

# Estudo *ab initio* das Propriedades Eletrônicas de Moléculas Adsorvidas em Aglomerados Metálicos de Ouro

Hugo A. C. Tinoco, Augusto C. L. Moreira & Celso P. de Melo

Entender os fundamentos da transferência de carga em escala nanométrica é essencial para que possam ser projetados dispositivos à base de eletrônica molecular. Neste trabalho, implementamos para moléculas saturadas (isoladas e “estendidas”) um estudo teórico da estabilidade de algumas grandezas como a carga na molécula, o “gap HOMO-LUMO” e a densidade local de estados. Usando-se métodos *ab initio* no nível Hartree-Fock (HF) e da teoria do funcional da densidade (DFT), realizamos um estudo da taxa de convergência dessas grandezas com o aumento do tamanho do sistema. Os nossos resultados indicam uma estabilização relativamente rápida dessas grandezas com um número limitado de átomos de ouro na molécula estendida.

**Palavras-chave:** *eletrônica molecular; densidade local de estados, transporte eletrônico.*

A better understanding of the charge transfer phenomenon at the nanoscale is essential for the design of molecular electronics devices. In the present work we implemented for (isolated and “extended”) saturated molecules a theoretical study of the stability of physical quantities such as the molecular charge, the “HOMO-LUMO gap” and the local density of. Using *ab initio* methods at the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) levels, we performed a study of the convergence of these quantities with the increasing size of the system. Our results indicate a relatively rapid stabilization of these quantities with a limited number of gold atoms present in the extended molecule.

**Keywords:** *molecular electronic, local density of states, electronic transport.*

## Introdução

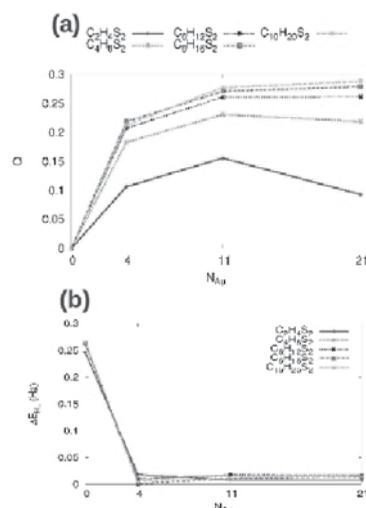
Um grande desafio teórico atual é a descrição de dispositivos eletrônicos em que moléculas atuam como elementos ativos para o armazenamento e controle do fluxo de informações: a eletrônica molecular oferece novos limites para a miniaturização e funcionalidade<sup>1</sup>. No presente, o estado da arte correspondente consiste em fundir cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) com a Função de Green do Não Equilíbrio (NEGF), as quais, juntas, propiciam importantes contribuições para o entendimento do processo de transporte eletrônico<sup>2</sup>. Embora, do ponto de vista prático o conjunto DFT-NEGF seja de difícil implementação<sup>3</sup>, modelos simplificados podem ser adotados mediante algumas considerações físicas. Parte da dificuldade consiste em uma boa descrição da interface molécula/eletrodos e, por tal motivo, é comum adicionar explicitamente ao sistema molecular de interesse átomos do metal que compõem os eletrodos e tratar essa “molécula estendida” em um mesmo nível teórico (*ab initio*). Mas o quão grande necessita ser essa “molécula estendida”? Esta é uma questão de grande importância uma vez que, a depender da quantidade de átomos inseridos, pode haver redundância entre as contribuições advindas da técnica NEGF com aquelas obtidas diretamente dos métodos *ab initio*, de modo a que modelos simplificados podem ser utilizados para se obter a função de transmissão correspondente<sup>3</sup>.

O presente trabalho se propõe a investigar a taxa de convergência em função do aumento no tamanho da molécula estendida de algumas propriedades físicas como a densidade local de estados (LDOS), o gap HOMO-LUMO, a carga elétrica na parte orgânica do sistema, a ‘posição’ de alguns orbitais moleculares de fronteira – como, por exemplo, o último orbital molecular ocupado (HOMO) e o primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) – bem como a diferença entre eles (ou seja, a separação HOMO-LUMO). Para isso utilizamos a técnica DFT como implementada no programa Gaussian03, com o funcional B3LYP e com a função de base 6-31 G, para determinarmos a geometria ótima das moléculas de: etano-di-tiol (a), butano-di-tiol (b), hexano-di-tiol (c), octano-di-tiol (d) e decano-di-tiol (e). Para cada uma das estruturas otimizadas, foram adicionados aglomerados de tamanho crescente (com

geometrias pré-definidas) de ouro nas extremidades ( $\text{Au}_N$ ,  $N = 0, 4, 11$  e  $21$ ). Para cada sistema, cálculos de energia foram realizados utilizando-se tanto a nível DFT com os funcionais B3LYP e B3PW91, quanto Hartree-Fock (HF). Para os cálculos de energia, utilizamos a base LANL2DZ para átomos de ouro e 6-31G (d, p) para os demais átomos.

## Resultados e Discussões

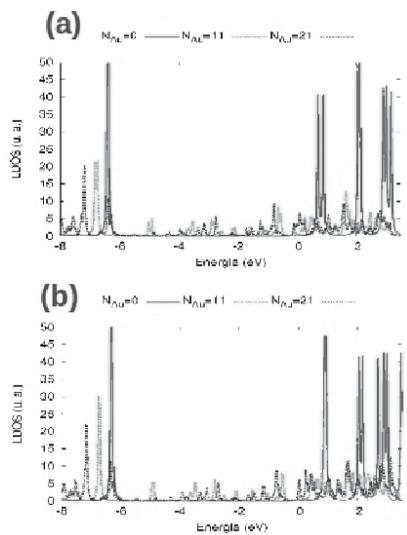
Os resultados das análises de população de Mulliken (Figura 1a), do GAP HOMO-LUMO (Figura 1b) bem como a densidade local de estados (LDOS) são mostrados na Figura 2 a-b.



**Figura 1.** (a) Análise populacional de Mulliken, (b) Gap HOMO-LUMO

Vemos assim que existe uma convergência progressiva da quantidade de carga com o aumento do tamanho da molécula estendida. No entanto, tanto a separação HOMO-LUMO quanto a LDOS parecem não ter dependência com o tamanho da molécula, mas apenas com a quantidade de átomos de ouro nas extremidades. Em particular, para o LDOS note que, como poderia ser esperado, surge o alargamento de níveis de energia devido à hibridação com os orbitais dos aglomerados. Um fato interessante é que a distribuição eletrônica não sofre mais alterações consideráveis quando o número de átomos de ouro da molécula estendida aumenta de 11 para 21 átomos. Portanto, tanto o alargamento quanto

a correção dos níveis de energia na molécula já estão ‘embutidos’ nos cálculos ab initio.



**Figura2.** (a) Densidade local de estados (LDOS) do butano-di-tiol, e (b) Densidade local de estados (LDOS) do butano-di-tiol, em função do número de átomos de ouro nas extremidades

## Conclusões

De acordo com os resultados acima, podemos concluir que após a inserção de certa quantidade de átomos de ouro nas extremidades da molécula estendida, adicionar mais átomos metálicos nas extremidades passa a não alterar algumas propriedades físicas da molécula. Nesse limite, podemos afirmar que a molécula já foi

completamente adsorvida pelos eletrodos e, assim, tanto a parte real quanto a parte imaginária da auto-energia (e conseqüentemente a função de transmissão) que surge num cálculo de transporte com a função de Green (NEGF) podem ser substituídos por modelos simplificados.

## Agradecimentos

CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro.

## Referências

1. D. R. Ward, G. D. Scott, Z. K. Keane, N. J. Halas e D. Natelson, *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20, 374118.
2. T. Albrecht, A. Kornyshev e T. Bjørholm, *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20, 370301.
3. M. di Ventra, *Electrical Transport in Nanoscale Systems*, Cambridge University Press, **2008**.

Hugo A. C. Tinoco<sup>1\*</sup>, Augusto C. L. Moreira<sup>1</sup> & Celso P. de Melo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, PE, Brasil.

\*e-mail: hadriel.rdsd@gmail.com