



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física

Pós-graduação em Física

**Eletrônica Molecular: Estudo *ab initio* da  
Separabilidade Eletrodo/Molécula  
Orgânica**

Rodrigo Azevedo Moreira da Silva

Dissertação de Mestrado

Recife  
Fevereiro de 2013



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

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ELETRÔNICA MOLECULAR: ESTUDO *AB INITIO* DA  
SEPARABILIDADE ELETRODO/MOLÉCULA ORGÂNICA

por

**Rodrigo Azevedo Moreira da Silva**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof. Celso Pinto de Melo (Orientador - DF-UFPE)  
Prof. Maurício Domingues Coutinho Filho(DF-UFPE)  
Prof. Ricardo Luiz Longo (DQF-UFPE)

Recife - PE, Brasil  
Fevereiro - 2013

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Silva, Rodrigo Azevedo Moreira da.  
Eletrônica molecular: estudo ab initio da  
separabilidade eletrodo/molécula orgânica / Rodrigo  
Azevedo Moreira da Silva. – Recife: O Autor, 2013.  
viii, 105 f.: fig. tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Pernambuco. CCEN. Física, 2013.  
Inclui bibliografia e apêndice.

1. Estrutura eletrônica. 2. Correntes elétricas.  
I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

539.6

(22. ed.)

FQ 2013-05



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física – CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone ( ++ 55 81 ) 2126-8449/2126-8450 - Fax ( ++ 55 81 ) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

**Rodrigo Azevedo Moreira da Silva**

### ELETRÔNICA MOLECULAR: ESTUDO *AB INITIO* DA SEPARABILIDADE ELETRODO/MOLÉCULA ORGÂNICA

A Banca Examinadora composta pelos Professores Celso Pinto de Melo (Presidente e Orientador), Maurício Domingues Coutinho Filho, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Ricardo Luiz Longo, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, consideram o candidato:

Aprovado                       Reprovado                       Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em seis de fevereiro de dois mil e treze.

---

Prof. Celso Pinto de Melo  
Presidente e Orientador

---

Prof. Maurício Domingues Coutinho Filho

---

Prof. Ricardo Luiz Longo

# Agradecimentos

A extrema paciência e apoio demonstrados por minha esposa, meus pais e irmãos durante os muitos períodos de ausência, dedicados aos estudos, para os quais a satisfação dos resultados alcançados sobrepõem todas as dificuldades encontradas.

Ao professor Celso Pinto de Melo, pela orientação e confiança ao longo dos anos de trabalho; e que junto ao professor Augusto César Lima Moreira proporcionaram muitas discussões construtivas, que tanto precisamos ao desenvolver novas ideias.

Ao CNPq.

# Resumo

Devido à crescente importância da nanotecnologia nos dias de hoje, muito se tem pesquisado sobre suas aplicações nas mais diversas áreas. A substituição dos componentes microeletrônicos comuns por outros ainda mais compactos é um exemplo prático de sua possível aplicação. Em escala nanométrica, os efeitos quânticos de interação entre os componentes aumenta a complexidade da obtenção de alternativas viáveis aos dispositivos microeletrônicos comumente utilizados. Tem-se estudado muito ao longo dos últimos anos as propriedades de transporte de cargas através de várias moléculas orgânicas individuais isoladas, ou acopladas a meios que não correspondem a situações reais aplicadas. O objetivo dessa dissertação é o estudo da estrutura eletrônica de componentes individuais a saber, um fio nanoscópico e uma molécula estendida, de forma a elucidar os possíveis efeitos de interação entre ambos, e de buscar alternativas na modelagem de sistemas mais próximos da realidade. Ao utilizar ferramentas de análise baseadas em projetores, e matematicamente mais consistentes e rigorosas, observamos que, apesar dos efeitos quânticos de interação entre um eletrodo e uma molécula orgânica não poderem ser desprezados, dentro de um limite razoável, é possível separar as características do fio nanoscópico de modo a melhor estudar seus efeitos na molécula orgânica a ele acoplada.

**Palavras-chave:** Eletrônica Molecular, Teorema de Gleason, Função de Green de Não Equilíbrio, Corrente Elétrica

# Abstract

Due to its increasing importance in current technology, much attention has been given to the study of nanosciences and its applications in several areas. The replacement of microelectronic components by other even more compact is a practical example of its possible applications. On the nanoscale, quantum interaction effects between the components increases the complexity of the design of viable alternatives to the commonly used microelectronic devices. In the last few years, the charge transport along single organic molecules, is quite unrealistic molecular circuits. In the present work our goal is to study the electronic structure of nanoscopic wires and extended molecules in order to elucidate the dominant mechanisms of the interaction effects between these most elementary parts of a molecular device. Using consistent and mathematically rigorous analytical tools based on the algebra of projectors, we note that in spite of the fact that quantum effects of the interaction between the electrode and an attached organic molecule cannot be neglected, within reasonable limits, it is possible to identify how the nanoscopic wire characteristics affect the organic molecule bound to it.

**Keywords:** Molecular Electronics, Gleason's Theorem, NEGF, Electric Current

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)</b>	<b>5</b>
2.1	O Modelo de Thomas-Fermi	6
2.2	O Hamiltoniano Eletrônico	9
2.3	Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz	10
2.4	O Teorema de Hohenberg-Kohn	11
2.4.1	Cálculo Funcional	15
2.4.2	O Funcional Eletrônico Universal	16
2.5	As Equações de Kohn-Sham	17
2.5.1	Sistema de Elétrons Não Interagentes	17
2.5.2	Sistema de Elétrons Interagentes	19
2.5.3	Combinação Linear de Orbitais Atômicos	21
2.5.4	Propriedades Exatas	21
2.6	Funcionais de Troca-Correlação Aproximados	22
2.7	Os Funcionais revTPSS, M11 e M06	25
2.8	Considerações	26
<b>3</b>	<b>Projetores Aplicado à Análise de Sistemas Moleculares</b>	<b>27</b>
3.1	Norma da Projeção como uma Quantificação de Localização	28
3.2	Técnica de Projetores Aplicada à Análise de Cargas	30
3.3	Orbital Maximamente Localizado	34
3.4	Implementação Computacional	35
3.5	Conclusão	36
<b>4</b>	<b>Modelo de Eletrodo Nanoscópico</b>	<b>37</b>
4.1	Modelo de Eletrodo	39
4.2	Modelo Químico	40
4.3	Análise da Estrutura Eletrônica	42

4.4	Carga de Roby na Ponta do Eletrodo	46
4.5	Orbitais Efetivos Maximamente Localizados	48
4.6	Comparação entre os Funcionais M11 e revTPSS	50
4.7	Efeito do Campo Elétrico	52
4.8	Conclusão	54
<b>5</b>	<b>Molécula Estendida</b>	<b>55</b>
5.1	Modelos de Molécula Estendida	55
5.1.1	Modelo Químico	56
5.2	Cargas de Roby	57
5.2.1	População na Estrutura1	58
5.2.2	Comparação com a Estrutura2	59
5.3	Orbitais Maximamente Localizados	60
5.4	Densidade de Estados	61
5.5	Efeito do Campo Elétrico	64
5.6	Convergência dos Autovalores	66
5.7	Conclusão	69
<b>6</b>	<b>Corrente</b>	<b>71</b>
6.1	Função de Green e Propagadores	72
6.1.1	Resolvente	75
6.1.2	Expansão de Dyson	76
6.2	Função de Green da Molécula Orgânica	77
6.3	Cálculo da Corrente	79
6.4	Modelo de Perturbação para os Eletrodos	80
6.5	Campo Elétrico Aplicado à Molécula Estendida	80
6.6	Corrente	81
6.6.1	Molécula Estendida com Funcional M11	82
6.6.2	Molécula Estendida com Funcional revTPSS	84
6.7	Conclusão	84
<b>7</b>	<b>Conclusões Gerais</b>	<b>87</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Resumo de Simetrias Discretas</b>	<b>94</b>
A.0.1	Simetria $C_{2v}$	94

<b>B</b>	<b>Potencial Efetivo de Núcleo (ECP)</b>	<b>97</b>
B.1	Potencial Efetivo	97
B.2	Hamiltoniano de Valência	98
B.3	Construção do Potencial Efetivo	99
<b>C</b>	<b>Códigos Fontes</b>	<b>100</b>
C.1	Localização, Cargas de Roby e Orbital Maximamente Localizado	100

## CAPÍTULO 1

# Introdução

Em 29 de Dezembro de 1965, Richard P. Feynman proferiu sua memorável palestra intitulada *There's Plenty of Room at the Bottom* no encontro anual da *American Physical Society*, quando perguntou se seria possível escrever uma enciclopédia inteira na cabeça de um alfinete. A resposta afirmativa corresponde a escrever pontos formados por apenas 32 átomos de um metal padrão! Esse evento é usualmente considerado o começo do desenvolvimento do que depois passaria a se chamar de *nanotecnologia*.

Na década de 60, a microeletrônica estava começando a se desenvolver em um ritmo mais acelerado, com a troca da arquitetura baseada em componentes eletrônicos isolados por circuitos integrados. Nessa época, os computadores baseados em circuitos integrados estavam se desenvolvendo a partir das necessidades das forças armadas norte americana, quando começava a demonstrar suas qualidades de robustez de construção e pequeno peso.

A velocidade dos computadores é determinada, essencialmente, pela quantidade de transistores que um processador possui ou, de forma mais geral, da quantidade de componentes que é possível encapsular em um único circuito integrado. Durante seu desenvolvimento, Gordon E. Moore, um integrante da equipe da produtora de circuitos integrados *Intel*, observou em um artigo em 1965 que a quantidade de componentes dos processadores dobrava a cada dezoito meses [1]. Essa constatação ficou conhecida como (primeira) *lei de Moore*.

Por sua abundância e fácil manipulação, o silício tornou-se o principal componente utilizado na indústria dos semicondutores e a manutenção da Lei de Moore foi verificada durante os anos que se passavam. Porém, existia um problema prático a ser enfrentado pelos fabricantes. Uma maior densidade de componentes requer uma maior miniaturização, o que leva a um maior investimento em fábricas. Moore também observou que, a cada geração de processadores, o custo de implementação da plataforma de produção aumentava uma ordem de grandeza (a chamada segunda lei Moore). Não obstante, os desafios científicos e técnicos também aumentavam.

Com o passar do tempo, a capacidade de miniaturização dos componentes baseados em silício começou a se tornar um problema, e agora se sabe que a *era do silício* deve ter um fim, cujo limite é dado pelo menor tamanho possível que um transistor de silício pode ter em

aplicações práticas. Hoje em dia, tal fato é conhecido e reconhecido pelos produtores do *vale do silício*. É notório que o futuro não pertence ao silício, mas saber quem será seu sucessor ainda é tema de debates acalorados.

Uma possível solução deste problema pode ser dada pela disciplina chamada nanotecnologia. O termo foi popularizado por K. Eric Drexler [2] no ano de 1986, em seu livro intitulado *Engines of Creation - The Coming era of nanotechnology*, onde vislumbra máquinas diminutas, capazes de montar objetos átomo por átomo. Por se tratar de um trabalho de divulgação, suas ideias vão do domínio da humanidade por máquinas autoreplicantes diminutas, até os milagres que essa nova ciência poderia proporcionar.

Os primeiros trabalhos científicos que impulsionaram a área se deram já no início da década de 1980, com o advento do microscópio de tunelamento quântico. A descoberta experimental dos fulerenos, conjecturada em 1970 por Eiji Osawa [3] foi um passo além, dando início a uma série de publicações de artigos científicos sobre as possibilidades nanoscópicas.

Do ponto de vista dos circuitos integrados, a solução do problema relativo à manutenção da lei de Moore consiste na criação de componentes ainda menores, e com propriedades cada vez melhores. As moléculas orgânicas são possíveis candidatas para substituir os componentes de silício. Ao longo de muitos trabalhos científicos nos últimos anos, já foi demonstrada uma série de sistemas orgânicos que possuem propriedades relevantes para a construção de circuitos integrados, como diodos, transistores e até mesmo *válvulas de spin*. Uma revisão recente do assunto pode ser encontrada na Ref. [4], onde são abordados os possíveis caminhos a seguir no projeto de dispositivos compostos por metal - molécula orgânica - metal.

Porém, pouco se tem estudado de forma *ab initio* sobre os efeitos do ambiente nestes sistemas. Por ambiente podemos considerar a influência de qualquer evento que modifique as propriedades dos dispositivos isolados, como os ruídos clássico e quântico. Do ponto de vista experimental, os efeitos da temperatura estão entre os mais importantes. Todos estes fazem parte da teoria quântica dos sistemas abertos, que está na vanguarda das atuais pesquisas científicas [4].

Em um artigo de revisão recente [4], Silvia Karthäuser, argumenta que o *design* dos contatos é de fundamental importância na construção de componentes nanoeletrônicos. Sua importância é equivalente, ou mesmo superior em alguns casos, à escolha da molécula orgânica a ser utilizada como componente ativo. Então, um componente eletrônico orgânico nanométrico é composto de eletrodo + molécula orgânica, e seu projeto depende de ambos igualmente. Nesta Dissertação nos propomos a estudar os efeitos do ambiente em componentes orgânicos, onde o mais simples deles é o próprio contato através do qual o sistema orgânico está conectado, ou o tamanho que um eletrodo deve ter para que sua ponta possa estar bem caracterizada. A influên-

cia de uma grande quantidade de átomos na parte estendida de uma molécula orgânica também será estudada, como objetivo de determinar, através de conceitos bem estabelecidos, o tamanho mínimo necessário que uma molécula estendida deve ter a fim de exibir as características do eletrodo a ela acoplado.

Geralmente, as tentativas de inclusão do ambiente de maneira *ab initio* se dá com a utilização de uma molécula estendida, onde parte dos contatos metálicos (ou não metálicos) são ligados ao sistema orgânico. O tamanho exato que uma molécula estendida deve ter, ou seja, a porção do eletrodo a ser ligada ao sistema, depende do tipo de aplicação a ser estudada. Normalmente, no caso de transporte eletrônico, utiliza-se moléculas estendidas com poucos átomos, tipicamente de um até menos de doze, com a esperança de que tal quantidade seja suficiente para emular os efeitos dos contatos. Na realidade, o número de átomos utilizados na parte estendida da molécula depende mais do gosto de cada pesquisador, pois frequentemente não temos uma justificativa bem fundamentada para a quantidade de átomos utilizados. Talvez esse seja um dos grandes problemas relacionados com a discrepância entre os dados teóricos e experimentais, que muitas vezes só concordam qualitativamente entre si, e onde até mesmo os dados experimentais não mostram uma boa concordância entre as diversas medidas realizadas por diferentes grupos.

No Capítulo 2 fazemos uma breve introdução aos conceitos básicos da Teoria do Funcional da Densidade, método *ab initio* utilizado em todos os cálculos realizados. Tratamos de suas origens, formalismo e projetos atuais de funcionais da densidade.

Os métodos de análise utilizados na maioria desta Dissertação são descritos no Capítulo 3. Utilizamos projetores, associados ao teorema de Gleason [5], para quantificar a localização de orbitais moleculares, desenvolver uma análise de cargas eletrônicas, e identificar as combinações de orbitais moleculares que geram um novo conjunto de orbitais moleculares maximamente localizados em uma região de interesse.

O Capítulo 4 consiste na aplicação das ferramentas desenvolvidas anteriormente para o estudo de um modelo de eletrodo nanoscópico composto por átomos de ouro, onde verificamos a necessidade de um número limitado de átomos para caracterizar sua ponta.

No Capítulo 5 estudamos um modelo de molécula estendida, em que o sistema orgânico utilizado é o 1,4-benzenoditiol. Caracterizamos ainda o tamanho da molécula estendida necessário para a inclusão dos efeitos do eletrodo.

Como uma aplicação dos resultados obtidos nos Capítulos 4 e 5, calculamos a corrente eletrônica através da molécula orgânica utilizando a metodologia de função de Green de não equilíbrio. O procedimento empregado no cálculo da corrente utiliza apenas perturbações do sistema por um campo eletrostático. Tais resultados estão descritos no Capítulo 6.

Por fim, as conclusões gerais e perspectivas são apresentadas no Capítulo 7, quando sugerimos alguns caminhos para a extensão deste trabalho.

## A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Os únicos problemas de muitos corpos **interagentes** tratáveis de forma exata através da equação de onda de Schrödinger são o átomo de Hidrogênio, resolvido em 1926 [6], e o íon da molécula de hidrogênio  $H_2^+$ , tratado por Øjvind Burrai em 1927 [7], considerando os núcleos fixos. A solução de Burrai foi possível devido à simetria do sistema e à existência de uma única partícula que possui dinâmica, a saber, o único elétron de ligação existente, com os dois prótons contribuindo apenas com um potencial efetivo. O problema de elétrons interagentes ainda é intratável de forma exata quando o número de partículas dinâmicas é maior que dois. Como exemplo, os dois sistemas moleculares mais simples que possuem apenas dois elétrons são o átomo de Hélio  $He$  e a molécula de hidrogênio  $H_2$ , para os quais podemos obter apenas soluções analíticas aproximadas. Logo, o caso de muitos corpos interagentes não possui uma solução exata.

Ao longo dos últimos anos foram desenvolvidos vários métodos para resolver esse problema. Entre eles podemos destacar o trabalho pioneiro de *Hartree-Fock*, assim como os métodos pós-Hartree-Fock como o *Coupled Cluster* e *Configuration Interaction*. Tais métodos estão bem descritos na Ref. [8].

Atualmente, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é a técnica mais utilizada para a solução do problema de muitos elétrons interagentes em sistemas moleculares. Neste trabalho iremos utilizar o DFT como método *ab initio* para o cálculo das estruturas eletrônicas dos sistemas estudados. Antes, porém, faz necessária uma introdução ao formalismo e às definições básicas do DFT.

No que concerne ao sistema de unidades adotados, iremos utilizar um conjunto conveniente à física atômica, as *unidades atômicas* (u.a.). Nesse sistema, o valor numérico das constantes físicas fundamentais

**constante de Coulomb**  $1/4\pi\epsilon_0$ ,

**carga elementar**  $e$ ,

**massa dos elétrons**  $m$ ,

**constante de Planck reduzida**  $\hbar = h/2\pi$

são todos tomados como sendo igual a unidade.

## 2.1 O Modelo de Thomas-Fermi

A história do DFT começa com as primeiras ideias de Thomas [9] e Fermi [10], propostas independentemente no ano de 1927, de que poderíamos utilizar os conceitos da mecânica estatística para simplificar o problema de muitos corpos.

Thomas mostrou que, admitindo-se os postulados

1. Efeitos relativísticos podem ser desprezados,
2. No átomo, existe um campo efetivo que depende somente da distância ao seu centro,
3. Os elétrons se distribuem uniformemente no espaço de fase 6-dimensional, com uma ocupação de 2 elétrons em cada volume  $h^3$ , e
4. O potencial efetivo é determinado somente pela carga nuclear e sua distribuição de elétrons,

podemos construir uma teoria atômica baseada na densidade  $\rho(\mathbf{r})$  eletrônica, diferentemente da teoria então recém construída por Schrödinger [6] em 1926, que utilizava a função de onda como objeto de descrição dos átomos.

O modelo se baseia que, para um átomo arbitrário, a energia do estado fundamental depende somente da densidade eletrônica

$$E[\rho] = K[\rho] - Z \int d^3r \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|r - r'|}, \quad (2.1)$$

em que  $K[\rho]$  representa o *funcional da densidade* responsável pela contribuição da energia cinética dos elétrons para a energia total. O segundo termo é responsável pela parcela de energia devido à atração dos elétrons pelo núcleo, e o último termo corresponde à energia devido à repulsão elétron-elétron.

Fermi criou um modelo estatístico capaz de dar uma resposta aproximada ao funcional da densidade da energia cinética. O modelo é baseado na divisão do espaço real em pequenas caixas cúbicas de lado  $l$ , de modo que os elétrons que estão dentro de uma determinada caixa não interagem com os elétrons que estão nas outras caixas. Admite-se também que não há interação entre os elétrons dentro de uma determinada caixa.

Os níveis de energia de uma caixa com potencial infinito em suas paredes são então dados por

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2}{2l^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.2)$$

em quem  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots$  são os números quânticos do sistema. Os níveis são preenchidos, respeitando o princípio da exclusão de Pauli, a partir do estado de menor energia até o nível ocupado  $\varepsilon_F$  de maior energia, chamado de energia de Fermi. Conforme sejam preenchidos níveis de energia com maiores números quânticos, a diferença entre dois níveis consecutivos se torna cada vez menor, de forma que a quantidade  $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  pode ser aproximada por um contínuo. A energia total da caixa é dada pela soma de todas as energias dos estados  $n$  ocupados

$$\sum_n E_n = \frac{\pi^2}{2l^2} R_n^2, \quad (2.3)$$

cuja energia é menor que  $\varepsilon$ , e que pode ser aproximada pelo volume de uma esfera de raio  $R$  restrita ao primeiro octante

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\sqrt{2}l^3 \varepsilon^{3/2}}{3\pi^2}. \quad (2.4)$$

Para uma pequena variação de energia  $\delta\varepsilon$

$$(\varepsilon + \delta\varepsilon)^{3/2} \approx \varepsilon^{3/2} + \frac{3}{2}\varepsilon^{1/2}\delta\varepsilon, \quad (2.5)$$

definimos a *densidade de estados*  $g(\varepsilon)$  como

$$g(\varepsilon)\delta\varepsilon = E(\varepsilon + \delta\varepsilon) - E(\varepsilon), \quad (2.6)$$

tal que

$$g(\varepsilon) = \frac{l^3 \varepsilon^{1/2}}{\sqrt{2}\pi^2} \delta\varepsilon. \quad (2.7)$$

Como os elétrons dentro de cada célula de volume  $l^3$  não interagem entre si, a energia cinética total  $K$  e o número de elétrons  $N$  em cada caixa podem ser calculados através das expressões conhecidas da mecânica estatística para um gás de férmions não interagentes em uma caixa

$$K = 2 \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon = \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} l^3 \varepsilon_F^{5/2} \quad (2.8)$$

e

$$N = 2 \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}, \quad (2.9)$$

em que  $\varepsilon_F$  indica a energia de Fermi do sistema, e o fator 2 é devido à ocupação de cada nível de energia por dois elétrons, devido à degenerescência de spin.

Utilizando as duas expressões anteriores, temos uma relação entre a energia cinética e o número de elétrons na caixa

$$K = \frac{3}{10} \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{8\pi} V \rho^{5/3}, \quad (2.10)$$

em que  $V = l^3$  e  $\rho = N/V$  é a densidade de elétrons. Cada célula pode possuir uma densidade de elétrons diferente. Assumindo que não há interação entre os elétrons de caixas diferentes, a energia cinética total  $K_T$  do sistema é dada simplesmente pela soma da energia cinética de cada caixa  $i$ , na forma

$$K_T = \sum_i K_i = \frac{3}{10} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} V_i \rho_i^{5/3}. \quad (2.11)$$

O limite contínuo da energia cinética total é atingido quando  $V \rightarrow 0$ , com  $\rho$  permanecendo finito

$$K_{TF}[\rho] = C_F \int d^3r \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad (2.13)$$

onde os colchetes indicam que a grandeza (neste caso a energia cinética) é um *funcional* da densidade, e  $K_{TF}[\rho]$  é chamado de *funcional da densidade de energia cinética de Thomas-Fermi*. A constante numérica que precede a integral possui valor aproximado de 2,871. As Eqs. (2.1) e (2.13) constituem a base do chamado *modelo de Thomas-Fermi*, a primeira tentativa de se utilizar a densidade eletrônica para calcular as propriedades dos átomos.

Porém, Edward Teller [11] mostrou em 1962 que devido à aproximação do funcional da energia cinética utilizado no modelo de Thomas-Fermi, não existem ligações estáveis entre átomos, ou seja, a soma das energia dos átomos isolados é sempre menor que a energia da molécula. Um outro problema, já percebido por Dirac em 1928 é a ausência da energia de troca (exchange), associada à antissimétrica da função de onda dos férmions. Dirac estimou que o termo adicional correspondente deveria ser proporcional à  $\int d^3r \rho(\mathbf{r})^{4/3}$ , chama de modelo de Thomas-Fermi-Dirac. No entanto, o problema relativo à forma do funcional da energia cinética persistia.

Em 1935 Weizsäcker [12] propôs uma correção ao modelo de Thomas-Fermi-Dirac, que

utiliza o gradiente da densidade eletrônica para descrever a energia cinética, na forma<sup>1</sup>:

$$\frac{1}{8} \int d^3r \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

A correção de Weizsäcker possibilitou [13] um cálculo muito mais preciso da energia total do átomo de hidrogênio, chamando a atenção novamente para a teoria do funcional da densidade.

## 2.2 O Hamiltoniano Eletrônico

A abordagem utilizada nesta seção, de separar as diferentes partes do Hamiltoniano e resolvê-las de maneira independente é devido a Born e Oppenheimer [14] e que foi posteriormente desenvolvido por Eckart [15]. Nestes trabalhos, os autores separaram as contribuições devidas à rotação das moléculas, suas vibrações e parte eletrônica em uma série de aproximações que são (a princípio) resolvidas de forma independente.

Para um sistema de muitos corpos composto por  $N_n$  núcleos atômicos e  $N$  elétrons, o operador Hamiltoniano  $\hat{H}_M$  é dado por

$$\hat{H}_M = \underbrace{-\sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{H}_n} + \underbrace{\left( \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i>j} \frac{\hat{U}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{\hat{V}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right)}_{\hat{H}}, \quad (2.15)$$

em que os índices maiúsculos referenciam os núcleos, e os índices minúsculos os elétrons,  $Z$  é a carga do núcleo e  $M$  sua respectiva massa.

Podemos assumir que os elétrons relaxam para o estado fundamental muito mais rapidamente do que o tempo necessário para os prótons se moverem, motivo pelo qual podemos considerar os núcleos como estacionários. A diferença na escala de tempo entre o movimento dos elétrons e dos núcleos nos permite fazer uma aproximação em que consideramos, em várias situações práticas, os núcleos atômicos estáticos, o que consiste na ideia básica da famosa *aproximação de Born-Oppenheimer*.

De fato, esta separação do movimento nuclear e eletrônica é uma condição essencial para a definição de inúmeros conceitos que permeiam todos os métodos de solução da equação de onda eletrônica desenvolvidos nos últimos anos. É tão extensamente utilizada que sua validade

<sup>1</sup>Esse é o resultado exato para funcional da densidade de energia cinética do átomo de hidrogênio.

é quase inquestionável<sup>2</sup>, e como a maioria das propriedades de interesse para a física/química quântica não depende, geralmente, significativamente do movimento dos núcleos, o problema molecular se resume à solução do problema eletrônico, com os núcleos desempenhando apenas um papel coadjuvante de potencial efetivo, dado pelo operador  $\hat{V}$  na Eq. (2.15).

Porém, tal aproximação deixa de ser válida quando, por exemplo, tratamos casos de transferência eletrônica, transições vibrônicas, e em cruzamentos entre estados eletrônicos.

### 2.3 Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz

Os métodos variacionais são utilizados na aproximação de soluções de equações diferenciais. O operador diferencial que estamos interessados em resolver é o Hamiltoniano  $\hat{H}$  eletrônico de uma molécula.

Dado um operador hermitiano  $\hat{H}$  qualquer, suponhamos que

$$\hat{H}|\phi_k\rangle = E_k|\phi_k\rangle, \quad (2.16)$$

com decomposição espectral

$$\hat{H} = \sum_k E_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|. \quad (2.17)$$

Suponha que estamos interessados no estado  $|\phi\rangle$ ; logo

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle. \quad (2.18)$$

Ao adicionar uma pequena perturbação  $|\xi\rangle$  ao estado que estamos interessados

$$E' = \frac{\langle \phi + \alpha \xi | H | \phi + \alpha \xi \rangle}{\langle \phi + \alpha \xi | \phi + \alpha \xi \rangle}, \quad (2.19)$$

tal que  $\alpha$  seja real, pois  $\xi$  é arbitrário. Admitindo que  $\alpha$  é pequeno, é possível fazer a aproximação

$$E' \approx E + \alpha \frac{dE'}{d\alpha}, \quad (2.20)$$

com

$$\frac{dE'}{d\alpha} = \frac{\langle \phi | \phi \rangle (\langle \xi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \xi \rangle) - \langle \phi | H | \phi \rangle (\langle \xi | \phi \rangle + \langle \phi | \xi \rangle)}{\langle \phi | \phi \rangle^2}, \quad (2.21)$$

em que desprezamos os termos de ordem  $\alpha^2$ .

<sup>2</sup>Há pessoas que se dedicam a examinar situações em que essa aproximação não funciona.

Podemos simplificar a expressão (2.21) utilizando a Eq. (2.18) e verificar que

$$\frac{dE'}{d\alpha} = 0. \quad (2.22)$$

Ou seja,  $E'$  só apresenta variações de segunda ordem em  $|\xi\rangle$ . Não obstante, se  $|\phi\rangle$  é o estado fundamental de  $\hat{H}$ , podemos definir uma solução aproximada  $|\phi'\rangle$  de  $|\phi\rangle$ , tal que

$$|\phi'\rangle = \sum_k c_k |\phi_k\rangle \quad (2.23)$$

e

$$E' = \langle \phi' | H | \phi' \rangle \quad (2.24)$$

$$= \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E. \quad (2.25)$$

Logo, utilizando as expressões (2.20) e (2.25), podemos ajustar os parâmetros  $c_k$  de uma função arbitrária  $|\phi'\rangle$  a fim de aproximar a solução do estado fundamental, de modo que a energia obtida é sempre maior que (ou no máximo igual) a energia do estado fundamental.

Este método aproximativo é chamado de *princípio variacional de Rayleigh-Ritz* [16] e consiste em um dos fundamentos básicos utilizados na solução de problemas moleculares com DFT.

## 2.4 O Teorema de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria exata para o problema eletrônico de muitos corpos. O problema de muitos corpos que estamos interessados em resolver consiste em encontrar a solução da equação de Schrödinger para um sistema de  $N$  elétrons interagentes não relativísticos,

$$\hat{H}\Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E_j\Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.26)$$

A função de onda antissimétrica de  $N$  elétrons  $\Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  representa o  $j$ -ésimo autoestado do hamiltoniano  $\hat{H}$  associado ao autovalor  $E_j$ , sendo tudo que precisamos saber sobre um sistema quântico para prever suas propriedades. No que se segue, não iremos utilizar os argumentos da função de onda  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$  explicitamente, salvo quando necessário.

O Hamiltoniano eletrônico do sistema de  $N$  elétrons é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.27)$$

com os operadores energia cinética  $\hat{T}$ , energia potencial  $\hat{V}$  e interação elétron-elétron  $\hat{U}$  sendo aqueles definidos na Eq. (2.15).

A energia do estado fundamental  $E_0$  é dada por

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.28)$$

em que  $\Psi_0$  é a função de onda do estado fundamental. Deste modo, tudo o que precisamos saber sobre um sistema de  $N$  elétrons interagentes pode ser conhecido ao se resolver a Eq. (2.26).

Porém, temos que nos perguntar se é necessário resolver a equação de Schrödinger, e sobre isso, Kohn [17], ao receber o prêmio Nobel em química de 1999, evocou o seguinte fato:

"In general the many-body wave function  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  for a system of  $N$  electrons is not a legitimate scientific concept, when  $N \gtrsim 10^3$ ."

O limite ao qual se referia, de  $10^3$  elétrons, é rapidamente atingido em situações de interesse prático, limitando assim o tamanho dos sistemas que podem ser estudados utilizando-se a função de onda. Outrossim, a introdução de efeitos de correlação dinâmica entre os elétrons torna o número de partículas que podem ser computadas extremamente baixo, da ordem de dezenas. Logo, a função de onda de um sistema tão grande contém muito mais informação do que necessitamos, quando o que queremos é apenas ter acesso a quantidades que possam ser mensuradas fisicamente, e calcular  $\Psi$  para obter tais quantidades se mostra um grande esforço desnecessário. Uma possível solução do problema foi dada por Kohn e Hohenberg [18] em 1964.

Consideremos o sistema de  $N$  elétrons interagentes em uma região finita do espaço, descrito pelo Hamiltoniano Eq. (2.27). A densidade de probabilidade de uma partícula é dada por

$$\rho_0(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{x}_2 \dots \int d\mathbf{x}_N |\Psi_0(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (2.29)$$

em que utilizamos a notação  $\int d\mathbf{x}_l = \sum_{\sigma_l} \int d^3r_l$  para denotar a integração nas três l-ésimas coordenadas espaciais e no l-ésimo índice de spin.

Observamos que  $\rho_0$  depende da função de onda do estado fundamental, a qual por sua vez depende do potencial externo aos elétrons  $v(\mathbf{r})$  (dado pelo operador  $\hat{V}$  do Hamiltoniano Eq. (2.27)); temos então que  $\rho_0$  é um *funcional* do potencial externo e podemos escrevê-lo

como  $\rho_0[v](\mathbf{r})$ . O contrário também é verdadeiro, ou seja,  $v(\mathbf{r})$  pode ser reconstruído a partir da densidade do estado fundamental, o que constitui o

**Teorema 2.1** (Teorema de Hohenberg-Kohn). *Em um sistema finito de elétrons interagentes, com um dado potencial de interação partícula-partícula, existe uma correspondência unívoca entre o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  e a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Ou seja, o potencial externo é um funcional unicamente da densidade do estado fundamental,  $v[\rho_0](\mathbf{r})$ , a menos de um constante aditiva arbitrária.*

A prova do teorema é extremamente simples, composta de dois passos, onde se usa o princípio do *reductio ad absurdum*.

*Demonstração.* [Teorema de Hohenberg-Kohn]

1. Primeiramente, considere a equação de Schrödinger independente do tempo para  $\Psi_0$  e  $\Psi'_0$  descrevendo o mesmo número de partículas

$$(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.30)$$

$$(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}')\Psi'_0 = E'_0\Psi'_0, \quad (2.31)$$

e lembrando que os operadores  $\hat{T}$  e  $\hat{U}$  são iguais nas duas equações. Considerando que  $\Psi_0$  e  $\Psi'_0$  são os mesmos para ambas, e subtraindo as respectivas equações, nos leva a

$$\hat{V} - \hat{V}' = E_0 - E'_0, \quad (2.32)$$

o que está em contradição com a hipótese que  $v'(\mathbf{r}) \neq v(\mathbf{r}) + c$ . Vemos que dois potenciais diferentes não podem reproduzir a mesma função de onda do estado fundamental, ou seja,  $\Psi_0$  e  $\Psi'_0$  têm que diferir por não mais que uma fase trivial  $e^{-ic}$ . Logo, a relação entre o potencial e a função de onda é então *única*.

2. No segundo passo, queremos mostrar que duas funções de onda diferentes do estado fundamental não podem reproduzir a mesma densidade com  $\Psi'_0 \neq \Psi_0 e^{-ic}$ . Vamos então assumir o contrário, que  $\Psi = \Psi'$  reproduzem a mesma densidade  $\rho_0(\mathbf{r})$ . A energia do estado fundamental associada com  $v'(\mathbf{r})$  é dada por

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle. \quad (2.33)$$

Utilizando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz e a hipótese que as duas funções de

onda são diferentes, temos

$$E'_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \int d^3r [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

Invertendo agora os termos com linhas e sem linha na última equação, e somando com a equação anterior, ficamos com

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0, \quad (2.35)$$

o que é uma contradição.

Logo,  $\Psi'_0$  e  $\Psi_0$  correspondem a duas densidades  $\rho'_0$  e  $\rho_0$  diferentes, mas no primeiro passo mostramos que  $\Psi'_0$  e  $\Psi_0$  implica em dois potenciais  $v'$  e  $v$  diferentes. Então, temos uma correspondência um-para-um entre a densidade e o potencial do estado fundamental, o que pode ser escrito formalmente como  $v[\rho_0](\mathbf{r})$ , e então  $\hat{V}[\rho_0]$ .  $\square$

Os operadores energia cinética  $\hat{T}$  e interação elétron-elétron  $\hat{U}$  estão fixados, e isso implica que o operador Hamiltoniano Eq. (2.27) é um funcional da densidade do estado fundamental  $\hat{H}[\rho_0]$ . Uma vez que temos o Hamiltoniano do sistema, podemos, a princípio, utilizar a equação de Schrödinger (2.26) para obter a função de onda de qualquer estado do sistema.

Hohenberg e Kohn também descreveram dois corolários sobre o funcional da energia

$$E_{v_0}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{U} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.36)$$

associado ao potencial externo  $v_0(\mathbf{r})$ , com  $\rho(\mathbf{r})$  sendo a densidade de um sistema de  $N$  elétrons, e  $\Psi[\rho]$  a autofunção do estado fundamental que produz essa densidade. Como uma consequência do princípio de Rayleigh-Ritz,  $E_{v_0}[\rho]$  tem as seguintes propriedades variacionais:

$$E_{v_0} > E_0 \quad \text{para } \rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

$$E_{v_0} = E_0 \quad \text{para } \rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

em que  $\rho_0(\mathbf{r})$  é a densidade de estado fundamental referente a  $v_0(\mathbf{r})$ .

Isso nos permite utilizar um parâmetro variacional  $\mu$  para escrever a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  exata de um sistema de  $N$  elétrons interagentes a partir da equação de Euler

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[ E_{v_0}[\rho] - \mu \int d^3r' \rho(\mathbf{r}') \right] = 0, \quad (2.39)$$

de tal forma que  $\mu$  controle o número total de elétrons do sistema. A notação  $\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}$  denota a *derivada funcional* com relação à função  $\rho(\mathbf{r})$ .

Temos falado constantemente sobre os funcionais da (função) densidade, e agora apresentamos uma derivada com relação a uma função. Tais objetos são estudados no chamado *cálculo funcional*, e devido a sua importância central no desenvolvimento da DFT apresentamos uma pequena digressão matemática.

### 2.4.1 Cálculo Funcional

Uma *função*  $f(\mathbf{r})$  mapeia um variável  $\mathbf{r}$  em um número. Um *funcional* é algo mais genérico, e mapeia uma *função* em um número. De outra forma, um funcional é uma função cuja variável é outra função.

Existem diversos funcionais que são utilizados na física, entre eles o valor esperado  $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$  e o produto interno  $\langle\Psi|\Psi\rangle$  são exemplos bastante comuns. De fato, o tradicional *cálculo variacional*, também utilizado na mecânica clássica, não passa de uma vertente do cálculo funcional.

Definimos a diferencial  $\delta F[f]$  de um funcional  $F[f]$  por

$$\delta F = \int d^3r \frac{\delta F[f]}{\delta f(\mathbf{r})} \delta f(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

que define a *derivada funcional*  $\delta F(f)/\delta f(\mathbf{r})$  de  $F[f]$  com respeito à função  $f(\mathbf{r})$ , no ponto  $\mathbf{r}$ . Ou seja, a diferencial de um funcional é a parte da diferença  $F[f + \delta f] - F[f]$  que depende linearmente de  $\delta f$ , tomando o cuidado de colocar na forma da Eq. (2.40).

Podemos calcular a derivada funcional  $\delta F(f)/\delta f(\mathbf{r})$ , no ponto  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ , utilizando a fórmula explícita

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[f + \varepsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] - F[f(\mathbf{r})]}{\varepsilon} = \int d^3r \frac{\delta F[f]}{\delta f(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.41)$$

Com isso, podemos derivar facilmente para o cálculo funcional as seguintes propriedades análogas<sup>3</sup> ao cálculo de funções

$$\frac{\delta}{\delta f(\mathbf{r})} (c_1 F_1[f] + c_2 F_2[f]) = c_1 \frac{\delta F_1}{\delta f(\mathbf{r})} + c_2 \frac{\delta F_2}{\delta f(\mathbf{r})} \quad (2.42)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(\mathbf{r})} F_1(f) F_2(f) = \frac{\delta F_1}{\delta f(\mathbf{r})} F_2[f] + \frac{\delta F_2}{\delta f(\mathbf{r})} F_1[f], \quad (2.43)$$

em que  $c_1$  e  $c_2$  são constantes arbitrárias.

<sup>3</sup>Existem também fórmulas para os equivalentes à regra da cadeia, assim como expansões de Taylor, etc.

Temos também a expressão geral para a derivada de um funcional da forma

$$F[\rho] = \int d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}, \rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(n)}), \quad (2.44)$$

onde  $\rho^{(n)} = d^n \rho(\mathbf{r}) / d\mathbf{r}^n$ , com  $\rho$  nulo na fronteira de  $\mathbf{r}$ , dada por

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{d}{d\mathbf{r}} \left( \frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} \right) + \frac{d^2}{d\mathbf{r}^2} \left( \frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}} \right) - \dots + (-1)^{(n)} \frac{d^n}{d\mathbf{r}^n} \left( \frac{\partial f}{\partial \rho^{(n)}} \right), \quad (2.45)$$

em que  $\partial f / \partial \rho^{(n)}$  são as derivadas parciais mantendo  $\rho^{(m)}$  com  $m \neq n$  fixo.

Definimos um *funcional local* se  $f = f(\mathbf{r}, \rho)$ , de tal modo que  $\delta F[\rho] / \delta \rho = \partial f / \partial \rho$ . Os funcionais locais são muito importantes na DFT. Como exemplo, podemos considerar o funcional

$$F[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}), \quad (2.46)$$

tal que

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = f(\mathbf{r}). \quad (2.47)$$

Uma vez que obtivemos alguns conceitos básicos sobre funcionais, podemos continuar o estudo do formalismo da teoria do funcional da densidade.

### 2.4.2 O Funcional Eletrônico Universal

A Eq. (2.39) expressa um modo alternativo de encontrar o estado fundamental do sistema sem ter que resolver a equação de Schrödinger (2.26).

A dependência do funcional da energia com o potencial externo fica muito simples, bastando reescrever a Eq. (2.36) como

$$E_{v_0} = F[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

em que a parte restante da energia,

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\rho] \rangle = T[\rho] + U[\rho], \quad (2.49)$$

é *universal*, no sentido de que é a mesma para todo sistema de N elétrons interagentes com a mesma interação elétron-elétron, não importando qual o potencial externo que age sobre eles. Utilizamos este mesmo fato na prova do teorema de Hohenberg-Kohn. Utilizando a Eq. (2.47),

a Eq. (2.39) se torna

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_0(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.50)$$

As equações de Hohenberg-Kohn representam uma completa mudança de paradigma com relação ao problema de muitos corpos: uma função de onda  $\Psi$  de  $3N$  variáveis é substituída pela densidade do estado fundamental  $\rho_0$ , que é uma função das três variáveis espaciais apenas, como a quantidade a ser calculada.

Não obstante sua generalidade, os esforços para encontrar o *funcional universal*  $F[\rho]$ , a empreitada não logrou sucesso. Temos alguns resultados analíticos importantes sobre as propriedades de  $F[\rho]$ , assim como soluções exatas para casos específicos. A dedução das propriedades exatas conhecidas de  $F[\rho]$  está além do escopo desta dissertação e não será aqui abordada, e o leitor interessado pode se dirigir aos inúmeros artigos de revisão existentes.

Existem várias aproximações para  $F[\rho]$  com eficácia variável. Iremos abordar alguns desses modelos na Seção 2.6. No que segue, faz-se necessário um estudo sobre como a solução da Eq. (2.39) pode ser implementada computacionalmente, trabalho desenvolvido na Seção 2.5.

## 2.5 As Equações de Kohn-Sham

O processo autoconsistente necessário para resolver o problema de Kohn foi desenvolvido por L. J. Sham [19] e recebeu o nome de equações de Kohn-Sham. O processo se baseia em mapear o problema de elétrons interagentes em um outro problema de elétrons não interagente em um potencial efetivo.

### 2.5.1 Sistema de Elétrons Não Interagentes

Vamos começar pelo estudo de um problema mais simples, de elétrons não interagentes. Considere o caso em que o operador  $\hat{U}$  na Eq. (2.27) não existe. Denotemos esse Hamiltoniano por

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\nabla_j^2}{2} + v_s(\mathbf{r}_j) \right). \quad (2.51)$$

Para o estado fundamental de um sistema de partículas não interagentes, a função de onda

antissimétrica  $\Psi$  pode ser escrita como um determinante de Slater [8],

$$\Psi_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.52)$$

em que cada orbital molecular de Kohn-Sham  $\phi_j(\mathbf{r})$  satisfaz à equação de Schrödinger

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

e a densidade do estado fundamental  $\rho_s(\mathbf{r})$  é obtida a partir dos  $N$  primeiros orbitais ocupados como

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.54)$$

Por sua vez, os orbitais moleculares  $|\phi_i\rangle$  são construídos de forma a serem ortonormais entre si

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.55)$$

formando uma base para a descrição do estado fundamental de muitos corpos no formalismo de Kohn-Sham do DFT.

As equações de Hohenberg-Kohn também se aplicam a esse caso especial, o que garante uma correspondência unívoca entre  $v_s(\mathbf{r})$  e  $\rho_0(\mathbf{r})$ , a densidade do estado fundamental do sistema não interagente. Podemos escrever o funcional da energia total associada como

$$E_{v_s}[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

A equação de Euler correspondente a (2.56) é dada por

$$\frac{\delta E_{v_s}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.57)$$

que podemos comparar com a Eq. (2.50), e verificar que o funcional universal  $F[\rho]$ , neste caso, é dado pelo funcional de energia cinética  $T_s[\rho]$  apenas. Neste caso, o funcional universal se reduz ao funcional energia cinética  $T_s[\rho]$ . Porém, a forma desse funcional continua a ser também desconhecida, e as aproximações existentes nos levam a erros que estão muito além da

---

<sup>4</sup>Não iremos utilizar o termo 'Kohn-Sham' a partir deste ponto.

precisão química<sup>5</sup>.

A solução da Eq. (2.57) nos dá então a densidade exata do estado fundamental  $\rho_{0_s}(\mathbf{r})$  do sistema não interagente.

As equações (2.56), (2.53) e (2.54) são equivalentes, mas no entanto a descrição em termos de orbitais é preferida computacionalmente, por ser mais precisa<sup>6</sup>.

Ainda nos resta o trabalho de encontrar uma expressão explícita para o cálculo da energia cinética na Eq. (2.56). Admitindo que já resolvemos o problema de Kohn-Sham, a energia total do sistema de elétrons não interagentes  $E_{v_s}$  é dada simplesmente por

$$E_{v_s} = \sum_j^N \epsilon_j, \quad (2.58)$$

o que nos leva a escrever facilmente uma expressão para o funcional de energia cinética:

$$T_s[\rho_0] = \sum_j^N \epsilon_j - \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_s[\rho_0](\mathbf{r}). \quad (2.59)$$

### 2.5.2 Sistema de Elétrons Interagentes

A contribuição de Kohn e Sham foi perceber que os orbitais podem ser utilizados para simplificar a Eq. (2.48), que pode ser reescrita em termos do sistema de partículas não interagentes.

O truque utilizado na solução do sistema interagente consiste na utilização das energias que conhecemos, como a energia de Coulomb (ou energia de Hartree) dada por

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.60)$$

assim como a energia cinética considerando que os elétrons são não interagentes  $T_s[\rho]$ .

Desta forma, podemos reescrever o funcional de energia total do sistema interagente

$$E_{v_0}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

como

$$E_{v_0}[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.62)$$

<sup>5</sup>A precisão química é informalmente estabelecida como um erro máximo de 1 kcal/mol.

<sup>6</sup>Apesar da conveniência do conceito de orbitais, seu cálculo é o principal fator a limitar computacionalmente o método, pois o tempo de computação cresce de forma não linear quando adicionamos mais orbitais.

o que define a energia de troca-correlação (*exchange-correlation*)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - E_H[\rho]. \quad (2.63)$$

Uma das vantagens do procedimento de Kohn-Sham é o cálculo da energia cinética do sistema não interagente, que possui a maior parte da contribuição para a energia total do sistema. A correção devido à interação eletrônica é feita através do funcional de troca-correlação (Eq. (2.62)).

Substituindo o funcional de energia total (2.62) na equação de Euler (2.39), obtemos

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu. \quad (2.64)$$

Comparando com a equação de Euler do sistema não interagente (2.57), vemos que ambas são formalmente idênticas, se considerarmos

$$v_s[\rho](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}), \quad (2.65)$$

em que o potencial  $xc$  (troca-correlação) é definido como

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.66)$$

Logo, podemos encontrar a densidade do estado fundamental do sistema *interagente* resolvendo a equação de Kohn-Sham para uma partícula

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_s[\rho](\mathbf{r}) \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

e somando o quadrado dos  $N$  orbitais ocupados,

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.68)$$

As equações (2.65)-(2.68) são chamadas de *Equações de Kohn-Sham*.

Finalmente, a energia do estado fundamental pode ser reescrita como

$$E_{v_0} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3 r \rho_0(\mathbf{r})v_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_0]. \quad (2.69)$$

Desta forma, o problema relacionado ao desconhecimento do funcional de energia cinética do sistema interagente foi substituído pela ignorância a respeito do funcional de troca-correlação, quando tratamos o sistema interagente como um sistema não interagente em um potencial efetivo  $v_{xc}(\mathbf{r})$  desconhecido.

### 2.5.3 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Os orbitais moleculares  $\phi_i(\mathbf{r})$  formam uma base ortonormal que utilizamos para descrever a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . No formalismo que utilizamos, cada orbital molecular  $\phi_i$  é descrito em termos de orbitais atômicos  $\zeta_j(\mathbf{r})$  centrados nos núcleos de cada átomo do sistema

$$\phi_i = \sum_j C_{ji} \zeta_j. \quad (2.70)$$

Esperamos que o conjunto de bases atômicas centradas em cada átomo seja suficiente para descrever sua densidade e também suas ligações com outros átomos. Os coeficiente  $C_{ij}$  formam a conhecida matriz dos coeficientes da expansão dos orbitais moleculares, ou simplesmente a *matriz dos coeficientes*. Desta forma, o número de orbitais moleculares que podemos descrever de forma única é igual ao número de orbitais atômicos existentes no sistema.

Este modelo de *combinação linear de orbitais atômicos* (LCAO <sup>7</sup>) utilizado para descrever os orbitais moleculares consiste em um dos métodos mais amplamente utilizados nos programas de química quântica atualmente, e é método empregado no programa que utilizamos.

A bases atômicas que utilizamos são do tipo "gaussianas", de modo que os orbitais moleculares são, por definição, normalizados e não ortogonais

$$\langle \zeta_i | \zeta_j \rangle = S_{ij} \quad (2.71)$$

$$S_{ii} = 1. \quad (2.72)$$

A matriz de sobreposição (*overlap*)  $S_{ij}$  torna as manipulações algébricas mais trabalhosas, pois estaremos trabalhando com um conjunto de bases não ortogonal.

### 2.5.4 Propriedades Exatas

Existem várias aproximações para o funcional de troca-correlação. Iremos analisá-las na Seção 2.6. Porém, para a discussão que segue, devemos ter em mente que existem vários

---

<sup>7</sup>Do acrônimo inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

limites conhecidos para as quantidades necessárias ao cálculo do funcional de energia. Não iremos entrar nos detalhes, mas apenas listar duas propriedades importantes

1. Os autovalores de Kohn-Sham  $\varepsilon_j$  não possuem em geral um significado físico claro. Porém, o autovalor do último orbital ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) possui um significado bem preciso [20]. Para um sistema finito de  $N$  elétrons,  $\varepsilon_N$  é igual ao negativo da energia de ionização do sistema  $I(N)$ :

$$\varepsilon_N(N) = E(N) - E(N-1) \equiv -I(N), \quad (2.73)$$

em que  $E(N)$  e  $E(N-1)$  correspondem às energias do estado fundamental de um sistema de  $N$  e  $N-1$  elétrons, respectivamente.

Note que para um sistema metálico infinito, o HOMO corresponde à energia de Fermi do sistema, porém a forma do autovetor difere do que esperamos quanto à forma da função de onda da superfície de Fermi real.

2. Similarmente, temos uma relação para a afinidade eletrônica  $A(N)$  do sistema:

$$\varepsilon_{N+1}(N+1) = E(N+1) - E(N) \equiv -A(N). \quad (2.74)$$

As demonstrações correspondentes, assim como muitas outras propriedades exatas podem ser encontradas facilmente na literatura [20] [21].

## 2.6 Funcionais de Troca-Correlação Aproximados

A primeira aproximação para os funcionais de troca-correlação foi proposta por Kohn-Sham [19]. Trata-se da aproximação da densidade local (LDA<sup>8</sup>). A densidade não homogênea de elétrons é aproximada como se cada ponto do espaço fosse resultado de uma densidade homogênea. Nesta aproximação, podemos escrever uma expressão geral para a energia de troca-correlação como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r e_{xc}^h(\rho')|_{\rho'=\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.75)$$

Utilizando as regras do cálculo funcional, podemos derivar o potencial de troca-correlação

---

<sup>8</sup>Do inglês *Local Density Approximation*. Utilizaremos o acrônimo da expressão inglesa, por ser amplamente utilizada na literatura especializada.

resultante

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{de_{xc}^h(\rho)}{d\rho}, \quad (2.76)$$

que é calculado em cada ponto  $\mathbf{r}$  do espaço.

É evidente que no limite de gás uniforme, a LDA é exata. No entanto, esta aproximação fornece resultados bons em vários casos, especialmente em sólidos simples. O sucesso se deve à utilização de um modelo físico real, o líquido uniforme de elétrons, que preserva várias propriedades exatas.

Uma das propriedades necessárias é que o potencial de troca-correlação decaia com  $-1/r$  quando  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ . Esta propriedade não é satisfeita pelo modelo de líquido de elétrons homogêneo, que decai com  $\exp(-ar)$ . Como consequência, os autovalores de Kohn-Sham são muito menores, em magnitude, do que seria esperado; em particular, o valor do último orbital ocupado difere de 30% a 50% do valor da energia de ionização. Uma outra fraqueza da aproximação local é que ela é incapaz de descrever íons negativos.

Estas incoerências levaram à proposição de sucessivas melhoras nas aproximações utilizadas. Kohn e Sham propuseram uma expansão em função do gradiente da densidade. Atualmente, é esperado que a sequência de aproximações dadas por

1.  $\rho(\mathbf{r})$  - LDA
2.  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  - GGA
3.  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  - Meta GGA
4.  $e_x^{\text{exato}}$ ,

introduzam as propriedades exatas necessárias à consistência físicas dos funcionais da energia. O último passo, não listado anteriormente, é a utilização dos orbitais não ocupados. Tais aproximações foram propostas por John P. Perdew e Karla Schmidt [22] em 2001 e se chama *escada de Jacó*.

A aproximação posterior ao LDA é a chamada *aproximação generalizada do gradiente* (GGA<sup>9</sup>).

De forma geral, a GGA possui a seguinte expressão para a energia de troca-correlação:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r e_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (2.77)$$

---

<sup>9</sup>Do acrônimo inglês *Generalised Gradient Approximation*.

Esta expressão não segue de uma expansão formal da densidade eletrônica. A construção de tais aproximações são feitas matematicamente, de forma a satisfazer o maior número possível de propriedades exatas conhecidas da densidade de energia de troca-correlação  $e_{ex}$ .

Como não possuem um método formal de obtenção, as GGA podem aparecer de formas variadas. Atualmente, existe uma multitude de tais funcionais. Uma revisão recente sobre a performance de alguns deles pode ser encontrada na Ref. [23], existem inúmeros artigos facilmente encontrados na literatura sobre o tema.

Como exemplo, um funcional proposto por Becke [24] em 1988 é dado por<sup>10</sup>

$$E_x^{B88}[\rho] = E_{xc}^{LSA} - \beta \int d^3r \rho^{4/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)}, \quad (2.78)$$

em que  $x = |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$ , e  $\beta = 0,0042$  é um parâmetro empírico, determinado pelo ajuste da energia de troca dada pelo método Hartree-Fock.

Os funcionais GGA podem, portanto, depender de parâmetros empíricos. Uma vantagem da formulação GGA é poder obter aproximações diferentes para os funcionais de troca, como o de Becke, e os de correlação. Um funcional de correlação muito conhecido é aquele desenvolvido por Lee, Young e Parr [25] em 1988,

$$E_c^{LYP} = -a \int d^3r \frac{1}{a+dn} \left( \rho + b\rho^{-1/3} \left[ C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left( t_W + \frac{\nabla^2 \rho}{2} \right) \exp(-c\rho^{-1/3}) \right] \right), \quad (2.79)$$

em que

$$t_W = \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right), \quad (2.80)$$

a constante numérica  $C_F$  é o mesmo termo obtido no modelo de Thomas-Fermi, e os parâmetros numéricos ajustáveis são dados por  $a = 0,049$ ,  $b = 0,132$ ,  $c = 0,2533$  e  $d = 0,349$ .

Uma vez que temos expressões para os funcionais de troca e de correlação, podemos, por exemplo, juntar ambos, e construir o conhecido funcional BLYP.

Em outra vertente, Perdew, Burke e Ernznehof [26] publicaram em 1996 o funcional de troca não empírico dado por

$$E_x^{PBE} = \int d^3r e_{xc}^h(\rho) \left[ 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\beta\pi^2 \left( \frac{|\nabla\rho|}{2\rho k_F} \right)^2}{3\kappa}} \right], \quad (2.81)$$

<sup>10</sup>Estamos adaptando a expressão para o caso de só haver uma única densidade de spin, ou seja, para o caso de sistemas constituídos de camadas fechadas.

com  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ ,  $\kappa = 0,804$ ,  $\beta = 0,066725$  e  $e_x^h = (-3/4)(3/\pi)^{1/3}\rho^{4/3}$ , assim como uma versão do funcional de correlação. Como percebemos, a expressão final não é muito intuitiva. A expressão do funcional de correlação também não nos traz grandes *insights* físicos, de forma que o leitor interessado pode verificá-la no referido artigo.

Os funcionais GGA renovaram o interesse pelo método DFT. Após sua maior disseminação, passou a ser possível a realização de cálculos com precisão química razoável, em diversos tipos de sistemas.

A aproximação seguinte é dada pelos funcionais meta-GGA, de expressão geral

$$E_{xc}^{MGGA} = \int d^3r e_{xc}^{MGGA}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau), \quad (2.82)$$

em que o novo termo  $\tau$  vem da densidade de energia cinética dos orbitais de Kohn-Sham

$$\tau = \frac{1}{2} \sum |\nabla\phi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.83)$$

As aproximações semi-locais (GGA e meta-GGA) são capazes de descrever de forma satisfatória pequenas variações de densidade (comum em sólidos), e devido a um fortuito cancelamento de erros entre os funcionais de troca e de correlação, também exibem bons resultados para a energia total de sistemas moleculares. Fato esse que possibilitou sua utilização em diversas aplicações práticas da matéria condensada dita 'comum', caracterizada por baixa correlação eletrônica e ausência de interações de van der Waals. Para a descrição da matéria condensada 'mole' e sistemas altamente correlacionados é necessário uma aproximação completamente não local.

## 2.7 Os Funcionais revTPSS, M11 e M06

As expressões resultantes para os funcionais de energia são bastante complicadas, de modo que não iremos reproduzi-las aqui. Um funcional meta-GGA contruído por Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria [27], revisado recentemente [28] - revTPSS - será utilizado nesta Dissertação. Utilizaremos também os funcionais M06 [29] e M11 [30], propostos recentemente pelo grupo do professor Donald G. Truhlar e colaboradores.

## 2.8 Considerações

O fato do funcional de energia de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$  não ter um algoritmo claro para sua construção exata ou aproximação pode parecer uma fraqueza do método, porém esta é exatamente uma grande vantagem do DFT. Podemos criar aproximações para casos específicos, mais eficientes que um modelo geral, utilizando as propriedades exatas conhecidas. Essas aproximações possuem performance superior a uma expansão geral da densidade, trazem um apelo físico em suas construções, e são de fácil implementação computacional.

Comumente são considerados métodos *ab initio* aqueles que possuem exatamente as características opostas, ou seja, possuem uma metodologia clara de construção e inclusão dos efeitos de troca e correlação. Deste ponto de vista, a DFT não constitui uma teoria *ab initio*. Porém, devido ao uso comum, iremos nos referir a DFT como sendo também uma teoria *ab initio*.

Existem diversas implementações computacionais do DFT, com performances e funcionais implementados diferentes. A diversidade de pacotes disponíveis torna extremamente fácil a adoção do método em pesquisas científicas, assim como industriais, e os resultados obtidos costumam apresentar boa concordância com os experimentos. Pelo exposto, iremos utilizar o método DFT em todos os cálculos feitos nesta Dissertação.

Para os cálculos DFT utilizamos o pacote de química quântica GAMESS [31]. Todas as representações gráficas dos orbitais moleculares e das moléculas utilizadas nesta Dissertação foram obtidas com o *software* de visualização wxMacMolPlt [32].

# Projetores Aplicado à Análise de Sistemas Moleculares

O conjunto de orbitais moleculares  $\phi_i$  formalmente construídos no Capítulo 2, Seção 2.5, são ortonormalizados. Como estamos utilizando uma base ortonormal, podemos aplicar transformações unitárias aos seus vetores, e assim os orbitais moleculares não são únicos. A não unicidade em sua definição constitui um problema conceitual na química quântica computacional, pois os orbitais moleculares são comumente utilizados como aproximações dos autoestados do Hamiltoniano eletrônico do sistema, com seus respectivos autovalores associados às respectivas autoenergias do sistema.

A interpretação dos autovetores obtidos através dos métodos *ab initio* tem sido objeto de discussão na comunidade científica. Não é possível atribuir significado físico aos orbitais moleculares, o que nos motiva à criação de *orbitais moleculares localizados*. Os orbitais espacialmente localizados são formados a partir da rotação dos orbitais moleculares, segundo critérios variados. Nesse contexto, a noção de carga, ou população eletrônica, é fundamental nas definições de grupos funcionais de átomos, e podem ser **interpretadas** a partir dos orbitais moleculares.

Neste Capítulo iremos fazer uma análise alternativa às abordagens comumente utilizadas. Com base nos trabalhos de Keith R. Roby nos anos de 1973 e 1974 [33] [34], iremos definir os conceitos de carga e localização com a utilização de operadores de projeção e do teorema de Gleason [5].

Podemos utilizar a base de orbitais atômicos  $\zeta$  formalmente definidas na Seção 2.5 para criar operadores de projeção em um determinado subespaço do nosso sistema. Na próxima seção vamos mostrar como construir operadores de projeção nesta base não ortogonal, e utilizá-los para caracterizar a localização dos orbitais moleculares e cargas em nossos sistemas.

### 3.1 Norma da Projeção como uma Quantificação de Localização

Nosso objetivo nesta seção é criar um método para quantificar a localização de um orbital molecular utilizando projetores. Definimos um operador de projeção  $\hat{P}$  no espaço de Hilbert tal que

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \quad (3.1)$$

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P}. \quad (3.2)$$

ou seja, é idempotente (Eq. (3.1)) e autoadjunto (Eq. (3.2)).

Um projetor pode ser associado a um subespaço da nossa aproximação do sistema, e podemos então falar do subespaço do átomo  $A$ , de um conjunto de átomos ou do subespaço do orbital molecular, etc. Se  $\hat{P}$  é um projetor em algum subespaço e  $|f\rangle$  é algum vetor pertencente ao espaço total, a componente (ou projeção) de  $|f\rangle$  no subespaço de  $\hat{P}$  é  $\hat{P}|f\rangle$  e sua magnitude é medida pela norma da projeção  $\|\hat{P}|f\rangle\|$ :

$$\|\hat{P}|f\rangle\| = \left( \langle f | \hat{P}^\dagger \hat{P} | f \rangle \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

$$= \left( \langle f | \hat{P} | f \rangle \right)^{1/2}. \quad (3.4)$$

Se  $|f\rangle$  é normalizado, então

$$0 \leq \|\hat{P}|f\rangle\| \leq 1, \quad (3.5)$$

em que o limite inferior se aplica quando  $|f\rangle$  não possui componentes no subespaço definido por  $\hat{P}$ , e o limite superior quando  $|f\rangle$  está totalmente contido no subespaço definido por  $\hat{P}$ . Tendo em vista esses limites e seus significados, podemos considerar a norma da projeção como uma medida apropriada da localização ou hibridização do vetor  $|f\rangle$ .

Podemos agora considerar um subespaço específico, por exemplo, se considerarmos um átomo  $A$  podemos definir o operador de projeção nesse átomo em termos dos seus orbitais atômicos:

$$\hat{P}_A = \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} |\zeta_i\rangle S_{ij}^{-1} \langle \zeta_j|, \quad (3.6)$$

ou, em forma matricial,

$$\mathbf{P}_A = |\zeta_A\rangle \mathbf{S}_A^{-1} \langle \zeta_A| \quad (3.7)$$

$$\text{e } \mathbf{S}_A = \langle \zeta_A | \zeta_A \rangle, \quad (3.8)$$

em que a matriz de sobreposição  $S_A$  possui dimensão igual ao número de orbitais atômicos do átomo  $A$ . Podemos facilmente verificar que a Eq. (3.7) satisfaz as condições (3.1) e (3.2) necessárias a um operador de projeção.

Aplicando o operador  $\hat{P}_A$  a um orbital molecular  $|\phi_\mu\rangle$

$$\hat{P}_A |\phi_\mu\rangle = \left( \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} |\zeta_i\rangle S_{ij}^{-1} \langle \zeta_j| \right) \left( \sum_k C_{k\mu} |\zeta_k\rangle \right) \quad (3.9)$$

$$= \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} \sum_k |\zeta_i\rangle S_{ij}^{-1} \langle \zeta_j | \zeta_k \rangle C_{k\mu} \quad (3.10)$$

$$= \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} \sum_k |\zeta_i\rangle S_{ij}^{-1} S_{jk} C_{k\mu}, \quad (3.11)$$

podemos calcular a norma da projeção

$$\Gamma_A = \|\langle \phi_\mu | \hat{P}_A | \phi_\mu \rangle\| = \left[ \left( \sum_l C_{l\mu} \langle \zeta_l | \right) \left( \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} \sum_k |\zeta_i\rangle S_{ij}^{-1} S_{jk} C_{k\mu} \right) \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

$$= \left[ \sum_l \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} \sum_k C_{l\mu} S_{li} S_{ij}^{-1} S_{jk} C_{k\mu} \right]^{1/2}, \quad (3.13)$$

o que define o grau de localização  $\Gamma_A$  do orbital molecular  $|\Phi_\mu\rangle$  no átomo  $A$ .

A nossa construção do operador de projeção nos permite escolher qualquer subespaço de orbitais atômicos, e não necessariamente o de um único átomo. De forma geral, se  $G$  representa um conjunto de orbitais atômicos que pertence a um grupo de átomos, então podemos definir a grandeza  $\Gamma_G$  por

$$\Gamma_G = \|\langle \phi_\mu | \hat{P}_G | \phi_\mu \rangle\| = \left[ \sum_l \sum_{i \in G} \sum_{j \in G} \sum_k C_{l\mu} S_{li} S_{ij}^{-1} S_{jk} C_{k\mu} \right]^{1/2}. \quad (3.14)$$

A Eq. (3.14) é o resultado principal desta seção. Através dela podemos calcular a localização de orbitais moleculares em grupos de átomos utilizando um critério matemático bem definido.

Podemos utilizar  $\Gamma$  para criar uma densidade de estados localizada  $g(e)$ , formada a partir da convolução dos autovalores da matriz de Kohn-Sham com a distribuição de Cauchy normalizada

$$f(e) = \frac{\eta^2}{\eta^2 + e^2}, \quad (3.15)$$

com pesos dados pelas localizações de cada orbital molecular:

**Definição 3.1** (Densidade de estados).

$$g(e) = \sum_{\{e_i\}} \frac{\eta^2 \Gamma_i}{(e - e_i)^2 + \eta^2}. \quad (3.16)$$

Com  $\Gamma_i = 1$  para todos os orbitais,  $\int g(e) de$  nos dá a quantidade de orbitais moleculares do nosso sistema. O fator  $\eta$  da distribuição de Cauchy é responsável pelo alargamento em torno do seu máximo, e aqui iremos utilizá-lo com um valor correspondente à energia térmica ambiente

$$\eta = k_B T \approx 0,0005 \text{hartree}, \quad (3.17)$$

em que  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura ambiente. A escolha se justifica com base na interpretação dos autovalores da matriz de Fock como uma aproximação dos níveis de energia do sistema. De fato, a uma energia próxima ao nível de Fermi de um metal os funcionais da densidade aproximam qualitativamente o espectro das autoenergias do sistema, fato esse que é utilizado no cálculo de quantidades como a aproximação do primeiro estado excitado, e da corrente de elétrons. A utilização de  $g(e)$  facilita a análise das localizações dos orbitais moleculares, pois temos uma curva contínua cuja altura corresponde aproximadamente ao número de autovalores existentes no intervalo  $\eta$  de energia.

## 3.2 Técnica de Projetores Aplicada à Análise de Cargas

A carga de um átomo isolado é um conceito bem definido e se refere ao número de elétrons ligados ao sistema. Porém, a interação entre dois ou mais átomos cria uma situação em que há o compartilhamento de elétrons entre esses átomos, o que faz com que o conceito de carga de um átomo em uma molécula se torne mal estabelecido, pois não é mais possível atribuir um número de elétrons bem definido que pertença a um único átomo.

Esse problema tem causado grande interesse na comunidade de química quântica pois a idéia de carga permeia o pensamento químico na interpretação de diversas observações experimentais. Como não se trata de um conceito bem definido, então, após o desenvolvimento da física quântica, várias sugestões foram dadas para mensurar a carga de um átomo em uma molécula, sendo as mais populares atualmente:

1. Análise populacional de Mülliken [35] [36]

2. Análise populacional de Löwdin [37]
3. Métodos baseados na teoria de *Átomos em Moléculas* de Richard F. W. Bader [38]
4. Natural Bond Order (NBO) [39].

As duas primeiras abordagens são construídas a partir de um conceito intuitivo do que deveria ser a carga ou população em um átomo, ou conjunto de átomos. A abordagem de Bader é bem fundamentada matematicamente, tendo surgido em tempos recentes, sendo porém de implementação computacional difícil e custosa. Vários algoritmos foram propostos, mas devido à sua facilidade de interpretação e implementação prática, a *Análise de Mülliken* se tornou a carga eletrônica padrão nos códigos de química quântica. A análise NBO está aumentando sua popularidade nos últimos anos, sendo uma possível alternativa prática a análise de Mülliken.

No entanto, já em 1974, Keith R. Roby propôs uma alternativa aos métodos existentes de análise populacional. Ele se baseou no

**Teorema 3.1** (Teorema de Gleason (1957) [5]). *Para um espaço de Hilbert de dimensão três ou maior, a única possibilidade de medida de probabilidade do estado associado com um subespaço linear particular  $A$  do espaço de Hilbert, terá a forma  $Tr(\hat{\rho}\hat{P}_A)$ , o traço do produto dos operadores de projeção  $\hat{P}_A$  e do operador densidade  $\hat{\rho}$  do sistema.*

O teorema de Gleason é uma das bases da mecânica quântica, pois estabelece a conexão entre o objeto abstrato matemático que é a função de onda do sistema e as medidas experimentais, via os operadores de projeção [40]. Infelizmente o teorema de Gleason é pouco discutido nos livros básicos de mecânica quântica. No entanto, ele é de fundamental importância na teoria quântica da medida, tema ainda hoje amplamente discutido pela comunidade acadêmica. É possível encontrar inúmeros livros e artigos no qual esse teorema é interpretado em detalhes no âmbito da teoria quântica da medida [41].

O operador densidade reduzido de um sistema com  $N$  elétrons deve satisfazer as seguintes duas propriedades

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \quad (3.18)$$

$$e \quad Tr[\hat{\rho}] = N. \quad (3.19)$$

Como estamos trabalhando com uma representação em que um orbital é ocupado por dois elétrons, o nosso fator de normalização será  $N/2$ . Podemos construir  $\hat{\rho}$  a partir dos orbitais moleculares

$$\hat{\rho} = \sum_{i \in oc} |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|, \quad (3.20)$$

em que  $oc$  representa apenas o espaço dos orbitais moleculares ocupados, ou seja, os  $N/2$  orbitais de menor autovalor da matriz de Kohn-Sham. Verificamos facilmente que as condições que definem o operador densidade são satisfeitas.

Utilizando o teorema de Gleason, o operador de projeção  $\hat{P}_A$ , Eq. (3.6), e o operador densidade  $\hat{\rho}$ , Eq. (3.20), definimos o número de ocupação (ou carga atômica)  $n_A$  de um átomo  $A$  como

$$n_A = 2 \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{P}_A]. \quad (3.21)$$

Se nosso sistema é composto de apenas um único átomo  $A$ , com  $N$  elétrons, e  $P_A$  corresponder a todos os orbitais atômicos, então

$$n_A = 2 \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{P}_A] \quad (3.22)$$

$$= 2 \text{Tr} \left[ \left( \sum_{i \in oc} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right) \left( \sum_{k \in A} \sum_{j \in A} |\zeta_k\rangle S_{kj}^{-1} \langle \zeta_j| \right) \right] \quad (3.23)$$

$$= 2 \text{Tr} \left[ \sum_{i \in oc} \sum_{k \in A} \sum_{j \in A} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \underbrace{|\zeta_k\rangle S_{kj}^{-1} \langle \zeta_j|}_{C_{li} S_{ik}} \right]. \quad (3.24)$$

Reconhecendo que o termo  $S_{ik}S_{kj}^{-1}$  é de fato a matriz identidade  $1_{ij}$ , tendo então

$$n_A = 2 \text{Tr} \left[ \sum_{i \in oc} \sum_{j \in A} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \underbrace{|\zeta_k\rangle S_{kj}^{-1} \langle \zeta_j|}_{C_{li} 1_{ij}} \right] \quad (3.25)$$

$$= 2 \text{Tr} \left[ \sum_{i \in oc} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right]. \quad (3.26)$$

O traço é feito na base dos orbitais moleculares, logo

$$n_A = N, \quad (3.27)$$

ou seja,  $n_A$  nos dá a carga do átomo  $A$ .

De forma similar, para um sistema composto de vários átomos, podemos definir uma gran-

deza  $n_G$  para um grupo de átomos  $G$ , na forma

$$n_G = 2Tr[\hat{\rho}\hat{P}_G] \quad (3.28)$$

$$= 2Tr \left[ \left( \sum_{i \in \text{oc}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right) \left( \sum_{\mu \in G} \sum_{\nu \in G} |\zeta_\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \zeta_\nu| \right) \right], \quad (3.29)$$

onde podemos escrever os orbitais moleculares em termos dos orbitais atômicos

$$n_G = 2Tr \left[ \left( \sum_{i \in \text{oc}} \left( \sum_{\delta} C_{\delta i} |\zeta_\delta\rangle \right) \left( \sum_{\sigma} C_{\sigma i} \langle \zeta_\sigma| \right) \right) \left( \sum_{\mu \in G} \sum_{\nu \in G} |\zeta_\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \zeta_\nu| \right) \right] \quad (3.30)$$

$$= 2Tr \left[ \sum_{i \in \text{oc}} \sum_{\delta} \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in G} \sum_{\nu \in G} |\zeta_\delta\rangle C_{\delta i} C_{\sigma i} S_{\sigma\mu} S_{\mu\nu}^{-1} \langle \zeta_\nu| \right], \quad (3.31)$$

com o traço tomado sobre os orbitais moleculares, de modo que

$$n_G = 2 \sum_j \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{i \in \text{oc}} \sum_{\delta} \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in G} \sum_{\nu \in G} C_{\alpha j} S_{\alpha\delta} C_{\delta i} C_{\sigma i} S_{\sigma\mu} S_{\mu\nu}^{-1} S_{\nu\beta} C_{\beta j}. \quad (3.32)$$

Adotando as notações

$$R_{\delta\sigma} = \sum_{i \in \text{oc}} C_{\sigma i} C_{\delta i}, \quad (3.33)$$

$$P_{G\sigma\beta} = \sum_{\mu\nu \in G} S_{\sigma\mu} S_{\mu\nu}^{-1} S_{\nu\beta}, \quad (3.34)$$

e utilizando uma notação única para os índices que pertencem aos mesmos conjuntos, então a expressão final para a população  $n_G$  em um grupo  $G$  de átomos é dada por

$$\boxed{n_G = 2 \sum_j \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha j} S_{\alpha\delta} R_{\delta\sigma} P_{G\sigma\beta} C_{\beta j}}. \quad (3.35)$$

Este é o resultado principal da nossa análise de cargas.

Percebemos que se, por hipótese,  $G$  contiver todos os átomos da molécula, então  $P_G$  se reduz à matriz de sobreposição do sistema completo, e o objeto  $C^T SRSC$  é o traço do operador  $\sum |\phi\rangle \langle \phi|$ , que é o operador identidade do sistema na base dos orbitais moleculares, e assim  $n_G = N$ .

Podemos dividir nosso sistema em dois conjuntos de átomos  $G_1$  e  $G_2$ , tal que a intersecção entre eles seja não nula. Devido às ligações químicas entre os átomos, existe uma densidade

compartilhada de elétrons  $n_{G_{12}}$ , que definimos

$$n_{G_{12}} = n_{G_1} + n_{G_2} - N \quad (3.36)$$

como a diferença entre a carga total do sistema  $N$  e as cargas calculadas dos dois grupos  $G_1$  e  $G_2$  de átomos. Podemos interpretar esta grandeza como uma medida da carga que não pode ser atribuída a nenhum dos grupos  $G_1$  e  $G_2$  isoladamente.

### 3.3 Orbital Maximamente Localizado

Um orbital maximamente localizado em um subespaço é aquele que possui norma de projeção máxima nesse subespaço. Podemos criar um conjunto de orbitais moleculares que satisfaçam esse critério a partir do uso dos projetores.

Dado dois projetores  $\hat{P}$  e  $\hat{Q}$ , tal que as condições

$$\hat{P}\hat{Q} \neq \hat{Q} \quad (3.37)$$

$$\hat{Q}\hat{P} \neq \hat{P} \quad (3.38)$$

$$\hat{P}\hat{Q} \neq 0 \quad (3.39)$$

sejam satisfeitas, então o seguinte teorema, que reproduzimos *ipsis litteris* da referência [34], pode ser justificado através do *teorema de projeção externa* de Lowdin [42] e do *teorema de emparelhamento* de Amos & Hall [43] e Lowdin [44]:

**Teorema 3.2.** *Os operadores  $\hat{P}\hat{Q}\hat{P}$  e  $\hat{Q}\hat{P}\hat{Q}$  possuem autovalores diferentes de zero em comum. Os autovalores associados são "emparelhados", tal que, se  $|f_i\rangle$  e  $|g_i\rangle$  são os autovetores de  $\hat{P}\hat{Q}\hat{P}$  e  $\hat{Q}\hat{P}\hat{Q}$ , respectivamente, pertencentes aos autovalores comuns  $\alpha_i$ , ou seja,*

$$\hat{P}\hat{Q}\hat{P}|f_i\rangle = \alpha_i|f_i\rangle \quad (3.40)$$

$$\hat{Q}\hat{P}\hat{Q}|g_i\rangle = \alpha_i|g_i\rangle \quad (3.41)$$

$$(3.42)$$

então

$$\hat{Q}|f_i\rangle = \alpha_i^{1/2}|g_i\rangle \quad (3.43)$$

e

$$\hat{P}|g_i\rangle = \alpha_i^{1/2}|f_i\rangle. \quad (3.44)$$

Além disso,  $\alpha^{1/2}$  é igual às normas das projeções

$$\alpha^{1/2} = \|\hat{P}|g_i\rangle\| = \|\hat{Q}|f_i\rangle\| \quad (3.45)$$

e estas normas são extremas para os dois subespaços utilizados.

O autovetor  $|f_i\rangle$  de  $\hat{P}\hat{Q}\hat{P}$  que possui maior autovalor  $\alpha_i$  é, conseqüentemente, o vetor no subespaço de  $\hat{P}$  que possui maior norma da projeção relativa a  $\hat{Q}$  e então máxima componente no subespaço de  $\hat{Q}$ . Um autovetor assim definido satisfaz portanto um critério de máxima projeção, ou localização.

Uma aplicação direta desse teorema nos leva à definição da *densidade localizada*

**Definição 3.2** (Densidade localizada). Os autovalores de  $\hat{\rho}\hat{P}_G\hat{\rho}$  que possuem autovalores máximos serão os autovetores localizados maximamente no subespaço de  $\hat{P}_G$ .

Podemos utilizar a Definição (3.2) para criar um novo conjunto de orbitais moleculares localizados maximamente em seus respectivos subespaços, a fim de estudar a combinação linear correspondente que passa a existir entre os autovetores de cada subespaço.

O conjunto de autovalores de  $\hat{\rho}\hat{P}_G\hat{\rho}$  correspondem ao quadrado das localizações dos novos orbitais maximamente localizados. Escolhendo o operador densidade  $\hat{\rho}$  formado pelos primeiros  $N/2$  orbitais ocupados e o projetor no subespaço dos orbitais atômicos do grupo de átomo  $G_1$ , podemos então somar a raiz quadrada de todos os autovalores do operador  $\hat{\rho}\hat{P}_G\hat{\rho}$

$$\hat{\rho}\hat{P}_G\hat{\rho}|f_i\rangle = \alpha_i|f_i\rangle \quad (3.46)$$

a fim de obtermos a projeção máxima total  $\Gamma_{\max}$  dos novos orbitais

$$\Gamma_{\max} = \sum_i \sqrt{\alpha_i} \quad (3.47)$$

no subespaço de  $P_G$ .

### 3.4 Implementação Computacional

Para a implementação computacional do cálculo da localização, desenvolvemos um programa que utiliza o pacote para cálculos numéricos de código aberto chamado Octave [45]. As matrizes dos coeficientes dos orbitais moleculares  $\mathbf{C}$  e de sobreposição  $\mathbf{S}$  são tipicamente da ordem de 2000x2000 e foram obtidas a partir de pequenas alterações no código fonte em

FORTRAN70 do programa GAMESS, com o objetivo de imprimir as matrizes com precisão suficiente para os nossos objetivos. Em seguida, um programa escrito na linguagem Lua [46] formata todas as matrizes e algumas variáveis de forma a que o Octave possa processá-las. O código fonte do programa utilizado para processar a localização de dois grupos pode ser encontrado no Apêndice C. Com esse procedimento, podemos facilmente adaptar nosso programa para qualquer circunstância em que tenhamos disponível as matrizes dos coeficientes e a matriz de sobreposição, tornando possível a utilização de outros códigos, além do GAMMES.

A performance do cálculo está limitada principalmente à inversão da matriz de sobreposição referente ao subespaço do grupo de átomos utilizados, assim como às multiplicações matriciais. Devido aos algoritmos empregados no Octave, o cálculo das localizações dos orbitais moleculares se torna rápido e preciso. Para obter a melhor performance possível, optamos por utilizar a biblioteca BLAS (Basic Linear Algebra System) fornecida pela AMD no pacote ACML (AMD Computing Math Library), versão 5.1.0, que possui códigos otimizados para a solução de problemas de álgebra linear.

A implementação computacional do cálculo das cargas, ou população, segue o mesmo procedimento do cálculo das localizações dos orbitais moleculares, onde as populações são calculadas diretamente da Eq. (3.35).

### 3.5 Conclusão

Obtivemos neste capítulo alguns dos resultados formais que serão utilizados na caracterização dos sistemas a serem estudados em capítulos posteriores. As Eqs. (3.14) e (3.35), assim como a definição (3.2), constituem o núcleo dos resultados e são baseadas em conceitos matemáticos bem definidos, apresentando um menor grau de arbitrariedade que as definições comumente utilizadas por outros autores.

Uma outra vantagem do método utilizado é a invariância por rotações dos orbitais moleculares da população  $n_G$  de um grupo de átomos  $G$ . Outros métodos não exibem tal invariância, o que os torna dependentes do conjunto de orbitais moleculares utilizados. Os orbitais moleculares maximamente localizados a la Roby não sofrem deste tipo de limitação, pois são unicamente definidos.

# Modelo de Eletrodo Nanoscópico

Uma vez que expusemos a teoria básica do DFT no Capítulo 2 e desenvolvemos várias propriedades úteis à caracterização de sistemas atômicos no Capítulo 3, prosseguiremos com o estudo da estrutura eletrônica dos sistemas de interesse desta dissertação. Neste Capítulo, iremos tratar de um modelo de eletrodo nanoscópico.

Um eletrodo consiste em um aglomerado de átomos metálicos com uma geometria bem definida. Ele é utilizado para conectar o sistema de interesse ao mundo "exterior", ou seja, o eletrodo é parte do aparato experimental em que é feita a medida, e é por onde retiramos informações sobre o sistema que está sendo estudado. Tradicionalmente, os eletrodos consistem em um fio com uma estrutura cilíndrica semi-periódica, com uma extremidade (chamada de ponta) na qual conectamos o sistema a ser estudado, com o objetivo de medir as propriedades de interesse.

Este conceito está ligado à ideia básica de fios comumente utilizados em componentes eletrônicos macroscópicos. Nesta escala, a geometria do fio, assim como sua ponta, não é relevante para o problema. Consideramos então somente as propriedades físicas dos componentes isolados a fim de projetar os circuitos microscópicos. De outra forma, os detalhes do fio não interferem significativamente com as medições que estão sendo realizadas.

Porém, quando estamos interessados em medir propriedades de sistemas muito pequenos, como por exemplo uma molécula de benzeno, temos que ter uma ponta de contato com no mínimo as mesmas dimensões do sistema a ser analisado, pois geralmente necessitamos de dois ou mais contatos para que as medidas sejam realizadas. Caso a ponta seja muito maior que o sistema alvo, a conexão dos eletrodos torna-se inviável.

Esta diminuição nas dimensões do contato faz com que o acoplamento entre o eletrodo e o sistema a ser medido não possa mais ser consideradas desprezível, ou seja, o eletrodo interfere significativamente no sistema, e conseqüentemente nas medidas que estão sendo realizadas. Este é o regime de acoplamento forte entre o eletrodo e o sistema a ele conectado; sua descrição através da mecânica quântica tem que necessariamente incluir os efeitos do acoplamento com a ponta.

No contexto de medidas elétricas de condutância de moléculas individuais, o problema de

realizar um experimento começa em como ligar uma única molécula a um dado eletrodo. É muito difícil conhecer as condições reais em que uma molécula individual (ou algumas poucas moléculas) se ligam a um fio de dimensões nanoscópicas, geralmente composto unicamente de átomos metálicos pois a geometria exata deste fio na região de contato com a molécula é usualmente ignorada. Com os métodos experimentais atuais é difícil até mesmo estabelecer as condições para a reprodutibilidade dos resultados!

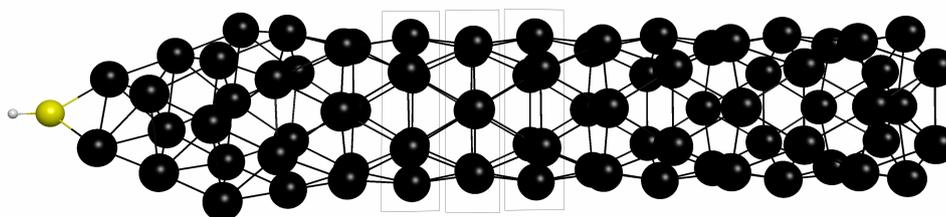
Teoricamente, o desafio também é significativo, pois sem uma ideia clara de como é a geometria na região de contato, a modelagem do sistema se torna (no mínimo) arbitrária. Existem vários modelos teóricos de contatos (eletrodos) comumente utilizados na literatura, os mais comuns sendo dados por:

- Superfícies planas: são as mais simples de modelar, pois são muito bem caracterizadas, e para elas existem vários resultados teóricos bem conhecidos. Por este motivo, as superfícies planas são as mais utilizadas nas modelagens teóricas. Porém, dificilmente temos como garantir uma superfície perfeitamente plana em um experimento. Os modelos que utilizam este tipo de contato apresentam apenas uma concordância qualitativa com alguns dos resultados experimentais.
- Aglomerados com geometrias tetraédricas: devido à geometria deste contato, temos que incluir uma grande quantidade de átomos, a fim de garantirmos que as propriedades do sistema composto de (eletrodo + molécula) estejam bem caracterizadas. Tipicamente são utilizadas centenas de átomos, o que obriga a utilização de grupos de simetria nos cálculos, a fim de diminuir o tempo de computação. A imposição de uma simetria é um fator limitante para os tipos de moléculas individuais que podemos utilizar. Não obstante, é uma aproximação muito mais realista do que uma ponta experimental possa se parecer.
- Reservatório: modelado como um reservatório capaz de absorver/doar elétrons. Muito comum em trabalhos teóricos em que não se está interessado na influência da geometria do eletrodo nos observáveis medidos.

Ciente das limitações inerentes aos modelos teóricos anteriores, proporemos um novo modelo de eletrodo nanoscópico, onde iremos usar os resultados desenvolvidos no Capítulo 3 para caracterizá-lo como um bom candidato a ser utilizado em experimentos reais, e principalmente descrever suas vantagens em modelagens computacionais.

## 4.1 Modelo de Eletrodo

Nosso modelo é baseado no artigo de A. Fazio *et al* em *Physical Review Letters* no ano de 2001 (Ref. [47]). No trabalho citado, um fio de ouro nanoscópico foi submetido a uma tensão mecânica em suas extremidades, com o objetivo de alongá-lo, e sua geometria relaxada através de métodos de dinâmica molecular, até a subsequente quebra do fio. Os autores utilizaram um modelo efetivo para descrição dos átomos de ouro e, baseados nos cálculos, suas análises afirmam que uma estrutura formada na ponta de um dos dois segmentos restantes (chamada de *chapéu francês*, Figura 4.1), é extremamente estável, sendo comum em rompimentos semelhantes de fios nanoscópicos submetidos a tensões mecânicas. Com base na geometria obtida neste trabalho, logo após a quebra, montamos o eletrodo da Figura 4.1.



*Figura 4.1: Modelo de eletrodo, composto por 81 átomos. O chapéu francês pode ser visto nas três primeiras camadas. Esferas escuras, amarela e cinza representam os átomos de Au, S e H, respectivamente.*

Tal modelo se justifica pelo fato que um grande número de experimentos em moléculas isoladas se faz com o uso da técnica de quebra de junções metálicas. O procedimento se baseia na construção de um fio nanoscópico, no qual são depositadas as moléculas a serem estudadas. Uma tensão mecânica é então aplicada ao fio, com o objetivo de causar seu rompimento especificamente no local onde as moléculas de interesse se encontram. Ao final, espera-se haver um número muito pequeno de moléculas entre as duas partes resultantes da quebra do fio, ou mesmo uma única molécula. Podemos vislumbrar a dificuldade na reprodutibilidade dos experimentos que se utilizam desta técnica. Porém, esse é um dos métodos mais utilizados no estudo da corrente/condutância de moléculas individuais.

A adoção do eletrodo proposto apresenta vantagens tanto na perspectiva de fios metálicos nanométricos em sistemas eletrônicos moleculares, como na comparação com os dados experimentais existentes.

O chapéu francês é composto de 12 átomos de ouro e, em continuidade, temos uma estrutura cilíndrica, formada por hexágonos sucessivamente rotacionados por um ângulo de  $30^\circ$ . Esta estrutura cilíndrica seria *a priori* semi-infinita, o que obviamente é impraticável. Limi-

tados em nossa capacidade computacional, temos que nos restringir a 78 átomos de ouro, que utilizaremos como nosso número máximo de átomos metálicos no eletrodo.

O modelo possui a característica de ter uma ponta, o chapéu francês, de dimensões equivalente a moléculas individuais (como a molécula de benzeno), onde podemos facilmente conectá-lo às extremidades da molécula orgânica em várias configurações diferentes, outra vantagem com relação aos modelos anteriormente mencionados.

## 4.2 Modelo Químico

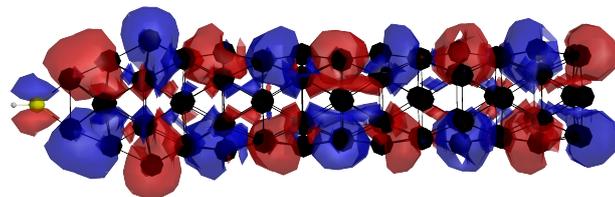
Para a descrição *ab initio* DFT faz-se necessário a definição de um modelo químico, o qual está descrito a baixo:

- Estado singlete, com a utilização de orbitais moleculares duplamente ocupados.
- Grupo de simetria  $C_{2v}$ .
- Conjunto de bases SBKJC [48] e os respectivos pseudo-potenciais (Apêndice B).
- As integrações numéricas das quantidades necessárias à computação da energia total do sistema está restrita a um conjunto discreto de pontos. Escolhemos utilizar para cada átomo 99 pontos radiais e entre 302 e 590 pontos angulares do tipo Lebedev [49]. A escolha da quantidade de pontos altera significativamente o tempo de computação, e portanto é individualizada ao caso que está sendo estudado. A quantidade utilizada de pontos, escolhidos com base na experimentação prática, é suficiente para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, assim como assegurar a convergência do procedimento autoconsistente.
- Funcionais da densidade revTPSS [26] e M11 [50].

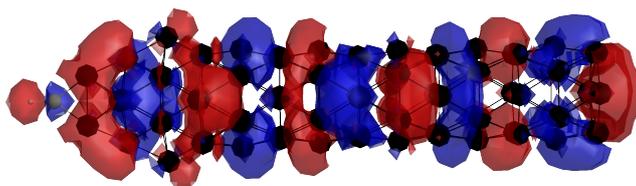
Estamos interessados na adsorção de uma molécula orgânica neste eletrodo de ouro. A adsorção em superfícies de ouro é feita através de alguns átomos que são capazes de ancorar a molécula orgânica à superfície utilizada. Na literatura geralmente encontramos o uso de átomos de enxofre quando da ligação em superfícies de ouro, pois os mesmos se ligam fortemente aos átomos de ouro e também aos átomos de carbono do sistema orgânico. No intuito de estudar a adsorção de moléculas orgânica ao eletrodo, por força da geometria adotada, optamos por ligar um grupo tiol<sup>1</sup> à ponta do eletrodo (Figura 4.1).

---

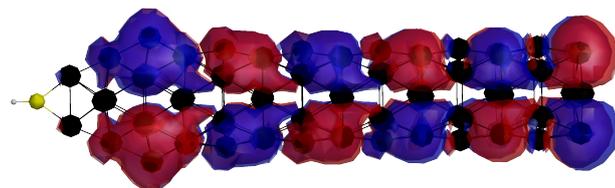
<sup>1</sup>O grupo tiol é composto por um átomo de enxofre ligado a um outro átomo de hidrogênio —SH.



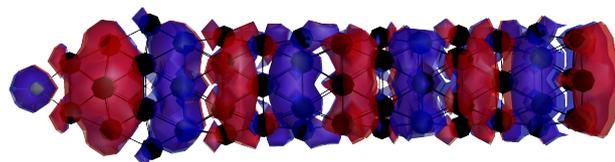
(a) 753



(b) 754 - HOMO



(c) 755 - LUMO



(d) 756

*Figura 4.2: Orbitais moleculares de fronteira do modelo de eletrodo. Valor de corte da isosuperfície de 0,0005.*

O grupo de simetria utilizado nos permite adicionar um átomo ao centro da parte terminal do nosso modelo. Por ser formado por um tubo cilíndrico oco, esta parte se fecha ao ser relaxada sua geometria. Para resolver este problema, optamos por adicionar um átomo de ouro ao eixo principal principal da última camada da extremidade aberta do tubo, o que impede a sua constrição.

A geometria foi relaxada utilizando o funcional da densidade revTPSS até um gradiente médio quadrático da superfície de energia de 0,00020 (Hartree/Bohr), e um gradiente máximo de 0,00078 Hartree/Bohr. Uma comparação com a geometria original da Ref. [47] mostra uma ótima concordância visual<sup>2</sup> entre a geometria obtida através do nosso modelo químico *ab initio* e a estrutura original. Com isso, concluímos a definição do nosso modelo químico.

As otimizações das geometrias com e sem esse átomo de ouro central mostra uma estrutura idêntica do chapéu francês e dos primeiros átomos ligados a ele. Devido à similaridade entre ambas, optamos por continuar com a geometria que possui o átomo central, pois mantém uma simetria mais próxima à simetria de translação esperada por um eletrodo.

O custo computacional, mesmo adotando um grupo de simetria, é alto. Temos um total de 2696 funções de base, com 2459 orbitais moleculares a serem otimizados pelo procedimento autoconsistente. Um único procedimento autoconsistente, capaz de nos fornecer apenas a energia total do sistema, tem uma duração aproximada de 48 horas. Por sua vez, a otimização da geometria, demanda vários ciclos autoconsistentes, ou seja, o procedimento total de cálculo do relaxamento da geometria pode levar várias semanas. A definição do modelo químico necessita da comparação entre diversos funcionais, assim como o conjunto de bases atômica e do número de pontos a ser utilizado na integração numérica. Isto demonstra a complexidade em sua definição, e o trabalho necessário para obtê-lo.

No que segue, removemos os átomos do grupo tiol, assim como o átomo central da última camada do modelo de eletrodo, pois os mesmos foram incluídos a fim obtermos uma geometria do modelo de eletrodo que seja apropriada aos nossos objetivos.

### 4.3 Análise da Estrutura Eletrônica

Devido à estrutura do modelo de eletrodo, e para facilitar nossas análises, definimos o número de camadas:

**Definição 4.1** (Número de camadas do eletrodo). Definimos o número de camadas  $\tau$  como sendo o número de seções transversais ao eixo principal de simetria, com início na camada composta por dois átomos de ouro até a extremidade oposta.

Podemos ver algumas camadas destacadas por retângulos na Figura 4.1.

---

<sup>2</sup>Não temos acesso aos dados quantitativos da geometria final do artigo original logo, só podemos fazer uma análise qualitativa da concordância entre as estruturas do artigo original e a resultante do relaxamento com o modelo químico que empregamos.

A representação gráfica de alguns orbitais moleculares de fronteira é mostrada na Figura 4.2. Podemos observar que os orbitais moleculares de fronteira estão visualmente bem distribuídos pelo sistema. Devido à quebra de simetria do eletrodo na ponta, os orbitais possuem aparência diferente nessa região.

Uma outra característica notável que pode ser observada na Figura 4.2 é a simetria dos orbitais moleculares na região tubular do eletrodo. Podemos observar a periodicidade com que os orbitais moleculares estão distribuídos pelo sistema. Tal periodicidade nos fornece *insights* visuais sobre o próprio sistema a ser estudado. O principal deles, para o nosso caso de estudo, são os limites em que a periodicidade é quebrada. Observamos que, a partir da quarta camada, os orbitais moleculares começam a apresentar uma quebra na simetria; tal fato nos permite selecionar o número de camadas a que precisamos nos restringir. Para o caso específico, esperamos que uma análise detalhada das três ou quatro primeiras camadas já seja suficiente para a inclusão dos efeitos do resto do eletrodo.

É razoável supor que com o aumento do número de camadas  $\tau$  do eletrodo, o autovalor referente ao HOMO se estabilize em um valor próximo ao nível de Fermi do sistema infinito<sup>3</sup>. Na Figura 4.2 podemos ver que há uma grande variação do autovalor do HOMO quando consideramos poucas camadas. Todavia, o valor do HOMO se estabiliza para  $\tau > 3$ , quando temos o início da estrutura periódica do eletrodo. Observamos também o aumento do número de orbitais moleculares devido ao aumento do número de átomos, assim como sua distribuição no espectro de autovalores, que tende a exibir intervalos de energia com uma maior densidade de autovalores.

A maior parte dos níveis ocupados está abaixo de -0,23 Hartree (-5,98 eV), com um ligeiro aumento da densidade de estados entre -0,22 e -0,23 Hartree. quando do aumento do número de camadas. O primeiro orbital molecular desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é quase degenerado ao HOMO em vários casos. Isto é devido ao funcional revTPSS que utilizamos, visto que outros funcionais exibem *gaps* diferentes entre o HOMO e LUMO.

No entanto, o simples conhecimento dos autovalores dos orbitais moleculares não é suficiente para caracterizar o sistema. Como inferimos na Figura 4.2, esses orbitais possuem localizações diferentes em cada parte do sistema. Temos então que utilizar uma estratégia mais eficiente para a interpretação destes resultados.

Aprendemos na Seção 3.1 a quantificar a localização  $\Gamma$  de orbitais moleculares de uma dada

---

<sup>3</sup>Temos que ter em mente que, não obstante os resultados sejam fisicamente consistentes, estamos utilizando um funcional da densidade específico que reproduz uma física com um valor de energia do nível de Fermi que não necessariamente concorda com os resultados experimentais.

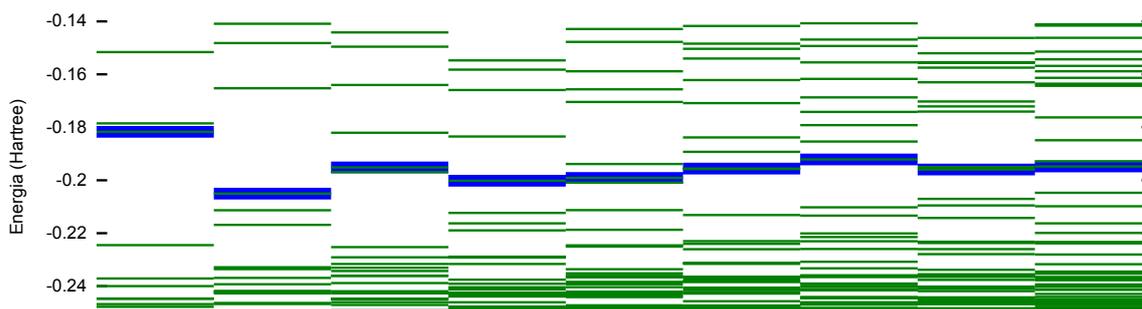


Figura 4.3: Autovalores dos orbitais moleculares de fronteira com  $\tau$  variando de 2 até 10, da esquerda para a direita. O autovalor do HOMO está marcado por uma linha mais escura.

$\tau_p$	1	2	3	4
LUMO	0,311707	0,477718	0,501360	0,553109
HOMO	0,110688	0,293130	0,466319	0,587474
	0,356014	0,445655	0,527169	0,552397
	0,200756	0,352040	0,431835	0,609952

Tabela 4.1: Localizações  $\Gamma_p$  dos orbitais de fronteira na ponta do eletrodo composto de 14 camadas (78 átomos de ouro no total) e funcional da densidade revTPSS. Calculamos as localizações considerando a ponta composta por  $\tau_p = 1, 2, 3$  e 4 camadas.

molécula. Se separarmos o eletrodo em dois grupos, o primeiro composto das  $\tau_p$  primeiras camadas e o segundo composto das  $\tau_{p^*}$  camadas restantes, podemos analisar quantitativamente a localização dos orbitais moleculares na ponta do eletrodo. Como exemplo, o cálculo considerando  $\tau_p = 1, 2, 3, 4$  para o eletrodo com um total de 14 camadas é mostrado na Tabela 4.1.

As representações gráficas dos orbitais moleculares se faz através de uma isosuperfície, com um valor de corte predefinido. Como os orbitais moleculares são, por definição, deslocalizados por todo o sistema, o preenchimento visto na Figura 4.2 é relativo à escolha do valor de corte. Observe no entanto que os dados da Tabela 4.1 não padecem dessa arbitrariedade. Podemos verificar a concordância entre os dados da Tabela 4.1 e os dados qualitativos da Figura 4.2.

O caso mais simples de analisar é o LUMO, quando observamos na Figura 4.2c que deve possuir uma localização menor na primeira camada do eletrodo, crescendo rapidamente à medida em que incluímos outras camadas à  $\tau_p$ . Os números que obtivemos mostram uma localização para  $\tau_p = 1$  de 0,1, aumentando para 0,29 com  $\tau_p = 2$  e finalmente a 0,46 e 0,58 para  $\tau_p = 3$  e 4, respectivamente.

Podemos ainda confrontar os dados relativos aos outros orbitais, que também estão de acordo com as análises gráficas qualitativas. Um outro orbital de fronteira interessante é o HOMO. Na Figura 4.2b a ponta está totalmente recoberta pelo orbital. Os dados da Tabela 4.1 indicam que há um aumento progressivo na localização, à medida que aumentamos o número

de camadas de  $\tau_p$ , com uma diminuição da variação de  $\Gamma_p$  quando aumentamos  $\tau_p$ . Os outros dois orbitais de fronteira apresentam variações maiores, porém, de forma geral, todos passam a variar pouco na transição  $\tau_p = 3$  para  $\tau_p = 4$ , quando as primeiras camadas da ponta tendem a influenciar menos os estados localizados na parte periódica do sistema.

Os números mostrados na Tabela 4.1 podem ser reinterpretados a fim de melhor demonstrar a característica deslocalizada dos orbitais moleculares. Não obstante o fato de que  $0 \leq \Gamma \leq t$ , quando dividimos a localização do nosso eletrodo em ponta  $\Gamma_p$  e a localização do restante das camadas  $\Gamma_{p^*}$ , a soma  $\Gamma_p + \Gamma_{p^*}$  não precisa ser menor que 1, o que pode ser visto a partir da nossa definição na Eq. (3.14). Isso acontece devido à sobreposição do orbital molecular entre os dois grupos de átomos. A localização  $\Gamma_{p^*}$  da Tabela 4.1 varia entre  $\Gamma_{p^*} = 0,8$  e  $\Gamma_{p^*} = 0,9$ , indicando uma grande deslocalização dos orbitais entre os dois grupos de átomos.

Para  $\tau_p = 2,3$  os gráficos correspondentes de  $g(e)$  encontram-se na Figura 4.4, onde variamos o número total de camadas do eletrodo. Quando consideramos  $\tau = \tau_p$ , então, obviamente,  $\Gamma = 1$  para todos os orbitais. Percebemos que para  $\tau = 3$  o número de picos aumenta em comparação a  $\tau = 2$ , o que acontece devido ao maior número de elétrons (e consequentemente de orbitais moleculares) presentes no cálculo.

Vimos que, por força da geometria, a ponta seleciona alguns níveis com maior localização nas primeiras camadas. Podemos ver na Figura 4.4a que para  $\tau = 3$  os picos possuem alturas similares. Quando passamos de  $\tau = 2$  para  $\tau = 3$ , o número de átomos dobra de 6 para 12, porém os orbitais moleculares continuam deslocalizados pelo sistema de forma quase idêntica àquela correspondente ao caso em que não tivéssemos adicionado uma nova camada, com pesos muito parecidos entre todos os orbitais moleculares.

Quando prosseguimos com o aumento do número de camadas, verificamos que há de fato uma seleção dos níveis que estão localizados na ponta. Para  $\tau = 5$ , já temos o que podemos considerar como o espectro  $g(e)$  específico da ponta, caracterizado por uma grande variação da localização dos autovetores.

O caso  $\tau_p = 3$ , Figura 4.4b, com  $\tau = 5$  também apresenta a localização dos níveis de energia, com uma variação muito maior que o caso  $\tau_p = 2$ . Isso se deve à formação da estrutura estável, composta das três primeiras camadas do eletrodo, e da localização imposta pela formação do início da estrutura periódica cilíndrica do eletrodo. Quando aumentamos o número total de camadas para dez, continuamos com a tendência da formação do espectro específico da ponta, e podemos ver facilmente a diminuição da altura de todos os picos devido ao aumento do eletrodo, assim como à variação de localização especificamente da ponta.

Ao aumentar o número de camadas  $\tau_p$ , esperamos que haja uma convergência do espectro, sem que tenhamos que considerar um número específico de camadas. Na Figura 4.4c podemos

comparar os espectros para  $\tau_p = 1$ ,  $\tau_p = 2$  e  $\tau_p = 3$ .

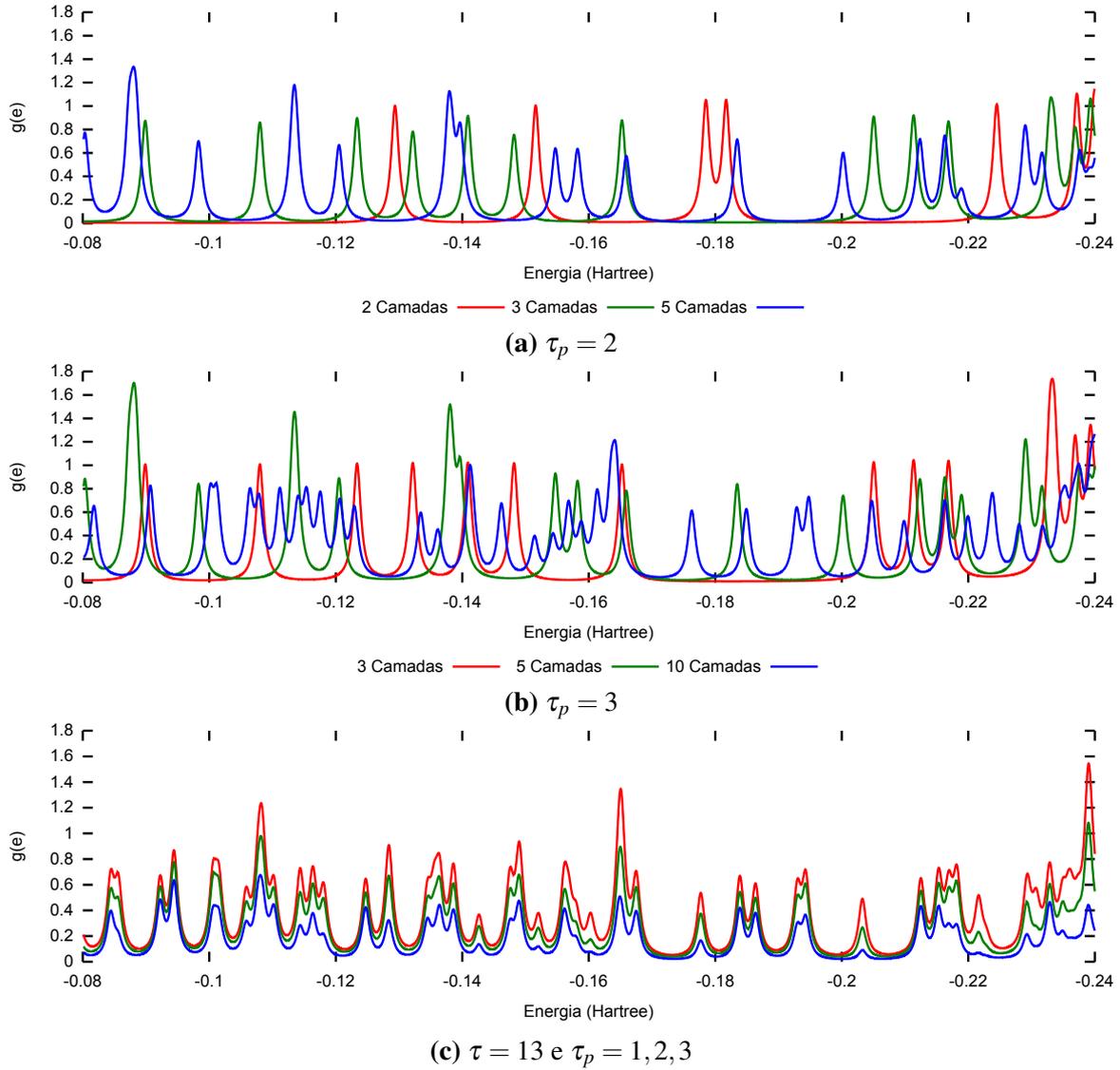


Figura 4.4: Densidade de estados em 2 e 3 camadas do eletrodo com variação do número de camadas total do eletrodo.

#### 4.4 Carga de Roby na Ponta do Eletrodo

Vamos mostrar agora que a análise populacional que desenvolvemos no Capítulo 3, Eq. (3.35), nos dá valiosas contribuições na caracterização da ponta do nosso eletrodo.

Vimos no Capítulo 2 que a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  estabelece univocamente todas as propriedades

do estado fundamental do nosso sistema. Como  $\rho(\mathbf{r})$  está intimamente relacionado com o número de elétrons do sistema, então podemos utilizar a análise populacional como um indicativo da estabilidade da interação entre dois sistemas.

$\tau$	$N/2$	$\tau_p = 2$			$\tau_p = 3$		
		$n_p$	$n_{p^*}$	$n_{pp^*}$	$n_p$	$n_{p^*}$	$n_{pp^*}$
2	57	0,000	57,000	0,000	-	-	-
3	114	62,599	63,879	12,478	0,000	114,000	0,000
4	171	120,652	64,397	14,049	122,178	122,178	15,731
5	228	177,924	64,448	14,372	122,905	123,205	18,110
6	285	234,795	64,703	14,499	180,130	123,366	18,496
7	342	292,096	64,411	14,508	237,473	123,177	18,651
8	399	349,079	64,409	14,488	294,545	123,155	18,701
		(348,889	64,175	14,064)	(294,294	122,843	18,137)
9	456	406,075	64,419	14,495	351,525	123,172	18,697
10	513	463,090	64,441	14,531	408,536	123,172	18,708
11	570	520,075	64,428	14,503	465,546	123,178	18,725
		(519,890	64,157	14,048)	(465,284	122,881	18,165)
12	627	577,086	64,417	14,503	522,540	123,163	18,703
13	684	634,099	64,413	14,512	579,550	123,156	18,706
		(633,903	64,172	14,172)	(579,287	122,846	18,133)

*Tabela 4.2: Cargas de Roby em função do números de camadas do eletrodo dividido em ponta  $p$  e o seu complementar  $p^*$ , para  $\tau_p = 2, 3$  e funcional da densidade revTPSS. Os valores entre parênteses representam as mesmas quantidades calculadas utilizando o funcional M11.*

Utilizando o particionamento anterior em  $\tau_p = 2$  e  $\tau_p = 3$ , a Tabela 4.2 possui dois conjuntos de três colunas nas quais estão os valores referentes as cargas de  $n_p$ ,  $n_{p^*}$  e a carga compartilhada  $n_{pp^*}$ . À medida que adicionamos mais camadas ao eletrodo, a carga em  $\tau_{p^*}$  cresce a uma taxa aproximada de 114 elétrons por camada, o que equivale a exatamente 19 elétrons por átomo. Esse valor é exatamente o número de elétrons efetivos que resta após a utilização do pseudo-potencial que utilizamos no nosso modelo químico, o que mostra a consistência da nossa análise.

Para  $\tau_p = 2$  a convergência da carga é bastante rápida. Tendo em vista que o procedimento autoconsistente utilizado na solução das equações de Kohn-Sham reproduz a carga total do sistema com erro na primeira casa decimal, a convergência se dá já com  $\tau = 7$ . Neste caso também alcançamos a convergência da carga compartilhada.

Esperamos que para  $\tau_p = 3$  a convergência seja lenta, devido ao maior número de átomos ligados ao resto do eletrodo. Com  $\tau = 10$ , tanto a densidade na ponta como a densidade com-

partilhada já não se alteram significativamente. Como nossa análise é invariante perante uma rotação dos orbitais moleculares, então os resultados obtidos são consistentes com qualquer outro conjunto de orbitais moleculares que reproduza a densidade eletrônica corretamente.

Um outro fator importante é a escolha do funcional da densidade. A fim de demonstrar a robustez de nossos resultados, optamos por fazer um cálculo exploratório utilizando o funcional M11 na estrutura otimizada com o funcional revTPSS. Os valores correspondentes estão listados entre parênteses na Tabela 4.2. Vemos que para  $\tau = 13$  todos os valores concordam qualitativamente, fato notável devido à grande diferença entre a proposta original de cada um dos dois funcionais utilizados.

É possível a obtenção de mais valores para o funcional M11, porém seu custo computacional é de duas a três vezes maior que o funcional revTPSS, o que justifica a escolha por esse último na maioria das análises feitas até o momento.

## 4.5 Orbitais Efetivos Maximamente Localizados

Sabemos que o espectro  $g(e)$  do chapéu francês está bem caracterizado, assim como sua carga eletrônica. A última propriedade que iremos analisar é a construção de um conjunto de orbitais moleculares maximamente localizados.

A importância de tal construção se deve ao fato que um conjunto localizado de orbitais representa um subsistema que pode ser desacoplado dos demais átomos. Ou seja, podemos ver a deslocalização de um orbital molecular como a interação do mesmo com todos os núcleos atômicos nos quais possui localização não desprezível. Esse fato é utilizado na criação de métodos lineares de computação das quantidades necessárias ao procedimento autoconsistente de Kohn-Sham.

O subsistema que estamos interessados é a ponta do nosso eletrodo, o qual queremos desacoplar do resto do sistema ou, de outra forma, que possamos criar um conjunto de orbitais que não se altere com a adição de novas camadas.

Como vimos no Capítulo 3, a análise apenas do autovalores da Eq. (3.46) é suficiente para termos uma caracterização do acoplamento entre dois sistema, pois se não houver projeção significativa de um orbital em um determinado átomo, também não teremos uma interação significativa que tenha participação desse orbital.

Os valores de  $\Gamma_{\max}$  para  $\tau = 2, \dots, 10$  estão na Tabela 4.3, onde consideramos  $\tau_p = 2, 3$ . Para  $\tau = \tau_p$  todos os orbitais moleculares estão localizados em todo o sistema, logo  $\Gamma_{\max} = N/2$ , ou seja, temos o número de orbitais ocupados do sistema.

$\tau$	$\Gamma_{\max}$	
	$\tau_p = 2$	$\tau_p = 3$
2	57,000000	-
3	71,351433	114,000001
4	72,741942	131,359669
5	72,819525	133,859913
6	73,085732	134,128334
7	72,842618	133,984464
8	72,854957	133,099052
	(72,369960)	(133,365082)
9	72,855106	134,010718
10	72,867612	134,028345
11	72,875265	134,026095
	(72,330841)	(133,373958)
12	72,867291	134,054478
13	72,868927	134,039532
	(72,339659)	(133,361510)

**Tabela 4.3: Localização  $\Gamma_{\max}$  dos orbitais maximamente localizados em  $\tau_p = 2, 3$ . Utilizamos o funcional da densidade revTPSS, com um valor de referência utilizando o funcional M11 entre parênteses.**

Para o caso  $\tau_p = 2$ , com  $\tau = 3$  a ligação dos átomos da terceira camada com as duas camadas anteriores está facilmente identificada. Temos 6 átomos de ouro ligados a 4 átomos da camadas anterior, e um aumento de  $\Gamma_{\max}$  de 14,35, logo, uma média de 2,87 *elétrons efetivos* por átomo compartilhados na ligação entre a segunda e terceira camadas. Esse é um número de ligação razoável entre átomos de ouro, o que nos dá uma nova interpretação de  $\Gamma_{\max}$  como o número de elétrons de  $\tau_p$  compartilhados, ou ligados, à  $\tau_{p^*}$ . O valor de 14,35 é bem próximo dos valores da carga compartilhada  $n_{pp^*}$  que temos na Tabela 4.2, o que mostra a consistência de nossas análises.

Se aumentarmos o número de camadas total, com  $\tau_p = 2$ , vemos uma rápida convergência de  $\Gamma_{\max}$  em 72,86, valor alcançado para  $\tau = 10$ . Ou seja, a adição de mais camadas não cria um conjunto de orbitais moleculares efetivos, que seja localizados na ponta do eletrodo, e tenha projeções significativas no restante do eletrodo.

O caso  $\tau_p = 3$  apresenta uma convergência mais lenta, como esperado, devido ao maior número de ligações existentes. Para  $\tau = 10$  já temos uma convergência na primeira casa decimal, com leves oscilações à medida que adicionamos mais camadas. Como a ligação com esse sistema periódico é mais forte que o caso  $\tau_p = 2$ , e a periodicidade é de duas camadas, é compreensível que, de fato, a convergência se dê de forma a oscilar em torno do valor médio

para o eletrodo semi-infinito.

Já antecipávamos resultados nesse sentido a partir das análises feitas anteriormente de  $g(e)$  e  $n_p$ , o que mostra a coerência entre as diversas quantidades utilizadas na caracterização do nosso modelo de eletrodo.

## 4.6 Comparação entre os Funcionais M11 e revTPSS

Apesar de relativamente recente, o funcional da densidade M11, tem sido aplicado em situações difíceis com grande sucesso. Particularmente, ele exhibe excelentes caracterizações da energia de excitação em sistemas estendidos [30]. Queremos compará-lo ao funcional revTPSS que utilizamos nas seções anteriores.

A primeira grande diferença aparece na comparação entre os espectros  $g(e)$  de ambos os funcionais. Na Figura 4.5, o gap HOMO-LUMO está indicado por uma seta. Vemos na Figura 4.5b que o número de orbitais moleculares existentes no intervalo de energia mostrado (e que corresponde à fronteira entre os orbitais moleculares ocupados e desocupados) é bastante diferente para os dois casos. O funcional M11 apresenta uma quantidade muito menor de autovalores no intervalo de energia dos orbitais de fronteira.

O funcional revTPSS exhibe uma quase degenerescência entre os autovalores dos orbitais HOMO e LUMO. Tal degenerescência é incomum em sistemas orgânicos, porém, em sistemas metálicos (como é o presente caso) nós encontramos este efeito mesmo com a utilização de outros funcionais da densidade diferentes dos descritos nesta seção. Em especial, quando utilizamos o funcional PBE, obtemos resultados semelhantes.

Se compararmos os espectros  $g(e)$  para o caso  $\tau_p = 3$  quando variamos o número total de camadas  $\tau = 13, 11, 8$ , Figura 4.5a. Podemos ver que o gap HOMO-LUMO não se altera significativamente. Temos um deslocamento para energias maiores do orbital LUMO quando adicionamos mais camadas e o HOMO exhibe uma variação bem menor.

Por último, para o caso  $\tau = 13$  e variando  $\tau_p = 1, 2, 3$ , os espectros de  $\tau_p = 2$  e  $\tau_p = 3$  possuem uma concordância qualitativa, diferente do espectro para  $\tau_p = 1$ , que exhibe alguns picos bem mais baixos. Este comportamento é idêntico ao observado com a utilização do funcional revTPSS.

A comparação entre as cargas de Roby para os dois funcionais mostra uma concordância qualitativa entre as cargas compartilhadas. A diferença entre as cargas calculadas com os dois funcionais é essencialmente a mesma em cada caso analisado, o que pode indicar que ambos possuem a mesma tendência à convergência. Essa diferença constante pode ser devido à dife-

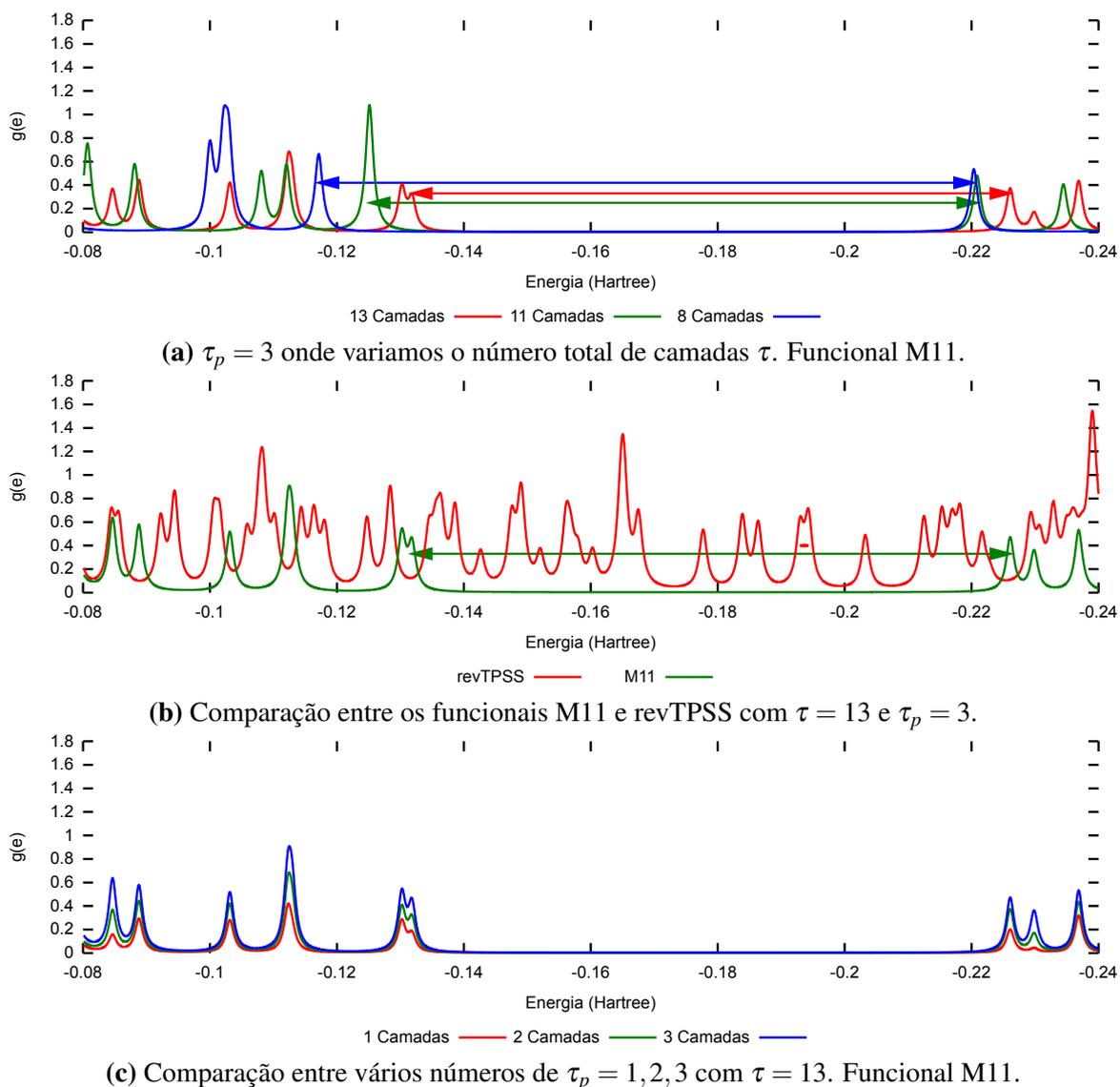


Figura 4.5: *Densidade de estados  $g(e)$  utilizando os funcionais da densidade M11 e revTPSS. As setas indicam o gap HOMO-LUMO.*

rença de projeto entre ambos os funcionais, porém uma análise mais precisa só pode ser feita com o cálculo de outros casos. É mais difícil fazer uma comparação para os valores de  $\Gamma_{\max}$ , pois os poucos valores que dispomos parece não convergir, ou converge mais lentamente.

Excetuando-se os autovalores dos orbitais moleculares, ambos os funcionais dão respostas parecidas aos métodos de análise observados. As propriedades tendem a convergir mais lentamente com a utilização do funcional M11, porém, qualitativamente, concordam com o comportamento visto com a utilização do funcional revTPSS.

Campo elétrico (u.a.)	revTPSS		M11	
	$n_p$	$n_{pp*}$	$n_p$	$n_{pp*}$
-0,00100	123,092148	18,682647	122,788085	18,114648
-0,00050	123,132248	18,696037	122,828533	18,129829
0,0000	123,172136	18,708847	122,869030	18,144964
0,00050	123,212560	18,722659	122,909558	18,160036
0,00100	123,252843	18,735937	122,950121	18,175036

*Tabela 4.4: Cargas de Roby no eletrodo com 10 camadas. Mostramos as populações localizadas em  $\tau_p$ ,  $n_p$ , e a população compartilhada  $n_{pp*}$  com o resto do modelo de eletrodo.*

## 4.7 Efeito do Campo Elétrico

Estamos estudando a estrutura tipo chapéu francês como uma possível alternativa nanoscópica de eletrodo a ser usada em eletrônica molecular, e assim é conveniente examinar sua resposta quando da inserção de um campo elétrico. No código GAMESS, um campo eletrostático, aproximado por um potencial do tipo dipolar  $V = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}$ , é aplicado à matriz de 1 elétron do sistema. Podemos utilizar essa abordagem a fim de simular uma diferença de potencial entre suas pontas, o que acarretaria, possivelmente, em uma corrente de elétrons atravessando o sistema.

Devido ao tempo necessário à computação do procedimento autoconsistente, optamos por utilizar o eletrodo composto por um total de 10 camadas. Tal fato se justifica ainda pela observação (ver seções anteriores) de que o limite de 10 camadas já possui uma ponta bem caracterizada. Com essa quantidade de camadas as propriedades analisadas na ponta já não se alteram significativamente.

Aplicamos um campo eletrostático de magnitudes<sup>4</sup>  $\pm 0,00050$  e  $\pm 0,00100$  u.a., na direção do eixo principal de simetria. Como a molécula é assimétrica, precisamos utilizar perturbações em ambos os sentidos do eixo de simetria.

Nos restringimos ao caso  $\tau_p = 3$ , por ser suficiente a fim de demonstrar os efeitos do campo elétrico aplicado. Na Tabela 4.4 estão os valores da carga de Roby na ponta. Podemos verificar o aumento progressivo da população na ponta do eletrodo, à medida que variamos o campo elétrico do valor mais negativo ao maior positivo.

A variação de cargas é de 0,160695 para o funcional revTPSS e 0,162036 para o funcional M11. Entre dois valores de campo consecutivos temos um crescimento quase linear da carga em ambos os casos. Apesar da geometria do eletrodo ser assimétrica, não interfere significativamente na migração de cargas devido ao campo aplicado. Este fato é muito importante, pois

<sup>4</sup>Cada unidade atômica de campo eletrostático corresponde a  $5,14220652(11)10^{11} \text{Vm}^{-1}$

nos permite prever, aproximadamente, os valores de carga a um campo arbitrário.

Verificamos o mesmo comportamento linear com relação aos orbitais maximamente localizados. Ambos os funcionais respondem de forma semelhante às perturbações aplicadas, de modo que a escolha de um funcional específico deve ser feito com base nas propriedades esperadas a partir do espectro de autovalores.

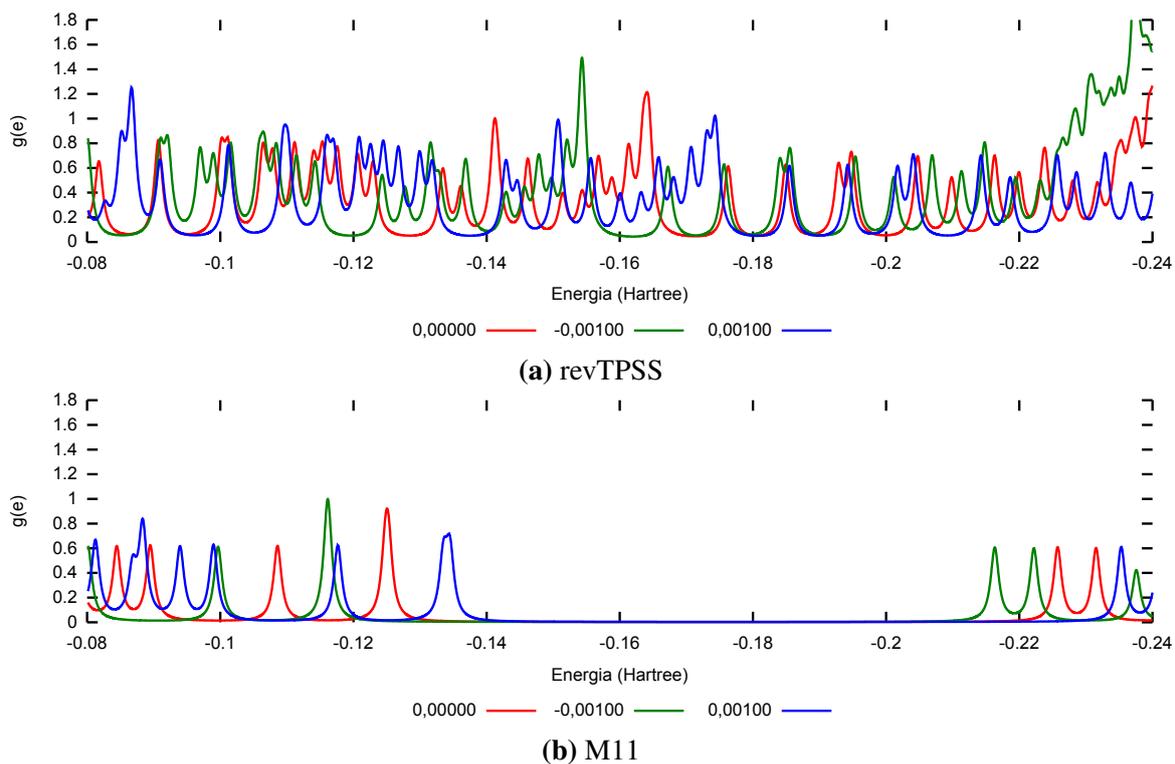


Figura 4.6: *Densidade de estados em função do campo elétrico aplicado.*

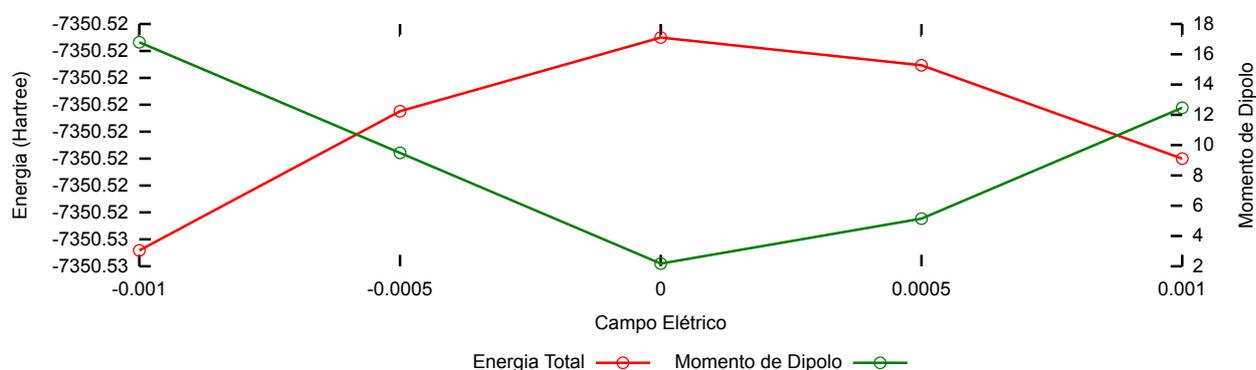


Figura 4.7: *Energia total e momento de dipolo em função do campo elétrico aplicado. Funcional revTPSS.*

Podemos ver na Figura 4.6 a alteração na localização do LUMO com o campo. As localizações dos orbitais ocupados variam menos que as dos desocupados (altura relativa de um pico no gráfico de densidade de estados). Em ambos os casos, a densidade de estados possui um deslocamento de energia proporcional ao campo.

Devido a intensidade de campo elétrico que utilizamos, a não linearidade da variação do momento de dipolo e energia total (Figura 4.7) do sistema torna o deslocamento (quase) linear dos autovalores notável. Podemos observar também a assimetria na variação da energia total, assim como do momento de dipolo, devido à ponta do modelo de eletrodo. Os valores de momento de dipolo obtidos são bastante razoáveis.

## 4.8 Conclusão

Neste Capítulo caracterizamos um modelo de eletrodo nanoscópico linear, como alternativa aos tradicionalmente utilizados, como superfícies planas e tetraédricas. Nosso modelo ocupa uma pequena região do espaço, se estendendo em apenas uma direção, ao contrário das superfícies planas, e sua ponta possui carga, densidade de estados e orbitais maximamente localizados bem caracterizados.

Acima do tamanho crítico de 10 camadas, podemos definir uma ponta composta das duas ou três primeiras camadas do eletrodo. Podemos então acoplar esta ponta a um outro sistema de interesse, com controle sobre o acoplamento.

Um outra vantagem é a simplicidade de construção de sistemas mais complexos. Podemos ligar dois eletrodos desse tipo facilmente a sistemas tão pequenos quanto um molécula de benzeno, e de várias formas diferentes. Essa flexibilidade permite explorar casos que não são possíveis com superfícies planas. Temos também que o número de átomos necessários para a convergência é consideravelmente menor que os utilizados em estruturas tetraédricas.

Verificamos que os efeitos de campo elétrico são previsíveis, mesmo na ponta do eletrodo, o que facilita a criação de modelos teóricos, não necessitando dos cálculos *ab initio* para muitos valores de campo.

O próximo passo para a construção de um sistema composto de eletrodo e molécula orgânica é através do conceito de molécula estendida, no próximo Capítulo iremos estudar dois modelos de moléculas estendidas.

# Molécula Estendida

Nosso objetivo neste Capítulo é o estudo da molécula estendida, definida como sendo constituída por uma molécula orgânica de interesse ligada a dois aglomerados metálicos em extremidades opostas. Queremos utilizar as quantidades definidas no Capítulo 3 para caracterizar nosso sistema orgânico quando aumentamos o número de átomos de ouro dos aglomerados metálicos.

## 5.1 Modelos de Molécula Estendida

O modelo de molécula estendida a ser inicialmente considerado é composto pelo sistema orgânico que consiste em uma molécula de benzeno substituído por dois grupos tiol nas posições um e quatro, o 1,4-Benzenoditiol (Figura 5.1). Conectados aos átomos de enxofre, temos dois aglomerados metálicos (Figura 5.2) simétricos. Inicialmente, consideramos dois tipos de aglomerados metálicos;

- Os aglomerados utilizados na *Estrutura1* (Figura 5.2a), que consistem apenas das primeiras camadas do modelo de eletrodo estudado no Capítulo 4.
- A *Estrutura2* possui inicialmente a mesma geometria da *Estrutura1*, com a inclusão de um átomo central às camadas mais externa, como visível na Figura 5.2b.

A molécula de benzeno é estudada há muitos anos, e para ela existe uma vasta literatura teórica e experimental disponível. Sua importância se deve a que ele representa um protótipo de molécula orgânica conjugada, ou seja, um sistema onde os elétrons dos orbitais p dos átomos de carbono formam orbitais moleculares deslocalizados.

Definimos o número de camadas  $\tau_c$  dos aglomerados metálicos da molécula estendida contadas a partir do centro da molécula de benzeno até as extremidades, sempre considerando ambos os lados de forma simétrica.

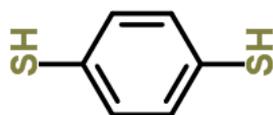
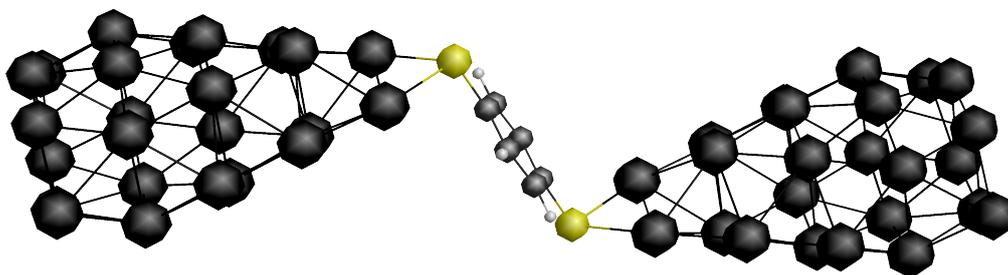
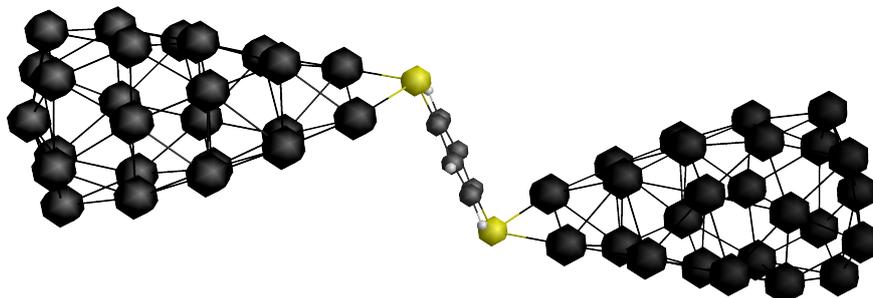


Figura 5.1: 1,4-Benzenoditiol



(a) Aglomerados metálicos sem a inclusão do átomo central na quinta camada.



(b) Aglomerados metálicos com a inclusão do átomo central na quinta camada.

Figura 5.2: Molécula estendida, com o acoplamento do 1,4-benzenoditiol aos aglomerados compostos de 5 camadas de átomos de ouro.

### 5.1.1 Modelo Químico

- Estado singleto, com orbitais moleculares duplamente ocupados.
- Grupo de simetria  $C_{2h}$ .
- Conjunto de bases SBKJC e respectivos pseudo-potenciais aplicados a todos os átomos.

- Funcional da densidade revTPSS, M06 [29] e M11.

Na Figura 5.2 são mostradas as moléculas estendidas após a otimização da geometria com o funcional revTPSS, onde podemos observar a existência do átomo de ouro central na quinta camada da Estrutura2. Durante o relaxamento da geometria, a última camada da Estrutura1 possui uma tendência à constrição, mesmo comportamento encontrado no Capítulo 4 para o modelo de eletrodo. Comparando as Figuras (5.2a) e (5.2b) podemos observar a constrição da última camada da Estrutura1, decorrente da otimização da geometria, assim como o átomo extra adicionado à Estrutura2.

A geometria dos sistemas da Figura 5.2 foi relaxada até a convergência, com a utilização do funcional revTPSS e M06. Uma comparação entre os resultados finais de ambas as otimizações de geometria mostra que eles são visualmente idênticos. A pequena diferença existente nas geometrias finais não interfere qualitativamente nas propriedades que queremos analisar, motivo pelo qual não precisamos descrever em detalhes as diferenças entre ambas as geometrias.

Durante o resto deste Capítulo as análises serão feitas sempre em função do número de camadas  $\tau_c$  de átomos de ouro da molécula estendida. Os resultados com um número de camadas inferior a cinco são devidos à remoção manual das camadas do sistema original, onde procedemos com apenas um *single-point* em cada estrutura resultante. Para o sistema que originalmente otimizamos a geometria empregando o funcional da densidade M06, realizamos também *single-points* utilizando o funcional M11, como uma possibilidade extra de comparação dos resultados obtidos.

## 5.2 Cargas de Roby

As populações calculadas na parte metálica  $n_g$  composta de  $\tau_c$  camadas de átomos de ouro e dos átomos orgânicos  $n_b$  são mostradas na Tabela 5.1.

Uma vez que obtivemos as geometrias otimizadas com ambos os funcionais, é importante observar a variação da carga no sistema orgânico em função da variação do número de camadas. Como ambas as estruturas são conceitualmente idênticas até a última camada, optamos por reduzir o número de camadas da Estrutura1. Em seguida, iremos comparar os resultados obtidos com a utilização da Estrutura2.

Estrutura1						
$\tau_c$	revTPSS			M06		
	$n_b$	$n_g$	$n_{bg}$	$n_b$	$n_g$	$n_{bg}$
1	21,724	41,734	5,459	21,759	41,840	5,600
2	21,716	118,935	6,652	21,744	118,990	6,734
3	21,456	233,602	7,058	21,705	233,439	7,145
4	21,875	347,381	7,257	21,705	347,532	7,238
5	21,731	461,526	7,257	21,750	461,545	7,295
Estrutura2						
5	21,802	480,665	7,467	21,845	480,780	7,625

**Tabela 5.1: Cargas de Roby na molécula estendida. Dividimos a molécula em partes orgânica  $n_b$  e metálica  $n_g$ . O número de elétrons é o dobro dos valores indicados.**

$\tau_c$	revTPSS		M06	
	Mulliken	Lowdin	Mulliken	Lowdin
1	19,847	19,563	18,860	19,585
3	19,519	19,313	19,775	19,564
5	19,775	19,578	19,770	19,589

**Tabela 5.2: Populações de Mulliken e Lowdin no sistema orgânico da Estrutura1. O número de elétrons é o dobro dos valores indicados.**

### 5.2.1 População na Estrutura1

Quando aumentamos o número de camadas da Estrutura1, a população do sistema orgânico tende a oscilar em torno do valor aproximado de 43,4 elétrons. O pseudo-potencial utilizado remove 10 elétrons dos átomos de enxofre, 2 elétrons dos átomos de carbono e 60 elétrons dos átomos de ouro. O sistema orgânico permanece com um total de 40 elétrons. Verificamos a migração de aproximadamente três elétrons dos aglomerados metálicos devido à ligação com os átomos de enxofre. Podemos inferir que os átomos de ouro compartilham aproximadamente dois elétrons com cada átomo de enxofre. Essa ligação permanece sem grandes alterações, mesmo quando variamos o número de camadas de átomos de ouro.

Os átomos de ouro, por sua vez, permanecem com um total de 76 elétrons no caso em que apenas uma camada (ou seja, quatro átomos de ouro) está ligada ao sistema orgânico. Na Tabela 5.1 vemos que a carga de Roby  $n_g$  calculada para este caso é de aproximadamente 83,46 elétrons, significando que um excesso de 7,4 elétrons sendo "compartilhados", ou seja, distribuídos pelos aglomerados metálicos, isto é, aproximadamente 3,7 elétrons por aglomerado.

A carga compartilhada  $n_{bg}$  é de 10,98 elétrons. Esta carga não pode ser atribuída a nenhum dos dois grupos de átomos isoladamente. Considerando que o excesso na parte orgânica é de

apenas 3,4 elétrons, temos 7,58 elétrons que não podem ser atribuídos a nenhum dos dois aglomerados isoladamente e, portanto, devem estar sendo compartilhado entre ambos. Isso equivale exatamente o que esperamos das cargas em excesso calculadas a partir de  $n_g$ . Ou seja, os aglomerados metálicos interagem entre si, mesmo existindo uma distância de aproximadamente 6,5 Å entre eles. Dessa forma, temos uma ligação entre as pontas da molécula estendida.

O funcional revTPSS apresenta as maiores oscilações, enquanto o funcional M06 oscila apenas no segundo algarismo significativo. Porém, ambos seguem o mesmo padrão de oscilação, diminuindo a população quando adicionamos até três camadas, para posteriormente aumentar até um valor de carga próximo a 21,7 em ambos os casos. Essa oscilação se deve à interação entre os dois aglomerados metálicos.

A carga compartilhada  $n_{bg}$  nos dá indícios do acoplamento entre os sistemas orgânico e metálico. Neste caso, vemos uma perfeita concordância entre os dois funcionais utilizados. Ambos convergem para 7,2 e no caso do funcional revTPSS os valores são idênticos quando utilizamos quatro ou cinco camadas. A maior variação acontece quando adicionamos a segunda camada, onde temos a maior variação da geometria dos aglomerados. A convergência de  $n_{bg}$  também indica que, a partir de 3 camadas, nossa molécula estendida não sofre mais a interferência das pontas.

### 5.2.2 Comparação com a Estrutura2

Podemos considerar a Estrutura2 como uma perturbação da Estrutura1. Vemos na Tabela 5.1 que a diferença na população para  $\tau_c = 5$  entre os dois aglomerados metálicos é de aproximadamente 19,235 para o funcional M06 e de 19,139 para o funcional revTPSS. No modelo químico que utilizamos, os átomos de ouro possuem 19 elétrons efetivos, logo nossos aglomerados possuem apenas uma pequena carga adicional além daquela que esperaríamos caso não houvesse a influência desse átomo extra no resto do sistema.

A carga na parte orgânica do sistema é de aproximadamente 21,8 para ambos os funcionais, concordando qualitativamente com os resultados da Estrutura1. No entanto, a carga compartilhada difere segundo os funcionais revTPSS e M06. Para este último há uma maior tendência a deslocalizar os elétrons, enquanto o primeiro exibe uma deslocalização menor. Observamos essa tendência a localização dos orbitais moleculares também na variação do número de camadas da Estrutura1, onde a carga compartilhada converge mais rapidamente quando utilizamos o funcional revTPSS.

### 5.3 Orbitais Maximamente Localizados

Nesta seção, optamos por utilizar os funcionais revTPSS e M11. Os resultados para o funcional M06 são similares, e seguem o mesmo padrão dos anteriores. Na Tabela 5.3 serão apresentados os dados referentes a  $\Gamma_{\max}$ , onde dividimos o sistema em partes orgânica e metálica.

Como temos um sistema organometálico, cujos átomos orgânicos e metálicos formam blocos distintos, então a interpretação dos orbitais maximamente localizados para o caso da molécula estendida deve ser mais intuitiva que no caso do modelo de eletrodo. Tal fato se deve à tendência de deslocalização eletrônica comum aos aglomerados metálicos, o que acontece com menor frequência em compostos orgânicos.

$\tau_c$	revTPSS		M11	
	Metal	Orgânico	Metal	Orgânico
1	45,063989	24,762629	45,044084	24,719728
2	122,438852	24,853769	122,418956	24,753529
3	236,971886	24,913224	236,970742	24,811189
4	351,075101	24,891993	351,063336	24,784675
5	465,092661	24,908809	464,983940	24,624742

*Tabela 5.3:  $\Gamma_{\max}$  para a molécula estendida. Separamos o sistema em partes metálica e orgânica.*

A localização total  $\Gamma_{\max}$  dos orbitais maximamente localizados, Tabela 5.3, mostra uma insensibilidade do sistema orgânico à variação do número de camadas de átomos de ouro nos aglomerados terminais. Ambos os funcionais, revTPSS e M11, concordam em valores próximos a  $\Gamma_{\max} = 24,8$  para o sistema orgânico. Isto equivale a aproximadamente 24,8 orbitais localizados na molécula BDT, significando que temos aproximadamente 49,6 elétrons localizados.

Em termos de carga, vimos na Seção anterior que a carga de Roby na molécula BDT equivale a 43,4 elétrons. Podemos interpretar a diferença de 6,2 elétrons correspondentes aos orbitais de ligação, que estão deslocalizados pelo sistema. É interessante observar a proximidade do número de orbitais compartilhados obtidos pelo procedimento de autovalores dos operadores de projeção, com a análise da carga compartilhada  $n_{bg}$  obtida anteriormente. Ambos os resultados concordam qualitativamente.

Para os aglomerados metálicos, o aumento de  $\Gamma_{\max}$  se deve ao aumento progressivo do número total de átomos. A variação  $\Gamma_{\max}$  de  $\tau_c = 1$  para  $\tau_c = 2$  é de 77,37 e equivale aos 77 orbitais adicionados ao sistema. Com a adição das camadas subsequentes, temos uma variação

$\tau_c$	Número Total	Sistema Orgânico	Sistema Metálico
revTPSS			
1	0,016483	0,009506	0,014369
2	0,021374	0,007043	0,020362
3	0,062012	0,015413	0,060472
4	0,096660	0,019168	0,094806
M11			
1	0,004666	0,003000	0,003989
2	0,004852	0,000909	0,004818
3	0,005011	0,001781	0,004771
4	0,010917	0,003048	0,010628
M06			
1	0,009385	0,005122	0,008418
2	0,020767	0,007535	0,019666
3	0,035458	0,008945	0,034637
4	0,051636	0,009544	0,051049

*Tabela 5.4: Número de estados,  $\int g(e)de$ , no intervalo de energia entre -0.24 e -0.08 Hartree, em função do número de camadas. Variamos  $\tau_c = 1, 2, 3, 4$ , e as localizações nos sistemas metálico e orgânico.*

de aproximadamente 144,3 orbitais localizados, o que é equivalente aos 144 orbitais adicionais por cada camada.

Mesmo em um sistema com elétrons deslocalizados, temos a concordância entre carga e  $\Gamma_{\max}$ , o que é incomum, principalmente com a utilização dos métodos DFT.

## 5.4 Densidade de Estados

A variação de densidade de estados  $g(e)$  localizada no sistema orgânico em função do número de camadas para os funcionais M11, M06 e revTPSS está mostrada na Figura 5.3, onde incluímos os espectros para  $\tau_c = 1, 2, 3$  e 4. As diferenças entre os espectros são notáveis!

O funcional que exhibe o menor número de picos, no intervalo de energia mostrado, é o M11 (Figura 5.3c), seguido pelo M06 (Figura 5.3a), e o que exhibe o maior número de picos é o revTPSS (Figura 5.3c). Mesmo com o aumento do número de camadas, não temos uma significativa diminuição da altura dos picos, diferentemente do que foi encontrado no Capítulo 4.

Essa análise gráfica não nos traz todas as informações relevantes do sistema, e para uma maior clareza, podemos fazer a integração numérica das curvas correspondentes, a fim de analisar quantitativamente o número de estados no intervalo de energia demonstrado nos gráficos.

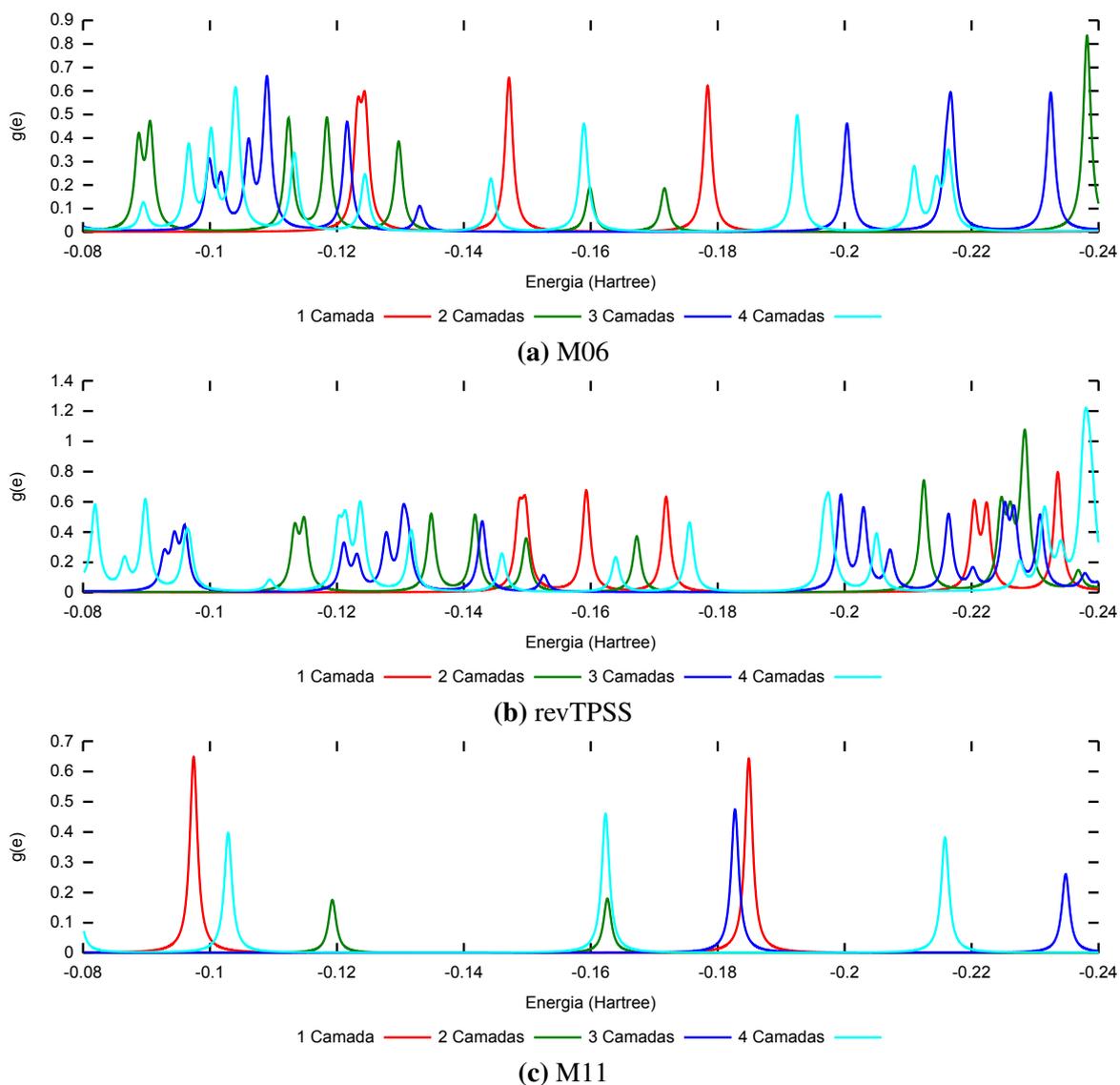


Figura 5.3: *Densidade de estados na molécula estendida.*

Na Tabela 5.4 apresentamos os resultados da integração de  $g(e)$  em todo o intervalo de energia que dispomos, ou seja, de -0.24 até -0.08 Hartree. Na Tabela 5.5 temos a integração numérica com o mesmo valor inicial, porém o limite superior se dá na energia referente ao orbital molecular HOMO, que varia em cada caso. Apesar da escolha arbitrária<sup>1</sup> do intervalo de energia, podemos utilizar os dados numéricos para fazer uma comparação entre o número de estados ocupados e desocupados localizados em cada sistema.

<sup>1</sup>De fato, a escolha do intervalo de energia dos autovalores utilizado se deve à janela de Fermi, utilizada nos cálculos de corrente/condução. Os valores utilizados representam um limite superior/inferior que englobam a janela de Fermi em casos em que um campo eletrostático de baixa intensidade é aplicado ao sistema, ou seja, no limite de pequenas diferenças de potencial entre as extremidades da molécula estendida.

$\tau_c$	Número Total	Sistema Orgânico	Sistema Metálico
revTPSS			
1	0,001254	0,000773	0,001092
2	0,003599	0,002022	0,002961
3	0,007164	0,002462	0,006806
4	0,010313	0,001491	0,010211
M11			
1	0,001192	0,000764	0,001031
2	0,001200	0,000238	0,001187
3	0,001078	0,000280	0,001058
4	0,001317	0,000449	0,001274
M06			
1	0,008327	0,005042	0,007133
2	0,021374	0,007043	0,020362
3	0,024858	0,006401	0,024125
4	0,044587	0,007881	0,043848

*Tabela 5.5: Número de estados,  $\int g(e)de$ , no intervalo de energia entre -0.24 Hartree até a energia equivalente ao orbital HOMO, em função do número de camadas. Variamos  $\tau_c = 1, 2, 3, 4$ , e as localizações nos sistemas metálico e orgânico.*

Primeiramente, uma comparação entre os dados da Tabela 5.4 com os da Tabela 5.5 mostra que houve uma diminuição no número de estados da última em comparação com a primeira, consistente com o que esperamos, devido ao menor intervalo dos autovalores utilizado na última.

Para todos os casos analisados, o sistema metálico possui uma maior densidade de autovalores. O funcional M06 possui uma maior tendência a concentrar os orbitais ocupados nos átomos metálicos, enquanto o funcional revTPSS contribui com a criação de mais orbitais desocupados nos átomos metálicos. O M11 possui características intermediárias entre ambos, com uma tendência à criação de orbitais desocupados, no intervalo de energias observado.

Para  $\tau_c = 1$  é notório a maior concentração de estados nos átomos metálicos. Os resultados obtidos com o uso dos funcionais M11 e revTPSS possuem uma boa concordância quantitativa, enquanto o M06 destoa numericamente, muito embora, qualitativamente concorde com os dois primeiros.

No outro extremo, o caso limite  $\tau_c = 4$  mostra uma adição pequena de estados desocupados, ou seja, no intervalo a maior parte dos estados está ocupada. O sistema orgânico possui uma localização muito menor de autovetores em comparação ao átomos metálicos, demonstrando que esses autovetores são, em sua maior parte, devidos aos átomos metálicos. O funcional M11 possui uma quantidade de estados ocupados muito menor que os outros dois, enquanto que o

número de estados total é comparável.

## 5.5 Efeito do Campo Elétrico

Devido ao número significativo de aplicações da molécula estendida em situações em que há um campo elétrico externo aplicado ao sistema, nada mais natural que a observância dos seus efeitos no nosso sistema. Nesta Seção, iremos utilizar o funcional revTPSS, e o caso  $\tau_c = 5$ . O grupo de simetria utilizado é o  $C_s$ . O campo foi aplicado na direção do eixo principal de simetria do sistema (Apêndice A). O sistema foi dividido em três partes, a saber,

- aglomerado metálico da esquerda,
- sistema orgânico, e
- aglomerado metálico da direita.

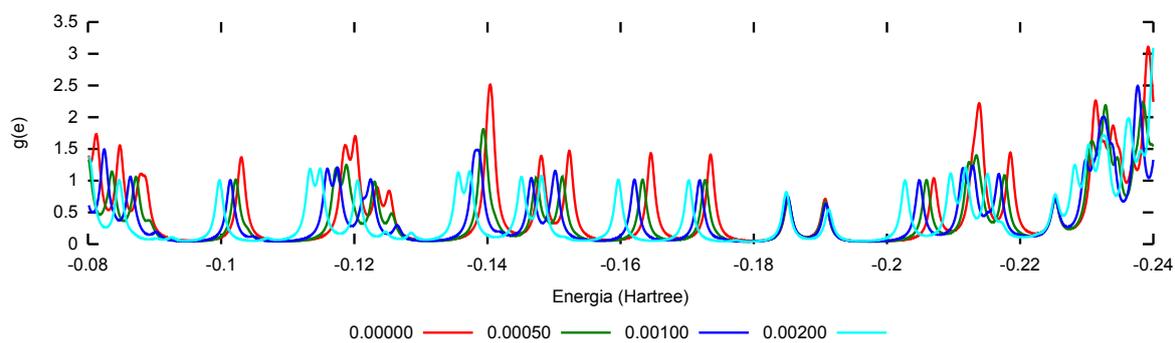
Os elétrons tendem a se deslocar em resposta a um campo elétrico. Devido ao número de átomos de ouro existentes no nosso sistema, esperamos que esse efeito seja detectável. Podemos verificar esse efeito na molécula estendida quando analisamos as Cargas de Roby do sistema, mostrados na Tabela 5.6. Observamos uma clara tendência das cargas se deslocarem de um eletrodo para o outro, de forma proporcional ao campo aplicado.

Entre os dois aglomerados metálicos existe o nosso sistema orgânico. A carga de Roby neste sistema é extremamente estável, e não apresenta alterações devido ao campo elétrico.

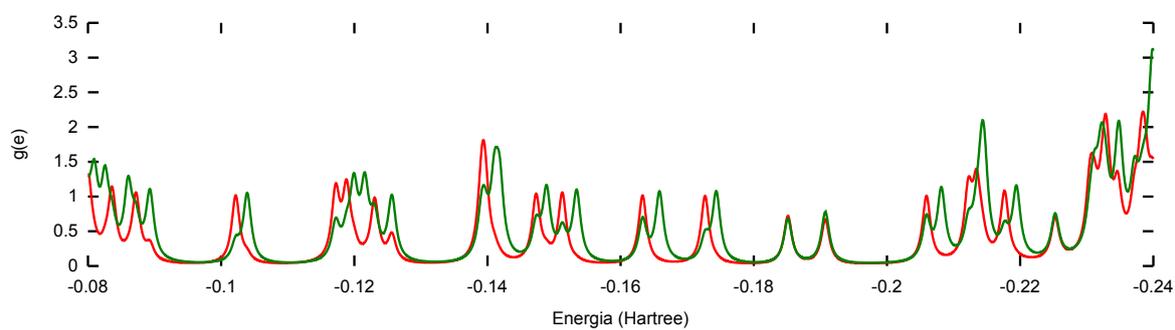
Podemos também verificar como os autovalores se modificam. A densidade de estados  $g(e)$ , com variação do campo elétrico aplicado, está na Figura 5.4a, onde a projeção é feita em um dos aglomerados metálicos. O primeiro fato é a invariância dos orbitais HOMO e LUMO, localizados no intervalo de energia entre -0,18 e -0,2 Hartree. A localização destes orbitais moleculares também não se altera significativamente. A maioria dos picos exhibe uma tendência a se deslocar para energias menores quando aumentamos o campo elétrico.

Podemos ver uma quebra de degenerescência no pico localizado em -0,14 Hartree. Tal quebra de degenerescência também ocorre com os orbitais desocupados. A variação de energia dos orbitais moleculares parece ser proporcional ao campo na maioria dos orbitais moleculares observados.

Uma observação esclarecedora ocorre quando comparamos as densidades de estados para os dois aglomerados em um mesmo valor de campo elétrico. Observamos na Figura 5.4b a ocorrência de picos duplos, comum à maioria dos orbitais. Esses picos duplos se devem à



(a) Variação do campo elétrico em um dos aglomerados.



(b) Comparação entre os aglomerados metálicos da esquerda e da direita, com um campo aplicado de 0,00050 u.a.

Figura 5.4: Densidade de estados  $g(e)$  da molécula estendida com  $\tau_c = 5$ .

Campo ( $10^{-5}$ u.a.)	Aglomerado da direita	Aglomerado da esquerda	Sistema orgânico
0	237,504002	237,203335	21,731043
10	237,493086	237,212174	21,731048
20	237,482246	237,220934	21,731065
30	237,471346	237,229753	21,731071
40	237,460332	237,238652	21,731123
50	237,449431	237,247444	21,731165
60	237,438496	237,256260	21,731216
70	237,427589	237,265036	21,731280
80	237,416657	237,273833	21,731349
90	237,405645	237,282690	21,731433
100	237,394838	237,291367	21,731511
120	237,373004	237,308841	21,731739
130	237,362025	237,317631	21,731864
140	237,351120	237,326340	21,732004
150	237,340299	237,334969	21,732148
200	237,286149	237,377984	21,733083

*Tabela 5.6: População nos dois aglomerados metálicos da molécula estendida em função do campo eletrostático aplicado. O número de elétrons é dado pelo dobro das quantidades indicadas.*

existência de orbitais moleculares cujos autovalores são bastante próximos, com localização considerável no sistema orgânico, porém pouco localizados no aglomerado oposto. Isso é uma evidência clara da simetria do sistema, ou mais precisamente, da quebra de simetria dos orbitais moleculares que ocorre quando aplicamos um campo elétrico.

## 5.6 Convergência dos Autovalores

Podemos nos perguntar qual a profundidade da interação do sistema orgânico com os aglomerados metálicos, ou mais precisamente, com até quantas camadas existe uma interação efetiva dos sistemas orgânicos e metálicos.

Nossa estratégia é baseada nos autovalores dos orbitais moleculares, e para tanto, dividimos nosso sistema em duas partes: aglomerados metálicos isolados e molécula estendida com  $\tau_c$  camadas. Por sua vez, os aglomerados metálicos isolados podem ser subdivididos em *eletrodo* e *ponta* (ou *contato*). Ficamos então com três partes efetivas.

Para um sistema simétrico, com lados esquerdo e direito iguais, podemos representar tal

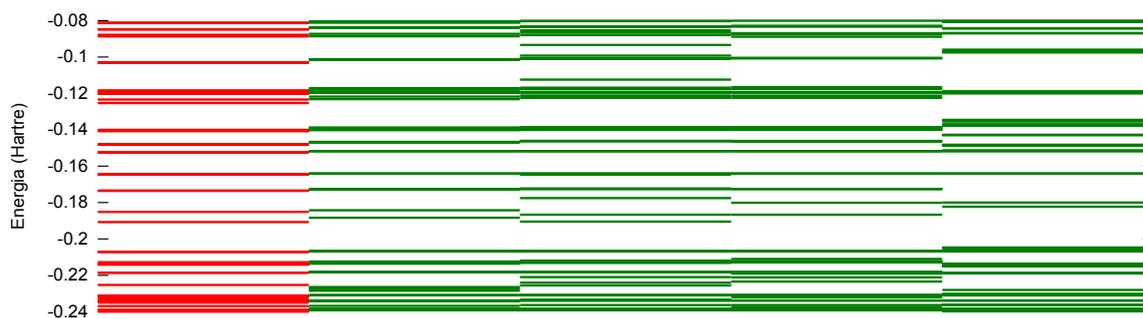


Figura 5.5: Comparação entre os caso com  $\alpha = 1,0$  e  $\tau_c = 4,3,2,1$ , respectivamente da esquerda para a direita. As linhas vermelhas representam o resultado exato com  $\tau_c = 5$ .

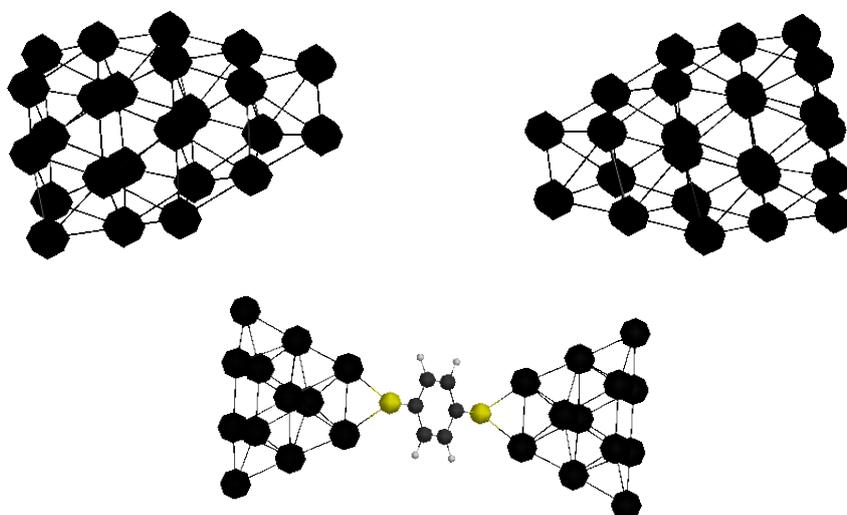


Figura 5.6: Exemplo de sistemas utilizados na montagem da matriz de Kohn-Sham.

sistema matricialmente por

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

tal que  $F_{11}$  represente o eletrodo,  $F_{22}$  o contato e  $F_{33}$  o sistema orgânico. Os termos não diagonais representam as interações entre os sub-sistemas.

Como protótipo de um sistema real, com eletrodos semi-infinitos ligados a um sistema orgânico, utilizaremos nossa molécula estendida com  $\tau_c = 5$ .

O modelo é constituído do cálculo do sistema metálico isolado, sem a parte orgânica. Tal sistema representa apenas os eletrodos, e permite definir os termos  $F_{11}$  e  $F_{22}^i$ , em que o índice  $i$  indica que o termo  $F_{22}$  é calculado a partir do sistema de eletrodos isolados do sistema orgânico.

Por outro lado, podemos construir uma molécula estendida, com  $\tau_c \leq 4$ , o que define o termo  $F_{33}$ , assim como um novo termo  $F_{22}^o$ , em que o índice  $o$  indica que o termo foi calculado com a presença do sistema orgânico.

Temos então uma indefinição a respeito do termo  $F_{22}$ . Como não sabemos, a priori, como defini-lo, um *ansatz* nos leva à seguinte expressão

$$F_{22} = (1 - \alpha)F_{22}^o + \alpha F_{22}^i, \quad (5.2)$$

onde  $0 \leq \alpha \leq 1$  é um parâmetro real que podemos variar a fim de obter autovalores similares ao sistema exato.

Para completar o modelo, os termos não diagonais  $F_{23}$  e  $F_{32}$  também são definidos pelos cálculos considerando o sistema orgânico. Os termos de interação direta entre os eletrodos e o sistema orgânico,  $F_{31}$  e  $F_{13}$ , são iguais a zero, por definição, pois não temos informações a respeito dessa interação. Desta forma, podemos reescrever a matriz  $F$  de forma mais clara como

$$\begin{pmatrix} F_{\text{eletrodo}} & F_{ec} & 0 \\ F_{ec} & F_{\text{contato}} & F_{co} \\ 0 & F_{co} & F_{\text{orgânico}} \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

de modo que

$$F_{\text{contato}} = (1 - \alpha)F_{\text{contato}}^{\text{orgânico}} + \alpha F_{\text{contato}}^{\text{isolado}}, \quad (5.4)$$

em que utilizamos, por exemplo, os sistema da Figura 5.6 para estimar os termos da Eq. (5.3).

Lembrando que montamos  $F$  a partir do cálculo do sistema de eletrodos isolados (sem parte orgânica) e de uma molécula estendida de tamanho reduzido. Podemos resolver o problema de autovalores generalizados

$$FC = SCE, \quad (5.5)$$

e diagonalizar  $F$  para obter os respectivos autovalores. Os resultados são mostrados na Figura 5.7, onde podemos observar a variação do espectro em função do número de camadas  $\tau_c$ , assim como uma variação de  $\alpha$ .

Em todos os casos, quando aumentamos os valores de  $\alpha$ , o espectro de  $F$  se torna mais parecido com espectro exato. As maiores variações ocorrem quando consideramos  $\tau_c = 1$  e  $\tau_c = 2$ , onde uma concordância qualitativa com o espectro exato acontece para valores maiores de  $\alpha$ .

Para  $\tau = 3$  e  $\tau_c = 4$  os espectros com valores intermediários de  $\alpha$  já demonstram uma concordância qualitativa com o espectro exato. No caso  $\tau_c = 4$  e  $\alpha = 1$ , os espectros são

praticamente idêntico; na verdade, considerando que desprezamos todos os efeitos da interação da quinta camada dos eletros com o resto da molécula estendida, os resultados podem ser considerados como excepcionais.

A não inclusão dos termos de interação  $F_{32}$  e  $F_{23}$  interfere substancialmente com o espectro de autovalores, enquanto que os termos  $F_{13}$  e  $F_{31}$  parece não interferir de forma significativa.

## 5.7 Conclusão

Neste capítulo estudamos um sistema de interesse prático: uma molécula de benzeno ligada a dois aglomerados metálicos.

A concordância entre as análises de carga de Roby e orbitais maximamente localizados nos leva à interpretação dos últimos como uma excelente aproximação das ligações químicas existentes no sistema. Tal interpretação não é intuitiva, visto que os orbitais moleculares são apenas abstrações matemáticas a fim de reproduzir a densidade total do sistema. Um conjunto de orbitais moleculares que podem ser interpretados à luz de cargas eletrônicas, assim como de ligações químicas, é uma vantagem pouco vista nas inúmeras definições de orbitais moleculares que existem atualmente.

Devido às características dos resultados obtidos para a localização e a densidade, os dados coletados e analisados exprimem a hipótese de que os orbitais moleculares, no intervalo de energia estudado, estão associados aos átomos metálicos e sua ligação com o sistema orgânico. Por sua vez, o sistema orgânico atua como coadjuvante, criando um ambiente de interação, que uma vez estabilizado passa a não mais interferir qualitativamente em  $g(e)$ . Tal hipótese é confirmada pelos estudos feitos na Seção 5.6.

Os efeitos do campo elétrico na distribuição de carga pelo sistema demonstra uma estabilidade na carga do sistema orgânico. O campo elétrico parece não afetar tal sistema. As cargas passam diretamente de um aglomerado metálico para o outro aglomerado, o que reforça nossa ideia de que o sistema orgânico serve apenas de 'ponte' entre os dois aglomerados metálicos.

Mostramos que os efeitos da ponta sobre o sistema orgânico, apesar de muito importantes, possuem um limite de influência no que concerne ao número de átomos metálicos aos quais está ligado o sistema orgânico.

É possível construir um modelo qualitativamente correto da interação eletrodo + sistema orgânico através de uma molécula estendida suficientemente grande, porém de tamanho ainda razoável para permitir com que sejam feitos cálculos computacionais *ab initio*.

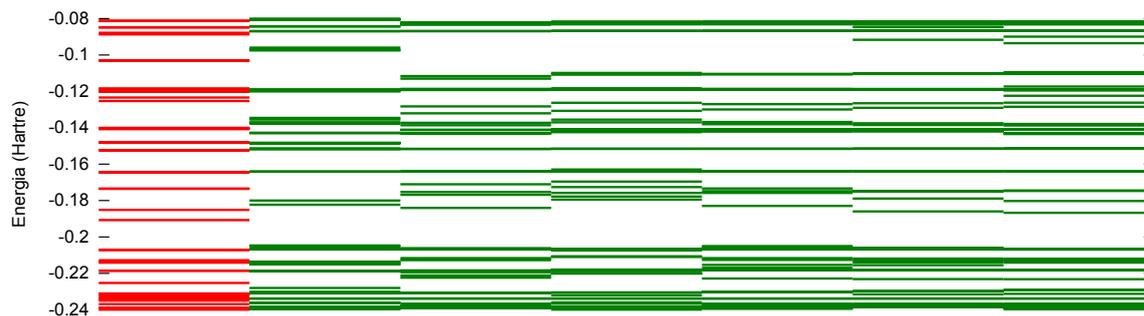
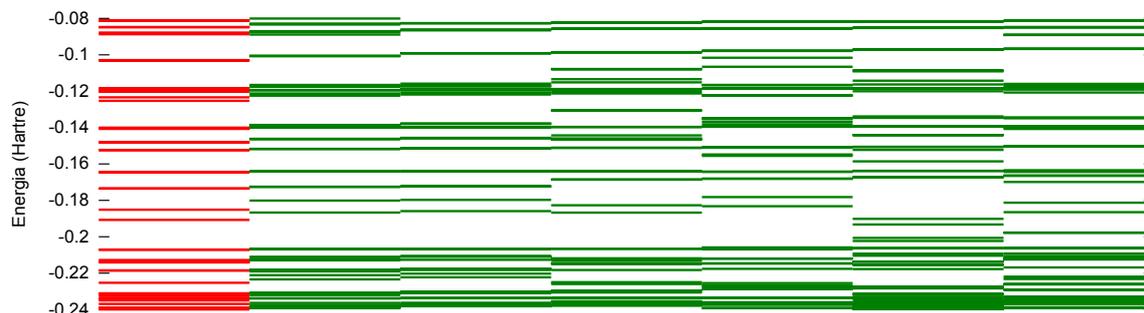
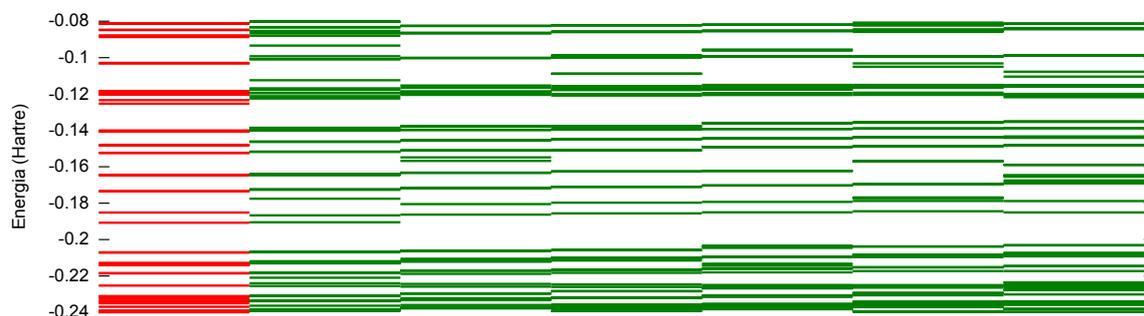
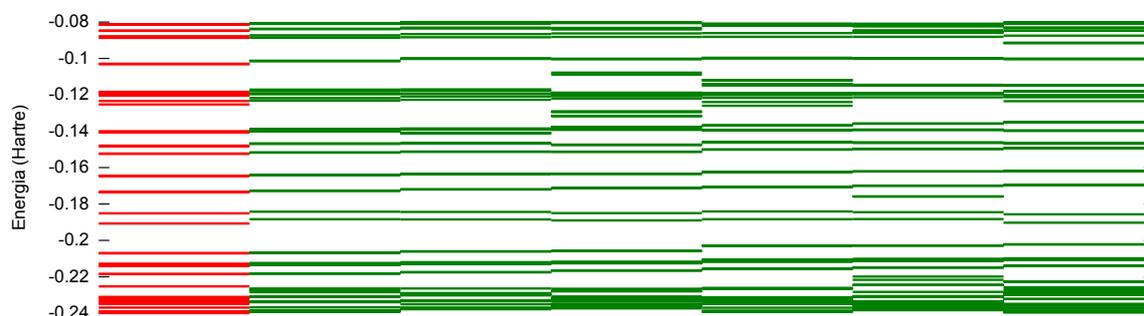
(a)  $\tau_c = 1$ (b)  $\tau_c = 2$ (c)  $\tau_c = 3$ (d)  $\tau_c = 4$ 

Figura 5.7: Autovalores dos sistemas não acoplados, com variação de  $\tau_c$ . Em cada quadro as linhas verdes representam a variação do peso dado aos eletrodos isolados. O pesos  $\alpha$  variam de zero (extrema direita) a 1,0 (extrema esquerda), em intervalos de 0,2. As linhas vermelhas são os autovalores do sistema exato, calculado com  $\tau_c = 5$ .

## CAPÍTULO 6

# Corrente

A física do transporte eletrônico em sistemas mesoscópicos obteve um grande avanço com a publicação por Landauer em 1957, e posteriormente por M. Büttiker [51] em 1986, de uma expressão para o cálculo do transporte coerente de elétrons através de regiões finitas. A vantagem do formalismo proposto era que a corrente eletrônica seria expressa em termos de quantidades definidas na região finita que estaria sendo estudada, sendo proporcional ao coeficiente de transmissão e da função de distribuição de fermi dos reservatórios a ela acoplados.

Por sua vez, a proposta por Aviram e Ratner [52] em 1974 de um retificador molecular composto por uma sistema orgânico  $\pi$  conjugado constitui um marco na eletrônica molecular. A capacidade de retificação foi obtida com a utilização de uma molécula orgânica composta de grupos doador e aceitador, separados por uma ligação do tipo  $\sigma$ .

Em 1992, Meir e Wingreen [53] publicaram um novo formalismo para o cálculo da corrente baseado na função de Green de Keldysh, capaz de tratar com sistemas de elétrons interagentes de forma exata. Para o caso em que os elétrons não interagem entre si, a expressão obtida para a corrente se torna bastante simples e, no limite em que há um único canal de transmissão, se reduz à expressão obtida por Landauer. Este formalismo se tornou o método padrão para o cálculo teórico da corrente eletrônica através de sistemas orgânicos simples.

Uma das primeiras tentativas do cálculo teórico da corrente através de sistemas orgânicos<sup>1</sup> foi realizada por Datta *et al* [54] 6 anos após a publicação dos trabalhos de Meir e Wingreen. Nesse trabalho, é feita a comparação entre os resultados experimentais e teóricos para a corrente, mostrando uma franca concordância entre ambos. As curvas experimentais variam consideravelmente com o experimento realizado, porém todas apresentam um aumento da corrente com o respectivo aumento da tensão aplicada ao sistema, com uma posterior diminuição da condutância seguida por um novo aumento da condutância. Tal mínimo local na condutância é bastante característico do transporte em sistemas orgânicos conjugados.

Ao longo dos últimos anos, inúmeros artigos foram publicados sobre o transporte eletrônico através de moléculas orgânicas. Em 2005 Solomon, Reimers e Hush [55] estudaram a influência das propriedades topológicas dos contatos e do acoplamento de uma molécula orgânica e

---

<sup>1</sup>A saber, o xylyl dithiol e o phenyl dithiol

o contato na corrente eletrônica. Eles observaram que o pequeno número de átomos tradicionalmente utilizados nas moléculas estendidas pode levar a erros não sistemáticos no cálculo da condutância, induzindo variações abruptas de corrente. Também mostraram que a escolha da forma com que as moléculas orgânicas estão ligadas aos eletrodos é mais importante do que as várias aproximações feitas na utilização das expressões analíticas exatas.

Foi observado por Dhar e Sen [56] em 2006 um problema relacionado aos estados ligados, ou seja, orbitais localizados, e sua influência no cálculo da corrente. Eles argumentaram que a existência de sistemas finitos leva, invariavelmente, a uma imprecisão a respeito da matriz densidade do sistema. Propuseram uma solução baseada na adição de reservatórios, capazes de equilibrar o sistema fora do equilíbrio e assim manter a matriz densidade do sistema única. Na mesma época, Stefanucci [57] também trabalhou no problema de estados ligados, onde utilizou a teoria do funcional da densidade dependente do tempo para mostrar que um sistema finito sujeito a uma diferença de potencial não evolui para um regime estacionário. O mesmo autor mostrou também que a oscilação na densidade causada pela variação da diferença de potencial é capaz de abrir novos canais de condução no sistema orgânico.

Nosso objetivo neste capítulo é desenvolver uma aproximação alternativa para o cálculo da corrente através de sistemas orgânicos, onde utilizamos como base as expressões obtidas por Meir e Wingreen, assim como os conhecimentos obtidos nos capítulos anteriores. Começaremos por uma rápida introdução ao universo das Funções de Green, sua aplicação ao transporte e a apresentação subsequente de resultados para a molécula BDT.

## 6.1 Função de Green e Propagadores

Seja  $\hat{H}$  um operador hermitiano que não depende explicitamente do tempo, definido no espaço de Hilbert, tal que

$$\hat{H} |\xi_i\rangle = \varepsilon_i |\xi_i\rangle \quad (6.1)$$

$$\langle \xi_i | \xi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6.2)$$

$$\hat{I} = \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i|, \quad (6.3)$$

em que  $\varepsilon_i$  e  $|\xi_i\rangle$  são os respectivos autovalores e autovetores de  $\hat{H}$ . O operador  $\hat{I}$  é a identidade e os autovetores  $|\xi_i\rangle$  formam um conjunto ortonormal.

Logo, o operador  $\hat{H}$  possui uma decomposição espectral dada por

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |\xi_i(t)\rangle \langle \xi_i(t)|. \quad (6.4)$$

Seja  $f(\hat{H})$  uma função do operador  $\hat{H}$ , definimos

$$f(\hat{H}) = \sum_i f(\varepsilon_i) |\xi_i\rangle \langle \xi_i|, \quad (6.5)$$

de modo que

$$[f(\hat{H}), \hat{H}] = 0. \quad (6.6)$$

De forma geral, a equação de Schrödinger

$$i \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (6.7)$$

possui soluções estacionárias dadas pela Eq. (6.1).

Podemos escrever  $|\Psi(t)\rangle$  em termos dos autoestados de  $\hat{H}$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum |\xi_i\rangle \langle \xi_i | \Psi(t)\rangle = \sum c_i(t) |\xi_i\rangle, \quad (6.8)$$

em que  $c_i(t)$  são os coeficientes da expansão, e substituir a Eq. (6.8) diretamente na equação de Schrödinger, e obter diretamente uma equação diferencial para os coeficientes

$$i \frac{d}{dt} c_i(t) = \varepsilon_i c_i(t), \quad (6.9)$$

que possui solução

$$c_i(t) = c_i(0) \exp(-i\varepsilon_i t). \quad (6.10)$$

Logo

$$|\Psi(t)\rangle = \sum |\xi_i\rangle \langle \xi_i | \Psi(0)\rangle \exp(-i\varepsilon_i t) \equiv \hat{U}(t) |\Psi(0)\rangle, \quad (6.11)$$

em que o propagador  $\hat{U}(t)$  é dado por

$$U(t) = \sum |\xi_i\rangle \langle \xi_i| \exp(-i\varepsilon_i t) = \exp(-i\hat{H}t). \quad (6.12)$$

Definindo o operador *função de Green retardada*<sup>2</sup>  $\hat{G}_R(t)$  por

$$\hat{G}_R(t) = \begin{cases} -i \exp(-i\hat{H}t), & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (6.13)$$

obtemos uma expressão para  $|\Psi(t)\rangle$  em termos da função de Green como

$$|\Psi(t)\rangle = i\hat{G}_R(t) |\Psi(t)\rangle. \quad (6.14)$$

Utilizando a transformada de Fourier da função de Green

$$\hat{G}_R(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \int_0^{\infty} dt \hat{G}_R(t) \exp(i\varepsilon t) \exp(-\eta t), \quad (6.15)$$

em que tomamos o cuidado de considerar a definição (6.13), podemos assim desconsiderar a dependência temporal explícita e nos concentrar nos autovalores de  $\hat{H}$ . O termo  $\exp(-\eta t)$  é uma regularização necessária à convergência da integral. A *equação de operadores* (6.15) deve ser entendida com respeito a seus elementos matriciais.

Utilizando as Eqs. (6.12) e (6.13), podemos reescrever a Eq. (6.15) e resolver a integral

$$\hat{G}_R(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} (-i) \int_0^{\infty} dt \sum |\xi_i\rangle \langle \xi_i| \exp(i(\varepsilon - \varepsilon_i + i\eta)t) \quad (6.16)$$

$$= \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum \frac{|\xi_i\rangle \langle \xi_i|}{\varepsilon - \varepsilon_i + i\eta}. \quad (6.17)$$

Se escolhermos uma representação matricial para  $\hat{G}_R(\varepsilon)$  na base das posições  $|\mathbf{x}\rangle$ , com  $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^3$ , ficamos com

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \varepsilon) = \langle \mathbf{x} | \hat{G}_R(\varepsilon) | \mathbf{y} \rangle \quad (6.18)$$

$$= \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum \frac{\langle \mathbf{x} | \xi_i \rangle \langle \xi_i | \mathbf{y} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_i + i\eta} \quad (6.19)$$

$$= \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum \frac{\phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(\mathbf{y})}{\varepsilon - \varepsilon_i + i\eta}, \quad (6.20)$$

em que os autovetores  $|\xi\rangle$  foram escritos como uma função espacial de  $\mathbf{x}$

$$\langle \mathbf{x} | \xi_i \rangle = \phi_i(\mathbf{x}). \quad (6.21)$$

<sup>2</sup>No que segue, omitiremos o termo "retardada".

### 6.1.1 Resolvente

Vamos definir o operador resolvente  $\hat{G}(z)$  como uma função da variável complexa  $z$  dado por

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{H}}, \quad \forall z \neq \varepsilon_i. \quad (6.22)$$

O resolvente é uma função inteira no plano complexo, à exceção dos polos simples em  $\varepsilon_i$ .

Seja  $|\Psi\rangle$  um vetor genérico, com expansão

$$|\Psi\rangle = \sum_j \psi_j |\xi_j\rangle, \quad (6.23)$$

podemos escrever o vetor  $|\Psi\rangle$  como

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_j \psi_j \phi_j(\mathbf{x}). \quad (6.24)$$

Por sua vez,  $\hat{G}(z)|\Psi\rangle$  pode ser dado em coordenadas espaciais por

$$\hat{G}(z)\Psi(\mathbf{x}) = \left( \sum_i \frac{|\xi_i\rangle \langle \xi_i|}{z - \varepsilon_i} \right) \left( \sum_j \psi_j |\xi_j\rangle \right) \quad (6.25)$$

$$= \sum_i \frac{\psi_i \phi_i(\mathbf{x})}{z - \varepsilon_i}, \quad (6.26)$$

onde utilizamos a Eq (6.3) para simplificar os somatórios.

Por outro lado, considere que  $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; z)$ , definido por

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; z) = \sum_j \frac{\phi_j(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{y})}{z - \varepsilon_j}, \quad (6.27)$$

seja o núcleo da transformação integral

$$\hat{G}(z)\Psi(\mathbf{x}) = \int d^3y G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; z)\Psi(\mathbf{y}). \quad (6.28)$$

Podemos resolver a integral

$$\hat{G}(z)\Psi(\mathbf{x}) = \int d^3y G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; z)\Psi(\mathbf{y}) \quad (6.29)$$

$$= \int d^3y \left( \sum_j \frac{\phi_j(\mathbf{x})\phi_j^*(\mathbf{y})}{z - \varepsilon_j} \right) \left( \sum_i \psi_i \phi_i(\mathbf{y}) \right) \quad (6.30)$$

$$= \sum_i \sum_j \frac{\phi_j(\mathbf{x})\Psi_i}{z - \varepsilon_j} \int d^3y \phi_i(\mathbf{y})\phi_j^*(\mathbf{y}) \quad (6.31)$$

$$= \sum_i \frac{\phi_i(\mathbf{x})\Psi_i}{z - \varepsilon_i}, \quad (6.32)$$

e verificar a equivalência entre as Eqs. (6.26) e (6.32). Temos então uma representação integral para o resolvente. A função  $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; z)$  é equivalente à nossa expressão obtida anteriormente na Eq. (6.20). Logo, uma vez que conheçamos o resolvente para um determinado operador, conhecemos também a função de Green retardada do nosso sistema.

Uma definição da função de Green é que ela seja solução da equação diferencial dada por

$$(z - \hat{H})G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; z) = \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad (6.33)$$

em que podemos fazer um paralelo com a expressão formal para o resolvente

$$(z - \hat{H})G(z) = \hat{I} \quad (6.34)$$

pois,  $\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y})$  é o núcleo correspondente à transformada integral da identidade.

A função de Green encontra inúmeras aplicações em diversos campos da física, e na verdade temos também inúmeras 'funções de Green' diferentes, cada qual mais adequada para uma aplicação diversa. Não é nosso objetivo expor todos esses detalhes nesta Dissertação. Para o leitor interessado, recomendamos o excelente livro de E. N. Economou, "Green's Functions in Quantum Physics" [58].

### 6.1.2 Expansão de Dyson

Um dos motivos para a utilização das funções de Green se deve à facilidade com que se pode lidar com perturbações no sistema original. Para pequenas perturbações, podemos utilizar uma expansão iterativa controlada, de modo a obtermos a função de Green do sistema perturbado.

Para um Hamiltoniano genérico  $\hat{h}$  podemos adicionar uma perturbação  $\hat{V}$ . Admitindo que

$\hat{H} = \hat{h} + \hat{V}$ , na Eq. (6.22),

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{h} - \hat{V}} \quad (6.35)$$

e, equivalentemente, para o Hamiltoniano não perturbado,

$$\hat{g}(z) = \frac{1}{z - \hat{h}}. \quad (6.36)$$

A partir da relação formal (6.34), obtemos que

$$\hat{V} = \frac{1}{\hat{g}(z)} - \frac{1}{\hat{G}(z)}, \quad (6.37)$$

que podemos substituir na Eq. (6.35) para obter a expressão geral

$$\hat{G}(z) = \hat{g}(z) + \hat{g}(z)\hat{V}\hat{G}(z), \quad (6.38)$$

conhecida como *expansão de Dyson*<sup>3</sup>.

Logo, se conhecermos o resolvente de um operador  $\hat{h}$ , podemos obter informações sobre o sistema perturbado  $\hat{H} = \hat{h} + \hat{V}$ .

## 6.2 Função de Green da Molécula Orgânica

A dedução que segue é informal e visa desenvolver a intuição sobre o processo matemático subjacente. Vamos separar nosso sistema em três partes: eletrodo da esquerda (L), eletrodo da direita (R) e molécula orgânica (C), e considerar que a interação direta entre os dois eletrodos é desprezível. Podemos assim descrever o hamiltoniano do nosso sistema de forma matricial como

$$H = \begin{pmatrix} H_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & H_{CC} & 0 \\ 0 & 0 & H_{RR} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & V_{LC} & 0 \\ V_{CL} & 0 & V_{CR} \\ 0 & V_{RC} & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.39)$$

<sup>3</sup>O nome é devido a similaridade com a conhecida expansão existente na teoria de muitos corpos.

em que separamos os termos diagonais referentes a cada parte e os termos de interação entre elas. A função de Green das partes isoladas, ou seja, na ausência interações, é definida por

$$g = \begin{pmatrix} g_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & g_{CC} & 0 \\ 0 & 0 & g_{RR} \end{pmatrix}. \quad (6.40)$$

Podemos utilizar a equação de Dyson na forma matricial

$$G = g + gVG \quad (6.41)$$

a fim de incluir as interações de forma exata. Matricialmente, temos

$$\begin{pmatrix} G_{LL} & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CR} & G_{CC} & G_{CR} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_{RR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & g_{CC} & 0 \\ 0 & 0 & g_{RR} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} g_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & g_{CC} & 0 \\ 0 & 0 & g_{RR} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & V_{LC} & 0 \\ V_{CL} & 0 & V_{CR} \\ 0 & V_{RC} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{LL} & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CR} & G_{CC} & G_{CR} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_{RR} \end{pmatrix}, \quad (6.42)$$

a partir do que podemos obter facilmente as seguintes relações:

$$G_{CC} = g_{CC} + g_{CC}V_{CL}G_{LC} + g_{CC}V_{CR}G_{RC} \quad (6.43)$$

$$G_{LC} = g_{LL}V_{LC}G_{CC} \quad (6.44)$$

$$\text{e } G_{RC} = g_{RR}V_{RC}G_{CC}. \quad (6.45)$$

Substituindo as Eqs. (6.44) e (6.45) na Eq. (6.43), podemos obter uma expressão para  $G_{CC}$  em termos das funções de Green do sistema não interagente. Após algumas simplificações, ficamos com

$$G_{CC} = [g_{CC}^{-1} - \Sigma^R - \Sigma^L]^{-1}, \quad (6.46)$$

em que as autoenergias de interação  $\Sigma^X$ , com  $X = L, R$  são dadas por

$$\Sigma^X = V_{CX}g_{XX}V_{XC}. \quad (6.47)$$

Definindo a função de Green retardada por  $g_{CC} = [z - \hat{H}]^{-1}$ , e o hamiltoniano da molécula orgânica isolada pela notação  $h_{CC}$ , podemos substituí-los na Eq. (6.46) e obter nossa expressão

final na forma

$$G_{CC}(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0} [\varepsilon + i\eta - h_{cc} - \Sigma^R - \Sigma^L]^{-1}, \quad (6.48)$$

em que  $\eta$  é uma constante muito menor que a separação entre os autovalores do sistema.

Agora, nosso objetivo é calcular a corrente quando aplicamos uma perturbação do tipo campo elétrico a todo o sistema, e a Eq. (6.48) é tudo o que precisamos para obter a corrente que atravessa o sistema orgânico.

### 6.3 Cálculo da Corrente

Não faremos a dedução dos passos necessários ao desenvolvimento das expressões que serão apresentadas. Tais cálculos são excessivamente técnicos e não mostrarão por agora um ganho qualitativo no entendimento da questão; esses detalhamentos podem ser encontrados em um dos inúmeros artigos (por exemplo [59] e [57]) existentes sobre o tema.

Para o cálculo da corrente, utilizaremos o formalismo de Meir e Wingreen [53] para o caso particular de sistemas com simetria de reversão temporal. A dedução da expressão para a equação da corrente é longa, e envolve o uso do conceito de segunda quantização e noções de ordenamento temporal de Keldysh; ademais, não traz *insights* físicos relevantes, de modo que aqui iremos apenas expor o resultado final:

$$I = \int d\varepsilon (F_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)) \text{tr}[G_R \Gamma^R G_R^\dagger \Gamma^L], \quad (6.49)$$

em que  $f_X(\varepsilon)$  e  $X = L, R$  representa a função distribuição de Fermi do eletrodos conectados ao sistema. A matrizes  $\Gamma^X$  são dadas por

$$\Gamma^X = 2\text{Im}[\Sigma^R], \quad (6.50)$$

com  $\Sigma$  dado pela Eq. (6.47).

A Eq. (6.49) é válida para o caso de elétrons não interagentes. Esta é a expressão mais amplamente utilizada no cálculo da corrente em dispositivos nanoeletrônicos, em especial quando são utilizadas moléculas orgânicas.

## 6.4 Modelo de Perturbação para os Eletrodos

Em nossa proposta para o cálculo da corrente se torna necessária a obtenção da função de Green dos eletrodos, que acoplados ao sistema servem como reservatórios com um potencial químico  $\mu$  específico. No Capítulo 4, verificamos que podemos desacoplar a ponta do resto do eletrodo, um fato que utilizaremos para modelar nosso eletrodo.

Vimos na Seção 4.7 que uma perturbação do tipo campo elétrico possui efeitos previsíveis sobre os autovalores do sistema. De fato, o deslocamento que os autovalores sofrem é praticamente linear, com coeficientes angulares muito próximos para os vários autovalores observados. Isso nos permite adotar o *ansatz* de interpolação linear da perturbação aplicada, a fim de construir a função de Green do eletrodo como

$$G_{\text{eletrodo}}(\varepsilon) = [\varepsilon + i\eta - (1, 0 - \alpha)F^{0,00000} - \alpha F^{0,00200}]^{-1}, \quad (6.51)$$

em que  $\alpha = \zeta/0,00200$ , e  $\zeta$  representa o campo elétrico aplicado ao sistema (em unidades atômicas). Os índices sobrescritos nas matrizes  $F$  representam o campo elétrico aplicado na obtenção das mesmas. O parâmetro  $\eta$  deve ser menor que a menor diferença entre os autovalores de  $F$  e será nosso limite inferior na precisão dos autovalores do problema.

A vantagem de usar tal método é não ter que realizar um novo procedimento autoconsistente a cada valor de campo aplicado, pois podemos interpolar diferentes valores de campo aplicado ao sistema.

Como frequentemente utilizado na literatura, definimos o nível de Fermi  $\varepsilon_F$  a um valor de campo  $\zeta$  por

$$\varepsilon_F^\zeta = \frac{\varepsilon_{\text{HOMO}}^\zeta + \varepsilon_{\text{LUMO}}^\zeta}{2}. \quad (6.52)$$

O potencial químico necessário à distribuição de Fermi de cada eletrodo na Eq. (6.49) é definido também por uma interpolação linear dos níveis de Fermi calculados de forma *ab initio*

$$\mu^\zeta = \varepsilon_F^\zeta + \frac{\zeta(\varepsilon_F^{0,00200} - \varepsilon_F^\zeta)}{0,00200}. \quad (6.53)$$

## 6.5 Campo Elétrico Aplicado à Molécula Estendida

A corrente se estabelece a partir de uma diferença de potencial entre os eletrodos e, para simular este efeito, iremos utilizar uma perturbação do tipo campo elétrico aplicado à molécula estendida. No caso de um sistema orgânico, não podemos utilizar uma interpolação para o

campo elétrico como fizemos no modelo de eletrodo, pois, apesar dos autovalores correspondentes variarem de forma linear (Seção 5.5) com o campo, a taxa de variação é diferente para cada autovalor. Outro fator limitante se deve às localizações dos orbitais moleculares, que não variam linearmente. Vimos também na Seção 5.6 que a descrição realística da interação entre o sistema orgânico e os aglomerados metálicos é extremamente importante para a reprodução do espectro de autovalores do sistema estendido, de modo que a interpolação não se torna conveniente. Assim, teremos que nos utilizar dos cálculos *ab initio* para cada valor de campo analisado.

A partir do modelo de molécula estendida, podemos obter o acoplamento entre os aglomerados metálicos e a molécula orgânica. Desta forma, podemos calcular (Seção 6.6) as autoenergias de interação  $\Sigma$  necessárias ao cálculo da corrente.

Como verificamos ao longo do Capítulo 5, com três camadas já podemos reproduzir o espectro do eletrodo no sistema, de forma a ter um grau adequado de confiança sobre o acoplamento com os aglomerados metálicos. Então, utilizamos no cálculo da corrente o caso  $\tau_c = 3$ , onde aplicamos valores de campo que variam de 0,00001 a 0,00100 unidades atômicas.

## 6.6 Corrente

Com os elementos descritos nas duas Seções anteriores, podemos modelar o acoplamento entre os eletrodos e a molécula estendida. Para isso, usaremos os valores dos termos não diagonais da representação matricial da molécula orgânica (Seção 5.1) para definir as autoenergias de interação como

$$\Sigma^X = F_{CX} g_{XX} F_{XC}, \quad (6.54)$$

em que  $X = R, L$  e  $g_{XX}$  é a função de Green do modelo de eletrodo isolado, projetada na ponta correspondente a  $\tau_c = 3$ . Com isso, podemos calcular facilmente o acoplamento  $\Gamma^X$  a partir da Eq. (6.50).

Uma vez que temos  $\Sigma$ , podemos calcular a função de Green do sistema orgânico, onde utilizamos  $F_{CC}$  (definido na Seção 5.1) como uma aproximação ao elemento  $h_{CC}$  utilizado na Eq. (6.48). Tal aproximação é utilizada em vários outros métodos de cálculo de corrente através de métodos *ab initio*.

É comum nos trabalhos experimentais utilizar um amortecimento, ou média, dos dados de corrente obtidos, de forma a se obter uma curva suave, a qual é utilizada na comparação com outros trabalhos. Utilizamos este mesmo procedimento na Figura 6.1 e Figura 6.2, onde o amortecimento escolhido é obtido através de uma curva do tipo *spline* de aproximação. Os

parâmetros necessários à obtenção da curva aproximada são o número de nós (ou pontos calculados de forma exata), e um conjunto de coeficientes de ajuste, de tamanho variável. A escolha arbitrária do número de coeficientes de ajuste, dentro de um limite razoável, não afeta de modo substancial a curva obtida para a corrente. Porém, a condutância diferencial, calculada a partir da derivada numérica da corrente, pode ser alterada de forma significativa. Como não podemos estimar *a priori* o número de coeficientes, utilizamos a menor quantidade possível tal que um teste do tipo chi-quadrado forneça um ajuste em torno de 0,99. Dessa forma, padronizamos os resultados obtidos entre as diversas análises realizadas.

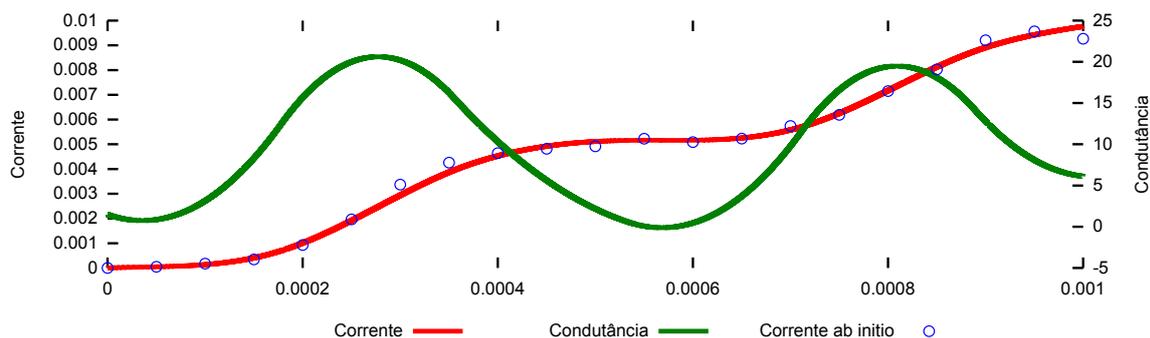
### 6.6.1 Molécula Estendida com Funcional M11

A partir dos nossos cálculos *ab initio*, conseguimos obter todas as variáveis envolvidas na Eq. (6.49), e podemos escolher quais funcionais utilizar para descrever os eletrodos e a molécula orgânica. Escolhendo o funcional M11 para descrever a molécula estendida, vemos na Figura 6.1 os resultados para a corrente quando utilizamos os funcionais revTPSS e M11 para descrever os eletrodos. A variação de campo utilizada é de 0,00005 u.a. no intervalo de 0,00001 até 0,00100.

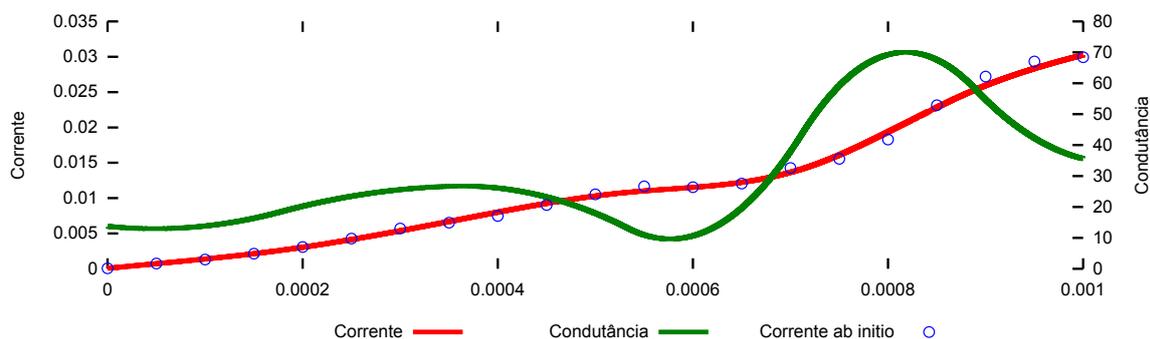
Como esperamos pequenas variações na densidade eletrônica devido à perturbação aplicada, optamos por alterar o modelo químico, com a utilização de mais bases atômicas para descrever os átomos orgânicos. O conjunto de bases escolhido foi aquele publicado por Jesen [60], com polarização do tipo DZP, de forma a tratar de maneira explícita todos os elétrons da molécula orgânica. Essa escolha aumenta o número de bases atômicas na molécula orgânica, que passa de 72 (caso do conjunto de bases SBKJC utilizado nos Capítulos anteriores) para 348. Esperamos que desta forma possamos aumentar a flexibilidade na descrição do sistema orgânicos, e conseqüentemente de seu acoplamento com os aglomerados metálicos, aumentando a confiabilidade nos resultados obtidos para a corrente.

Observamos na Figura 6.1a que a corrente obtida com a utilização do funcional M11 para os eletrodos é bastante pequena para valores baixos de campo. A partir de 0,0002 u.a. de campo aplicado, a corrente começa a aumentar, passa por um intervalo de valores do campo onde se mantém aproximadamente constante e novamente, em aproximadamente 0,0008 u.a., começa a aumentar novamente. A região que se mantém com uma corrente quase constante é responsável pela diminuição da condutividade diferencial, pode ser encontrado o mínimo local observado nos dados experimentais.

Quando utilizamos o funcional revTPSS para descrever os eletrodos, Figura 6.1b, a corrente possui uma aparência similar ao caso anterior, porém, exibindo uma variação mais lenta para



(a) Eletrodos utilizando o funcional M11.



(b) Eletrodos utilizando o funcional revTPSS.

**Figura 6.1:** Corrente calculada utilizando o funcional da densidade M11 para a molécula estendida. Utilizamos  $\eta \approx 0,0009$  para calcular a função de Green dos eletrodos.

campos baixos. Essa variação mais lenta contrasta com o rápido aumento a partir de 0,0007 ua. A diferença na variação da corrente com o campo aplicado faz com que o mínimo na condutância em 0,0006 u.a. seja qualitativamente similar àquela observada em alguns dados experimentais.

Confrontando os dois resultados, obtemos uma corrente de maior intensidade com o funcional revTPSS descrevendo os eletrodos, em comparação ao funcional M11. Acreditamos que isso se deva ao maior número de autovalores existentes na janela de Fermi, o que aumenta a possibilidade da existência de um maior número de canais de transporte. Apesar de serem ambas as curvas de condutância qualitativamente similares, a forma daquela obtida com o funcional revTPSS é mais parecida com os dados experimentais a resultante do uso do funcional M11. O desconhecimento a respeito do método de aproximação, ou média, utilizado em cada trabalho experimental nos impede de avançar no sentido uma comparação mais precisa.

### 6.6.2 Molécula Estendida com Funcional revTPSS

Podemos utilizar o funcional revTPSS para descrever a molécula estendida. Devido a algumas dificuldades na convergência dos ciclos auto consistentes, optamos por aumentar o número de bases atômicos nos átomos de enxofre que ligam a molécula orgânica aos eletrodos. Nesta Seção, o conjunto de bases utilizados é o mesmo devido a Jesen [60], porém com polarização do tipo TZP para os átomos de enxofre.

Comparando os dois gráficos da Figura 6.2, observamos que os valores obtidos para a corrente são pelo menos uma ordem de grandeza menores que aqueles resultantes da utilização do funcional M11 para descrever a molécula orgânica. Podemos interpretar tal resultado com base nas análises do Capítulo 5, em que verificamos que o funcional M11 possui uma maior tendência na deslocalização dos orbitais moleculares. Essa deslocalização seria responsável por um maior acoplamento entre o eletrodo e a molécula orgânica, de modo a aumentar a condutividade.

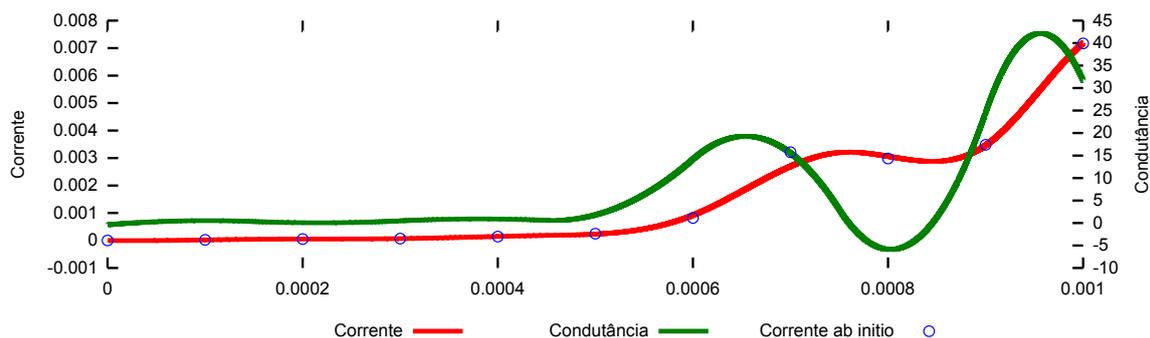
Temos também que a utilização do funcional revTPSS na descrição dos eletrodos mostra a ocorrência de um mínimo na condutância em um valor de campo de 0,0004 u.a., enquanto que a descrição via o funcional M11 esse mínimo ocorre para 0,0008 unidades atômicas de campo. Tal discrepância contrasta com a consistência para os mínimos da condutância obtidos com a utilização do funcional M11.

## 6.7 Conclusão

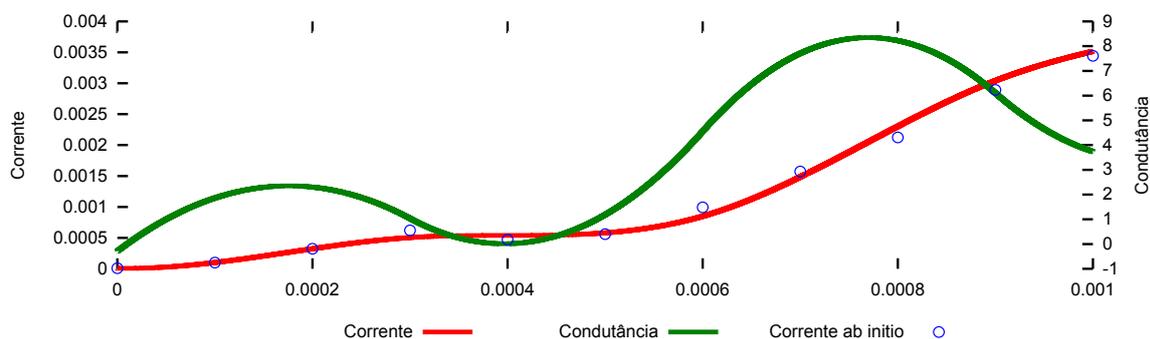
Neste Capítulo desenvolvemos um modelo para o cálculo de corrente em que utilizamos funções de Green de não equilíbrio sem a necessidade de um procedimento autoconsistente para o cálculo da corrente. Tal fato se deve à possibilidade do particionamento do sistema composto por 2 eletrodos e uma molécula orgânica em molécula estendida e eletrodos isolados, que obtivemos nos Capítulos anteriores.

O modelo obteve sucesso na descrição qualitativa da corrente e condutância da molécula BDT, e em especial, o caso em que os eletrodos são descritos pelo funcional revTPSS e a molécula orgânica com funcional M11, quando se pode encontrar uma ótima concordância qualitativa dos resultados teóricos com os dados experimentais.

A possibilidade de alterar os funcionais utilizados na descrição de cada parte do sistema é uma vantagem, não obtida em métodos similares, pois nos permite (ao menos em princípio) um cálculo mais preciso dos resultados obtidos. Tal escolha é obviamente extensível a outros sistemas, por exemplo, onde a utilização de funcionais locais pode trazer uma vantagem



(a) Eletrodos utilizando o funcional M11.



(b) Eletrodos utilizando o funcional revTPSS.

Figura 6.2: Corrente calculada utilizando o funcional da densidade revTPSS para a molécula estendida. Utilizamos  $\eta \approx 0.00007$  para calcular a função de Green dos eletrodos.

computacional significativa.

Por não ser necessário um procedimento autoconsistente, o método é computacionalmente muito mais simples de se utilizar, assim como o tempo necessário para a obtenção dos resultados se torna bastante reduzido em comparação com outros métodos comumente utilizados. O trabalho computacional mais intenso está associado aos cálculos das perturbações da molécula estendida com campo elétrico; no entanto, adicionalmente podemos utilizar esses cálculos para a obtenção de outras propriedades do sistema, assim como reutilizá-los em diferentes geometrias de eletrodos. O segundo procedimento computacional que demanda mais tempo é a inversão de matriz necessária à obtenção da função de Green dos eletrodos e do sistema orgânico. Tal procedimento pode ser bastante otimizado, através de algoritmos de processamento paralelo.

Os resultados que obtivemos neste Capítulo são oriundos de um modelo minimalista, composto dos menores modelos de eletrodos e molécula estendida necessários para obtermos resultados qualitativos confiáveis. Podemos melhorar os resultados obtidos através de uma montagem mais rigorosa do nosso sistema. Utilizamos um eletrodo composto de 10 camadas, que

não é o maior modelo que dispomos; com a utilização de um modelo maior poderíamos obter resultados mais confiáveis. Note ainda que consideramos uma molécula estendida com apenas três camadas, o que nos permite descrever qualitativamente o acoplamento com os eletrodos; resultados melhores podem ser esperados para o caso em que considerarmos mais camadas ligadas ao sistema orgânico.

Já foi relatado na literatura que pequenas mudanças estruturais do sistema podem levar a erros no cálculo da corrente. Por exemplo, a mudança do acoplamento entre o sistema orgânico e os eletrodos pode levar a uma resistência diferencial negativa, como discutido na Ref. [61]. Nós montamos nosso sistema de forma manual<sup>4</sup>, de modo a acoplar os modelos de eletrodos à molécula estendida. Tal montagem carece de precisão, e um resultado ainda melhor pode ser obtido através da otimização da geometria do sistema resultante na região equivalente à molécula estendida utilizada. A otimização da geometria para cada valor de campo aplicado também é um caminho para a obtenção de resultados mais precisos.

---

<sup>4</sup>Este procedimento é amplamente utilizado em vários artigos publicados.

## Conclusões Gerais

A dificuldade prática na construção de modelos de dispositivos nanoeletrônicos está na correta descrição das interações quânticas que existem entre seus diversos componentes. Mas embora o estudo de componentes independentes, como diodos e transistores desconexos de seus ambientes, se constitua em um caminho de pesquisa, em aplicações práticas onde o tamanho de tais componentes é muito reduzido, eles não se comportam como se estivessem isolados. As interações quânticas existentes entre os diversos componentes devem ser grandes o suficiente para terem de ser a priori consideradas no projeto dos circuitos.

O componente mais básico de um circuito integrado são os meios de contato utilizados na conexão entre suas diversas partes. Os contatos metálicos constituem uma possível solução de interconexão. Mostramos no Capítulo 4 que a ponta de um nanoeletrodo formado por átomos de ouro pode estar bem caracterizada, mesmo quando considerando apenas uma pequena quantidade de átomos. A estratégia de análise utilizada pode ser aplicada a diversos outros materiais, assim como outras geometrias de eletrodo e ponta, visando um ajuste fino de suas propriedades com os outros componentes utilizados nos circuitos.

No Capítulo 5 verificamos que para a molécula de 1,4-benzenoditiol o número de átomos de ouro que precisamos adicionar a suas extremidades para termos uma descrição razoável de suas propriedades não é grande. Podemos aplicar o mesmo método para outras moléculas, candidatas a componentes ativos, como os diodos, assim como alterar os materiais utilizados na construção do eletrodo.

Ambas as caracterizações só foram possíveis graças ao uso das quantidades desenvolvidas no Capítulo 3. A utilização formal dos projetores na definição de cargas eletrônicas e orbitais localizados se mostrou muito eficiente, assim como consistente, na análise de sistemas considerados muito complicados de serem tratados com métodos usuais, como os organometálicos e moléculas com elétrons distribuídos por uma grande área. Para isso, a releitura dos trabalhos de Roby foi essencial, e eles continuam a carecer de um estudo mais aprofundado. Em uma primeira análise, feita nesta Dissertação, a concordância entre as localizações dos orbitais moleculares localizados obtidos e as cargas calculadas pode constituir um avanço significativo com relação aos métodos de análise química padrão.

Com o exposto, obtivemos insumos suficientes para o projeto de sistemas maiores, composto de várias unidades funcionais, capazes de realizar um trabalho específico, assim como o teste/averiguação de suas propriedades utilizando-se diferentes materiais.

Os resultados também servem como comparação da performance entre os diferentes funcionais da densidade utilizados. Como não há uma regra prática, a escolha deve ser feita com base na comparação com os resultados experimentais disponíveis. O uso dos funcionais revTPSS, M11 e M06 levou a resultados semelhantes nas análises até o momento completadas; porém, de uma maneira geral, a principal discrepância se dá no espectro de autovalores obtidos.

Uma aplicação direta dos métodos desenvolvidos é extrapolar os resultados obtidos no Capítulo 5, e construir um sistema muito maior, constituído do modelo de eletrodo estudado no Capítulo 4 ligado ao sistema BDT.

A aplicação de métodos de função de Green para o cálculo de corrente/condutância foi feita no Capítulo 6. O procedimento de cálculo emprega apenas perturbações por campo eletrostático, portanto, não sendo necessário um procedimento autoconsistente. O modelo que utilizamos, de eletrodos compostos por 10 camadas acopladas a uma molécula estendida composta por 3 camadas, representa o mínimo possível para a obtenção de resultados confiáveis. Esperamos que a utilização de um eletrodo maior (do qual já dispomos), assim como de uma molécula estendida com um maior número de camadas, os resultados finais possam ser ainda melhores. Por fim, relaxar a geometria da molécula orgânica para cada valor de campo, mantendo fixa a geometria dos eletrodos, pode influenciar o valor das correntes a serem obtidas, e um tal procedimento pode ser objeto de estudo posterior.

Os resultados obtidos representam um avanço na compreensão dos mecanismos de interação entre diversos componentes em escala nanoscópica, com um grande potencial para desenvolvimentos posteriores. Verificamos ser possível estudar componentes isolados, desde que os limites da interação quântica entre eles sejam preservados. A comparação entre os diversos funcionais utilizados também representa uma contribuição para o entendimento da performance de tais funcionais na descrição dos sistemas que estudamos.

## Referências Bibliográficas

- [1] G. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, pp. 82–85, jan. 1998.
- [2] E. Drexler, *Engines of Creationsm- The Coming era of nanotechnology*. Anchor, 1986.
- [3] E. Osawa, “Cheminform abstract: C60: The supreme cage,” *ChemInform*, vol. 30, no. 50, pp. no–no, 1999.
- [4] S. Karthäuser, “Control of molecule-based transport for future molecular devices,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 1, p. 013001, 2011.
- [5] A. M. Gleason, “Measures on the closed subspaces of a hilbert space,” *Journal of Mathematics and Mechanics*, vol. 6, pp. 885–893, 1957.
- [6] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 28, pp. 1049–1070, Dec 1926.
- [7] O. Burrau, “Berechnung des energiewertes des wasserstoffmolekel-ions im normalzustand,” *Naturwissenschaften*, vol. 15, pp. 16–17, 1927.
- [8] N. S. O. Attila Szabó, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, 1996.
- [9] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548, 1927.
- [10] E. Fermi, “Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell’atomo,” *Rend. Accad. Nazl. Lincei*, vol. 6, pp. 602–607, 1927.
- [11] E. Teller, “On the stability of molecules in the thomas-fermi theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 34, pp. 627–631, Oct 1962.
- [12] C. Weizsäcker, “Zur theorie der kernmassen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 96, pp. 431–458, 1935.

- [13] R. Benguria, H. Brezis, and E. Lieb, “The thomas-fermi-von weizsäcker theory of atoms and molecules,” *Communications in Mathematical Physics*, vol. 79, pp. 167–180, 1981.
- [14] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [15] C. Eckart, “The kinetic energy of polyatomic molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 46, pp. 383–387, Sep 1934.
- [16] J. K. L. MacDonald, “Successive approximations by the rayleigh-ritz variation method,” *Phys. Rev.*, vol. 43, pp. 830–833, May 1933.
- [17] W. Kohn, “Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [20] C.-O. Almbladh and U. von Barth, “Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3231–3244, Mar 1985.
- [21] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory Of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [22] J. P. Perdew and K. Schmidt, “Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, no. 1, pp. 1–20, 2001.
- [23] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos, “General performance of density functionals,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 42, pp. 10439–10452, 2007.
- [24] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [25] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan 1988.

- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, Feb 1997.
- [27] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146401, Sep 2003.
- [28] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. Sun, “Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 026403, Jul 2009.
- [29] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Density functionals with broad applicability in chemistry,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 2, pp. 157–167, 2008.
- [30] R. Peverati and D. G. Truhlar, “Performance of the m11 and m11-l density functionals for calculations of electronic excitation energies by adiabatic time-dependent density functional theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11363–11370, 2012.
- [31] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, “General atomic and molecular electronic structure system,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363, 1993.
- [32] B. M. Bode and M. S. Gordon, “Macmolplt: a graphical user interface for games,” *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 16, no. 3, pp. 133–138, 1998.
- [33] K. R. Roby, “Quantum theory of chemical valence concepts,” *Molecular Physics*, vol. 27, no. 1, pp. 81–104, 1974.
- [34] K. R. Roby, “Quantum theory of chemical valence concepts,” *Molecular Physics*, vol. 28, no. 6, pp. 1441–1456, 1974.
- [35] R. S. Mulliken, “Electronic population analysis on lcao[single bond]mo molecular wave functions. i,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1833–1840, 1955.
- [36] R. S. Mulliken, “Electronic population analysis on lcao[single bond]mo molecular wave functions. ii. overlap populations, bond orders, and covalent bond energies,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1841–1846, 1955.
- [37] P.-O. Löwdin, “Some properties of inner projections,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 5, no. S4, pp. 231–237, 1970.

- [38] R. F. W. Bader, “A quantum theory of molecular structure and its applications,” *Chemical Reviews*, vol. 91, no. 5, pp. 893–928, 1991.
- [39] E. Glendening and F. Weinhold, “Natural resonance theory: Ii. natural bond order and valency,” *JOURNAL OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY*, vol. 19, pp. 610–627, APR 30 1998.
- [40] I. Pitowsky, “Quantum mechanics as a theory of probability,” *arxiv.org*, 2005.
- [41] F. P. Heinz-Peter Breuer, *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press, 2007.
- [42] P.-O. Löwdin, “Studies in perturbation theory. x. lower bounds to energy eigenvalues in perturbation-theory ground state,” *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A357–A372, Jul 1965.
- [43] A. T. Amos and G. G. Hall, “Single determinant wave functions,” *Proc. R. Soc. Lond. A.*, vol. 263, pp. 483–493, 1961.
- [44] P.-O. Lowdin, “Band theory, valence bond, and tight-binding calculations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 1, pp. 251–280, 1962.
- [45] J. W. Eaton, *GNU Octave Manual*. Network Theory Limited, 2002.
- [46] R. Ierusalimschy, L. H. de Figueiredo, and W. C. Filho, “Lua—an extensible extension language,” *Software: Practice and Experience*, vol. 26, no. 6, pp. 635–652, 1996.
- [47] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, “How do gold nanowires break?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 256102, Nov 2001.
- [48] W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, “Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 12, pp. 6026–6033, 1984.
- [49] V. Lebedev, “Values of the nodes and weights of ninth to seventeenth order gauss-markov quadrature formulae invariant under the octahedron group with inversion,” *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 44 – 51, 1975.
- [50] R. Peverati and D. G. Truhlar, “Improving the accuracy of hybrid meta-gga density functionals by range separation,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 21, pp. 2810–2817, 2011.

- [51] M. Büttiker, “Four-terminal phase-coherent conductance,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, pp. 1761–1764, Oct 1986.
- [52] A. Aviram and M. A. Ratner, “Molecular rectifiers,” *Chemical Physics Letters*, vol. 29, no. 2, pp. 277–283, 1974.
- [53] Y. Meir and N. S. Wingreen, “Landauer formula for the current through an interacting electron region,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 2512–2515, Apr 1992.
- [54] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, “Conductance spectra of molecular wires,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 7, pp. 2874–2882, 1998.
- [55] G. C. Solomon, J. R. Reimers, and N. S. Hush, “Overcoming computational uncertainties to reveal chemical sensitivity in single molecule conduction calculations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 22, p. 224502, 2005.
- [56] A. Dhar and D. Sen, “Nonequilibrium green’s function formalism and the problem of bound states,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 085119, Feb 2006.
- [57] G. Stefanucci, “Bound states in *ab initio* approaches to quantum transport: A time-dependent formulation,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 195115, May 2007.
- [58] E. N. Economou, *Green’s Functions in Quantum Physics*. Springer, 2010.
- [59] G. Stefanucci and C.-O. Almbladh, “Time-dependent partition-free approach in resonant tunneling systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 195318, May 2004.
- [60] F. Jensen, “Polarization consistent basis sets: Principles,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 20, pp. 9113–9125, 2001.
- [61] X. Shi, X. Zheng, Z. Dai, Y. Wang, and Z. Zeng, “Changes of coupling between the electrodes and the molecule under external bias bring negative differential resistance,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 8, pp. 3334–3339, 2005.
- [62] C. F. Melius and W. A. Goddard, “*Ab initio* effective potentials for use in molecular quantum mechanics,” *Phys. Rev. A*, vol. 10, pp. 1528–1540, Nov 1974.

## Resumo de Simetrias Discretas

Neste curto Apêndice iremos listar algumas propriedades dos grupos de simetrias utilizados durante essa Dissertação.

As operações de simetrias

$E$  - Operação identidade.

$C_n$  - Rotação por um ângulo  $2\pi/n$ , com  $n$  inteiro.

$\sigma_n$  - Reflexão no plano horizontal perpendicular ao eixo principal.

$\sigma_v$  - Reflexão no plano vertical pertencente ao eixo principal.

foram aquelas utilizadas nas moléculas estudadas, com o objetivo de diminuir substancialmente a necessidade do cálculo das integrais necessárias ao cálculo *ab initio*, assim como garantir a convergência dos ciclos autoconsistentes.

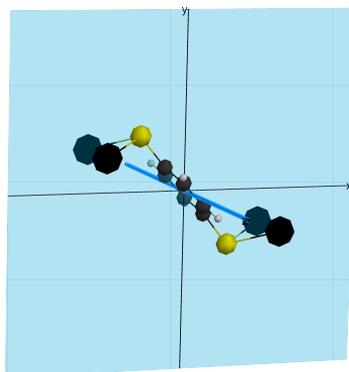
Dizemos que uma molécula pertence a um determinado grupo de simetria se a mesma é invariante às operações de simetria correspondentes. O comportamento de várias propriedades das moléculas está sujeito à simetria correspondente, que é descrita pela tabela de caracteres da representação irredutível do grupo de simetria.

Com o intuito de simplificar a interpretação dos grupos de simetrias utilizado nesta dissertação, listamos as tabelas de vários grupos de simetria, assim como algumas figuras representativas das operações de simetrias utilizadas ao longo da dissertação.

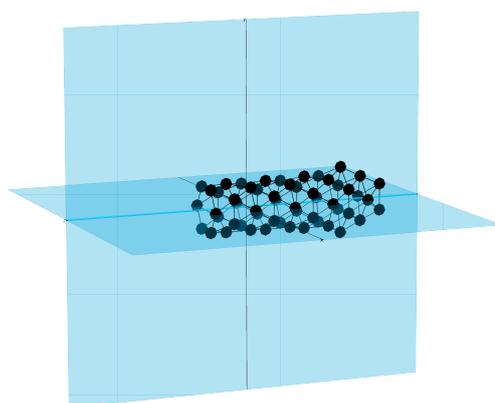
### A.0.1 Simetria $C_{2v}$

	$E$	$C_2$
$A$	1	1
$B$	1	-1

Tabela A.1: Tabela de caracteres do grupo  $C_2$ . Possui duas representações irredutíveis  $A$ ,  $B$ .



*Figura A.1: Representação gráfica do grupo de simetria  $C_{2h}$ .*



*Figura A.2: Representação gráfica do grupo de simetria  $C_{2v}$ .*



*Figura A.3: Representação gráfica do grupo de simetria  $C_s$ .*

	$E$	$i$
$A_g$	1	1
$A_u$	1	-1

Tabela A.2: Tabela de caracteres do grupo  $C_i$ . Possui duas representações irredutíveis  $A_g, A_u$ .

	$E$	$\sigma_h$
$A'$	1	1
$A''$	1	-1

Tabela A.3: Tabela de caracteres do grupo  $C_s$ . Possui duas representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ .

	$E$	$C_2(z)$	$i$	$\sigma_h$
$A_g$	1	1	1	1
$B_g$	1	-1	1	-1
$A_u$	1	1	-1	-1
$B_u$	1	-1	-1	1

Tabela A.4: Tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$ . Possui quatro representações irredutíveis e também os subgrupos  $C_s, C_i$  e  $C_2$ .

	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Tabela A.5: Tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$ . Possui quatro representações irredutíveis e também os subgrupos  $C_s, C_2$ .

## Potencial Efetivo de Núcleo (ECP)

### B.1 Potencial Efetivo

Uma molécula é constituída por átomos. Na química, existe a ideia corrente de que em primeira aproximação apenas um subconjunto dos elétrons de um átomo, os *elétrons de valência*, contribuem para as ligações com outros elementos. Os elétrons restantes são chamados de *elétrons internos*, ou *elétrons de caroço*.

Uma das formas de tirar vantagem computacional de tal fato, consiste em incluir apenas os elétrons de valência nos cálculos, e os efeitos dos elétrons do caroço, quimicamente inertes, serem descritos por uma parametrização de um do potencial efetivo do caroço. Neste Apêndice iremos fazer uma breve revisão sobre a formulação dos pseudopotenciais, com base no artigo de revisão de Melius e Goddard [62], assim como o posterior artigo de Steven, Basch e Krauss [48].

Do ponto de vista da mecânica quântica, o particionamento de um sistema de muito corpos não é possível, pois as partículas são indistinguíveis. Porém, é possível utilizar a função de onda *ab initio* de um sistema para criar um potencial de caroço efetivo, de forma a considerar explicitamente apenas os elétrons de valência.

Tal procedimento possui inúmeras vantagens computacionais. Como o custo computacional relativo às bases atômicas escala com a quarta potência, ao diminuir o número de elétrons do sistema podemos incluir menos funções de bases atômicas nos nossos cálculos, o que é obviamente uma grande vantagem.

Uma outra vantagem consiste na modelagem de átomos pesados. Em tais sistemas temos que considerar efeitos relativísticos, que estão, essencialmente, restritos aos elétrons de caroço. Utilizando um potencial efetivo, podemos incorporar estes efeitos relativísticos na descrição sem, necessariamente, ter que incluí-los nos procedimentos autoconsistentes.

Próximo ao núcleo atômico, a densidade eletrônica possui um cúspide. Para descrever esta região são necessárias várias funções de base atômicas. Porém, com a utilização de um potencial efetivo, podemos atenuar a variação de densidade próximo ao núcleo, fazendo com que o número de bases atômicas necessárias à descrição precisa desta região seja consideravelmente

reduzido.

## B.2 Hamiltoniano de Valência

O cálculo do potencial efetivo começa com a equação de Hartree-Fock para um orbital de valência de um átomo

$$\left( -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_v + \hat{V}_c \right) \phi_{li} = \varepsilon_{li} \phi_{li}, \quad (\text{B.1})$$

em que os operadores  $\hat{V}_c$  e  $\hat{V}_v$  representam os operadores de Coulomb e de troca (*exchange*) somados sobre o caroço e os orbitais de valência ocupados, com coeficientes de acoplamento apropriados.

A partir da solução de (B.1), é possível utilizar  $\phi_{il}$  e  $\varepsilon_{il}$  para construir uma equação de Hartree-Fock de valência, que utiliza um potencial efetivo para garantir que os orbitais de valência de fato representem a solução de menor energia.

A equação para o potencial efetivo é dada por

$$\left( -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Z_{\text{ef}}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}'_v + \hat{V}_l^{\text{ef}} \right) \xi_{li} = \varepsilon_{li} \xi_{li}, \quad (\text{B.2})$$

em que  $V_l^{\text{ef}}$  é o potencial efetivo,  $\varepsilon_{li}$  é a mesma energia encontrada em (B.1) e  $\xi_{li}$  é um orbital efetivo suave (como discutido na seção anterior). Logo, o potencial efetivo  $V_l^{\text{ef}}$  contém as informações sobre  $\hat{V}_c$ , a ortogonalidade dos orbitais, assim como a blindagem do núcleo, causada pelos elétrons de caroço, tal que  $Z_{\text{ef}}$  representa a carga do núcleo subtraindo-se os elétrons de caroço incluídos no potencial efetivo.

A integrais de troca e as condições de ortogonalidade dos orbitais dependem do número quântico  $l$ , logo o potencial efetivo da Eq. (B.2) também possui esta dependência. Também queremos que os orbitais efetivos  $\xi_l$  sejam os mais próximos possíveis dos orbitais  $\phi_l$ , pois assim garantimos que a sobreposição entre diferentes orbitais de valência de diferentes átomos seja correta, não obstante os mesmos sejam agora mais suaves.

### B.3 Construção do Potencial Efetivo

Uma das formas de se construir um potencial efetivo é a inversão direta da Eq. (B.2). Este procedimento gera um potencial numérico, que posteriormente será ajustado à funções analíticas. Uma abordagem alternativa é a solução da equação de Hartree-Fock de valência utilizando formas analíticas parametrizadas para os potenciais, nos quais os parâmetros são ajustados variacionalmente até que os pseudo-orbitais  $\xi_{li}$  e as autoenergias  $\varepsilon_{li}$  reproduzam os resultados da Eq. (B.1).

## Códigos Fontes

### C.1 Localização, Cargas de Roby e Orbital Maximamente Localizado

Para uma melhor performance, utilizamos vetorização o máximo possível. É muito importante ter uma implementação do BLAS que seja otimizada ao computador utilizado.

O primeiro código calcula as quantidades obtidas no Capítulo 2.

```

1  #!/usr/bin/octave -qf
2
3  printf ("%s", program_name ());
4  arg_list = argv ();
5  for i = 1:nargin printf ("_%s", arg_list{i}); endfor
6  printf ("\n");
7
8  load( arg_list {1});
9  S = (S+S')/2.0;
10
11 ROBY=1
12 DOS=1
13
14 # Eletrodo
15 #ATOMOS=6*(11-11)+6
16 #ATOMOS=str2num( arg_list {2})
17 #NP1=[1,34*ATOMOS] # grupo 1
18 #NP2=[(34*ATOMOS)+1,length(S(:,1))] # grupo 2
19
20 #3Camadas-BDT-3Camadas - BASE2
21 #NP1=[1,756] # grupo1 BDT-E
22 #NP2=[409,1164] # grupo2 E-BDT
23

```

```

24 #3Camadas–BDT–3Camadas – SBKJC
25 #NP1=[1,72]
26 #NP2=[73,888]
27
28 #1Camadas–BDT–1Camadas – SBKJC
29 #NP1=[1,72]
30 #NP2=[73,208]
31
32 #2Camadas–BDT–2Camadas – SBKJC
33 NP1=[1,72]
34 NP2=[73,480]
35
36 #4Camadas–BDT–4Camadas – SBKJC
37 #NP1=[1,72]
38 #NP2=[73,1296]
39
40 #5Camadas–BDT–5Camadas – SBKJC
41 #NP1=[1,72]
42 #NP2=[73,1704]
43
44 invS2 = inv(S(NP2(1):NP2(2),NP2(1):NP2(2)));
45 P2 = S(:,NP2(1):NP2(2))*invS2*S(NP2(1):NP2(2),:);
46
47 norm(P2)
48
49 invS1 = inv(S(NP1(1):NP1(2),NP1(1):NP1(2)));
50 P1 = S(:,NP1(1):NP1(2))*invS1*S(NP1(1):NP1(2),:);
51
52 norm(P1)
53
54 l1(1)=0;
55 l2(1)=0;
56
57 NMO=length(C(1,:))
58 NBASIS=length(C(:,1))

```

```

59
60 for h=1:NMO
61     localizacao2 = sqrt(C(:,h)'*P2*C(:,h));
62     localizacao1 = sqrt(C(:,h)'*P1*C(:,h));
63     l1(h)=localizacao1;
64     l2(h)=localizacao2;
65     printf( "LOCALIZACAO_%d_%d_%f_%f_
        %f\n" ,h-HOMO,h,E(h) ,localizacao1 ,localizacao2 )
66 endfor
67
68 cg1 = 0.0;
69 cg2 = 0.0;
70 cmax = 0.0;
71
72 A = C'*S*C(:,1:HOMO);
73 tracerho = trace(A*A');
74 N = 2*tracerho;
75 printf( " Verificando_trace(rho):_%f\n" ,N/2);
76
77 for h=1:NMO
78     c1 = A(h,:) *C(:,1:HOMO)'*P1*C(:,h);
79     c2 = A(h,:) *C(:,1:HOMO)'*P2*C(:,h);
80     cg1 = cg1 + c1;
81     cg2 = cg2 + c2;
82     printf( "CARGA_%d_%d_%f_%f\n" ,h-HOMO,h ,c1 ,c2);
83 endfor
84
85 printf( "CARGA_TOTAL_%f_%f_%f_
        %f\n" ,tracerho ,cg1 ,cg2 ,cg1+cg2-tracerho);
86
87 if ROBY == 1
88
89 R=C(:,1:HOMO)*C(:,1:HOMO)';
90
91 [Evec1 ,Eig1] = eig(A*C(:,1:HOMO)'*P2*C(:,1:HOMO)*A');

```

```

92 [Evec2 , Eig2] = eig(C'*P2*R*P2*C);
93 [Evec3 , Eig3] = eig(A*C(:,1:HOMO) '*P1*C(:,1:HOMO)*A');
94
95 #for i=1:length(Evec1(1,:))
96 #     if abs(Eig1(i,i)) > 1.0e-6
97 #     v = Evec1(:,i);
98 #         for j=1:length(Evec3(1,:))
99 #             if abs(Eig3(j,j)) > 1.0e-6
100 #                 u = Evec3(:,j);
101 #                 printf("DOT %d %d %f %f
    %f\n", i, j, dot(v,v), dot(u,u), dot(u,v))
102 #                     endif
103 #             endfor
104 #         endif
105 #endfor
106
107 Eig1=diag(Eig1)
108 Eig2=diag(Eig2)
109 Eig3=diag(Eig3)
110
111 sumeig1 = 0.0;
112 sumeig2 = 0.0;
113 sumeig3 = 0.0;
114
115 for i=1:length(Eig1) sumeig1 = sumeig1 + sqrt(Eig1(i)); endfor
116 for i=1:length(Eig2) sumeig2 = sumeig2 + sqrt(Eig2(i)); endfor
117 for i=1:length(Eig2) sumeig3 = sumeig3 + sqrt(Eig3(i)); endfor
118
119 printf("EIG_%f_%f_%f\n", sumeig1, sumeig2, sumeig3);
120
121 endif
122
123 if DOS == 1
124
125 printf("INICIANDO_CONVOLUCAO\n");

```

```
126
127 kt=0.00073
128
129 nstates_sum1_total=0.0;
130 nstates_sum2_total=0.0;
131 nstates_sum_total=0.0;
132
133 nstates_sum1_homo=0.0;
134 nstates_sum2_homo=0.0;
135 nstates_sum_homo=0.0;
136
137 de = kt/5.0;
138
139 for e=-0.24:de:-0.08
140     sum1=0.0;
141     sum2=0.0;
142     sum=0.0;
143     for i=1:NMO
144         cauchy = kt^2/((( e-E(i))^2 + kt^2 ));
145         sum1 = sum1 + l1(i)*cauchy;
146         sum2 = sum2 + l2(i)*cauchy;
147         sum = sum + 1.0*cauchy;
148     endfor
149
150     nstates_sum1_total = nstates_sum1_total + sum1*de;
151     nstates_sum2_total = nstates_sum2_total + sum2*de;
152     nstates_sum_total = nstates_sum_total + sum*de;
153
154     if e < E(HOMO)
155         nstates_sum1_homo = nstates_sum1_homo +
156             sum1*de;
157         nstates_sum2_homo = nstates_sum2_homo +
158             sum2*de;
159         nstates_sum_homo = nstates_sum_homo + sum*de;
160     endif
```

```
159
160         printf("DOS_ %f_ %f_ %f_ %f\n", e, sum, sum1, sum2);
161     endfor
162
163     printf("NSTATES_HOMO_ %f_ %f_
           %f\n", nstates_sum_homo, nstates_sum1_homo, nstates_sum2_homo);
164     printf("NSTATES_TOTAL_ %f_ %f_
           %f\n", nstates_sum_total, nstates_sum1_total, nstates_sum2_total);
165
166     endif
```