

Leone Carmo Garcia

**Estudo Computacional Sobre as Propriedades
de Transporte Eletrônico de Junções
Contendo Rutenofanos**

Florianópolis

Julho de 2016

Leone Carmo Garcia

**Estudo Computacional Sobre as Propriedades de
Transporte Eletrônico de Junções Contendo
Rutenofanos**

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Química para
a obtenção do Grau de Doutor em
Química, na área de concentração
Físico-Química.

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis

Julho de 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Garcia, Leone Carmo
Estudo computacional sobre as propriedades de
transporte eletrônico de junções contendo rutenofanos /
Leone Carmo Garcia ; orientador, Giovanni Finoto Caramori
Florianópolis, SC, 2016.
144 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Propriedades de transporte eletrônico. 3.
NEGF-DFT. 4. Rutenofanos. I. Caramori, Giovanni Finoto.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Química. III. Título.

Leone Carmo Garcia

**Estudo Computacional Sobre as Propriedades de
Transporte Eletrônico de Junções Contendo
Rutenofanos**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química para a obtenção do Grau de Doutor em Química, na área de concentração Físico-Química.

Esta Tese foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Doutor em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 08 de julho de 2016:

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Maximiliano Segala
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Robson da Silva Oliboni
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Alberto Torres
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis
Julho de 2016

*Este trabalho é dedicado à minha querida avó,
Maria do Carmo (in memoriam)*

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Giovanni Finoto Caramori, pela orientação, paciência e todo conhecimento transmitido ao longo deste período. Seu exemplo de profissionalismo e dedicação é muito superior à média.

Aos meus pais, Maria Divina Luiza Garcia e José Euripedes Garcia, pela excelente educação repassada e grandes exemplos de honestidade.

A meus excelentes sogro e sogra, Sonia Maria Ferreira e Gilberto Ferreira por todo suporte, ajuda prestada, hospitalidade, ética, educação, honestidade, entre uma infinidade de coisas. Dificilmente conhecerei pessoas com tantas qualidades. Este trabalho dificilmente seria realizado sem a imensa ajuda deles. Os sinônimos para gratidão, neste caso, conseguem vagamente expressar o enorme carinho que sinto pelos mesmos. Em um mundo onde o egoísmo está inserido por padrão, acredite, estes dois estão totalmente na contramão e pensam apenas em agradar e ajudar os outros, fazendo apenas o mínimo necessário para si próprios.

A melhor esposa do mundo e amiga Caroline Ferreira Garcia pela compreensão ao longo de todos estes anos, além dos excelentes exemplos de ética, honestidade e profissionalismo. Sou muito grato por toda a ajuda que sempre me prestou ao longo destes anos. Aproveito para parabenizá-la por ser uma excelente e dedicada mãe.

À minha pequena filha Giovana Ferreira Garcia pela fonte de inspiração e carinho.

À minha irmã Lorena Carmo Garcia pela excelente convivência.

Aos meus cunhados Daiane, Fernando e Adilson pela excelente convivência.

Aos meus sobrinhos Benício e Rafaella pelo carinho.

Ao professor Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego pelas valorosas discussões.

Ao Dr. Alberto Torres pelas discussões e valorosas dicas.

Ao Dr. Filipe Camargo Dalmatti Alves Lima pela hospitalidade e conhecimentos transmitidos.

Aos Drs. Philippe Alexandre Divina Petersen, José Maximiano Fernandes Pinheiro Júnior pela hospitalidade e excelente recepção.

À prof.^a Dr.^a Helena Maria Petrilli por toda a ajuda.

Aos colegas dos fóruns de discussão sobre transporte eletrônico, em especial Nick Papior pelas valorosas dicas.

Aos grandes amigos Henrique, Tiago e Rafael pela enorme amizade e apoio nos momentos difíceis.

Aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular pela enorme amizade.

Ao meu primo Jackson Garcia Inácio pelo incentivo à formação, hospitalidade sem precedentes e indicações empregatícias.

Aos amigos Benito e Márcio pela hospitalidade em uma época em que as coisas eram bem mais difíceis.

Ao IFSC pelo excelente programa de incentivo à capacitação.

Ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) pelos recursos computacionais, em especial aos servidores Lindolfo e Luís Fernando pelo comprometimento e ajuda prestada.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da UFSC.

À toda comunidade do software livre.

"...Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que os deuses decidiram que o doador pode retê-lo mesmo que o tenham transmitido..."

Pitágoras de Samos, 570-496 a.C.

Resumo

Investigou-se a influência da natureza de diferentes substituintes sobre as propriedades de transporte eletrônico em junções contendo rutenofanos. Para isto empregou-se uma metodologia que combina funções de Green fora do equilíbrio com teoria do funcional da densidade (NEGF-DFT). Foram investigadas quatro junções contendo o rutenofano de interesse posicionado entre duas superfícies de ouro(111), as quais atuam como eletrodos. O rutenofano não substituído empregado foi o bis([2.2]paraciclofano)rutênio(II)=CC. Posteriormente foram realizadas substituições nos anéis não coordenados, levando-se às seguintes combinações: $(\text{CH}_3)_4\text{-CC-(NO}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_4\text{-CC-F}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{-CC-(CN)}_4$. A transmissão eletrônica a zero volts é constituída praticamente por um autocanal. As substituições restringem as energias nas quais a probabilidade de transmissão é significativa. A condutância no equilíbrio é dependente dos substituintes, sendo que o menor valor refere-se à espécie fluorada. As funções de onda dos autocanais de transmissão revelam que o complexo central acopla-se mais fortemente com o eletrodo da direita. As curvas corrente-voltagem revelam que o efeito NDR está presente nas junções estudadas, sendo o mesmo dependente da voltagem e dos substituintes. Embora as razões de retificação sejam pequenas, as junções contendo rutenofanos apresentam caráter não ôhmico, o que sugere que estes complexos são promissores na obtenção de dispositivos eletrônicos moleculares tais como osciladores e amplificadores de frequência.

Palavras-chaves: Propriedades de Transporte eletrônico. NEGF-DFT. Rutenofanos.

Abstract

The influence of the nature of different substituents on the electronic transport properties of junctions containing ruthenophanes was investigated. For this, a methodology that combines the non-equilibrium Green's function and density functional theory (NEGF-DFT) was employed. Four junctions containing the ruthenophane of interest, disposed between two gold surfaces (111) acting as electrodes were considered. The bis([2.2]paracyclophane)ruthenium(II)=CC was employed as the non-substituted ruthenophane. Further substitutions on the non-coordinated rings were performed, leading to the following substitutions: $(\text{CH}_3)_4\text{-CC-(NO}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_4\text{-CC-F}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{-CC-(CN)}_4$. The electronic transmission at zero bias is composed basically by one eigenchannel. The substitutions restrict the energies on which the transmission probabilities is significant. The equilibrium conductance is dependent on the substituents, and the lower value refers to the fluorinated specie. The wavefunctions on the transmission eigenchannels reveal that the central complex couples more strongly with the right electrode. The current-voltage curves reveals that the NDR effect is present on the studied junctions, and it is dependent on the voltage and on the substituents. Despite the small rectification ratio, the junctions containing ruthenophanes presents a non-ohmic character, which suggests that those complexes are promising to obtain molecular electronic devices such as oscillators and frequency amplifiers.

Key-words: Electron transport properties. NEGF-DFT. Ruthenophanes.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Alguns exemplos de transistores e seus anos de fabricações	37
Figura 2 – Estrutura usual de um transistor	38
Figura 3 – Retificador molecular proposto por Aviram e Ratner	40
Figura 4 – Resposta corrente-voltagem para a junção molecular proposta por Aviram e Ratner	40
Figura 5 – Hemiquinona utilizada por Aviram e coautores para demonstrar experimentalmente as propriedades retificantes de corrente em escala molecular	41
Figura 6 – Estrutura molecular de uma ftalocianina de cobre .	42
Figura 7 – Densidade de estados da superfície modificada de grafite	43
Figura 8 – Tricianoquinodimetaneto de γ -(<i>n</i> -hexadecil)quinolínio	43
Figura 9 – Arranjo molecular estudado por Metzger e coautores	44
Figura 10 – Transporte de elétrons nos sistemas propostos por a) Aviram e Ratner b) Metzger e coautores	44
Figura 11 – Exemplos de ciclofanos.	46
Figura 12 – Exemplos de $[2_n]$ ciclofanos	46
Figura 13 – Exemplos de $[2.2]$ paraciclofanos multicamadas . . .	47
Figura 14 – Exemplo de um rutenofano	49
Figura 15 – Ciclofanos não substituído (superior) e substituído assimetricamente (inferior)	50
Figura 16 – Espectros de transmissão eletrônica calculados para junções constituídas pelos ciclofanos não substituído (cycloCC) e substituído assimetricamente (cycloBN), sob potencial zero	51
Figura 17 – Curvas corrente-voltagem calculadas para as junções moleculares constituídas pelos sistemas substituído e não substituído	51

Figura 18	– Ciclofanos multicamadas consistindo de uma porção doadora (hidroquinona) e outra aceitadora de elétrons (quinona)	52
Figura 19	– Polímero consistindo de unidades monoméricas de [2.2]paraciclofanos e cromo	53
Figura 20	– Exemplo de uma junção molecular	55
Figura 21	– Representação da função de onda de um elétron incidindo sobre uma barreira de potencial	56
Figura 22	– Representação de um potencial arbitrário $V(x)$	57
Figura 23	– Uma amostra conectada a dois reservatórios de elétrons (eletrodos)	59
Figura 24	– Diferentes regiões de uma junção molecular	69
Figura 25	– Rutenofanos avaliados neste estudo	72
Figura 26	– Junções investigadas neste estudo	73
Figura 27	– Superfície de ouro Au(111) empregada como eletrodo nas junções investigadas	74
Figura 28	– Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção 1 (0,0 V)	80
Figura 29	– Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção 2 (0,0 V)	81
Figura 30	– Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção 3 (0,0 V)	82
Figura 31	– Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção 4 (0,0 V)	83
Figura 32	– Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção SM (0,0 V)	85
Figura 33	– DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção 1 (0,0 V)	86
Figura 34	– DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção 2 (0,0 V)	87

Figura 35	–DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção 3 (0,0 V)	88
Figura 36	–DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção 4 (0,0 V)	89
Figura 37	–Condutâncias das junções 1-4 a 0,0 V	91
Figura 38	–Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção 1 (0,0 V; 0,0 eV)	93
Figura 39	–Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção 2 (0,0 V; 0,0 eV)	94
Figura 40	–Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção 3 (0,0 V; 0,0 eV)	95
Figura 41	–Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção 4 (0,0 V; 0,0 eV)	96
Figura 42	–Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção SM (0,0 V; 0,0 eV)	96
Figura 43	–Estados MPSH do complexo 1 no ambiente da junção 1 (0,0 V)	97
Figura 44	–Estados MPSH do complexo 2 no ambiente da junção 2 (0,0 V)	98
Figura 45	–Estados MPSH do complexo 3 no ambiente da junção 3 (0,0 V)	99
Figura 46	–Estados MPSH do complexo 4 no ambiente da junção 4 (0,0 V)	100
Figura 47	–Estados MPSH do composto SM no ambiente da junção SM (0,0 V)	101
Figura 48	–Curvas corrente-voltagem para as junções 1-4	104
Figura 49	–Curva corrente-voltagem para a junção SM	106
Figura 50	–Razões de retificação para as junções 1-4 e SM em função do módulo da voltagem	108
Figura 51	–Curvas de transmissão para a junção 1 no intervalo [-0,7 V, -1,0 V]	111

Figura 52	– Curvas de transmissão para a junção 1 no intervalo [+0,2 V, +0,5 V]	113
Figura 53	– Curvas de transmissão para a junção 1 no intervalo [+0,6 V, +0,9 V]	114
Figura 54	– Curvas de transmissão para a junção 2 no intervalo [-0,2 V, -0,5 V]	115
Figura 55	– Curvas de transmissão para a junção 2 no intervalo [-0,6 V, -0,9 V]	116
Figura 56	– Curvas de transmissão para a junção 2 no intervalo [+0,2 V, +0,5 V]	117
Figura 57	– Curvas de transmissão para a junção 2 no intervalo [+0,6 V, +0,9 V]	118
Figura 58	– Curvas de transmissão para a junção 3 no intervalo [-0,4 V, -0,7 V]	119
Figura 59	– Curvas de transmissão para a junção 3 no intervalo [+0,1 V, +0,4 V]	120
Figura 60	– Curvas de transmissão para a junção 3 no intervalo [+0,7 V, +1,0 V]	122
Figura 61	– Curvas de transmissão para a junção 4 no intervalo [-0,1 V, -0,4 V]	123
Figura 62	– Curvas de transmissão para a junção 4 no intervalo [-0,5 V, -0,8 V]	124
Figura 63	– Curvas de transmissão para a junção 4 no intervalo [+0,2 V, +0,5 V]	126
Figura 64	– Curvas de transmissão para a junção SM no intervalo [-0,7 V, -1,0 V]	127
Figura 65	– Curvas de transmissão para a junção SM no intervalo [+0,7 V, +1,0 V]	128

Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)
BP86	Becke's Exchange Functional and Perdew's Correlation Functional (Funcional de Troca de Becke e Funcional de Correlação de Perdew)
DFT	Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)
DOS	Density of States (Densidade de Estados)
EM	Extended Molecule (Molécula Estendida)
GGA	Generalized Gradient Approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
IVT	Intervalence Transfer (Transferência Intervalência)
LDA	Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia)
MCBJ	Mechanically Controllable Break Junctions (Quebra de Junções Mecanicamente Controlável)
MPSH	Molecular Projected Self-consistent Hamiltonian (Hamiltoniano Autoconsistente Molecular Projetado)

NDR	Negative Differential Resistance (Resistência Diferencial Negativa)
NEGF	Non-Equilibrium Green's Function (Função de Green Fora do Equilíbrio)
D3	Pairwise Dispersion Correction (Correção de Dispersão aos Pares)
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional (Funcional de Troca e Correlação de Perdew–Burke–Ernzerhof)
PDOS	Projected Density of States (Densidade de Estados Projetada)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Microscopia de Varredura por Tunelamento)
STM-BJ	Scanning Tunneling Microscopy–Break Junctions (Microscopia de Varredura por Tunelamento - Quebra de Junções)
SM	No Metal (Sem Metal)
TZVP	Triple Zeta Valence plus Polarization (Valência Tripla com Polarização)

Lista de símbolos

\vec{j}	Densidade de corrente
σ	Condutividade
\vec{E}	Campo elétrico
e	Carga do elétron
T_n	Coefficiente de transmissão
G	Condutância
h	Constante de Planck
m	Massa
\hbar	Constante de Planck sobre 2π
E	Energia total
$V(x)$	Potencial
$\psi(x)$	Função de onda
a_i, b_i	Amplitude da onda ($i = 1, 2$)
x	Posição
k	Vetor de onda
\hat{S}	Matriz espalhamento
r, r'	Amplitude de reflexão
t, t'	Amplitude de transmissão
$f_\alpha(E)$	Função de distribuição de Fermi do eletrodo $\alpha = L, R$

μ_α	Potencial químico do eletrodo $\alpha = L, R$
k_B	Constante de Boltzmann
T_α	Temperatura do eletrodo $\alpha = L, R$
\hat{a}_{L1}	Operador de aniquilação para o canal transversal de entrada 1 no eletrodo L
\hat{b}_{L1}	Operador de aniquilação para o canal transversal de saída 1 no eletrodo L
\hat{a}_{R1}	Operador de aniquilação para o canal transversal de entrada 1 no eletrodo R
\hat{b}_{R1}	Operador de aniquilação para o canal transversal de saída 1 no eletrodo R
\hat{r}, \hat{r}'	Matriz bloco de reflexão
\hat{t}, \hat{t}'	Matriz bloco de transmissão
$\hat{I}_L(t)$	Operador corrente
t	Tempo
$\hat{a}_{Ln}^\dagger(E)$	Operador de criação para o canal transversal de entrada n e energia E no eletrodo L
$\hat{a}_{Ln}(E')$	Operador de aniquilação para o canal transversal de entrada n e energia E' no eletrodo L
$\hat{b}_{Ln}^\dagger(E)$	Operador de criação para o canal transversal de saída n e energia E no eletrodo L
$\hat{b}_{Ln}(E')$	Operador de aniquilação para o canal transversal de saída n e energia E' no eletrodo L
I	Corrente
$\langle I_L \rangle$	Corrente no eletrodo L

$\hat{t}^\dagger(E), \hat{t}(E)$	Transposta da matriz de transmissão e matriz de transmissão
Tr	Traço
E_F	Energia de Fermi
$\mathbf{H}(x)$	Operador hamiltoniano em uma dimensão
$G(x, x')$	Função de Green
$\delta(x - x')$	Função delta de Dirac
$G(x - x', E)$	Função de Green
ν	Vetor de onda sobre a massa
x'	Posição
η	Infinitesimal de energia
$G^r(x, x')$	Função de Green retardada
$\mathbf{1}$	Operador identidade
$\mathbf{G}^{r,a}(E)$	Matriz das funções de Green retardada (avançada)
ϵ_n	Energia do estado n
$ \psi_n\rangle, \langle\psi_n $	Autofunções do operador hamiltoniano
$\rho(\mathbf{r}, E)$	Densidade local de estados
$\delta(E - \epsilon_n)$	Função delta de Dirac
$G^{r,a}(\mathbf{r}, E)$	Função de Green retardada, avançada
$\langle\mathbf{r} , \mathbf{r}\rangle$	Vetor posição
Im	Parte imaginária
$\rho_i(E)$	Densidade de estados projetada sobre o sítio i

$G_{ii}^{r,a}(E)$	Função de Green retardada, avançada do sítio i
\mathbf{H}	Matriz hamiltoniana incluindo-se perturbação
\mathbf{H}_0	Matriz hamiltoniana sem perturbação
\mathbf{V}	Matriz que descreve a perturbação imposta a um sistema
$\mathbf{g}^{r,a}(E)$	Matriz das funções de Green retardada (avançada) para um sistema não perturbado
$\mathbf{G}^{r,a}$	Matriz das funções de Green retardada (avançada) para um sistema perturbado
\mathbf{H}_L	Matriz hamiltoniana do eletrodo L
\mathbf{H}_R	Matriz hamiltoniana do eletrodo R
Σ_L, Σ_R	Matriz autoenergia do eletrodo L (R)
$\mathbf{V}_L, \mathbf{V}_L^\dagger$	Matriz (transposta) que descreve a interação do eletrodo L com a região EM
$\mathbf{V}_R, \mathbf{V}_R^\dagger$	Matriz (transposta) que descreve a interação do eletrodo R com a região EM
\mathbf{H}_c	Matriz hamiltoniana da região EM
$\psi_l(\vec{x})$	Estado no eletrodo em função de uma base
$c_{l\mu}$	Coefficiente de expansão para um estado no eletrodo
$\phi_\mu(\vec{x})$	Base compoendo a expansão do estado em um eletrodo
$c_{l\mu}^0, c_{l\nu}^0$	Coefficiente para o estado em um eletrodo desacoplado
$\mathbf{G}(z)$	Função de Green retardada para uma junção levando-se em conta o acoplamento com os eletrodos
z	Energia para um estado incluindo-se infinitesimal

ϵ_l	Energia de um estado em um eletrodo
δ	Infinitesimal de energia
$\mathbf{g}_{\mu\nu}^L(\epsilon)$	Função de Green do eletrodo (L) desacoplado
$I(V)$	Corrente um função de uma voltagem
$T(\epsilon, V)$	Função de transmissão total
Å	Ângstrom
G_0	Unidade de condutância quântica
$\Sigma_L(\epsilon)$	Matriz autoenergia do eletrodo L
$\Sigma_L^\dagger(\epsilon)$	Matriz transposta autoenergia do eletrodo L
$\mathbf{g}^L(\epsilon)$	Matriz função de Green para o eletrodo L desacoplado
$\Gamma_L(z)$	Função alargamento para o eletrodo L
$\Gamma_R(z)$	Função alargamento para o eletrodo R
$\mathbf{G}(\epsilon)$	Matriz funções de Green retardadas para a junção
$\mathbf{G}^\dagger(\epsilon)$	Matriz transposta funções de Green retardadas para a junção
R	Razão de retificação
$ I(+V) $	Módulo da corrente sob voltagem $+V$
$ I(-V) $	Módulo da corrente sob voltagem $-V$

Sumário

Apresentação da Tese	31
Objetivos	33
Objetivo Principal	33
Objetivos Específicos	33
I Fundamentação Teórica	35
1 Introdução	37
2 Teoria	55
1 Introdução	55
2 A Matriz Espalhamento	57
3 O Formalismo de Landauer	58
4 Limitações da Abordagem do Espalhamento	61
5 Funções de Green para Sistemas de Elétrons não Intera- gentes	62
3 Metodologia	67
1 Introdução	67
2 Métodos Computacionais	71
II Resultados e Discussão	77
4 Funções de Transmissão	79
1 Funções de Transmissão no Equilíbrio (0,0 V)	79
2 Funções de Onda dos Autocanais de Transmissão no Equilíbrio	92

5 Estados MPSH	97
1 Estados MPSH no Equilíbrio (0,0 V)	97
6 Curvas Corrente-Voltagem	103
1 Curvas Corrente-Voltagem	103
2 Funções de Transmissão Fora do Equilíbrio	110
7 Considerações Finais	129
1 Conclusões e Principais Constatações	129
Referências	131

Apresentação da Tese

Esta tese está dividida em duas partes principais: I) Fundamentação Teórica e II) Resultados e Discussão. Dividiu-se a primeira parte em 3 capítulos: Introdução, Teoria e Metodologia. A segunda parte é composta por 4 capítulos: Funções de Transmissão, Estados MPSH, Curvas Corrente-Voltagem e Considerações Finais.

Na primeira parte fez-se uma revisão bibliográfica, expondo os principais conceitos da eletrônica convencional e como estes relacionam-se com o campo da eletrônica molecular. Procurou-se citar várias referências que mostram os indícios de como os ciclofanos se inserem neste campo cada vez maior.

Na segunda parte procurou-se dividir a discussão dos resultados em uma sequência que acredita-se ser adequada e que fornecesse subsídios para as seções seguintes. Na medida do possível tentou-se uma introdução didática para cada conjunto de resultados.

Parte dos resultados sobre as propriedades de transporte eletrônico foram publicados (*Chemical Physics*, **2016**, **Transport Properties of Ruthenophanes - A Theoretical Insight**). Este artigo corresponde aos capítulos 4, 5 e 6 da tese. Além deste trabalho, salienta-se que durante o período de doutoramento outras duas publicações envolvendo rutenofanos foram aceitas: *Organometallics*, **2014**, 33(9), 2301 e *Dalton Transactions*, **2014**, 43(39), 14710. Estes dois artigos relacionam-se indiretamente com a tese, atestando a validade do nível de teoria empregado para a otimização das estruturas dos rutenofanos.

Objetivos

Objetivo Principal

O foco principal deste trabalho foi investigar, sob o ponto de vista teórico, as propriedades de transporte eletrônico em junções contendo rutenofanos. Para isto empregou-se uma metodologia que combina funções de Green fora do equilíbrio com teoria do funcional da densidade (NEGF-DFT).

Objetivos Específicos

- i Investigar como as propriedades de transporte eletrônico são modificadas pela presença simultânea de substituintes elétron-doadores (CH_3) e elétron-aceitadores (F, CN e NO_2) nos anéis não coordenados dos rutenofanos.
- ii Inspeccionar se as junções contendo rutenofanos são retificadoras de corrente, vislumbrando aplicações como diodos moleculares.
- iii Constatar a existência de efeito NDR nas junções investigadas, almejando possíveis aplicações em dispositivos moleculares.
- iv Fornecer uma interpretação do ponto de vista dos orbitais moleculares para as propriedades de transporte eletrônico.
- v Verificar o efeito do rutênio nas propriedades de transporte eletrônico das junções.

Parte I

Fundamentação Teórica

1 Introdução

Nos dias atuais, indivíduos de boa parte do planeta se beneficiam das aplicações dos dispositivos eletrônicos. Telefones, computadores, relógios, equipamentos médicos, televisores, sistemas de posicionamento global, entre muitos outros, todos utilizam circuitos integrados, os quais por sua vez são constituídos por transistores, sendo que os mesmos atuam como se fossem válvulas para o fluxo eletrônico [1]. Estes transistores são os elementos básicos dos circuitos integrados. A Figura 1 mostra alguns modelos de transistores bem como os anos em que foram fabricados.

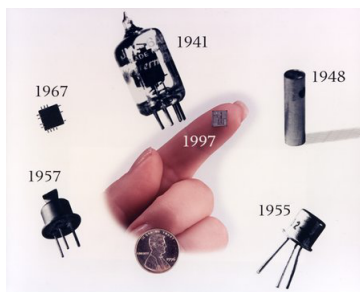


Figura 1 – Alguns exemplos de transistores e seus anos de fabricações. Reproduzido com a permissão de *The Porticus Centre, Beatrice Technologies, Inc., Subsidiary of Beatrice Companies, Inc.*

Observa-se, evidentemente, uma redução no tamanho de tais transistores, sendo que a Figura 2 mostra esquematicamente a estrutura de um transistor. Tal redução fica evidenciada quando comparam-se os anos de fabricações e número de transistores dos processadores 80286 (1982, 134.000 transistores) e i7 (2012, 1.400.000.000 transistores) [2, 3], ou seja, um número muito maior de transistores foi adicionado a chips de tamanhos semelhantes. Segundo a lei de Moore [4], o número de transistores adicionados por centímetro quadrado de silício dobra a cada

18 meses. Tal questão se deve, em parte, ao fato do processo conhecido como litografia ser cada vez mais aperfeiçoado [5], permitindo a adição de transistores cada vez menores aos circuitos integrados. Uma vez que o poder de processamento de certa forma está atrelado ao número de transistores, é desejável continuar miniaturizando os mesmos.

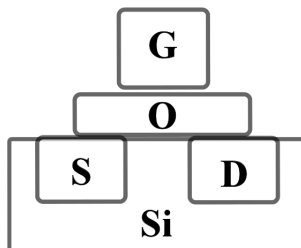


Figura 2 – Estrutura usual de um transistor. Dependendo da voltagem impelida pelo portão G , uma corrente elétrica pode se estabelecer entre a fonte S e o dreno D . Este é o princípio básico de operação de um transistor. O denota uma camada de óxido de silício.

A necessidade de miniaturizar nos leva a pensar em utilizar como transistores moléculas ou mesmo átomos. Isto já foi feito em algumas ocasiões. Fuechsle [6] e colaboradores reportaram em 2012 o posicionamento de um átomo de fósforo sobre uma superfície de silício. Eles realizaram medidas de transporte eletrônico que atestaram a presença de um transistor “mono-atômico”. Por outro lado, Xiang e colaboradores [7] demonstraram em 2013 como a voltagem do portão G (Figura 2) modula a corrente que flui através de uma molécula (benzenoditiolato) ancorada entre três eletrodos de ouro. Estes resultados integram a chamada eletrônica molecular.

Na eletrônica molecular, moléculas individuais são usadas como elementos ativos (sensores, *switches*, etc) ou passivos (retificadores de corrente) em dispositivos eletrônicos [8–10]. Trata-se de um campo promissor, já que no mesmo é possível combinar a versatilidade das propriedades químicas dos compostos com a condutibilidade elétrica

dos sólidos metálicos e semicondutores [11, 12]. É evidente que acessar as propriedades de moléculas individuais requer o domínio de técnicas experimentais altamente complexas, tais como STM (Microscopia de Varredura por Tunelamento) [13], AFM (Microscopia de Força Atômica) [14], MCBJ (Quebra de Junção Mecanicamente Controlável) [15] e STM-BJ (Microscopia de Varredura por Tunelamento - Quebra de Junção) [16].

Uma abordagem muito utilizada consiste em obter um arranjo do tipo eletrodo-molécula-eletrodo (junção molecular). Isto pode ser feito por meio de técnicas de quebra de junção tais como STM-BJ [10, 17] e MCBJ [9, 12]. Neste sentido, observa-se um grande avanço tanto no campo experimental quanto no teórico [11]. Métodos sintéticos têm permitido a produção de dispositivos eletrônicos moleculares constituídos por monocamadas moleculares dispostas entre eletrodos metálicos [18], além de ser possível realizar medidas das propriedades de transporte resultantes, tais como condutância e respostas corrente-voltagem [11]. Técnicas tais como STM, AFM, MCBJ e STM-BJ, têm permitido o exame sistemático e detalhado de relações estrutura-transporte em moléculas. Nota-se também um grande avanço em promover outros estímulos em junções moleculares além do campo elétrico [17]. Atualmente é possível acessar respostas a gradientes de temperatura [19], tensão mecânica [20], irradiação com laser [21], interferência quântica [22] e spintrônica [23].

Seria impossível falar sobre eletrônica molecular sem citar a contribuição de Aviram e Ratner [24]. Na década de 70, tais pesquisadores consideraram a possibilidade de utilizar um análogo molecular de uma junção p-n¹ atuando como retificador de corrente. Na ocasião, os pesquisadores idealizaram tal junção molecular constituída por uma molécula orgânica possuindo uma porção elétron-doadora (tetratiofulva-

¹ p denota um semicondutor de silício dopado com um elemento do grupo 13, por exemplo boro ou gálio, portanto causando lacunas eletrônicas no material. n significa que a dopagem foi realizada com um elemento do grupo 15, resultando em um dispositivo com excesso de elétrons.

leno) e outra elétron-aceitadora (tetracianoquinodimetano) (Figura 3) e calcularam as respostas corrente-voltagem. O arranjo exibiu propriedades retificantes de corrente, ou seja, a voltagem aplicada fez com que os níveis de energia moleculares permitam a passagem de corrente em um sentido mas não em outro (Figura 4) [24].

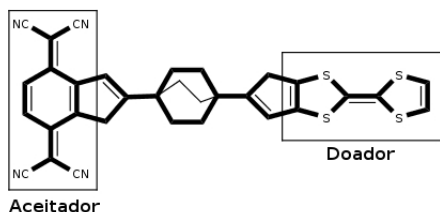


Figura 3 – Retificador molecular proposto por Aviram e Ratner.

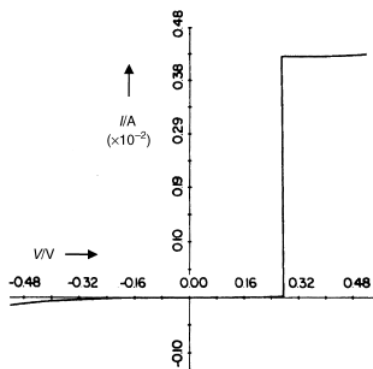


Figura 4 – Resposta corrente-voltagem obtida para a junção molecular constituída pela molécula indicada na Figura 3. Reproduzido a partir de AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular rectifiers. **Chemical Physics Letters**, v. 29, n. 2, p. 277–283, 1974. *Copyright* (1974). Reproduzido com a permissão de *Elsevier*.

Após esta proposta teórica inicial, esforços foram devotados à demonstração experimental de que moléculas individuais podem atuar como retificadores de corrente ou *switches*. Aviram e coautores [25], na ocasião membros da divisão de pesquisa da IBM, utilizaram uma mono-

camada automontada de uma hemiquinona sobre uma fina superfície de ouro (Figura 5). A varredura de voltagens através de uma sonda STM estaticamente localizada sobre a superfície metálica recoberta com a hemiquinona foi realizada, enquanto monitorava-se a corrente resultante. Os resultados apontaram para um comportamento retificante, com apreciável fluxo de corrente apenas sob potenciais negativos. Verificou-se que a porção catecólica da hemiquinona atua como doadora de elétrons, ao passo que a quinona atua como aceitadora.

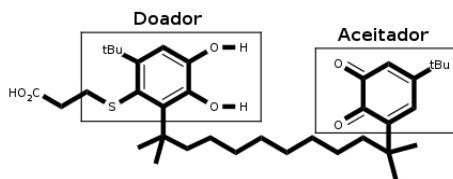


Figura 5 – Hemiquinona utilizada por Aviram e coautores para demonstrar experimentalmente as propriedades retificantes de corrente em escala molecular.

Outra tentativa de demonstrar o comportamento retificante de um sistema molecular foi realizado por Pomerantz e coautores [26]. Neste caso, empregou-se uma superfície de grafite pirolítico altamente orientado, e após a acidificação da mesma adicionou-se fitalocianina de cobre à superfície do grafite (Figura 6).

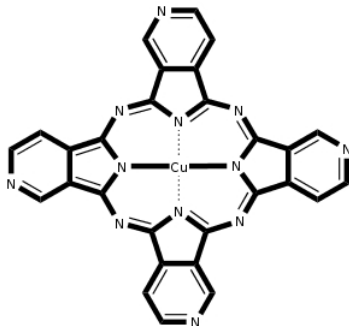


Figura 6 – Estrutura molecular de uma ftalocianina de cobre.

Constatou-se as propriedades retificantes deste sistema, porém diferentemente das idéias originais de Aviram, este sistema não possui unidades elétron-doadoras e elétron-aceitadoras óbvias. Os autores do trabalho empregaram espectroscopia de fotoelétrons UV para verificar a densidade de estados (DOS) da superfície modificada de grafite a fim de elucidar o mecanismo retificante. A Figura 7 mostra estes resultados. Sumarizando, nota-se que sob uma voltagem de $-1,3$ V, aplicada pela sonda STM, um máximo na densidade de estados coincide com o nível de Fermi da sonda, permitindo a troca de elétrons entre a mesma e a superfície (mais precisamente entre a ftalocianina e a sonda). O mesmo não ocorre a $0,0$ V, reflexo da incompatibilidade entre a densidade de estados e o nível de Fermi da sonda (surge assim o comportamento retificante).

Outro tipo de retificador molecular foi proposto por Metzger e coautores [27]. Neste caso foram utilizados filmes de Langmuir-Blodgett de tricianoquinodimetaneto de γ -(*n*-hexadecil)quinolínio (Figura 8) entre eletrodos de alumínio. Este composto possui uma parte doadora (quinolínio) e outra receptora de elétrons (tricianoquinodimetaneto) separadas por uma ponte π (D- π -A), ao passo que no sistema proposto por Aviram e Ratner temos um sistema do tipo (D- σ -A). Para explicar as propriedades retificantes de um arranjo contendo sistemas D- π -A, como

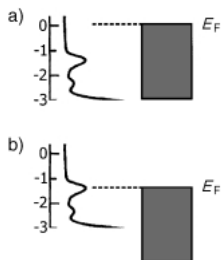


Figura 7 – Densidade de estados da superfície modificada de grafite. E_F denota o nível de Fermi da sonda STM. a) Voltagem 0,0 V. b) Voltagem -1,3 V. Reproduzido com a permissão de *John Wiley and Sons* a partir de CARROLL, R. L.; GORMAN, C. B. *The Genesis of Molecular Electronics*. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 23, p. 4378–4400, 2002.

o ilustrado na Figura 9, Metzger e coautores propuseram que no estado fundamental tal sistema era constituído por uma mistura de moléculas em suas formas neutras e zwitteriônicas, além de que a transferência de elétrons intramolecular seria a responsável pelo comportamento retificante (Figura 10).

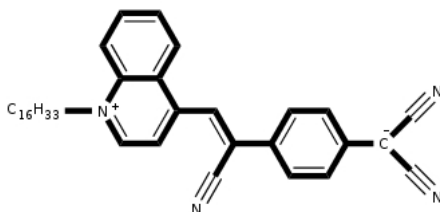


Figura 8 – Tricianoquinodimetaneto de γ -(*n*-hexadecil)quinolínio.

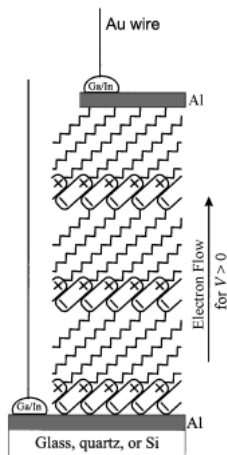


Figura 9 – Arranjo estudado por Metzger e coautores. Nota-se a presença de um filme consistindo de tricianoquinodimetaneto de γ -(*n*-hexadecil)quinolínio entre eletrodos de alumínio. Reproduzido com a permissão de *John Wiley and Sons* a partir de CARROLL, R. L.; GORMAN, C. B. *The Genesis of Molecular Electronics*. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 23, p. 4378–4400, 2002.

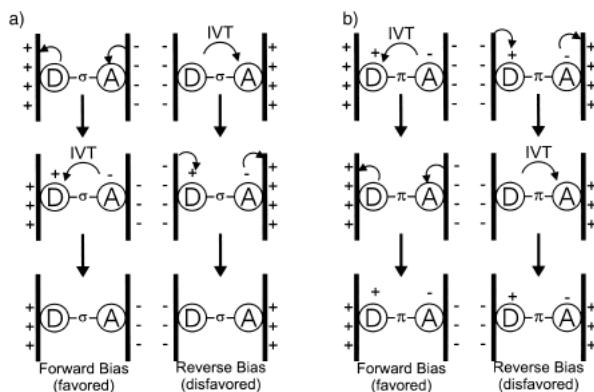


Figura 10 – Transporte de elétrons nos sistemas propostos por a) Aviram e Ratner b) Metzger e coautores. IVT denota transferência inter-valência. As barras verticais representam os eletrodos. Reproduzido com a permissão de *John Wiley and Sons* a partir de CARROLL, R. L.; GORMAN, C. B. *The Genesis of Molecular Electronics*. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 23, p. 4378–4400, 2002.

A busca por junções moleculares que exibam propriedades retificantes de corrente, comportando-se portanto como diodos moleculares, continua muito ativa [28–35]. Em 2009, Kiguchi e Murakoshi [36] demonstraram que moléculas possuindo sistemas π altamente conjugados (tais como C_{60}) exibem condutância comparável à de contatos metálicos atômicos. Eles verificaram que é possível ligar moléculas aos eletrodos diretamente, sem grupos ancorantes, e ainda assim experimentar maior condutância que no caso de existir tais grupos. Além deste tipo de sistema, vários outros compostos são empregados na investigação de propriedades de transporte eletrônico: benzenoditiolato [37], poliacenos e polifenantrenos [38], naftalenoditiol [39], nanofolhas de grafite [40], parafenilenoditiolato [41], diarilperfluorociclopenteno [42], compostos sanduíches de cromo [43], fragmentos curtos de DNA [44], nanografenos [45], ftalocianinas [46] e ciclofanos [43, 45, 47, 48].

Os ciclofanos (Figura 11) são compostos contendo um ou mais anéis aromáticos, os quais possuem o número máximo de ligações duplas não cumulativas, anéis estes conectados por pontes de cadeias saturadas ou insaturadas como componentes de um anel maior [49]. O número de sistemas aromáticos que podem ser mantidos empilhados face-a-face não se limita a dois como é o caso dos $[2_n]$ ciclofanos da Figura 12 (o n denota o número de pontes conectando as porções aromáticas). Muitos trabalhos demonstram as sínteses e determinações de propriedades dos ciclofanos multicamadas [50–59]. A Figura 13 demonstra alguns exemplos destes compostos.

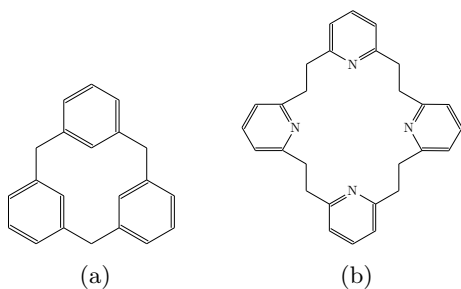


Figura 11 – Exemplos de ciclofanos. (a)[1.1.1]metaciclofano, (b)[2.2.2.2](2,6)piridinofano. Os números entre colchetes representam a quantidade e o tamanho das pontes entre os anéis. Fonte: Alechania Misturini (2016).

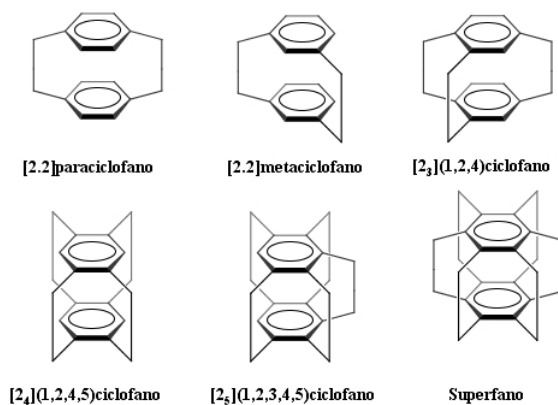


Figura 12 – Exemplos de $[2_n]$ ciclofanos [61].

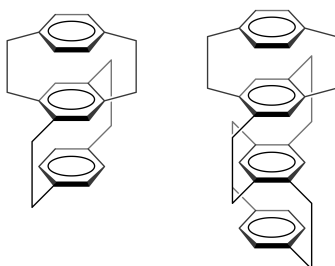


Figura 13 – Exemplos de [2.2]paraciclofanos multicamadas. [2.2] denota duas pontes conectando os anéis aromáticos, sendo cada uma constituída por dois carbonos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

A classe dos ciclofanos sempre atraíram a atenção dos pesquisadores, devido às suas características peculiares [62], tais como grandes tensões geométricas [63] e fortes interações entre os sistemas π de seus anéis [64], o que acarreta propriedades tais como deslocamento batocrômico e aumento da basicidade π [65]. Em pouco tempo tais compostos se tornaram modelos na investigação de diversas questões tais como: (i) obtenção de complexos de transferência de carga intramolecular [57,66,67], (ii) reações transanulares para a obtenção de sistemas aromáticos polinucleares do tipo pireno [68], (iv) testes de teorias sobre corrente de anéis [69], (v) obtenção de substratos catalíticos [70], dentre outras. Esta classe de compostos tem encontrado diversos empregos em diferentes áreas, tais como: sínteses assimétricas [71], catálises seletivas [72], química supramolecular [73], mediadores de interações entre biomateriais e o organismo e receptores sintéticos de ânions que exibem funções biológicas, por exemplo carboxilatos e fosfatos [74].

Uma propriedade inerente aos ciclofanos é o seu forte caráter π -doador devido à interação π - π entre seus anéis [75], podendo servir como ligantes- π para metais de transição, formando assim compostos organometálicos que exibem interações cátion- π [60,76], as quais são reconhecidas como interações não-covalentes [77], sendo importantes no desenvolvimento de materiais moleculares [78] e receptores sintéticos [79].

Um grande número de complexos metálicos de ciclofanos são conhecidos e existem exemplos envolvendo diversos íons de metais de transição: Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Ag e U [80]. De particular interesse são os complexos metálicos dos $[2_n]$ ciclofanos, pois a interação entre os elétrons- π de seus anéis é forte o suficiente para que estes compostos comportem-se como um sistema π único com respeito às suas propriedades químicas e físicas [81,82]. Grande quantidade de complexos combinando íons rutênio e ciclofanos, denominados rutenofanos, já foram sintetizados e polímeros constituídos por esses compostos possuem propriedades únicas tais como deslocalização eletrônica, logo é possível empregar os rutenofanos como materiais condutores [52,83-87].

A Figura 14 exhibe um exemplo de um rutenofano.

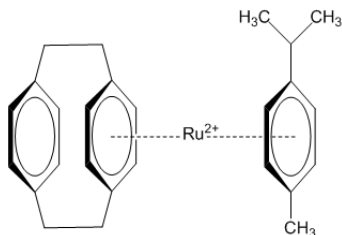


Figura 14 – Exemplo de um rutenofano. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

No que se refere à exploração das propriedades de transporte eletrônico dos ciclofanos (sob o ponto de vista teórico), é importante citar a contribuição do grupo de Kazunari Yoshizawa [47, 48, 59]. Eles verificaram que substituindo-se assimetricamente (com boro e nitrogênio) o antantrenofano da Figura 15a, obtinha-se a espécie da Figura 15b, sendo o gap HOMO-LUMO reduzido de 6,4 eV para 3,5 eV [45]. Tal redução implica que canais de condução² surgem em potenciais mais baixos.

² Canal de condução é um estado eletrônico que auxilia os elétrons a cruzarem a junção

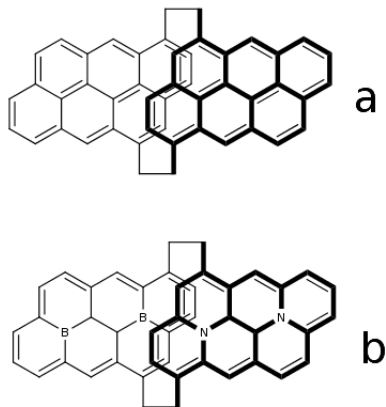


Figura 15 – Ciclofanos não substituído (superior) e substituído assimetricamente (inferior) [45].

A Figura 16 ilustra o espectro de transmissão eletrônica de junções moleculares (metal-molécula-metal) constituídas por estes dois sistemas acoplados a eletrodos de ouro, sob potencial zero. Verificou-se que a espécie não substituída não apresenta picos de transmissão próximos ao nível de Fermi dos eletrodos, ao passo que isto ocorre com a espécie substituída. Isto quer dizer que a condutância do sistema substituído é maior. Nota-se também a presença de estados eletrônicos (em vermelho) próximos ao nível de Fermi para a espécie substituída. Estes estados eletrônicos atuam como canais de condução, permitindo o fluxo de elétrons através da junção molecular. Outra importante constatação está ilustrada na Figura 17, na qual notam-se claramente as propriedades retificantes do sistema substituído.

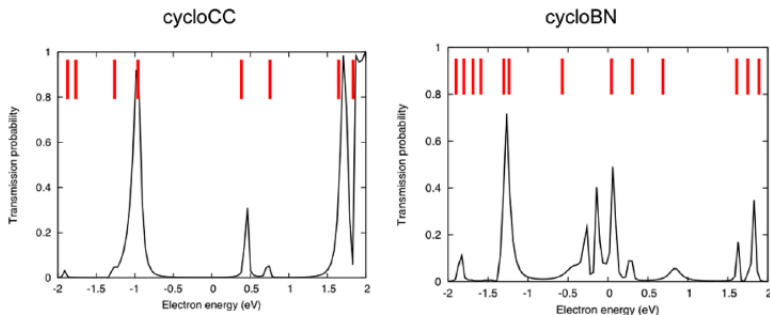


Figura 16 – Espectros de transmissão eletrônica calculados para junções constituídas pelos ciclofanos não substituído (cycloCC) e substituído assimetricamente (cycloBN), sob potencial zero. As linhas vermelhas representam os níveis de energia dos ciclofanos. Reproduzido com permissão a partir de STAYKOV, A.; LI, X.; TSUJI, Y.; YOSHIKAWA, K. Current Rectification in Nitrogen- and Boron-Doped Nanographenes and Cyclophanes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18451–18459, 2012. *Copyright* (2012) American Chemical Society.

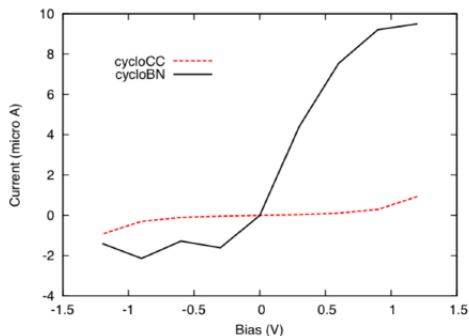


Figura 17 – Curvas corrente-voltagem calculadas para as junções moleculares constituídas pelos sistemas substituído e não substituído. Reproduzido com permissão a partir de STAYKOV, A.; LI, X.; TSUJI, Y.; YOSHIKAWA, K. Current Rectification in Nitrogen- and Boron-Doped Nanographenes and Cyclophanes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18451–18459, 2012. *Copyright* (2012) American Chemical Society.

Outro trabalho envolvendo ciclofanos consistiu em avaliar as propriedades retificantes de corrente em sistemas com multicamadas contendo uma porção doadora e outra aceitadora de elétrons (Figura 18) [59]. Verificou-se que o sistema constituído por quatro camadas apresenta as melhores características retificantes de corrente.

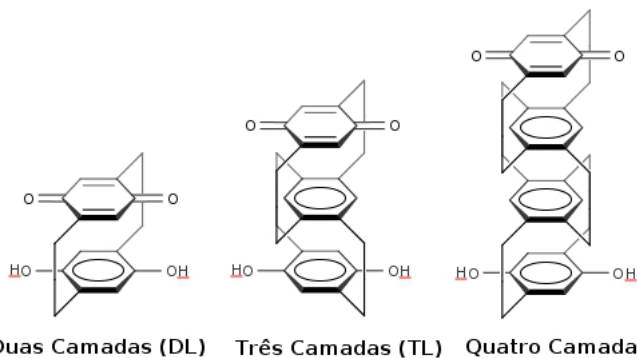


Figura 18 – Ciclofanos multicamadas consistindo de uma porção doadora (hidroquinona) e outra aceitadora de elétrons (quinona).

Jiang [43] e coautores demonstraram que polímeros consistindo de unidades monoméricas de [2.2]paraciclofanos e cromo no estado de oxidação zero (Figura 19) são potenciais candidatos para a produção de nanofios. Isto se deve ao fato de estes compostos serem acessíveis sinteticamente e estáveis nas condições às quais serão submetidos como nanofios, apresentam rigidez direcional, flexibilidade rotacional e boa condutância devido às interações π - π estendidas por todo o nanofio. Em um trabalho mais recente, Castellano e coautores [88] propuseram alguns complexos bimetálicos de cobre(II) contendo ciclofanos os quais podem atuar como dispositivos multifuncionais. Estes complexos por meio de fotoexcitação mudam a comunicação magnética entre os centros metálicos, podendo portanto atuar como filtros de spin ou acopladores magnéticos moleculares.

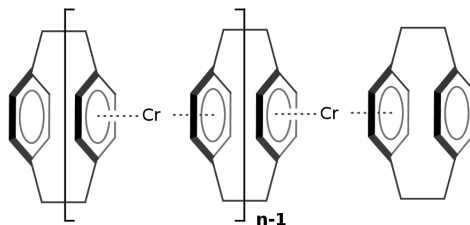


Figura 19 – Polímero consistindo de unidades monoméricas de [2.2]paraciclofanos e cromo.

É evidente que métodos sintéticos e ferramentas analíticas têm contribuído para vislumbrar uma tecnologia baseada em dispositivos eletrônicos constituídos por moléculas individuais. Neste sentido, a eletrônica molecular, ainda que promissora, está longe de disponibilizar um aparato com aplicações cotidianas, tal como a microeletrônica tem feito ao longo das décadas [89,90]. Vale lembrar que o sucesso alcançado com a tecnologia do silício se deve em parte ao uso de ferramentas teóricas para modelar tais dispositivos [91]. Com estas idéias em mente, é natural explorar, sob o ponto de vista teórico, candidatos a dispositivos moleculares. Como relatado na literatura [47,59], os ciclofanos podem se comportar como retificadores de corrente, um dos mais simples dispositivos eletrônicos. Somado a isto, combinar esta classe de compostos com o rutênio (formando assim os rutenofanos) tem se mostrado factível experimentalmente [84,92–94]. Portanto, é de considerável relevância se explorar as propriedades de transporte eletrônico em junções moleculares constituídas por rutenofanos.

2 Teoria

1 Introdução

Quando lidamos com transporte de elétrons através de junções moleculares (Figura 20), muitas teorias aplicadas a sistemas macroscópicos falham, por exemplo a lei de Ohm [95, 96], representada na Equação 2.1. Nesta equação, \vec{j} denota a densidade de corrente, σ a condutividade e \vec{E} o campo elétrico. Para condutores em escala nanométrica é necessário uma descrição que leve em conta a natureza quântica do problema [18, 95].

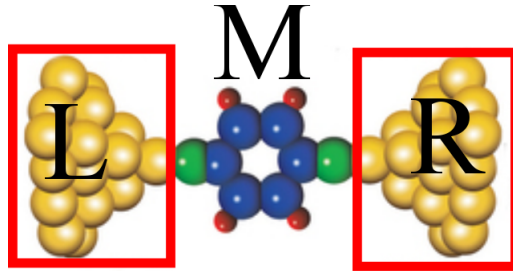


Figura 20 – Exemplo de uma junção molecular. L e R denotam os eletrodos (reservatórios de elétrons). M representa a molécula central (espalhador). Reproduzido (adaptado) com a permissão de Macmillian Publishers Ltd: **Nature**, LEE, W.; KIM, K.; JEONG, W.; et al. Heat dissipation in atomic-scale junctions. *Nature*, v. 498, n. 7453, p. 209–212, 2013. *Copyright* (2013).

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.1)$$

Um elétron partindo do eletrodo L incide na molécula M (barreira de potencial) e alcança o eletrodo R. Esta situação pode ser simplificada e ilustrada através da Figura 21, sendo que esta versão simplificada do fenômeno, ainda que simples, captura a essência física de um ente central para o transporte eletrônico: o tunelamento [18]. Tal

figura ilustra um elétron com energia E incidindo pela esquerda em uma barreira de potencial V (centro espalhador). A mecânica quântica nos diz que mesmo que E seja menor que V , existe uma probabilidade não nula de o elétron atravessar a barreira. Este fenômeno é conhecido como tunelamento, o qual é primordial para a descrição das propriedades de transporte eletrônico em junções moleculares [97, 98].

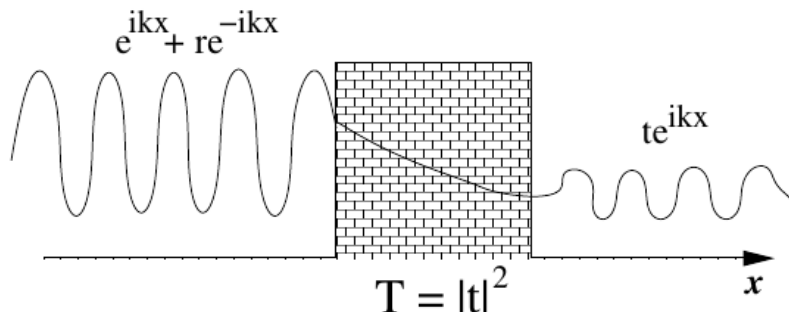


Figura 21 – Representação da função de onda de um elétron incidindo sobre uma barreira de potencial. A onda é parcialmente refletida (amplitude de probabilidade r) e parcialmente transmitida com probabilidade $T = |t|^2$. Reproduzido com permissão a partir de *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. Cuevas, J. C.; Scheer, E.; Ed. Reed, M; *Copyright* 2010. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Nos anos 50, Rolf Landauer [99] propôs um dos formalismos teóricos mais conhecidos para descrever o transporte eletrônico dentro do regime coerente. Neste regime assume-se que a informação transportada pela função de onda de um elétron é mantida quando o mesmo atravessa uma junção molecular. O formalismo de Landauer é conhecido como abordagem do espalhamento [99]. A idéia central é que se pudermos ignorar as interações inelásticas na região central, um problema de transporte pode sempre ser visualizado como um problema de espalhamento [18, 95]. Na prática isto significa que propriedades de transporte como a condutância elétrica estão intimamente relacionadas à probabilidade dos elétrons cruzarem o sistema de interesse [18]. Segundo este formalismo, a equação de Schrödinger deve ser resolvida e de posse

das autofunções (canais de condução) calculam-se as probabilidades de transmissões e somam-se as contribuições. A Equação 2.2¹ representa a fórmula de Landauer (válida a zero kelvin), sendo G a condutância, e a carga do elétron, h a constante de Planck, T_n o coeficiente de transmissão do canal n e N o número de canais considerados. O coeficiente de transmissão varia de zero até um.

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n \quad (2.2)$$

2 A Matriz Espalhamento

Considerando-se inicialmente um caso unidimensional, onde um potencial arbitrário $V(x)$ pode ser representado de acordo com a Figura 22, a equação de Schrödinger para um estado estacionário $\psi(x)$ e energia E , pode ser representada pela Equação 2.3.

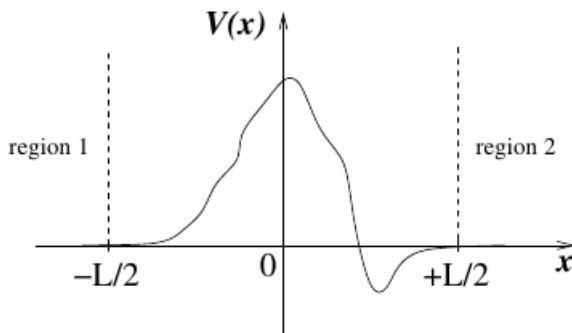


Figura 22 – Representação de um potencial arbitrário $V(x)$. Reproduzido com permissão a partir de *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. Cuevas, J. C.; Scheer, E.; Ed. Reed, M; *Copyright* 2010. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \right\} \psi(x) = 0 \quad (2.3)$$

¹ O número dois reflete a degenerescência de spin.

Estados possíveis, para as regiões 1 e 2 da Figura 22, são dados respectivamente pelas equações 2.4 e 2.5, sendo k representado pela Equação 2.6.

$$\psi(x) = a_1 e^{ikx} + b_1 e^{-ikx} \quad (2.4)$$

$$\psi(x) = a_2 e^{-ikx} + b_2 e^{ikx} \quad (2.5)$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.6)$$

As amplitudes a_i e b_i com $i = 1, 2$ referem-se, respectivamente, às ondas entrando e saindo das regiões 1 e 2. A matriz espalhamento \hat{S} (Equação 2.7), relaciona as amplitudes de entrada e saída, sendo dada pela Equação 2.8 (t e t' são as amplitudes de transmissão, r e r' são as amplitudes de reflexão).

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \hat{S} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

3 O Formalismo de Landauer

Inicialmente, considerando-se o sistema representado pela Figura 23, observa-se uma amostra conectada a dois reservatórios de elétrons (L e R), caracterizados por temperaturas $T_{L,R}$ e potenciais químicos $\mu_{L,R}$. A distribuição dos elétrons nestes reservatórios é regida pela distribuição de Fermi-Dirac (Equação 2.9) [95]. Para os elétrons, longe da amostra, pode-se distinguir entre os movimentos longitudinais (na horizontal) e transversais (na vertical). No caso longitudinal o sistema é aberto e caracterizado por vetores de onda contínuos (k_l). Já o

movimento transversal é quantizado, com estados de energias dados por $E_{L,R;n}$, ou seja, indexados por n e podendo ser diferentes nos reservatórios L e R [18]. Estes estados são conhecidos como canais quânticos transversais. Sendo $E = E_n + E_l$, um número finito de canais existe. É necessário distinguir, em relação à amostra, entre canais de entrada e saída. Define-se $N_{L,R}(E)$ como o número de canais de entrada vindos do eletrodo da esquerda (L) e direita (R).

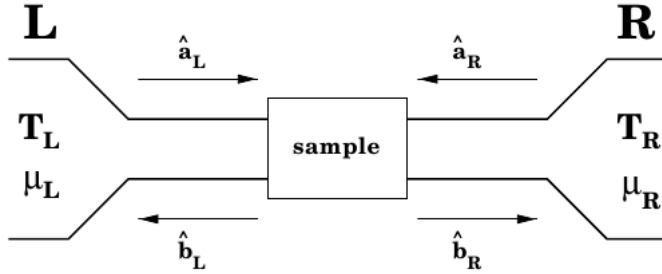


Figura 23 – Uma amostra conectada a dois reservatórios de elétrons (eletrodos). Reproduzido com permissão a partir de *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. Cuevas, J. C.; Scheer, E.; Ed. Reed, M; *Copyright* 2010. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

$$f_{\alpha}(E) = \left[\exp \left[\frac{E - \mu_{\alpha}}{k_B T_{\alpha}} \right] + 1 \right]^{-1}, \alpha = L, R \quad (2.9)$$

Introduz-se os operadores de criação $\hat{a}_{L,R;n}^{\dagger}(E)$ e $\hat{b}_{L,R;n}^{\dagger}(E)$, os quais criam, respectivamente, um elétron com energia total E no canal transversal de entrada n no eletrodo L ou R e no canal transversal de saída n no eletrodo L ou R . Da mesma forma têm-se os operadores de aniquilação $\hat{a}_{L,R;n}(E)$ e $\hat{b}_{L,R;n}(E)$, os quais aniquilam respectivamente, um elétron com energia total E no canal transversal de entrada n no eletrodo L ou R e no canal transversal de saída n no eletrodo L ou R .

Os operadores \hat{a} e \hat{b} estão relacionados via matriz de espalhamento \hat{S} , como mostra a Equação 2.10. A matriz possui dimensões

$(N_L + N_R) \times (N_L + N_R)$. Tal matriz possui estrutura de blocos como evidenciado pela Equação 2.11.

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_{L1} \\ \vdots \\ \hat{b}_{LN_L} \\ \hat{b}_{R1} \\ \vdots \\ \hat{b}_{RN_R} \end{pmatrix} = \hat{S} \begin{pmatrix} \hat{a}_{L1} \\ \vdots \\ \hat{a}_{LN_L} \\ \hat{a}_{R1} \\ \vdots \\ \hat{a}_{RN_R} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} \hat{r} & \hat{t}' \\ \hat{t} & \hat{r}' \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Os blocos \hat{r} e \hat{r}' descrevem, respectivamente, a reflexão dos elétrons de volta para os eletrodos L e R. Já os blocos \hat{t} e \hat{t}' , descrevem a transmissão dos elétrons através da amostra. Pode-se computar o fluxo eletrônico no eletrodo da esquerda através do operador corrente ($\hat{I}_L(t)$), como mostra a Equação 2.12.

$$\hat{I}_L(t) = \frac{e}{h} \sum_n \int dE dE' e^{i(E-E')\frac{t}{\hbar}} \left[\hat{a}_{L_n}^\dagger(E) \hat{a}_{L_n}(E') - \hat{b}_{L_n}^\dagger(E) \hat{b}_{L_n}(E') \right] \quad (2.12)$$

É possível obter a corrente levando-se em conta as distribuições de Fermi dos eletrodos, como mostra a Equação 2.13 [100].

$$I \equiv \langle I_L \rangle = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE T r [\hat{t}^\dagger(E) \hat{t}(E)] [f_L(E) - f_R(E)] \quad (2.13)$$

No limite de temperatura zero e para uma pequena voltagem aplicada, a Equação 2.13 possibilita obter-se a condutância, como demonstrado pela Equação 2.14 (E_F é a energia de Fermi), a qual relaciona a matriz espalhamento na energia de Fermi e a condutância.

$$G = \frac{e^2}{h} T r [\hat{t}^\dagger(E_F) \hat{t}(E_F)] \quad (2.14)$$

A matriz $\hat{t}^\dagger \hat{t}$ pode ser diagonalizada de modo que o conjunto de autovalores reais, os chamados coeficientes de transmissão $T_n(E)$, os quais assumem valores entre zero e um, sejam obtidos. As correspondentes autofunções são conhecidas como autocanais ou canais de condução. Uma alternativa à Equação 2.13 é a Equação 2.15 e portanto a condutância pode ser obtida via Equação 2.16, a qual não inclui degenerescência de spin. Ressalta-se que a condutância em uma junção molecular normalmente é dominada por apenas um canal [18, 95].

$$I = \frac{e}{h} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dE T_n(E) [f_L(E) - f_R(E)] \quad (2.15)$$

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_n^N T_n \quad (2.16)$$

4 Limitações da Abordagem do Espalhamento

Embora o formalismo do espalhamento tenha sido aplicado com sucesso na explicação de fenômenos envolvendo transporte eletrônico em nanoestruturas [18], o mesmo está longe de ser uma teoria completa de transporte quântico. Esta abordagem assume que a propagação eletrônica é coerente e que somente interações elásticas estão ocorrendo. Isto é estritamente válido à temperatura zero e na energia de Fermi. Quando existe uma diferença de potencial entre os eletrodos, a propagação coerente pode ser limitada por processos de espalhamentos inelásticos entre os elétrons e entre fónons e elétrons. Em situações como estas, técnicas que fazem uso das funções de Green têm sido muito utilizadas [101–106].

5 Funções de Green para Sistemas de Elétron não Interagentes

Considerando-se um elétron em um sistema unidimensional, o qual é caracterizado pela equação de Schrödinger (Equação 2.17):

$$\mathbf{H}(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.17)$$

Define-se a função de Green do elétron (ou propagador) de acordo com a Equação 2.18, onde \mathbf{H} é dado pela Equação 2.19, $V(x)$ é o potencial externo atuando sobre o elétron [18] e δ é a função delta de Dirac.

$$[E - \mathbf{H}(x)]G(x, x') = \delta(x - x') \quad (2.18)$$

$$\mathbf{H}(x) = \frac{-1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.19)$$

Nota-se que a função de Green depende das coordenadas espaciais (x e x') e da energia E do elétron. Quando o potencial externo é uma constante, $V(x) = V_0$, a função de Green pode ser obtida exatamente, como mostra a Equação 2.20, sendo k e ν dados pela Equação 2.21.

$$G(x - x', E) = -\frac{i}{\nu} e^{ik|x-x'|} \quad (2.20)$$

$$k = \sqrt{2m(E - V_0)}; \nu = \frac{k}{m} \quad (2.21)$$

Pode-se interpretar a função de Green como a amplitude de propagação de um elétron. Neste sentido, a Equação 2.20 corresponde à propagação de um elétron livre, com energia E , da posição x' para a direita ($x - x' > 0$) ou para a esquerda ($x - x' < 0$). Salienta-se que existe uma outra solução além daquela apresentada na Equação 2.20, como mostra a Equação 2.22.

$$G(x - x', E) = \frac{i}{\nu} e^{-ik|x-x'|} \quad (2.22)$$

A Equação 2.20 corresponde à função de Green retardada G^r , ao passo que a Equação 2.22 configura a função de Green avançada G^a . Fisicamente, a função de Green avançada descreve a propagação do elétron de “volta no tempo”, em oposição à função de Green retardada, que descreve a propagação do elétron avançando no tempo.

Pode-se obter a função avançada ou retardada no problema anterior introduzindo-se uma parte imaginária e infinitesimal na energia, isto na expressão que define $G(x - x')$. Portanto, a substituição $E \rightarrow E \pm i\eta$ seleciona a função retardada para o sinal positivo e a avançada para o sinal negativo. Sendo assim, uma definição rigorosa da função de Green retardada para este problema unidimensional pode ser vista na Equação 2.23 [18, 105]. Evidentemente, uma expressão similar pode ser obtida para a avançada.

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} [E + i\eta - \mathbf{H}(x)] G^r(x, x') = \delta(x - x') \quad (2.23)$$

Esta definição para o problema unidimensional pode ser generalizada para qualquer problema de partículas independentes. Se \mathbf{H} é o operador hamiltoniano do sistema, pode-se definir as funções de Green avançada e retardada como exibido pela Equação 2.24, sendo $\mathbf{1}$ o operador identidade.

$$\mathbf{G}^{r,a}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} [(E \pm i\eta)\mathbf{1} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (2.24)$$

É possível escrever a equação prévia em uma forma alternativa, em termos das autofunções e autovalores de \mathbf{H} (Equação 2.25). Salienta-se que o tendendo a zero foi e será omitido a partir de agora, isto em todas as expressões que o parâmetro η aparece.

$$\mathbf{G}^{r,a}(E) = \sum_n \frac{|\psi_n\rangle \langle \psi_n|}{E - \epsilon_n \pm i\eta} \quad (2.25)$$

As funções de Green possuem algumas propriedades como elencadas a seguir [18]:

1. A parte imaginária das funções de Green estão relacionadas à densidade de estados do sistema. Sabe-se que a densidade local de estados em uma dada posição \mathbf{r} pode ser escrita em termos dos autoestados de \mathbf{H} (Equação 2.26).

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \sum_n |\langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_n) \quad (2.26)$$

Partindo-se da Equação 2.25 pode-se escrever a Equação 2.27.

$$G^{r,a}(\mathbf{r}, E) = \sum_n \frac{\langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mathbf{r} \rangle}{E - \epsilon_n \pm i\eta} \quad (2.27)$$

Comparando-se as Equações 2.26 e 2.27, chega-se na Equação 2.28.

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{G^{r,a}(\mathbf{r}, E)\} \quad (2.28)$$

Caso seja utilizada uma base discreta de orbitais atômicos, pode-se escrever a Equação 2.29, onde o índice i indica que a densidade de estados foi projetada sobre o átomo ou sítio i .

$$\rho_i(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{ii}^{r,a}(E)\} \quad (2.29)$$

2. Considerando o caso no qual o hamiltoniano \mathbf{H} pode ser escrito de acordo com a Equação 2.30, onde \mathbf{H}_0 é o hamiltoniano de um problema para o qual as funções de Green são conhecidas, $\mathbf{g}^{r,a}$, e \mathbf{V} é uma perturbação arbitrária no regime de partículas independentes.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} \quad (2.30)$$

Deseja-se expressar as funções de Green do problema completo em termos das funções de Green não-perturbadas. Para isto parte-se da definição imposta pela Equação 2.24 e chega-se na Equação 2.31.

$$\mathbf{G}^{r,a}(E) = [(E \pm i\eta)\mathbf{1} - \mathbf{H}_0 - \mathbf{V}]^{-1} \quad (2.31)$$

Levando-se em conta que para o problema não-perturbado tem-se a Equação 2.32.

$$\mathbf{g}^{r,a}(E) = [(E \pm i\eta)\mathbf{1} - \mathbf{H}_0]^{-1} \quad (2.32)$$

É possível chegar na Equação 2.33, a chamada equação de Dyson, a qual é muito importante para se obter as funções de Green em diversas situações [18].

$$\mathbf{G}^{r,a} = \mathbf{g}^{r,a}(E) + \mathbf{g}^{r,a}(E)\mathbf{V}\mathbf{G}^{r,a}(E) \quad (2.33)$$

3 Metodologia

1 Introdução

Os métodos baseados em DFT [107, 108] têm sido empregados com sucesso no estudo de muitos sistemas, desde aqueles com relevância biológica [109, 110] até os correspondentes à ciência dos materiais [111, 112]. Em suas formulações originais, a teoria do funcional da densidade foi concebida para lidar com a estrutura eletrônica de um sistema fechado, ou seja, onde não há uma corrente eletrônica fluindo através do sistema. Sob o ponto de vista teórico, abordar os problemas de relevância para a eletrônica molecular corresponde à capacidade de descrever a estrutura eletrônica de um sistema aberto. Somente recentemente códigos capazes de lidar com tal situação tornaram-se amplamente disponíveis [113–115].

A metodologia mais usada nestes códigos combina funcionais de densidade com funções de Green fora do equilíbrio (NEGF-DFT), sendo amplamente aplicada ao estudo do transporte eletrônico em diversas situações, tais como filtros de spin [116], junções moleculares constituídas por fragmentos de α -grafino [117], transporte de carga em nanofios de silício e germânio [118], diodos unimoleculares [30], dispositivos moleculares exibindo NDR [29], elucidação do mecanismo de transporte dentro do regime coerente [32], entre outras. Em sua formulação mais básica [114], a metodologia NEGF-DFT é conhecida por superestimar a condutância das junções moleculares, o que pode ser atribuído à predição aproximada dos níveis da molécula central [119]. Alguns trabalhos sugerem correções para as autoenergias, o que pode levar a um melhor acordo com os experimentos [120, 121]. Pode-se afirmar que a descrição teórica das propriedades de transporte está em franca expansão, haja vista a disponibilidade de códigos capazes não só de modelar o transporte eletrônico, mas também calcular propriedades

de transporte térmico, simular efeito Kondo, entre outros [122]. Até mesmo o bem testado TranSIESTA [114] recebe atualizações periódicas, tais como a possibilidade de simular junções com mais de dois eletrodos, o que torna possível explorar dispositivos com requerimentos mais próximos da aplicabilidade [123].

Em termos metodológicos, verificou-se que a aproximação GW^1 [124], a qual é fundamentada na teoria da perturbação de muitos corpos, fornece resultados mais condizentes com os experimentos [119], além de não apresentar os erros de autointeração típicos dos funcionais de densidade e também fornecer um alinhamento mais adequado entre os níveis da molécula central e o nível de Fermi dos eletrodos. O inconveniente desta aproximação é o custo computacional [125], o que limita a sua aplicabilidade a sistemas contendo poucos átomos. Apesar dos inconvenientes, a metodologia NEGF-DFT é amplamente utilizada por permitir o estudo sistemático de muitos sistemas de relevância para a eletrônica molecular. Os pacotes atuais fazem uso massivo de processamento paralelo [114, 122, 126], o que aliado ao moderado custo computacional da metodologia, permite o tratamento teórico de sistemas contendo um número elevado de átomos [127].

Neste trabalho optou-se por empregar a metodologia NEGF-DFT em sua formulação mais básica, significando que não empregou-se as correções mencionadas anteriormente. Argumenta-se que esta escolha é adequada pelos motivos a seguir. Até o presente momento, não foram encontrados relatos teóricos e experimentais na literatura sobre propriedades de transporte envolvendo junções contendo rutenofanos. Portanto, deseja-se dar o primeiro passo nesse sentido e observar como modificações na estrutura eletrônica dos rutenofanos afetam as propriedades de transporte das junções. Uma vez que todas as junções estudadas serão tratadas de forma muito semelhante, como exposto na seção métodos computacionais (página 71), argumenta-se que o problema da predição

¹ Nesta aproximação a autoenergia é escrita como um produto da função de Green G pelo potencial de Coulomb blindado W

dos níveis energéticos não prejudicará a interpretação qualitativa almejada. Na década de 80, Boekelheide e coautores [83, 92–94] relataram a síntese e estudos eletroquímicos de vários rutenofanos. Portanto, sendo estes complexos passíveis de síntese e estáveis a diferentes potenciais, resultados teóricos apresentados aqui podem induzir alguma motivação em verificar experimentalmente as propriedades de transporte para junções contendo rutenofanos. Por fim, o tempo computacional requerido deve ser ponderado frente aos recursos de processamento disponíveis, o que inviabiliza uma descrição mais completa das junções.

Praticamente todas as implementações facilmente acessíveis particionam o sistema sob investigação (junção molecular) em três regiões como mostra a Figura 24: Eletrodos da esquerda (L) e direita (R) e molécula estendida (EM), a qual contém o composto de interesse e algumas camadas do eletrodo. Tais camadas são necessárias para que a estrutura eletrônica dos eletrodos não seja influenciada pela região EM. Para efeitos de cálculo, os eletrodos são tratados como sistemas semi-infinitos, ou seja, as células unitárias L e R são, respectivamente, replicadas para a esquerda e direita. Para acessar as propriedades de transporte da junção molecular em questão, deve-se obter via DFT o hamiltoniano representado pela Equação 3.1,

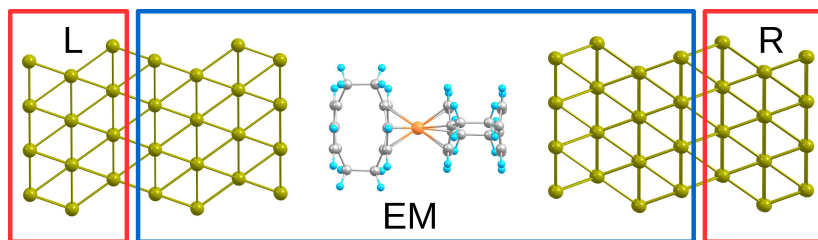


Figura 24 – Diferentes regiões de uma junção molecular: L (R) são os eletrodos da esquerda (direita). A região EM (Molécula Estendida) é constituída por algumas camadas do eletrodo mais o composto de interesse. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L + \Sigma_L & \mathbf{V}_L & 0 \\ \mathbf{V}_L^\dagger & \mathbf{H}_C & \mathbf{V}_R \\ 0 & \mathbf{V}_R^\dagger & \mathbf{H}_R + \Sigma_R \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

na qual $\mathbf{H}_{L(R)}$ e \mathbf{H}_C denotam, respectivamente, os hamiltonianos desacoplados do eletrodo da esquerda (direita) e região da molécula estendida (EM). Já os termos $\mathbf{V}_L(\mathbf{V}_R)$ descrevem as interações entre o eletrodo da esquerda (direita) com a região EM, além de $\Sigma_{L(R)}$ serem as autoenergias e descreverem a interação das porções L(R) com as respectivas partes semi-infinitas dos eletrodos [113]. Evidentemente, os termos descrevendo as interações entre os eletrodos e a região EM podem ser agrupados de acordo com a Equação 3.2. Pode-se escrever os estados em um eletrodo em função de uma base (Equação 3.3):

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_L + \mathbf{V}_R \quad (3.2)$$

$$\psi_l(\vec{x}) = \sum_{\mu} c_{l\mu} \phi_{\mu}(\vec{x}) \quad (3.3)$$

$$c_{l\mu} = c_{l\mu}^0 + \sum_{\nu} [\mathbf{G}(z)\mathbf{V}]_{\mu\nu} c_{l\nu}^0, \quad z = \epsilon_l + i\delta \quad (3.4)$$

Na Equação 3.4, \mathbf{G} denota a função de Green retardada do sistema acoplado, a qual pode ser obtida invertendo-se a Equação 3.1. Nota-se que a Equação 3.4 descreve somente estados do eletrodo os quais acoplam com a região EM. Nota-se também a adição de uma quantidade imaginária à energia. As funções de Green dos eletrodos desacoplados podem ser obtidas através da Equação 3.5,

$$\mathbf{g}_{\mu\nu}^L(\epsilon) = \sum_l \frac{c_{l\mu}^0 c_{l\nu}^{0*}}{\epsilon - \epsilon_l + i\delta} \quad (3.5)$$

o que permite obter as autoenergias (Equação 3.6) e conseqüentemente chegar à Equação 3.7. Evidentemente, expressões semelhantes às Equações 3.5, 3.6 e 3.7 podem ser obtidas para o eletrodo R.

$$\Sigma_L(\epsilon) \equiv \left[\mathbf{V} \mathbf{g}^L(\epsilon) \mathbf{V}^\dagger \right] \quad (3.6)$$

$$\Gamma_L(z) \equiv \frac{i \left[\Sigma_L(\epsilon) - \Sigma_L^\dagger(\epsilon) \right]}{2} \quad (3.7)$$

É possível obter a corrente em função de uma tensão (V) aplicada entre os eletrodos (Equação 3.8, válida a zero kelvin):

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-eV/2}^{eV/2} d\epsilon T(\epsilon, V) \quad (3.8)$$

Na Equação 3.8, $T(\epsilon, V)$ representa a função de transmissão total, a qual está relacionada à probabilidade de os elétrons incidentes com energia ϵ cruzarem a junção molecular. Mais especificamente, pode-se obter tal função através da Equação 3.9. Salienta-se que a função de transmissão total pode ser decomposta em contribuições por autocanais individuais, como mostra a Equação 3.10 [128, 129]. Nota-se ainda que é possível lançar em gráficos as funções de onda destes canais, o que leva à uma interpretação intuitiva do transporte eletrônico [130].

Adicionalmente, pode-se interpretar as propriedades de transporte obtendo-se os orbitais da molécula central que participam da transmissão eletrônica. Estes orbitais são conhecidos como estados MPSH (Hamiltoniano Autoconsistente Molecular Projetado). Para isto projeta-se o hamiltoniano autoconsistente \mathbf{H}_C sobre os orbitais da molécula central [131, 132].

$$T(\epsilon, V) = Tr \left[\Gamma_L(\epsilon) \mathbf{G}^\dagger(\epsilon) \Gamma_R(\epsilon) \mathbf{G}(\epsilon) \right] \quad (3.9)$$

$$T(\epsilon, V) = \sum_n T_n \quad (3.10)$$

2 Métodos Computacionais

As geometrias dos complexos **1-4** (Figura 25) foram otimizadas na ausência dos eletrodos, empregando-se o nível de teoria DFT não

local [107, 108], usando o funcional de troca de Becke [133] e o funcional de correlação de Perdew [134] em conjunção com a correção de dispersão *pairwise* [135–137] BP86-D3, e as funções de base *triple- ζ* de Ahlrichs def2-TZVP [138], como implementado no pacote ORCA [139]. Este modelo já foi testado e se mostrou satisfatório para a descrição geométrica de rutenofanos [61, 76].

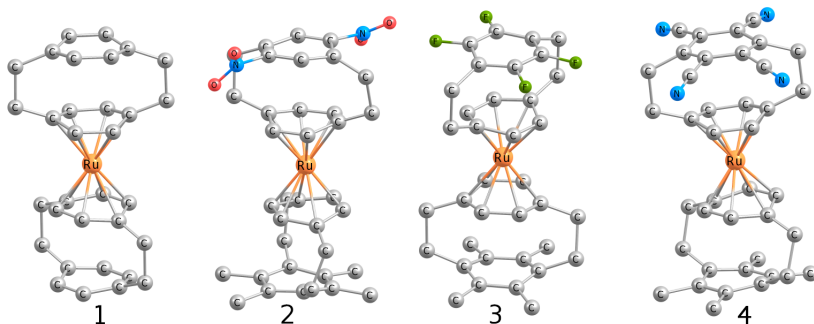


Figura 25 – Rutenofanos avaliados neste estudo (os hidrogênios foram omitidos). Cada um destes complexos foi individualmente considerado como molécula central em uma junção molecular (Figura 24). **1:** não substituído; **2:** 4 grupos CH₃ no anel inferior e 2 grupos NO₂ no anel superior; **3:** 4 grupos CH₃ no anel inferior e 4 F no anel superior; **4:** 4 grupos CH₃ no anel inferior e 4 grupos CN no anel superior. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

De posse das estruturas otimizadas, construíram-se as junções moleculares (como mostra a Figura 26), empregando-se como eletrodos superfícies de ouro Au(111) (Figura 27), as quais foram obtidas mediante uso do código ASE [140]. Os complexos foram posicionados entre as superfícies de ouro de forma que os centros dos anéis não-coordenados permaneceram à uma distância de 3.1 Å [47] das superfícies do eletrodo. Esta é a distância experimental de adsorção do benzeno sobre superfícies de ouro. Cada eletrodo é composto por 3 camadas de ouro (4x4 átomos na direção perpendicular ao transporte).

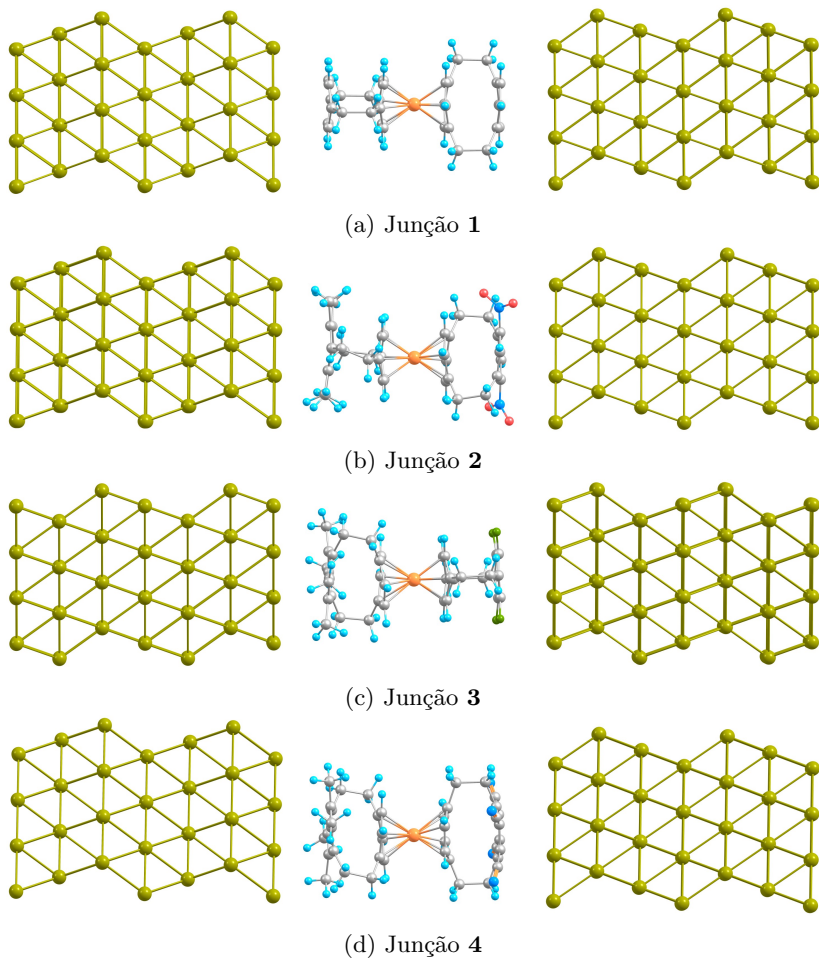


Figura 26 – Junções investigadas neste estudo. Cada junção é constituída pelos eletrodos da esquerda e direita (3 camadas de átomos de ouro) mais a região da Molécula Estendida, a qual é constituída pelo rutenofano de interesse e 4 camadas de átomos de ouro. A junção n contém o complexo n , como enumerado pela Figura 25. Assume-se que o transporte eletrônico se dá na direção horizontal de cada junção.

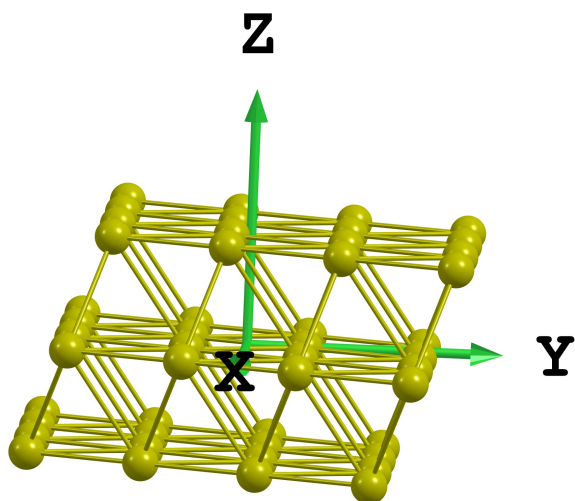


Figura 27 – Superfície de ouro Au(111) empregada como eletrodo nas junções investigadas.

A Molécula Estendida (região EM, Figura 24) é composta pelo complexo e mais 4 camadas de ouro. Portanto, cada junção molecular é composta pela combinação de 14 camadas de ouro mais o complexo central, o que resulta em 224 átomos de ouro em cada junção. Uma vez que o interesse está voltado para o estudo das junções em condições semelhantes o tanto quanto possível, para que as diferenças calculadas sejam advindas das substituições, foi necessário optar pelo estudo dos sistemas contendo os complexos fracamente adsorvidos. Portanto, nenhuma otimização de geometria foi realizada na presença dos eletrodos, o que poderia levar à formação de ligações entre os ciclofanos e os átomos de ouro. Salienta-se que um vácuo de 20 Å foi usado na direção perpendicular ao transporte. Tal medida é adequada para evitar a interação entre as imagens² das junções na direção perpendicular ao transporte [126, 141].

As propriedades de transporte eletrônico (sem polarização de spin³) foram obtidas empregando-se o pacote TranSIESTA [113, 114], o qual é baseado na metodologia NEGF-DFT, sendo utilizadas as funções de base *single- ζ* para átomos de ouro (incluindo orbitais 6s e 5d) e *double- ζ -plus-polarization* para os demais, isto em conjunção com pseudo-potenciais Troullier-Martins *norm-conserving* [142] e funcional GGA PBE [143]. Resultados de propriedades de transporte eletrônico para ciclofanos empregando-se estas bases estão documentados na literatura [45, 59]. Quantidades como densidades de carga e potenciais foram obtidos empregando-se um corte para a energia cinética de 200 Ry.

Para obter-se as matrizes hamiltonianas dos eletrodos $\mathbf{H}_{L(R)}$ (Equação 3.1) empregou-se um *k-sampling* de 50 pontos na direção do transporte [144]. Esta amostragem é justificada mediante testes que demonstraram ser suficiente apenas um ponto nas direções perpendiculares

² Muitos códigos que lidam com estrutura eletrônica replicam o sistema sob investigação em todas as direções do espaço. O SIESTA e o TranSIESTA são dois exemplos.

³ Polarização de spin consiste em calcular a estrutura eletrônica diferenciando-se elétrons α e β

ao transporte, além do uso de 100 pontos não alterar de forma significativa a curva de transmissão e implicar em um aumento considerável do custo computacional.

As curvas de transmissão foram obtidas com o código TBTrans, o qual é distribuído juntamente com o pacote SIESTA [127, 145]. As funções de onda dos autocanais de transmissão e os estados MPSH foram obtidos mediante uso do pacote inelastica [130, 146]. Funções de onda foram lançadas em gráfico usando-se o código XCrySDen [147]. Estruturas moleculares foram visualizadas através do pacote Chemcraft [148].

Parte II

Resultados e Discussão

4 Funções de Transmissão

1 Funções de Transmissão no Equilíbrio (0,0 V)

A função de transmissão total está relacionada com a probabilidade dos elétrons incidentes cruzarem a junção molecular. Tal função pode ser decomposta em seus constituintes, os chamados autocanais de transmissão¹ (conforme Equação 3.10, página 71). Os estados MPSH,² bem como suas energias, são úteis na interpretação das funções de transmissão, uma vez que estes podem fornecer os orbitais do complexo central que contribuem para a transmissão eletrônica. Tal interpretação se dá mediante a constatação de picos da função de transmissão que coincidem com as energias dos estados MPSH do complexo central. Considere uma situação onde a região EM de uma das junções fosse removida e os elétrons partam do eletrodo da esquerda. Certamente a função de transmissão seria fortemente suprimida devido à baixa probabilidade dos elétrons alcançarem o eletrodo da direita, uma vez que a presença dos níveis do complexo central atuam como canais de condução eletrônica.

As Figuras 28–31 mostram as funções de transmissão total no equilíbrio (0,0 V) para as junções 1-4 (Figura 26, página 73) em função da energia (relativa ao nível de Fermi), bem como as contribuições por autocanais e as energias dos estados MPSH. Verifica-se inicialmente a presença de picos estreitos nas funções de transmissão, reflexo da ausência de ligações químicas entre as superfícies de ouro e o complexo central. Nota-se que em todos os casos a transmissão total é composta por dois autocanais, sendo a contribuição do primeiro majoritária em

¹ Autocanais de transmissão refere-se aos autovalores da matriz de espalhamento, ou seja, os coeficientes de transmissão T_n .

² Estados MPSH não devem ser confundidos com as funções de onda dos autocanais de transmissão, as quais são os autovetores da matriz de espalhamento e são discutidas na Seção 2 deste capítulo (página 92).

toda a faixa de energia analisada. Tal fato é ainda mais evidente nas junções constituídas pelos complexos substituídos **2-4** (respectivamente, Figuras 29–31), para as quais verifica-se que a transmissão eletrônica é conduzida quase que em sua totalidade pelo primeiro autocanal, o que está em pleno acordo com o que é reportado na literatura [18, 130].

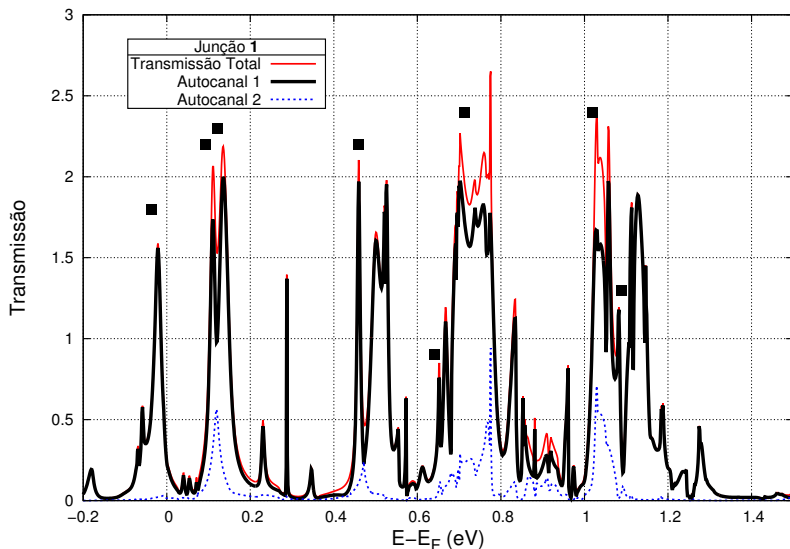


Figura 28 – Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção **1**. Os quadrados preenchidos representam os autovalores de energia dos estados MPSH para o complexo **1** (da esquerda para a direita HOMO-1-LUMO+5). Dados referentes à voltagem zero (0,0 V). A energia é relativa ao nível de Fermi dos eletrodos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Destaca-se que a versão do TBTrans utilizada neste trabalho multiplica a função de transmissão por dois, isto no caso sem polarização de spin. Sendo assim, um autocanal com coeficiente de transmissão igual a dois pode ser considerado como totalmente aberto. Esta situação é

verificada para as junções **1-4**, respectivamente, nas energias 0,13 eV, 1,01 eV, 1,06 eV e 0,60 eV (respectivamente Figuras 28–31). De uma forma geral, as curvas de transmissão das junções estudadas revelam que a substituição dos anéis dos ciclofanos de certa forma restringe as energias nas quais a probabilidade de transmissão eletrônica é apreciável. Desse modo, nota-se que os seguintes intervalos de energia apresentam coeficientes de transmissão com valores bastante reduzidos: [+0,1 eV, +0,3 eV] e [+0,6 eV, +0,8 eV] (junção **2**) (Figura 29); [+0,1 eV, +0,15 eV] e [+0,3 eV, +0,45 eV] (junção **3**) (Figura 30); [+0,1 eV, +0,4 eV] e [+0,8 eV, +1,1 eV] (junção **4**) (Figura 31).

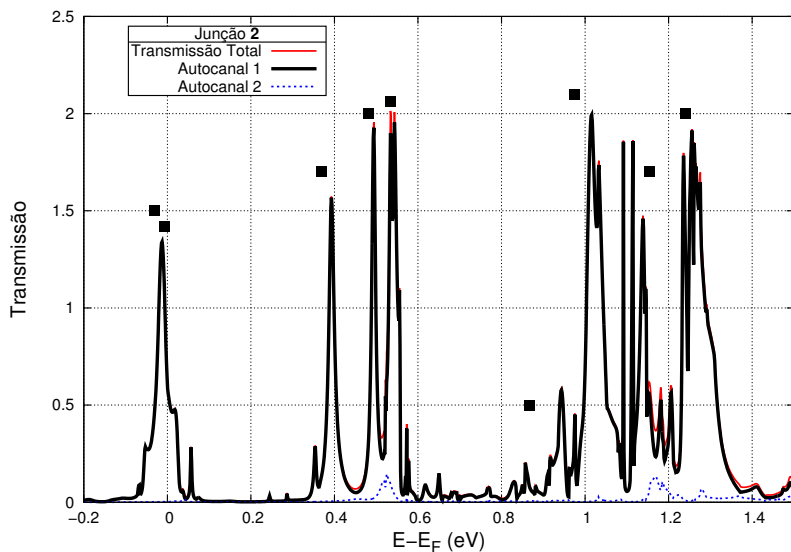


Figura 29 – Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção **2**. Os quadrados preenchidos representam os autovalores de energia dos estados MPSH para o complexo **2** (da esquerda para a direita HOMO-LUMO+7). Dados referentes à voltagem zero (0,0 V). A energia é relativa ao nível de Fermi dos eletrodos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

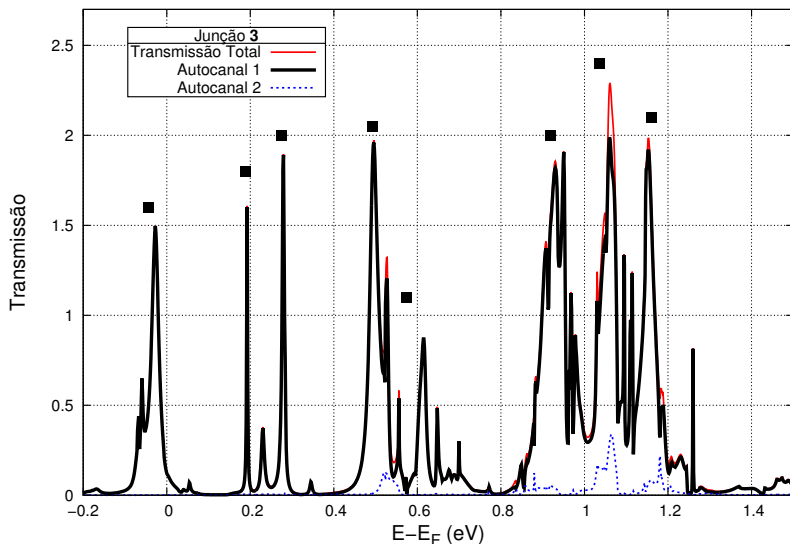


Figura 30 – Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção **3**. Os quadrados preenchidos representam os autovalores de energia dos estados MPSH para o complexo **3** (da esquerda para a direita HOMO-LUMO+6). Dados referentes à voltagem zero (0,0 V). A energia é relativa ao nível de Fermi dos eletrodos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

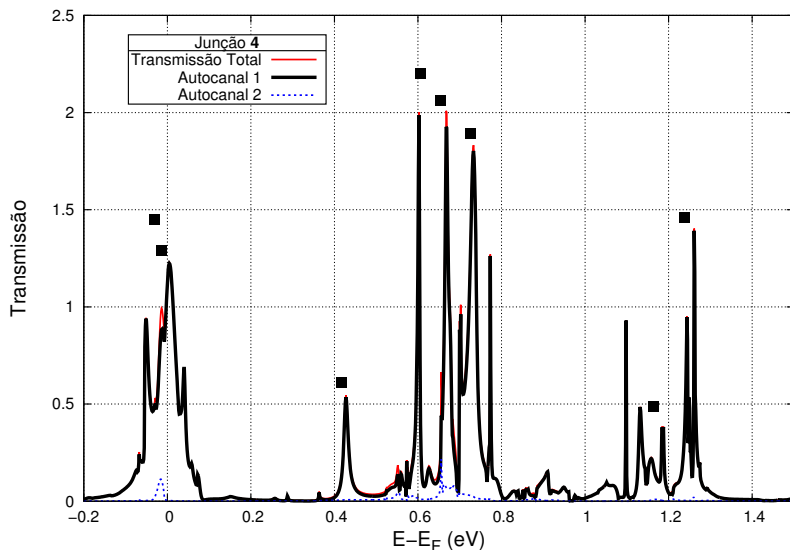


Figura 31 – Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção 4. Os quadrados preenchidos representam os autovalores de energia dos estados MPSH para o complexo 4 (da esquerda para a direita HOMO-LUMO+6). Dados referentes à voltagem zero (0,0 V). A energia é relativa ao nível de Fermi dos eletrodos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

É importante notar que não foi verificado nenhum valor apreciável para a curva de transmissão em energias inferiores à aquelas exibidas, ou seja, os estados dos eletrodos não acoplam de forma efetiva com os estados do complexo central para energias no intervalo $[-1,5 \text{ eV}, -0,2 \text{ eV}]$ (relativo ao nível de Fermi). Além disso, nota-se que em geral os estados do complexo central acoplam-se fortemente com os estados dos eletrodos (elevados valores dos coeficientes de transmissão) para a faixa de energia exibida e no equilíbrio (0,0 V). Entretanto, algumas exceções podem ser apontadas. Para o complexo 1 cita-se o estado

LUMO+2, para complexo **2** nota-se o estado LUMO+4, bem como o estado LUMO+3 para o complexo **3** e estados LUMO+1 e LUMO+5 para o complexo **4**.

Optou-se por avaliar a influência do rutênio sobre as propriedades de transporte das junções, sendo que para isto removeu-se este metal da junção **1** (mantendo-se as demais configurações) e calculou-se as propriedades de transporte da junção resultante, a qual foi intitulada como junção **SM** (Sem Metal). Portanto, **SM** denota o composto obtido pela remoção do rutênio do complexo **1**. A Figura 32 exibe a função de transmissão no equilíbrio para a junção **SM**. Para este caso, a transmissão eletrônica também é composta principalmente pelo primeiro autocanal, exceto por volta de +1,1 eV, onde a contribuição do segundo autocanal é apreciável. Comparando-se as Figuras 28 e 32, observa-se que a ausência do rutênio suprime fortemente a transmissão eletrônica no intervalo [-0,2 eV, +0,7 eV], ou seja, os estados MPSH de fronteira do composto **SM** não estão alinhados energeticamente com os níveis de Fermi dos eletrodos (ausência de picos próximos a 0,0 eV). O HOMO e o LUMO representam estados MPSH degenerados, o mesmo sendo verdadeiro para o LUMO+1 e LUMO+2, o que pode ser verificado inspecionando-se a Figura 47 (página 101). Portanto, estes dois pares são os principais canais de condução eletrônica para os elétrons incidentes com energias próximas a +0,7 eV ou +1,1 eV. Como verificado, o rutênio exerce um efeito apreciável sobre a função de transmissão da junção, de forma que as energias nas quais a probabilidade de transmissão é grande são bastante restritas quando o metal é removido.

Os modelos de junções empregados utilizam um vácuo de 20 Å na direção perpendicular ao transporte a fim de impedir a interação entre as imagens das junções. Nesta condição, os átomos de ouro nas fronteiras da junção podem apresentar as chamadas *dangling bonds* [149]. Esta heterogeneidade dos átomos de ouro, em termos de estrutura eletrônica, pode levar à "competição" com os estados do complexo central pelo espalhamento dos elétrons incidentes. Com o intuito de se verificar esta

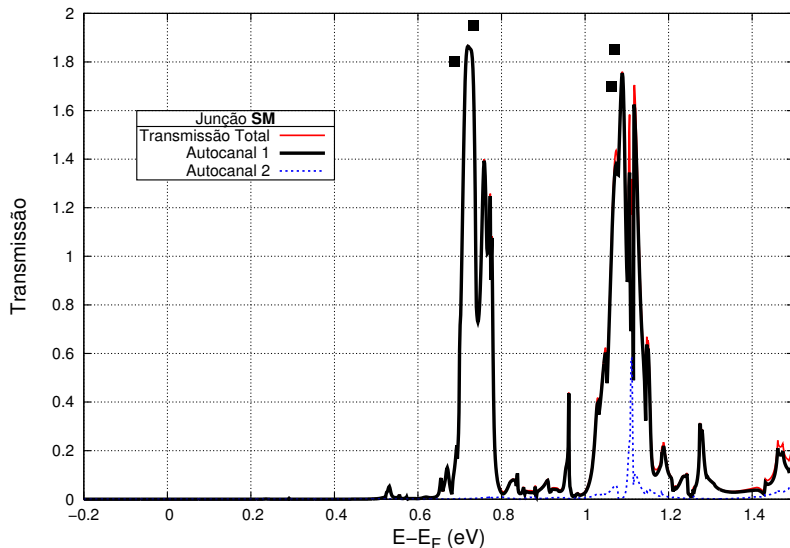


Figura 32 – Função de transmissão total e contribuições por autocanais da junção **SM**. Os quadrados preenchidos representam os autovalores de energia dos estados MPSH para o composto **SM** (da esquerda para a direita HOMO-LUMO+2). Dados referentes à voltagem zero (0,0 V). A energia é relativa ao nível de Fermi dos eletrodos.

possibilidade, calcularam-se as densidades de estado projetadas (PDOS) das junções **1-4**, como evidenciado pelas Figuras 33–36. Nestas figuras o painel superior indica a DOS de um dos eletrodos, sendo que para o outro eletrodo os resultados seriam os mesmos. Constata-se que a DOS é a mesma para todas as junções, uma vez que a matriz hamiltoniana dos eletrodos é idêntica para todos os casos, isto devido às camadas adicionadas na região EM, o que faz com que a estrutura eletrônica dos eletrodos não seja afetada pelo restante da junção. O painel inferior das figuras indica a função de transmissão total na voltagem 0,0 V. Os outros dois painéis restantes mostram a PDOS sobre os átomos descritos nas legendas. Nitidamente nota-se para todas as junções que a função de transmissão total correlaciona-se com a PDOS do complexo central, sugerindo que os níveis dos complexos atuam como canais de

transmissão eletrônica³. Constata-se também que as *dangling bonds* não são responsáveis pelos processos de espalhamento que ocorrem na região EM, uma vez que a PDOS sobre os átomos de ouro nesta região não correlacionam-se com a função de transmissão total. O mesmo sendo válido para a DOS do eletrodo.

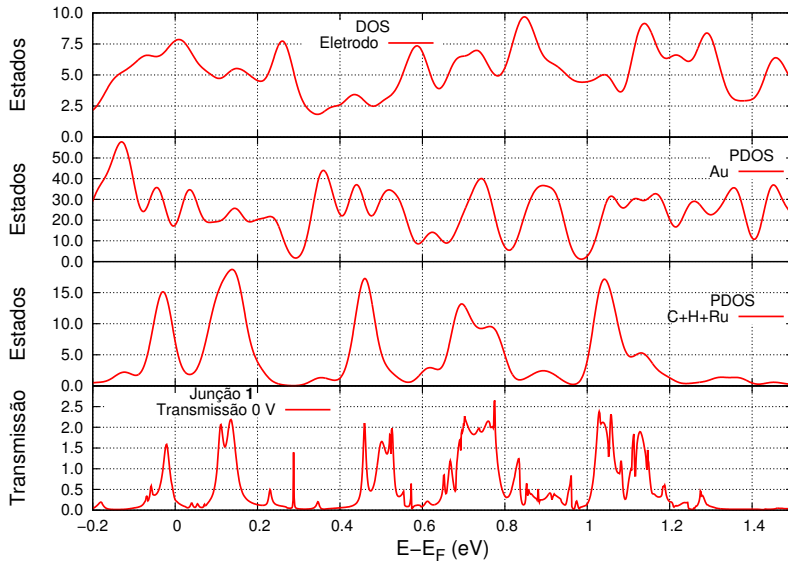


Figura 33 – DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção **1**. Dados referentes a 0,0 V. Empregou-se um alargamento de 0,03 eV. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

³ Canais de transmissão e canais de condução são usados neste trabalho como sinônimos

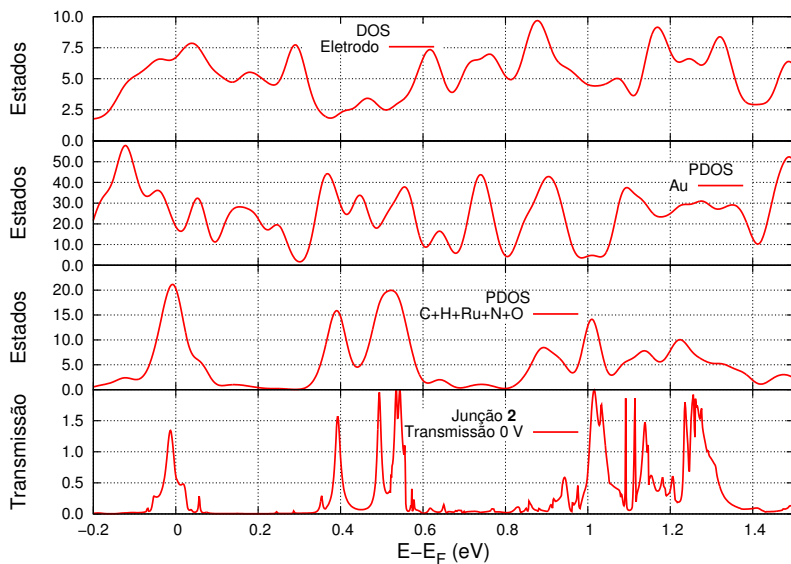


Figura 34 – DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção **2**. Dados referentes a 0,0 V. Empregou-se um alargamento de 0,03 eV. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

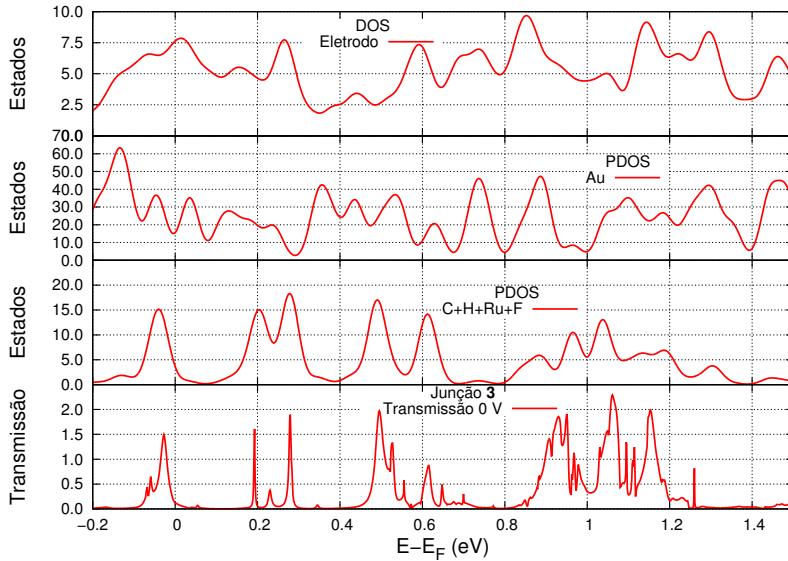


Figura 35 – DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção **3**. Dados referentes a 0,0 V. Empregou-se um alargamento de 0,03 eV. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

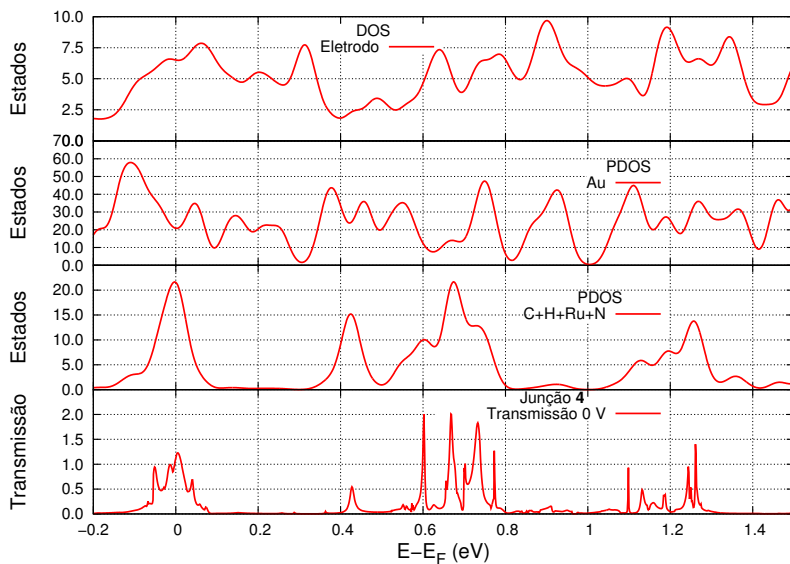


Figura 36 – DOS do eletrodo, PDOS da região EM e função de transmissão total para a junção 4. Dados referentes a 0,0 V. Empregou-se um alargamento de 0,03 eV. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

O coeficiente de transmissão no nível de Fermi a 0,0 V está relacionado à condutância da junção molecular em questão, a qual pode ser calculada através da Equação 4.1, sendo $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ a unidade de condutância quântica, ϵ a energia de Fermi e o somatório aplica-se a todos os autocanais de transmissão [150]. Portanto, as condutâncias para as junções constituídas pelos complexos **1-4** são, respectivamente, iguais a $0,24 G_0$, $0,59 G_0$, $0,12 G_0$ e $1,15 G_0$.

$$G(\epsilon) = G_0 \times \sum_n T_n(\epsilon) \quad (4.1)$$

A respeito da junção **1** é interessante comparar sua condutância com aquela calculada por Bai e coautores para o [2.2]paraciclofano ($0,035 G_0$) [151]. Portanto, o arranjo combinando os dois ciclofanos com o rutênio resulta em uma junção com uma condutância quase dez vezes maior. Tal fato é reflexo da presença de canais de condução eficientes e próximos à energia de Fermi dos eletrodos da junção **1** (Figura 28). Para efeitos de comparação, a junção **SM** apresenta condutância igual a $4,70 \times 10^{-5} G_0$, o que pode ser perfeitamente compreendido analisando-se a transmissão eletrônica no nível de Fermi (Figura 32), sendo seu valor próximo de zero, reflexo da ausência de estados MPSH com energias compatíveis.

Em todas as junções analisadas, a transmissão eletrônica no nível de Fermi ocorre quase que exclusivamente via um único canal parcialmente aberto, além do fato de ser notória a participação dos níveis de fronteira neste processo: HOMO-1 para o complexo **1**, HOMO e LUMO nos casos dos complexos **2** e **4**, e HOMO para o complexo **3**. Os estados MPSH HOMO e LUMO do complexo **2** são muito próximos em energia (Figuras 29 e 44), o que nos leva a considerá-los na verdade como estados degenerados.

De acordo com os espectros de transmissão calculados a 0,0 V (Figuras 28–31), a natureza dos substituintes exerce um efeito direto sobre as condutâncias das junções contendo os rutenofanos **1-4**, fato

que pode também ser confirmado lançando-se em gráfico os valores das condutâncias das junções (Figura 37). Os resultados mostram que a junção contendo substituintes flúor (junção **3**) apresenta o menor valor para a condutância ($0,12 G_0$). Esta constatação pode ser atribuída ao efeito π -doador dos átomos de flúor, o qual pode algumas vezes superar sua forte capacidade σ -aceitadora, como reportado por Caramori e co-autores [76, 152]. Em oposição, cita-se a maior condutância calculada ($1,15 G_0$, junção **4**), onde conta-se com um forte efeito elétron-retirador devido à presença de 4 grupos ciano. Portanto, a principal constatação no que se refere à condutância das junções é a seguinte: A presença simultânea do grupo σ -doador CH_3 e um grupo π -aceitador nos ruteno-fanos, nas configurações aqui demonstradas, promove um incremento na condutância das junções. Por outro lado, a combinação de grupos CH_3 e F leva a um decréscimo da condução calculada, reflexo da capacidade π -doadora dos substituintes flúor.

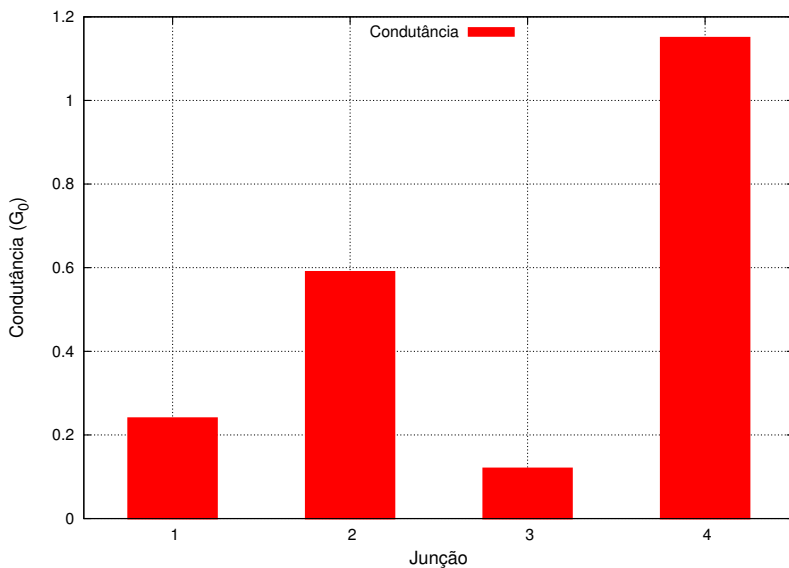


Figura 37 – Condutâncias das junções 1-4 a 0,0 V.

Mowbray e coautores [121] estudaram o efeito da natureza

do grupo substituinte nas propriedades de transporte de junções moleculares constituídas por 1,4-benzenodiamino e 1,4-benzenoditiolato. Os pesquisadores constataram que grupos π -aceitadores reduzem a condutância da junção, ao passo que grupos π -doadores aumentam a mesma. Uma comparação direta com aquele trabalho não é possível, haja visto que a presença simultânea de mais de um tipo de grupo não foi testada pelos autores. De qualquer forma, os resultados aqui reportados demonstram que é possível utilizar a natureza dos grupos substituintes para controlar as propriedades de transporte de junções contendo rutenofanos.

2 Funções de Onda dos Autocanais de Transmissão no Equilíbrio

As funções de onda dos autocanais de transmissão proporcionam uma interpretação intuitiva do transporte eletrônico [130]. Tomando como exemplo a Figura 38, a mesma deve ser interpretada como segue: Um elétron com energia igual à energia de Fermi dos eletrodos (0,0 eV na Figura 28, página 80) residindo no eletrodo da esquerda e trafegando para a direita é espalhado pelo complexo **1**. Um estado possível para este elétron encontra-se representado na Figura 38a. Com uma probabilidade de 0,24 (Figura 28, página 80), o elétron pode alcançar o eletrodo da direita e agora ser descrito pelo estado da Figura 38b. Evidentemente, seríamos remetidos à uma conclusão semelhante, caso considerássemos um elétron trafegando para a esquerda.

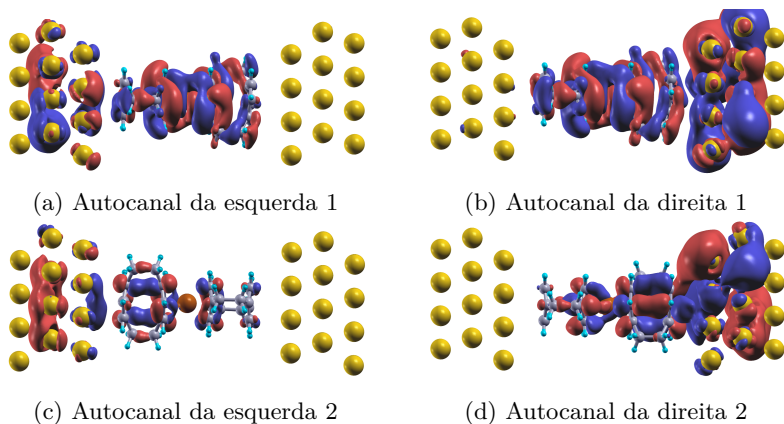


Figura 38 – Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção 1 (0,0 V; 0,0 eV). Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Outro estado possível para o elétron trafegando para a direita encontra-se representado na Figura 38c. Porém a probabilidade do elétron cruzar a junção é de aproximadamente 0,02. Tal probabilidade justifica-se pela menor amplitude da função de onda referente ao autocanal da esquerda 2. Em suma, analisando-se as funções dos autocanais como um todo (esquerda + direita), constata-se que o primeiro autocanal (Figuras 38 (a)-(b)) é mais aberto ou mais condutivo do que o segundo (Figuras 38 (c)-(d)).

As Figuras 38–41 exibem, respectivamente para as junções 1–4, as funções de onda dos dois primeiros autocanais de transmissão no equilíbrio (0,0 V; 0,0 eV). É possível notar que todos os complexos centrais acoplam-se mais intensamente com o eletrodo da direita, haja visto a maior amplitude da função neste caso.

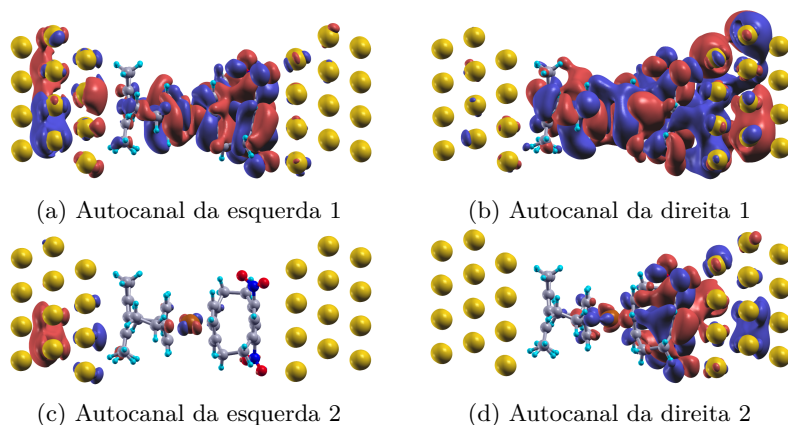


Figura 39 – Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção **2** (0,0 V; 0,0 eV). Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. *Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Analisando-se os autocanais (esquerda + direita), é evidente como o primeiro autocanal mostra-se mais condutivo (mais aberto) do que o segundo. Esta constatação está em total consonância com as funções de transmissão (Figuras 28–31, páginas 80–83), as quais mostram que os primeiros autocanais apresentam maiores coeficientes de transmissão (0,0 V, 0,0 eV), além de suportar os valores calculados das condutâncias (Figura 37, página 91). Neste sentido, a junção **3** apresenta o menor valor de condutância, ao passo que a função de onda do primeiro autocanal apresenta um acoplamento mais modesto entre o complexo central e os eletrodos (Figura 40). Da mesma forma a junção **4** exibe maior condutância, sendo perceptível um forte acoplamento entre o rutenofano e os eletrodos (Figura 41).

Outro fato bastante pertinente é a distribuição espacial das funções de onda dos primeiros autocanais. Em geral nota-se a deslocalização por todo o rutenofano, além da participação dos sistemas π dos anéis dos ciclofanos e o rutênio atuando como ponte entre tais anéis, permitindo

a comunicação eletrônica entre os sistemas π . Estes resultados mostram que a interação metal- π é primordial para as propriedades de transporte dos sistemas investigados neste trabalho, o que está de acordo com nossos resultados prévios os quais demonstraram forte interação entre os sistemas π dos ciclofanos e o rutênio [76].

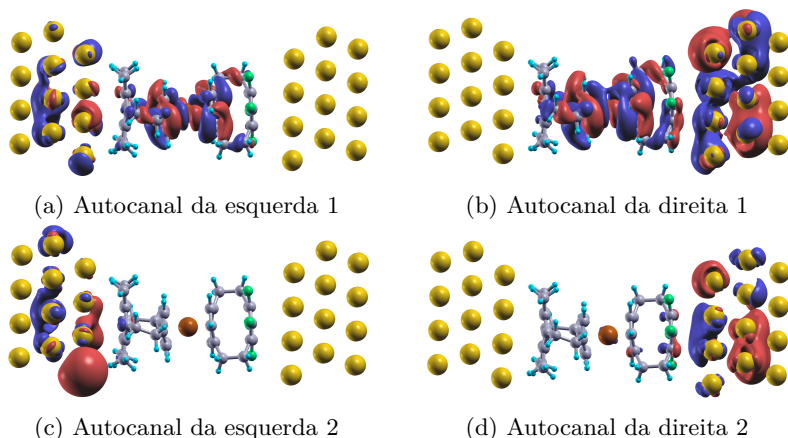


Figura 40 – Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção **3** (0,0 V; 0,0 eV). Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

A Figura 42 exhibe as funções de onda dos dois primeiros autocanais de transmissão para a junção **SM**. Em um cenário totalmente oposto àquele quando o rutênio se fazia presente, nota-se a localização das funções nos eletrodos, uma conjugação dos ciclofanos com os eletrodos muito baixa e nenhuma comunicação entre os ciclofanos. Isto demonstra o papel exercido pelo rutênio nas propriedades de transporte das junções. Estas funções de onda suportam a baixa probabilidade de transmissão no nível de Fermi para a junção **SM** (Figura 32, página 85), uma vez que os elétrons são fortemente impedidos de cruzarem a junção (baixa amplitude das funções nos ciclofanos).

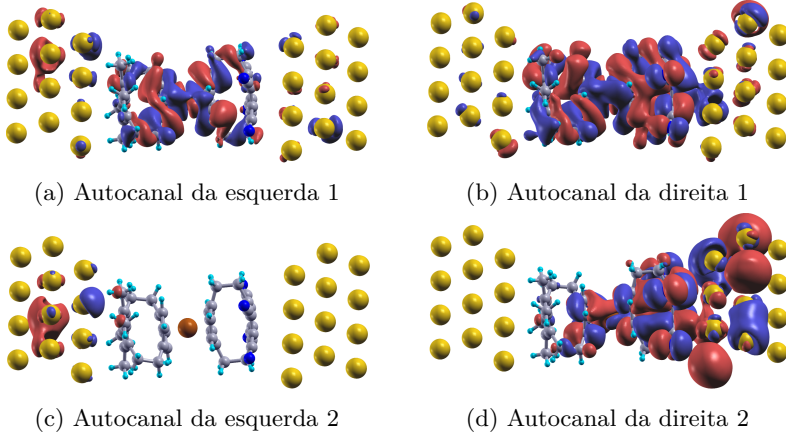


Figura 41 – Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção **4** (0,0 V; 0,0 eV). Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

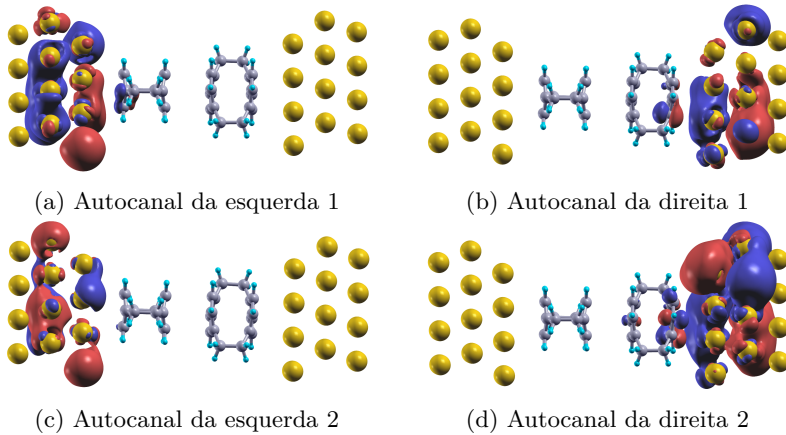


Figura 42 – Funções de onda dos autocanais de transmissão para a junção **SM** (0,0 V; 0,0 eV).

5 Estados MPSH

1 Estados MPSH no Equilíbrio (0,0 V)

As Figuras 43–46, exibem respectivamente, alguns dos estados MPSH para os complexos 1–4 no equilíbrio (0,0 V). Os estados MPSH reportados neste trabalho referem-se ao ambiente da junção, sendo portanto mais adequados para a interpretação dos resultados de transporte eletrônico do que os orbitais moleculares do complexo na fase gasosa, uma vez que aqueles incluem os efeitos de renormalização impostos pelos eletrodos e átomos de ouro da região EM [121].

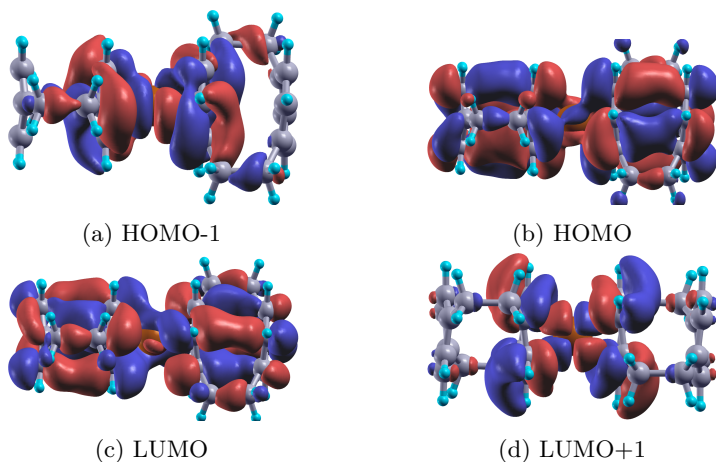


Figura 43 – Estados MPSH do complexo 1 no ambiente da junção 1 (0,0 V). Os eletrodos foram omitidos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

É possível notar o papel desempenhado pelo orbital $4d$ do metal atuando como uma ponte entre os dois ciclofanos, permitindo assim a

comunicação eletrônica entre os sistemas π , em concordância com o que foi previamente reportado (Seção 2, página 92). Esta interação entre o metal e os sistemas π dos anéis está em pleno acordo com resultados anteriores, além de ser observada em todos os estados apresentados, com exceção do estado LUMO do complexo **3** (Figura 45b) [76].

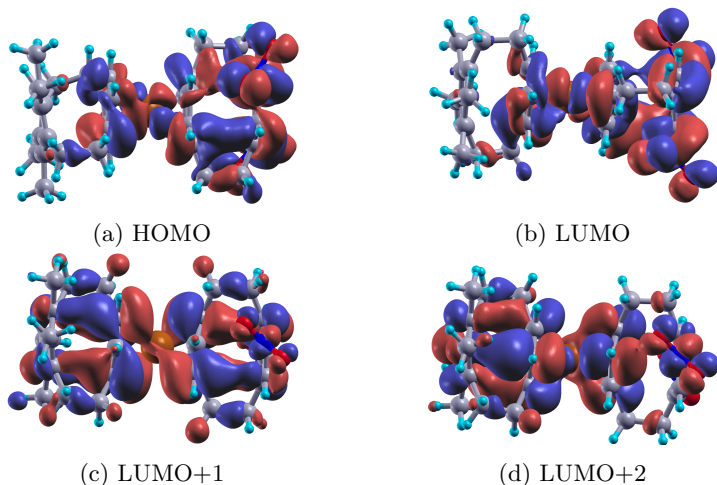


Figura 44 – Estados MPSH do complexo **2** no ambiente da junção **2** (0,0 V). Os eletrodos foram omitidos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Analisando-se a Figura 43, nota-se que os estados HOMO e LUMO do complexo **1** são deslocalizados por todo o composto, apresentando uma apreciável amplitude voltada para os eletrodos. Além disso, estes estados exibem comunicação através do espaço entre as porções aromáticas de cada ciclofano [75]. Já os estados HOMO-1 e LUMO+1 são estados mais localizados e são constituídos pelos sistemas π dos anéis não-coordenados e orbital $4d$ do metal.

Os estados MPSH do complexo **2** encontram-se representados na Figura 44. Como já observado anteriormente, pode-se considerar

os estados HOMO e LUMO degenerados. Nota-se que estes estados conjugam de forma apreciável somente com o eletrodo da direita, além de ser nítida a participação dos orbitais $2p$ dos oxigênios dos grupos NO_2 . Os estados LUMO+1 e LUMO+2 são mais deslocalizados do que os dois anteriores, além de ser nítida uma modesta amplitude voltada para os eletrodos. Quanto à comunicação através do espaço, é evidente a presença da mesma especialmente nos estados LUMO+1 e LUMO+2.

Como mostra a Figura 45, os estados HOMO e LUMO+2 do complexo **3** são mais localizados e de baixa conjugação com os eletrodos. Isto contrasta com os estados LUMO e LUMO+1, onde nota-se maior amplitude voltada para os eletrodos e deslocalização das funções de onda. Além disso, a participação dos substituintes fluoreto é bastante superficial nos estados MPSH do complexo, como evidenciado pela baixa amplitude das funções sobre estas espécies.

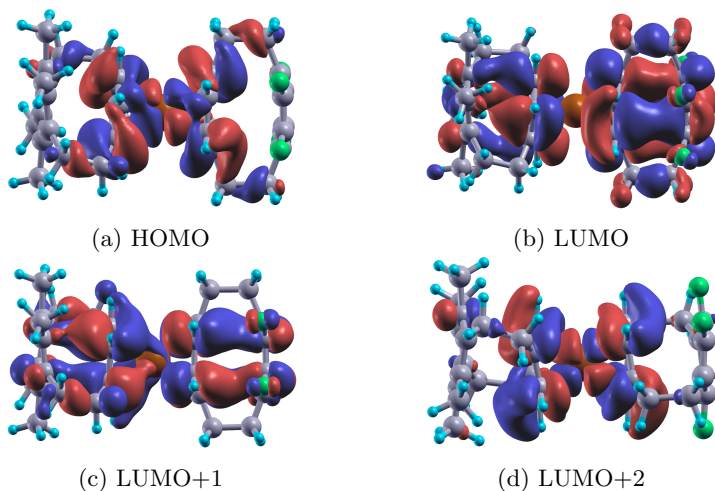


Figura 45 – Estados MPSH do complexo **3** no ambiente da junção **3** (0,0 V). Os eletrodos foram omitidos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Os estados MPSH do complexo **4** estão reportados na Figura 46, onde nota-se que o autoestado HOMO está consideravelmente localizado no ciclofano substituído com grupos CN. Dentre os estados deste complexo, nota-se que o LUMO+1 é o mais deslocalizado, apresentando amplitude direcionada para os eletrodos. Os estados LUMO e LUMO+2 são mais localizados no centro do complexo e obviamente apresentam baixa amplitude nos substituintes CN.

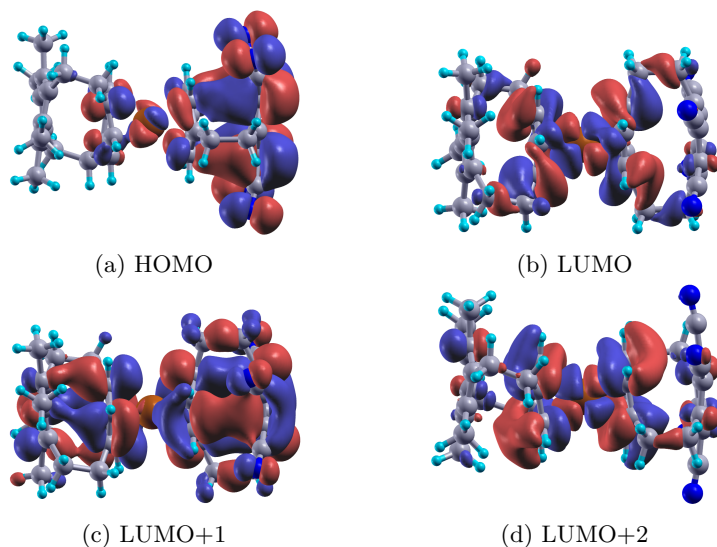


Figura 46 – Estados MPSH do complexo **4** no ambiente da junção **4** (0,0 V). Os eletrodos foram omitidos. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. *Chemical Physics*, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

A Figura 47 exhibe alguns estados MPSH para o composto **SM** no ambiente da junção. Estes estados são os intermediários para o transporte eletrônico e são os responsáveis pelos picos na função de transmissão da junção **SM** (Figura 32, página 85). Os estados HOMO e LUMO são deslocalizados por todo o composto e apresentam conjugação apreciável com os eletrodos, requisitos para um bom canal de transmissão

como verificado pelos picos na função de transmissão. Além disso, estes estados são dotados das interações através do espaço entre os anéis de cada ciclofano. Já os estados LUMO+1 e LUMO+2 são mais localizados em um dos ciclofanos, embora a conjugação com ambos os eletrodos ainda exista, o que torna estes estados bons canais de transmissão.

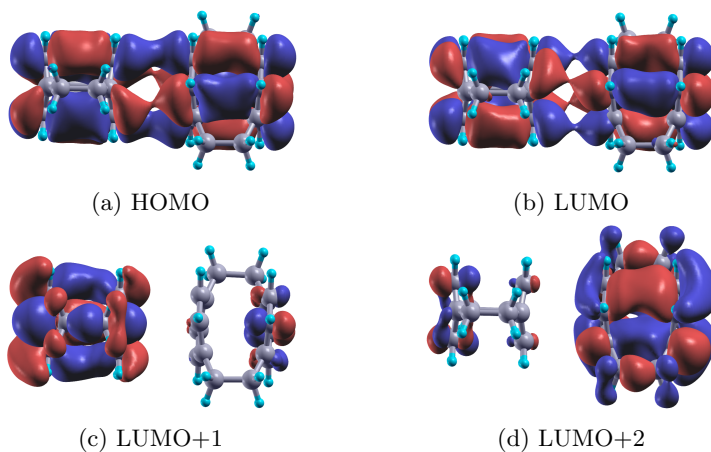


Figura 47 – Estados MPSH do composto **SM** no ambiente da junção **SM** (0,0 V). Os eletrodos foram omitidos.

Como evidenciado por esta seção, os rutenofanos investigados apresentam estados MPSH que são deslocalizados por todo o complexo. Tal fato suporta os resultados referentes às funções de transmissão e os valores reportados para as condutâncias. No primeiro caso, nota-se (Figuras 28-31, iniciando na página 80) que existem picos apreciáveis nas funções de transmissão. Isto pode ser atribuído à natureza deslocalizada dos níveis MPSH de fronteira, os quais atuam como bons canais de condução, permitindo assim os elétrons cruzarem as junções moleculares. Este fato está de acordo com o trabalho de Boekelheide [84], o qual reportou a possibilidade de obter-se polímeros condutores a partir de rutenofanos devido em parte a estes estados deslocalizados. Como evidenciado pelos cálculos demonstrados neste trabalho, as junções constituídas por rutenofanos apresentam condutâncias superiores às junções

compostas somente pelo paraciclofano [151]. As evidências coletadas até este ponto permitem inferir que a presença do rutênio nas junções leva à formação de estados MPSH com energias próximas à energia de Fermi dos eletrodos quando o equilíbrio está estabelecido. Mesmo removendo o rutênio da junção, a deslocalização dos estados ainda é verificada, com apreciável probabilidade de transmissão eletrônica (nas energias adequadas). Porém estes canais de condução não estão alinhados com o nível de Fermi dos eletrodos, o que limita as energias nas quais a transmissão eletrônica é apreciável e reduz drasticamente a condutância da junção.

6 Curvas Corrente-Voltagem

1 Curvas Corrente-Voltagem

A Figura 48 exhibe as curvas corrente-voltagem para as junções 1-4. Os valores das correntes foram obtidos para o intervalo $[-1,0 \text{ V}, +1,0 \text{ V}]$. Estas informações nos revelam mais detalhes sobre o transporte de carga nas junções moleculares. Salienta-se que tais correntes foram obtidas através da Equação 3.8, página 71. Inicialmente nota-se que as curvas não são simétricas com relação à voltagem $0,0 \text{ V}$. Independentemente da polaridade, as junções analisadas comportam-se como válvulas abertas para o transporte de carga, ou seja, a corrente flui prontamente mesmo a pequenas voltagens.

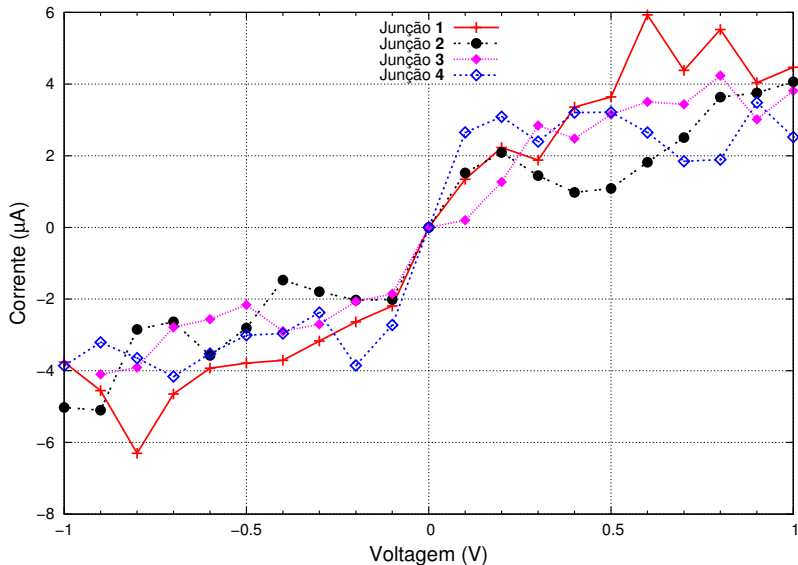


Figura 48 – Curvas corrente-voltagem para as junções 1-4. Para a junção 3 (-1,0 V) não foi possível obter a corrente devido a problemas de convergência da matriz densidade. Dados para as correntes fornecidos em microamperes. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Todas as junções exibem corrente dependente da voltagem aplicada entre os eletrodos, no sentido de que não verifica-se uma tendência. Estas constatações indicam uma limitação na aplicabilidade, como retificadores moleculares, das junções contendo rutenofanos. Nesta linha de raciocínio, seria altamente desejável junções com curvas corrente-voltagem semelhantes aquela do ciclofano substituído da Figura 17, página 51. Um retificador deve estar fechado (estado *OFF*) até a voltagem atingir um determinado valor crítico e passar para o estado aberto (estado *ON*), permitindo a passagem dos elétrons em apenas uma direção. Este tipo de dispositivo constitui o bloco básico de construção de circuitos eletrônicos [153]. Em uma junção molecular, estes estados *ON*

e *OFF* são diferenciados pela presença ou ausência de níveis moleculares (aptos a conduzirem os elétrons) dentro da janela de integração, como será discutido posteriormente na Seção 2, página 110.

A Figura 49 mostra a curva corrente-voltagem para a junção **SM**. Comparando-se com a corrente das outras junções, constata-se que a ausência do rutênio reduz a corrente computada em até três ordens de magnitude. Este comportamento já era esperado, pois como visto anteriormente, a remoção do rutênio faz com que os estados MPSH não estejam alinhados com os níveis de Fermi dos eletrodos. Como será visto na Seção 2 (página 110), a corrente depende da função de transmissão nas proximidades do nível de Fermi. Chama bastante a atenção o fato de a corrente aumentar significativamente nas voltagens -1,0 V, +0,9 V e +1,0 V. Os motivos serão esclarecidos na Seção 2 (página 110). Outro fato pertinente é a ausência de oscilações na corrente, ou seja, não observou-se regiões com inclinação negativa ($\frac{dI}{dV}$) no gráfico da Figura 49. Portanto, quanto maior a voltagem, seja ela positiva ou negativa, maior o fluxo de elétrons que atravessa a junção. Isto reforça a influência do rutênio nas propriedades de transporte das junções.

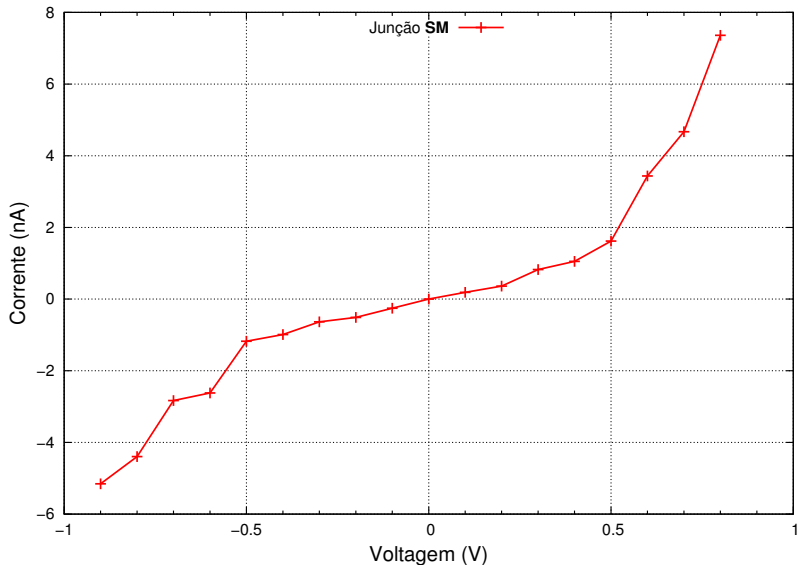


Figura 49 – Curva corrente-voltagem para a junção **SM**. Dados para as correntes fornecidos em nanoamperes. As correntes nas voltagens -1,0 V, +0,9 V e +1,0 V foram omitidas, sendo respectivamente iguais a -44,45 nA, 43,27 nA e 110,6 nA.

Retificadores moleculares foram propostos há 40 anos [24] e desde então muitos esforços têm se concentrado em obtê-los e em compreender seus mecanismos de funcionamento [89,90]. Tais esforços têm demonstrado que estes dispositivos são conhecidos por suas baixas razões de retificação (Equação 6.1), o que não é desejável. Portanto, pode-se medir a eficiência de um retificador dividindo-se o módulo da corrente direta $|I(+V)|$ pela inversa $|I(-V)|$. Recentemente Capozzi e coautores [154] demonstraram a obtenção de um diodo molecular com razão de retificação igual a 200 em voltagens tão baixas quanto 370 mV. Para isto os pesquisadores empregaram junções moleculares compostas por oligômeros de 1,1-dióxido-tiofeno e eletrodos de ouro. Um dos eletrodos foi exposto a uma solução iônica, o que causa a assimetria da junção e

origina a retificação.

$$R = \frac{|I(+V)|}{|I(-V)|} \quad (6.1)$$

Utilizando-se a Equação 6.1 e os dados das Figuras 48 e 49, obteve-se as razões de retificação para as junções **1-4** e **SM** como reportado na Figura 50. As razões são muito modestas, dependentes da voltagem e dos grupos substituintes. Evidentemente, razões de retificação menores que 1 indicam que a corrente no sentido direto (+V) é menor que no sentido inverso (-V). Deseja-se analisar os principais pontos da Figura 50, inicialmente para as junções **1-4**. Inspeccionado-se inicialmente os casos onde as razões de retificação são maiores que 1, verifica-se que as mesmas não ultrapassam 1,5, fato que ocorre a 0,6 V e para a junção **1**. O mesmo pode ser dito a respeito da junção **3** a 0,5 V. Além disso, as junções **2** e **3** apresentam, respectivamente, razões de retificação iguais a 1,3 (0,8 V) e 1,1 (0,8 V). Estas constatações reforçam as dependências da retificação com a voltagem e grupos substituintes.

Da mesma forma, as razões inferiores a 1 também apresentam tais dependências, por exemplo as junções **3** e **1** apresentam razões de retificação iguais a 0,6, respectivamente nas voltagens 0,2 V e 0,3 V. Já as junções **2** e **4** apresentam razões iguais a 0,5, respectivamente nas voltagens 0,6 V e 0,8 V. Entre os pontos destacados, o que chama mais a atenção é o fato da junção **3** apresentar razão de retificação igual a 0,1 quando a voltagem é de 0,1 V. Esta razão implica que a corrente inversa é 10 vezes maior do que a direta. Constata-se, portanto, que as retificações de corrente das junções estudadas não apresentam uma direção definida [155], ou seja, para uma mesma junção, R pode ser maior ou menor do que 1, dependendo da voltagem.

Em relação à junção **SM**, verifica-se que a direção de retificação muda a partir de 0,2 V, sendo que a partir deste valor, tal direção se mantém. Para esta junção, o maior valor registrado para R foi de aproximadamente 8 a 0,9 V. Estes resultados ressaltam a limitação

inerente à aplicação das junções contendo rutenofanos como dispositivos retificadores de corrente, haja visto as pequenas e oscilantes razões de retificação em função da voltagem, em adição à direção de retificação indefinida. Para efeitos comparativos, Tsuji e Yoshizawa [59] calcularam as razões de retificação para junções contendo ciclofanos substituídos com grupos doadores e aceitadores, obtendo valores próximos de 12 e com direção de retificação definida.

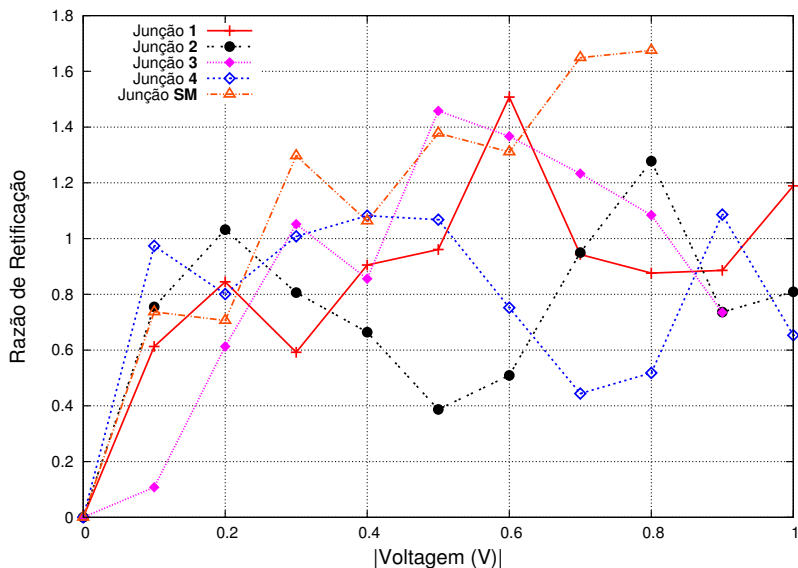


Figura 50 – Razões de retificação para as junções 1-4 e SM em função do módulo da voltagem. As razões de retificação para a junção SM nas voltagens 0,9 V e 1,0 V foram omitidas, sendo respectivamente iguais a 8,394 e 2,488. Para a junção 3 (1,0 V) não foi possível obter a razão de retificação devido a problemas de convergência da matriz densidade. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

Se por um lado as Figuras 48 e 50 sugerem limitações quanto à possibilidade de se empregar as junções contendo rutenofanos como

retificadores de corrente, por outro constata-se que as junções apresentam caráter não ôhmico. Isto quer dizer que as resistências das junções variam com a voltagem aplicada entre os eletrodos e consequentemente nota-se o efeito NDR (Resistência Diferencial Negativa). Quando este fenômeno se faz presente, um aumento na voltagem leva a um decréscimo na corrente que flui pela junção. Este fenômeno é conhecido e utilizado em dispositivos eletrônicos há décadas [156]. Porém somente em 1999 Reed e coautores [157] constataram a presença do mesmo em junções moleculares. Na ocasião os pesquisadores investigavam as propriedades de transporte de sistemas constituídos por oligo(fenileno-etinileno) funcionalizados com grupos NH_2 e NO_2 . Esta característica é desejável em dispositivos tais como osciladores e multiplicadores de frequência [90, 158].

Deseja-se analisar individualmente as curvas corrente-voltagem para cada uma das junções, em especial as regiões onde verifica-se o efeito NDR (Figura 48). Para voltagens negativas, a junção **1** experimenta um maior fluxo de carga quanto mais negativa é a voltagem. Isto até $-0,8 \text{ V}$, onde a partir dessa voltagem nota-se comportamento NDR até $-1,0 \text{ V}$. Já para voltagens positivas, nota-se NDR entre $+0,2 \text{ V}$ e $+0,3 \text{ V}$, $+0,6 \text{ V}$ e $+0,7 \text{ V}$, $+0,8 \text{ V}$ e $+0,9 \text{ V}$. Para a junção **1**, computou-se o maior valor para a corrente, cerca de $-6 \mu\text{A}$ e $+6 \mu\text{A}$, respectivamente para as voltagens de $-0,8 \text{ V}$ e $+0,6 \text{ V}$. Portanto, a substituição nos anéis dos rutenofanos parece restringir o fluxo de elétrons que atravessam as junções.

O efeito NDR também foi observado para as demais junções. Para a junção **2** nota-se NDR entre as voltagens $-0,3 \text{ V}$ e $-0,4 \text{ V}$, $-0,6 \text{ V}$ e $-0,7 \text{ V}$, $+0,2 \text{ V}$ e $+0,4 \text{ V}$. Da mesma forma a junção **3** exhibe NDR entre $-0,4 \text{ V}$ e $-0,5 \text{ V}$, $+0,3 \text{ V}$ e $+0,4 \text{ V}$, $+0,8 \text{ V}$ e $+0,9 \text{ V}$. Já para a junção **4**, nota-se o efeito NDR para os seguintes intervalos de voltagens: $-0,2 \text{ V}$ e $-0,3 \text{ V}$, $-0,7 \text{ V}$ e $-0,9 \text{ V}$, $+0,2 \text{ V}$ e $+0,3 \text{ V}$, $+0,5 \text{ V}$ e $+0,7 \text{ V}$. Para entender as origens físicas do efeito NDR das junções, bem como entender os perfis das curvas corrente-voltagem, deve-se

analisar as curvas de transmissão para as voltagens pertinentes (Seção 2, página 110). Uma constatação bastante interessante pode ser obtida considerando-se novamente a Figura 49, a qual mostra que a remoção do rutênio suprime totalmente o efeito NDR da junção.

Como evidenciado por esta seção, as junções contendo rutenofanos apresentam efeito NDR. Isto sugere a possibilidade de se empregar tais junções como dispositivos moleculares destinados a atuarem como osciladores e multiplicadores de frequência.

2 Funções de Transmissão Fora do Equilíbrio

Como evidenciado pela Equação 3.8 (página 71), a corrente que atravessa uma junção é igual à área sob a curva da função de transmissão total, em um gráfico onde a mesma é expressa em função da energia dos elétrons incidentes. A janela de integração possui seus limites dados por $\frac{-eV}{2}$ e $\frac{+eV}{2}$, sendo e o módulo da carga do elétron em unidades atômicas e V a voltagem. Estados MPSH dos complexos centrais, com energias inclusas dentro da janela de integração, usualmente levam a presença de picos ou ressonâncias nas funções de transmissão. Entende-se por ressonância, neste caso, o fato da energia do elétron incidente ser compatível com a energia do estado MPSH e ressonar com o mesmo. Relembrando, isto decorre dos estados MPSH atuarem como canais de condução e aumentarem a probabilidade de transmissão eletrônica [126]. Sendo assim, fica fácil compreender os valores calculados para as correntes (Figuras 48 e 49).

A Figura 51 exibe as curvas de transmissão da junção **1** para o intervalo de voltagens [-0,7 V, -1,0 V]. Para todas as voltagens exibidas, a corrente que atravessa a junção envolve a participação de dois estados moleculares (HOMO-1 e HOMO), haja visto que a energia destes estão na janela de integração. O NDR verificado entre -0,8 V e -1,0 V pode ser interpretado como segue: Inicialmente a -0,7 V verifica-se ressonâncias relativamente estreitas dentro da janela de integração, estas são alarga-

das quando a voltagem alcança $-0,8$ V, o que juntamente com a expansão da janela de integração, leva ao aumento da corrente fluindo através do dispositivo (como indicado pela Figura 48). Com posterior aumento para $-0,9$ V nota-se a supressão de algumas ressonâncias e estreitamento de outras. Mesmo com o aumento da janela de integração, verifica-se um decréscimo na corrente, situação que novamente é observada para $-1,0$ V.

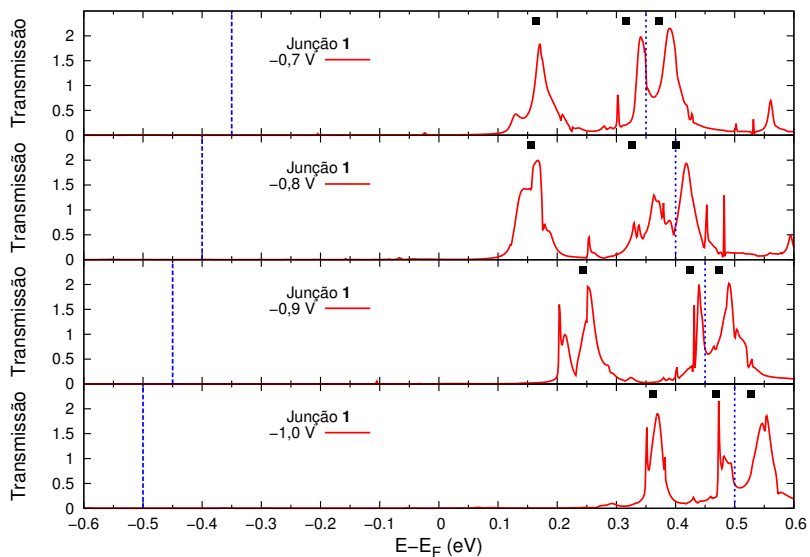


Figura 51 – Curvas de transmissão para a junção **1**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO-1, HOMO e LUMO. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Quais seriam os motivos para o alargamento e estreitamento das ressonâncias? O que leva à exclusão de um estado MPSH da janela

de integração? Quando uma voltagem é aplicada, por qual motivo se estabelece uma corrente eletrônica? Primeiramente, junções moleculares como as estudadas aqui, podem ser vistas como um conjunto de níveis do complexo central que interagem com o quase contínuo de níveis dos eletrodos [155, 159]. Estas interações podem ser mais fortes, como no caso de haver formação de ligações químicas com os eletrodos, ou mais fracas como é o caso. São estas interações que levam ao alargamento, sendo o mesmo ponderado pela intensidade da interação. Outro detalhe importante é o nível de Fermi dos eletrodos. No equilíbrio (0,0 V) ambos eletrodos possuem o mesmo nível de Fermi. Os elétrons do eletrodo fonte com energias iguais a deste nível são injetados nos estados MPSH do complexo central e são entregues no nível de Fermi do outro eletrodo. Quando uma voltagem é estabelecida, os níveis dos eletrodos fonte e dreno, são deslocados respectivamente de $-\frac{eV}{2}$ e $+\frac{eV}{2}$, e os níveis de Fermi agora são diferentes. Não necessariamente os níveis MPSH do complexo central seguirão os níveis de Fermi dos eletrodos, sendo este fato novamente função da intensidade do acoplamento. Portanto, os níveis aptos a ressonar em uma voltagem, podem não ser em outra. Além disso, quando os níveis de Fermi dos eletrodos são diferentes a junção é colocada em uma situação fora do equilíbrio e cada eletrodo tenta impor sua distribuição de Fermi sobre os estados MPSH do complexo central para que o equilíbrio seja retomado. Como resultado, o eletrodo fonte continuamente injeta elétrons e o eletrodo dreno retira estes elétrons [95].

A Figura 52 exhibe as curvas de transmissão para a junção **1** no intervalo [+0,2 V, +0,5 V]. Inicialmente nota-se que para pequenas voltagens (+0,2 V e +0,3 V) a janela de integração abriga somente um estado molecular (HOMO-1) atuando como canal de transmissão. É fácil perceber que quando a voltagem aumenta de +0,2 V para +0,3 V a curva de transmissão apresenta uma menor área devido ao estreitamento da ressonância correspondente ao estado HOMO-1. Isto explica o efeito NDR observado neste intervalo de voltagem (Figura 48). Com posterior aumento da voltagem (+0,4 V e +0,5 V, Figura 52), o estado HOMO entra progressivamente na janela de integração, fornecendo assim um

canal de condução extra para o incremento da corrente computada (Figura 48).

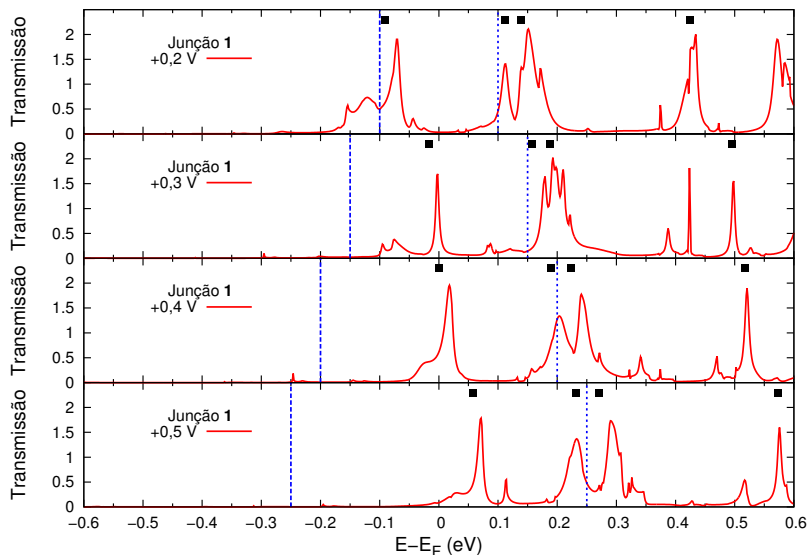


Figura 52 – Curvas de transmissão para a junção **1**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1.

A Figura 53 exhibe as curvas de transmissão para a junção **1** no intervalo $[+0,6 \text{ V}, +0,9 \text{ V}]$. Para este intervalo de voltagens tem-se dois estados moleculares (HOMO-1 e HOMO) atuando como intermediários para o fluxo de elétrons computado. Como mostra a Figura 48, a voltagem de $+0,6 \text{ V}$ corresponde a maior corrente registrada para voltagens positivas. Isto é reflexo da larga ressonância correspondente ao estado HOMO-1 e aquelas ressonâncias mais estreitas que incluem o canal constituído pelo estado HOMO (Figura 53). Quando a voltagem é incrementada até $+0,7 \text{ V}$ nota-se que o canal referente ao estado HOMO-1 dá origem a um pico estreito na curva de transmissão, o

que acaba por reduzir a corrente como demonstrado pela Figura 48 e consequentemente leva ao efeito NDR. Quando a voltagem é elevada para +0,8 V nota-se, como demonstrado pela Figura 53, que o estado HOMO-1 volta a ser um canal mais condutivo e a corrente registrada é maior que a +0,7 V. Finalmente, quando a voltagem alcança +0,9 V, as ressonâncias HOMO-1 e HOMO são parcialmente suprimidas e a corrente sofre uma nova redução e novamente registra-se o NDR.

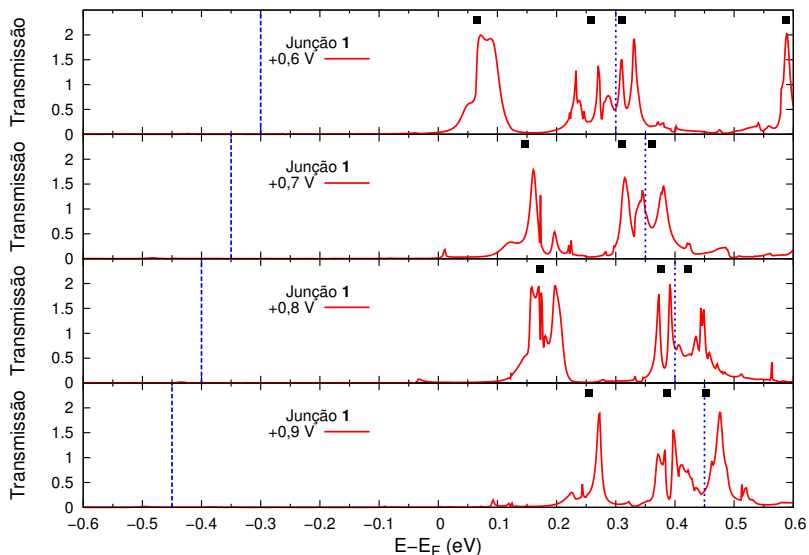


Figura 53 – Curvas de transmissão para a junção **1**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1.

A Figura 54 ilustra as funções de transmissão para a junção **2** para o intervalo $[-0,2 \text{ V}, -0,5 \text{ V}]$. Nota-se que a janela de integração abriga basicamente ressonâncias estreitas e correspondentes ao estado HOMO, sendo este o principal canal de condução da junção nas respectivas voltagens. Quando a voltagem aumenta de -0,2 V até -0,4 V, observa-se

que a função de transmissão gradativamente torna-se mais suprimida. Como consequência observa-se o leve efeito NDR nesta faixa de voltagens (Figura 48).

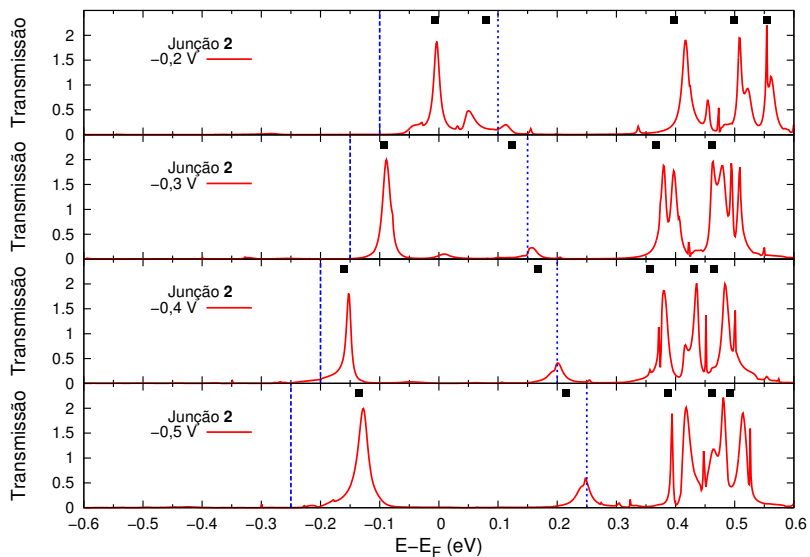


Figura 54 – Curvas de transmissão para a junção **2**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Como mostra a Figura 48, a junção **2** exibe NDR entre -0,6 V e -0,7 V. A Figura 55 ajuda a esclarecer o motivo. Partindo-se de -0,6 V nota-se duas ressonâncias que correspondem aos estados HOMO e LUMO. Ao aumentar a voltagem para -0,7 V nota-se o estreitamento da ressonância HOMO e supressão parcial da ressonância LUMO, o que indica que estes dois canais tornam-se menos efetivos para o transporte

de carga. Como resultado, surge o NDR neste intervalo de voltagem. Com o aumento adicional da voltagem para $-0,8$ V e $-0,9$ V, nota-se um aumento gradativo na eficiência dos canais HOMO e LUMO em conduzir os portadores de carga. Como resultado, a corrente registrada também aumenta gradativamente como mostra a Figura 48.

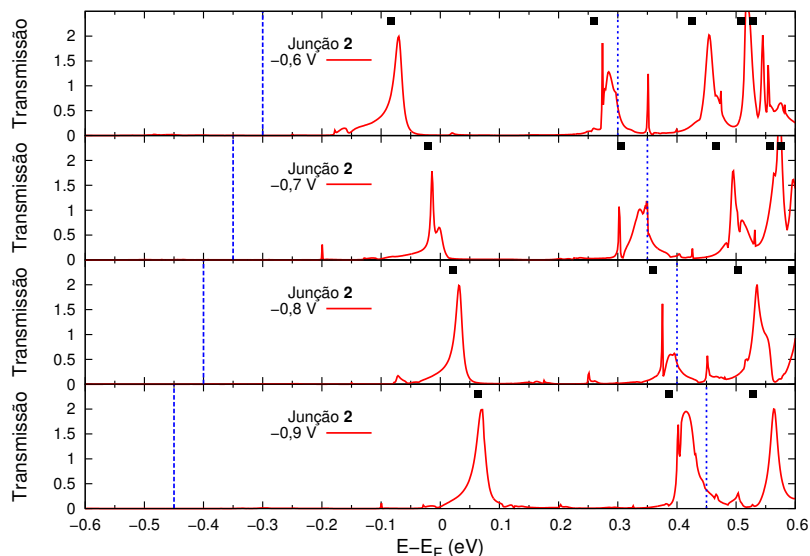


Figura 55 – Curvas de transmissão para a junção **2**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

A Figura 56 exibe as funções de transmissão para a junção **2** para o intervalo $[+0,2$ V, $+0,5$ V]. Como mostra a Figura 48, a junção **2** exibe NDR nesta faixa de voltagem. Para entender o motivo, deve-se analisar as curvas de transmissão pertinentes (Figura 56). Inicialmente

a $+0,2$ V, nota-se uma ressonância larga ao redor de $-0,1$ eV (relativo ao nível de Fermi) devido aos estados HOMO e LUMO. Parte dessa ressonância está dentro da janela de integração. À medida que a voltagem é incrementada, esta larga ressonância vai tornando-se cada vez mais estreita. A consequência é o registro de uma corrente cada vez menor, com um valor mínimo em $+0,5$ V.

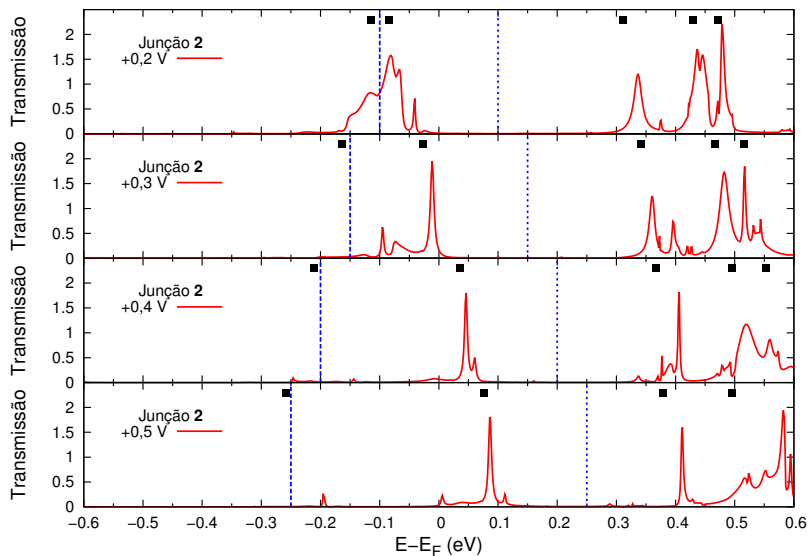


Figura 56 – Curvas de transmissão para a junção **2**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

De $+0,5$ V até $+1,0$ V, a corrente computada para a junção **2** aumenta com a voltagem (Figura 48). As funções de transmissão representadas na Figura 57 suportam estes resultados, onde é possível

notar que o estado LUMO atua como o principal canal de condução eletrônica da junção e sendo mais efetivo quanto maior a voltagem. Embora a janela de integração inclua quatro estados moleculares a +0,9 V, nota-se que com exceção do LUMO, os demais não atuam como canais eficientes para a condução.

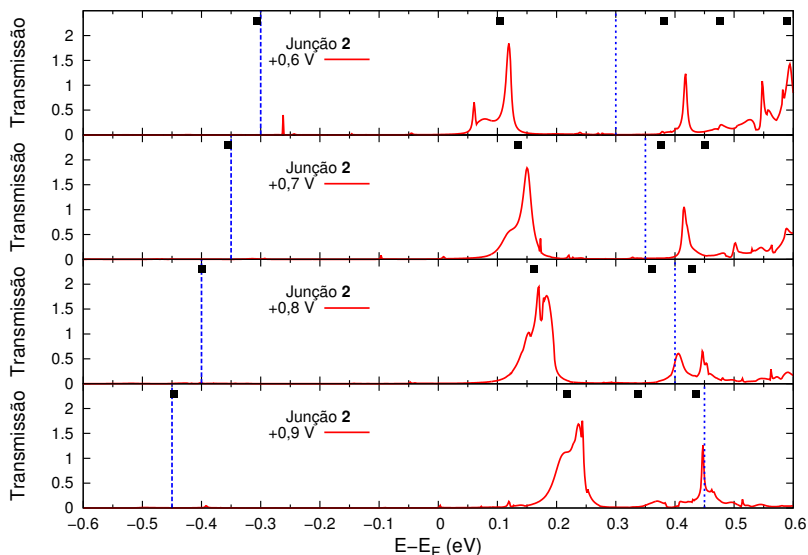


Figura 57 – Curvas de transmissão para a junção **2**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

A junção **3** exibe NDR entre os intervalos $[-0,4 \text{ V}, -0,5 \text{ V}]$, $[+0,3 \text{ V}, +0,4 \text{ V}]$ e $[+0,8 \text{ V}, +0,9 \text{ V}]$ (Figura 48). A Figura 58 exibe as curvas de transmissão para a junção **3** no intervalo $[-0,4 \text{ V}, -0,7 \text{ V}]$. Para este intervalo de voltagens, o estado HOMO é o único a atuar como

canal de condução dentro da janela de integração. Isto exceto a $-0,7$ V, onde os estados LUMO e LUMO+1 também participam da corrente eletrônica calculada. Além disso, inicialmente a $-0,4$ V o estado HOMO está associado a uma ressonância mais larga do que a $-0,5$ V. O efeito é uma redução da corrente (NDR), embora a janela de integração tenha sido expandida. Seguindo com o aumento da voltagem ($-0,6$ V e $-0,7$ V) é fácil notar que a corrente computada aumenta com a voltagem.

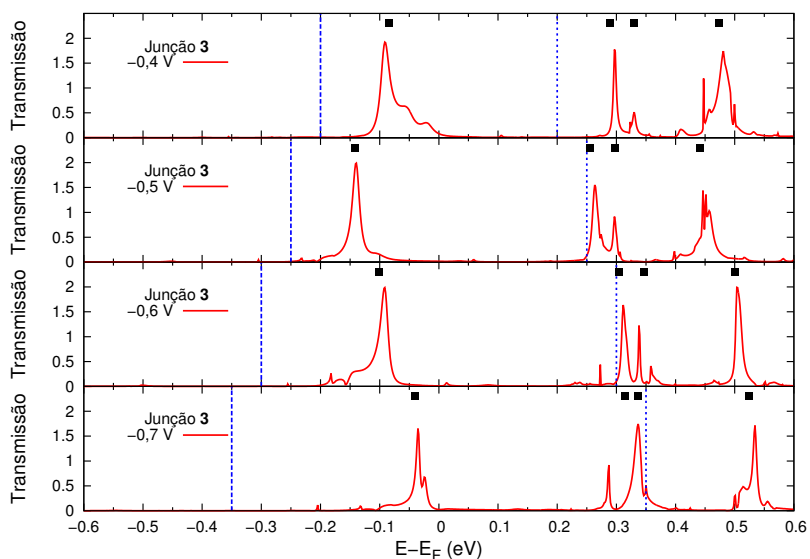


Figura 58 – Curvas de transmissão para a junção **3**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Da mesma forma, a Figura 59 exhibe as funções de transmissão para o intervalo de voltagens $[+0,1$ V, $+0,4$ V]. A corrente computada

a +0,1V é muito pequena, haja visto que uma fração muito pequena da ressonância HOMO reside na janela de integração. Com o aumento da voltagem para +0,2 V é possível notar que o canal HOMO se torna mais condutivo com aumento da corrente sendo óbvio. Quando a voltagem alcança +0,3V a ressonância HOMO encontra-se quase que integralmente dentro da janela de integração, logo a corrente computada aumenta. É notório o fato do comportamento NDR ocorrer entre +0,3 V e +0,4 V, pois a ressonância HOMO é parcialmente suprimida a +0,4 V, mesmo o estado LUMO contribuindo modestamente para a corrente calculada.

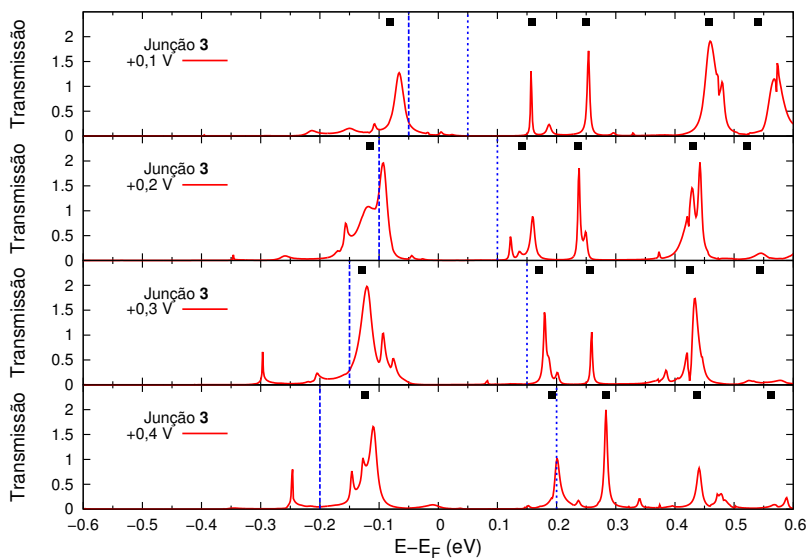


Figura 59 – Curvas de transmissão para a junção **3**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

A Figura 60 exibe as curvas de transmissão para o intervalo $[+0,7 \text{ V}, +1,0 \text{ V}]$. Nota-se os estados HOMO e LUMO atuando como intermediários para a corrente computada no intervalo $[+0,7 \text{ V}, +0,9 \text{ V}]$ e o estado extra LUMO+1 para $+1,0 \text{ V}$. Quando a voltagem aumenta de $+0,7 \text{ V}$ para $+0,8 \text{ V}$ nota-se um alargamento na ressonância HOMO, o que justifica o aumento da corrente (Figura 48). Quando a voltagem alcança $+0,9 \text{ V}$ as ressonâncias HOMO e LUMO tornam-se mais estreitas. Isto justifica o comportamento NDR neste intervalo. O posterior aumento da voltagem para $+1,0 \text{ V}$ inclui na janela integração um estado extra, o LUMO+1. Este estado parece ser decisivo para o registro do aumento da corrente como mostra a Figura 48.

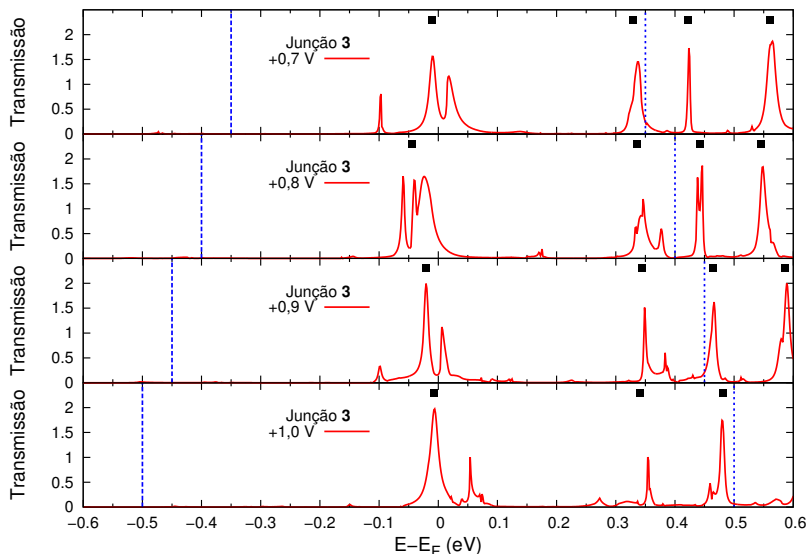


Figura 60 – Curvas de transmissão para a junção **3**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Como mostra a Figura 48, a junção **4** exibe comportamento NDR entre os seguintes intervalos: $[-0,2 \text{ V}, -0,3 \text{ V}]$, $[-0,7 \text{ V}, -0,9 \text{ V}]$, $[+0,2 \text{ V}, +0,3 \text{ V}]$, $[+0,5 \text{ V}, +0,7 \text{ V}]$. As Figuras 61–63 ajudam a esclarecer estas e outras constatações. Inicialmente a Figura 61 mostra que a corrente eletrônica que flui pela junção **4** faz uso somente dos estados HOMO e LUMO do complexo central (para as voltagens pertinentes). Uma vez que as energias destes estados são muito próximas, nota-se duas ressonâncias parcialmente coalescidas dentro da janela de integração. Quando a voltagem aumenta de $-0,1 \text{ V}$ para $-0,2 \text{ V}$, é possível notar

que os estados HOMO e LUMO tornam-se canais mais eficientes para o transporte de elétrons, haja visto que os picos dentro da janela de integração aumentam ligeiramente, o que leva ao aumento da corrente (Figura 48). O oposto é verdadeiro quando a voltagem é elevada para $-0,3$ V, onde nota-se que os picos na função de transmissão dentro da janela de integração são reduzidos, o que leva ao NDR. Incrementando-se a voltagem para $-0,4$ V, volta-se a registrar um ligeiro aumento na corrente, fato que pode ser atribuído à expansão da janela de integração e ligeiro aumento nas ressonâncias HOMO e LUMO.

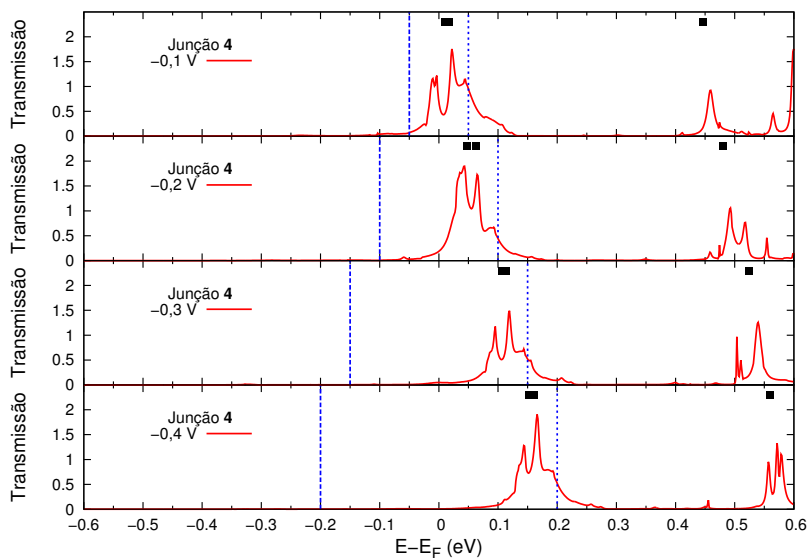


Figura 61 – Curvas de transmissão para a junção 4. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO e LUMO+1. Os estados HOMO e LUMO são degenerados. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

A análise da Figura 62 revela que para a faixa de voltagem correspondente, os estados MPSH HOMO e LUMO atuam como canais de condução eletrônica. É evidente o aumento da função de transmissão com coeficiente apreciável na janela de integração. Isto de $-0,5$ V para $-0,6$ V, sendo tal afirmação menos óbvia para $-0,7$ V. A consequência é uma maior corrente fluindo através da junção para o intervalo $[-0,5$ V, $-0,7$ V] (Figura 48). Quando a voltagem é incrementada para $-0,8$ V é perceptível como o canal LUMO torna-se fracamente aberto para a condução. O resultado é o efeito NDR entre $-0,7$ V e $-0,8$ V.

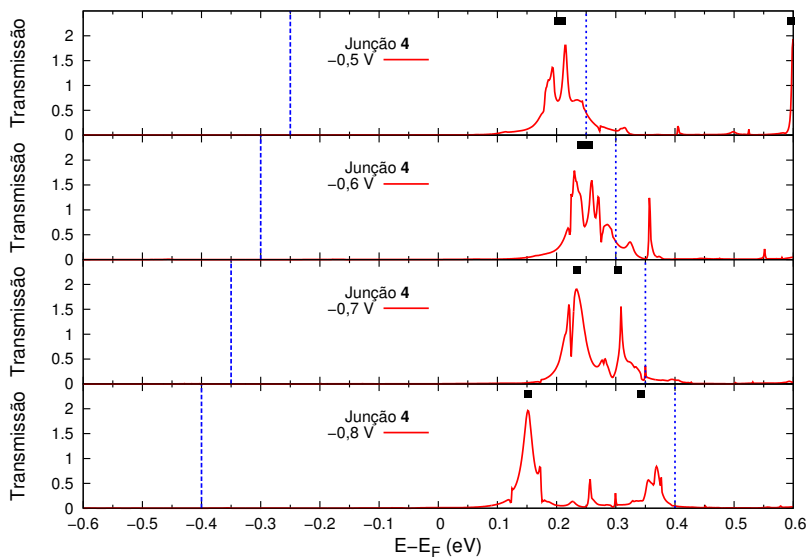


Figura 62 – Curvas de transmissão para a junção 4. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO e LUMO+1. Sob voltagens $-0,5$ V e $-0,6$ V os estados HOMO e LUMO são degenerados. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. *Copyright* (2016) Elsevier.

Para voltagens positivas a situação é um pouco diferente. Como mostra a Figura 63 somente o estado LUMO reside na janela de integração e portanto atua como canal de condução eletrônica para a corrente computada. A $+0,2$ V nota-se uma ressonância bastante larga entre $-0,2$ eV e $0,0$ eV. Em parte isto se deve aos estados HOMO e LUMO apresentarem energias próximas e atuarem como canais parcialmente abertos. Quando a voltagem é elevada para $+0,3$ V, a ressonância larga dá lugar a um pico relativamente estreito na função de transmissão. Somente o estado LUMO atua como canal condutor ao passo que o canal HOMO se torna praticamente fechado. Evidentemente isto explica o efeito NDR entre $+0,2$ V e $+0,3$ V. A situação é praticamente a mesma para voltagens até $+0,5$ V. Isto está em total consonância com a Figura 48, a qual mostra que a corrente varia muito pouco entre $+0,4$ V e $+0,5$ V.

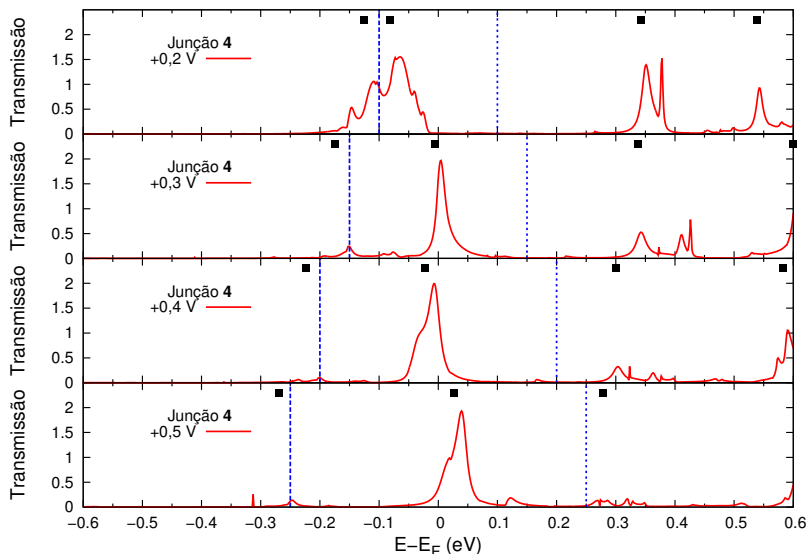


Figura 63 – Curvas de transmissão para a junção 4. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). Os quadrados preenchidos representam as energias dos estados MPSH do complexo central no ambiente da junção, sendo da esquerda para a direita HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2. Reproduzido com permissão a partir de GARCIA, L.C.; CARAMORI, G.F.; BERGAMO, P.A.S.; PARREIRA, R.L.T. Transport properties of ruthenophanes - A theoretical insight. **Chemical Physics**, 2016. Copyright (2016) Elsevier.

Como reportado na Figura 49 (página 106), a corrente que flui através da junção **SM** aumenta ligeiramente de $-0,7$ V até $-0,9$ V, entretanto chama a atenção o salto de aproximadamente 8 vezes quando a voltagem é incrementada de $-0,9$ V para $-1,0$ V. Os dados da Figura 64 suportam os motivos. Apenas um estado MPSH (HOMO) possui energia na faixa exibida, sendo a medida que a voltagem aumenta a energia do mesmo desloca-se ligeiramente para energias menores. Dentro das janelas de integração, as funções de transmissão não diferem significativamente para o intervalo $[-0,7$ V, $-0,9$ V], portanto o aumento

das correntes nesta faixa, é uma consequência da expansão de tal janela. Quando a voltagem alcança $-1,0$ V, o estado HOMO é incluído na janela de integração, contribuindo para a transmissão e elevando a corrente calculada.

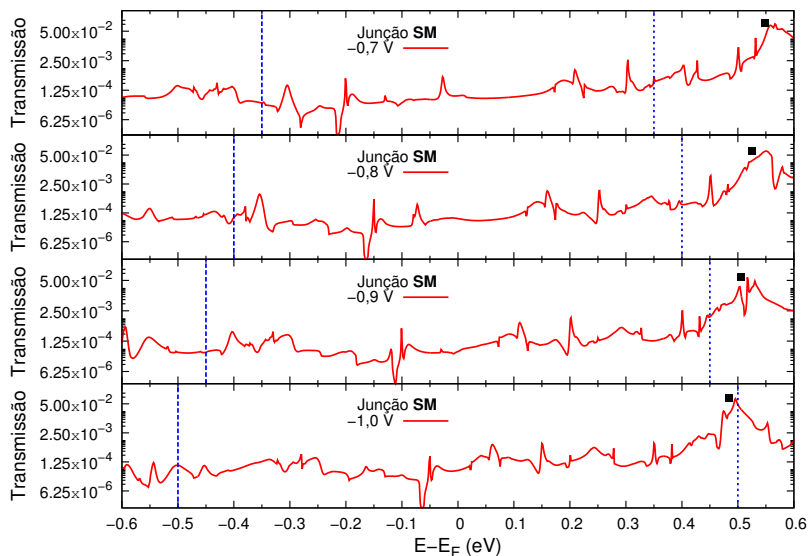


Figura 64 – Curvas de transmissão para a junção **SM**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). O quadrado preenchido representa a energia do estado MPSH HOMO do composto central no ambiente da junção. O eixo da transmissão está em escala logarítmica.

Por fim analisou-se o outro extremo da voltagem, o qual também chama a atenção devido ao aumento súbito de corrente (aproximadamente 15 vezes) entre $+0,8$ V e $+1,0$ V. Como mostra a Figura 65, para as voltagens $+0,7$ V e $+0,8$ V, as funções de transmissão são semelhantes dentro da janela de integração, portanto o leve aumento da corrente neste intervalo é uma consequência da expansão da janela. Quando a voltagem é de $+0,9$ V, a janela de integração inclui ressonâncias próximas ao estado HOMO, o que acarreta um aumento significativo

da corrente (aproximadamente 6 vezes). O estado HOMO entra na janela de integração somente quando a voltagem é igual a +1,0 V, o que promove o aumento considerável da corrente (cerca de 2,5 vezes).

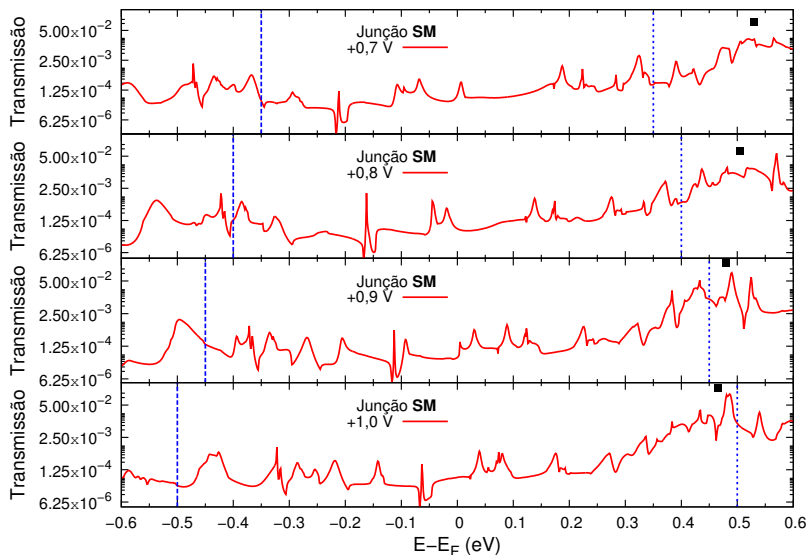


Figura 65 – Curvas de transmissão para a junção **SM**. As linhas tracejadas verticais representam a janela de integração usada para obter a corrente (segundo Equação 3.8, página 71). O quadrado preenchido representa a energia do estado MPSH HOMO do composto central no ambiente da junção. O eixo da transmissão está em escala logarítmica.

Evidenciou-se que a remoção do rutênio reduz drasticamente a corrente computada em até 3 ordens de magnitude (Figuras 48 e 49). Além disso, a presença deste metal parece exercer um papel primordial para que se possa explorar o efeito NDR das junções investigadas. Pode-se afirmar que a supressão do efeito NDR está ligada à ausência de estados MPSH dentro da janela de integração, o que faz com que as curvas de transmissão sejam muito semelhantes nesta região. Logo, o aumento progressivo da voltagem é sempre acompanhado de um aumento da corrente.

7 Considerações Finais

1 Conclusões e Principais Constatações

Mediante metodologia NEGF-DFT, investigou-se as propriedades de transporte eletrônico de junções contendo rutenofanos. Avaliou-se como tais propriedades são influenciadas pela presença simultânea de substituintes retiradores (NO_2 , F e CN) e doadores (CH_3) de elétrons nos anéis não-coordenados dos rutenofanos. Empregou-se, como modelos de junções, sistemas fracamente adsorvidos, nos quais os rutenofanos não formam ligações químicas com as superfícies dos eletrodos.

Em todos os casos, a transmissão eletrônica a zero volts é governada por apenas um autocanal, sendo que a substituição intensifica esta constatação, além de restringir as energias nas quais a probabilidade de transmissão eletrônica é apreciável. A presença simultânea dos grupos σ -doadores (CH_3) e π -aceitadores (NO_2 , CN) aumenta a condutância das junções. Já a combinação dos grupos σ -doadores (CH_3) e σ -aceitadores (F) diminuem a condutância das junções.

Interpretou-se a transmissão eletrônica em termos de estados MPSH do complexo central. Muitos destes apresentam natureza deslocalizada por todo o complexo, o que justifica a apreciável transmissão eletrônica em energias próximas ao nível de Fermi dos eletrodos. As curvas corrente-voltagem foram obtidas, bem como as razões de retificação. Estas demonstram que os rutenofanos não são adequados para compor dispositivos tais como diodos moleculares ou retificadores de corrente. Porém, o efeito NDR presente nas junções fornece indícios de que estes complexos podem ser empregados na obtenção de dispositivos moleculares tais como amplificadores de frequência.

O papel do rutênio nas propriedades de transporte também foi explorado. Verificou-se que o mesmo é o responsável pelo efeito NDR

das junções. A ausência deste metal promove a formação de estados MPSH que, embora deslocalizados, não estão alinhados com os níveis de Fermi dos eletrodos. Como consequência, a corrente que flui através da junção é grandemente reduzida em até três ordens de magnitude.

Futuramente, pretende-se explorar como o número de pontes conectando as porções aromáticas dos rutenofanos influencia nas propriedades de transporte das junções.

Referências

- 1 AMOS, S.; JAMES, M. *Principles of Transistor Circuits*. 9. ed. [S.l.]: Newnes, 2000.
- 2 INTEL Chips Timeline. 2015. Disponível em: <<http://www.intel.com/content/www/us/en/history/history-intel-chips-timeline-poster.html>>.
- 3 MYNIKKO. 2014. Disponível em: <<http://www.mynikko.com/>>.
- 4 MOORE, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics*, v. 38, p. 114, 1965.
- 5 INTEL Announces 22nm Ivy Bridge CPUs with New "3D" Transistors. 2014. Disponível em: <<http://www.laptopmag.com/articles/intel-announces-22nm-ivy-bridge-cpus-with-new-3d-transistors>>.
- 6 FUECHSLE, M. et al. A Single-Atom Transistor. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 4, p. 242, 2012.
- 7 XIANG, D. et al. Three-Terminal Single-Molecule Junctions Formed by Mechanically Controllable Break Junctions with Side Gating. *Nano Letters*, v. 13, n. 6, p. 2809, 2013.
- 8 CARROLL, R. L.; GORMAN, C. B. The Genesis of Molecular Electronics. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 23, p. 4378, 2002.
- 9 HEATH, J. R. Molecular Electronics. *Annual Review of Materials Research*, v. 39, n. 1, p. 1, 2009.
- 10 SIEBBELES, L. D. A.; GROZEMA, F. C. (Ed.). *Charge and Exciton Transport through Molecular Wires*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- 11 HE, T. et al. Controlled Modulation of Conductance in Silicon Devices by Molecular Monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 45, p. 14537, 2006.
- 12 ASHKENASY, G. et al. Molecular Engineering of Semiconductor Surfaces and Devices. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, n. 2, p. 121, 2002.

- 13 BAI, C. *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*. Berlin; New York: Springer, 2000.
- 14 GIESSIBL, F. J. Advances in Atomic Force Microscopy. *Reviews of Modern Physics*, v. 75, n. 3, p. 949, 2003.
- 15 XIANG, D. et al. Mechanically Controllable Break Junctions for Molecular Electronics. *Advanced Materials*, v. 25, n. 35, p. 4845, 2013.
- 16 AGRAIT, N.; YEYATI, A. L.; RUITENBEEK, J. M. van. Quantum Properties of Atomic-Sized Conductors. *Physics Reports*, v. 377, n. 2–3, p. 81, 2003.
- 17 ARADHYA, S. V.; VENKATARAMAN, L. Single-Molecule Junctions beyond Electronic Transport. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 399, 2013.
- 18 CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. [S.l.]: World Scientific, 2010.
- 19 WIDAWSKY, J. R. et al. Simultaneous Determination of Conductance and Thermopower of Single Molecule Junctions. *Nano Letters*, v. 12, n. 1, p. 354, 2012.
- 20 NEF, C. et al. Force-Conductance Correlation in Individual Molecular Junctions. *Nanotechnology*, v. 23, n. 36, p. 365201, 2012.
- 21 BANERJEE, P. et al. Plasmon-Induced Electrical Conduction in Molecular Devices. *ACS Nano*, v. 4, n. 2, p. 1019, 2010.
- 22 ARADHYA, S. V. et al. Dissecting Contact Mechanics from Quantum Interference in Single-Molecule Junctions of Stilbene Derivatives. *Nano Letters*, v. 12, n. 3, p. 1643, 2012.
- 23 VINCENT, R. et al. Electronic Read-Out of a Single Nuclear Spin Using a Molecular Spin Transistor. *Nature*, v. 488, n. 7411, p. 357, 2012.
- 24 AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular Rectifiers. *Chemical Physics Letters*, v. 29, n. 2, p. 277, 1974.
- 25 AVIRAM, A.; JOACHIM, C.; POMERANTZ, M. Evidence of Switching and Rectification by a Single Molecule Effected with a Scanning Tunneling Microscope. *Chemical Physics Letters*, v. 146, n. 6, p. 490, 1988.

- 26 POMERANTZ, M. et al. Rectification of STM Current to Graphite Covered with Phthalocyanine Molecules. *Science*, v. 255, n. 5048, p. 1115, 1992.
- 27 METZGER, R. M. et al. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 43, p. 10455, 1997.
- 28 JIA, C. et al. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 33, p. 8666, 2013.
- 29 CUI, B. et al. A Single-Molecule Diode with Significant Rectification and Negative Differential Resistance Behavior. *Organic Electronics*, v. 15, n. 2, p. 484, 2014.
- 30 ZHANG, Q. A Gate Controlled Conjugated Single Molecule Diode: Its Rectification Could be Reversed. *Physica B: Condensed Matter*, v. 450, p. 90, 2014.
- 31 OLEYNIK, I. I. et al. Rectification Mechanism in Diblock Oligomer Molecular Diodes. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 9, p. 096803, 2006.
- 32 HE, H. et al. Asymmetric Currents in a Donor-Bridge-Acceptor Single Molecule: Revisit of the Aviram-Ratner Diode. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 4, p. 1575, 2009.
- 33 HIHATH, J. et al. Inelastic Transport and Low-Bias Rectification in a Single-Molecule Diode. *ACS Nano*, v. 5, n. 10, p. 8331, 2011.
- 34 TAM, E. S. et al. Single-Molecule Conductance of Pyridine-Terminated Dithienylethene Switch Molecules. *ACS Nano*, v. 5, n. 6, p. 5115, 2011.
- 35 LORTSCHER, E. et al. Transport Properties of a Single-Molecule Diode. *ACS Nano*, v. 6, n. 6, p. 4931, 2012.
- 36 KIGUCHI, M.; MURAKOSHI, K. Highly Conductive Single Molecular Junctions by Direct Binding of π -Conjugated Molecule to Metal Electrodes. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 2, p. 466, 2009.
- 37 REED, M. A. et al. Conductance of a Molecular Junction. *Science*, v. 278, n. 5336, p. 252, 1997.

- 38 TADA, T. et al. Oscillation of Conductance in Molecular Junctions of Carbon Ladder Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 43, p. 14182, 2004.
- 39 TANIGUCHI, M. et al. Dependence of Single-Molecule Conductance on Molecule Junction Symmetry. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 30, p. 11426, 2011.
- 40 TADA, T.; YOSHIZAWA, K. Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 34, p. 8789, 2003.
- 41 KONDO, M.; TADA, T.; YOSHIZAWA, K. Wire-Length Dependence of the Conductance of Oligo(p-Phenylene) Dithiolate Wires: A Consideration from Molecular Orbitals. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 42, p. 9143, 2004.
- 42 STAYKOV, A.; NOZAKI, D.; YOSHIZAWA, K. Photoswitching of Conductivity through a Diarylperfluorocyclopentene Nanowire. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 8, p. 3517, 2007.
- 43 JIANG, J. et al. Multidecker Bis(Benzene)Chromium: Opportunities for Design of Rigid and Highly Flexible Molecular Wires. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 3, p. 785, 2011.
- 44 STAYKOV, A.; TSUJI, Y.; YOSHIZAWA, K. Conductance through Short DNA Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 8, p. 3481, 2011.
- 45 STAYKOV, A. et al. Current Rectification in Nitrogen- and Boron-Doped Nanographenes and Cyclophanes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 34, p. 18451, 2012.
- 46 TADA, T. et al. Quantum Transport Effects in Copper(II) Phthalocyanine Sandwiched between Gold Nanoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 25, p. 12443, 2005.
- 47 TSUJI, Y.; STAYKOV, A.; YOSHIZAWA, K. Molecular Rectifier Based on π - π Stacked Charge Transfer Complex. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 3, p. 2575, 2012.
- 48 LI, X.; STAYKOV, A.; YOSHIZAWA, K. Orbital Views on Electron-Transport Properties of Cyclophanes: Insight into Intermolecular Transport. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 85, n. 2, p. 181, 2012.

- 49 MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER, D. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactivity Intermediates Based on Structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, v. 67, n. 8-9, p. 1307, 2009.
- 50 OTSUBO, T.; KOHDA, T.; MISUMI, S. Layered Compounds. LXII. Triple-Layered [m.m][n.n]Paracyclophanes: Syntheses and Spectra. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 53, n. 2, p. 512, 1980.
- 51 OTSUBO, T. et al. Layered Compounds. XV. Synthesis and Properties of Multilayered Cyclophanes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 46, n. 11, p. 3519, 1973.
- 52 LAGANIS, E. D.; FINKE, R. G.; BOEKELHEIDE, V. Multilayered Transition Metal Complexes of Cyclophanes. *Tetrahedron Letters*, v. 21, n. 46, p. 4405, 1980.
- 53 MURANAKA, A. et al. Optical Resolution, Absolute Configuration, and Chiroptical Properties of Three-Layered [3.3]Paracyclophane. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 22, p. 9125, 2008.
- 54 SHIBAHARA, M. et al. Structural Properties of Charge-Transfer Complexes of Multilayered [3.3]Paracyclophanes. *Tetrahedron Letters*, v. 52, n. 26, p. 3371, 2011.
- 55 WATANABE, M. et al. Synthesis, Structure, and Electronic and Photophysical Properties of Two- and Three-Layered [3.3]Paracyclophane-Based Donor-Acceptor Systems. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 75, n. 18, p. 6104, 2010.
- 56 SHIBAHARA, M. et al. Synthesis, Structure, and Transannular π - π Interaction of Three- and Four-Layered [3.3]Paracyclophanes. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 12, p. 4433, 2008.
- 57 MASUHARA, H. et al. The Fluorescent State of Cyano-Substituted Layered Cyclophanes. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 81, n. 9, p. 879, 1977.
- 58 TANIGUCHI, M. et al. The Study of π - π Interaction in Layered [3.3]Orthocyclophanes. Charge-Transfer Complexes of [3.3]Orthocyclophanes with Tetracyanoethylene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 71, n. 11, p. 2661, 1998.

- 59 TSUJI, Y.; YOSHIKAWA, K. Current Rectification through π - π Stacking in Multilayered Donor-Acceptor Cyclophanes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 50, p. 26625, 2012.
- 60 CARAMORI, G. F. et al. Ruthenium(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes Derived from Imidazolium-Linked Cyclophanes. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 39, p. 14710, 2014.
- 61 GARCIA, L. C. *Estudo Teórico sobre o Efeito de Substituintes na Interação Cátion- π em Rutenofanos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- 62 KÖNIG, B. Carbon Rich Cyclophanes with Unusual Properties - An Update. In: MEIJERE, A. de (Ed.). *Carbon Rich Compounds I*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1998, (Topics in Current Chemistry, 196). p. 91.
- 63 TSUJI, T. Highly Strained Cyclophanes. In: GLEITER, e. R.; HOPF, e. H. (Ed.). *Modern Cyclophane Chemistry*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p. 81.
- 64 XIA, J. et al. Dithia[3.3]Paracyclophane-Bridged Bimetallic Ruthenium Acetylide Complexes: Synthesis, Structures and Influence of Transannular π - π Interactions on their Electronic Properties. *Dalton Transactions*, v. 42, n. 39, p. 14212, 2013.
- 65 MISUMI, S.; OTSUBO, T. Chemistry of Multilayered Cyclophanes. *Accounts of Chemical Research*, v. 11, n. 6, p. 251, 1978.
- 66 LUHOWY, R.; KEEHN, P. M. Cyclophanes. 9. Anti-[2.2](2,6)Azulenophane. Synthesis and Charge-Transfer Interaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 11, p. 3797, 1977.
- 67 O'CONNOR, J. G.; KEEHN, P. M. Cyclophanes. 8. [2.2](1,4)Tropylioparacyclophane Tetrafluoroborate. Synthesis and Charge-Transfer Interaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 98, n. 26, p. 8446, 1976.
- 68 SATO, T.; NISHIYAMA, K. Medium-Sized Cyclophanes. XIII. Highly Selective Cycloisomerization Reaction of [2.2]Metacyclophanes to 1,2,3,3a,4,5-Hexahydropyrenes Induced by Iodine. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 37, n. 21, p. 3254, 1972.
- 69 WILSON, D. J.; BOEKELHEIDE, V.; GRIFFIN, R. W. Proton Magnetic Resonance Studies. I. Cyclophanes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 82, n. 24, p. 6302, 1960.

- 70 KEMP, D. S. et al. Synthesis of Cyclophanes Derived from 1-Amino-3,7-Dialkyl-4-Methylnaphthalenes. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 44, n. 25, p. 4469, 1979.
- 71 WORSDORFER, U. et al. A New Planar Chiral Bipyridine Ligand. *Synthesis*, v. 1999, n. 04, p. 597, 1999.
- 72 VOGTLE, F. et al. (Ed.). *Cyclophanes I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1983. v. 113. (Topics in Current Chemistry, v. 113).
- 73 DIEDERICH, F. Supramolecular Cyclophane Chemistry. In: BALZANI, V.; COLA, L. D. (Ed.). *Supramolecular Chemistry*. [S.l.]: Springer Netherlands, 1992, (NATO ASI Series, 371). p. 119.
- 74 LARA, K. O. et al. Complexation of Dicarboxylates and Phosphates by a Semisynthetic Alkaloid-Based Cyclophane in Water. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 14, n. 7, p. 453, 2001.
- 75 CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E. Computational Study about Through-Bond and Through-Space Interactions in [2.2]Cyclophanes. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 9, p. 1705, 2007.
- 76 CARAMORI, G. F. et al. Ruthenophanes: Evaluating Cation- π Interactions in $[Ru(\eta^6-C_{16}H_{12}R_4)(NH_3)_3]^{2+/3+}$ Complexes. A Computational Insight. *Organometallics*, v. 33, n. 9, p. 2301, 2014.
- 77 SCHALLEY, C. A. (Ed.). *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- 78 MAHADEVI, A. S.; SASTRY, G. N. Cation- π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 3, p. 2100, 2013.
- 79 JAMES, L. I. et al. A Synthetic Receptor for Asymmetric Dimethyl Arginine. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 17, p. 6450, 2013.
- 80 DYSON, P. J.; JOHNSON, B. F. G.; MARTIN, C. M. Ruthenium Cluster-[2.2]Paracyclophane Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 175, n. 1, p. 59, 1998.
- 81 KOVAC, B. et al. Photoelectron Spectra of the Cyclophanes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 13, p. 4314, 1980.

- 82 BOEKELHEIDE, V. $[2_n]$ Cyclophanes: Paracyclophane to Superphane. *Accounts of Chemical Research*, v. 13, n. 3, p. 65, 1980.
- 83 PLITZKO, K. D. et al. Bis(η^6 -Hexamethylbenzene)(η^6, η^6 -Polycyclic Aromatic)Diruthenium(II,II) Complexes and Their Two-Electron Reduction to Cyclohexadienyl Anion Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, n. 18, p. 6556, 1990.
- 84 BOEKELHEIDE, V. Metal Complexes of $[2_n]$ Cyclophanes and their Mixed Valence Ions. *Pure and Applied Chemistry*, v. 58, n. 1, p. 1, 1986.
- 85 FINKE, R. G. et al. Multielectron-Transfer Electrochemistry. Two-Electron Reduction of Bis(η^6 -Hexamethylbenzene)Ruthenium(2+) and (η^6 -Hexamethylbenzene)(η^6 -Cyclophane)Ruthenium(2+) Complexes. *Organometallics*, v. 2, n. 2, p. 347, 1983.
- 86 SWANN, R. T.; HANSON, A. W.; BOEKELHEIDE, V. Ruthenium Complexes of $[2_n]$ Cyclophanes. A General Synthesis of Bis(η^6 - $[2_n]$ Cyclophane)Ruthenium(II) Compounds and Related Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 12, p. 3324, 1986.
- 87 ROHRBACH, W. D.; BOEKELHEIDE, V. Syntheses of $[2.2](1,4)$ Cyclophane-Ruthenium(II) Complexes Via the Mono-Birch Reduction Product of 4,5,7,8-Tetramethyl $[2.2](1,4)$ Cyclophane. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 48, n. 21, p. 3673, 1983.
- 88 CASTELLANO, M. et al. Dicopper(II) Metallacyclophanes as Multifunctional Magnetic Devices: A Joint Experimental and Computational Study. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 3, p. 510, 2015.
- 89 XIANG, D. et al. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chemical Reviews*, p. 4318, 2016.
- 90 METZGER, R. M. Unimolecular Electronics. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 11, p. 5056, 2015.
- 91 PEDERSON, D. O. A Historical Review of Circuit Simulation. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, v. 31, n. 1, p. 103, 1984.
- 92 SWANN, R. T.; BOEKELHEIDE, V. A General Synthesis of Bis(η^6 - $[2_n]$ Cyclophane)Ruthenium(II) Compounds. *Tetrahedron Letters*, v. 25, n. 9, p. 899, 1984.

- 93 LAGANIS, E. D. et al. A Study of the Synthesis and Properties of Ruthenium Complexes of [2n]Cyclophanes. *Organometallics*, v. 1, n. 11, p. 1415, 1982.
- 94 VOEGELI, R. H. et al. Bis(η^6 -Hexamethylbenzene)[η^4, η^6 -[24](1,2,4,5)Cyclophane]Diruthenium(0,II) Bis(Tetrafluoroborate). A Novel Mixed-Valence Ion (Class II) Exhibiting a Net Two-Electron Intervalence Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 22, p. 7010, 1986.
- 95 DATTA, S. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.
- 96 FERRY, D. K. Ohm's Law in a Quantum World. *Science*, v. 335, n. 6064, p. 45, 2012.
- 97 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*. [S.l.]: Oxford University Press, 2011.
- 98 MAGNASCO, V. *Elementary Molecular Quantum Mechanics: Mathematical Methods and Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- 99 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, 1957.
- 100 LEE, W. et al. Heat Dissipation in Atomic-Scale Junctions. *Nature*, v. 498, n. 7453, p. 209, 2013.
- 101 WILLIAMS, A. R.; FEIBELMAN, P. J.; LANG, N. D. Green's-Function Methods for Electronic-Structure Calculations. *Physical Review B*, v. 26, n. 10, p. 5433, 1982.
- 102 TADA, T.; KONDO, M.; YOSHIZAWA, K. Green's Function Formalism Coupled with Gaussian Broadening of Discrete States for Quantum Transport: Application to Atomic and Molecular Wires. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 16, p. 8050, 2004.
- 103 PROCIUK, A.; KUIKEN, B. V.; DUNIETZ, B. D. Benchmarking the Performance of Density Functional Theory Based Green's Function Formalism Utilizing Different Self-Energy Models in Calculating Electronic Transmission Through Molecular Systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 20, p. 204717, 2006.

- 104 SHIMAZAKI, T. et al. A Theoretical Study of Molecular Conduction. III. A Nonequilibrium-Green's-Function-Based Hartree-Fock Approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 11, p. 114708, 2006.
- 105 OZAKI, T.; NISHIO, K.; KINO, H. Efficient Implementation of the Nonequilibrium Green Function Method for Electronic Transport Calculations. *Physical Review B*, v. 81, n. 3, p. 035116, 2010.
- 106 VOGL, P.; KUBIS, T. The Non-Equilibrium Green's Function Method: An Introduction. *Journal of Computational Electronics*, v. 9, n. 3-4, p. 237, 2010.
- 107 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 108 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 109 PUTZ, M. V.; MINGOS, D. M. P. (Ed.). *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry*. Heidelberg; New York: Springer, 2013. (Structure and Bonding, 150).
- 110 ROVIRA, C. The Description of Electronic Processes Inside Proteins from Car-Parrinello Molecular Dynamics: Chemical Transformations. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 3, p. 393, 2013.
- 111 NEUGEBAUER, J.; HICKEL, T. Density Functional Theory in Materials Science. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 3, p. 438, 2013.
- 112 CANESCHI, A.; GATTESCHI, D.; TOTTI, F. Molecular Magnets and Surfaces: A Promising Marriage. A DFT Insight. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 289-290, p. 357, 2015.
- 113 BRANDBYGE, M. et al. Density-Functional Method for Nonequilibrium Electron Transport. *Physical Review B*, v. 65, n. 16, p. 165401, 2002.
- 114 STOKBRO, K. et al. TranSIESTA: A Spice for Molecular Electronics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 1006, n. 1, p. 212, 2003.

- 115 ROCHA, A. R. et al. Spin and Molecular Electronics in Atomically Generated Orbital Landscapes. *Physical Review B*, v. 73, p. 085414, 2006.
- 116 ZU, F. et al. Nearly Perfect Spin Filter, Spin Valve and Negative Differential Resistance Effects in a Fe₄-Based Single-Molecule Junction. *Scientific Reports*, v. 4, p. 4838, 2014.
- 117 LI, Z. et al. Towards Graphyne Molecular Electronics. *Nature Communications*, v. 6, p. 6321, 2015.
- 118 AMATO, M. et al. Silicon–Germanium Nanowires: Chemistry and Physics in Play, from Basic Principles to Advanced Applications. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 2, p. 1371, 2014.
- 119 STRANGE, M.; THYGESEN, K. S. Towards Quantitative Accuracy in First-Principles Transport Calculations: The GW Method Applied to Alkane/Gold Junctions. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 2, p. 746, 2011.
- 120 QUEK, S. Y. et al. Amine-Gold Linked Single-Molecule Circuits: Experiment and Theory. *Nano Letters*, v. 7, n. 11, p. 3477, 2007.
- 121 MOWBRAY, D. J.; JONES, G.; THYGESEN, K. S. Influence of Functional Groups on Charge Transport in Molecular Junctions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 11, p. 111103, 2008.
- 122 FERRER, J. et al. GOLLUM: A Next-Generation Simulation Tool for Electron, Thermal and Spin Transport. *New Journal of Physics*, v. 16, n. 9, p. 093029, 2014.
- 123 PAPIOR, N. et al. Manipulating the Voltage Drop in Graphene Nanojunctions Using a Gate Potential. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 2, p. 1025, 2015.
- 124 HEDIN, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Physical Review*, v. 139, n. 3A, p. A796, 1965.
- 125 STRANGE, M. et al. Self-Consistent GW Calculations of Electronic Transport in Thiol- and Amine-Linked Molecular Junctions. *Physical Review B*, v. 83, n. 11, p. 115108, 2011.
- 126 BELL, R. A. et al. Electronic Transport Calculations in the ONETEP Code: Implementation and Applications. *Computer Physics Communications*, v. 193, p. 78, 2015.

- 127 SIESTA Web Page. 2015. Disponível em: <<http://departments.icmab.es/leem/siesta/>>.
- 128 BUTTIKER, M. Coherent and Sequential Tunneling in Series Barriers. *IBM Journal of Research and Development*, v. 32, p. 63, 1988.
- 129 MARTIN, T.; LANDAUER, R. Wave-Packet Approach to Noise in Multichannel Mesoscopic Systems. *Physical Review B*, v. 45, p. 1742, 1992.
- 130 PAULSSON, M.; BRANDBYGE, M. Transmission Eigenchannels from Nonequilibrium Green's Functions. *Physical Review B*, v. 76, p. 115117, 2007.
- 131 LARADE, B. et al. Renormalized Molecular Levels in a $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ Molecular Electronic Device. *Physical Review B*, v. 64, p. 195402, 2001.
- 132 STOKBRO, K. et al. Theoretical Study of the Nonlinear Conductance of Di-Thiol Benzene Coupled to Au(111) Surfaces Via Thiol and Thiolate Bonds. *Computational Materials Science*, v. 27, p. 151, 2003.
- 133 BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- 134 PERDEW, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.
- 135 GRIMME, S. et al. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 154104, 2010.
- 136 GRIMME, S.; EHRlich, S.; GOERIGK, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, p. 1456, 2011.
- 137 GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, p. 1787, 2006.
- 138 WEIGEND, F.; AHLRICHs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for

- H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005.
- 139 NEESE, F. The ORCA Program System. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73, 2012.
- 140 ATOMIC Simulation Environment — ASE Documentation. 2015. Disponível em: <<https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/>>.
- 141 CALZOLARI, A. et al. Ab Initio Transport Properties of Nanostructures from Maximally Localized Wannier Functions. *Physical Review B*, v. 69, n. 3, p. 035108, 2004.
- 142 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Physical review B*, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- 143 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 144 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- 145 SOLER, J. M. et al. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- 146 INELASTICA. 2015. Disponível em: <http://dipc.ehu.es/frederiksen/inelastica/index.php/Main_Page>.
- 147 KOKALJ, A. Computer Graphics and Graphical User Interfaces as Tools in Simulations of Matter at the Atomic Scale. *Computational Materials Science*, v. 28, p. 155, 2003.
- 148 CHEMCRAFT - Graphical Program for Visualization of Quantum Chemistry Computations. 2016. Disponível em: <<http://www.chemcraftprog.com/>>.
- 149 SHU, H. et al. First-Principles Study of the Doping of InAs Nanowires: Role of Surface Dangling Bonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 30, p. 14449, 2011.
- 150 BüTTIKER, M. et al. Generalized Many-Channel Conductance Formula with Application to Small Rings. *Physical Review B*, v. 31, p. 6207, 1985.

- 151 BAI, M. et al. Efficient Conducting Channels Formed by the π - π Stacking in Single [2.2]Paracyclophane Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 10, p. 104701, 2012.
- 152 Giovanni F. Caramori and Sérgio E. Galembeck. A Computational Study of Tetrafluoro-[2.2]Cyclophanes. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 46, p. 11784, 2008.
- 153 KUMAR, M. J. Molecular Diodes and Applications. *Recent Patents on Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 51, 2007.
- 154 CAPOZZI, B. et al. Single-Molecule Diodes with High Rectification Ratios through Environmental Control. *Nature Nanotechnology*, v. 10, n. 6, p. 522, 2015.
- 155 YUAN, L. et al. Controlling the Direction of Rectification in a Molecular Diode. *Nature Communications*, v. 6, p. 6324, 2015.
- 156 ESAKI, L. New Phenomenon in Narrow Germanium p - n Junctions. *Physical Review*, v. 109, n. 2, p. 603, 1958.
- 157 CHEN, J. et al. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science*, v. 286, n. 5444, p. 1550, 1999.
- 158 LAKSHMI, S.; DUTTA, S.; PATI, S. K. Molecular Electronics: Effect of External Electric Field. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 38, p. 14718, 2008.
- 159 RATNER, M. A. Introducing Molecular Electronics. *Materials Today*, v. 5, n. 2, p. 20, 2002.