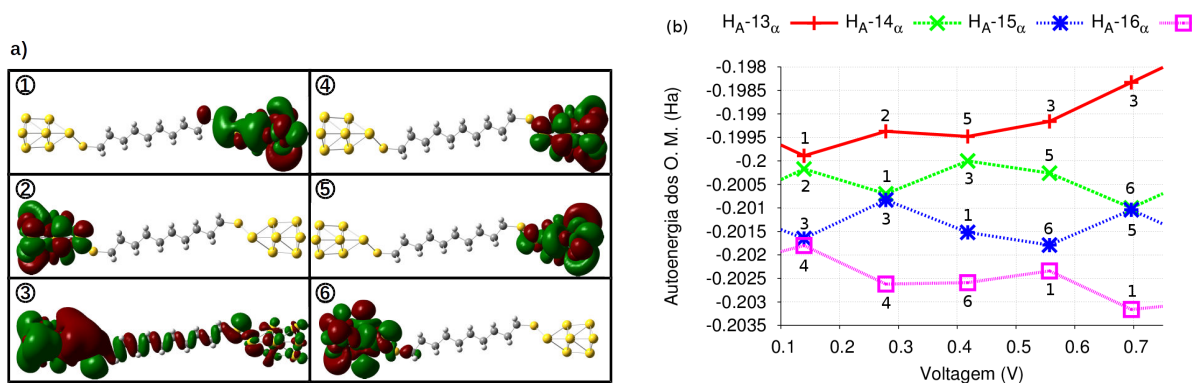


Figura 37 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α da espécie ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α do ânion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditíol.

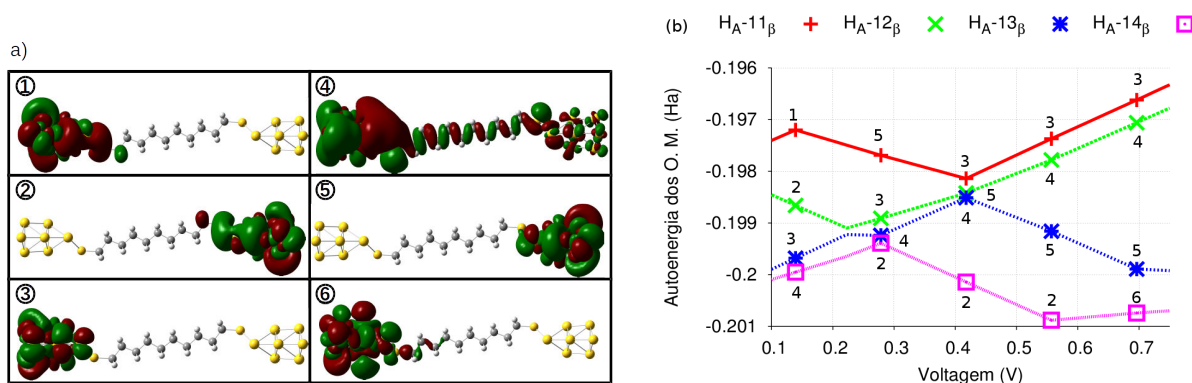


Figura 38 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β do ânion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β do ânion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditíol.

orbitais alfa quanto para os orbitais beta. Nesse caso, o tipo de localização adequado é a do tipo 1 (ver Fig. 39 (a) e 40 (a)), relacionado com os orbitais $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\alpha$ antes de 0,75 V. Após ocorrer o avoided-crossing, as autoenergias se afastam e há a permuta do tipo de localização (ver Fig. 39 (b) e 40 (b)). Da mesma forma que acontece no caso dos orbitais ânion, uma situação de avoided-crossing pode contribuir para o transporte, o que se deve a que a autoenergia do orbital com a localização adequada se aproxime da autoenergia do orbital H_N , aumentando assim o grau de ressonância.

Cabe destacar que o efeito de avoided-crossing não é usualmente discutido na literatura que trata do transporte eletrônico, sendo nosso formalismo o primeiro a incluir esse efeito no estudo de transporte de cargas.

5.2 Octanoditíol

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos para a molécula de octanoditíol (C_8), que é amplamente estudada na literatura (LI et al., 2008; GONZÁLEZ et al., 2008). Na Fig.

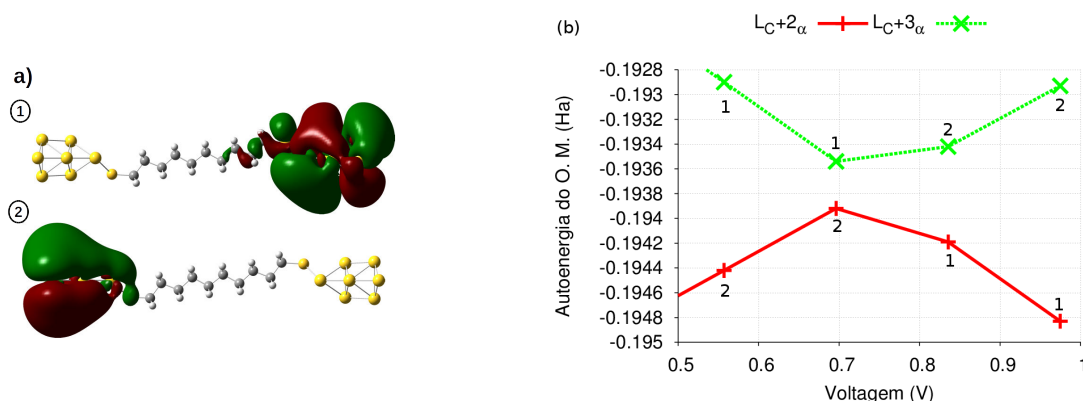


Figura 39 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α do cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α do cátion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditiol.

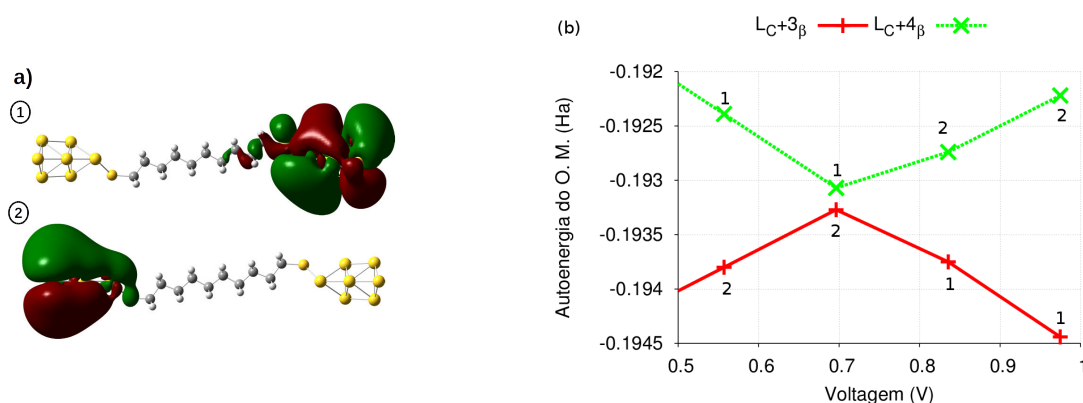


Figura 40 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β do cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β do cátion com energias dentro da janela de Fermi (b) da molécula de decanoditiol.

41 se mostra a estrutura da molécula C_8 estendida com dois clusters de ouro nas extremidades. Os valores das probabilidades de participação de cada estado de carga são mostrados na Tabela 11, que foram determinadas segundo o critério da Ref. (DOBROWOLSKI; OSTROWSKI, 2015) e as Eqs. 5.1 e 5.2.

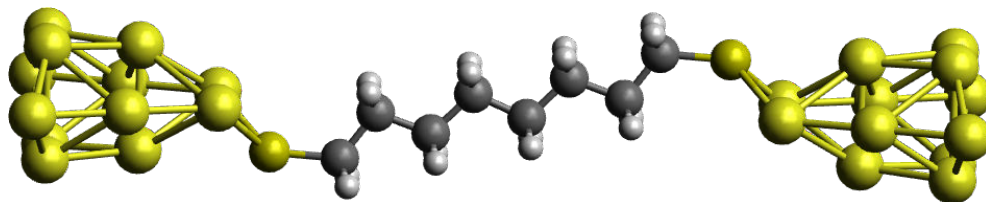


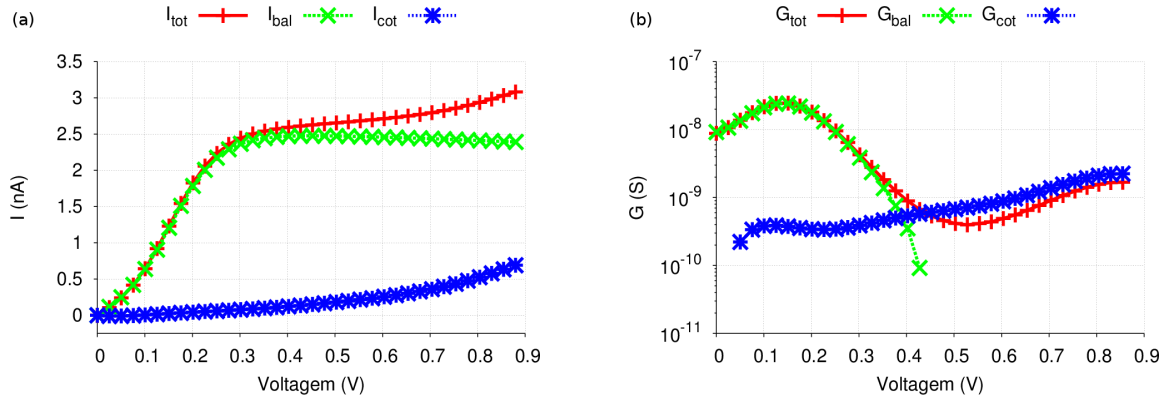
Figura 41 – Molécula de octanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au a cada extremo.

Na Fig. 42 são apresentados os valores da corrente e da condutância obtidos para a molécula de alcano C_8 . Da mesma forma que para a molécula C_{10} , podemos distinguir entre a contribuição dos processos balísticos e de cotunelamento. Em termos qualitativos, os

Tabela 11 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alcano C_8 .

ς	0,700790882
γ_1^2 (cátion)	0,206019118
γ_2^2 (neutro)	0,587961793
γ_3^2 (ânion)	0,206019118

resultados de corrente são similares aos encontrados para C_{10} . A corrente balística domina o transporte a baixas voltagens, com uma alta taxa de crescimento até chegar a um valor máximo, para depois decair moderadamente (ver Fig. 42 (a)), sendo apenas quantitativa a diferença em relação ao caso da molécula C_{10} . Enquanto que para C_{10} o valor máximo de I_{bal} é 1,58 nA, para C_8 é 2,47 nA, com valores de I_{bal} máximos sendo encontrados para valores diferentes de voltagens aplicadas (0,61 e 0,5 V para C_{10} e C_8 , respectivamente). I_{cot} aumenta com a voltagem a uma taxa baixa em relação a I_{bal} , sendo 22 % a 0,88 V em relação à corrente total. As contribuições balística e de cotunelamento para a condutância são mostradas na Fig. 42 (b). É importante verificar que a condutância tem seu valor mais alto a uma voltagem de 0,15 V, enquanto que no caso do C_{10} a condutância máxima se dá em 0,11 V. Essa característica está ligada com a estrutura eletrônica da espécie neutra, como se verá mais na frente. A condutância balística se torna negativa⁶ a partir de 0,44 V, com o mecanismo de cotunelamento passando a ser o predominante para voltagens maiores.

Figura 42 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula do alcano C_8 .

Vamos analisar agora a contribuição dos processos balísticos para o transporte. Na Fig. 43 (a) se mostra a corrente balística correspondente a cada uma das espécies de carga consideradas, onde se pode observar claramente que a espécie neutra domina o

⁶ Se denomina condutância diferencial negativa à propriedade observada em alguns dispositivos em que um aumento de tensão nos terminais do dispositivo resulta em uma diminuição da corrente elétrica através dele.

transporte, tal como observado no caso de C_{10} . As funções de transmissão a 0,88 V⁷ são mostradas na Fig. 43 (b). Se pode perceber que a contribuição do subespaço da espécie neutra corresponde à participação de apenas dois orbitais, o que é indicado pela existência de dois picos bem definidos. Temos também a contribuição das espécies cátion e ânion, com a participação de quatro orbitais do ânion e de dois orbitais do cátion. No entanto, a participação para o processo global da transmissão desses orbitais é, respectivamente, quatro e dez ordens de grandeza menor que a dos orbitais da espécie neutra. Para a molécula C_{10} , a participação dos orbitais cátion era nula, o que não acontece para o caso de C_8 .

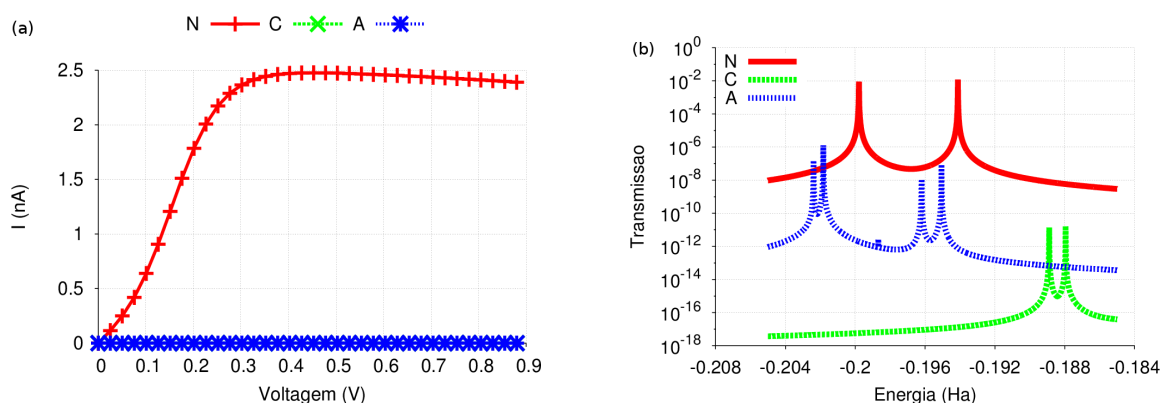


Figura 43 – Corrente balística no subespaço para as espécies neutra, cátion e ânion da molécula do alcano C_8 (a). Função de transmissão balística das três espécies de carga a 0,88 V (b).

Analizando a estrutura eletrônica da espécie neutra, encontramos que é bastante similar à da molécula C_{10} . Na Fig. 44 (a) se mostra que os níveis que estão dentro de janela de Fermi são H_N e L_N , sendo que para o orbital $H_N - 1$ não está incluído entre aqueles que contribuem. Uma outra característica importante é a localização espacial desses orbitais, mostradas nas Figs. 44 (b), (c) e (d) através dos mapas de densidade eletrônica. Nas Figs. 44 (b) e (c) se pode identificar que os orbitais H_N e L_N têm localização nos dois lados da molécula, enquanto que o orbital $H_N - 1$ tem localização apenas no lado direito (Fig. 44 (d)). Isso implica que a participação de H_N e L_N se dá não apenas devido ao fato de suas energias estarem na janela de Fermi, mas porque esses orbitais estão deslocalizados espacialmente. Note que o orbital $H_N - 1$ não contribuiria balisticamente ainda que estivesse na janela de Fermi, devido a que sua função de onda está localizada apenas no lado direito da molécula estendida. Essas características da estrutura eletrônica da espécie neutra são as mesmas que as encontradas para a molécula C_{10} , sendo a diferença apenas quantitativa. No caso da molécula C_8 , a separação das autoenergias dos orbitais H_N e L_N é maior (0,00568 Ha) que no caso de C_{10} (0,00496 Ha). Isso explica o fato de que

⁷ Como é visto nas Figs. 42 (a) e (b), a contribuição de cotunelamento é máxima a 0,88 V, assim portanto, se mostram os resultados da transmissão balística nessa voltagem de modo possibilitar a comparação com a transmissão de cotunelamento, que será apresentada posteriormente.

o máximo da condutância é observado para uma voltagem menor para a molécula C_8 que para C_{10} (ver Figs. 30 e 42 (b)). Em relação à queda de I_{bal} depois de alcançar o máximo, isso se deve a que os orbitais H_N e L_N , estando deslocalizados, mudam levemente sua localização devido à voltagem aplicada: H_N passa a ter sua função de onda localizada mais à esquerda, enquanto L_N mais à direita, o que é mostrado na Fig. 45, onde se apresenta a evolução dos graus de localização dos orbitais H_N e L_N . Pode ser percebido que τ_L cresce para H_N , enquanto τ_R cresce para L_N , o que é uma situação bastante similar ao observado para o caso da molécula C_{10} .

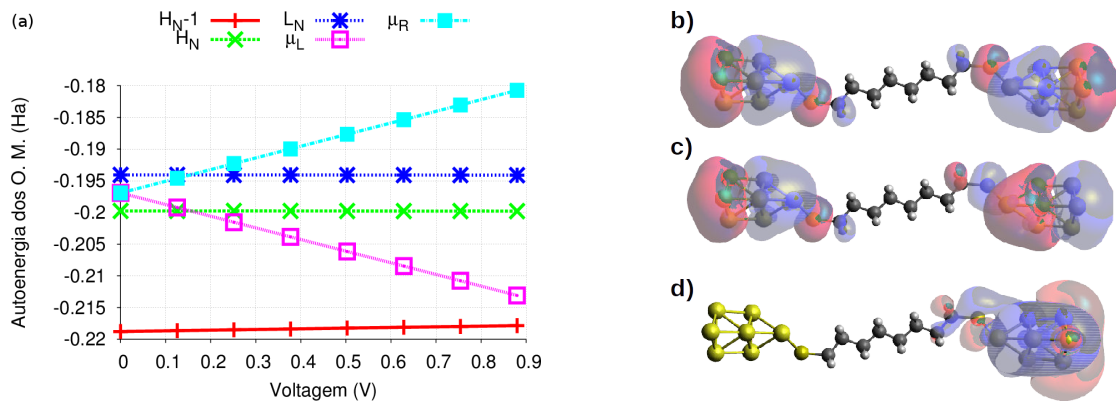


Figura 44 – Autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) da molécula do alcano C_8 .

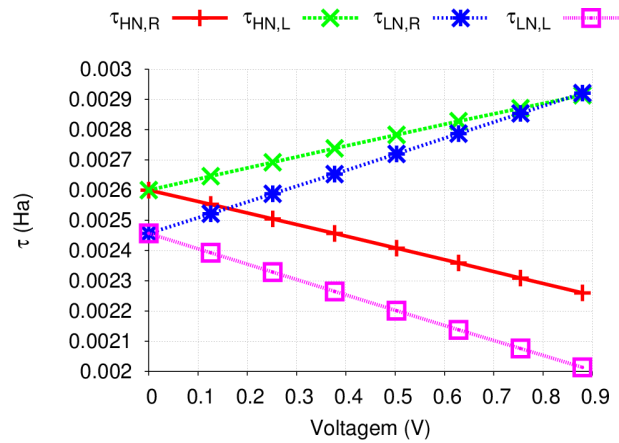


Figura 45 – Graus de localização da molécula com os eletrodos dos orbitais HOMO e LUMO do subespaço neutro da molécula do alcano C_8 .

Uma vez discutida a contribuição balística, passamos agora a analisar a contribuição dos mecanismos de cotunelamento. Da mesma forma que o estabelecido quando da análise dos processos de cotunelamento para a molécula C_{10} , a forma da função de transmissão correspondente a esses processos pode ser expressa como $X^Y X$, onde X indica a espécie de carga do orbital que estabelece o canal de condução e Y designa a espécie de carga

do orbital que assiste o transporte. Nas Figs. 46 e 47 se mostram as correntes associadas aos processos de cotunelamento. Os resultados são similares aos obtidos para o caso da molécula C_{10} . A contribuição mais importante corresponde ao processo $N^A N$, como pode ser observado na Fig. 46 (a). Na Fig. 46 (b) se mostra a função de transmissão do processo $N^A N$ e se percebe que o canal de condução é dado pelo orbital L_N ($-0,19412$ Ha), como no caso de C_{10} . O processo $A^N A$ tem uma contribuição menor que a do $N^A N$, e é bastante similar à do processo $N^C N$ (ver Fig. 47 (a)). A função de transmissão do processo $A^N A$ mostra que os orbitais que tomam conta do processo a $0,88$ V são $H_A - 13_\alpha$ ($-0,196200$ Ha) e $H_A - 12_\beta$ ($-0,195060$ Ha). No caso dos processos de cotunelamento envolvendo orbitais da espécie cátion, a Fig. 47 (b) mostra que os orbitais que participam são $L_C + 2_\alpha$ ($-0,196700$ Ha) e $L_C + 3_\alpha$ ($-0,196280$ Ha), em $0,88$ V, que é a voltagem onde se maximiza a participação dos processos de cotunelamento.

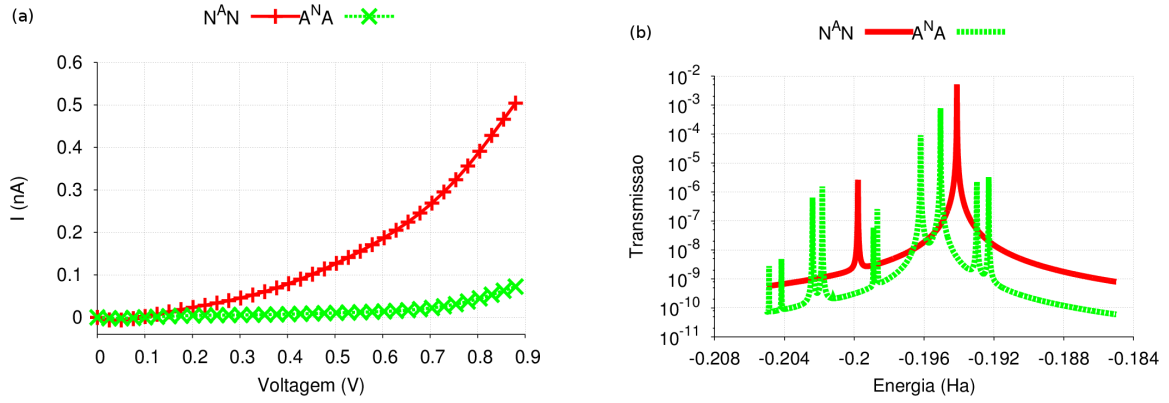


Figura 46 – Corrente (a) e função de transmissão a $0,88$ V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ da molécula do alceno C_8 .

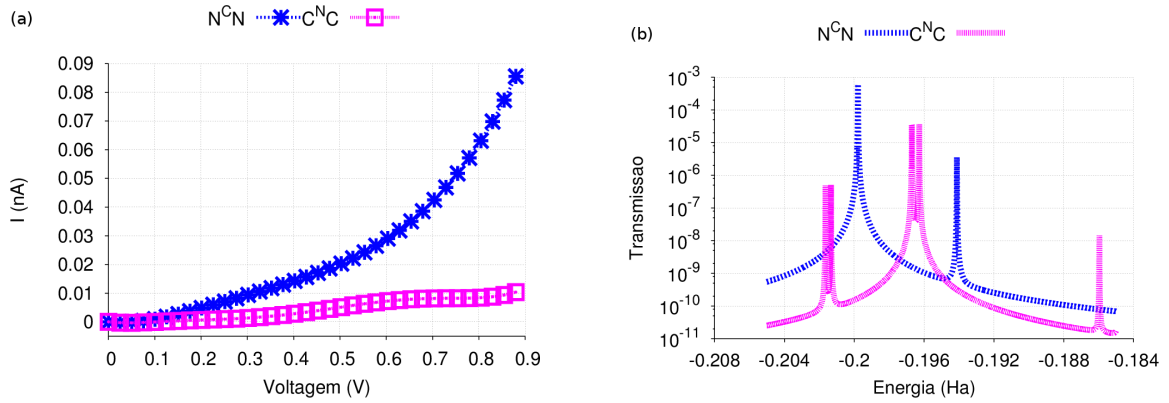


Figura 47 – Corrente (a) e função de transmissão a $0,88$ V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ da molécula do alceno C_8 .

Como resultado, vemos que os orbitais $H_A - 13_\alpha$, $H_A - 12_\beta$, $L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 2_\beta$ são aqueles que participam no transporte por parte das espécies carregadas, por conta da localização espacial de suas funções de onda. Nas Fig. 48 se mostram os mapas de

densidade eletrônica dos orbitais $H_A - 13_\alpha$, $H_A - 12_\beta$, $L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 2_\beta$ onde se observa que os orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$ estão localizados na molécula e no eletrodo esquerdo, enquanto que os orbitais $L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 2_\beta$ estão localizados na molécula e no lado direito, características bastante similares ao caso da molécula C_{10} . A participação destes orbitais se deve ao alto grau de sua ressonância com os orbitais neutro e à localização adequada de suas funções de onda.

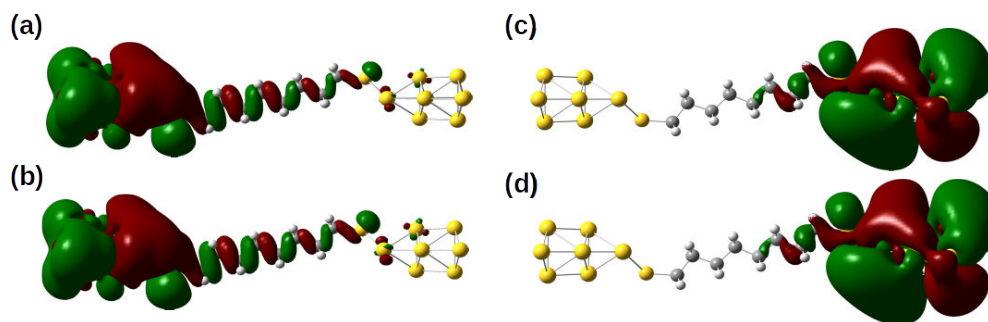


Figura 48 – Mapas de densidade eletrônica dos orbitais $H_A - 13_\alpha$ (a), $H_A - 12_\beta$ (b), $L_C + 2_\alpha$ (c) e $L_C + 3_\beta$ (d) a 0,88 V da molécula do alcano C_8 .

De forma semelhante ao observado para o caso da molécula C_{10} , as características das autoenergias e localização espacial dos orbitais carregados se integram para formar canais de condução. Por um lado, o grau de ressonância com os orbitais neutro é alto em relação a outros orbitais, o que, juntamente com o efeito do acoplamento com os eletrodos⁸, permite que o elétron (ou buraco) utilize *parcialmente* dois orbitais (da espécie neutra e carregada) para participar do transporte. Por outro lado, esse uso parcial dos orbitais carregados está condicionado a uma localização espacial adequada. Os orbitais $H_A - 13_\alpha$, $H_A - 12_\beta$, $L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 2_\beta$ têm localização na parte orgânica e em uma das duas extremidades da molécula estendida (ver Fig. 48). Essa é uma característica não encontrada para os outros orbitais: por exemplo, na Tabela 12 são mostrados os graus de localização e de ressonância com L_N dos orbitais β da espécie ânion que estão dentro da janela de Fermi, onde se pode apreciar de que os orbitais $H_A - 10_\beta$, $H_A - 12_\beta$, $H_A - 13_\beta$ e $H_A - 17_\beta$ têm localizações adequadas para que possam contribuir para o processo de transporte. De fato, no processo $A^N A$ na Fig. 46 (b) dez picos podem ser observados, cinco dos quais correspondem aos orbitais β do ânion da Tabela 12 como consequência de sua localização⁹. Desse conjunto de cinco orbitais, o orbital $H_A - 12_\beta$ é aquele que tem o maior grau de ressonância com L_N . Dos orbitais β do ânion listados na tabela, é o orbital $H_A - 11_\beta$ o que tem o maior grau de ressonância, mas sua localização está apenas na parte orgânica, e portanto esse orbital não deve contribuir para o transporte. É a combinação do

⁸ Como explicado na Seção 4.3, os orbitais moleculares se alargam devido ao acoplamento eletrônico e ao efeito da temperatura (ver Eq. 4.64), o que produz um overlap entre as densidades de estados dos orbitais de diferentes espécies de carga e, como consequência, possibilita o processo de transporte por cotunelamento.

⁹ Os outros cinco correspondem aos orbitais ânion α .

grau de ressonância e de uma localização espacial apropriada o que faz possível a abertura de um canal de condução por cotunelamento.

Tabela 12 – Graus de localização direito, esquerdo e de ressonância com L_N dentro da janela de Fermi a 0,88 V de orbitais da espécie ânion da molécula do alcano C_8 .

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 10_\beta$	0,000000	0,000589	549,45
$H_A - 11_\beta$	0,000000	0,000001	2040,81
$H_A - 12_\beta$	0,000064	0,005365	1063,82
$H_A - 13_\beta$	0,000004	0,000388	219,29
$H_A - 14_\beta$	0,000008	0,000000	180,50
$H_A - 15_\beta$	0,000000	0,000007	141,24
$H_A - 16_\beta$	0,000671	0,000000	138,88
$H_A - 17_\beta$	0,000374	0,003153	129,70
$H_A - 18_\beta$	0,000000	0,000783	99,50

A análise feita para a voltagem igual a 0,88 V foi também implementada para os outros valores de voltagem, encontrando-se mudanças dos valores das autoenergias e da localização. Como no caso de C_{10} , isto se deve a efeitos de avoided-crossing observados para os orbitais tanto do cátion, como do ânion. Nas Figs. 49, 50, 51 e 52 se mostram os mapas de densidade eletrônica, junto à evolução das autoenergias para as diferentes voltagens aplicadas. Na Fig. 49 (a) se apresentam seis tipos de localização dos orbitais que se encontram na janela de Fermi, cada um indicado por um número. Na Fig. 49 (b) se mostra como as autoenergias dos orbitais em questão se modificam com a variação da voltagem: o que se percebe é que, como no caso da molécula C_{10} , o campo faz com que as autoenergias se desloquem para valores mais baixos ou mais altos. Isso faz com que para alguns valores da voltagem as autoenergias de dois orbitais se aproximem, o que leva ao aparecimento do fenômeno de avoided-crossing. Como comentado na Seção 5.1, quando as duas autoenergias se aproximam existe uma *repulsão* entre os orbitais que termina as afastando, e esse afastamento é acompanhado por uma permuta de localização espacial dos orbitais envolvidos. Por exemplo, o orbital $H_A - 13_\alpha$ troca do tipo 2 para o tipo 3 na faixa de 0,12 a 0,25 V, devido à ocorrência de uma situação de avoided-crossing com o orbital $H_A - 14_\alpha$. O tipo de localização mais adequado para que haja maior contribuição para o transporte é o tipo 4 (ver Fig. 49 (b)), e por dois avoided-crossings sucessivos $H_A - 15_\alpha \rightarrow H_A - 14_\alpha$ (entre 0,25 a 0,37 V) e $H_A - 14_\alpha \rightarrow H_A - 13_\alpha$ (entre 0,37 a 0,50 V), o tipo 4 de localização termina por estar associado ao orbital $H_A - 13_\alpha$, que desloca sua autoenergia para valores mais altos. O orbital $H_A - 15_\alpha$ tem um grau de ressonância

$\eta = 214,13$ (Ha^{-1}) em 0,12 V, enquanto que o $H_A - 13_\alpha$ tem $\eta = 1063,82$ (Ha^{-1}) em 0,88 V. Portanto, o fenômeno de avoided-crossing tem por efeito *mover* o tipo adequado de localização dos orbitais de autoenergia mais próxima a L_N , para o caso dos processos de cotunelamento envolvendo as espécies neutra e ânion.

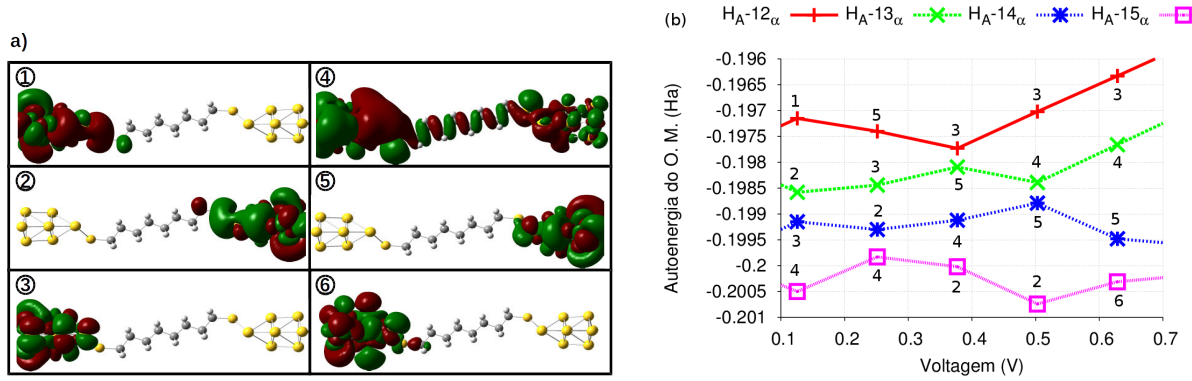


Figura 49 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α do ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais α do ânion localizados na janela de Fermi (b) de do alcano C_8 .

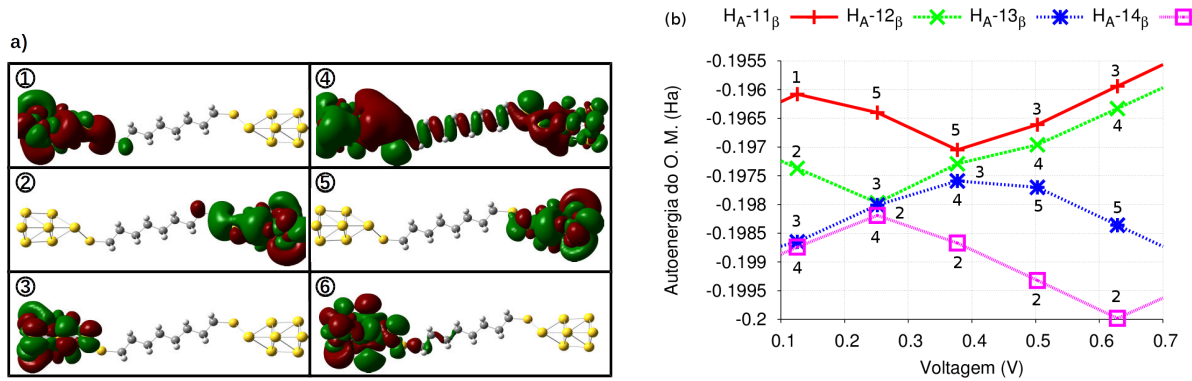


Figura 50 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β do ânion envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais β ânion localizados na janela de Fermi (b) de do alcano C_8 .

No caso dos orbitais β do ânion, se tem que o tipo de localização adequada é o tipo 4, como indicado na Fig. 50 (a). Esse tipo de localização está associado ao orbital $H_A - 14_\beta$ em 0,12 V e ao orbital $H_A - 12_\beta$, em 0,63 V (ver Fig. 50 (b)). Essa permuta de localização é produto de dois avoided-crossings, $H_A - 14_\beta \rightarrow H_A - 13_\beta$ (entre 0,25 a 0,37 V) e $H_A - 13_\beta \rightarrow H_A - 12_\beta$ (entre 0,37 a 0,50 V). É importante chamar a atenção para o fato de que o tipo 4 de localização dos orbitais α e β da espécie ânion está associada aos orbitais $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$ devido à ocorrência de avoided-crossing auxiliares, em que a localização do tipo 3 passa de $H_A - 12_\alpha \rightarrow H_A - 13_\alpha$ (entre 0,25 a 0,37 V) e $H_A - 11_\beta \rightarrow H_A - 12_\beta$ (entre 0,37 a 0,50 V). Como se mostrou também para o caso da molécula C_{10} , as sequências de avoided-crossings são mais complexas no caso dos orbitais ânion, devido a que na faixa de energia correspondente à janela de Fermi temos

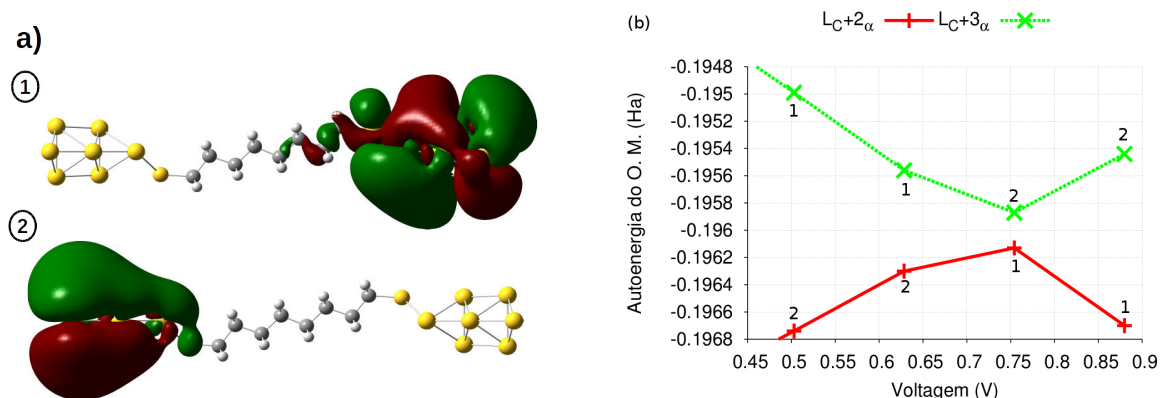


Figura 51 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α cátion envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais α cátion localizados na janela de Fermi (b) de do alcão C_8 .

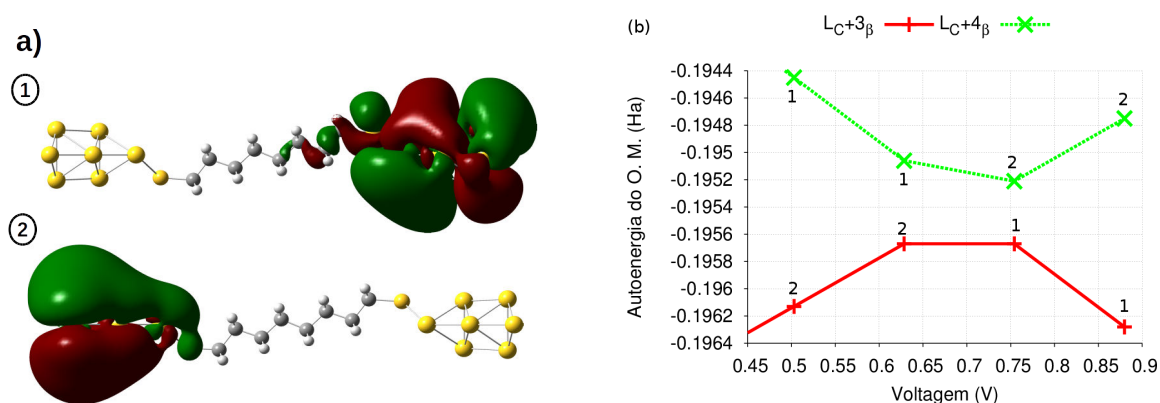


Figura 52 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β cátion envolvidos no transporte por cotunelamento (a). Autoenergias de orbitais β cátion localizados na janela de Fermi (b) de do alcão C_8 .

uma maior densidade de estados, o que dá lugar a uma série de avoided-crossings que se complementam e que terminam favorecendo a participação dos orbitais ânion no mecanismo de cotunelamento.

A análise da estrutura eletrônica dos orbitais da espécie cátion é mais simples, devido a que para ela a densidade de estados é menor nessa faixa de energia. Como se pode apreciar na Fig. 35 (b), temos apenas cinco picos (correspondentes a cinco orbitais) na curva do processo $C^N C$, enquanto na Fig. 34 (b) se observam dez picos para o processo $A^N A$. Nas Figs. 51 (b) e 52 (b) se mostram os avoided-crossings que fazem com que o tipo de localização 1 (ver Figs. 51 (a) e 52 (a)) se desloque para energias mais próximas a H_N . Em ambos os casos (α e β), temos que os avoided-crossings acontecem entre 0,62 e 0,75 V. O efeito desses avoided-crossings é fazer com que o grau de ressonância aumente de $\eta = 155,03$ (Ha^{-1}) em 0,12 V para $\eta = 323,62$ (Ha^{-1}) em 0,88 V, no caso dos orbitais α do cátion, e de $\eta = 140,84$ (Ha^{-1}) em 0,12 V para $\eta = 284,90$ (Ha^{-1}) em 0,88 V, para o caso dos orbitais β do cátion. Portanto, os orbitais cátion têm graus de ressonância mais

baixos em comparação com os orbitais ânion, sendo essa a razão pela qual sua contribuição é bastante menor. ’

5.3 Hexanoditiol

Abordaremos agora os resultados obtidos para a molécula de hexanoditiol (C_6). Na Fig. 53 se mostra a estrutura atômica da molécula estendida correspondente, após de ser otimizada segundo o protocolo descrito na Seção 4.4. Na Tabela 13 se mostram as probabilidades de participação de cada espécie de carga calculadas seguindo a definição de aromaticidade da Ref. (DOBROWOLSKI; OSTROWSKI, 2015) e as Eqs. 5.1 e 5.2.

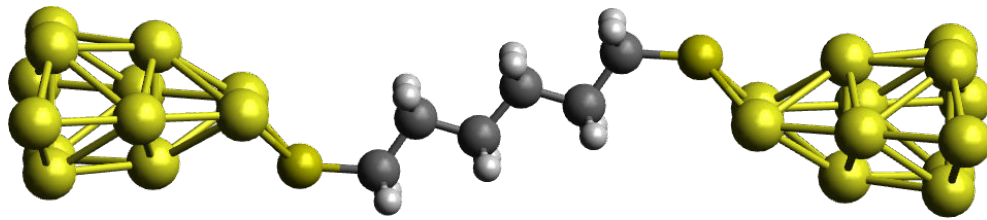


Figura 53 – Molécula de hexanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.

Tabela 13 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alceno C_6 .

ς	0,499562263
γ_1^2 (cátion)	0,166569352
γ_2^2 (neutro)	0,666861296
γ_3^2 (ânion)	0,166569352

Na Fig. 54 são apresentados a corrente e a condutância do alceno C_6 , juntamente com a contribuição correspondente dos processos balísticos e de cotunelamento. Os resultados são parecidos com aqueles obtidos para as moléculas C_8 e C_{10} . A contribuição balística é predominante a voltagens menores, enquanto que o mecanismo de cotunelamento vai se tornando mais importante a voltagens maiores. A corrente balística máxima para a molécula C_6 é de 8,71 nA a 0,49 V, e ela depois decai até um valor de 8,51 nA em 0,78 V como mostrado na Fig. 54 (a). A corrente de cotunelamento vai aumentando com a voltagem, sendo 14 % da corrente total em 0,78 V. A condutância também tem uma forma similar ao que foi determinada para as duas moléculas anteriores, com a condutância balística tendo um máximo de 0,42 nS em 0,18 V, e depois decaindo até se tornar negativa em 0,47 V. A partir de 0,40 V a condutância de cotunelamento se torna maior que a balística, passando a dominar o transporte.

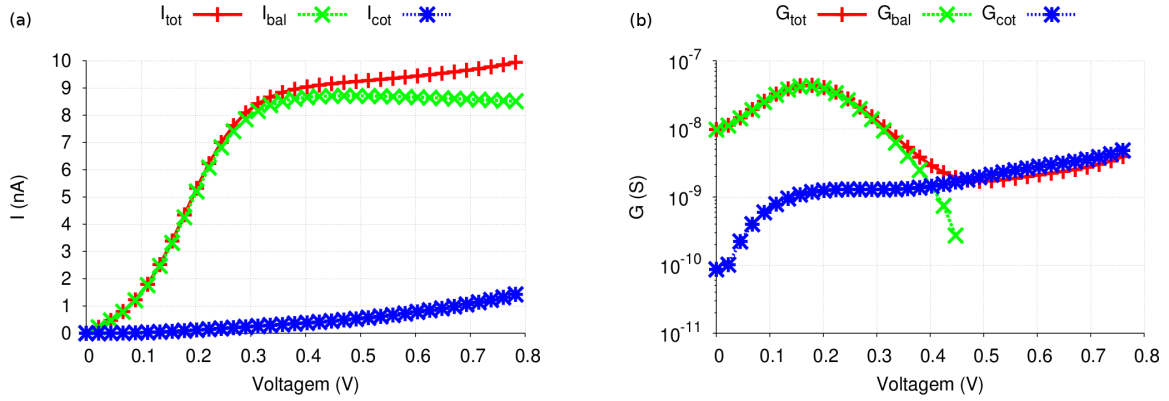


Figura 54 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula de hexanoditiol.

Analisando a contribuição balística, vemos que ela é muito similar ao que foi observado para as duas moléculas anteriores. A espécie de carga que tem maior contribuição é a neutra, sendo muito baixa a participação balística das espécies carregadas, como se mostra na Fig. 55 (a). Na Fig. 55 (b) são mostradas as funções de transmissão balística das três espécies de carga a 0,78 V. Como a contribuição dos processos de cotunelamento é máxima nessa voltagem, se analisa a função de transmissão balística na mesma tensão de modo a possibilitar a comparação com as funções de transmissão de cotunelamento que serão exibidas posteriormente. Nessa figura se pode observar que a transmissão da molécula neutra é mais que duas ordens de grandeza maior que a contribuição das outras espécies de carga. No caso do cátion, temos cinco canais de condução, e quatro canais no caso do ânion. Note-se que a contribuição balística de C_6 é diferente da mostrada por C_8 (ver Fig. 43 (b)).

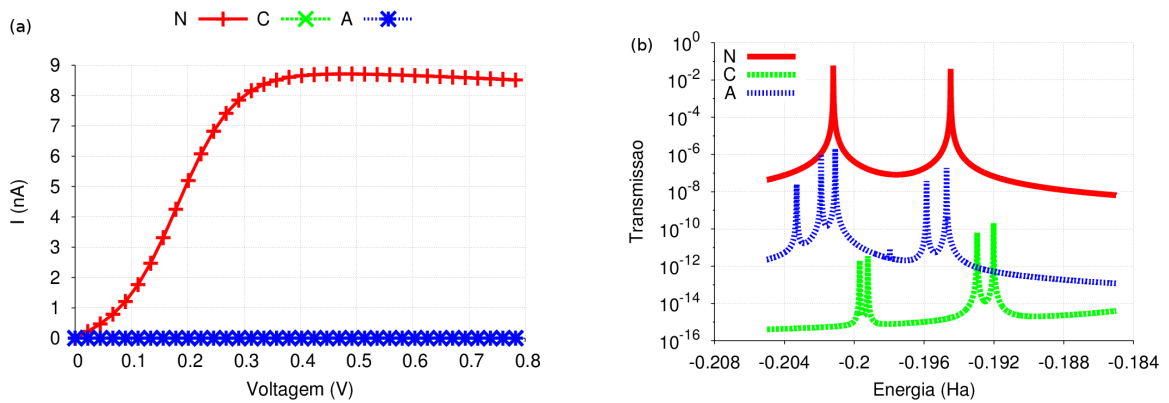


Figura 55 – Corrente balística para a molécula C_6 neutra, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística das espécies de carga do alceno C_6 a 0,78 V (b).

Na Fig. 55 (b) se pode observar que os processos de transporte balísticos se dão basicamente por dois canais, o L_N e H_N , como encontrado para as moléculas anteriores. Na Fig. 56 (a) se mostra a evolução das autoenergias dos orbitais L_N , H_N e $H_N - 1$, juntamente com a mudança dos potenciais químicos dos eletrodos, quando se pode apreciar

a ocorrência de um comportamento da contribuição balística muito similar ao observado nas duas outras moléculas, com apenas L_N e H_N tendo energias dentro da janela de Fermi. Se nota também que na voltagem de 0,49 V – que é onde se tem o valor máximo de corrente – (ver Fig. 55 (a)), os dois orbitais estão completamente dentro da janela de Fermi. Na Fig. 56 (b) são mostrados os mapas de densidade eletrônica dos orbitais L_N , H_N e $H_N - 1$; como no caso das moléculas anteriores, temos que L_N e H_N têm localização nos dois extremos da molécula estendida¹⁰, enquanto que o orbital $H_N - 1$ está localizado na extremidade direita.

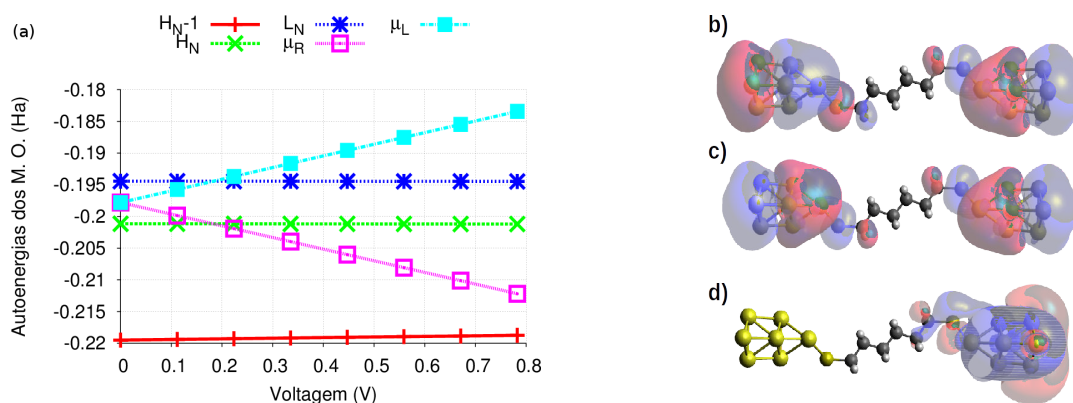


Figura 56 – Autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 da molécula alceno C_6 da espécie neutra, juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) da molécula neutra C_6 (isovalor=0,005) em 0,11 V.

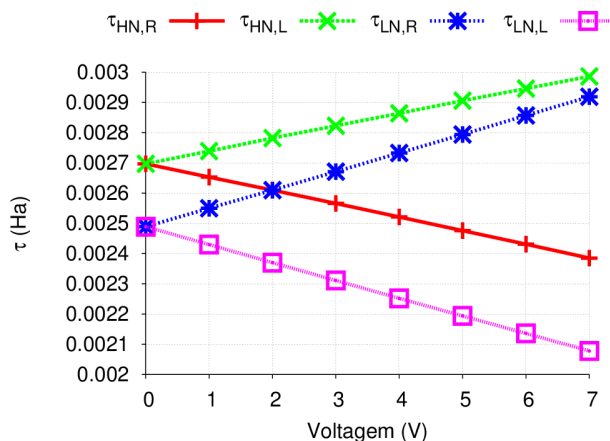


Figura 57 – Graus de localização da molécula de alceno C_6 na região de cada eletrodo para os orbitais HOMO e LUMO da espécie neutra.

Como discutimos anteriormente, depois de chegar a um máximo, a corrente apresenta uma leve queda de corrente. Como no caso das moléculas já analisadas, isso se

¹⁰ Na Fig. 56 (a) se percebe que a função de onda se concentra nos dois clusters, no átomo de enxofre e no grupo metileno mais próximo aos clusters, enquanto que no caso de H_N temos a função de onda dividida, com 42,27 % para o cluster direito, 43,96 %, para o cluster esquerdo, e com 13,75 % na molécula.

deve a que os orbitais L_N e H_N localizam levemente sua função de onda. Na Fig. 57 se mostram os graus de localização dos orbitais L_N e H_N , onde pode ser observado que o grau de localização do lado direito do orbital H_N aumenta, enquanto que a do lado esquerdo diminui. Com o orbital L_N acontece algo similar, com o grau de localização esquerdo aumentando, enquanto o grau de localização direito diminui. Esta mudança da localização da função de onda produz uma diminuição da contribuição balística, devido a que, como comentado para as moléculas anteriores, essa contribuição está relacionada com o grau de deslocalização da função de onda. Como a função de onda desses dois orbitais se localiza pelo efeito da voltagem aplicada, a corrente balística diminui.

A contribuição dos processos de cotunelamento para C_6 foi analisada e os resultados são mostrados nas Figs. 58 e 59. Como feito para os casos anteriores, a análise foi realizada usando a nomenclatura $X^Y X$. Na Fig. 58 (a) se observa que a corrente do processo $N^A N$ é maior que a do processo $A^N A$: isso fica evidente na Fig. 58 (b), onde são mostradas as funções de transmissão dos dois processos a 0,78 V. A função de transmissão do processo $N^A N$ é uma ordem de grandeza maior do que a de $A^N A$. No caso do processo $A^N A$, na Fig. 58 (a) pode ser observado que os orbitais que contribuem para o transporte são $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$, de autoenergias $-0,195860$ Ha e $-0,194710$ Ha, respectivamente. Uma característica importante é que o grau de ressonância entre $H_A - 12_\beta$ e L_N é de $\eta = 4347,83$ Ha $^{-1}$, a 0,78 V, um valor consideravelmente mais alto que no caso das moléculas C_8 e C_{10} , (sendo $1063,82$ Ha $^{-1}$ a 0,97 V e $628,94$ Ha $^{-1}$ a 0,88 V, respectivamente). Esse alto grau de ressonância implica uma maior contribuição de cotunelamento, mas é a probabilidade de participação das espécies carregadas, ou seja γ_1^2 e γ_3^2 (ver Tabela 13), que atenua essa contribuição. Se usamos o conjunto de probabilidades de C_8 (ver Tabela 11) para o cálculo do transporte em C_6 , temos que a corrente de cotunelamento chega a um máximo de 25 % da corrente total, e se fazemos o mesmo cálculo com as probabilidades de C_{10} temos que se chega a um máximo de 37 %.

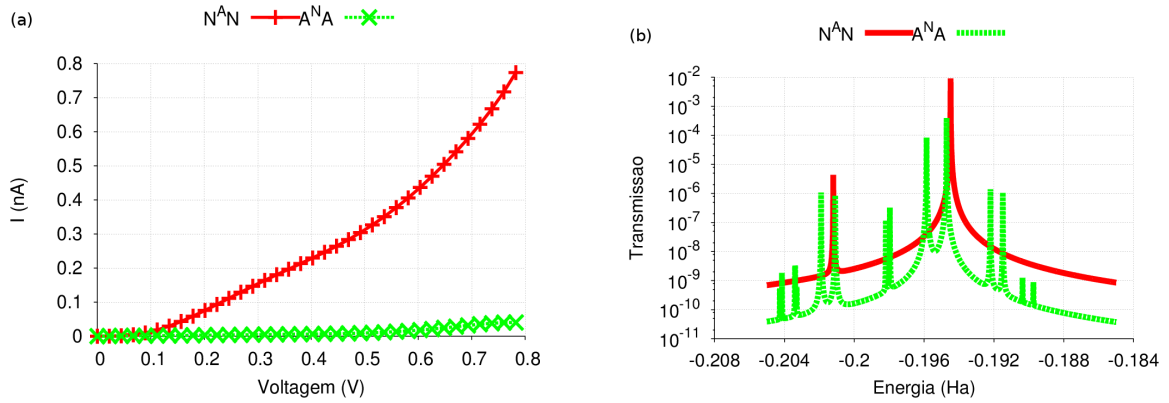


Figura 58 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,78 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ de alcano C_6 .

Um assunto que tem que ser destacado é que os processos $N^A N$ e $N^C N$ são da

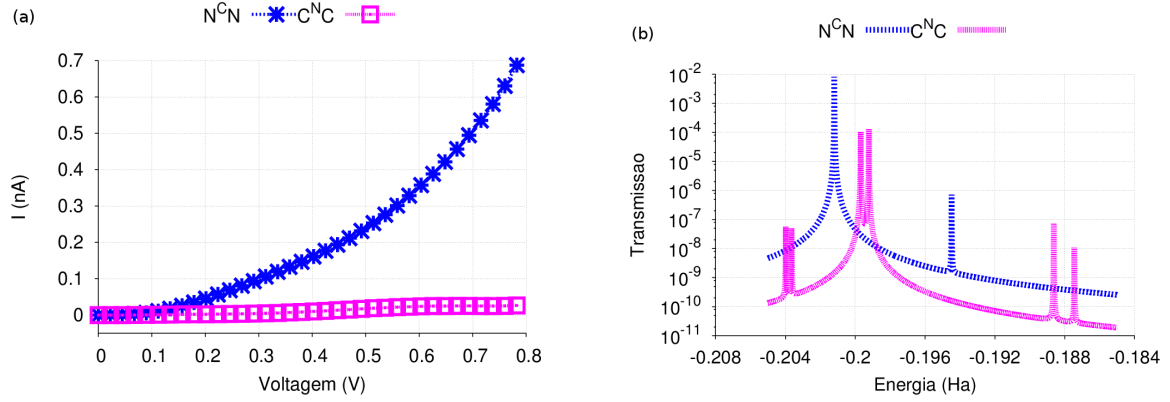


Figura 59 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,78 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alcano C_6 .

mesma ordem de grandeza, o que não acontece nas moléculas anteriores. Para entender o porquê, vamos analisar a estrutura eletrônica das espécies carregadas em função de τ e η . Na Tabela 14 se mostram os graus de localização e de ressonância da molécula de C_6 a 0,78 V, quando o que se observa é que os graus de ressonância dos orbitais ânion são maiores que dos orbitais cátion. Em compensação, os orbitais cátion têm graus de localização mais altos. Isto explica o fato de que os processos $N^A N$ e $N^C N$ tenham uma contribuição similar, mesmo que $H_A - 12_\beta$ tenha um η altíssimo.

Tabela 14 – Graus de localização e de ressonância do alcano C_6 a 0,78 V.

Orbital molecular	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 13_\alpha$	0,000636	0,003425	724,63
$H_A - 12_\beta$	0,001415	0,002673	4347,82
$L_C + 2_\alpha$	0,005707	0,000001	662,25
$L_C + 3_\beta$	0,005572	0,000001	505,05

Da mesma forma o observado para as moléculas anteriores, as autoenergias dos orbitais cátion e ânion sofrem uma série de avoided-crossings que deslocam suas autoenergias e modificam suas localizações. Na Fig. 60 (a) e (b) são mostrados os tipos de localizações e a evolução das autoenergias com a voltagem. Pode ser observado claramente que tanto as autoenergias como o tipo de localização se modificam. O tipo de localização responsável pelo transporte é o 6, que inicialmente se encontra associado ao orbital $H_A - 16_\alpha$ mas entre 0,11 e 0,22 V acontece um avoided-crossing entre os orbitais $H_A - 15_\alpha$ e $H_A - 16_\alpha$, o que troca a localização tipo 6 para o orbital $H_A - 15_\alpha$ ¹¹. Depois, o tipo 6 chega a estar associado com o orbital $H_A - 13_\alpha$ passar por dois avoided-crossings: $H_A - 15_\alpha \rightarrow H_A - 14_\alpha$

¹¹ A evolução do orbital $H_A - 15_\alpha$ não é mostrada na Fig. 60 (b).

e $H_A - 14_\alpha \rightarrow H_A - 13_\alpha$. Isso tem como resultado final que a autoenergia do orbital $H_A - 13_\alpha$ se aproxima daquele do orbital L_N , fazendo com que seu grau de ressonância seja maior.

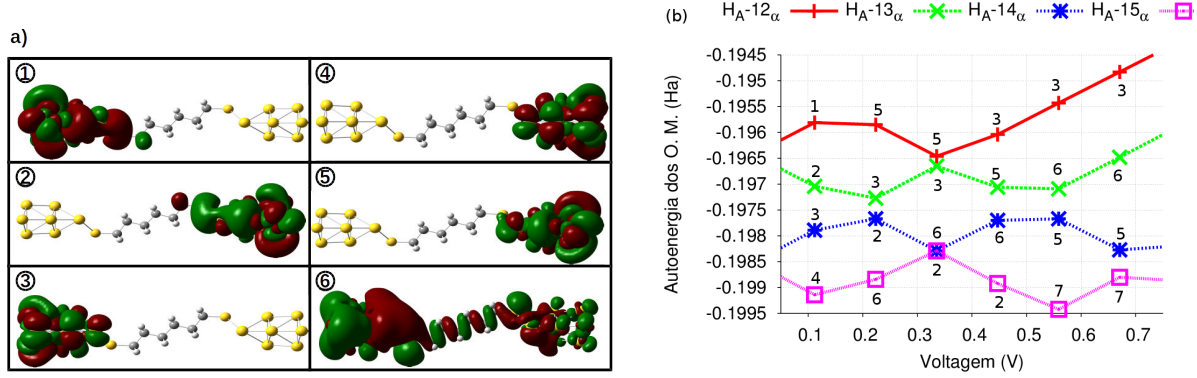


Figura 60 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α ânion dentro da janela de Fermi (b) do alcão C_6 .

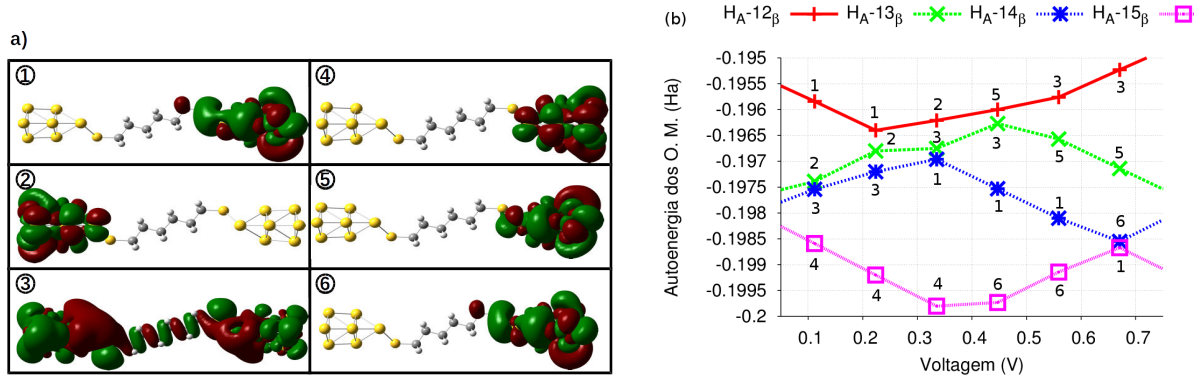


Figura 61 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β ânion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β ânion dentro da janela de Fermi (b) do alcão C_6 .

Na Fig. 61 (a) se observa que o tipo de localização que contribui mais para o transporte é o 3, devido à ocorrência de dois avoided-crossings, $H_A - 14_\beta \rightarrow H_A - 13_\beta$ e $H_A - 13_\beta \rightarrow H_A - 12_\beta$. O efeito desses avoided-crossings é aproxima ar autoenergia desses orbital daquele orbital L_N , produzindo um incremento de η . Nas Figs. 62 e 63 se mostram os avoided crossings $L_C + 2_\alpha \rightarrow L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 3_\beta \rightarrow L_C + 4_\beta$ entre as voltagens 0,55 e 0,7 V. A localização do tipo 1, associada inicialmente aos orbitais $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$, passa para os orbitais $L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 4_\beta$. Depois do avoided-crossing, a autoenergia do tipo 1 passa se aproximar do H_N , aumentando seu grau de ressonância, do que resulta um aumento da corrente para os processos $N^C N$ e $C^N C$.

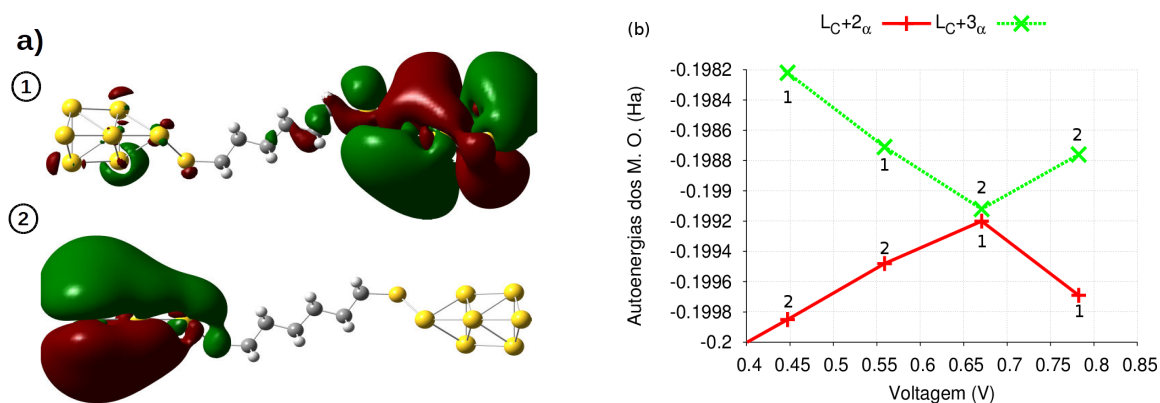


Figura 62 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α cation envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α cation dentro da janela de Fermi (b) do alcano C_6 .

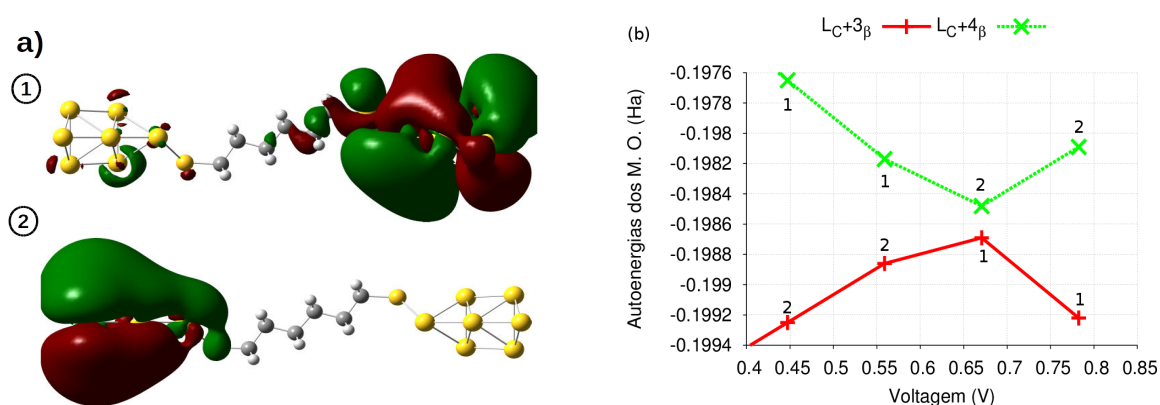


Figura 63 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β cation envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β cation dentro da janela de Fermi (b) do alcano C_6 .

5.4 Butaneditiol

Passaremos agora a discutir os resultados obtidos para a molécula de butaneditiol (C_4). A estrutura atômica otimizada segundo o protocolo descrito na Seção 4.4 é mostrado na Fig. 64.

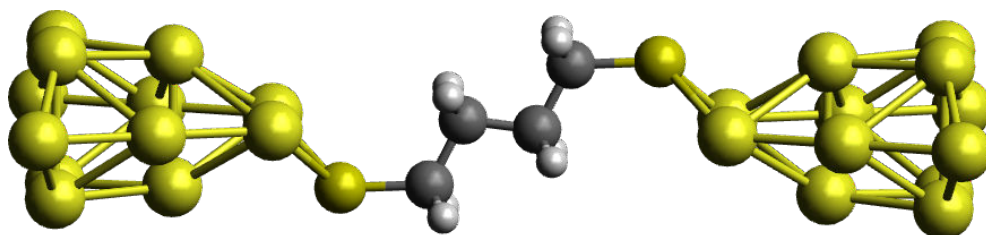


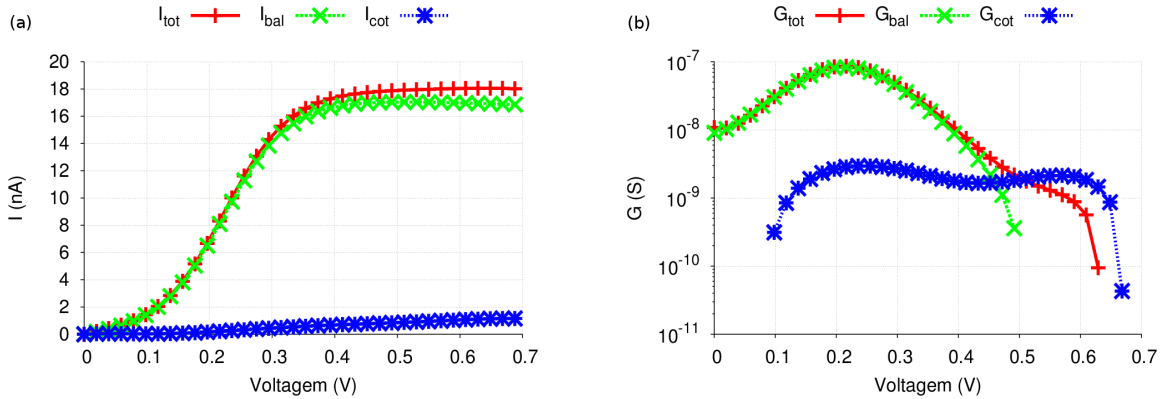
Figura 64 – Molécula de butanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au a cada extremo.

A curva de corrente-voltagem para a molécula C_4 calculada de acordo com nosso

Tabela 15 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alceno C_4 .

ς	0,297235608
γ_1^2 (cátion)	0,114565000
γ_2^2 (neutro)	0,770869970
γ_3^2 (ânion)	0,114565000

formalismo, é mostrada na Fig. 65 (a). Pode ser observado que, da mesma forma do que foi encontrado para as moléculas analisadas anteriormente, o mecanismo balístico domina o transporte, com a diferença de que a corrente de cotunelamento em 0,68 V é de apenas 6 % da corrente total, o que é muito menos do que as moléculas anteriores. Porém, a corrente balística começa a diminuir a partir de 0,51 V, enquanto que a corrente de cotunelamento continua aumentando. Isso pode ser melhor percebido na Fig. 65 (b), onde se exibe a condutância. A condutância balística rapidamente aumenta, até um valor de 83,07 nS em 0,21 V, para depois diminuir e tomar valores negativos em 0,51 V. No entanto a condutância de cotunelamento não se comporta como nos casos anteriores, pois uma oscilação pode ser notada, uma vez que a condutância cresce de 1,65 nS a 2,14 nS (entre 0,43 e 0,57 V), para depois diminuir. A partir de 0,47 V temos que a condutância de cotunelamento é maior que a balística, mas sua contribuição não é tão relevante como no caso das moléculas anteriores.

Figura 65 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula alceno C_4 .

Como nos casos anteriores, o mecanismo balístico é dominado pelo transporte através do subespaço neutro. Na Fig. 66 (a) se mostra a função de transmissão balística dos três subespaços a 0,68 V. Claramente se pode observar que contribuição do subespaço neutro é muito superior (por vários ordens de grandeza) que a dos outros subespaços. Também é possível perceber (ver Figs. 65 (a) e (b)) que, da mesma forma que o observado para a contribuição balística das outras moléculas estudadas, a corrente balística se torna

menor, o que se deve ao fato de que a localização dos orbitais H_N e L_N muda com o campo aplicado. A localização, que a campo zero é simétrica sobre toda a estrutura da molécula estendida, se torna assimétrica devido ao efeito do campo. É por isso que a corrente balística apresenta essa diminuição. Nas Figs. 66 (a), (b) e (c) se mostram os mapas de densidade eletrônica dos orbitais neutro cujas autoenergias estão dentro da janela de Fermi ou próximas como no caso de $H_N - 1$ ¹².

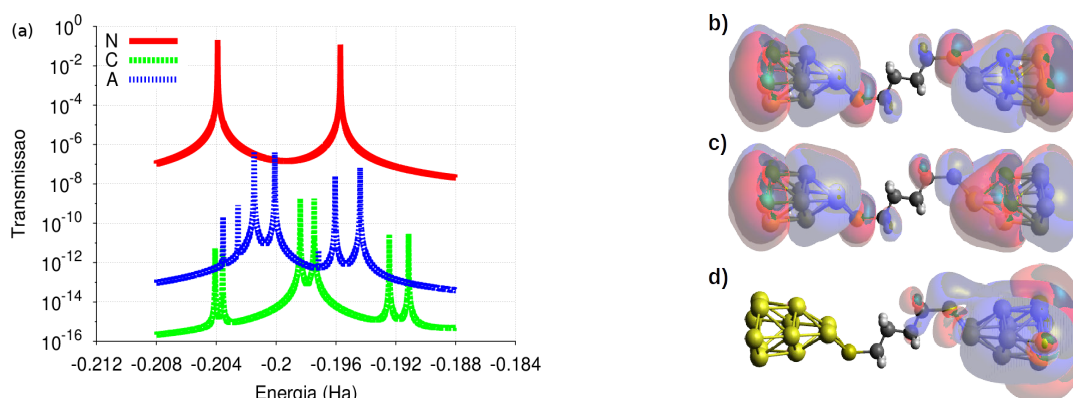


Figura 66 – Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,68 V (b) do alceno C_4 (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do subespaço neutro (isovalor=0,005) em 0,09 V (b).

Passaremos agora a discutir a contribuição dos processos de cotunelamento. Nas Figs. 67 e 68 são exibidas as curvas da corrente devido aos processos de cotunelamento. O processo $N^A N$ tem uma maior contribuição que o $A^N A$ (ver Fig. 67 (a)), o que pode se comprovar ao examinar a Fig. 67 (b), uma vez que pode ser observado que a função de transmissão $N^A N$ é uma ordem de grandeza maior que $A^N A$. Na Fig. 68 também se pode notar que o canal de condução mais importante do processo $N^A N$ é o orbital L_N . No caso do processo $A^N A$, embora tenhamos vários canais contribuindo, os mais importantes são $H_A - 13_\alpha$ e $H_A - 12_\beta$, com autoenergias $-0,1961$ Ha e $-0,1944$ Ha. Diferentemente do caso das outras moléculas, para a molécula de C_4 temos que a contribuição do processo $N^C N$ é o mais relevante, como pode ser visto na Fig. 68 (a). Na Fig. 68 (b) são mostradas as funções de transmissão dos processos $N^C N$ e $C^N C$. No caso do processo $N^C N$, o orbital que mais contribui é o H_N , enquanto que para o caso de $C^N C$ os orbitais de maior contribuição são $L_C + 2_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$.

Como visto anteriormente para as outras moléculas, o incremento da participação do mecanismo de cotunelamento está ligado ao fato de que a autoenergia do orbital molecular ânion ou cátion com localização mais adequada para a abertura de um canal de condução (em conjunto com um orbital neutro) se aproxima da autoenergia de um orbital do subespaço neutro. Mais uma vez este aumento do grau de ressonância entre os dois

¹² Nas Figs. 32 (a), 44 (a) e 56 (a) se observa essa característica nas outras moléculas, para C_4 não mostraremos.

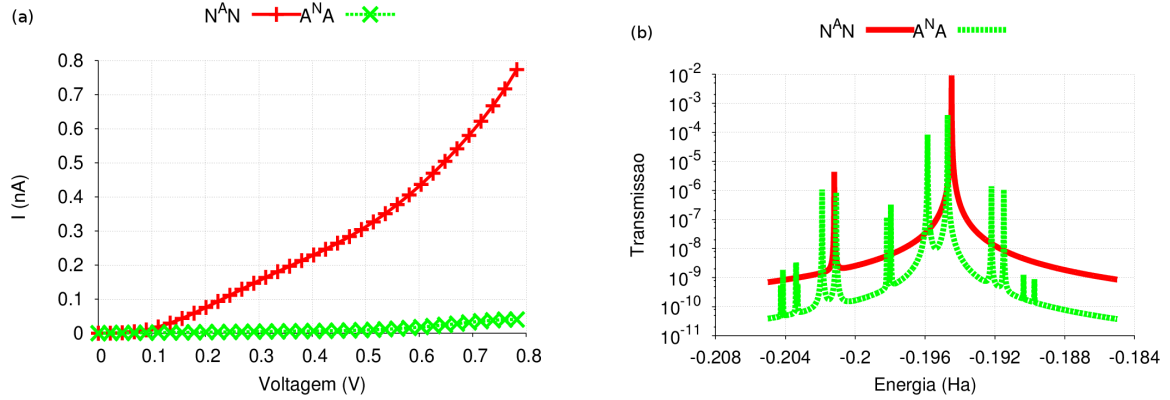


Figura 67 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alcano C_4 .

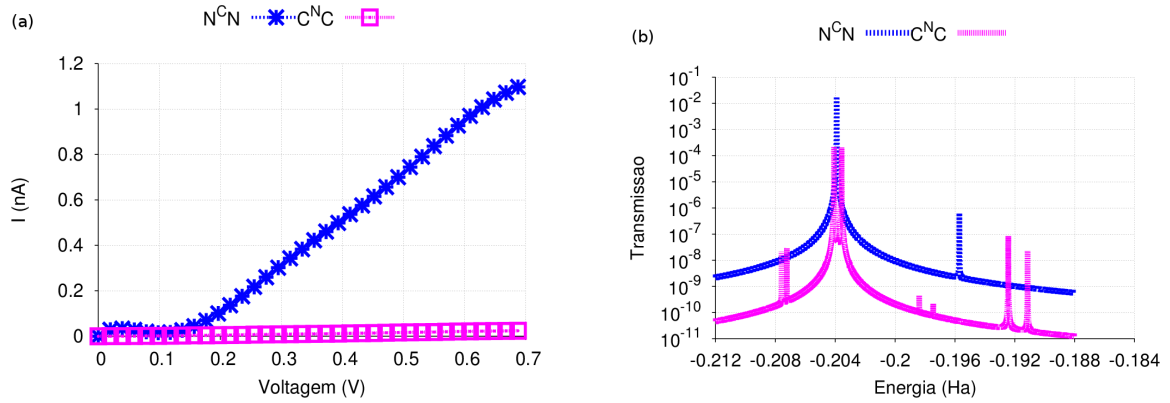


Figura 68 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alcano C_4 .

orbitais tem origem no efeito quântico avoided-crossing, como discutido para as moléculas anteriormente examinadas. No caso de C_4 esse efeito também se apresenta nos orbitais dos subespaços ânion e cátion. Nas Figs. 69, 70, 71 e 72 são mostradas apresentam os avoided-crossings que envolvem os orbitais dos dois subespaços, sejam os orbitais α como os β .

Na Fig. 69 (a) se observa que o tipo de localização mais adequado para a condução é o tipo 6. De fato, na Fig. 69 (b) pode ser notado que o tipo de localização 6 muda por duas ocasiões sucessivas, $H_A - 15_\alpha \rightarrow H_A - 14_\alpha$ e $H_A - 14_\alpha \rightarrow H_A - 13_\alpha$, com essas mudanças estando relacionadas com situações de avoided-crossings. Por conta desse efeito, o grau de ressonância do orbital da localização tipo 6 aumenta, e o mesmo acontece com a localização tipo 4 dos orbitais β , que passa de $H_A - 14_\beta \rightarrow H_A - 13_\beta$ e $H_A - 13_\beta \rightarrow H_A - 12_\beta$ devido a uma série de avoided-crossings (ver Figs. 70 (a) e (b)).

No caso dos orbitais cátion, a análise é mais fácil por termos apenas um avoided-crossing. Nas Figs. 71 (a) e (b) se pode observar como o tipo de localização 1 troca de orbital, $L_C + 2_\alpha \rightarrow L_C + 3_\beta$. De forma similar, isso acontece com os orbitais cátion β ,

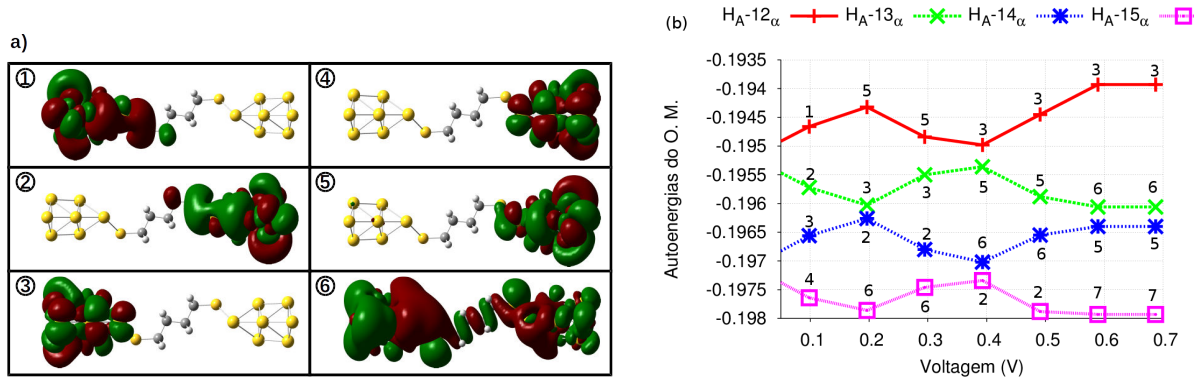


Figura 69 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α ânion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4 .

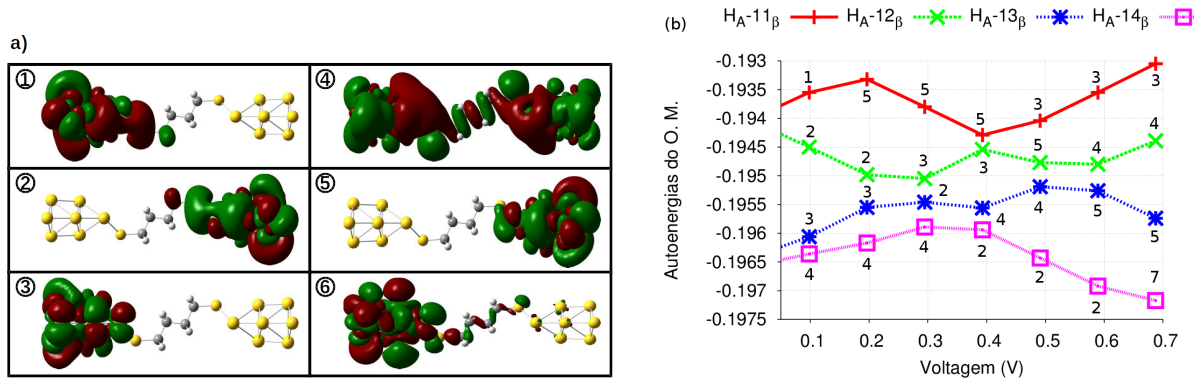


Figura 70 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β ânion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β ânion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4 .

como pode ser mostrado nas Figs. 72 (a) e (b).

5.5 Etanoditíol

Por último, abordaremos os resultados do menor alceno estudado, a molécula de etanoditíol (C_2). Na Fig. 73 se mostra a estrutura otimizada da molécula estendida com os dois clusters de ouro nas extremidades. Na Tabela 16 são apresentadas as probabilidades de participação dos três subespaços.

Nas Figs. 74 (a) e (b) são mostradas as curvas de corrente e condutância de C_2 . Na curva da corrente pode ser notado que a contribuição do mecanismo balístico é muito mais relevante que a do mecanismo de cotunelamento. Na Fig. 74 (b) se pode apreciar que para alguns valores de voltagem a contribuição dos processos de cotunelamento na condutância é de mais que duas ordens de grandeza menor que a contribuição balística. Como no caso das moléculas anteriores, a corrente chega a um máximo e depois diminui seu valor levemente. Como no caso das outras moléculas, essa diminuição se deve à assimetria

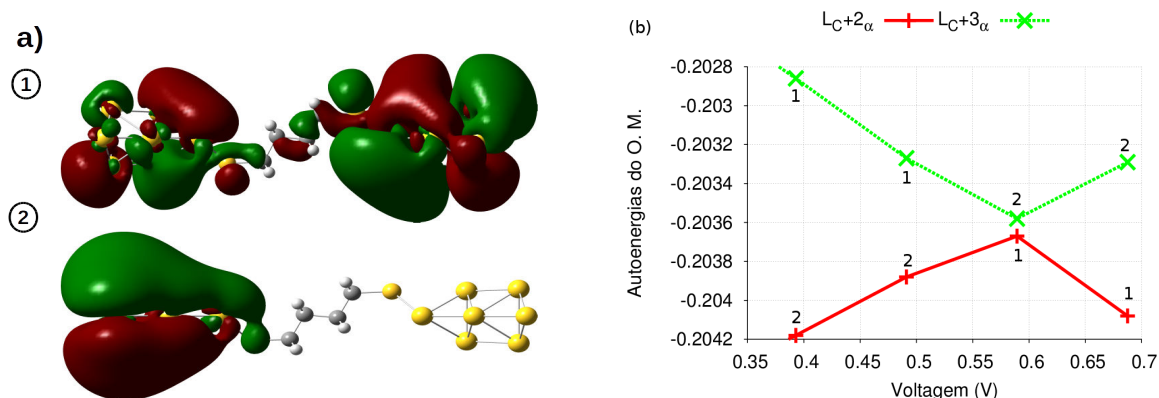


Figura 71 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α cátion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4 .

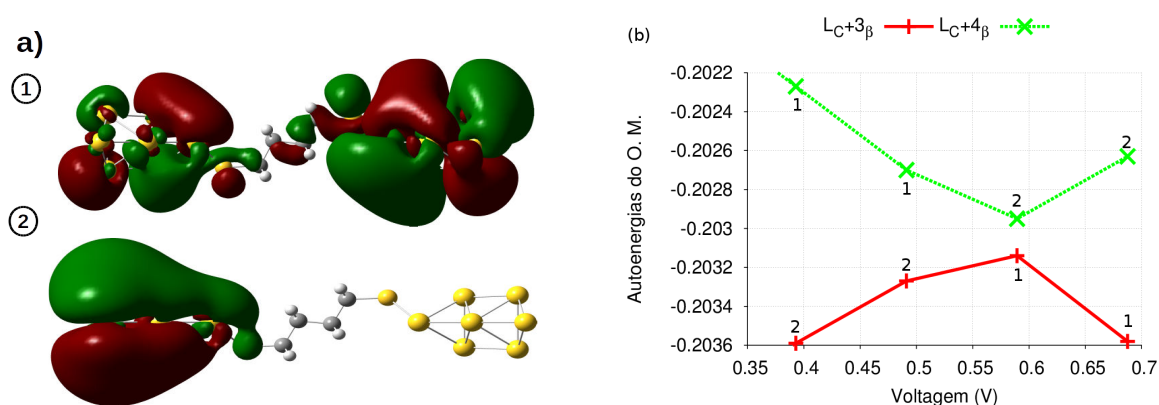


Figura 72 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais β cátion envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais β cátion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_4 .

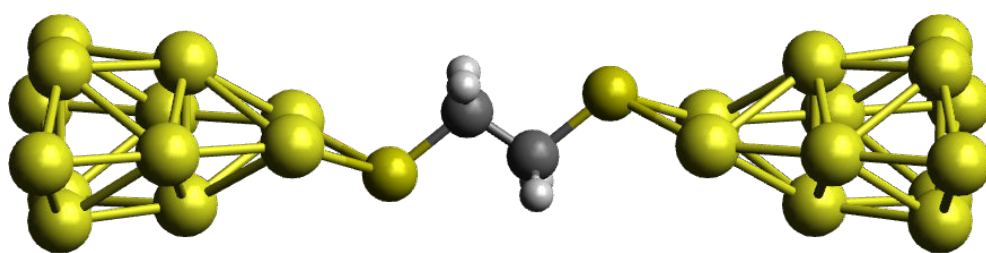


Figura 73 – Molécula de etanoditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au a cada extremo.

produzida pelo campo nos orbitais H_N e L_N . Essa diminuição é melhor apreciada na curva de condutância onde, após a um valor máximo de 171,3 nS (a 0,25 V) ele depois decresce. A condutância de cotunelamento para C_2 tem um comportamento similar ao da molécula C_4 (ver Fig. 65), com a diferença de que no caso de C_2 a condutância é menor. Enquanto que para C_4 temos que a condutância de cotunelamento produz uma leve mudança na condutância total, a condutância de cotunelamento de C_2 não altera o comportamento da

Tabela 16 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alcano C_2 .

ς	0,499562263
γ_1^2 (cátion)	$4,45708930 \times 10^{-2}$
γ_2^2 (neutro)	0.910858274
γ_3^2 (ânion)	$4,45708930 \times 10^{-2}$

condutância total.

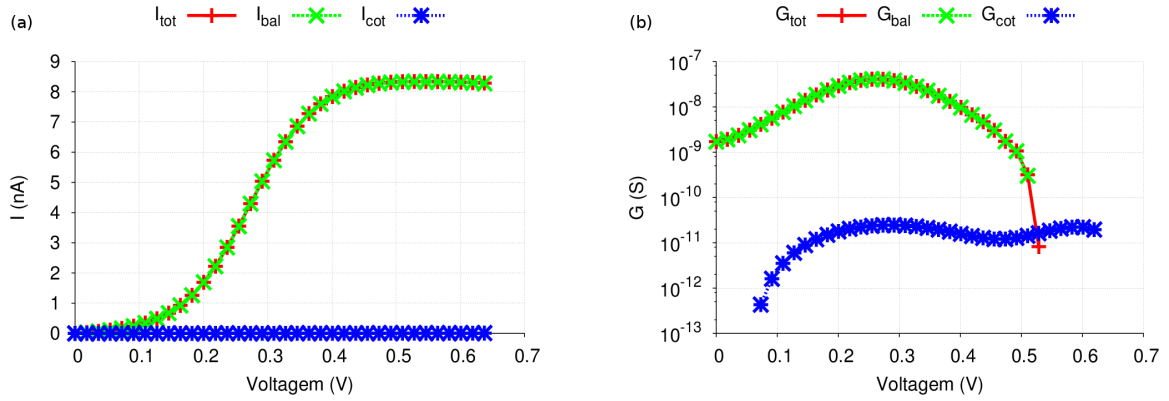


Figura 74 – Corrente (a) e condutância (b) total, balística e de cotunelamento da molécula de etanoditiol.

Analisando a contribuição balística, encontramos que é o subespaço neutro quem tem a maior participação. Na Fig. 75 (a) se exhibe a função de transmissão balística dos três subespaços a 0,63 V. É fácil observar que a participação do subespaço neutro é a mais relevante, sendo ordens de grandeza superior a dos outros subespaços. Os dois picos da função de transmissão neutro correspondem aos orbitais H_N e L_N . Isto se deve a que ambos orbitais têm sua função de onda deslocalizada (ver Fig. 75 (b)). A diferença das outras moléculas, o orbital $H_N - 1$ está deslocalizado; em princípio, isso significaria a abertura de mais um canal de condução balística, porém a autoenergia desse orbital se encontra fora da janela de Fermi, de modo que, portanto, não temos a dos outros um terceiro pico na Fig. 75 (a).

Agora analisaremos a contribuição dos processos de cotunelamento. Nas Figs. 76 e 77 temos as curvas de corrente e as funções de transmissão dos quatro processos de cotunelamento possíveis. O processo $N^A N$ volta a ser o mais importante, juntamente com o $N^C N$. Das Figs. 76 (b) e 77 (b) se nota que os orbitais moleculares que servem como canais de condução são L_N e H_N , para os processos $N^A N$ e $N^C N$, respectivamente. Além disso, as funções de transmissão dos processos $A^N A$ e $C^N C$ são quase quatro ordens de grandeza menores que a dos outros processos. Na Fig. 76 (b) se observa que temos uma série de orbitais ânion que estão participando, ao contrário do observado para as moléculas

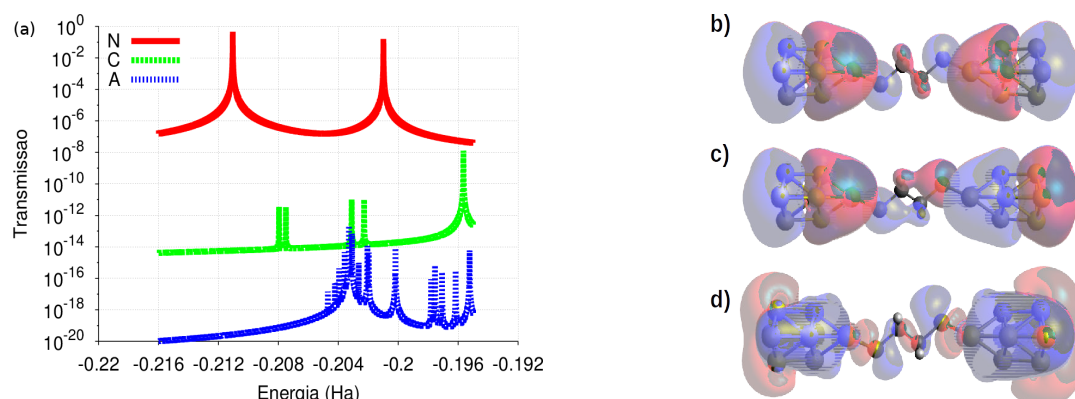


Figura 75 – Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,63 V do alceno C_2 (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do subespaço neutro (isovalor=0,005) em 0,09 V (b).

anteriores, que geralmente são apenas dois. Na Fig. 77 (b) se mostra que temos dois orbitais participando ($L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 3_\beta$) no processo $C^N C$. Analisando a evolução dos orbitais cátion, não se encontrou a ocorrência de um avoided-crossing entre seus orbitais. É importante destacar isso que é um comportamento distinto do encontrado no caso das outras moléculas. A sequência de avoided-crossings que sofrem os orbitais ânion com a aplicação da voltagem, é mostrada nas Figs. 78 (a) e (b). Na Fig. 78 (a) se nota que os tipos de localização adequados são 1, 4, 5 e 6 devido a que tem localização na molécula e no cluster esquerdo.

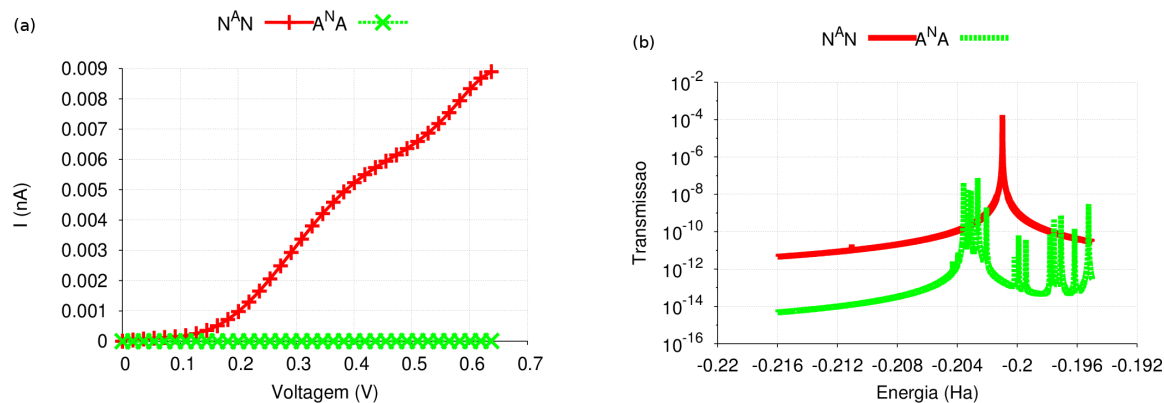


Figura 76 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,63 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alceno C_2 .

Neste capítulo mostramos e analisamos as respostas elétricas da família de alcanos como obtidas segundo nosso formalismo. Encontramos que os processos balísticos dominam o transporte, já que os valores de corrente e condutância mais altos estão relacionados com esse mecanismo. Mesmo assim, os processos de cotunelamento se fazem presentes no transporte, e em todas as moléculas estudadas se encontrou que a participação de processos de cotunelamento, aumentam com a voltagem. Esses processos estão relacionados

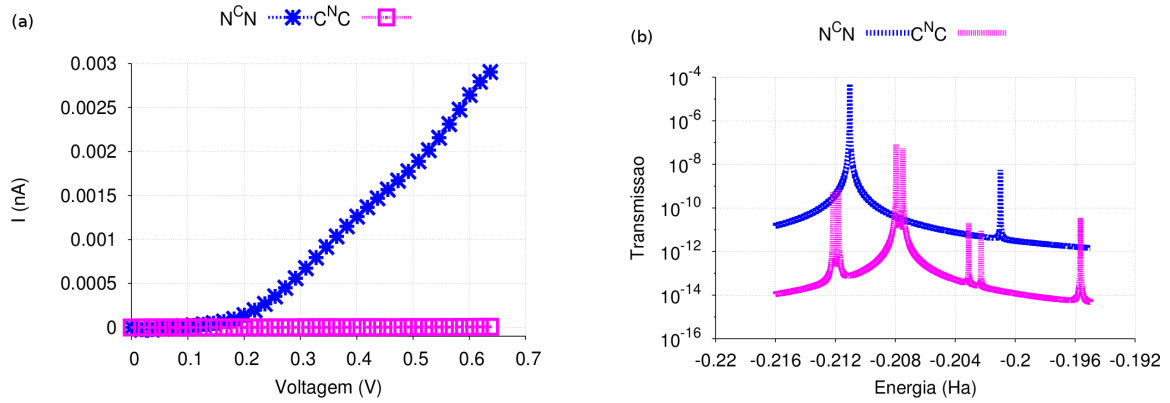


Figura 77 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,63 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alceno C_2 .

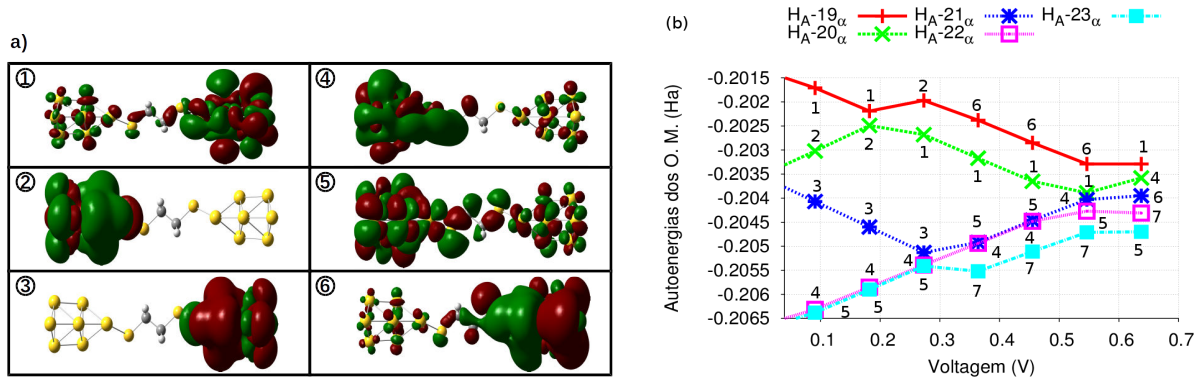


Figura 78 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais α ânion (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais α ânion dentro da janela de Fermi (b) do alceno C_2 .

com o efeito de avoided-crossing presente nas espécies carregadas. Esse efeito quântico desempenha um papel muito importante para a contribuição não balística.

6 TRANSPORTE DE CARGAS NA FAMÍLIA DOS ALQUENOS

Diferentemente, dos alcanos, os alquenos são moléculas conjugadas, ou seja, apresentam uma alternância entre ligações carbono-carbono simples e duplas. Para ele, ocorre um overlap mais completo dos orbitais π ao longo de toda a estrutura da molécula, com a deslocalização espacial dos elétrons correspondentes. Devido a essa característica, podemos esperar características de transporte distintas entre essas duas famílias. E de fato, isso foi o que encontramos depois de estudar o transporte com o formalismo de quatérnions. Neste capítulo, mostraremos e discutiremos os resultados obtidos pela aplicação do nosso tratamento à família dos alquenos. De modo a aplicar o formalismo quaterniônico para as moléculas dessa família, tivemos que usar o conceito da molécula estendida de acordo com o protocolo descrito na Seção 4.4, com o qual foi otimizada a estrutura da parte orgânica. Da mesma maneira de que foi feito para a família de alcanos, começaremos a abordar os resultados a partir da maior molécula até a molécula menor. Na Fig. 79 se mostra a estrutura dos alquenos estudados nesta tese.

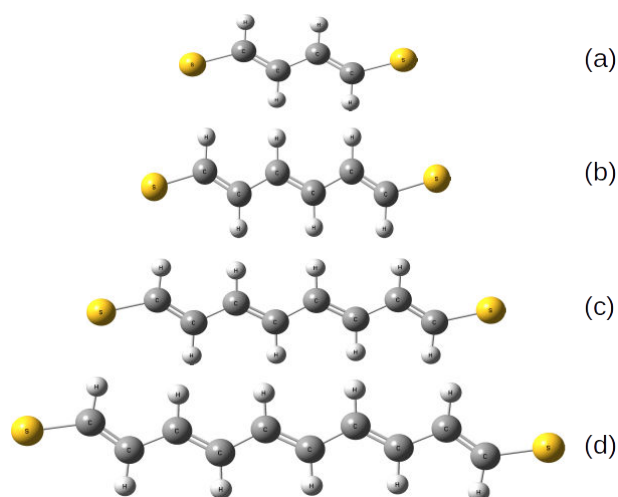


Figura 79 – Família de alquenos estudada: buta-1,3-dieno-1,4-ditiol (a), hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol (b), octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol (c) e deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol (d).

Como no caso dos alcanos, é necessário estabelecer *a priori* o valor das probabilidades de participação γ_x^2 . Para isso utilizamos o mesmo critério adotado para o caso dos alcanos (DOBROWOLSKI; OSTROWSKI, 2015), quando obtivemos as probabilidades de

participação dadas pela Eq. 5.2, ou seja,

$$\gamma_x^2(k) = \frac{e^{-\varsigma}}{k!} (\varsigma)^k, \quad (6.1)$$

em que k é o valor absoluto de carga líquida da molécula, ou seja $k = 0$ no caso da molécula neutra, ou $k = 1$, quando esteja carregada com um portador de carga (elétron ou buraco) (ver Capítulo 4). O grau de aromaticidade ς é aquele definido pela Eq. 5.1. Uma vez determinadas as probabilidades e os cálculos da estrutura eletrônica da molécula estendida, é possível realizar os cálculos de corrente e condutância das moléculas.

A corrente e a condutância para a família de alquenos são apresentados nas Figs. 80 (a) e (b). A partir da Fig. 80 (a) pode ser notado que a corrente aumenta com a aplicação da voltagem, até que se chega a um valor máximo de saturação. Essa é uma característica similar a aquela encontrada para os alcanos. Mesmo assim, existem grandes diferenças no comportamento da corrente para as duas famílias consideradas. Uma delas é que no caso dos alquenos a corrente chega a ser quase uma ordem de grandeza maior que nos alcanos (ver Fig. 27 (a)). Como mencionado anteriormente, devido ao fato de serem os alquenos moléculas conjugadas, deve ser esperado um maior nível de condução para esta classe de moléculas. De fato, já foi reportado que moléculas saturadas e conjugadas têm propriedades de transportes diferentes (YAN et al., 2016; AMDURSKY et al., 2014); no entanto, não existe na literatura uma comparação similar onde as moléculas saturadas e conjugadas tenham um tamanho e estrutura semelhante. Também se pode observar que as curvas de $I \times V$ para os alquenos mostram uma saturação para valores de corrente próximos, o que não acontece com os alcanos. Isso tem a ver com a diferença entre os graus de aromaticidade para as duas classes de moléculas, com será discutido em maiores detalhes posteriormente. Por sua vez, na Fig. 80 (b) pode ser visto que a condutância máxima dos alquenos é maior uma ordem de grandeza maior que no caso dos alcanos (ver Fig. 27 (b)). Assim, tanto a corrente quanto a condutância dos alquenos alcançam valores mais altos que dos alcanos, mas nossos resultados mostram que isso acontece depois que seja atingido um determinado valor de voltagem, pois para baixas tensões a corrente e a condutância dos alquenos é menor que nos alcanos. Nas seções seguintes descreveremos cada caso, quando será feita a comparação com o alcano de tamanho similar.

Assim como no caso dos alcanos, a literatura (PARKER et al., 2014; MIGUEL et al., 2015; WANG et al., 2013) descreve a relação entre a condutância e o tamanho da molécula (ou número de carbonos na cadeia) na forma de Eq. 5.3, ou seja,

$$G = G_0 e^{-\beta L}. \quad (6.2)$$

Na Fig. 81 se mostra a dependência da condutância com o número de carbonos da molécula em uma escala semilogarítmica. Dos resultados mostrados na Fig. 81, podemos

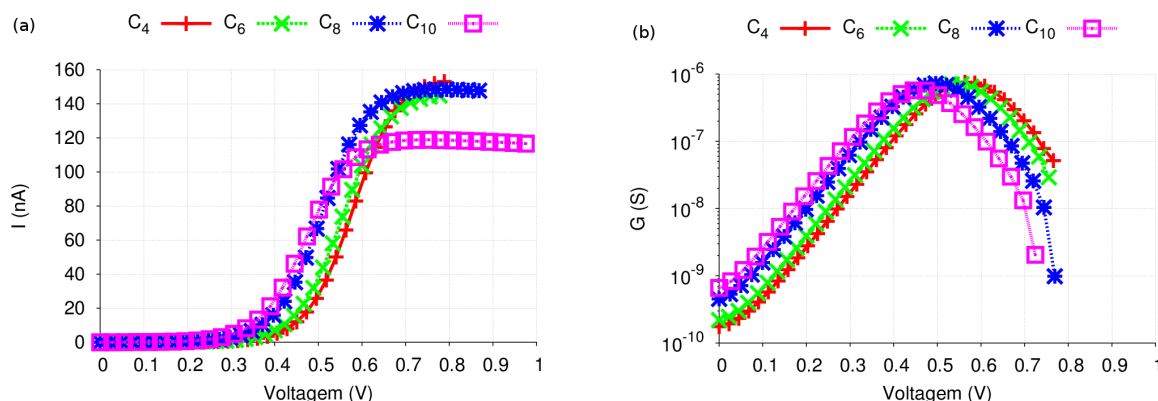


Figura 80 – Corrente (a) e condutância (b) para as moléculas da família dos alquenos.

calcular G_0 e β , que são mostrados na Tabela 17. Se pode perceber de que os valores de β são menores que dos alcanos. A literatura indica que para os alquenos o valor de β está na faixa de 0,2-0,6 $\text{\AA}^{-1}$ (AMDURSKY et al., 2014), de modo que nossos resultados estão dentro do esperado para os valores de voltagem mostrados na Fig. 81 e na Tabela 17. Para valores de voltagem menores que 0,5 V, temos que a condutância das moléculas maiores tem valores mais altos que a das moléculas menores. Isto se explica pela análise da estrutura eletrônica da molécula, como será discutido mais adiante. A seguir, apresentaremos os resultados de cada molécula individualmente.

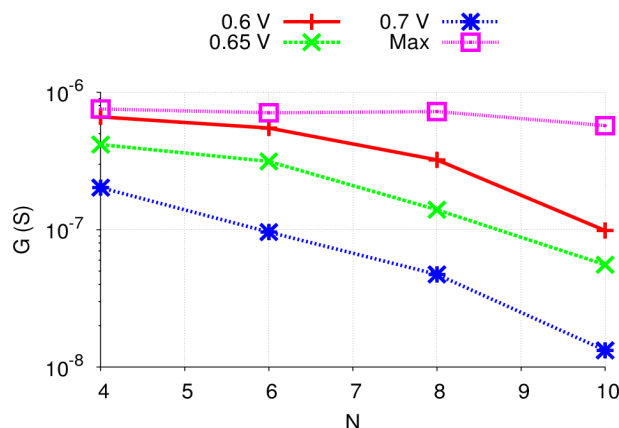


Figura 81 – Dependência da condutância com o número de carbonos na cadeia molecular a 0,6 V, 0,65 V, 0,7 V e os valores máximos de condutância.

6.1 Deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol

Na Fig. 82 se mostra a estrutura da molécula deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol (C_{10}) estendida, com dois clusters de 12 átomos de ouro. Na Tabela 18 são apresentados os valores do grau de aromaticidade e as probabilidades de participação dos três espécies de carga.

Tabela 17 – Valores dos parâmetros G_0 e β (calculadas de acordo com a Eq. 5.3) para a família de alquenos.

Voltagem	G_0 (S)	β
0,6	$2,92 \times 10^{-6}$	0,31
0,65	$1,33 \times 10^{-6}$	0,34
0,7	$1,96 \times 10^{-6}$	0,44
Máx	$9,14 \times 10^{-7}$	0,04

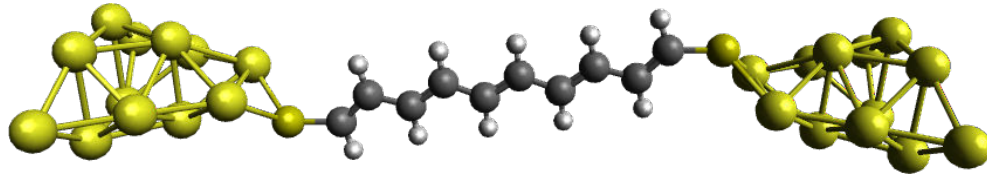
Figura 82 – Molécula de C_{10} alqueno estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremo.

Tabela 18 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação da molécula de deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol.

ς	$6,09483395 \times 10^{-5}$
γ_1^2 (cátion)	$3,04723126 \times 10^{-5}$
γ_2^2 (neutro)	0,999939084
γ_3^2 (ânion)	$3,04723126 \times 10^{-5}$

Uma vez definidas as probabilidades de participação, calculamos a corrente e a condutância. Nas Figs. 83 é mostrado o comportamento da corrente e da molécula do alqueno condutância de C_{10} como função da voltagem aplicada, onde pode ser notado que em ambos os casos o mecanismo balístico domina totalmente o transporte. A corrente balística aumenta até o valor de 118,84 nA (a 0,75 V), e depois diminui um pouco. Por uma vez, a corrente de cotunelamento chega a ter como máximo o valor de $1,2 \times 10^{-19}$ A, que é um valor desprezível em relação ao valor da corrente balística (Fig. 83 (a)). Na Fig. 83 (b) são apresentados a condutância balística e a de cotunelamento, onde pode ser visto que a condutância de cotunelamento é aproximadamente dez ordens de grandeza menor que a de origem balística. (Nessas duas figuras, não é mostrada a corrente total, porque ela se superpõe com a balística). A condutância balística atinge um máximo de $0,57 \mu\text{S}$ em 0,44 V, e depois decresce, chegando a valores negativos não mostrados na Fig. 83 (b), que está em uma escala semilogarítmica.

Analisaremos agora a contribuição balística, começando pela Fig. 84 (a), onde

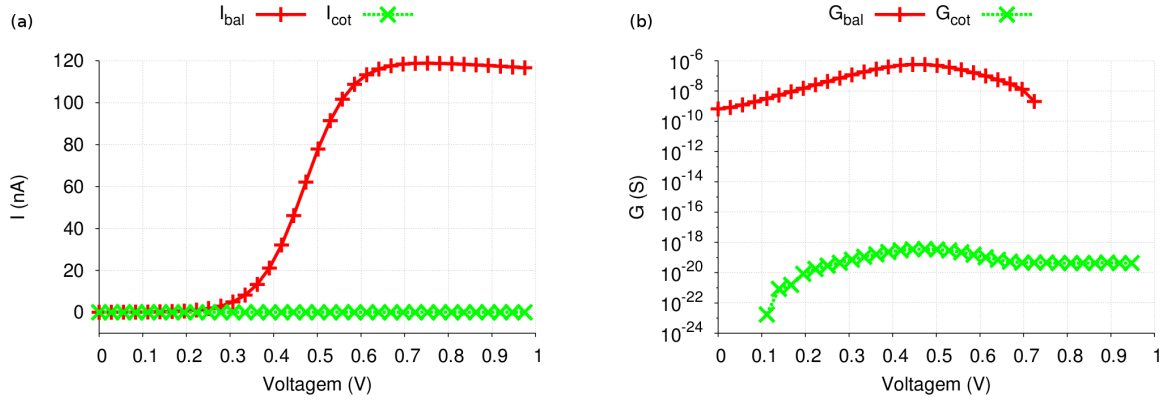


Figura 83 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol.

se exibe a corrente balística correspondente aos três subespaços. Nessa figura se pode notar que na contribuição balística apenas o subespaço neutro participa. Isso pode ser melhor entendido observando a Fig. 84 (b), onde é apresentado a função de transmissão balística dos três subespaços. Claramente, a função de transmissão do subespaço neutro é amplamente maior que a dos outros subespaços, com o aparecimento de dois picos que correspondem aos orbitais L_N e H_N . Dessa forma, apenas dois orbitais contribuem para o processo balístico. Vamos analisar a razão pela qual temos essas características.

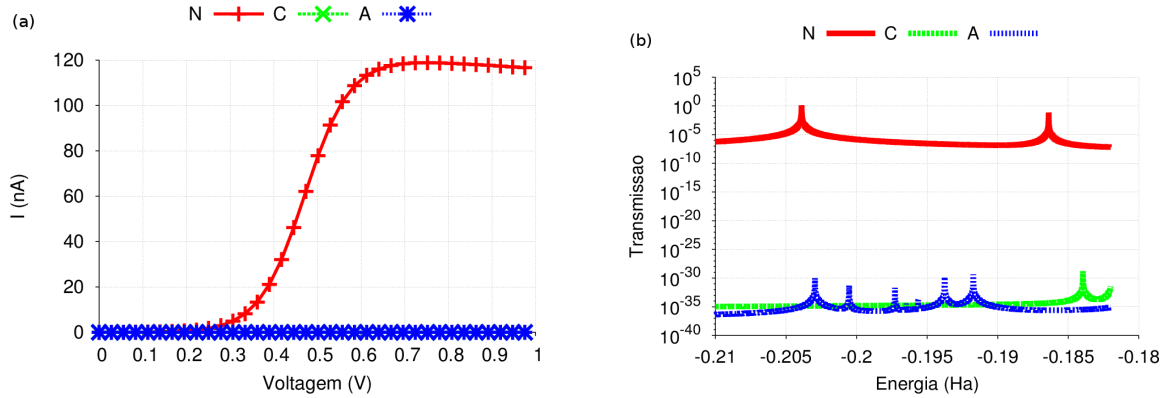


Figura 84 – Corrente balística associada ao subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística correspondentes aos três subespaços a 0,97 V (b) do alqueno C_{10} .

Na Fig. 85 (a) é mostrada a evolução como função da voltagem das autoenergias dos orbitais L_N , H_N e $H_N - 1$ e dos potenciais químicos dos eletrodos. Como discutido no caso dos alcanos, a diferença entre os potenciais químicos é o que se conhece como a janela de Fermi: se considera que apenas orbitais que se encontrem dentro desta faixa de energia participam do transporte. Como se pode notar, temos dois orbitais que estão entrando na janela de Fermi, L_N e H_N , com o orbital $H_N - 1$ ficando próximo; porém, além de não estar na da janela de Fermi, o orbital $H_N - 1$ está localizado apenas no lado esquerdo da molécula estendida. Note no entanto, que ao contrário, os orbitais L_N

e H_N estão deslocalizados para toda a molécula estendida. Cabe destacar que no caso de deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol temos uma maior deslocalização que no decanoditiol (ver Fig. 32). Então na Fig. 84 (b) temos apenas dois picos, por conta de não ter nenhum outro orbital de subespaço neutro com a autoenergia e a localização adequadas para o transporte balístico.

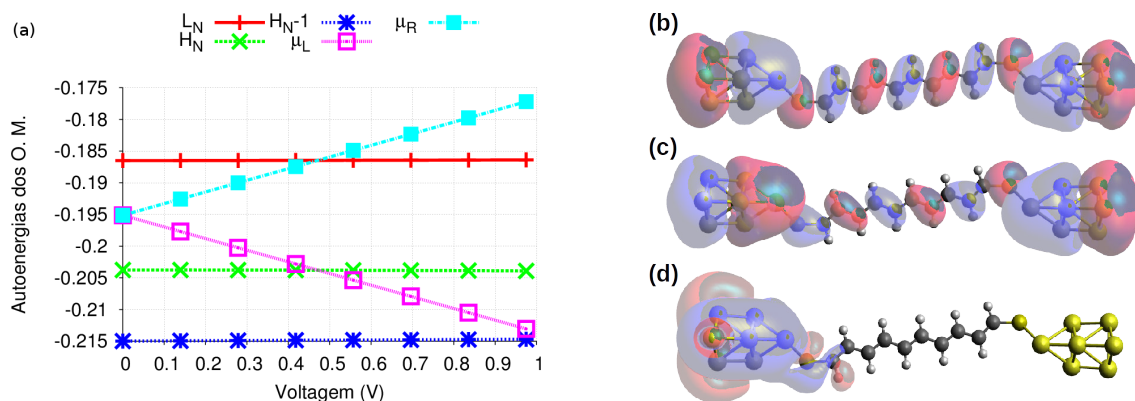


Figura 85 – Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro e dos potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a) com a voltagem aplicada. Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,97 V do alqueno C_{10} .

Vamos agora analisar o mecanismo de cotunelamento. Nas Figs. 86 (a) e 87 (a) se mostram as curvas para variação de corrente de cotunelamento, onde pode ser notado que as correntes de cotunelamento do alqueno C_{10} são mais que dez ordens de grandeza menores que as do alceno C_{10} correspondente (ver Fig. 34 (a) e 35 (a)). Isso é corroborado pelos dados das Figs. 86 (b) e 87 (b), onde as funções de transmissão associada aos processos de cotunelamento têm valores bastante menores que os obtidos para o alceno C_{10} . Para entender a razão pela qual o mecanismo de cotunelamento contribui tão pouco para corrente total, é necessário analisar a estrutura eletrônica dos orbitais envolvidos. Pela análise das funções de transmissão, identificamos que os orbitais que mais contribuem são o $H_A - 9_\beta$ e o $L_C + 4_\alpha$.

Na Tabela 19 são apresentados os graus de localização e de ressonância dos orbitais $H_A - 9_\beta$ e $L_C + 4_\alpha$, a 0,97 V. No caso do orbital $H_A - 9_\beta$, temos que τ_R e τ_L são quase uma ordem de grandeza menores que no caso de $H_A - 13_\alpha$ ($\tau_R = 0,000010$ e $\tau_L = 0,004978$) e $H_A - 12_\beta$ ($\tau_R = 0,000013$ e $\tau_L = 0,005455$) do alceno C_{10} (ver Tabela 10). Em relação a η , o orbital $H_A - 9_\beta$ tem um grau de ressonância menor que no caso de $H_A - 13_\alpha$ ($\eta = 377,35$) e $H_A - 12_\beta$ ($\eta = 628,94$) do alceno C_{10} (ver Tabela 9). No caso do $L_C + 4_\alpha$, τ_R tem a mesma ordem de grandeza que o $L_C + 2_\alpha$ e o $L_C + 3_\beta$, porém η é muito menor que no caso de $L_C + 2_\alpha$ ($\eta = 240,96$) e $L_C + 3_\beta$ ($\eta = 220,26$) de alceno C_{10} . Isso explicaria a baixa contribuição dos processos de cotunelamento do alqueno C_{10} , uma vez que, como

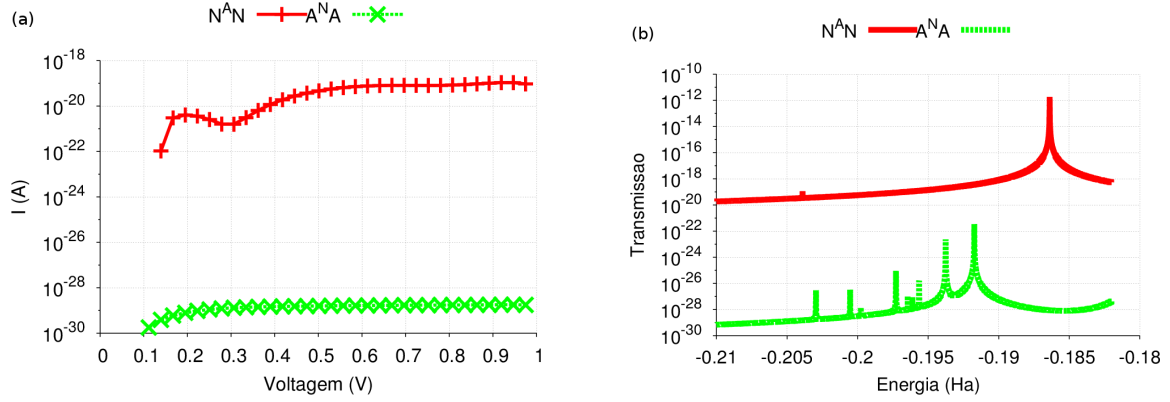


Figura 86 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,97 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alqueno C_{10} .

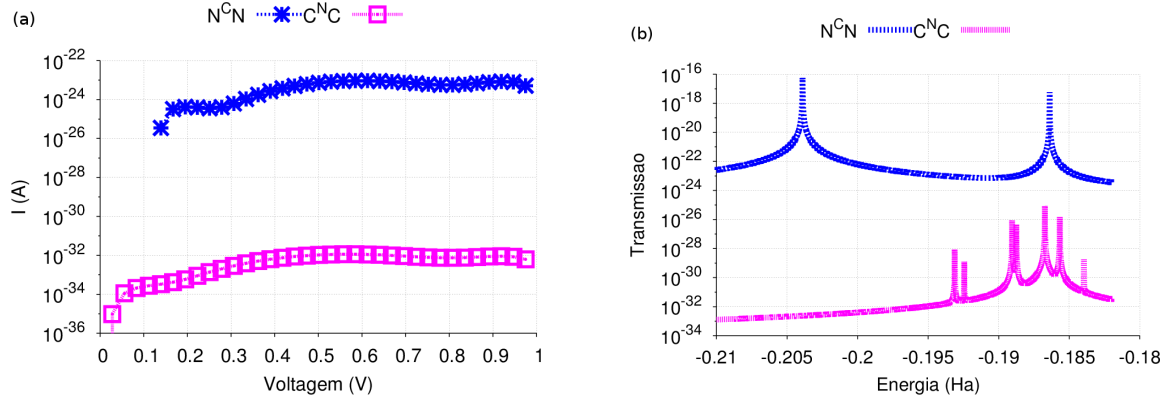


Figura 87 – Corrente (a) e função de transmissão (b) a 0,97 V dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alqueno C_{10} .

discutido, a estrutura eletrônica das espécies carregadas não são apropriadas para que os processos de cotunelamento tenham maior participação.

Tabela 19 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 9_\beta$ e $L_C + 4_\alpha$ a 0,97 V do alqueno C_{10} .

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 9_\beta$	0,000876	0,000837	187,26
$L_C + 4_\alpha$	0,005743	0,000000	58,24

Analisaremos agora como a estrutura eletrônica das espécies carregadas é afetada pela variação da voltagem e como isso afeta o transporte. Nas Figs. 88 e 89 é mostrada a evolução das autoenergias dos orbitais que participam no transporte, juntamente as dos outros orbitais com energia próxima. Na Fig. 88 (a) se pode notar que dois tipos de orbitais têm a localização adequada para o transporte (tipo 2 e 3), especificamente os orbitais $H_A - 8_\beta$ e $H_A - 9_\beta$ respectivamente. Desses dois, porém, apenas o orbital $H_A - 9_\beta$

contribui, devido a que o grau de ressonância do $H_A - 8_\beta$ é muito baixo ($\eta = 84,6 \text{ Ha}^{-1}$), ainda menor que o de $H_A - 9_\beta$. Uma diferença substancial em relação ao caso dos alcanos é que para o alqueno C_{10} não temos a ocorrência de avoided-crossings (ver 88 (b))

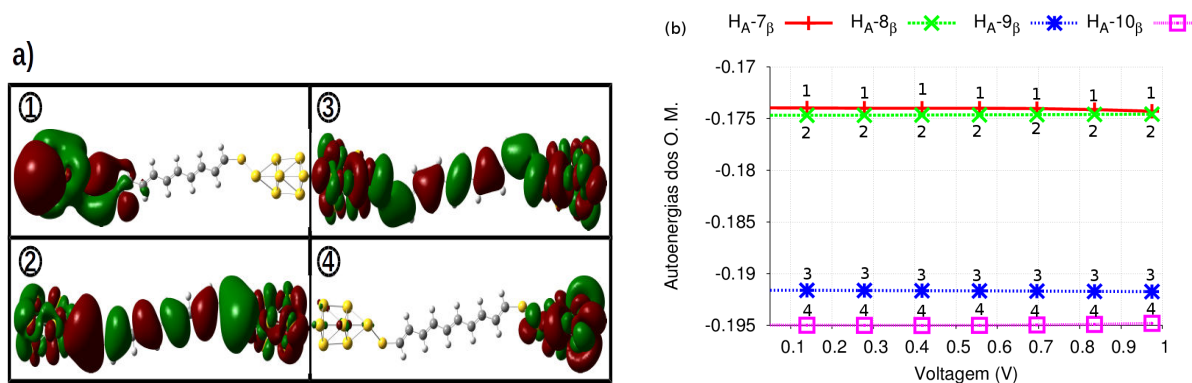


Figura 88 – Diferentes tipos de mapas de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β localizados na janela de Fermi (b) do alqueno C_{10} .

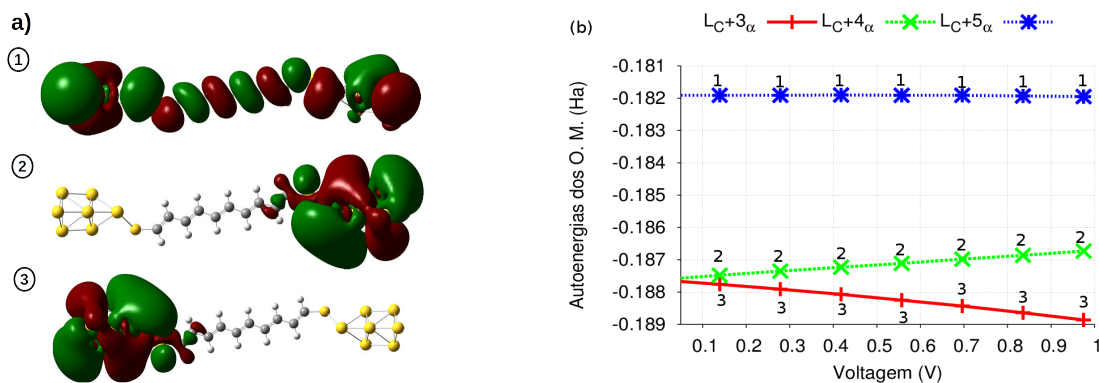


Figura 89 – Diferentes tipos de mapa de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α localizados na janela de Fermi (b) do alqueno C_{10} .

No caso dos orbitais cátion, na Fig. 89 (a) pode ser notado que a localização adequada é a do tipo 1 que corresponde ao orbital $L_C + 5_\alpha$; no entanto, seu grau de localização é muito baixo ($\eta = 45,55 \text{ Ha}^{-1}$). No caso do tipo 3 ($L_C + 3_\alpha$), a localização ocorre apenas no lado esquerdo, e assim ele não contribui. Temos então que apenas o orbital $L_C + 4_\alpha$ participa, por ter uma localização e grau de ressonância adequados. Cabe destacar que entre os orbitais cátion, tampouco ocorrem avoided-crossings. O fato de não existirem avoided-crossings para os orbitais das espécies carregadas afeta enormemente a participação dos processos de cotunelamento, já que o efeito global desses quase cruzamentos é aumentar o grau de ressonância dos orbitais com o grau de localização adequada. Como para as moléculas da família dos alquenos não temos avoided-crossings, o grau de ressonância permanece baixo também a altas voltagens. Na Tabela 20 é feita a comparação do grau de ressonância em 0,14 e 0,97 V, onde pode ser notado que η do orbital $H_A - 9_\beta$ (alqueno)

diminui com a voltagem, enquanto que para os orbitais do alceno aumentam até seis vezes seu valor.

Tabela 20 – Grau de ressonância dos orbitais das espécies carregadas das moléculas alqueno C_{10} e alceno C_{10} .

Orbital	$\eta_{0,14V}$ (Ha^{-1})	$\eta_{0,97V}$ (Ha^{-1})
$H_A - 9_\beta$ (alqueno)	195,31	187,26
$L_C + 4_\alpha$ (alqueno)	61,42	58,24
$H_A - \{14, 12\}_\beta$ (alceno)	167,50	628,93
$L_C + \{3, 2\}_\alpha$ (alceno)	125,79	240,96

Podemos agora comparar a corrente e condutância total para as moléculas alqueno C_{10} e alceno C_{10} . Na Fig. 90 (a) e (b) são mostradas as curvas de corrente e condutância como função da voltagem para as moléculas de decanoditiol e deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol, respectivamente; tanto a corrente quanto a condutância nos valores mais baixos de voltagem são quantidades maiores para o alceno C_{10} do que alqueno C_{10} . Depois de determinado valor de voltagem (0,24 V para a corrente e 0,15 V para a condutância), as duas quantidades correspondentes ao alqueno C_{10} atingem valores maiores que quase duas ordens de grandeza. Isso se explica por causa de que a separação entre as autoenergias dos orbitais H_N e L_N é maior para C_{10} alqueno (ver Tabela 21). Por causa de que temos ΔE_{HL} menor para a molécula saturada, os dois orbitais entram na janela de Fermi a voltagens mais baixas, fazendo com que a corrente e a condutância sejam maiores a voltagens baixas que no caso da molécula conjugada.

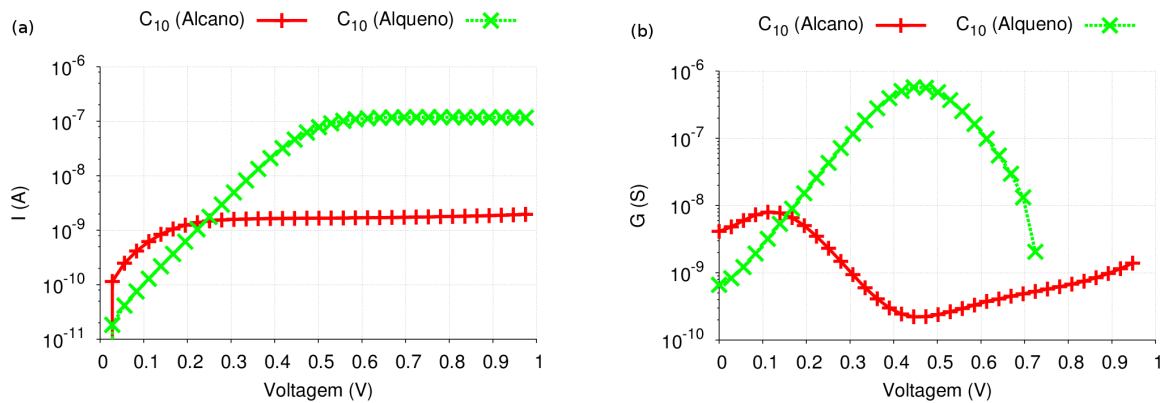


Figura 90 – Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de decanoditiol e deca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,4-diol.

Tabela 21 – Diferença entre as autoenergias dos orbitais H_N e L_N .

Molécula	ΔE_{HL} (Ha)
C_{10} (alcano)	0,00496
C_{10} (alqueno)	0,01751

6.2 Octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol

Na Fig. 91 se pode observar a estrutura atômica da molécula estendida do octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol, que foi otimizada pelo protocolo descrito na Seção 4.4. Na Tabela 22 são mostradas as probabilidades de participação dos três subespaços, como calculadas através das Eqs. 5.1 e 5.2

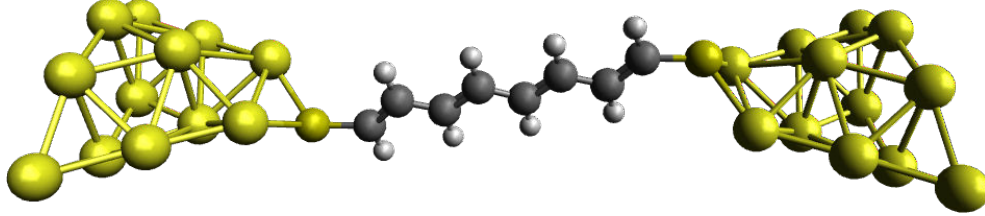


Figura 91 – Molécula de octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.

Tabela 22 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação do alqueno C_8 .

ς	$3,75916687 \times 10^{-4}$
γ_1^2 (cátion)	$1,87887723 \times 10^{-4}$
γ_2^2 (neutro)	0,999624252
γ_3^2 (ânion)	$1,87887723 \times 10^{-4}$

As contribuições balística e de cotunelamento para a corrente e a condutância do alqueno C_8 são mostradas nas Figs. 92 (a) e (b), respectivamente. Como no caso do alqueno C_{10} , a contribuição balística domina totalmente o transporte, um fato evidente na Fig. 92 (a). Deve ser observado que, devido aos baixos valores da função de transmissão para os processos de cotunelamento, o cálculo da integral da Eq. 2.15 levou a resultados não monotônicos em relação à variação da voltagem, dificultando assim a interpolação dos dados, com alguns pontos sendo descartados por não corresponderem a um comportamento adequado. Por essa razão, na Fig. 92 (b) não se mostram alguns pontos. Apesar disso, pode ser afirmado que a condutância por cotunelamento é quase dez ordens de grandeza menor que a de origem balística. A corrente balística aumenta de valor até um máximo de

148,4 nA em 0,79 V, para depois decrescer, o que é corroborado pela curva de condutância, onde pode ser observado um máximo de 724,34 nS em 0,49 V.

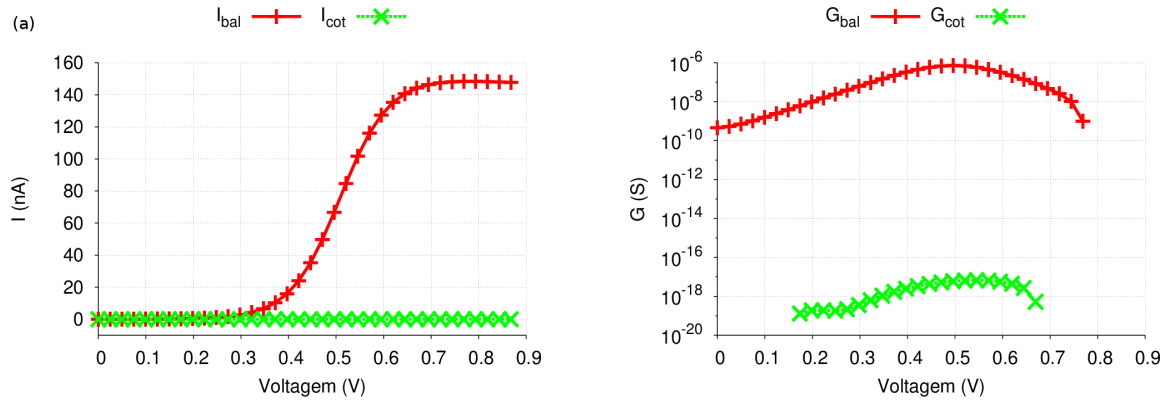


Figura 92 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol.

Na Fig. 93 (a) é exibida a corrente balística correspondente a cada um dos três subespaços. Fica evidente que a corrente envolve primordialmente o subespaço neutro, o que fica ratificado pelos dados da Fig. 93 (b), onde pode ser visto que a função de transmissão do subespaço neutro é muitas ordens de grandeza maior que a dos outros subespaços. Nessa figura, podem ser identificados dois picos que estão associados com os dois canais de condução constituídos pelos orbitais H_N e L_N .

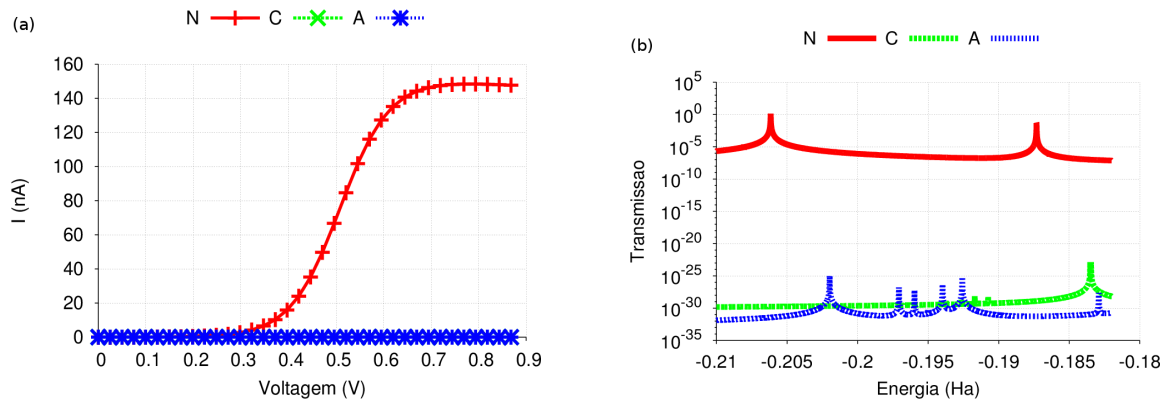


Figura 93 – Corrente balística no subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,86 V (b) do alqueno C_8 .

Com o intuito de entender a razão pela qual só os orbitais H_N e L_N estarem participando no transporte balístico, analisamos a estrutura eletrônica desse subespaço. Na Fig. 94 (a) se mostra como evoluem as autoenergias dos orbitais mais próximos à região da janela de Fermi correspondente. Pode ser percebido que temos apenas os orbitais H_N e L_N têm sua autoenergia nessa região, com o orbital $H_N - 1$ tendo sua autoenergia próxima a essa região. Por sua vez, como mostrado na Fig. 94 (b) a localização desses orbitais que as funções de onda de H_N e L_N estão bastante deslocalizadas, com o $H_N - 1$

tendo sua localização concentrada apenas no lado esquerdo. Cabe destacar que a posterior queda dos valores da corrente e da condutância (ver Figs. 92 (a) e (b)) está relacionada com a assimetria da localização da função de onda de H_N e L_N produzida pela voltagem aplicada.

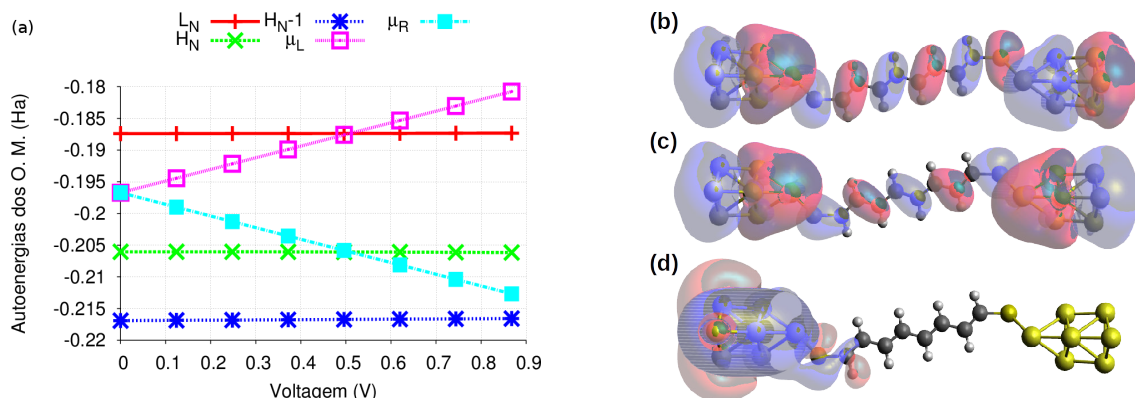


Figura 94 – (a) Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro e do potencial químico dos eletrodos direito e esquerdo como função da voltagem aplicada. Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) do alqueno C_8 para a voltagem igual a 0,86 V.

Após termos analisado a participação dos processos balísticos, exploraremos a contribuição de cotunelamento. Nas Figs. 95 (a) e 96 (a) são mostradas as curvas de corrente para os processos $N^A N$, $A^N A$, $N^C N$ e $C^N C$, onde pode ser visto que os valores de corrente são dez ou mais ordens de grandeza menores do que a da contribuição balística, o que faz a participação do cotunelamento ser essencialmente desprezível. Nas Figs. 95 (b) e 96 (b) são mostradas as funções de transmissão dos processos de cotunelamento, onde se pode notar que as contribuições são muito baixas. Dessas figuras se percebe que os orbitais que dominam a contribuição por parte da espécie neutra, H_N e L_N , enquanto para a espécie ânion o orbital $H_A - 9_\beta$ dá a maior contribuição, com o orbital $L_C + 4_\alpha$ sendo o que mais contribui no caso da espécie cátion.

Analisaremos agora a evolução dos orbitais ânion e cátion como função da voltagem aplicada, assim como feito com as moléculas anteriores. Nas Figs. 97 (a) são mostradas os tipos de localização correspondentes aos orbitais ânion β que se encontram na janela de Fermi. Nessas figuras se pode apreciar que os tipos 1, 3 e 4 são os mais apropriadas para o transporte, estando associados com os orbitais $H_A - 9_\beta$, $H_A - 11_\beta$ e $H_A - 12_\beta$, respectivamente. Na Tabela 23 se apresentam os graus de localização e de ressonância dos orbitais mencionados. Pode ser apreciado que o orbital $H_A - 9_\beta$ tem os graus de localização e de ressonância mais adequados que os outros orbitais, de acordo com dados mostrados na Tabela 23.

No caso dos orbitais cátion, é o orbital $L_C + 4_\alpha$ o que mais contribui para o

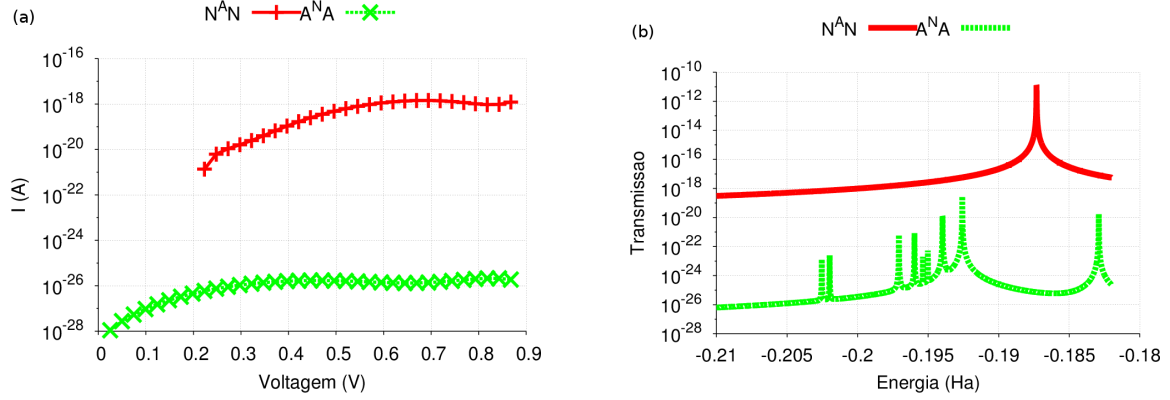


Figura 95 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,87 V (b) para os processos $N^A N$ e $A^N A$ do alqueno C_8 .

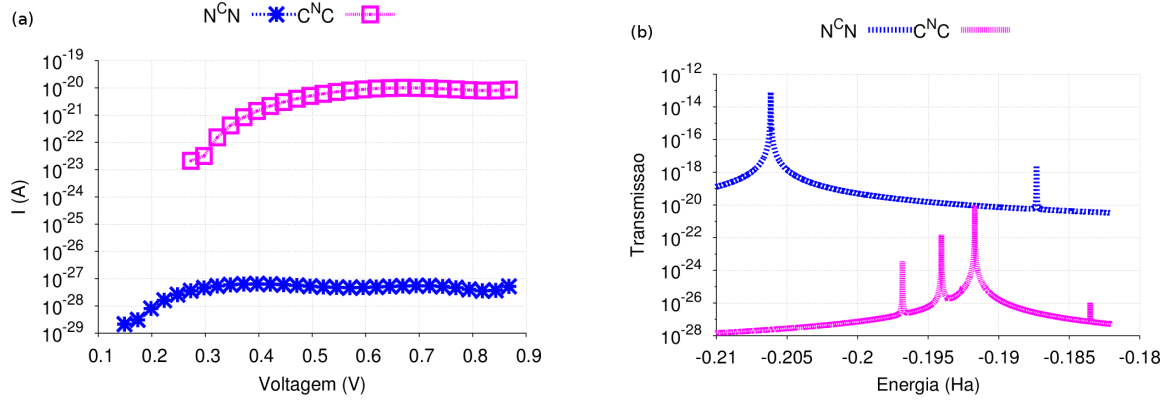


Figura 96 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,87 V (b) para os processos $N^C N$ e $C^N C$ do alqueno C_8 .

Tabela 23 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 9_\beta$, $H_A - 11_\beta$ e $H_A - 12_\beta$ de alqueno C_8 a 0,87 V.

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 9_\beta$	0,000642	0,000608	190,11
$H_A - 11_\beta$	0,000038	0,000028	144,50
$H_A - 12_\beta$	0,000185	0,000171	129,87

transporte de cotunelamento. Novamente, cabe destacar que em ambos os casos tanto na espécie ânion como no cátion, nenhum avoided-crossing ocorre para os orbitais com energia dentro da janela de Fermi. Como discutimos anteriormente, os avoided-crossings são essenciais para que η aumente e leve assim ao incremento da contribuição de cotunelamento. Em sua ausência, a participação dos orbitais das espécies carregadas é bastante limitada.

Comparamos agora a corrente e condutância total do alqueno C_8 e alceno C_8 , que são mostradas nas Figs. 99 (a) e (b). Nelas, pode ser visto que tanto a corrente quanto a

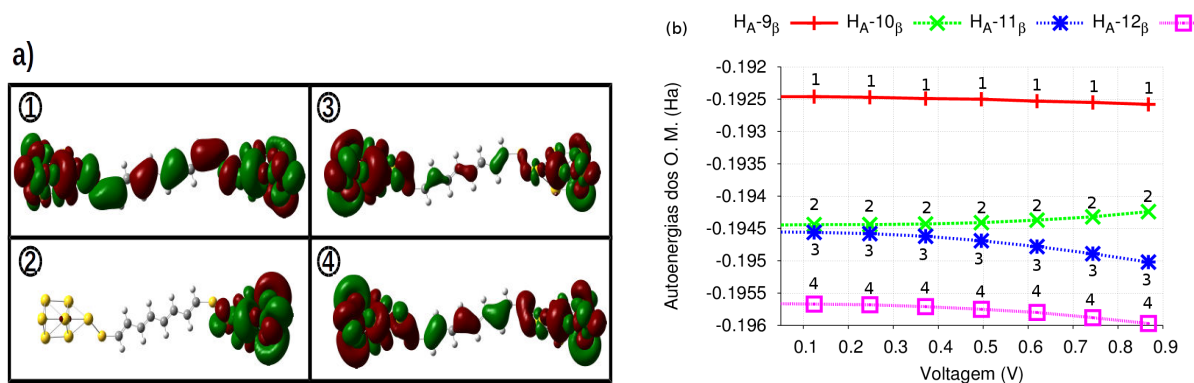


Figura 97 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_8 .

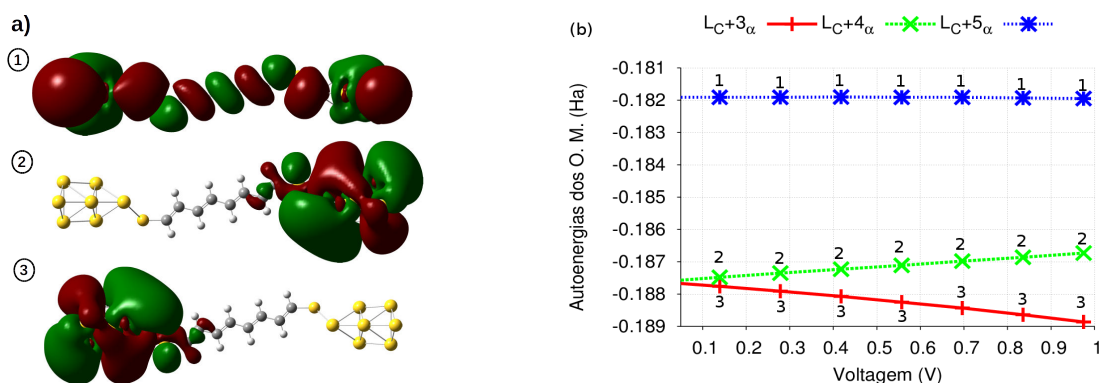


Figura 98 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_8 .

condutância do alqueno C_8 chegam a ser quase duas ordens de grandeza maior do que no caso de alcano C_8 . Esse fato pode ser atribuído à diferença na estrutura eletrônica dessas moléculas, por conta da característica deslocalização dos elétrons na molécula conjugada. Note, porém, que isso não ocorre a voltagens baixas: a voltagens menores que 0,3 V, a corrente do alcano C_8 é maior que a do alqueno C_8 , o mesmo ocorrendo para a condutância a voltagens inferiores de 0,22 V. Mais uma vez, a explicação está na estrutura eletrônica da espécie neutra. No caso do alqueno C_8 , a separação entre as autoenergias dos orbitais H_N e L_N ($\Delta E_{HL} \approx 0,01884$ Ha) é maior que no caso do alcano C_8 ($\Delta E_{HL} \approx 0,00567$ Ha), ou seja, quase três vezes maior. Como a separação ΔE_{HL} é menor para alcano C_8 , os orbitais H_L e L_N entram na janela de Fermi a voltagens menores que no caso da molécula conjugada, e temos portanto maior transporte na molécula saturada até certo valor de voltagem. No entanto, quando ambos os orbitais passam a ficar inteiramente dentro da janela de Fermi, a deslocalização dos orbitais característica das moléculas conjugadas termina por tornar maior o transporte em relação ao caso da molécula saturada. Cabe destacar que a voltagens maiores que 0,79 V, a condutância do alcano C_8 volta a ser maior

de que do alqueno C_8 . Tal fato se deve à assimetria da localização dos orbitais H_N e L_N causada pela ação do campo aplicado, que faz com que a condutância balística decresça. Isso acontece para as duas moléculas, fazendo com que a condutância balística chegue a ter valores negativos; porém, por conta dos efeitos de cotunelamento presentes para essa molécula, a condutância total volta a aumentar, enquanto que a do alqueno C_8 continua a diminuir em mais um efeito dos processos de cotunelamento.

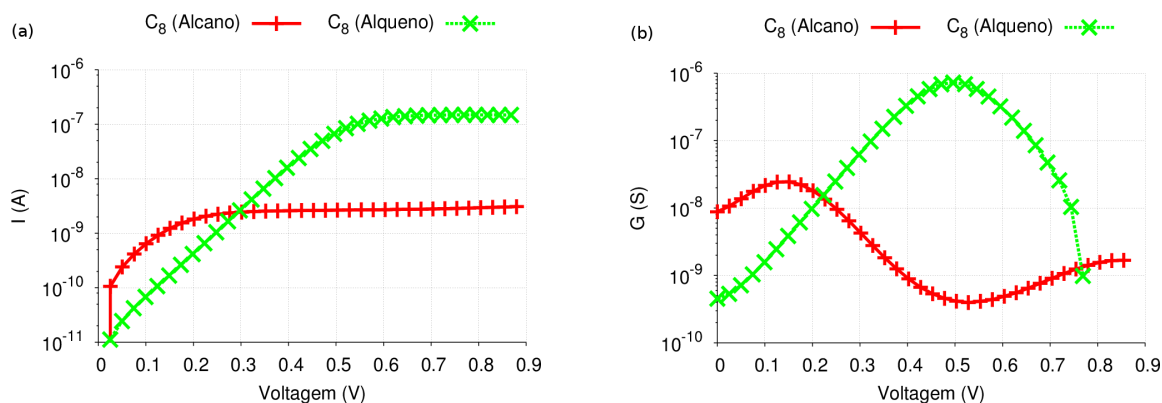


Figura 99 – Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de octanoditiol e octa-1,3,5,7-tetraeno-1,8-ditiol.

6.3 Hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol

Na Fig. 6.3 é apresentada a estrutura otimizada da molécula de hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol estendida, que foi utilizada para os cálculos de estrutura eletrônica e, consequentemente, da corrente e condutância. Na Tabela 24 se mostram as probabilidades de participação dos subespaços neutro, cátion e ânion.

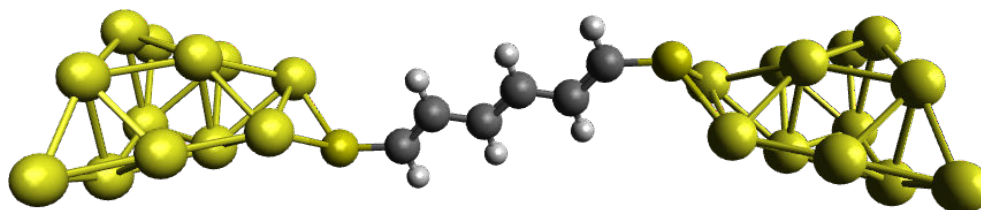


Tabela 24 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação das diferentes estados de carga para o alqueno C_6 .

ς	$6,36496523 \times 10^{-4}$
γ_1^2 (cátion)	$3,18045815 \times 10^{-4}$
γ_2^2 (neutro)	0,999363899
γ_3^2 (ânion)	$3,18045815 \times 10^{-4}$

Determinadas as probabilidades de participação dos subespaços, podemos examinar o comportamento da corrente e da condutância. Nas Figs. 100 (a) e (b) são exibidas essas duas respostas elétricas, onde pode ser claramente notado que mais uma vez a corrente balística domina o transporte (ver Fig. 100 (a)). Na Fig. 100 (b) se percebe que a condutância balística é quase dez ordens de grandeza maior do que a condutância de cotunelamento. É importante ressaltar que, como a função de transmissão tem valores bastante baixos, a integração se torna mais difícil, razão pela qual é observado um comportamento não monotônico (que não tem origem física). Por essa razão na Fig. 100 (b) deixamos de mostrar alguns pontos. Mesmo assim, deve ser notado o fato de que os processos de cotunelamento têm uma participação muito pequena no transporte.

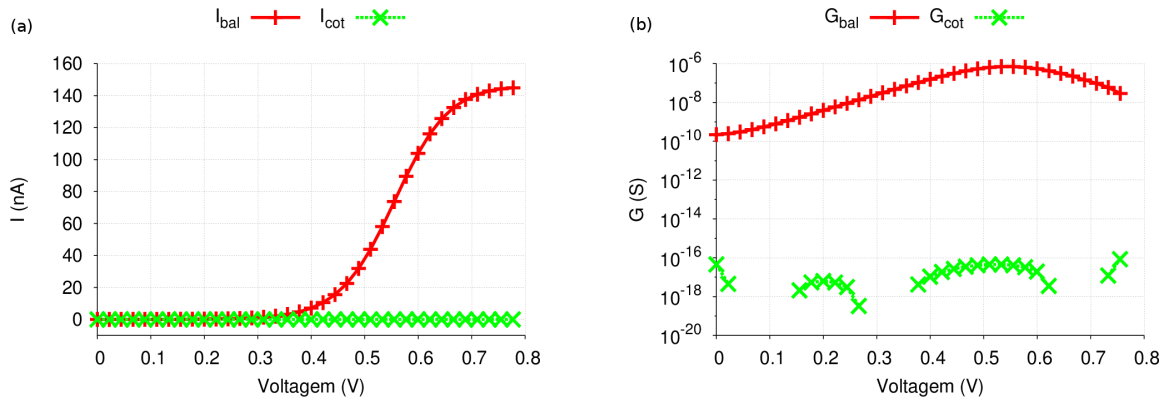


Figura 100 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditol.

Exploraremos agora a contribuição dos processos balísticos. Na Fig. 101 (a) se pode perceber que o transporte balístico se dá essencialmente pelo subespaço neutro. Isso é corroborado pela Fig. 101 (b), onde pode ser visto que a transmissão balística do subespaço neutro é muito maior do que a dos outros subespaços. Nessa figura ainda se pode ver que o transporte se dá basicamente sobre dois canais de condução associados aos orbitais H_N e L_N .

A razão pela qual temos apenas dois orbitais conduzindo carga pode ser entendida pela análise da estrutura eletrônica da molécula na faixa de energia da janela de Fermi. Começando pelo subespaço neutro, na Fig. 102 (a) a evolução dos orbitais do subespaço neutro mais próximos à janela de Fermi, que são L_N , H_N e $H_N - 1$, onde pode ser apreciado que os orbitais que estão dentro da janela de Fermi são apenas dois, L_N e H_N , que correspondem aos dois picos presentes na Fig. 101 (b). O orbital $H_N - 1$ não chega a entrar nessa faixa de energia, e por essa razão não participa do processo. Os orbitais L_N e H_N estão deslocalizados, enquanto o orbital $H_N - 1$ tem sua função de onda localizada no lado esquerdo da molécula estendida.

Como mostrado nas Figs. 100 (a) e (b), a contribuição dos processos de cotunelamento é mínima, e vamos explorar a razão desse comportamento. Na Fig. 103 (a) se

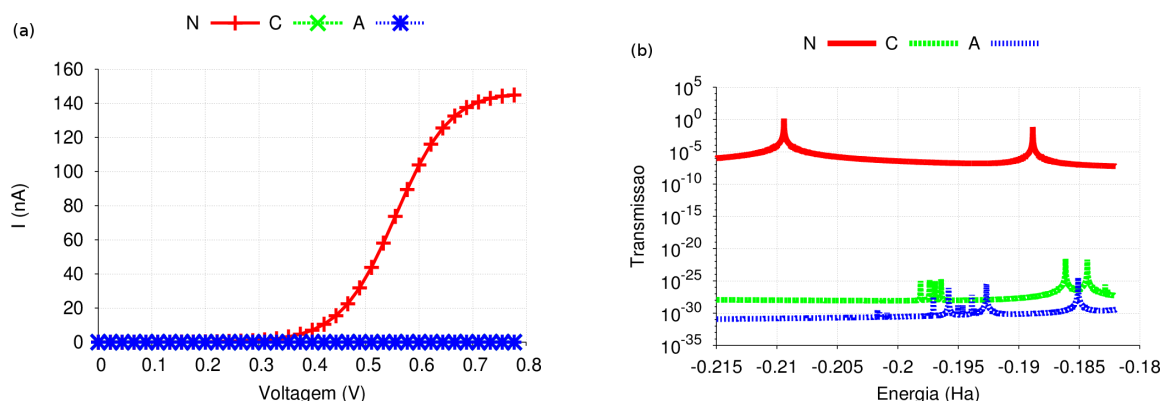


Figura 101 – Corrente balística no subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,77 V (b) do alqueno C_6 .

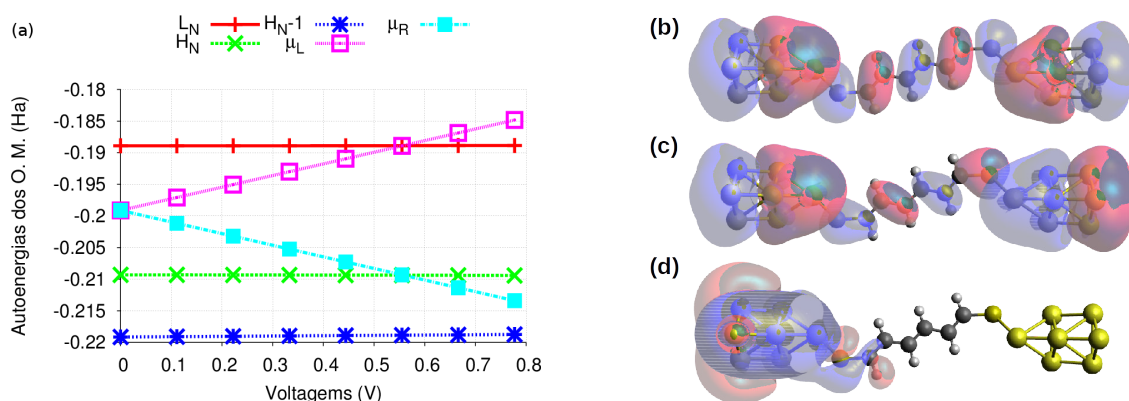


Figura 102 – Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro e dos potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo (a) como função da voltagem aplicada. Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,77 V do alqueno C_6 .

exibe a curva dos processos $N^A N$ e $A^N A$, os quais são respectivamente dez e vinte ordens de grandeza menores do que a contribuição balística. Na função de transmissão desses processos se observa que os orbitais L_N , $H_A - 9_\beta$ e $L_C + 4_\alpha$ do subespaço neutro, ânion e cátion, respectivamente, participam do mecanismo de cotunelamento. Na Tabela 25 pode ser visto que o orbital $H_A - 9_\beta$ tem uma baixa localização no cluster esquerdo e na parte orgânica, em comparação com o orbital $H_A - 12_\beta$ do alceno C_6 (ver Tabela 14), enquanto que o η do orbital alceno C_6 é uma ordem de grandeza maior que a do alqueno C_6 . Uma situação similar se pode ser notada ao compararmos os orbitais ânion que participam do transporte das duas moléculas, como, por exemplo, os orbitais $L_C + 4_\alpha$ (alqueno) C_6 e $L_C + 2_\alpha$ (alceno C_6) (ver Tabela 14).

Uma vez analisada a estrutura eletrônica do subespaço neutro, exploraremos agora os subespaços ânion e cátion. Na Fig. 105 (a) se mostram os tipos de localização do subespaço ânion que têm maior influência no transporte, que são os tipos 1, 2 e 3, que

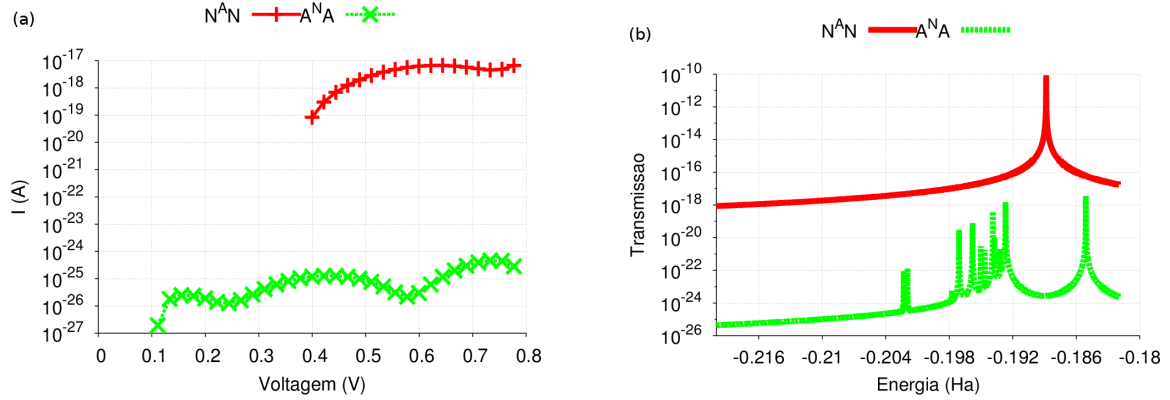


Figura 103 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,77 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do alqueno C_6 .

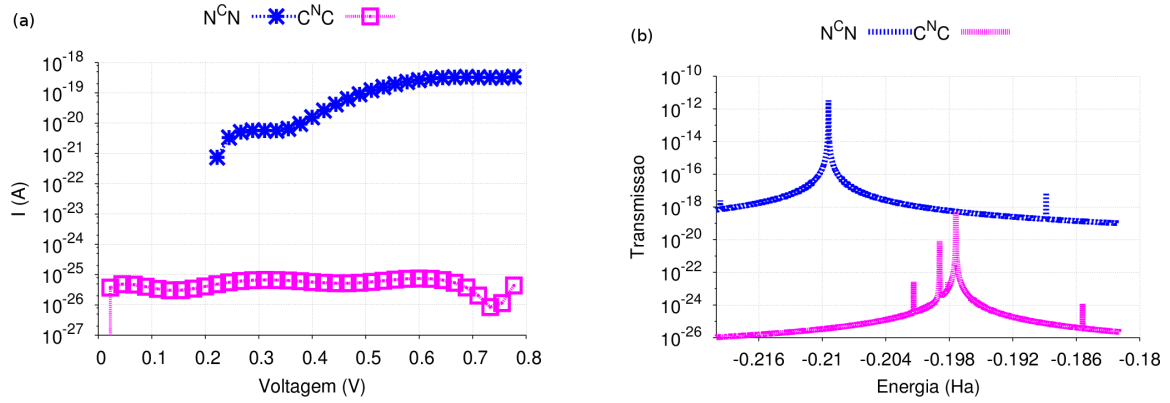


Figura 104 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,77 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do alqueno C_6 .

Tabela 25 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 9_\beta$ e $L_C + 4_\alpha$ a 0,77 V do alqueno C_6 .

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 9_\beta$	0,000243	0,000343	117,23
$L_C + 4_\alpha$	0,005993	0,000026	59,74

contribuem com a condução, sendo o tipo 1 o que mais participa. Mesmo assim, tanto τ e η têm valores baixos quando comparados com os dos orbitais das moléculas saturadas. Muito embora fosse possível que orbitais com uma localização mais adequada viessem a participar do transporte, isso não ocorre no caso das moléculas conjugadas por conta da ausência de avoided-crossings, como se pode notar nas Figs. 105 (b) e 106 (b). No caso dos orbitais cátion acontece uma situação bastante similar a aquela encontrada para os orbitais ânion (ver Figs. 106 (a) e (b)).

Iremos agora comparar as curvas de corrente e condutância das moléculas de

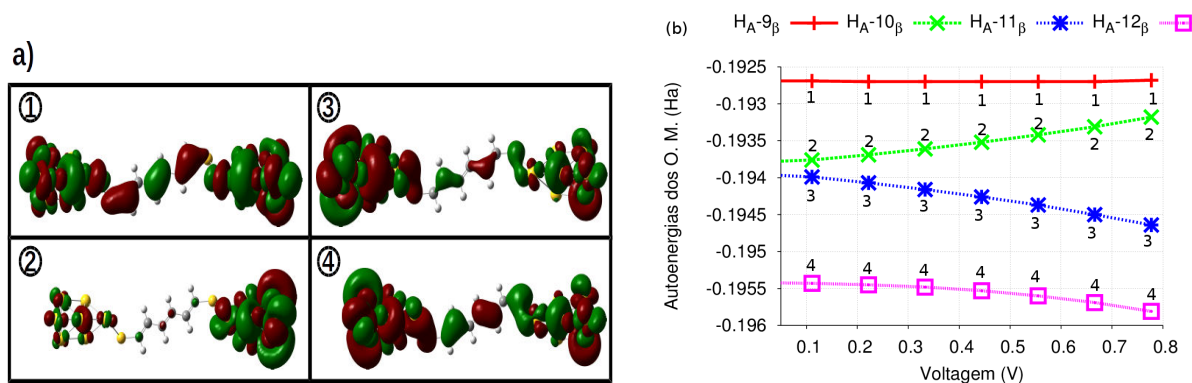


Figura 105 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_6 .

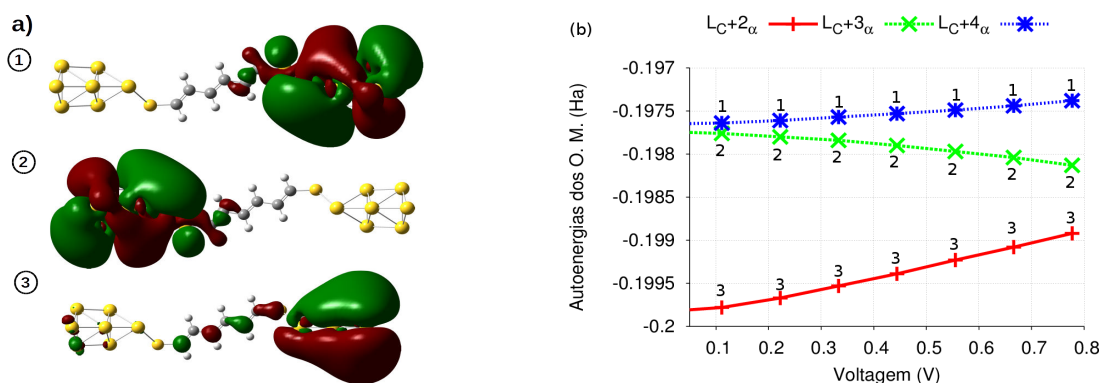


Figura 106 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α dentro da janela de Fermi (b) do alqueno C_6 .

hexanoditiol e hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol, mostradas nas Figs. 107 (a) e (b). Em ambas as figuras pode ser visto que depois de um determinado valor de voltagem tanto a corrente como a condutância da molécula conjugada se tornam quase uma ordem de grandeza maior do que os valores correspondentes para a molécula saturada. Novamente, a valores menores de voltagem é a molécula saturada aquela que apresenta maior nível de transporte, o que tem a ver com a estrutura eletrônica do subespaço neutro, uma vez que a separação entre as autoenergias dos orbitais H_N e L_N isso faz com que é menor ($\Delta E_{HL} = 0,00672$ Ha) para o alceno C_6 que para o caso de alqueno C_6 ($\Delta E_{HL} = 0,020570$ Ha). As autoenergias dos orbitais da molécula saturada penetram na janela de Fermi a voltagens menores do que no caso da molécula conjugada, porém uma vez que os dois orbitais tenham as autoenergias dentro da janela de Fermi, a resposta elétrica da molécula conjugada se faz maior devido à maior deslocalização de sua função de onda.

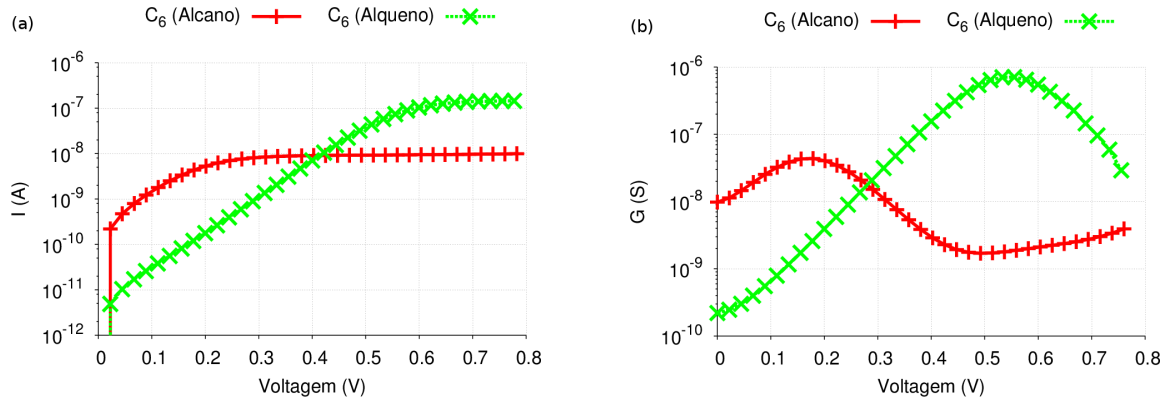


Figura 107 – Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de hexanoditiol e hexa-1,3,5-trieno-1,6-ditiol.

6.4 Buta-1,3-dieno-1,4-ditiol

Na Fig. 108 se apresenta a estrutura otimizada da molécula de buta-1,3,5-dieno-1,4-ditiol (C_4 alqueno) estendida com 12 átomos de ouro, enquanto na Tabela 26 estão listadas as probabilidades de participação de cada subespaço e o grau de aromaticidade definido na Ref. (DOBROWOLSKI; OSTROWSKI, 2015) para o alqueno C_4 .

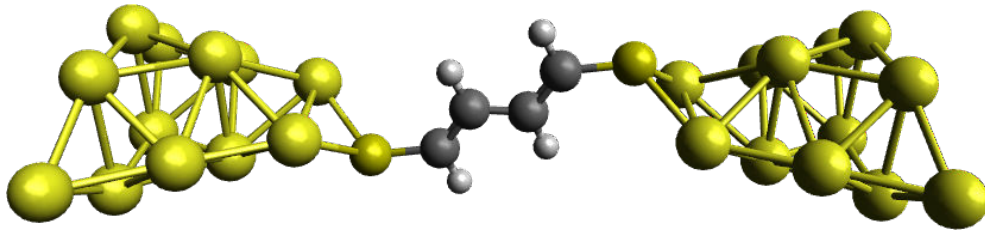


Figura 108 – Molécula de buta-1,3,5-dieno-1,4-ditiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.

Tabela 26 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação dos três estados de carga do alqueno C_4 .

ς	$7.95166474 \times 10^{-4}$
γ_1^2 (cátion)	$3,97267344 \times 10^{-4}$
γ_2^2 (neutro)	0,999205470
γ_3^2 (ânion)	$3,97267344 \times 10^{-4}$

As curvas de corrente e condutância são mostradas nas Figs. 109 (a) e (b), respectivamente. A partir dessas figuras é fácil ver que o mecanismo balístico domina amplamente o transporte. Isso é mais evidente na Fig. 109 (b), onde se mostram as condutâncias balística e de cotunelamento em escala semilogarítmica: a condutância balística chega

a ser dez ordens de grandeza maior que a de cotunelamento. Cabe destacar que a integração da Eq. 2.15 se mostrou difícil, pois a função de transmissão relacionada com os processos de cotunelamento apresenta valores muito baixos, do que resulta mais uma vez um comportamento não monotônico, que dificulta a interpolação dos pontos de corrente. Isso se torna evidente na Fig. 109 (b), onde foram omitidos alguns pontos para os quais foi encontrado um comportamento não físico do transporte. Mesmo com essa dificuldade técnica, é evidente o fato de que a contribuição dos processos de cotunelamento é muito pequena.

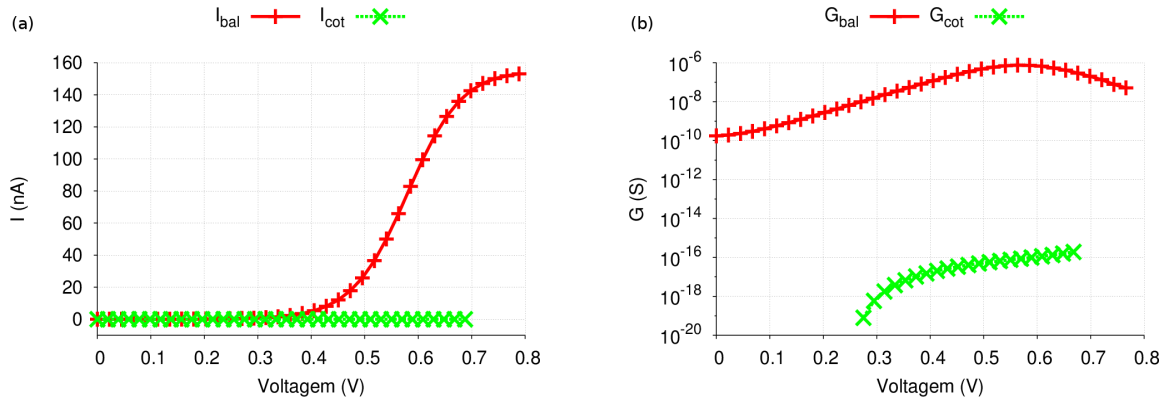


Figura 109 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de buta-1,3,5-dieno-1,4-ditiol.

Vamos agora analisar a contribuição balística. Na Fig. 110 (a), onde se mostra a corrente balística de cada subespaço, pode ser percebido que o subespaço neutro domina o transporte. Isso é claro quando se observa a função de transmissão balística de cada subespaço, com a transmissão neutra sendo vinte ou mais ordens de grandeza maior do que os outros subespaços (ver Fig. 110 (b)). Pode ser também notado que temos dois canais de condução participando do transporte, os quais correspondem aos dois picos presentes na Fig. 110 (b), referentes aos orbitais H_N e L_N .

Por sua vez, na Fig. 111 (a) se pode ver que a razão para que tenhamos apenas dois orbitais do subespaço neutro participando do processo é que apenas os orbitais H_N e L_N têm energias no interior da janela de Fermi, pois a energia do orbital $H_N - 1$ está fora dessa faixa. Porém, não basta que os orbitais H_N e L_N estejam dentro da janela de Fermi, pois o fato de que suas funções de onda estão deslocalizadas (como pode ser observado na Fig. 111 (b)), também favorece o mecanismo balístico de transporte. Outros orbitais, como o $H_N - 1$, têm sua função de onda localizada em apenas no lado esquerdo da molécula estendida e, portanto, não contribuem para o transporte balístico.

Nas Figs. 112 (a) se mostram as curvas de corrente dos processos de cotunelamento $N^A N$ e $A^N A$, onde pode ser visto que as correntes dos dois processos são muito menores que os da contribuição balística (quase dez ordens de grandeza no caso do processo $N^A N$ e vinte no caso do processo $A^N A$). Um comportamento bastante similar é encontrado

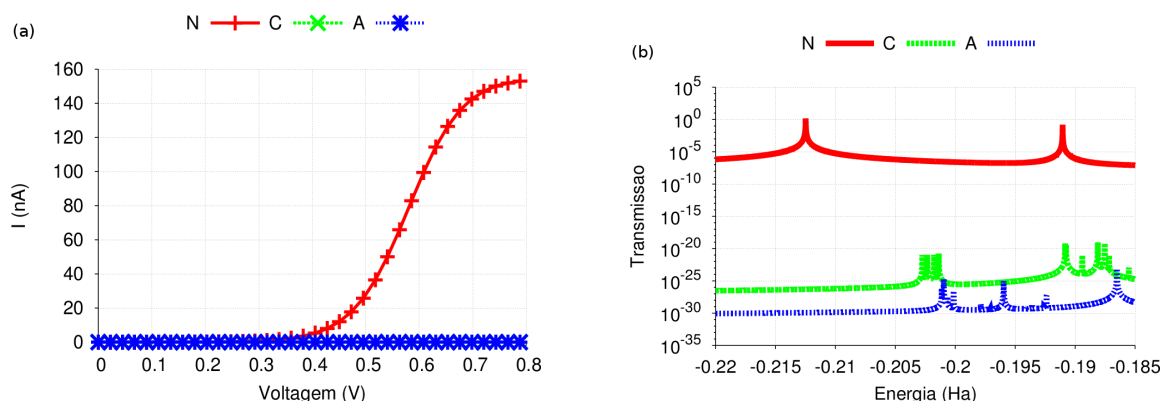


Figura 110 – Corrente balística associado ao subespaço neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços para uma voltagem aplicada igual a 0,68 V (b) do alqueno C_4 .

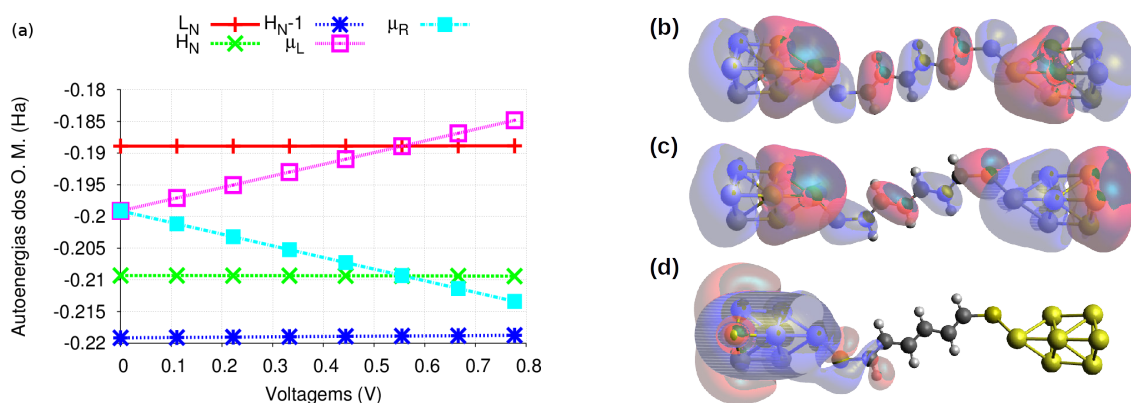


Figura 111 – Variação das autoenergias dos orbitais LUMO, HOMO e HOMO-1 do subespaço neutro juntamente com os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo como função da voltagem aplicada (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais LUMO (b), HOMO (c) e HOMO-1 (d) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,68 V do alqueno C_4 .

no caso dos processos $N^C N$ e $C^N C$ (ver Fig. 113 (b)). Nas Figs. 112 (b) e 113 (b) se apresentam as funções de transmissão dos quatro processos a uma voltagem de 0,68 V, onde pode ser observado que os orbitais que participam do mecanismo de cotunelamento são H_N , L_N , $H_A - 12_\beta$, $H_A - 11_\beta$, $L_C + 3_\alpha$. e $L_C + 4_\alpha$.

Os tipos de localização que mais contribuem para o mecanismo de cotunelamento através do subespaço ânion são mostrados na Fig. 114 (a). Podemos notar que quatro orbitais têm sua função de onda deslocalizada, com essa deslocalização sendo estimada por meio de τ (na Tabela 27); pode ser observado que ela tem valores baixos em comparação ao caso dos orbitais ânion da molécula saturada (ver Tabela 14), chegando a ser quase duas ordens de grandeza menor, o que limita sua participação. Na Fig. 115 (a) pode ser visto que os tipos de localização mais adequados no subespaço ânion são o 1 e o 2. No caso dos orbitais cátion, acontece o contrário do observado para os orbitais ânion, com os

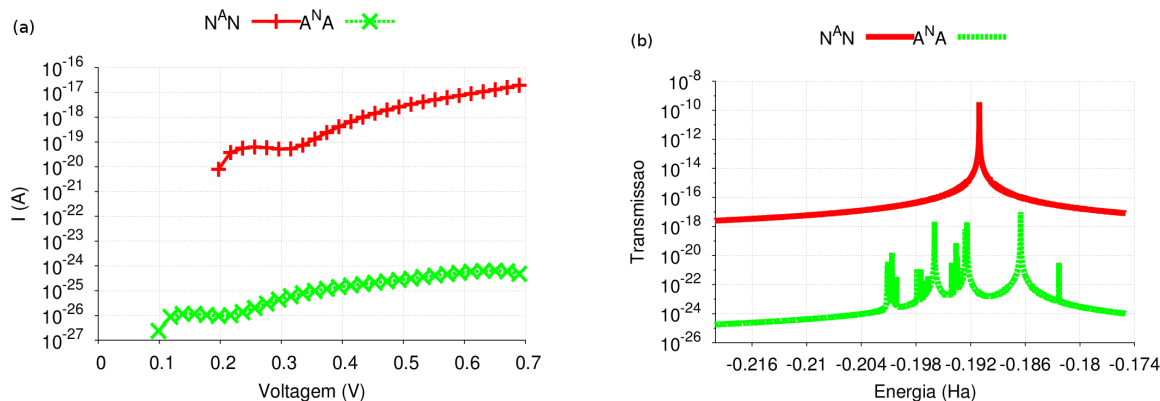


Figura 112 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ de C_4 alqueno.

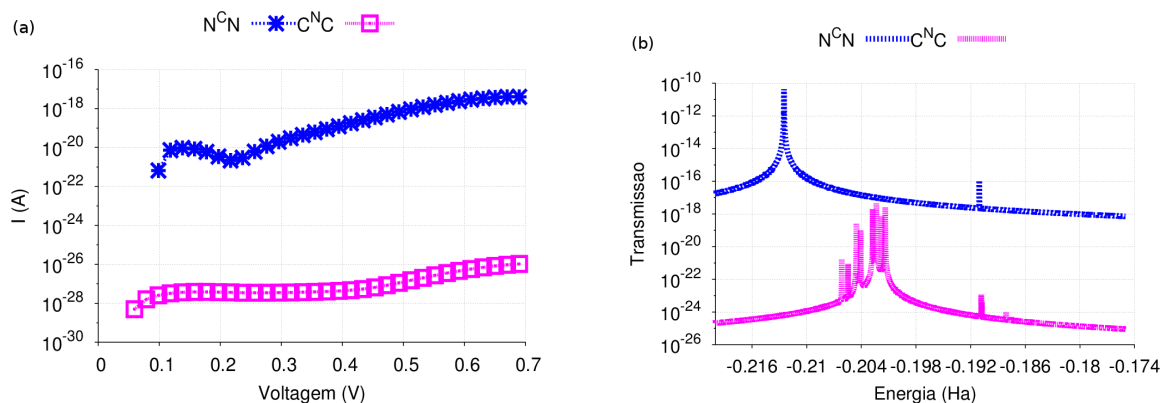


Figura 113 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,68 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ de C_4 alqueno.

orbitais $L_C + 3_\alpha$ e $L_C + 3_\alpha$ tendo graus de localização comparáveis com os orbitais cátion da molécula saturada, embora tenham um grau de ressonância muito baixo. Como no caso das moléculas anteriores, os orbitais das espécies carregadas não apresentam avoided-crossings, sendo essa é a razão pela qual não se tem a combinação adequada entre τ e η para nenhum orbital, o contrário do que acontece nas moléculas saturadas.

A comparação entre as curvas de corrente e condutância das moléculas butanoditiol e buta-1,3,5-dieno-1,4-ditiol é feita nas Figs. 116 (a) e (b). Em ambas as curvas pode ser observado que depois de um determinado valor de voltagem¹ o transporte para o alqueno C_4 é maior em uma ordem de grandeza que no caso do alceno correspondente. Como no caso das moléculas anteriores, a transição entre as respostas elétricas se deve à estrutura eletrônica dos subespaço neutro, mais especificamente no que diz respeito à diferença de valor das autoenergias dos orbitais H_N e L_N , que para o alqueno C_4 é $\Delta E_{HL} = 0,02144$ Ha, enquanto que para o alceno C_4 é $\Delta E_{HL} = 0,0082$ Ha. Assim, no caso de alceno C_4 temos uma separação menor, com as autoenergias dos orbitais H_N e L_N se posicionando dentro

¹ No caso da corrente, essa voltagem de transição é 0,45 V e na condutância é 0,33 V.

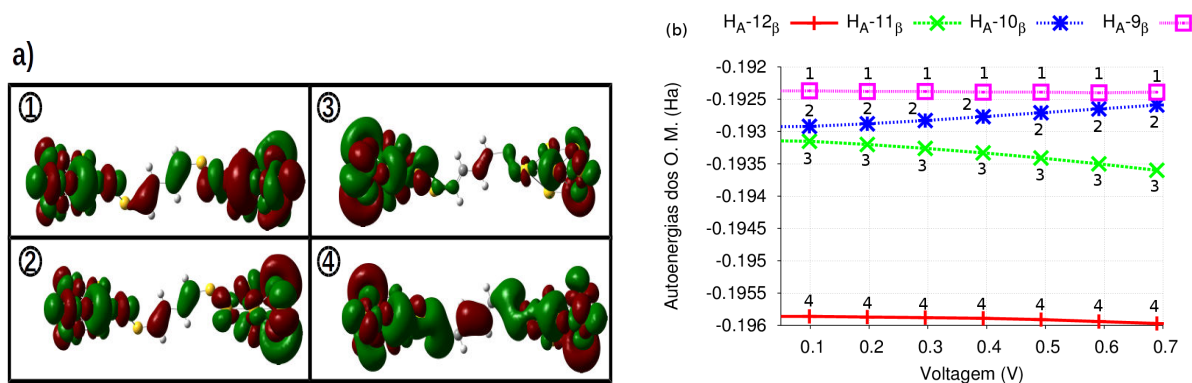


Figura 114 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β com energias na janela de Fermi (b) do alqueno C_4 .

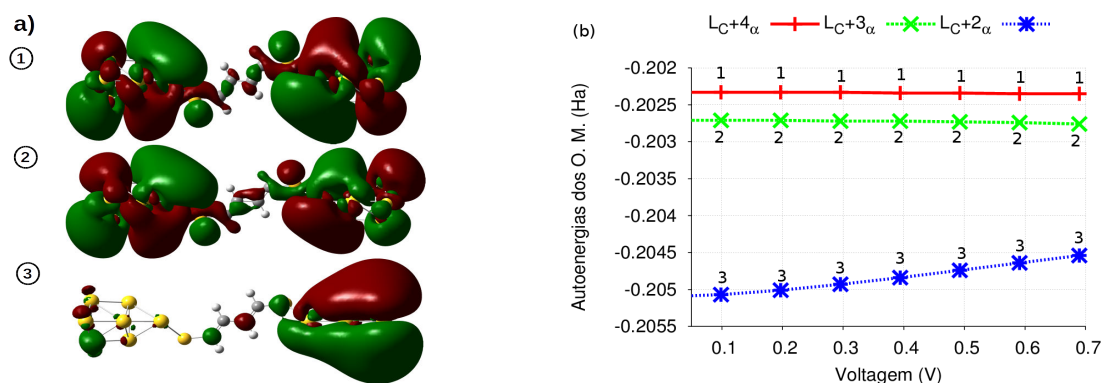


Figura 115 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais cátion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais cátion α com energias na janela de Fermi (b) do alqueno C_4 .

Tabela 27 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 12_\beta$, $H_A - 11_\beta$, $L_C + 3_\alpha$, e $L_C + 4_\alpha$ a 0,68 V do alqueno C_4 .

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 9_\beta$	0,000062	0,000096	746,26
$H_A - 10_\beta$	0,000010	0,000060	649,35
$H_A - 11_\beta$	0,000040	0,000021	392,15
$H_A - 12_\beta$	0,000161	0,000357	203,25
$L_C + 3_\alpha$	0,001474	0,003163	98,61
$L_C + 4_\alpha$	0,003485	0,001663	107,77

da janela de Fermi a voltagens menores que no caso de alqueno C_4 , o que ocasiona uma maior resposta elétrica. No entanto, depois que uma voltagem de transição seja atingida, ambos orbitais se encontram na janela de Fermi para as duas moléculas, e nessa situação

a deslocalização eletrônica da molécula conjugada faz com que o transporte se torne maior que na molécula saturada.

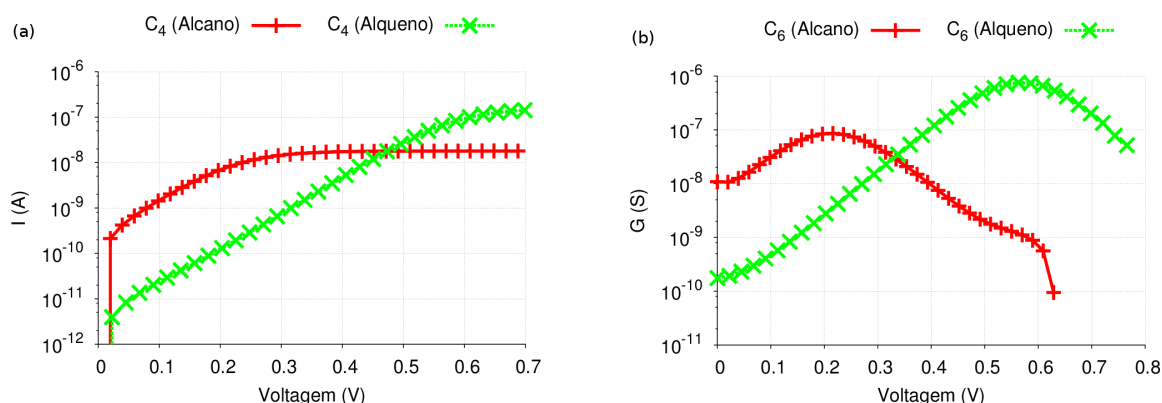


Figura 116 – Corrente (a) e condutância (b) das moléculas de butanoditiol e buta-1,3-dieno-1,4-ditiol.

6.5 Fenilenodiaminobistiol

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos para o transporte de cargas na molécula de fenilenodiaminobistiol. Muito embora essa molécula não pertença à família de alquenos, ela tem um anel aromático no centro de sua estrutura. O transporte de cargas nesse composto foi estudado experimentalmente na Ref. (ZHOU et al., 2011), com o objetivo de melhor entender a influência que tem o centro redox² da molécula sobre o transporte. A estrutura da molécula foi otimizada mediante o protocolo descrito na Seção 4.4 (ver Fig. 117) e as probabilidades de participação de cada subespaço são mostradas na Tabela 28.

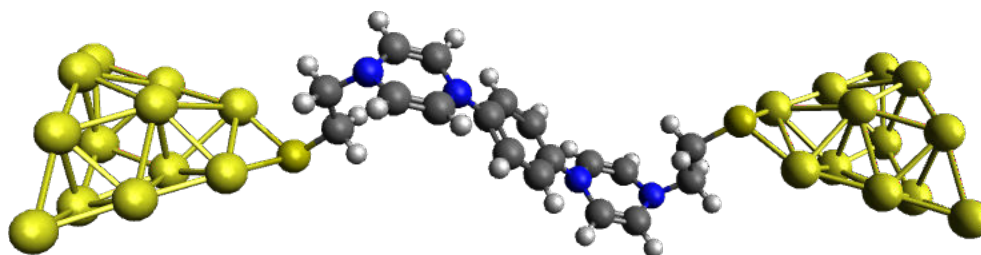


Figura 117 – Molécula de fenilenodiaminobistiol estendida com dois clusters de 12 átomos de Au em cada extremidade.

Mostraremos agora os resultados obtidos de utilizar o nosso formalismo para o estudo do transporte. Nas Figs. 118 (a) e (b) se apresentam as curvas de corrente e condutância, onde pode ser apreciado que a corrente de natureza balística é duas ordens

² O centro redox de uma molécula corresponde a aqueles grupos que têm a possibilidade de receber ou doar carga, e podem portanto participam ativamente do transporte pela modificação do seu estado de carga.

Tabela 28 – Grau de aromaticidade e probabilidades de participação dos diferentes estados de carga da molécula de fenilenodiaminobistiol.

ς	0.999999940
γ_1^2 (cátion)	0.122394398
γ_2^2 (neutro)	0.755211174
γ_3^2 (ânion)	0.122394398

de grandeza maior do que a corrente de cotunelamento. No caso da condutância, essa diferença pode ser de até três ordens de grandeza, com a condutância balística chegando a um máximo de 44,65 nS (0,17 V), enquanto que a condutância de cotunelamento tem um máximo de 0,0286 nS (0,14 V). Além da diferença quantitativa, temos marcantes diferenças em relação ao observado para as outras moléculas estudadas anteriormente. Por exemplo, vimos que no caso dos alcanos, a condutância de cotunelamento aumentava com a voltagem, se tornando maior que a condutância balística após alcançar um determinado valor de voltagem. Embora isso também aconteça no caso da molécula de fenilenodiaminobistiol até 0,14 V, a valores mais altos de voltagem a condutância de cotunelamento diminui sem chegar a superar a condutância balística. Em relação aos alquenos, a condutância de cotunelamento dessas moléculas é cerca de dez ordens de grandeza menor que a condutância balística. Posteriormente, analisaremos em detalhes as diferenças da corrente e condutância totais.

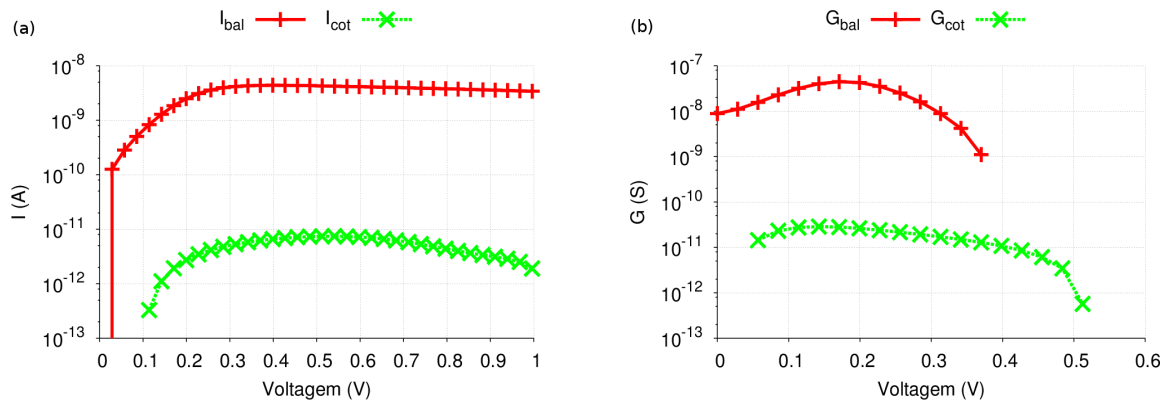


Figura 118 – Corrente (a) e condutância (b) balística e de cotunelamento da molécula de fenilenodiaminobistiol.

Agora exploraremos a contribuição balística. Na Fig. 119 (a) são mostradas as curvas de corrente balística associadas a cada subespaço, onde pode ser claramente observado que a contribuição balística mais importante é a do subespaço neutro. Isto é evidente ao analisarmos a a função de transmissão balística (ver Fig. 119 (a)), com a transmissão neutra sendo mais de dez ordens de grandeza maior que a dos outros subespaços. Uma outra característica relevante é que temos quatro picos referentes a canais de condução,

enquanto que no caso dos alcanos e alquenos tínhamos apenas dois picos. Esse quatro canais de condução correspondem aos orbitais L_N , H_N , $H_N - 2$ e $H_N - 3$.

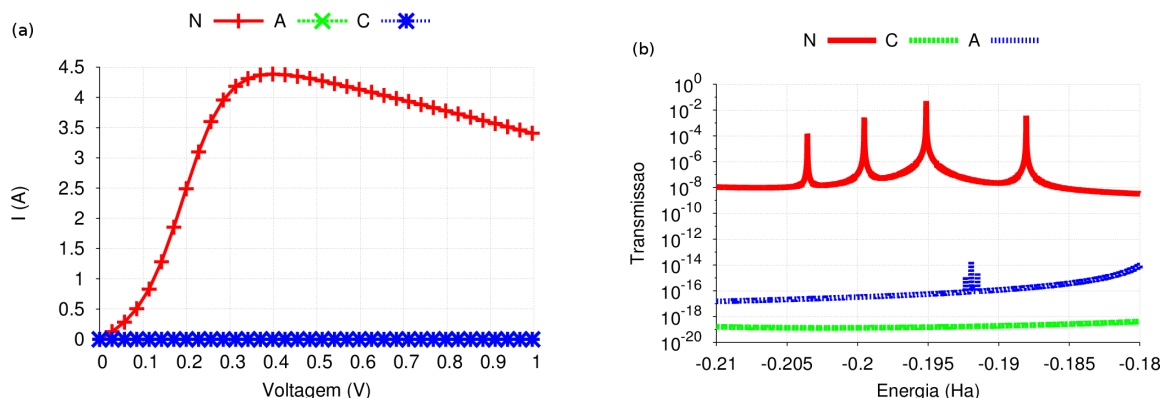


Figura 119 – Corrente balística associado aos subespaços neutro, cátion e ânion (a). Função de transmissão balística dos três subespaços a 0,99 V (b) do fenilenodiaminobistiol.

Examinando a estrutura eletrônica correspondente, encontramos cinco orbitais moleculares que estão dentro da janela de Fermi (L_N , H_N , $H_N - 1$, $H_N - 2$ e $H_N - 3$), como se mostra na Fig. 120 (a) com a autoenergia do orbital $L_N + 1$ ($\approx -0,11$ Ha) estando demasiado afastada dessa faixa de energia. Na Fig. 120 (b) são exibidos os mapas de densidade eletrônica desses orbitais, onde se pode apreciar que enquanto os orbitais L_N e $H_N - 2$ são bastante deslocalizados, o orbital H_N está deslocalizado mas apresenta regiões da parte orgânica com a densidade de probabilidade muito pequena sobre o anel aromático e o lado direito da molécula. O orbital $H_N - 3$ está localizado no lado esquerdo, com uma pequena localização no lado direito. Por outro lado o orbital $H_N - 1$ tem localização apenas no cluster direito da molécula estendida. Desta análise, podemos indicar que os orbitais L_N , H_N , $H_N - 2$ e $H_N - 3$ contribuem para o transporte balístico, enquanto que o orbital $H_N - 1$ não o faz, o que explica a presença dos quatro picos na função de transmissão neutra da Fig. 119 (b). Na Tabela 29 se exibem os graus de localização que quantificam a informação mostrada na Fig. 120 (b). Cabe destacar que o campo aplicado produz uma assimetria bastante notória na localização dos orbitais neutros ainda a voltagens baixas, o que se reflete na alta taxa de queda da curva de corrente para valores maiores a 0,4 V, o que não era verificado no caso das moléculas anteriormente estudadas.

Depois de explorar a contribuição balística, analisaremos os processos de cotunelamento que contribuem para o transporte. Na Fig. 121 (a) pode ser visto que a corrente do processo N^4N é a mais relevante, sendo mais de que uma ordem grandeza maior que a dos demais. A função de transmissão correspondente aos diferentes processos mostra que os orbitais que participam do mecanismo de cotunelamento são L_N , $H_A - 17_\alpha$ e $H_A - 16_\beta$ (ver Fig. 121 (b)). No caso dos processos envolvendo o subespaço cátion (N^CN e C^NC), temos uma participação muito menor do que as que envolvem o subespaço ânion, como pode ser

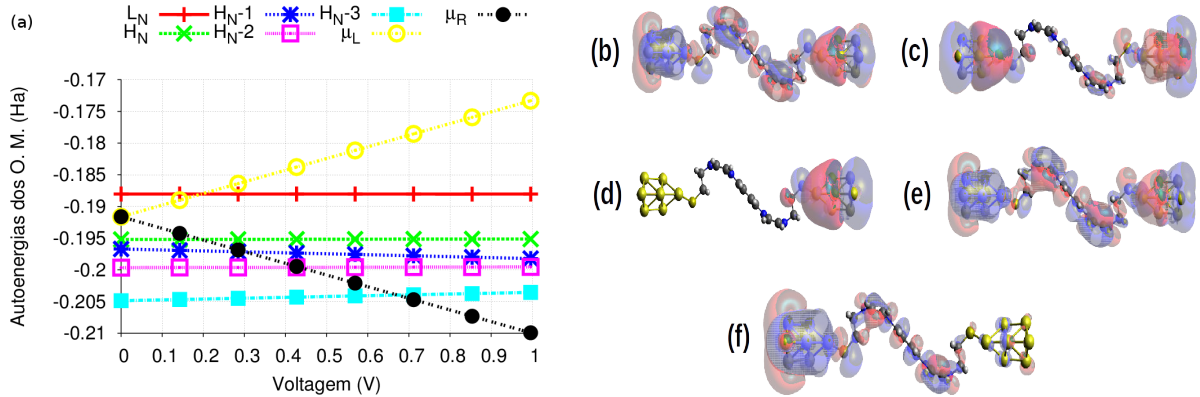


Figura 120 – Variação das autoenergias dos orbitais L_N , H_N , $H_N - 1$, $H_N - 2$ e $H_N - 3$ do subespaço neutro a dos potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo como função da voltagem (a). Mapas de densidade eletrônica dos orbitais L_N (b), H_N (c), $H_N - 1$ (d), $H_N - 2$ (e) e $H_N - 3$ (f) do mesmo subespaço (isovalor=0,005) em 0,99 V do fenilenodiaminobistiol.

Tabela 29 – Graus de localização dos orbitais L_N , H_N , $H_N - 1$, $H_N - 2$ e $H_N - 3$ a 0,99 V para a molécula de fenilenodiaminobistiol.

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)
L_N	0,001217	0,000940
H_N	0,001174	0,003511
$H_N - 1$	0,005131	0,000000
$H_N - 2$	0,001534	0,000624
$H_N - 3$	0,000062	0,003849

visto na Fig. 122 (a): as correntes desses dois processos ($N^C N$ e $C^N C$) são entre seis e dez ordens de grandeza menores do que a corrente do processo $N^A N$. A razão para essa diferença na participação dos subespaços cátion e ânion está na estrutura eletrônica, como se pode notar na Fig. 122 (b), onde se exibem as funções de transmissão dos processos $N^C N$ e $C^N C$. Nela pode ser observado que não temos nenhum orbital cátion dentro da janela de Fermi, o que se torna evidente pelo fato de não haver nenhum pico na função de transmissão do processo $C^N C$. A corrente do processo $C^N C$, que se observa na Fig. 122 (a), é resultado do alargamento térmico e eletrônico do orbital $L_{C\alpha}$, muito embora esteja fora da janela de Fermi, esse alargamento termina por contribuir de forma indireta. Essa também é a razão do aparecimento de picos na função de transmissão no processo $N^C N$, com os orbitais H_N , $H_N - 2$ e $H_N - 3$ interagindo com o orbital $L_{C\alpha}$ de forma indireta, por conta do alargamento (ver Fig. 122 (b)).

Analisaremos agora a evolução da estrutura eletrônica do subespaço ânion. Nas Figs. 123 (a) são mostrados os tipos de localização que participam no transporte, onde

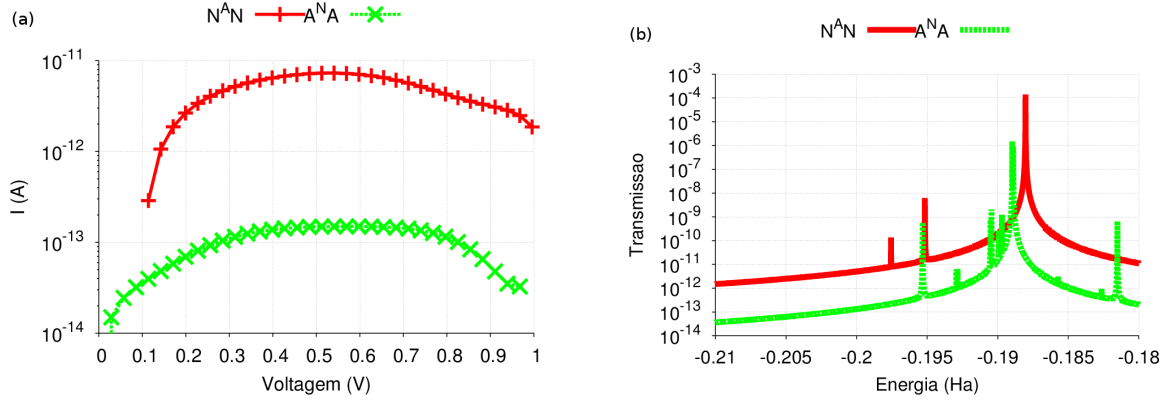


Figura 121 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,57 V (b) dos processos $N^A N$ e $A^N A$ do fenilenodiaminobistiol.

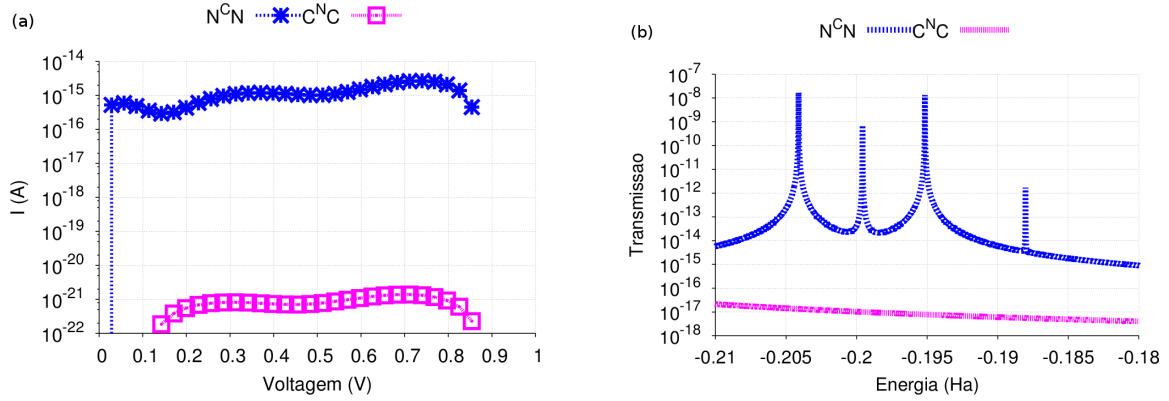


Figura 122 – Corrente (a) e função de transmissão a 0,57 V (b) dos processos $N^C N$ e $C^N C$ do fenilenodiaminobistiol.

pode ser observado que os tipos de localização 1 e 2 estão localizados apenas no cluster esquerdo e direito, respectivamente, enquanto que os tipos 3 e 4 são os mais adequados para o transporte por estarem localizados no cluster metálico e na parte orgânica. Na Fig. 123 (b) temos que os orbitais modificam suas autoenergias como efeito do campo, mas sem que ocorram avoided-crossings. Muito embora as autoenergias dos orbitais $H_C - 14_\beta$ e $H_C - 15_\beta$ se aproximem, isso não chega a ser o suficiente para que surja um avoided-crossing com a correspondente troca de localização espacial dos orbitais envolvidos. Como consequência o grau de ressonância do orbital $H_C - 16_\beta$ diminui de $\eta = 1149,42 \text{ Ha}^{-1}$ em 0,56 V para $\eta = 518,13 \text{ Ha}^{-1}$ em 0,85 V, o que leva a uma diminuição da corrente (ver Fig. 121 (a)).

No caso dos orbitais α temos uma situação bastante similar a aquela observada para os orbitais β , com os tipos de localização mais adequados sendo o 3 e o 4, como mostrado na Fig. 124 (a). No que diz respeito à evolução das autoenergias, pode ser visto que o cenário é parecido com o observado para o caso dos orbitais β . Neste caso temos que os orbitais $H_C - 16_\alpha$ e $H_C - 17_\alpha$ apresentam o tipo de localização mais adequada, sem que ocorram avoided-crossings, com o grau de ressonância do orbital $H_C - 16_\alpha$ diminuindo

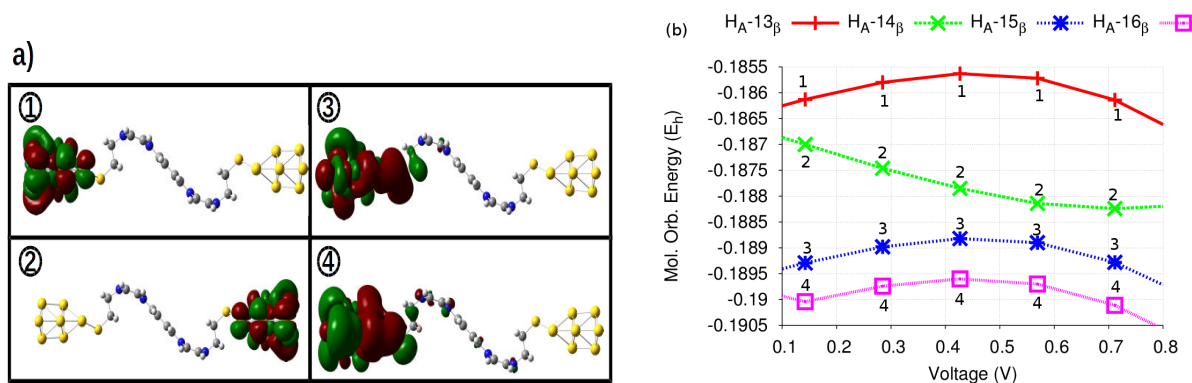


Figura 123 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion β (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion β dentro da janela de Fermi (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol.

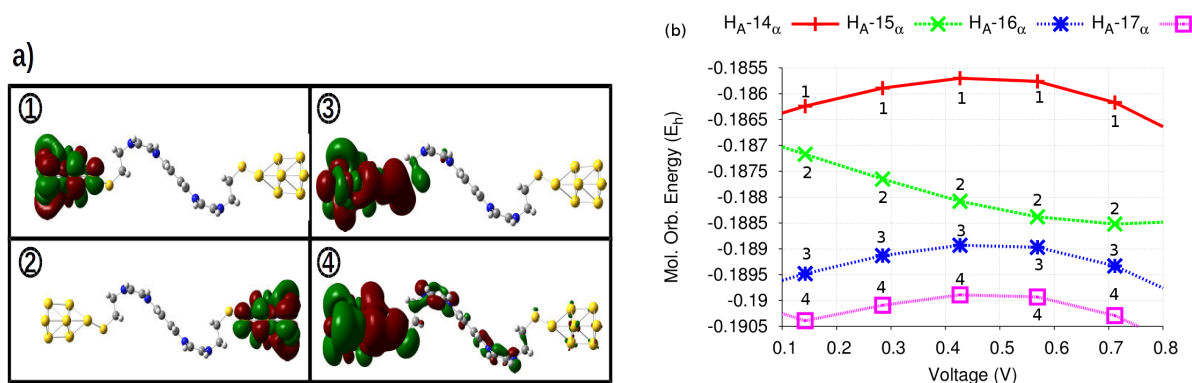


Figura 124 – Mapas dos tipos de densidade eletrônica dos orbitais ânion α (isovalor=0,005) envolvidos no transporte (a). Autoenergias de orbitais ânion α dentro da janela de Fermi (b) da molécula de fenilenodiaminobistiol.

com a voltagem a valores mais altos que 0,56 V. Na Tabela 30 se exhibe a informação quantificada das Figs. 123 (a) e (b).

Tabela 30 – Graus de localização e ressonância dos orbitais $H_A - 13_\beta$, $H_A - 14_\beta$, $H_A - 15_\beta$ e $H_A - 16_\beta$ a 0,56 V de fenilenodiaminobistiol.

Orbitais	τ_R (Ha)	τ_L (Ha)	η (Ha ⁻¹)
$H_A - 13_\beta$	0,000000	0,000003	598,80
$H_A - 14_\beta$	0,000001	0,000000	1149,42
$H_A - 15_\beta$	0,000000	0,001391	9090,91
$H_A - 16_\beta$	0,000001	0,000063	432,90

Neste capítulo foi estudado o transporte na família dos alquenos e da molécula de fenilenodiaminobistiol usando o nosso formalismo. No caso dos alquenos temos que o transporte está inteiramente dominado pelos processos balísticos, sendo os processos

de cotunelamento praticamente ausentes. Essa é uma diferença marcante em relação aos resultados da família dos alcanos, para a qual os processos de cotunelamento se tornam importantes a voltagens mais altas. A razão pela qual não temos processos de cotunelamento nas moléculas conjugadas é que a evolução da estrutura eletrônica das espécies carregadas não beneficia a participação de tais processos no transporte; especificamente, a ausência de avoided-crossings não permite um incremento do grau de ressonância entre os orbitais de localização espacial adequada. Portanto, podemos concluir de que as características da estrutura eletrônica das moléculas conjugadas favorecem o transporte de cargas, com valores bem maiores de corrente e condutância sendo obtidas em relação ao caso das moléculas saturadas do mesmo tamanho. Porém, a estrutura eletrônica das moléculas saturadas favorece a ocorrência de mecanismos de transporte não balísticos, que se fazem mais importantes à medida em que se aumenta a voltagem aplicada. No caso da molécula de fenilenodiaminobistiol, temos uma contribuição não nula dos processos de cotunelamento, o que a torna diferente dos alquenos. Porém, suas características de transporte são também distintas em relação aos alcanos, já que a corrente e a condutância de cotunelamento passa por um máximo e depois diminui, o que não acontece para o caso das moléculas saturadas.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento de um formalismo que inclui a contribuição dos mecanismos balísticos e de cotunelamento na descrição do transporte de cargas através de uma molécula acoplada a dois eletrodos. Foi mostrado como, a partir do formalismo de espalhamento quântico, é possível encontrar a relação entre a corrente e a função de transmissão na bem conhecida equação de Landauer, tal como feito em outras abordagens, o que foi tomado como base para a elaboração do formalismo quaterniônico. Para isso, definimos um hamiltoniano formado pela molécula e os dois eletrodos nos três estados de carga possíveis: neutro ($q = 0e$), cátion ($q = +1e$) e ânion ($q = -1e$), o que dá lugar a nove sistemas independentes¹. Uma perturbação permite que esses nove sistemas se misturem, permitindo ao acoplamento da molécula com os eletrodos e as possíveis transições entre estados de carga da molécula.

O formalismo quaterniônico foi utilizado para estudar o transporte de cargas em duas famílias de moléculas: alcanos $H_{2n}C_nS_2$, com ($n = 2, 4, 6, 8, 10$), e alquenos $H_kC_kS_2$, com ($k = 4, 6, 8, 10$). Para efeitos de comparação, foram examinadas moléculas similares na suas características de tamanho e estrutura, mas diferentes na sua natureza química. Estudamos ainda a molécula de fenilenodiaminobistiol, que foi escolhida pelo fato de existe uma região capaz de se reduzir ou oxidar no centro de sua estrutura. Em termos globais, poderia ser esperado que a corrente e a condutância dos alquenos alcançassem valores mais altos em relação aos alcanos. Nossos resultados, porém, mostraram que isso acontece em apenas uma faixa específica de voltagem, existindo intervalos de tensão aplicada em que isso não ocorre. No caso dos alcanos foi também encontrado que o mecanismo balístico domina o transporte a baixas voltagens, sendo que, a altas voltagens, o mecanismo de cotunelamento se torna mais importante. Os cálculos da condutância mostraram que seus valores mais altos correspondem aos processos balísticos, mas que, com o incremento da voltagem, essa contribuição diminui, enquanto que a contribuição dos processos de cotunelamento aumenta, chegando a ocorrer uma transição na qual a contribuição de cotunelamento supera a balística. No caso da família dos alquenos, se encontrou que o mecanismo balístico é aquele que domina por completo o transporte, com a contribuição dos processos de cotunelamento sendo praticamente nula.

A análise dos resultados revelou que essas características encontradas estão relacionadas intrinsecamente com a estrutura eletrônica das três espécies de carga e com a maneira como evolui com a voltagem aplicada. Podemos estabelecer que a ocorrência

¹ No caso dos eletrodos, um elétron a mais ou a menos não modifica de forma substancial sua estrutura eletrônica, e, portanto, os três sistemas neutro, cátion e ânion do ponto de vista dos eletrodos podem ser considerados como idênticos.

dos processos de cotunelamento está associada à manifestação do fenômeno quântico denominado de avoided-crossing ou cruzamento evitado, que se faz presente quando a estrutura eletrônica das espécies catiônica e aniônica dos alcanos é modificada pela ação do campo. Esse efeito não ocorre para o caso dos alquenos, de modo que para essas moléculas a contribuição do mecanismo de cotunelamento é nula. Já para a molécula de fenilenodiaminobistirol, constatamos os processos balísticos dominam o transporte, com uma contribuição não nula dos processos de cotunelamento, mas que não chega a ser tão importante como no caso dos alcanos.

De um modo geral, para baixos valores de tensão aplicada a corrente e a condutância é maior nos alcanos que nos alquenos, sendo o transporte, de maneira geral para todas as moléculas estudadas, dominado pelo mecanismo balístico, que se dá predominantemente através da espécie neutra. Os orbitais do estado de carga neutro que participam no transporte são os orbitais de fronteira HOMO e LUMO (tanto para os alquenos quanto para os alcanos). Constatamos ainda que no caso dos alquenos a função de onda desses orbitais está deslocalizada espacialmente sobre toda a estrutura da molécula estendida, tanto nos clusters metálicos quanto a parte orgânica. Já para o caso dos alcanos, temos que a função de onda está localizada principalmente nos clusters metálicos, com uma pequena deslocalização sobre a parte orgânica. Muito embora isso devesse em princípio favorecer o transporte nos alquenos, a separação entre as autoenergias dos orbitais em questão (HOMO e LUMO) é menor no caso dos alcanos, o que faz com que esses orbitais contribuam para o transporte a voltagens menores² que no caso dos alquenos. Com o progressivo aumento da voltagem, ocorre uma maior participação dos orbitais HOMO e LUMO da espécie neutra dos alquenos, e, por conta da deslocalização da função de onda desses orbitais, a resposta elétrica dos alqueno termina por superar a dos alcanos. No entanto, devido à assimetria na localização dos orbitais HOMO e LUMO causada pelo campo, a contribuição do mecanismo balístico decai, enquanto que a condutância total dos alcanos aumenta mais uma vez devido à contribuição dos processos de cotunelamento. Como isso não acontece para os alquenos, a condutância dos alcanos termina por superar a dos alquenos mais uma vez. As características do transporte discutidas neste trabalho se evidenciaram pelo fato de termos explorado as propriedades de transporte em uma faixa de voltagem. De um modo geral, na literatura apenas se encontra a discussão do comportamento do transporte a voltagem zero, ou seja, a evolução da estrutura eletrônica com o incremento do valor de campo aplicado não é normalmente acompanhada. Neste trabalho, porém, ao examinar diferentes valores de tensão aplicada, pudemos encontrar que o fenômeno do avoided-crossing desempenha um papel importante no transporte, o que também não costuma ser reportado na literatura. É nosso interesse usar o formalismo aqui

² A faixa de energia que determina a participação de um orbital ao transporte está estabelecida pela separação entre os potenciais químicos dos eletrodos direito ($\mu_R = \mu_0 + eV/2$) e esquerdo ($\mu_L = \mu_0 - eV/2$), sendo V a voltagem e μ_0 o ponto médio entre as autoenergias dos orbitais HOMO e LUMO da espécie neutra.

desenvolvido para a análise de outros sistemas moleculares, de modo a tentar encontrar as características básicas que promovam a contribuição de cotunelamento. Com os nossos resultados, podemos concluir que a deslocalização dos orbitais que participam como canais de condução favorece o mecanismo balístico, que tem como exemplo paradigmático o caso dos alcanos, onde a função de onda dos orbitais da espécie neutra se mostra mais localizada nos clusters metálicos que na parte orgânica. Isso produz um *bloqueio* que gera a ocorrência de processos de transporte não balísticos.

Mais recentemente, surgiu na literatura o interesse por estudar os efeitos de óxido/redução em eletrônica molecular, os quais responderiam por características como retificação, histerese e comportamento tipo chaveador na transporte de cargas através de uma única molécula. Como um tratamento inteiramente *ab initio* é no momento inviável para a descrição desse problema, se faz necessário o desenvolvimento de modelos e aproximações teóricas para entender esses comportamentos. Acreditamos que nosso formalismo dá uma contribuição importante para o avanço do entendimento da contribuição dos efeitos não balísticos para o transporte.

REFERÊNCIAS

- ALTSHULER, B. L.; ARONOV, A. G.; KHMELNITSKY, D. E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 15, n. 36, p. 7367, 1982. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/15/i=36/a=018>>. Citado na página 27.
- AMDURSKY, N. et al. Electronic transport via proteins. *Advanced Materials*, v. 26, n. 42, p. 7142–7161, 2014. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201402304>>. Citado 3 vezes nas páginas 25, 130 e 131.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (HRW international editions). ISBN 9780030839931. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=oXIfAQAAMAAJ>>. Citado na página 28.
- BOSTICK, C. D. et al. Protein bioelectronics: a review of what we do and do not know. *Reports on Progress in Physics*, v. 81, n. 2, p. 026601, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/81/i=2/a=026601>>. Citado na página 23.
- BOYLE, M. The integration of angular velocity. *Advances in Applied Clifford Algebras*, v. 27, n. 3, p. 2345–2374, September 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00006-017-0793-z>>. Citado na página 67.
- BREIT, G.; WIGNER, E. Capture of slow neutrons. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 49, p. 519–531, Apr 1936. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.49.519>>. Citado 4 vezes nas páginas 39, 61, 78 e 189.
- CAO, Y.; LU, J. Lindblad equation and its semiclassical limit of the anderson-holstein model. *Journal of Mathematical Physics*, v. 58, n. 12, p. 122105, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4993431>>. Citado na página 24.
- CAPASSO, F.; DATTA, S. Quantum electron devices. *Physics Today*, v. 43, n. 2, p. 74, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 38.
- CHANG, Y.-W.; JIN, B.-Y. Theory of charge transport in molecular junctions: Role of electron correlation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 13, p. 134113, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4979622>>. Citado na página 23.
- CHEN, S. et al. Can molecular quantum interference effect transistors survive vibration? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 20, p. 5166–5170, 2017. PMID: 28974091. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02214>>. Citado na página 23.
- CHOI, K. K.; TSUI, D. C.; ALAVI, K. Dephasing time and one-dimensional localization of two-dimensional electrons in GaAs/al_xga_{1-x}As heterostructures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 36, p. 7751–7754, Nov 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.7751>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

- COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum mechanics*. Wiley, 1977. (Quantum Mechanics). ISBN 9780471164333. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=rr0PAQAAMAAJ>>. Citado na página 103.
- CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. *Molecular Electronics*. WORLD SCIENTIFIC, 2010. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/7434>>. Citado 11 vezes nas páginas 10, 19, 30, 31, 33, 34, 54, 55, 57, 64 e 65.
- DATTA, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995. (Cambridge studies in semiconductor physics and microelectronic engineering : 3). ISBN 9781139640954. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=sWLUQAACAAJ>>. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 33.
- DATTA, S.; PRESS, C. U. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005. (). ISBN 9780521631457. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Yj50EJoS224C>>. Citado na página 80.
- DOBROWOLSKI, J. C.; OSTROWSKI, S. On the homa index of some acyclic and conducting systems. *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 13, p. 9467–9471, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA15311A>>. Citado 5 vezes nas páginas 93, 105, 114, 129 e 148.
- DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19003060312>>. Citado na página 26.
- ENOKI, T.; KIGUCHI, M. Challenges for single molecule electronic devices with nanographene and organic molecules. Do single molecules offer potential as elements of electronic devices in the next generation? *Physica Scripta*, v. 93, n. 5, p. 053001, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1402-4896/93/i=5/a=053001>>. Citado na página 23.
- FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Boston: McGraw-Hill, 1971. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 54.
- GAUDENZI, R. et al. Redox-induced gating of the exchange interactions in a single organic diradical. *ACS Nano*, v. 11, n. 6, p. 5879–5883, 2017. PMID: 28494146. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01578>>. Citado na página 23.
- GONZÁLEZ, M. T. et al. Conductance values of alkanedithiol molecular junctions. *New Journal of Physics*, v. 10, n. 6, p. 065018, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/10/i=6/a=065018>>. Citado na página 104.
- HAISS, W. et al. Anomalous length and voltage dependence of single molecule conductance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 46, p. 10831–10838, 2009. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B910194B>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 95.
- HAMILTON, W.; HAMILTON, W. *Elements of Quaternions*. Longmans, Green, & Company, 1866. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=b2stAAAAYAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 187.

HARRIS, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 1770–1779, Feb 1985. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.1770>>. Citado na página 85.

HIGGINS, S. J.; NICHOLS, R. J. Metal/molecule/metal junction studies of organometallic and coordination complexes; What can transition metals do for molecular electronics? *Polyhedron*, v. 140, p. 25–34, 2018. ISSN 0277-5387. Molecules for devices: the inorganic chemistry behind modern technologies. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538717306836>>. Citado na página 23.

HOFMEISTER, C.; COTO, P. B.; THOSS, M. Controlling the conductance of molecular junctions using proton transfer reactions: A theoretical model study. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 9, p. 092317, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4974512>>. Citado na página 24.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 195 e 196.

JAFFE, A.; LIU, Z. Planar para algebras, reflection positivity. *Communications in Mathematical Physics*, v. 352, n. 1, p. 95–133, May 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00220-016-2779-4>>. Citado na página 67.

JIN, C. et al. Energy level alignment and quantum conductance of functionalized metal-molecule junctions: Density functional theory versus GW calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 18, p. 184307, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4829520>>. Citado na página 23.

KADANOFF, L.; BAYM, G. *Quantum Statistical Mechanics*. New York: W.A. Benjamin Inc., 1962. Citado na página 50.

KAST, D.; KECKE, L.; ANKERHOLD, J. Charge transfer through single molecule contacts: How reliable are rate descriptions? *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 2, p. 416–426, 2011. ISSN 2190-4286. Citado na página 24.

KASTLUNGER, G.; STADLER, R. Charge localization on a redox-active single-molecule junction and its influence on coherent electron transport. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 035418, Jul 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.035418>>. Citado na página 24.

KASTLUNGER, G.; STADLER, R. Density functional theory based calculations of the transfer integral in a redox-active single-molecule junction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 115412, Mar 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.115412>>. Citado na página 24.

KASTLUNGER, G.; STADLER, R. Density functional theory based direct comparison of coherent tunneling and electron hopping in redox-active single-molecule junctions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 125410, Mar 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.125410>>. Citado na página 24.

- KAY, N. J. et al. Ionic liquids as a medium for stm-based single molecule conductance determination: An exploration employing alkanedithiols. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 43, p. 21402–21408, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp206241d>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 95.
- KELDYSH, L. Diagrammnyaya tekhnika dlya neravnovesnykh protsessov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, v. 47, p. 1515–27, 1964. Citado na página 50.
- 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: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 196.
- LAMBERT, C. J.; LIU, S.-X. A magic ratio rule for beginners: A chemist's guide to quantum interference in molecules. *Chemistry – A European Journal*, v. 24, n. 17, p. 4193–4201, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201704488>>. Citado na página 23.
- LANDAUER, R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, v. 1, n. 3, p. 223–231, July 1957. ISSN 0018-8646. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 33.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 198.
- LEVINE, I. *Quantum Chemistry*. Pearson, 2014. (Pearson advanced chemistry series). ISBN 9780321890603. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ht6jMQEACAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 195 e 198.
- LI, C. et al. Charge transport in single au | alkanedithiol | au junctions: coordination geometries and conformational degrees of freedom. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 1, p. 318–326, 2008. PMID: 18076172. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja0762386>>. Citado 4 vezes nas páginas 11, 25, 94 e 104.
- LI, R. et al. Switching of charge transport pathways via delocalization changes in single-molecule metallacycles junctions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 41, p. 14344–14347, 2017. PMID: 28872866. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06400>>. Citado na página 24.
- LI, X.-Q. Number-resolved master equation approach to quantum measurement and quantum transport. *Frontiers of Physics*, v. 11, n. 4, p. 110307, May 2016. ISSN 2095-0470. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11467-016-0539-8>>. Citado na página 24.
- LI, Y. et al. Three-state single-molecule naphthalenediimide switch: Integration of a pendant redox unit for conductance tuning. *Angewandte Chemie*, v. 127, n. 46, p. 13790–13793, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201506458>>. Citado na página 23.
- MAASSEN, J. et al. Quantum Transport Modeling From First Principles. *Proceedings of the IEEE*, v. 101, n. 2, p. 518–530, Feb 2013. ISSN 0018-9219. Citado na página 23.

MAKARENKO, K. S. et al. Bottom-up single-electron transistors. *Advanced Materials*, v. 29, n. 42, p. 1702920, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201702920>>. Citado na página 23.

MARCUS, R.; SUTIN, N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*, v. 811, n. 3, p. 265 – 322, 1985. ISSN 0304-4173. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030441738590014X>>. Citado na página 24.

MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *The Journal of Chemical Physics*, v. 24, n. 5, p. 966–978, 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1742723>>. Citado na página 34.

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 na página 50.

MEYER, P. *Probabilidade: aplicações à estatística*. LTC, 2006. ISBN 9788521602941. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=pHAmGwAACAAJ>>. Citado na página 93.

MIGLIORE, A.; NITZAN, A. Nonlinear charge transport in redox molecular junctions: A marcus perspective. *ACS Nano*, v. 5, n. 8, p. 6669–6685, 2011. PMID: 21721583. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn202206e>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 102.

MIGLIORE, A.; NITZAN, A. Irreversibility and hysteresis in redox molecular conduction junctions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 25, p. 9420–9432, 2013. PMID: 23679824. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja401336u>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 102.

MIGUEL, D. et al. Toward multiple conductance pathways with heterocycle-based oligo(phenyleneethynylene) derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 43, p. 13818–13826, 2015. PMID: 26452050. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b05637>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 130.

MOLLER, C. General properties of the characteristic matrix in the theory of elementary particles. 1. *MATEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER KONGELIGE DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB*, MUNKSGAARD INT PUBL LTD 35 NORRE SOGADE, PO BOX 2148, DK-1016 COPENHAGEN, DENMARK, v. 23, n. 1, p. 1–48, 1945. Citado na página 42.

MOREIRA, A. A. C. *Formalismo quaterniônico aplicado à eletrônica molecular: Uma abordagem ab initio para o transporte eletrônico em moléculas individuais*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 67.

MOREIRA, R. A.; MELO, C. P. de. On the separability of the extended molecule: Constructing the best localized molecular orbitals for an organic molecule bridging two model electrodes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 12, p. 124712, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4894845>>. Citado na página 84.

- OBERSTEINER, V.; EGGER, D. A.; ZOJER, E. Impact of anchoring groups on ballistic transport: Single molecule vs monolayer junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 36, p. 21198–21208, 2015. PMID: 26401191. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06110>>. Citado na página 28.
- PARKER, C. R. et al. A comprehensive study of extended tetrathiafulvalene cruciform molecules for molecular electronics: Synthesis and electrical transport measurements. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 47, p. 16497–16507, 2014. PMID: 25375316. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja509937k>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 130.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 16533–16539, Dec 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.16533>>. Citado na página 198.
- PERRIN, M. L. et al. Single-Molecule Resonant Tunneling Diode. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 10, p. 5697–5702, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp512803s>>. Citado na página 23.
- PIAZZA, E. D. et al. Ruthenium carbon-rich group as a redox-switchable metal coupling unit in linear trinuclear complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 23, p. 14540–14555, 2017. PMID: 29160703. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02288>>. Citado na página 24.
- PIRES, E.; MACDONALD, J. E.; ELLIOTT, M. Chain length and temperature dependence of alkanedithiol molecular conductance under ultra high vacuum. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 19, p. 9397–9403, 2013. ISSN 2040-3364. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03682K>>. Citado na página 35.
- POPLE, J. A. *Gaussian 03, Revision C.02*. Wallingford CT, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 86.
- QUEK, S. Y.; KHOO, K. H. Predictive DFT-Based Approaches to Charge and Spin Transport in Single-Molecule Junctions and Two-Dimensional Materials: Successes and Challenges. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, n. 11, p. 3250–3257, 2014. PMID: 24933289. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar4002526>>. Citado na página 23.
- SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics; rev. ed.* Reading, MA: Addison-Wesley, 1994. Disponível em: <<https://cds.cern.ch/record/1167961>>. Citado na página 82.
- SCHWARZ, F. et al. Field-induced conductance switching by charge-state alternation in organometallic single-molecule junctions. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group SN -, v. 11, p. 170 EP -, Nov 2015. Article. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.255>>. Citado na página 24.
- SILVA, E. Z. da; SILVA, A. J. R. da; FAZZIO, A. How do gold nanowires break? *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 87, p. 256102, Nov 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.256102>>. Citado na página 84.
- SIMMONS, J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 6, p.

1793–1803, 1963. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1702682>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

SINGH, G. et al. To inquire the effects of doping on current characteristics of fullerene molecular junction device. *Materials Today: Proceedings*, v. 3, n. 6, p. 2422–2429, 2016. ISSN 2214-7853. Recent Advances In Nano Science And Technology 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785316301936>>. Citado na página 23.

SIQUEIRA, M. R. S. et al. Single-molecular diodes based on opioid derivatives. *Journal of Molecular Modeling*, v. 21, n. 12, p. 317, Nov 2015. ISSN 0948-5023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00894-015-2860-5>>. Citado na página 23.

SUGIYAMA, S. S. H.; ASADA, M. Room-temperature resonant-tunneling-diode terahertz oscillator based on precisely controlled semiconductor epitaxial growth technology. *NTT Technical Review*, v. 9, n. 10, p. 1–7, October 2011. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 38.

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 23.

SZE, S. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 1981. (Wiley-Interscience publication). ISBN 9780471056614. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=LCNTAAAAMAAJ>>. Citado na página 34.

THIELMANN, A. et al. Shot noise in tunneling transport through molecules and quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 115105, Sep 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.115105>>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 102.

THIELMANN, A. et al. Cotunneling current and shot noise in quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 146806, Sep 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146806>>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 102.

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 na página 23.

THUO, M. M. et al. Odd-even effects in charge transport across self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 9, p. 2962–2975, 2011. PMID: 21323319. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja1090436>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 95.

Van Dyck, C.; RATNER, M. A. Molecular Junctions: Control of the Energy Gap Achieved by a Pinning Effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 5, p. 3013–3024, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07855>>. Citado na página 23.

VENTRA, M. D. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008. Citado na página 33.

VERZIJL, C. J. O.; SELDENTHUIS, J. S.; THIJSEN, J. M. Applicability of the wide-band limit in dft-based molecular transport calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 9, p. 094102, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4793259>>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 77.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/p80-159>>. Citado na página 198.

WALCZAK, K.; LYSHEVSKI, S. E. Decoherence and dephasing in molecular electronic devices. In: *2006 Sixth IEEE Conference on Nanotechnology*. [S.l.: s.n.], 2006. v. 1, p. 78–81. ISSN 1944-9399. Citado na página 27.

WANG, L.-J. et al. Conformation-controlled electron transport in single-molecule junctions containing oligo(phenylene ethynylene) derivatives. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 8, n. 8, p. 1901–1909, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/asia.201300264>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 130.

WANG, W.; LEE, T.; REED, M. A. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 035416, Jul 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.035416>>. Citado 3 vezes nas páginas 19, 34 e 35.

WANG, Z. et al. Role of redox centre in charge transport investigated by novel self-assembled conjugated polymer molecular junctions. *Nature Communications*, The Author(s) SN -, v. 6, p. 7478 EP -, Jun 2015. Article. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8478>>. Citado na página 23.

WEES, B. J. van et al. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 60, p. 848–850, Feb 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.848>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 29.

WENG, Z.-H. Gravitational mass and energy gradient in the ultra-strong magnetic fields. v. 49, p. 97, 07 2017. Citado na página 67.

WHARAM, D. A. et al. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 21, n. 8, p. L209, 1988. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=8/a=002>>. Citado na página 29.

XIANG, D. et al. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 7, p. 4318–4440, 2016. PMID: 26979510. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>>. Citado na página 23.

XU, Q. et al. Single electron transistor with single aromatic ring molecule covalently connected to graphene nanogaps. *Nano Letters*, v. 17, n. 9, p. 5335–5341, 2017. PMID: 28792226. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01745>>. Citado na página 23.

YAN, R.-W. et al. Theoretical study of quantum conductance of conjugated and nonconjugated molecular wire junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120,

n. 22, p. 11820–11830, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03116>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 130.

ZHOU, X.-S. et al. Do molecular conductances correlate with electrochemical rate constants? experimental insights. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 19, p. 7509–7516, 2011. PMID: 21517075. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja201042h>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 153.

APÊNDICE A – BARREIRA DE POTENCIAL SIMPLES E DUPLA

Barreira de potencial retangular

Vamos começar com o problema unidimensional mais simples que é o da barreira de potencial retangular. Posteriormente, usando as propriedades da matriz S , vamos conseguir facilmente resolver o problema da dupla barreira. Das Figs. 125 e 3 (b), temos três regiões com três funções de onda diferentes devido à forma do potencial

$$V_0 = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ e } x > a \\ V_0 & a \leq x \leq 0 \end{cases} . \quad (\text{A.1})$$

Temos então

- Para a região I:

$$\psi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} , \quad (\text{A.2})$$

- Para a região II ($E < V_0$):

$$\psi_{II}(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} , \quad (\text{A.3})$$

- Para a região III:

$$\psi_{III}(x) = Fe^{ik_1x} + Ge^{-ik_1x} . \quad (\text{A.4})$$

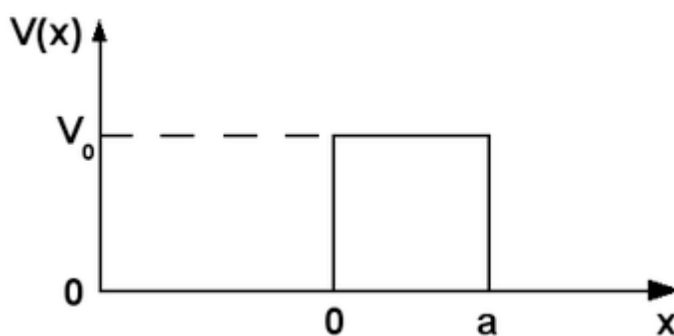


Figura 125 – Barrreira de potencial retangular.

Vamos então usar as condições de fronteira para função de onda e sua derivada, de onde resulta conjunto de equações para $x = 0$

$$A + B = C + D \quad , \quad (\text{A.5})$$

$$ik_1A - ik_1B = k_2C - k_2D \quad , \quad (\text{A.6})$$

enquanto que para $x = a$ temos

$$Ce^{k_2a} + De^{-k_2a} = Fe^{ik_1a} + Ge^{-ik_1a} \quad , \quad (\text{A.7})$$

$$k_2Ce^{k_2a} - k_2De^{-k_2a} = ik_1Fe^{ik_1a} - ik_1Ge^{-ik_1a} \quad , \quad (\text{A.8})$$

onde k_1 e k_2 são

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{h} \quad e \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{h} \quad . \quad (\text{A.9})$$

Podemos ordenar as Eqs. A.5, A.6, A.7 e A.8 em duas expressões matriciais como

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ ik_1 & -ik_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ k_2 & -k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{A.10})$$

e

$$\begin{pmatrix} e^{k_2a} & e^{-k_2a} \\ k_2e^{k_2a} & -k_2e^{-k_2a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ik_1a} & e^{-ik_1a} \\ ik_1e^{ik_1a} & -ik_1e^{-ik_1a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{A.11})$$

De fato, usando as propriedades matriciais é muito mais fácil trabalhar. Se multiplicamos a matriz do lado direito da Eq. A.10 por sua inversa, temos

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{A.12})$$

onde $\mathbf{M}$ é

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2k_1} \begin{pmatrix} k_1 - ik_2 & k_1 + ik_2 \\ k_1 + ik_2 & k_1 - ik_2 \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{A.13})$$

Podemos fazer o mesmo com a Eq. A.11, que relaciona os coeficientes C e D com F e G, tendo que a Eq. A.11 se pode transformar em

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \mathbf{N} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} , \quad (\text{A.14})$$

onde $\mathbf{M}$ é

$$\mathbf{N} = \frac{1}{2k_2} \begin{pmatrix} (k_2 + ik_1) e^{-k_2 a + ik_1 a} & (k_2 - ik_1) e^{-k_2 a - ik_1 a} \\ (k_2 - ik_1) e^{k_2 a + ik_1 a} & (k_2 + ik_1) e^{k_2 a - ik_1 a} \end{pmatrix} , \quad (\text{A.15})$$

A partir as duas matrizes $\mathbf{M}$ e $\mathbf{N}$, definimos $\mathbf{P} = \mathbf{MN}$ tal que

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} , \quad (\text{A.16})$$

sendo os elementos de $\mathbf{P}$

$$P_{11} = \frac{e^{ik_1 a}}{2k_1 k_2} \left[2k_1 k_2 \cosh(k_2 a) - i(k_1^2 - k_2^2) \sinh(k_2 a) \right] , \quad (\text{A.17})$$

$$P_{12} = \frac{ie^{-ik_1 a}}{2k_1 k_2} (k_1^2 + k_2^2) \sinh(k_2 a) , \quad (\text{A.18})$$

$$P_{21} = \frac{-ie^{ik_1 a}}{2k_1 k_2} (k_1^2 + k_2^2) \sinh(k_2 a) , \quad (\text{A.19})$$

$$P_{22} = \frac{e^{-ik_1 a}}{2k_1 k_2} \left[2k_1 k_2 \cosh(k_2 a) + i(k_1^2 - k_2^2) \sinh(k_2 a) \right] . \quad (\text{A.20})$$

Se assumirmos que a partícula vem de esquerda para direita, temos que $G = 0$ e

$$r_L = \frac{B}{A} \quad t_L = \frac{F}{A}$$

Dividindo por A a Eq. A.16, temos que

$$t_L = P_{11} + P_{12} r_L ,$$

$$0 = P_{21} + P_{22} r_L .$$

Se pode provar facilmente que a matriz $\det(\mathbf{P}) = 1$, de onde

$$t_L = \frac{1}{P_{22}} \quad r_L = -\frac{P_{21}}{P_{22}} . \quad (\text{A.21})$$

Se assumimos que a partícula viaja da direita para a esquerda, usando o mesmo mecanismo que usamos para encontrar as Eqs. A.21 temos que

$$t_R = \frac{1}{P_{22}} \quad r_R = \frac{P_{12}}{P_{22}} , \quad (\text{A.22})$$

de onde $T_L = t_L^* t_L$, usamos a identidade $\cosh^2(\theta) - \sinh^2(\theta) = 1$ temos que

$$P_{22}^* P_{22} = \frac{4k_1^2 k_2^2 + (k_2^2 + k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 a)}{4k_1^2 k_2^2} ,$$

e $R_L = r_L^* r_L$. Logo

$$\frac{P_{21}^* P_{21}}{P_{22}^* P_{22}} = \frac{(k_2^2 + k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 a)}{4k_1^2 k_2^2 + (k_2^2 + k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 a)} ,$$

de onde

$$T_L(k) = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_2^2 + k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 a)} , \quad (\text{A.23})$$

e

$$R_L(k) = \frac{(k_2^2 + k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 a)}{4k_1^2 k_2^2 + (k_2^2 + k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 a)} . \quad (\text{A.24})$$

A expressão A.23 pode se transformar na Eq. 2.7 usando as Eqs. A.9. No caso de uma barreira simétrica, $T_L = T_R$ e $R_L = R_R$.

Barreira de potencial deslocada

Nesse caso vamos supor que nossa barreira é deslocada por uma distância a , como mostrado na Fig. 126. Para tratar esse deslocamento, vamos fazer uma mudança de variável $x \rightarrow x + a$. Então as Eqs. A.2, A.3 e A.4 ficam

$$\psi_I(x + a) = A e^{ik_1(x+a)} + B e^{-ik_1(x+a)} = A' e^{ik_1 x} + B' e^{-ik_1 x} , \quad (\text{A.25})$$

$$\psi_{II}(x + a) = C e^{k_2(x+a)} + D e^{-k_2(x+a)} = C' e^{k_2 x} + D' e^{-k_2 x} , \quad (\text{A.26})$$

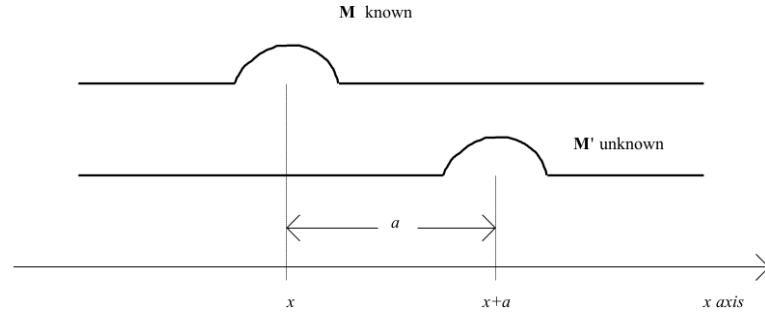


Figura 126 – Barreira deslocada.

$$\psi_{III}(x+a) = Fe^{ik_1(x+a)} + Ge^{-ik_1(x+a)} = F'e^{ik_1x} + G'e^{-ik_1x} . \quad (\text{A.27})$$

Assim, o problema é o mesmo, só que com coeficientes diferentes. A Eq. A.16 se transforma em

$$\begin{pmatrix} Fe^{ik_1a} \\ Ge^{-ik_1a} \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} Ae^{ik_1a} \\ Be^{-ik_1a} \end{pmatrix} , \quad (\text{A.28})$$

e podemos expressar a Eq. A.28 como

$$\begin{pmatrix} e^{ik_1a} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} e^{ik_1a} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} . \quad (\text{A.29})$$

Assim, para a barreira deslocada, a relação entre os coeficientes é dada pela matriz $\mathbf{P}'$

$$\mathbf{P}' = \begin{pmatrix} e^{ik_1a} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1a} \end{pmatrix}^{-1} \mathbf{P} \begin{pmatrix} e^{ik_1a} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1a} \end{pmatrix} , \quad (\text{A.30})$$

ou seja, a matriz $\mathbf{P}'$ é

$$\mathbf{P}' = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12}e^{-2ik_1a} \\ P_{21}e^{2ik_1a} & P_{22} \end{pmatrix} . \quad (\text{A.31})$$

Podemos agora encontrar os valores correspondentes das amplitudes de reflexão e transmissão para a barreira deslocada usando os elementos de matriz da Eq. A.31 tendo

$$t'_L = \frac{1}{P'_{22}} = t_L \quad r'_L = -\frac{P'_{21}}{P'_{22}} = r_L e^{2ik_1a} , \quad (\text{A.32})$$

e

$$t'_R = \frac{1}{P'_{22}} = t_L \quad r'_R = \frac{P_{12}}{P_{22}} = r_R e^{-2ik_1a} , \quad (\text{A.33})$$

de onde pode ser mostrado que enquanto os termos t'_L e t'_R não sofrem modificações quando se desloca a barreira, as amplitudes r'_L e r'_R sim.

Barreira de potencial dupla

Uma vez encontradas as expressões das amplitudes da barreira retangular, é muito fácil obter essas amplitudes para o caso da dupla barreira usando as propriedades da matriz $\mathbf{S}$. Vamos usar a Eq. 2.27 juntamente com as expressões deste Apêndice. Pensemos em duas barreiras, uma deslocada uma distância a do lado negativo do eixo x , $x \rightarrow x - a$, que vamos chamar a barreira 1, e outra deslocada para o lado positivo $x \rightarrow x + a$, que será a barreira 2. Então, usando as Eqs. A.32 e A.33 para a barreira 1, temos que

$$t'_{L1} = t_{L1} \quad r'_{L1} = r_{L1}e^{-2ik_1a} \quad t'_{R1} = t_{R1} \quad r'_{R1} = r_{R1}e^{2ik_1a} , \quad (\text{A.34})$$

enquanto que, para a barreira 2, temos

$$t'_{L2} = t_{L2} \quad r'_{L2} = r_{L2}e^{2ik_1a} \quad t'_{R2} = t_{R2} \quad r'_{R2} = r_{R2}e^{-2ik_1a} , \quad (\text{A.35})$$

Usando agora essas equações na Eq. 2.27, temos

$$t_L = \frac{t_{L1}t_{L2}}{1 - r_{R1}r_{L2}e^{4ik_1a}} \quad t_L^* = \frac{t_{L1}^*t_{L2}^*}{1 - r_{R1}^*r_{L2}^*e^{-4ik_1a}} , \quad (\text{A.36})$$

por tanto $T_L = t_L^*t_L$ é

$$T_L = \frac{t_{L1}^*t_{L1}t_{L2}^*t_{L2}}{1 - r_{R1}r_{L2}e^{4ik_1a} - r_{R1}^*r_{L2}^*e^{-4ik_1a} + r_{R1}^*r_{R1}r_{L2}^*r_{L2}} , \quad (\text{A.37})$$

ou, usando a forma polar dos números complexos para r_{R1} e r_{L2} ,

$$r_{R1} = \sqrt{r_{R1}^*r_{R1}}e^{i\phi} \quad r_{L2} = \sqrt{r_{L2}^*r_{L2}}e^{i\beta} ,$$

as expressões, $r_{R1}r_{L2}e^{4ik_1a}$ e $r_{R1}^*r_{L2}^*e^{-4ik_1a}$ do denominador da Eq. A.36 ficam na forma

$$r_{R1}r_{L2}e^{4ik_1a} = \sqrt{r_{R1}^*r_{R1}r_{L2}^*r_{L2}}e^{i(4k_1a+\phi+\beta)} ,$$

$$r_{R1}^*r_{L2}^*e^{-4ik_1a} = \sqrt{r_{R1}^*r_{R1}r_{L2}^*r_{L2}}e^{-i(4k_1a+\phi+\beta)} ,$$

Podemos simplificar fazendo $4k_1a + \phi + \beta = \theta$ e usando $\cos(\theta) = (e^{i\theta} - e^{-i\theta})/2$, de modos termos

$$T = \frac{T_1 T_2}{1 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(\theta) + R_1 R_2} \quad , \quad (\text{A.38})$$

onde os subíndices L e R foram suprimidos devido a simetria do problema. É interessante destacar que Eq. A.38 é válida para qualquer forma das barreiras, desde que elas sejam simétricas. No caso não simétrico, os índices L e R teriam de ser usados novamente.

APÊNDICE B – FUNÇÕES DE GREEN NO ESPAÇO DE KELDYSH

Neste apêndice, vamos encontrar as expressões das funções de Green retardada e avançada no espaço de Keldysh, e depois iremos usar essas expressões para encontrar a função transmissão de um nível acoplado a dois eletrodos.

O primeiro passo será calcular as componentes de $\check{G}$ usando a equação de Dyson (Eq. 3.40), sabendo que

$$\check{g} = \begin{pmatrix} \hat{g}^{++} & \hat{g}^{+-} \\ \hat{g}^{-+} & \hat{g}^{--} \end{pmatrix} , \quad (\text{B.1})$$

e a Eq. 3.41 para $\check{\Sigma}$

$$\check{\Sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^{++} & \hat{\Sigma}^{+-} \\ \hat{\Sigma}^{-+} & \hat{\Sigma}^{--} \end{pmatrix} . \quad (\text{B.2})$$

Usando as Eqs. 3.39 e B.2, temos que

$$\check{\Sigma}\check{G} = \begin{pmatrix} \hat{A} & \hat{B} \\ \hat{C} & \hat{D} \end{pmatrix} , \quad (\text{B.3})$$

com

$$\hat{A} = \hat{\Sigma}^{++}\hat{G}^{++} + \hat{\Sigma}^{+-}\hat{G}^{-+} ,$$

$$\hat{B} = \hat{\Sigma}^{++}\hat{G}^{+-} + \hat{\Sigma}^{+-}\hat{G}^{--} ,$$

$$\hat{C} = \hat{\Sigma}^{-+}\hat{G}^{++} + \hat{\Sigma}^{--}\hat{G}^{-+} ,$$

$$\hat{D} = \hat{\Sigma}^{-+}\hat{G}^{+-} + \hat{\Sigma}^{--}\hat{G}^{--} ,$$

Multiplicando agora por $\check{g}$

$$\check{g}\check{\Sigma}\check{G} = \begin{pmatrix} \hat{g}^{++}\hat{A} + \hat{g}^{+-}\hat{C} & \hat{g}^{++}\hat{B} + \hat{g}^{+-}\hat{D} \\ \hat{g}^{-+}\hat{A} + \hat{g}^{--}\hat{C} & \hat{g}^{-+}\hat{B} + \hat{g}^{--}\hat{D} \end{pmatrix} , \quad (\text{B.4})$$

e, por último,

$$\check{G} = \check{g} + \check{g}\check{\Sigma}\check{G} = \begin{pmatrix} \hat{g}^{++} + \hat{g}^{++}\hat{A} + \hat{g}^{+-}\hat{C} & \hat{g}^{+-} + \hat{g}^{++}\hat{B} + \hat{g}^{+-}\hat{D} \\ \hat{g}^{-+} + \hat{g}^{-+}\hat{A} + \hat{g}^{--}\hat{C} & \hat{g}^{--} - \hat{g}^{-+}\hat{A} + \hat{g}^{--}\hat{C} \end{pmatrix} , \quad (\text{B.5})$$

com

$$\hat{G}^{++} = \hat{g}^{++} + \hat{g}^{++} (\hat{\Sigma}^{++}\hat{G}^{++} + \hat{\Sigma}^{+-}\hat{G}^{-+}) + \hat{g}^{+-} (\hat{\Sigma}^{-+}\hat{G}^{++} + \hat{\Sigma}^{--}\hat{G}^{-+}) , \quad (\text{B.6})$$

$$\hat{G}^{--} = \hat{g}^{--} + \hat{g}^{-+} (\hat{\Sigma}^{++}\hat{G}^{+-} + \hat{\Sigma}^{+-}\hat{G}^{--}) + \hat{g}^{--} (\hat{\Sigma}^{-+}\hat{G}^{+-} + \hat{\Sigma}^{--}\hat{G}^{--}) , \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{G}^{+-} = \hat{g}^{+-} + \hat{g}^{++} (\hat{\Sigma}^{++}\hat{G}^{+-} + \hat{\Sigma}^{+-}\hat{G}^{--}) + \hat{g}^{+-} (\hat{\Sigma}^{-+}\hat{G}^{+-} + \hat{\Sigma}^{--}\hat{G}^{--}) , \quad (\text{B.8})$$

e

$$\hat{G}^{-+} = \hat{g}^{-+} + \hat{g}^{-+} (\hat{\Sigma}^{++}\hat{G}^{++} + \hat{\Sigma}^{+-}\hat{G}^{--}) + \hat{g}^{--} (\hat{\Sigma}^{-+}\hat{G}^{++} + \hat{\Sigma}^{--}\hat{G}^{-+}) . \quad (\text{B.9})$$

Da definição temporal da função de Green, se pode demonstrar que

$$\hat{G}^{++} + \hat{G}^{--} = \hat{G}^{+-} + \hat{G}^{-+} , \quad (\text{B.10})$$

$$\hat{G}^r = \hat{G}^{++} - \hat{G}^{+-} = \hat{G}^{-+} - \hat{G}^{--} , \quad (\text{B.11})$$

$$\hat{G}^a = \hat{G}^{++} - \hat{G}^{-+} = \hat{G}^{+-} - \hat{G}^{--} . \quad (\text{B.12})$$

Usando as Eqs. B.6, B.7, B.8, B.9 e B.10, pode ser mostrado que

$$\hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{--} = -(\hat{\Sigma}^{+-} + \hat{\Sigma}^{-+}) , \quad (\text{B.13})$$

Representação triangular

Através de uma transformação unitária, a Eq. 3.39 pode ser transformada a uma forma triangular

$$\check{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \hat{1} & -\hat{1} \\ \hat{1} & \hat{1} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.14})$$

que aplicando a Eq. 3.39 leva a

$$\check{R}\check{G}\check{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{G}^{++} - \hat{G}^{+-} - \hat{G}^{-+} + \hat{G}^{--} & \hat{G}^{++} + \hat{G}^{+-} - \hat{G}^{-+} - \hat{G}^{--} \\ \hat{G}^{++} - \hat{G}^{+-} + \hat{G}^{-+} - \hat{G}^{--} & \hat{G}^{++} + \hat{G}^{+-} + \hat{G}^{-+} + \hat{G}^{--} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.15})$$

Usando agora as propriedades B.11 e B.12,

$$\tilde{G} = \check{R}\check{G}\check{R}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{G}^a \\ \hat{G}^r & \hat{G}^K \end{pmatrix}. \quad (\text{B.16})$$

Se aplicamos a transformação unitária em $\check{\Sigma}$

$$\check{R}\check{\Sigma}\check{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{--} - \hat{\Sigma}^{+-} - \hat{\Sigma}^{-+} & \hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{+-} - \hat{\Sigma}^{-+} - \hat{\Sigma}^{--} \\ \hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{-+} - \hat{\Sigma}^{+-} - \hat{\Sigma}^{--} & \hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{--} + \hat{\Sigma}^{+-} + \hat{\Sigma}^{-+} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.17})$$

e usamos a propriedade B.13, a auto-energia pode ser escrita como

$$\tilde{\Sigma} = \check{R}\check{\Sigma}\check{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^K & \hat{\Sigma}^r \\ \hat{\Sigma}^a & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Usando agora a equação de Dyson para as funções de Green, e a auto-energia na representação triangular $\tilde{G} = \tilde{g} + \tilde{g}\tilde{\Sigma}\tilde{G}$, temos

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{g}^a + \hat{g}^a \hat{\Sigma}^a \hat{G}^a \\ \hat{g}^r + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^r \hat{G}^r & \hat{g}^K + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^K \hat{G}^a + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^r \hat{G}^K + \hat{g}^K \hat{\Sigma}^a \hat{G}^a \end{pmatrix}. \quad (\text{B.19})$$

Da Eq. B.19 vemos que as funções de Green retardada e avançada também obedecem a equação de Dyson

$$\hat{G}^{r,a} = \hat{g}^{r,a} + \hat{g}^{r,a} \hat{\Sigma}^{r,a} \hat{G}^{r,a}, \quad (\text{B.20})$$

com a função de Keldysh dada por

$$\hat{G}^K = \hat{g}^K + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^K \hat{G}^a + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^r \hat{G}^K + \hat{g}^K \hat{\Sigma}^a \hat{G}^a. \quad (\text{B.21})$$

Usando as propriedades anteriores, podemos provar que

$$\hat{G}^{+-} = \hat{g}^{+-} + \hat{g}^{+-} \hat{\Sigma}^a \hat{G}^a + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^r \hat{G}^{+-} - \hat{g}^r \hat{\Sigma}^{+-} \hat{G}^a , \quad (\text{B.22})$$

de modo que, assim também,

$$\hat{G}^{+-} = \left(\hat{1} + \hat{G}^r \hat{\Sigma}^r \right) \hat{g}^{+-} \left(\hat{1} + \hat{G}^a \hat{\Sigma}^a \right) - \hat{G}^r \hat{\Sigma}^{+-} \hat{G}^a , \quad (\text{B.23})$$

$$\hat{G}^{-+} = \left(\hat{1} + \hat{G}^r \hat{\Sigma}^r \right) \hat{g}^{-+} \left(\hat{1} + \hat{G}^a \hat{\Sigma}^a \right) - \hat{G}^r \hat{\Sigma}^{-+} \hat{G}^a , \quad (\text{B.24})$$

Corrente em um nível ressonante acoplado a dois eléctrodo

Vamos usar as equações anteriores para calcular a corrente sobre um nível acoplado a dois eletrodos. Começaremos estabelecendo o hamiltoniano (Eq. 3.46), dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_L + \sum_{\sigma} \epsilon_0 \hat{n}_{0\sigma} + \sum_{\sigma} t_L \left(\hat{c}_{L\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{0\sigma} + \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{L\sigma} \right) + \sum_{\sigma} t_R \left(\hat{c}_{R\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{0\sigma} + \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R\sigma} \right) ,$$

do qual distinguimos

$$\Sigma_{L0}^{r,a} = \Sigma_{0L}^{r,a} = t_L \quad e \quad \Sigma_{R0}^{r,a} = \Sigma_{0R}^{r,a} = t_R , \quad (\text{B.25})$$

Agora, para calcular a corrente (Eq. 3.45)

$$I = \frac{2et_L}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ G_{0L}^{+-}(E) - G_{L0}^{+-}(E) \right\} dE , \quad (\text{B.26})$$

temos que determinar a função de correlação $G^{+-}(E)$. Para isso vamos usar a Eq. B.22, lembrando que, na ausência de processos inelásticos, $\hat{\Sigma}^{+-} = 0$, de onde

$$\hat{G}^{+-} = \hat{g}^{+-} + \hat{g}^{+-} \hat{\Sigma}^a \hat{G}^a + \hat{g}^r \hat{\Sigma}^r \hat{G}^{+-} . \quad (\text{B.27})$$

Na base $\{|L\rangle, |\epsilon_0\rangle, |R\rangle\}$, vamos expressar os operadores $\hat{\Sigma}^{r,a}$, $\hat{G}^{+-}$ e $\hat{g}^{+-,r}$, de onde

$$\hat{\Sigma}^{r,a} = \begin{pmatrix} 0 & \Sigma_{L0} = t_L & 0 \\ \Sigma_{0L} = t_L & 0 & \Sigma_{0R} = t_R \\ 0 & \Sigma_{R0} = t_R & 0 \end{pmatrix} , \quad (\text{B.28})$$

$$\hat{G}^{+-} = \begin{pmatrix} \hat{G}_{LL} & \hat{G}_{L0} & \hat{G}_{LR} \\ \hat{G}_{0L} & \hat{G}_{00} & \hat{G}_{0R} \\ \hat{G}_{RL} & \hat{G}_{R0} & \hat{G}_{RR} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.29})$$

e

$$\hat{g}^{+-,r} = \begin{pmatrix} \hat{g}_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{g}_{00} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{g}_{RR} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.30})$$

Note como a Eq. B.29 se parece com a Eq. 2.69¹. Os superíndices r, a e $+-$ não foram usados por economia. Agora, usamos essas representações na Eq. B.27 e obtemos

$$\hat{G}_{L0}^{+-} = g_{LL}^{+-} \Sigma_{L0}^a G_{00}^a + g_{LL}^r \Sigma_{L0}^r G_{00}^{+-}, \quad (\text{B.31})$$

e

$$\hat{G}_{0L}^{+-} = G_{00}^{+-} \Sigma_{0L}^a g_{LL}^a + G_{00}^r \Sigma_{0L}^r g_{LL}^{+-}, \quad (\text{B.32})$$

de onde

$$\hat{G}_{0L}^{+-} - \hat{G}_{L0}^{+-} = t_L G_{00}^{+-} (g_{00}^a - g_{00}^r) - t_L g_{LL}^{+-} (G_{00}^a - G_{00}^r).$$

Usando $G^a - G^r = G^{+-} - G^{-+}$, encontramos

$$\hat{G}_{0L}^{+-} - \hat{G}_{L0}^{+-} = t_L (g_{LL}^{+-} G_{00}^{-+} - g_{LL}^{-+} G_{00}^{+-}), \quad (\text{B.33})$$

e podemos calcular então $G_{00}^{+-, -+}$ usando a Eq. B.23 e B.24, com $\hat{\Sigma}^{+-, -+} = 0$, tendo as matrizes

$$\hat{1} + \hat{G}\hat{\Sigma} = \begin{pmatrix} 1 + G_{L0}\Sigma_{0L} & G_{LL}\Sigma_{L0} + G_{LR}\Sigma_{R0} & G_{0L}\Sigma_{0R} \\ G_{00}\Sigma_{0L} & 1 + G_{0L}\Sigma_{L0} + G_{R0}\Sigma_{R0} & G_{00}\Sigma_{0R} \\ G_{R0}\Sigma_{0L} & G_{LR}\Sigma_{L0} + G_{RR}\Sigma_{R0} & 1 + G_{0R}\Sigma_{0R} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.34})$$

¹ No caso da Eq. 2.69, temos dois eletrodos e um elemento espalhador. De semelhança com a B.29 se poderia afirmar que o elemento espalhador seria o nível ϵ_0 .

e

$$\hat{1} + \hat{\Sigma}\hat{G} = \begin{pmatrix} 1 + \Sigma_{L0}G_{0L} & \Sigma_{L0}G_{00} & \Sigma_{L0}G_{0R} \\ \Sigma_{0L}G_{LL} + \Sigma_{0R}G_{RL} & 1 + \Sigma_{0L}G_{L0} + \Sigma_{R0}G_{R0} & \Sigma_{0L}G_{LR} + \Sigma_{0R}G_{RR} \\ \Sigma_{R0}G_{0L} & \Sigma_{LR}G_{L0} & 1 + \Sigma_{R0}G_{0R} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.35})$$

onde não usamos os superíndices r e a para não sobrecarregar a equação. Fazendo a multiplicação $(\hat{1} - \hat{G}^r \hat{\Sigma}^r) \hat{g}^{+-, -+} (\hat{1} - \hat{\Sigma}^a \hat{G}^a)$ de todos os elementos, nos interessa o elemento central

$$G_{00}^{+-, -+} = \begin{aligned} & G_{00}^r \Sigma_{0L}^r g_{LL}^{+-, -+} \Sigma_{L0}^a G_{00}^a + \\ & (1 + G_{0L}^r \Sigma_{L0}^r + G_{0R}^r \Sigma_{R0}^r) g_{00}^{+-, -+} (1 + \Sigma_{0L}^a G_{L0}^a + \Sigma_{R0}^a G_{R0}^a) + \\ & G_{00}^r \Sigma_{0R}^r g_{RR}^{+-, -+} \Sigma_{R0}^a G_{00}^a, \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

com os dois termos

$$g_{LL}^{+-} G_{00}^{-+} = \begin{aligned} & t_L^2 g_{LL}^{+-} G_{00}^r g_{LL}^{-+} G_{00}^a + \\ & g_{LL}^{+-} (1 + t_L G_{0L}^r + t_R G_{0R}^r) g_{00}^{-+} (1 + t_L G_{L0}^a + t_R G_{R0}^a) + \\ & t_R^2 g_{LL}^{+-} G_{00}^r g_{RR}^{-+} G_{00}^a, \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

e

$$g_{LL}^{-+} G_{00}^{+-} = \begin{aligned} & t_L^2 g_{LL}^{-+} G_{00}^r g_{LL}^{+-} G_{00}^a + \\ & g_{LL}^{-+} (1 + t_L G_{0L}^r + t_R G_{0R}^r) g_{00}^{+-} (1 + t_L G_{L0}^a + t_R G_{R0}^a) + \\ & t_R^2 g_{LL}^{-+} G_{00}^r g_{RR}^{+-} G_{00}^a. \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Fazendo $g_{LL}^{+-} G_{00}^{-+} - g_{LL}^{-+} G_{00}^{+-}$, obtemos

$$g_{LL}^{+-} G_{00}^{-+} - g_{LL}^{-+} G_{00}^{+-} = \begin{aligned} & (1 + t_L G_{0L}^r + t_R G_{0R}^r) (1 + t_L G_{L0}^a + t_R G_{R0}^a) (g_{LL}^{+-} g_{00}^{-+} - g_{LL}^{-+} g_{00}^{+-}) + \\ & t_R^2 G_{00}^r G_{00}^a (g_{LL}^{+-} g_{RR}^{-+} - g_{LL}^{-+} g_{RR}^{+-}), \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

e agora usamos a Eq.B.20 ($\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{\Sigma} \hat{G}$), que é a equação de Dyson para $\hat{G}^a$ e $\hat{G}^r$ representada na base $\{|L\rangle, |\epsilon_0\rangle, |R\rangle\}$, em um resultado similar à Eq. B.29, com a troca do superíndice $+-$ por r e a . Assim,

$$\hat{G}^{r,a} = \begin{pmatrix} g_{LL} + g_{LL} t_L G_{0L} & g_{LL} t_L G_{00} & g_{LL} t_L G_{0R} \\ g_{00} t_L G_{LL} + g_{00} t_R G_{RL} & g_{00} + g_{00} t_L G_{L0} + g_{00} t_R G_{R0} & g_{00} t_L G_{LR} + g_{00} t_R G_{RR} \\ g_{RR} t_R G_{0L} & g_{RR} t_R G_{00} & g_{RR} + g_{RR} t_R G_{0R} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.40})$$

Do analisar o primeiro termo da Eq. B.39, encontramos os termos G_{0L}^r , G_{0R}^r , G_{L0}^a e G_{R0}^a . Então da Eq. B.40, obtemos

$$G_{0L}^r(E) = \frac{t_L g_{LL}^r}{E - \epsilon_0 - (t_L^2 g_{LL}^r + t_R^2 g_{RR}^r)} , \quad (\text{B.41})$$

Usando a aproximação da banda larga, que implica em

$$g_{L/R}^r \approx -i\pi\rho_{L/R}(E_F) , \quad (\text{B.42})$$

onde se assume que a densidade de estados não depende da energia, e substituindo em B.41

$$G_{0L}^r(E) = \frac{-it_L\pi\rho_L}{E - \epsilon_0 + i\pi(t_L^2\rho_L + t_R^2\rho_R)} . \quad (\text{B.43})$$

Da mesma forma, obtemos as expressões das outras funções de Green

$$G_{0R}^r(E) = \frac{-it_R\pi\rho_R}{E - \epsilon_0 + i\pi(t_L^2\rho_L + t_R^2\rho_R)} , \quad (\text{B.44})$$

$$G_{L0}^a(E) = \frac{it_R\pi\rho_R}{E - \epsilon_0 - i\pi(t_L^2\rho_L + t_R^2\rho_R)} , \quad (\text{B.45})$$

$$G_{R0}^a(E) = \frac{it_R\pi\rho_R}{E - \epsilon_0 - i\pi(t_L^2\rho_L + t_R^2\rho_R)} , \quad (\text{B.46})$$

e, portanto, o termo

$$(1 + t_L G_{0L}^r + t_R G_{0R}^r)(1 + t_L G_{L0}^a + t_R G_{R0}^a) = \frac{(E - \epsilon_0)^2}{(E - \epsilon_0)^2 + \pi^2(t_L^2\rho_L + t_R^2\rho_R)^2} , \quad (\text{B.47})$$

com o primeiro termo sendo zero em $E \rightarrow \epsilon_0$. A Eq. B.39 fica

$$g_{LL}^{+-} G_{00}^{-+} - g_{LL}^{-+} G_{00}^{+-} = t_R^2 G_{00}^r G_{00}^a (g_{LL}^{+-} g_{RR}^{-+} - g_{LL}^{-+} g_{RR}^{+-}) , \quad (\text{B.48})$$

e, substituindo na Eq. B.26,

$$I = \frac{2et_L^2 t_R^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{00}^r(E) G_{00}^a(E) [(g_{LL}^{+-}(E) g_{RR}^{-+}(E) - g_{LL}^{-+}(E) g_{RR}^{+-}(E))] dE . \quad (\text{B.49})$$

Lembrando agora a função de Green causal (Eq. 3.36), no caso da função de Green sem perturbação²

$$g_{ij}^{+-}(t, t') = i \langle \phi_0 | \hat{c}_{i\sigma}^{(0)\dagger}(t_-) \hat{c}_{j\sigma}^{(0)}(t'_+) | \phi_0 \rangle . \quad (\text{B.50})$$

Na representação de interação não temos a evolução temporal de g_{ij}^{+-} , devido a que sem perturbação o sistema não evolui no tempo (Eq. 3.4). Portanto g_{ij}^{+-} , é uma função estacionária, tal que a transformada de Fourier da Eq. B.50 é

$$g_{ii}^{+-}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_{ii}^{+-}(0, 0) dE = 2\pi i \rho_i(E) f(E) . \quad (\text{B.51})$$

Da mesma forma, podemos trabalhar com a função g_{ij}^{-+} , usando a regra de anticomutatividade dos operadores fermiônicos, de modo a termos

$$g_{ii}^{-+}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_{ii}^{-+}(0, 0) dE = -2\pi i \rho_i(E) [1 - f(E)] . \quad (\text{B.52})$$

Substituindo as Eqs. B.51 e B.52 no último termo da Eq. B.48, temos

$$g_{LL}^{+-} g_{RR}^{-+} - g_{LL}^{-+} g_{RR}^{+-} = 4\pi^2 \rho_L(E) \rho_R(E) [f_L(E) - f_R(E)] . \quad (\text{B.53})$$

Assim, temos que a Eq. B.49 se torna

$$I = \frac{2e}{h} 4\pi^2 t_L^2 t_R^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_L(E) \rho_R(E) G_{00}^r(E) G_{00}^a(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE , \quad (\text{B.54})$$

que é a Eq. 3.47. Finalmente, encontramos $G_{00}^{r,a}(E)$ a partir da Eq. B.40, e usando a aproximação da banda larga,

$$G_{00}^{r,a}(E) = \frac{1}{E - \epsilon_0 \pm i\pi(t_L^2 \rho_L + t_R^2 \rho_R)} . \quad (\text{B.55})$$

Definindo $\Gamma_{L/R} = \pi t_{L/R}^2 \rho_{L/R}(E_F)$, a Eq. B.54 tem a forma

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{4\Gamma_L \Gamma_R}{(E - \epsilon_0)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \right\} [f_L(E) - f_R(E)] dE , \quad (\text{B.56})$$

² A função de Green causal está definida na representação de Heisenberg, mas a Eq. B.50 se encontra na representação de interação. Nessa representação a perturbação define a evolução temporal.

APÊNDICE C – QUATERNIONS: DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES

Nesta parte da tese vamos discutir o conceito de quaternions, sua definição e suas propriedades. Como discutido no Capítulo 4, os quaternions foram desenvolvidos por Sir William Rowen Hamilton, no ano 1843. A multiplicação de números complexos na sua forma polar pode ser interpretada como uma rotação de um número no plano. A motivação de Hamilton foi encontrar a forma de uma rotação em três dimensões. Detalhes sobre a construção dos quaternions pode ser encontrado na Ref. (HAMILTON; HAMILTON, 1866). O conjunto dos quaternions é um sistema de números definido como

$$\mathbb{H} = \{a + bi + cj + dk : a, b, c, d \in \mathbb{R}\} , \quad (\text{C.1})$$

com i , j e k obedecendo à relação

$$i^2 = j^2 = k^2 = -1 , \quad (\text{C.2})$$

Portanto, i , j e k são unidades imaginárias, de tal forma que um número quaterniônico é um número complexo estendido, ou formalmente denominado como hipercomplexo que está composto de uma parte real (a) e uma parte imaginária ($bi + cj + dk$). Além da relação C.2, as unidades imaginárias satisfazem as propriedades de multiplicação

$$ij = -ji = k \quad \quad \quad jk = -kj = i \quad \quad \quad ki = -ik = j , \quad (\text{C.3})$$

A soma de quaternions segue a regra dos vetores, sendo que dois quaternions $q_1 = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k$ e $q_2 = a_2 + b_2i + c_2j + d_2k$

$$q_1 + q_2 = a_1 + a_2 + (b_1 + b_2)i + (c_1 + c_2)j + (d_1 + d_2)k . \quad (\text{C.4})$$

O conjugado complexo de q é $\bar{q} = a - bi - cj - dk$, tendo que o produto dos complexos conjugados de dois quaternions obedecendo à propriedade $q_1 \bar{q}_2 = \bar{q}_2 q_1$. O produto interno de dois quaternions está definido como $\langle q_1, q_2 \rangle = q_1 \bar{q}_2 = a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 + d_1 d_2$. A partir dessa definição se pode considerar o conjunto dos quaternions como um espaço de Hilbert real de 4 dimensões. Definimos a norma de um quaternion como $N(q) = |q| = \sqrt{|q|^2} = \sqrt{q \bar{q}} = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + d^2}$, com o qual um quaternion pode ser chamado de unitário quando sua norma for $N(q) = |q| = 1$. Se o quaternion $q \neq 0$, podem definir seu inverso, como sendo $q^{-1} = \bar{q}/|q|^2$.

Outras formas de expressar os quaternions são

- A forma vetorial: $q = a_1 + \vec{h} \cdot \vec{q}$, em que $\vec{h} = (i, j, k)$ e $\vec{q} = (b, c, d)$. Nessa representação, a multiplicação de dois quaternions é dada por $q_1 q_2 = a_1 a_2 - (\vec{q}_1 \cdot \vec{q}_2) + a_2 \vec{q}_1 + a_1 \vec{q}_2 + \vec{q}_1 \times \vec{q}_2$
- A forma polar: $q = |q|e^{I\theta}$ em que $I = (\vec{h} \cdot \vec{q})/|\vec{q}|$ e $\tan(\theta) = |\vec{h} \cdot \vec{q}|/a_1$, ($0 \leq \theta \leq \pi$).
- A forma simplética: dada por $q = z + jw$, em que $z = a + ib$ e $w = c - id$.
- A forma exponencial, dada por

$$e^q = e^a \left\{ \cos(|\vec{q}|) + \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} \sin(|\vec{q}|) \right\} .$$

- A forma logarítmica:

$$\ln(q) = \ln(|q|) + \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} \cos^{-1} \left(\frac{a_1}{|q|} \right) .$$

APÊNDICE D – COMPORTAMENTO LÍMITE DO FORMALISMO QUATERNIÔNICO

Na Seção 4.2 foram mostrados os cálculos que levaram à Eq. 4.59, a equação que será utilizada para estudar o transporte. Neste Apêndice, vamos explorar dois casos limites da Eq. 4.59

Caso 1: Transporte balístico por um subespaço

Para ter apenas um subespaço participando, temos que suprimir a participação dos outros dois subespaços. Isso pode ser feito considerando $\gamma_2^2 = 1$ e $\gamma_1^2 = \gamma_3^2 = 0$, com o que o numerador da Eq. 4.61 termina sendo

$$\bar{\Gamma}_{i,L}\bar{\Gamma}_{i,R} = \Gamma_{i2,L}\Gamma_{i2,R} \quad , \quad (\text{D.1})$$

sendo que o elemento $d_{xy} = 0$, devido a que $\gamma_1^2 = \gamma_3^2 = 0$, e o elemento

$$d_{xx} = (\Gamma_{i2,L} + \Gamma_{i2,R})^2 \quad . \quad (\text{D.2})$$

Portanto, a Eq. 4.59 fica

$$T_i(E) = \frac{4\Gamma_{i2,R}\Gamma_{i2,L}}{(E - \epsilon_x)^2 + (\Gamma_{i2,L} + \Gamma_{i2,R})^2} \quad , \quad (\text{D.3})$$

que não é mais do que a equação de Breit-Wigner (BREIT; WIGNER, 1936), que se obtém a partir do modelo de um nível ressonante discutido nas Seções 3.3.1 e B. Podemos obter uma expressão similar ao levarmos em conta o conceito de grau de ressonância introduzido na Seção 4.3. Na Eq. 4.70, os termos B_{xx} e D_{xy} são

$$B_{xx} = \Upsilon_{i2,R}\Upsilon_{i2,L} \quad , \quad (\text{D.4})$$

e

$$D_{xx} = (\Upsilon_{i2,L} + \Upsilon_{i2,R})^2 \quad . \quad (\text{D.5})$$

Naturalmente, os termos $C_{xy} = D_{xy} = 0$, de modo que a Eq. 4.70 é

$$T_i(E) = \frac{4\Upsilon_{i2,R}\Upsilon_{i2,L}}{(E - \epsilon_x)^2 + (\Upsilon_{i2,L} + \Upsilon_{i2,R})^2} . \quad (\text{D.6})$$

A baixas temperaturas, $\Upsilon \rightarrow \Gamma$ e então a Eq. D.6 se transforma na Eq. D.3.

Caso 2: Transporte no regime de acoplamento forte

No caso da molécula ter um acoplamento forte com os eletrodos, o parâmetro Γ será pouco afetado pelas mudanças de carga. Nesse caso, $\Gamma_{i1,L} = \Gamma_{i2,L} = \Gamma_{i3,L} = \Gamma_{i,L}$ e $\Gamma_{i1,R} = \Gamma_{i2,R} = \Gamma_{i3,R} = \Gamma_{i,R}$, com o que os três termos do denominador da Eq. 4.61 têm a forma

$$\sum_{x=1}^3 \gamma_x \gamma_x \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} = \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} \sum_{x=1}^3 \gamma_x^2 = \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} . \quad (\text{D.7})$$

Lembrando que $\sum_{x=1}^3 \gamma_x^2 = 1$, os outros dois termos ficam

$$\sum_{x \neq 3} \sum_{y \neq 1} \gamma_x \gamma_y \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} = \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} [(\gamma_1 + \gamma_2)(\gamma_2 + \gamma_3)] , \quad (\text{D.8})$$

$$\sum_{x \neq 1} \sum_{y \neq 3} \gamma_x \gamma_y \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} = \Gamma_{i,R} \Gamma_{i,L} [(\gamma_2 + \gamma_3)(\gamma_2 + \gamma_1)] , \quad (\text{D.9})$$

e, portanto, a subtração das Eqs. D.8 e D.9 leva a

$$\sum_{x \neq 3} \sum_{y \neq 1} \gamma_x \gamma_y \Gamma_{ix,R} \Gamma_{iy,L} - \sum_{x \neq 1} \sum_{y \neq 3} \gamma_x \gamma_y \Gamma_{ix,R} \Gamma_{iy,L} = 0 . \quad (\text{D.10})$$

Então, os termos no denominador da Eq. 4.61 são

$$d_{xx} = \sum_{x=1}^3 \gamma_x \gamma_x (\Gamma_{i,R} + \Gamma_{i,L})^2 = (\Gamma_{i,R} + \Gamma_{i,L})^2 \left(\sum_{x=1}^3 \gamma_x^2 \right) = (\Gamma_{i,R} + \Gamma_{i,L})^2 , \quad (\text{D.11})$$

e

$$d_{xy} = (\Gamma_{i,R} + \Gamma_{i,L})^2 [(\gamma_1 + \gamma_2)(\gamma_2 + \gamma_3) - (\gamma_2 + \gamma_3)(\gamma_2 + \gamma_1)] = 0 , \quad (\text{D.12})$$

tendo que a Eq. 4.61 se simplifica à forma da Eq. D.3. Temos uma situação similar no caso da Eq. 4.70, ela se reduz na forma da Eq. D.6.

APÊNDICE E – IDEMPOTÊNCIA DA MATRIZ Q

Neste Apêndice vamos mostrar que $\hat{\mathbb{Q}}$ da Eq.4.11 é idempotente. Na representação quaterniônica, temos que

$$\hat{\mathbb{Q}} = \begin{pmatrix} \gamma_1\gamma_1 & \gamma_1\gamma_2 & \gamma_1\gamma_3 \\ \gamma_2\gamma_1 & \gamma_2\gamma_2 & \gamma_2\gamma_3 \\ \gamma_3\gamma_1 & \gamma_3\gamma_2 & \gamma_3\gamma_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.1})$$

agora, se multiplicamos $\hat{\mathbb{Q}} \cdot \hat{\mathbb{Q}}$, temos

$$\hat{\mathbb{Q}}^2 = \begin{pmatrix} \gamma_1\gamma_1 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) & \gamma_1\gamma_2 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) & \gamma_1\gamma_3 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) \\ \gamma_2\gamma_1 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) & \gamma_2\gamma_2 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) & \gamma_2\gamma_3 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) \\ \gamma_3\gamma_1 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) & \gamma_3\gamma_2 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) & \gamma_3\gamma_3 \left(\sum_x^3 \gamma_x^2 \right) \end{pmatrix}. \quad (\text{E.2})$$

Lembrando que $\sum_x^3 \gamma_x^2 = 1$, encontramos então que $\hat{\mathbb{Q}}^2 = \hat{\mathbb{Q}}$, sendo esse é um operador projetor.

APÊNDICE F – FORMA EXATA DA FUNÇÃO DE GREEN

Para simplificar o cálculo vamos trabalhar com apenas o dispositivo e um eletrodo, que serão identificados pelos subíndices η e β . Definimos a função de Green não perturbada como

$$G_0^\pm = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix}, \quad (\text{F.1})$$

com a função de Green perturbada sendo

$$G^\pm = \begin{pmatrix} G_{\eta\eta}^\pm & G_{\eta\beta}^\pm \\ G_{\beta\eta}^\pm & G_{\beta\beta}^\pm \end{pmatrix}, \quad (\text{F.2})$$

Usaremos agora a forma usual da série de Dyson,

$$G^\pm = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} + G^\pm \begin{pmatrix} 0 & V_{\eta\beta} \\ V_{\beta\eta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix}, \quad (\text{F.3})$$

de onde

$$G^\pm = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & V_{\eta\beta} \\ V_{\beta\eta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} + G^\pm \begin{pmatrix} 0 & V_{\eta\beta} \\ V_{\beta\eta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & V_{\eta\beta} \\ V_{\beta\eta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} \quad (\text{F.4})$$

$$G^\pm = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm & 0 \end{pmatrix} + G^\pm \begin{pmatrix} V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} & 0 \\ 0 & V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix}. \quad (\text{F.5})$$

Então,

$$G^\pm = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm & 0 \end{pmatrix} + G^\pm \begin{pmatrix} V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\beta}^\pm & 0 \\ 0 & V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} \quad (\text{F.6})$$

e, portanto,

$$G^\pm \begin{pmatrix} I - V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\beta}^\pm & 0 \\ 0 & I - V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix}. \quad (\text{F.7})$$

Se multiplicarmos na esquerda por

$$(G_0^\pm)^{-1} = \begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} (G_{0\eta}^\pm)^{-1} & 0 \\ 0 & (G_{0\beta}^\pm)^{-1} \end{pmatrix}, \quad (\text{F.8})$$

temos então

$$G^\pm \left(\begin{pmatrix} G_{0\eta}^\pm & 0 \\ 0 & G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix}^{-1} - \begin{pmatrix} V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\beta}^\pm & 0 \\ 0 & V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} I & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} & I \end{pmatrix} \quad (\text{F.9})$$

$$G^\pm \left(\begin{pmatrix} (G_{0\eta}^\pm)^{-1} & 0 \\ 0 & (G_{0\beta}^\pm)^{-1} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} G_{0\beta}^\pm & 0 \\ 0 & V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} I & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} & I \end{pmatrix} \quad (\text{F.10})$$

$$G^\pm \begin{pmatrix} E - H_{0\eta} - V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} & 0 \\ 0 & E - H_{0\beta} - V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} & I \end{pmatrix} \quad (\text{F.11})$$

Agora se definirmos se definimos

$$H_\eta = H_{0\eta} - V_{\eta\beta} G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta}, \quad (\text{F.12})$$

e

$$H_\beta = H_{0\beta} - V_{\beta\eta} G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta}, \quad (\text{F.13})$$

podemos escrever

$$G^\pm = \begin{pmatrix} E - H_\eta & 0 \\ 0 & E - H_\beta \end{pmatrix}^{-1} + \begin{pmatrix} 0 & G_{0\eta}^\pm V_{\eta\beta} \\ G_{0\beta}^\pm V_{\beta\eta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E - H_\eta & 0 \\ 0 & E - H_\beta \end{pmatrix}^{-1}, \quad (\text{F.14})$$

de onde obtemos, finalmente

$$G^{\pm} = \begin{pmatrix} (E - H_{\eta})^{-1} & G_{0\eta}^{\pm} V_{\eta\beta} (E - H_{\beta})^{-1} \\ G_{0\beta}^{\pm} V_{\beta\eta} (E - H_{\eta})^{-1} & (E - H_{\beta})^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{\eta\eta}^{\pm} & G_{\eta\beta}^{\pm} \\ G_{\beta\eta}^{\pm} & G_{\beta\beta}^{\pm} \end{pmatrix} , \quad (\text{F.15})$$

que é a função de Green exata projetada na região do dispositivo, onde

$$G_{\eta\eta}^{\pm} = (E - H_{\eta})^{-1} . \quad (\text{F.16})$$

APÊNDICE G – ALGUNS CONCEITOS DE QUÍMICA QUÂNTICA

Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade (density functional theory, DFT) possibilita o cálculo eficaz da densidade eletrônica no estado fundamental de energia e do potencial de ionização de um sistema de muitos elétrons interagentes submetidos a um potencial externo (como o potencial causado pelos núcleos de uma molécula na aproximação de Born-Oppenheimer). Os resultados correspondentes podem ser obtidos sem usar parâmetros de ajuste, superando assim restrições características de outros métodos. Os fundamentos de DFT foram estabelecidos por Hohenberg, Kohn e Sham em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Existem muitos outros métodos *ab initio*, mais exatos ainda, porém demasiado custosos numericamente para serem aplicados a sistemas moleculares grandes. O custo computacional de métodos como interação de configurações (configuration interaction, CI) cresce exponencialmente com o número de elétrons. Em DFT, o tempo computacional evolui como $t \propto N^n$ (n é um inteiro), onde N é o número de elétrons. Nesse método se usa a densidade eletrônica (em vez da função de onda de muitos corpos) como variável para o cálculo da estrutura eletrônica. Os teoremas de Hohenberg-Kohn dão a justificativa para o procedimento, pois permitem relacionar de maneira unívoca a densidade do estado fundamental $n_0(r)$ de um sistema de muitos corpos interagentes com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Temos os dois teoremas (LEVINE, 2014)

- Dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ diferentes, mesmo que só por uma constante, não podem estar associados a uma mesma densidade eletrônica. Isto implica que a energia total de um sistema, incluindo todas as interações, é um funcional único da densidade eletrônica.
- A densidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional da energia $E[\rho]$.

Expandindo a densidade num sistema efetivo de partículas únicas e usando uma representação de orbitais para descrever essas partículas, o número de variáveis é tremendamente reduzido. As equações Kohn-Sham fornecem um esquema eficaz para resolver este sistema para a estrutura eletrônica do estado fundamental. Em contraste com sistema original de muitos corpos, onde (devido à interação) o número de variáveis requeridas para descrever a função de onda cresce exponencialmente com o número de elétrons, as variáveis que descrevem os estados do sistema efetivo de partículas na representação de orbitais

podem ser variadas independentemente na busca da estrutura eletrônica correta. Este procedimento permite reduzir um problema de muitos corpos a um problema efetivo de uma partícula única. Uma vez estabelecido o funcional de energia correta para a densidade, o qual é preciso durante este processo para definir univocamente o sistema efetivo de partícula única, as equações são exatas e incluem todos os efeitos de interação de muitos corpos (HOHENBERG; KOHN, 1964).

O problema de N elétrons se resolve, então, recorrendo a um sistema de equações monoelétrônicas autoconsistentes (as equações de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965)). Estas equações podem ser resolvidas por métodos iterativos.

As equações de Kohn-Sham são da forma

$$f^{KS} \phi_k^{KS} = \varepsilon_k \phi_k^{KS} , \quad (\text{G.1})$$

onde f^{KS} é o operador de Kohn-Sham. Por analogia com o modelo de Hartree-Fock, se definem os spin-orbitais de Kohn-Sham, ϕ_k^{KS} , e as respectivas energias monoelétrônicas. O operador de Kohn-Sham tem a forma

$$f^{KS} = T + V_{KS}(\mathbf{r}) , \quad (\text{G.2})$$

e é a soma de energia cinética $T = -1/2\nabla^2$ com um potencial efetivo (designado como potencial de Kohn-Sham, V_{KS}) que é um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, e assume a forma

$$V_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] . \quad (\text{G.3})$$

Nessa expressão, $V_{ext}(\mathbf{r})$ é um potencial externo, normalmente o potencial atrativo entre os elétrons e os núcleos, V_{ne}

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ne}(\mathbf{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} , \quad (\text{G.4})$$

onde $V_{Hartree}$ é o termo relativo à aproximação de Hartree, ou seja, o *campo médio* sentido por cada elétron devido à interação de Coulomb com todos os demais,

$$V_{Hartree} = \int d\tau' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (\text{G.5})$$

Finalmente, V_{XC} é o termo de correlação e de troca, formalmente definido como

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} . \quad (\text{G.6})$$

Naturalmente é esse último termo, o mais difícil de ser calculado, havendo para ele mais de uma centena de funcionais aproximados para serem escolhidos. O mais simples é a aproximação da *densidade local* (*LDA, local density approximation*), para o qual a energia de correlação e de troca, E_{XC} , é a energia por unidade de volume do gás de elétrons, homogêneo, de densidade constante ρ . Para ele existem tabelas disponíveis de valores calculados pelo método de Monte Carlo. A densidade eletrônica definida em termos dos spin-orbitais de Kohn-Sham pode ser obtida com

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_k^{osoc} |\phi_k^{KS}(\mathbf{r})|^2 . \quad (\text{G.7})$$

As Eqs. G.1 se constituem em um sistema de equações não lineares acopladas que dependem da densidade eletrônica, a qual surge como uma *variável fundamental*. Para efeitos de cálculo computacional, podemos usar um procedimento que se inicia por uma densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ adequadamente escolhida e com a qual se calcula um primeiro valor para V_{KS} . Esse potencial é introduzido nas equações de Kohn-Sham, que, resolvidas, dão os novos valores dos orbitais e das energias. Com esses orbitais se calcula uma nova densidade $\rho(\mathbf{r})$, com a qual se calcula um novo V_{KS} , e assim por diante, até se obter convergência.

Aproximações para a energia de correlação e de troca

Para resolver as Eqs. G.1 temos que conhecer a forma exata do funcional de correlação e de troca. Ocorre que este funcional é desconhecido, e assim temos que fazer aproximações. A energia de correlação e de troca contém a energia cinética de correlação, a energia de troca (que surge do requerimento de antisimetria) e a energia de correlação de Coulomb (relacionado com a repulsão intereletrônica). Entre as aproximações mais comuns, temos a aproximação da densidade local (LDA), a aproximação de gradiente generalizado e algumas outras, híbridas.

A aproximação da densidade local está baseada no fato de que a densidade muda lentamente com a posição, e portanto $E_{xc}[\rho]$ está dado por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} ,$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de correlação mais troca por elétron num gás homogêneo de elétrons com densidade ρ . Assumindo que $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a soma de dois termos, um para a energia de troca e outro para a energia de correlação, e estimando estes valores, obtemos

$$E_{xc}^{LDA} \approx -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} . \quad (\text{G.8})$$

Enquanto a aproximação LDA está baseada em um modelo de gas de elétrons homogêneo, onde E_{xc}^{LDA} é uma função de ρ , um modelo mais elaborado é feito pela aproximação do gradiente corrigido, onde se inclui o gradiente de ρ

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha] = \int f(\rho^\alpha, \nabla \rho^\alpha(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (\text{G.9})$$

Outros modelos bastante usados são os modelos híbridos, como por exemplo o funcional B3LYP definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} , \quad (\text{G.10})$$

onde E_{xc}^{HF} é a energia definida por Hartree-Fock, e os parâmetros $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ e $a_c = 0.81$, os quais foram definidos por ajuste a energias de atomização molecular (LEVINE, 2014). O funcional E_x^{B88} é dado por

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} ,$$

com $\chi_\sigma \equiv |\nabla \rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$ e b é um valor empírico cujo valor é 0.0042. E_c^{VWN} é a expressão para o funcional de correlação LSDA proposto por Vosko, Wilk e Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980). Por último E_c^{LYP} é o funcional de correlação feito por Lee, Yang e Parr (LEE; YANG; PARR, 1988).

O funcional B3PW91 (PERDEW; BURKE; WANG, 1996) tem a mesma forma da Eq. G.10, a diferença é que se substitui o termo E_c^{LYP} por E_c^{PW91} , usando os mesmos valores de a , que é o funcional de correlação proposto por Perdew e Wang em 1991.

Funções de bases

Na moderna química computacional, os cálculos químicos quânticos são realizados usando um conjunto finito de funções básicas. Quando a base finita é expandida em direção a um conjunto completo (infinito) de funções, os cálculos usando tal conjunto de base são considerados próximos ao limite completo do conjunto de bases (CBS). Nesta tese, a função base e orbital atômica são algumas vezes usadas como sinônimos, embora deva ser notado que as funções básicas geralmente não são verdadeiras orbitais atômicas, porque muitas funções básicas são usadas para descrever efeitos de polarização em moléculas.

Dentro do conjunto de base, a função de onda é representada como um vetor, cujos componentes correspondem aos coeficientes das funções de base na expansão linear.

Quando cálculos moleculares são realizados, é comum usar uma base composta de orbitais atômicos, centrados em cada núcleo dentro da molécula (combinação linear de

ansatz orbitais atômicos). O melhor conjunto de bases fisicamente motivadas são orbitais do tipo Slater (STOs), que são soluções para a equação de Schrödinger de átomos semelhantes ao hidrogênio, e decaem exponencialmente longe do núcleo. Embora átomos semelhantes a hidrogênio não possuam interações de muitos elétrons, pode ser demonstrado que os orbitais moleculares de Hartree-Fock e a teoria do funcional de densidade também exibem decaimento exponencial. Além disso, os STOs do tipo S também satisfazem a condição do teorema de Kato no núcleo, o que significa que eles são capazes de descrever com precisão a densidade eletrônica perto do núcleo.

No entanto, o cálculo de integrais com STOs é computacionalmente difícil e mais tarde foi percebido por Frank Boys que os STOs poderiam ser aproximados como combinações lineares de orbitais do tipo Gaussiano (GTOs). Como o produto de dois GTOs pode ser escrito como uma combinação linear de GTOs, integrais com funções de base Gaussianas podem ser escritos de forma fechada, o que leva a uma enorme economia computacional.

Dezenas de conjuntos de base orbital do tipo gaussiano foram publicados na literatura. Esses conjuntos de base geralmente vêm em hierarquias de tamanho crescente, dando um caminho controlado para obter soluções mais precisas, porém a um custo maior.

Os conjuntos de base menores são chamados conjuntos de bases mínimas. Um conjunto mínimo de bases é aquele em que, em cada átomo da molécula, uma única função de base é usada para cada orbital em um cálculo de Hartree-Fock no átomo livre. Para átomos como o lítio, funções de base do tipo p também são adicionadas às funções de base que correspondem aos orbitais 1s e 2s do átomo livre, porque o lítio também tem um estado ligado de 1s2p. Por exemplo, cada átomo no segundo período do sistema periódico (Li-Ne) teria um conjunto de base de cinco funções (duas funções e três funções p).

Funções de bases mínimas

A base mínima mais comum é STO-nG, onde n é um inteiro. Este valor n representa o número de funções primitivas gaussianas que compreendem uma única função de base. Nestes conjuntos de bases, o mesmo número de primitivas gaussianas compreende orbitais centrais e de valência. Conjuntos de bases mínimas normalmente fornecem resultados aproximados que são insuficientes para publicação com qualidade de pesquisa, mas são muito mais baratos do que os de suas contrapartes maiores. Conjuntos de base mínima comumente usados desse tipo são:

- STO-3G
- STO-4G
- STO-6G

Bases de valência dividida

A notação para os conjuntos de bases de valência dividida que surgem do grupo de John Pople é tipicamente $X - YZg$. Neste caso, X representa o número de Gaussianos primitivos compreendendo cada função da base orbital atômica do núcleo. O Y e Z indicam que os orbitais de valência são compostos de duas funções de base cada, a primeira composta de uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas de Y , a outra composta de uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas de Z . Neste caso, a presença de dois números após os hífen implica que este conjunto de base é um conjunto de bases. Conjuntos de bases split-quádruplo e zeta de valência dividida também são usados, denotados como $X-YZWg$, $X - YZWVg$, etc. Aqui está uma lista de conjuntos de base de valência dividida comumente usados desse tipo:

- 3-21G
- 3-21G* - Funções de polarização em átomos pesados
- 3-21G** - Funções de polarização em átomos pesados e hidrogênio
- 3-21+G - Funções difusas em átomos pesados
- 3-21++G - Funções difusas em átomos pesados e hidrogênio.
- 3-21+G* - Funções de polarização e difusa em átomos pesados.
- 3-21+G** - A polarização funciona em átomos pesados e hidrogênio, bem como funções difusas em átomos pesados.