

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

GABRIELA MONTEIRO BALBINO DA SILVA

**EXPLORANDO PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELÉTRICO E TÉRMICO EM
MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA APLICAÇÕES EM ELETRÔNICA
MOLECULAR: UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL**

Maceió, AL

2024

GABRIELA MONTEIRO BALBINO DA SILVA

**EXPLORANDO PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELÉTRICO E TÉRMICO EM
MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA APLICAÇÕES EM ELETRÔNICA
MOLECULAR: UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Química Bacharelado da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da
Silva.

Maceió, AL

2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 –661

- S586e Silva, Gabriela Monteiro Balbino da.
Explorando propriedades de transporte elétrico e térmico em materiais à base de carbono para aplicações em eletrônica molecular: uma perspectiva computacional / Gabriela Monteiro Balbino da Silva. - 2024.
63 f : il.
- Orientador: Júlio Cosme Santos da Silva.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 51-54.
Apêndices: f. 55-63.
1. Eletrônica molecular. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Transporte elétrico e térmico. 4. Fulereo. I. Título.

CDU: 54:004

Folha de Aprovação

Gabriela Monteiro Balbino da Silva

Explorando Propriedades de Transporte Elétrico e Térmico em Materiais à Base de Carbono para Aplicações em Eletrônica Molecular: Uma Perspectiva Computacional.

Monografia submetida ao corpo docente do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, e aprovada em: 25 de novembro de 2024

Banca examinadora:



Documento assinado digitalmente
JULIO COSME SANTOS DA SILVA
Data: 29/11/2024 11:09:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva (IQB/UFAL)
(Orientador)



Documento assinado digitalmente
ADRIANA SANTOS RIBEIRO
Data: 03/12/2024 17:00:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Adriana Santos Ribeiro (IQB/UFAL)
(Examinadora Interna)



Documento assinado digitalmente
VANDERSON BARBOSA BERNARDO
Data: 03/12/2024 15:30:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo (IQB/UFAL)
(Examinador Interno)

AGRADECIMENTOS

Dedico esse espaço para agradecer a todos aqueles que me apoiaram e me permitiram a realização deste trabalho.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela saúde, pela força de continuar, pelas suas bênçãos, e por todas as pessoas que têm colocado em minha vida, porque sem a permissão Dele nada disso seria possível.

Agradeço aos meus pais, Elisângela Monteiro Balbino e Luciano Balbino da Silva, que me educaram, sempre me incentivando, apoiando e confiando em mim. Também faço menção ao meu irmão Filipe Monteiro Balbino da Silva pelo seu apoio e conselhos que sempre tem me dado.

Quero expressar minha eterna gratidão a minha tia Estela e minha prima Alline que me acolheram e deram todo o suporte nessa jornada acadêmica e a todos os meus familiares que me apoiaram.

Fico honrada por ter dividido moradia com minhas primas Alline e Lais durante um bom tempo, vocês são maravilhosas, foram essenciais para meu crescimento, amo vocês de todo meu coração e fico admirada que pessoas tão diferentes se tenham encaixado tão bem. Eternamente grata a vocês.

Agradeço ao meu orientador, Prof.º Dr. Julio Cosme Santos da Silva, por todo suporte, orientação, dedicação, paciência, por compartilhar seu conhecimento, pela confiança, tudo foi fundamental para meu desenvolvimento na pesquisa científica e a realização desse trabalho. Sou muito grata por todo apoio e pelos conhecimentos recebidos, aprendi imensamente. Aos professores que apoiaram essa pesquisa, Prof.º Dr. Augusto César Lima Moreira e Prof.ª Dr.ª Roberta Pereira Dias, sou muito grata.

Aos professores do LC4, Prof.ª Dr.ª Aracelis Jose Pamphile Adrian e Prof.º Dr. Pedro Pablo Florez Rodriguez, eles foram essenciais no meu caminhar, aprendi imensamente com eles, eu os admiro grandemente por sua força, dedicação, companheirismo, conhecimento, sou muito grata.

Aos meus amigos e colegas do LC4, Maju, Lis, Larissa, Eduardo, Sávio, Jonas, pessoas maravilhosas que sempre me apoiaram, acreditaram em mim, pessoas das quais obtivemos

trocas de conhecimento, experiencias e muitas risadas. Vocês tornaram esta jornada cheia de risadas e mais leve, sempre grata a vocês.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, Jonathan, Wallison e José Wilker, pelas trocas de conhecimento e pelo companheirismo.

Agradeço aos professores do instituto de Química e de outros institutos por transmitirem seus conhecimentos, por fim, possibilitando a minha formação.

Agradeço a UFAL e a FAPEAL por todo apoio financeiro que possibilitou a realização do programa de pesquisa científica e a participação em congressos.

E a todos que torceram por essa conquista. Muito obrigada.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou
o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou
o que era antes”*

Marthin Luther King

RESUMO

Este estudo explora dispositivos moleculares no campo da eletrônica molecular, na qual as possíveis aplicações incluem LEDs orgânicos, células solares, sensores entre outros. O fulereno C60, uma molécula de carbono com sistema π deslocalizado, mostrou-se promissor para aplicação em eletrônica molecular. Utilizando uma abordagem computacional que combina a teoria de espalhamento de Landauer-Büttiker e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e térmicas de sistemas moleculares. Foram construídos sete modelos moleculares, onde o fulereno atua como eletrodo e moléculas aromáticas como condutores. O antraceno-cis, bifenil e pireno destacaram-se com corrente elétrica de 2000 nA e condutância elétrica na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} . A introdução de grupos NO₂ e NH₂ no dispositivo de junção alterou as correntes elétricas entre ± 500 nA e os coeficientes de Seebeck variaram entre 10^{-7} e 10^{-6} , em ambos os casos. Observou-se que o número de anéis aromáticos e sua disposição na molécula influênciam nas propriedades. Os sistemas estudados mostraram-se coerentes com outros sistemas que usam eletrodos de ouro ou grafeno, apresentando comportamentos semelhantes a semicondutores e metais.

Palavras-chave: Eletrônica Molecular; DFT; Fulereno; Transporte Elétrico e Térmico; Substituintes.

ABSTRACT

This study explores molecular devices in the field of molecular electronics, in which the possible applications such as organic LEDs, solar cells, sensors and other. Fullerene C₆₀, a carbon molecule with a delocalized π system, has shown promise for molecular electronics applications. Using a computational approach combining Landauer-Büttiker scattering theory and Density Functional Theory (DFT) to investigate the structural, electronic, and thermal properties of molecular systems. Seven molecular models were constructed, with fullerene acting as the electrode and aromatic molecules as conductors. Anthracene-cis, biphenyl, and pyrene stood out with electric currents of 2000 nA and electrical conductance ranging from 10^{-4} to 10^{-3} . The introduction of NO₂ and NH₂ groups in the junction device altered electric currents by ± 500 nA and the Seebeck coefficients varied between 10^{-7} and 10^{-6} in both cases. It was observed that the number and arrangement of aromatic rings influenced the properties. The studied systems were consistent with other systems using gold or graphene electrodes, exhibiting behaviors similar to semiconductors and metals.

Keywords: Molecular Electronics; DFT; Fullerene; Electrical and Thermal Transport; Substitutes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do Fulereo (C ₆₀)	16
Figura 2 - Representação de função Gaussiana e função Slater	21
Figura 3 - Representação da diferença de energia	24
Figura 4 - Representação do fluxo de elétrons em um modelo de dispositivo contendo substituintes	25
Figura 5 - Representação do modelo balístico e difusivo.....	26
Figura 6 - Representação da região de espalhamento em um modelo de dispositivo molecular	26
Figura 7 - Representação dos sistemas químicos estudados	30
Figura 8 - Representação dos modelos nomeados como cis e trans.....	31
Figura 9 - Representação dos sistemas estudados contendo substituintes	32
Figura 10 - Função de transmissão calculada.....	37
Figura 11 - Corrente elétrica calculada.....	39
Figura 12 - Função de transmissão calculada para sistemas contendo NH ₂ e NO ₂ como substituintes no fio molecular.....	46
Figura 13 - Corrente Elétrica calculada para sistemas contendo NH ₂ e NO ₂ como substituintes	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de gap dos fios moleculares e sistemas estudados.....	33
Tabela 2 - Energia de gap de dispositivos moleculares	34
Tabela 3 - Energia de gap de semicondutores.....	35
Tabela 4 - Orbitais moleculares dos sistemas e sua respectiva energia	36
Tabela 5 - Condutância elétrica de dispositivos moleculares	40
Tabela 6 - Coeficiente de Seebeck de dispositivos moleculares.....	41
Tabela 7 - Energia de gap dos sistemas modificados.....	42
Tabela 8 - Orbitais moleculares dos sistemas modificados e sua respectiva energia	44
Tabela 9 - Condutância elétrica e coeficiente de Seebeck dos sistemas modificados	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy
APS	American Physical Society
B3LYP	Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr
C60	Buckminsterfullereno
Caltech	California Institute of Technology
DFT	Density Functional Theory
GTO	Gaussian-Type Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LSD	Local Spin-Density approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCBJ	Mechanically Controlled Break Junctions
NNI	National Nanotechnology Initiative
OLEDs	Organic Light-Emitting Diode
SAM	Self Assembled Monolayers
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STO	Slater-Type Orbital
TOM	Teoria do Orbital Molecular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.1 Objetivos Específicos.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Teoria do funcional da densidade.....	19
3.1.1 Funcional	20
3.1.2 Base	21
3.2 Transporte quântico	22
3.2.1 Transporte elétrico	22
3.2.1.1 Função de transmissão.....	25
3.2.1.2 Corrente elétrica e condutância elétrica.....	26
3.2.2 Transporte Térmico.....	28
4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL.....	30
4.1 Diferentes dispositivos de junção	30
4.2 Modificação no dispositivo de junção	31
5 RESULTADO E DISCUSSÃO	33
5.1 Diferentes dispositivos de junção	33
5.2 Modificação no dispositivo de junção	42
6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE A – CÓDIGO PYTHON	55
APÊNDICE B – ATIVIDADES COMPLEMENTARES.....	62

1 INTRODUÇÃO

“Por que não podemos escrever os 24 volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?”, perguntava-se Richard Feynman, em 1959, em uma conferência, no encontro anual da Sociedade Americana de Física (APS) no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech). Uma apresentação na qual se discursava sobre o problema de manipular e controlar coisas em escala atômica, considerando a possibilidade de arranjar os átomos de maneira intencionada, dentro dos limites impostos pela química e física. Essa palestra, *There's Plenty of Room at the Bottom* (Há muito espaço lá embaixo), tornou-se o marco do nascimento da ideia da nanotecnologia (FEYNMAN, 1960).

Porém, somente em 1974, o termo nanotecnologia foi concretizado, definido por Norio Taniguchi como "a nanotecnologia consiste principalmente no processamento da separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula" (TANIGUCHI, 1974). Sendo futuramente conceituado como “nanotecnologia é o entendimento e o controle da matéria na escala nanométrica, em dimensões entre aproximadamente 1 e 100 nanômetros, onde fenômenos únicos permitem novas aplicações” de acordo com o National Nanotechnology Initiative (NNI) (ABOUT NANOTECHNOLOGY).

Inspirado no discurso de Feynman, o engenheiro Eric Drexler publicou um artigo, em 1981, titulado *Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation* (Engenharia molecular: uma abordagem para o desenvolvimento de capacidades gerais para manipulação de moléculas) e, em 1986, publicou o livro *Engines of creation: the coming era of nanotechnology* (Engenheiros da criação: o advento da era da nanotecnologia), descrevendo sobre a nanotecnologia e suas implicações, por fim, popularizando essa nova tecnologia (DREXLER, 1981; GANGULY et al., 2011).

Na década de 80, o desenvolvimento e o aprimoramento das técnicas de microscopia de tunelamento por varredura (scanning tunneling microscopy – STM) e microscopia de força atômica (atomic force microscopy – AFM) possibilitou a manipulação da matéria em escala atômica. Conseqüentemente, iniciou a abertura para a ascensão da nanociência, o desenvolvimento de novas áreas, como eletrônica molecular e, particularmente nesse campo, o estudo de dispositivos moleculares, o foco desse trabalho (CUEVAS; SCHEER, 2010).

A ideia inicial da eletrônica molecular nasce da tendência da miniaturização de

dispositivos existentes, em que o tamanho das moléculas oferece uma oportunidade única para criar dispositivos eletrônicos em uma escala nanométrica, que supera as limitações dimensionais das tecnologias convencionais baseadas em silício. Em 1974, Aviram e Ratner publicaram o primeiro trabalho sobre eletrônica molecular, especificamente sobre retificadores moleculares, porém sua proposta foi considerada prematura pelas dificuldades encontradas na síntese dos materiais propostos e na própria construção do dispositivo. Entretanto, algumas décadas mais tarde, com o desenvolvimento do conhecimento e novas técnicas, foi possível a elaboração desses dispositivos propostos (DA SILVA, 2013; PONTES, 2007; WANG et al., 2020).

A eletrônica molecular é o campo da ciência que investiga as propriedades de transporte eletrônico e transporte térmico de sistemas de moléculas individuais ou conjunto de moléculas, na menor escala imaginável, visando a utilização análogo a dispositivos eletrônicos. Por tratar-se de uma escala muito pequena, na ordem de nanômetros ou até mesmo menor, é dominada por efeitos da mecânica quântica. Portanto, a eletrônica molecular é considerada um subcampo da nanotecnologia, na qual questões básicas e fenômenos quânticos são investigados (CUEVAS; SCHEER, 2010).

Estes sistemas de moléculas individuais ou conjunto de moléculas são denominados como dispositivos moleculares. Estes dispositivos têm tido crescentes avanços e têm se mostrados promissores em diversos papéis como, por exemplo, diodo orgânico emissor de luz (*organic light-emitting diode* - OLEDs), células solares, sensores, entre outros (RUIZ et al., 2012). Existem diversas metodologias para empregar molécula entre eletrodos devido a variedade e funcionalidade das moléculas, exemplificando duas técnicas, temos a camada de automontagem (*self assembled monolayers* - SAM) e a quebra de junções mecanicamente controlada (*mechanically controlled break junctions* - MCBJ) (CUEVAS; SCHEER, 2010).

O princípio da SAM baseia-se na formação espontânea de monocamadas moleculares organizadas quando uma superfície sólida é imersa em uma solução de moléculas anfifílicas, com adsorção específica ao substrato e organização impulsionada por interações hidrofóbicas, como as forças de van der Waals (MANDLER; TURRYAN, 1996).

A técnica MCBJ é uma abordagem para entrar em contato com moléculas individuais, na qual a ideia central é puxar um fio de metal até que ele se estreite e, eventualmente, quebre (CUEVAS; SCHEER, 2017).

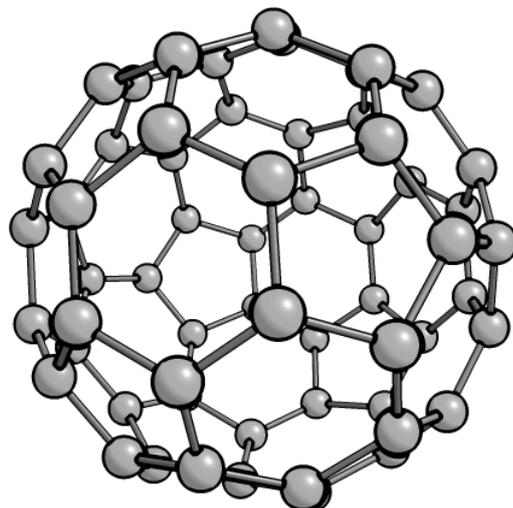
Simultaneamente ao desenvolvimento e aprimoramento da microscopia, a descoberta dos fulerenos também contribuiu para o avanço da nanociência, particularmente da molécula contendo 60 átomos de carbono, nomeado como *buckminsterfulereno* (C60). Seu nome foi uma homenagem a Richard Buckminster Fuller, arquiteto que projetou uma cúpula geodésica com forma de anéis interconectados, semelhante a estrutura do fulereno (KROTO; ALLAF; BALM, 1991).

Antecedendo a descoberta dos fulerenos, em meados da década de 60, era citada a possibilidade de “gaiolas” estáveis compostas exclusivamente por átomos de carbono e, na década seguinte, Eiji Osawa estudava sobre a estabilidade de uma molécula composta por 60 átomos de carbono, composta por anéis aromáticos, a partir de cálculos teóricos (ALVES, 2006).

Em 1985, Kroto et al. realizaram uma série de experimentos, que investigavam a natureza e a reatividade química de espécies produzidas durante a nucleação de um plasma de carbono, resultando na formação de diversas moléculas constituídas unicamente por átomos de carbono, com fórmula C_n , onde n varia de 30 a 190, sendo C60 e C70 os mais abundantes. Esse foi o surgimento de uma nova classe de alótropos do carbono, os fulerenos (SANTOS et al., 2010). Passados alguns anos a primeira síntese de fulerenos foram encontrados depósitos naturais dessas moléculas em locais de impactos de meteoritos (BECKER et al., 1994).

A molécula do Fulereno C60 consiste em anéis de carbono de cinco e seis átomos, cada anel de seis membros é cercado alternadamente por hexágonos e pentágonos de átomos de carbono e cada pentágono é cercado por hexágonos, dando origem a uma estrutura semelhante a uma esfera, conforme a figura 1 (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Figura 1 - Estrutura do Fulereno (C60)



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os fulerenos com suas ricas propriedades físicas e químicas têm recebido atenção de pesquisadores desde sua descoberta em 1985, destacando as propriedades eletrônicas dos fulerenos, essas variam da semicondutividade a supercondutividade (RANDEL et al., 2014). Como citado anteriormente, desde o início da eletrônica molecular, tornou-se claro que as moléculas baseadas em carbono oferecem uma versatilidade interessante, dando ênfase na molécula do fulereno C60, esta possui um sistema π deslocalizado, na qual possui uma densidade eletrônica rica em elétrons o que assemelha a densidade eletrônica de metais, conhecida como “mar de elétrons”. Essa característica é o que o torna um bom candidato para aplicações em eletrônica molecular (CUEVAS; SCHEER, 2010). Suas propriedades permitem que os materiais de fulereno sejam amplamente utilizados em dispositivos semicondutores, como células solares poliméricas, transistores de efeito de campo, e vários dispositivos funcionais eletrônicos moleculares (NIE et al., 2022).

Em todas as áreas de pesquisa os experimentos apresentam um papel fundamental, e na área da eletrônica molecular não é diferente, entretanto alguns requisitos experimentais podem ser desafiadores no mundo quântico. Em vista disso, aliados aos estudos experimentais, os estudos teóricos apresentam um papel crucial, particularmente os métodos computacionais. Diversos métodos computacionais com aplicações diferentes são encontrados na literatura, proporcionando abstrair uma variedade de informações sobre as propriedades de interesse, por exemplo, os cálculos de estrutura eletrônica via teoria do funcional da densidade (DFT) (WEINBUB; KOSIK, 2022).

A vantagem de estudar dispositivos moleculares está na escala reduzida dos dispositivos e na grande variedade de propriedades física, o que possibilita a imitação de componentes eletrônicos usuais, além de fornecer novas funções eletrônicas. Apesar dos desafios experimentais, como reprodutibilidade, estabilidade e produção em massa, entre outros, essa área continua em ascensão (CUEVAS; SCHEER, 2010).

Dentro desse contexto, este trabalho busca examinar a estrutura molecular, propriedades relacionadas ao transporte de elétrons e transporte térmico de um conjunto de sistemas moleculares, utilizando moléculas como fulereno (C60), antraceno, bifenil, fenantreno, naftaleno e pireno. Na qual, foram escolhidas devido sua densidade eletrônica ricas em elétrons, devido aos seus sistemas π deslocalizados, e estudos já presentes na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo examinar a estrutura molecular, propriedades relacionadas ao transporte de elétrons e transporte térmico de um conjunto de sistemas moleculares, em que contém fulereno como eletrodo e compostos aromáticos como fio molecular, ademais, avaliar os efeitos de substituintes inseridos no dispositivo de junção, para aplicação em eletrônica molecular, a partir de métodos computacionais.

2.1 Objetivos Específicos

- Construir modelos moleculares contendo fulereno como eletrodo e bifenil, naftaleno, antraceno, fenantreno e pireno como os sistemas condutores (figura 7);
- Realizar cálculos de otimização de geometria via Teoria do Funcional da Densidade para localizar mínimos locais de energia para os sistemas propostos;
- Analisar a estrutura eletrônica dos sistemas investigados a partir da análise dos orbitais de moleculares de Kohn-Sham;
- Avaliar a energia de band gap dos sistemas construídos, obtido a partir da obtenção dos orbitais moleculares;
- Estudar o transporte quântico, especificamente o transporte de elétrons nos modelos construídos utilizando o formalismo de Landauer-Büttiker e o transporte térmico;
- Construir modelos moleculares contendo eletrodo de fulereno e dispositivo de junção o pireno, na qual contém substituições no fio condutor (figura 9);
- Avaliar o efeito químico da inserção de substituintes no dispositivo de junção.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Teoria do funcional da densidade

Em 1964, Hohenberg e Kohn publicam um manuscrito intitulado *Inhomogeneous Electron Gas* (Gás de Elétrons não Homogêneo) e, em 1965, Kohn e Sham publicaram o artigo nomeado *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* (Equações Autoconsistentes Incluindo Efeitos de Troca e Correlação). Esses trabalhos estabeleceram as bases da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) (FELICIANO, 2014; LABANOWSKI; ANDZELM, 1991). Esses estudos implicaram a Walter Kohn o Prêmio Nobel de Química em 1998 em decorrência ao desenvolvimento da teoria do funcional da densidade (THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 1998). Ambos os artigos estão entre os 15 trabalhos mais citados na área da física atualmente, pesquisa realizada na Web of Science no mês de julho de 2024.

Existem muitos campos de conhecimento que buscam entender e controlar as propriedades da matéria a nível de átomos e moléculas e a DFT é uma das teorias bem-sucedida que cumpre esse papel. Emerge como uma alternativa aos métodos tradicionais, como os métodos usuais de *ab initio* e semi-empíricos (MORGON; CUSTÓDIO, 1995; SHOLL; STECKEL, 2009). Essa teoria é usada para investigar propriedades de sistemas de muitos corpos. Ela baseia-se na ideia de que as propriedades do estado fundamental de um sistema com muitos elétrons podem ser determinadas através densidade eletrônica, em vez de serem determinadas pela função de onda.

Os dois teoremas desenvolvidos por Hohenberg-Kohn formalizam a essência da DFT:

Teorema 1 – As propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons são determinadas exclusivamente por sua densidade eletrônica.

Teorema 2 – A densidade eletrônica que minimiza a energia do funcional global é a verdadeira densidade eletrônica correspondente à solução exata da equação de Schrödinger.

Em outras palavras, as propriedades do estado fundamental (estado de menor energia) de um sistema são determinadas exclusivamente pela densidade eletrônica e estabelece a existência de um princípio variacional para a densidade eletrônica, possibilitando uma maneira prática de calcular propriedades de interesse. Este princípio variacional é usado na prática para

fornecer formas aproximadas do funcional (BUTERA, 2024; LIN et al., 2024).

A teoria do funcional da densidade é um dos métodos mais utilizados para cálculos da estrutura de átomos, moléculas, cristais, superfícies e suas interações (ARGAMAN; MAKOV, 2000). Com base nos resultados da DFT, uma grande quantidade de fenômenos experimentais pode ser elucidada em escala atômica, permitindo que uma grande variedade de características e propriedades (BUTERA, 2024).

Dentro dos métodos computacionais existentes, a DFT apresenta um grande destaque, por suas vantagens sobre outros métodos. Das quais se destacam o custo computacional, a confiabilidade do resultado obtido e a viabilidade para sistemas grandes. Deste modo, a DFT é o método mais comumente utilizado (BUTERA, 2024). Na escolha de um método, escolher o funcional e a base ideais são cruciais para obter resultados precisos e confiáveis (DENSITY FUNCTIONAL (DFT) METHODS).

3.1.1 Funcional

No contexto matemático, um funcional, ao contrário de uma função que recebe um valor para retornar um número, ele recebe uma função para retornar um número (SHOLL; STECKEL, 2009). Resumindo, um funcional é uma função que opera sobre uma função. Portanto, no contexto da DFT, funcional é usado para expressar a energia do estado fundamental dada a função da densidade eletrônica $n(r)$, sendo expressa como $E[n(r)]$ (BUTERA, 2024; SHOLL; STECKEL, 2009).

Os funcionais mais comumente usados em cálculos DFT são funcionais híbridos que incluem uma combinação de troca Hartree-Fock com correlação de troca DFT. O funcional B3LYP é um dos vários funcionais híbridos existentes, na qual se destaca por ser amplamente utilizado dentro dessa classe de funcionais. B3LYP é a sigla para Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr, em que representa a combinação da troca funcional de três parâmetros de Becke com a correlação funcional de Lee-Yang-Parr. Esse funcional apresenta previsões bem-sucedidos nas propriedades de pequenas moléculas, como geometrias, energias e frequências vibracionais, porém apresenta limitações (DENSITY FUNCTIONAL (DFT) METHODS). O funcional B3LYP pode ser escrito da seguinte forma (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + a E_X^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad (1)$$

Na qual os termos representam:

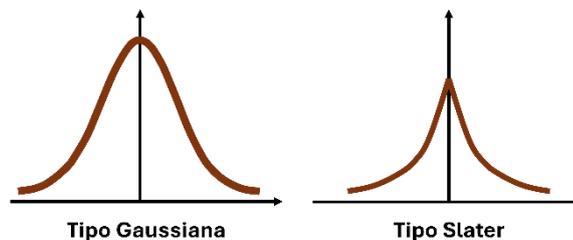
- E_{XC}^{B3LYP} : Energia de troca-correlação do funcional B3LYP;
- E_X^{LSD} : Energia de troca utilizando LSD (local spin-density approximation);
- $E_{XC}^{\lambda=0}$: Energia de troca-correlação;
- E_X^{B88} : Energia de troca utilizando o funcional Becke 88;
- E_C^{LYP} : Energia de correlação utilizando o funcional Lee-Yang-Parr;
- E_C^{LSD} : Energia de correlação utilizando LSD (local spin-density approximation);
- a, b, c : Parâmetros numéricos.

3.1.2 Base

Em DFT, uma base ou conjunto de bases se referem ao conjunto de funções matemáticas usadas para descrever com precisão aproximada da solução da equação de Schroedinger ou a densidade eletrônica do sistema. Para uma representação mais precisa da solução verdadeira é necessário a utilização de um conjunto de bases maior, em consequência aumenta o custo computacional (DENSITY FUNCTIONAL (DFT) METHODS).

Existem dois grupos principais de funções de base os orbitais do tipo Slater (STOs - Slater-type orbitals) e do tipo Gaussiano (GTOs - Gaussian-type orbitals). O STO apresenta uma variedade de características que são atraentes, pois se assemelha aos orbitais atômicos do hidrogênio, no entanto, apresenta limitações significativas em sistemas moleculares de maior tamanho. Essas limitações são atenuadas com a utilização do GTO. Contudo, o GTO, por si só, não oferece uma boa representação da distribuição eletrônica, dessa forma, são frequentemente utilizadas combinações de múltiplos GTOs (funções primitivas) para formar um orbital que se aproxime ao perfil do STO. Essas combinações são chamadas de funções gaussianas contraídas. A vantagem de utilizar a função gaussiana contraída é garantir a precisão com baixo custo computacional. A figura 2 apresenta a representação gráfica dos dois tipos de função, Gaussiana e Slater.

Figura 2 - Representação de função Gaussiana e função Slater



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Dentro do conjunto de bases empregados em cálculo de estrutura eletrônica existem diferentes tipos de conjunto, na qual influência na representação dos orbitais moleculares.

Single- ζ : é um conjunto de base mínima, na qual implica a utilização de uma única função para descrever cada orbital ocupado são uteis para análises qualitativas das estruturas eletrônicas moleculares. O conjunto MINI-n ($n = 1$ a 4) é um exemplo.

Multiple- ζ : apresenta múltiplas funções de base para cada orbital de valência, os conjuntos double- ζ e triple- ζ , por exemplo, contêm duas e três funções para cada orbital de valência, respectivamente. Exemplos modernos de tais conjuntos de bases são os conjuntos cc-pVDZ, cc-pCVTZ.

Split-valence ou valence-multiple- ζ : nesses tipos de conjuntos de bases os orbitais centrais continuam a ser representados por uma única função de base contraída, enquanto os orbitais de valência são divididos em muitas funções arbitrariamente. Os conjuntos 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G e 6-311G são exemplos desse tipo de conjunto de bases.

Funções de polarização: para aprimorar a descrição dos orbitais moleculares, levando em consideração os efeitos de distorção (ou polarização), são incrementadas funções de polarização. Outras propriedades moleculares, como energia de dissociação e momento de dipolo, apresentam melhores resultados quando são utilizadas funções de polarização nos cálculos.

Funções Difusas: podem ainda ser incorporadas ao conjunto de base e são especialmente utilizadas para retratar ânions, estados excitados, átomos metálicos e propriedades moleculares que dependem da distribuição de carga em regiões mais afastadas do núcleo (AZZOLINI, 2017; CRAMER, 2003).

3.2 Transporte quântico

3.2.1 Transporte elétrico

O modelo mais simples, na qual explica a ligação de metais (ligação metálica), é conhecido como o modelo de “mar de elétrons”, pois os átomos do metal compartilham seus elétrons de valência, na qual os elétrons livres estão deslocalizados sobre a extensão do metal. Essa característica é consequência da tendência de os metais perderem facilmente seus elétrons, devido sua baixa energia de ionização (TRO, 2014). Uma característica da disposição dos elétrons deslocalizados é seu movimento aleatório e quando aplicado um campo elétrico em uma amostra metálica, os elétrons que originalmente apresentavam movimentos randômico

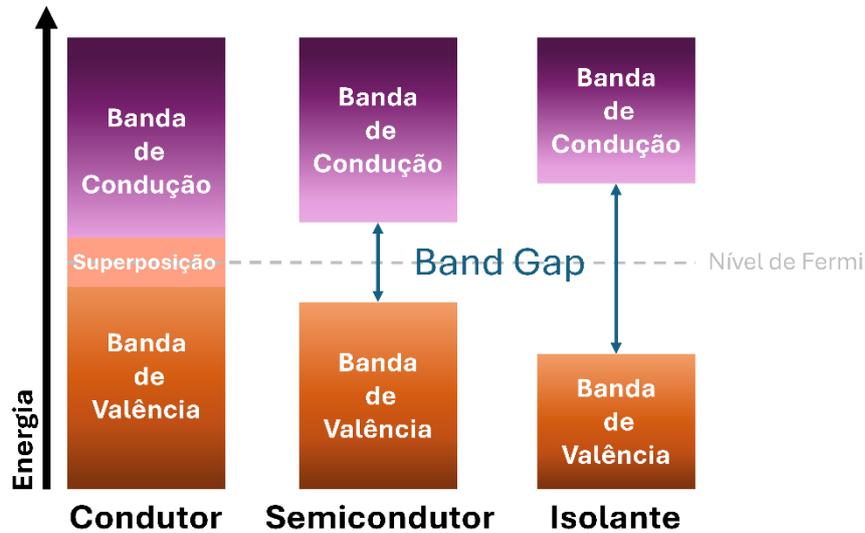
passam apresentar movimentos de arraste no sentido oposto ao campo aplicado. Ao aplicar uma diferença de potencial, os elétrons deslocalizados são movimentados em resposta, o que explica a capacidade do metal em conduzir elétrons (HALLIDAY et al., 2016).

Considerando um modelo de ligação mais sofisticado e aplicável a sólidos metálicos e covalentes, destaca-se a teoria das bandas, derivada da teoria do orbital molecular (TOM). TOM descreve a formação de orbitais moleculares a partir da combinação dos orbitais atômicos de uma molécula, resultando em orbitais deslocalizados por toda a molécula. De maneira análoga, na teoria das bandas, os orbitais atômicos dos átomos de um cristal sólido se combinam para formar orbitais deslocalizados que se estendem por todo o cristal. Assim, o cristal pode ser interpretado como uma molécula muito grande, cujos elétrons de valência ocupam orbitais moleculares que se originam dos orbitais atômicos de cada átomo do sólido (TRO, 2014).

Na teoria das bandas, os elétrons podem realizar uma transição do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para os orbitais moleculares mais baixo desocupado (LUMO). Desse modo, são nomeados como orbitais moleculares ocupados de banda de valência e os orbitais não ocupados de banda de condução (TRO, 2014).

Materiais para aplicação em eletrônica são classificados em três categorias: isolantes, semicondutores e condutores, baseado em suas propriedades eletrônicas referindo à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, especialmente em relação ao seu band gap, conforme exemplificado na figura 3. O band gap, como citado anteriormente, é a diferença entre a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO), o que corresponde a energia mínima necessária para que o elétrons transite de uma banda para outra (WANG; MEYHOFER; REDDY, 2020). Destaca-se que essa classificação é válida para sólido, mas neste trabalho foi adaptada para moléculas.

Figura 3 - Representação da diferença de energia



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O transporte elétrico em metais macroscópicos é descrito pela lei de Ohm, na qual a corrente elétrica é proporcional a voltagem aplicada e inversamente proporcional a resistência (equação 2).

$$I = \frac{E}{R} \quad (2)$$

Na qual,

- I: Corrente elétrica (Ampère – A);
- E: Potencial elétrico (Volt - V);
- R: Resistência (Ohm – Ω).

E o inverso da resistência corresponde a condutância, que pode ser expresso pelo quociente da área transversal pelo comprimento na direção de propagação do sistema (CUEVAS; SCHEER, 2010; LAGE, 2020).

$$G = k \frac{A}{l} = \frac{1}{R} \quad (3)$$

Em que, os termos mencionado representam:

- G: Condutância (Siemens – S ou Ohm – Ω^{-1});
- k: Condutividade elétrica (Siemens por metro – S/m);

- A: Área Transversal (Metro quadrado – m²);
- l: Comprimento (Metro – m);
- R: Resistência (Ohm – Ω);

No entanto, conceitos como a lei de Ohm não é aplicável na escala atômica. Sistemas na escala nanométrica sofrem efeitos quânticos, na qual esses efeitos desempenham papel fundamental nas propriedades de transporte. Deste modo, o presente trabalho utiliza-se do formalismo de Landauer-Büttiker para descrever as propriedades do transporte elétrico, dentro das abordagens existentes (CUEVAS; SCHEER, 2010).

3.2.1.1 Função de transmissão

A transmissão, no contexto da eletrônica molecular, refere-se à probabilidade de um elétron atravessar uma barreira de potencial. A função de transmissão é determinada a partir da matriz de espalhamento, na qual descreve como os estados eletrônicos são afetados ao atravessar a barreira.

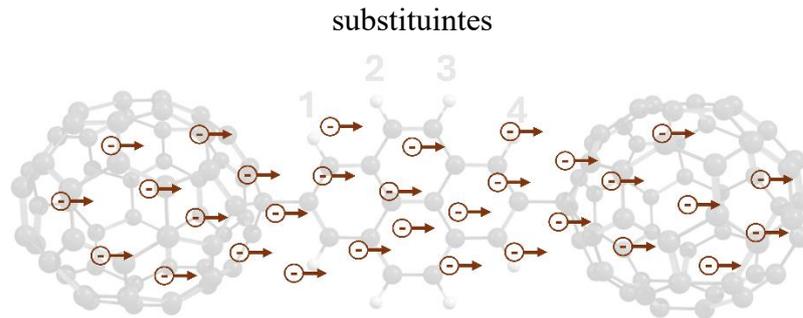
$$T(E) = \frac{4\Gamma_L \Gamma_R}{(E - \epsilon_f)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (4)$$

Em que, os termos descritos na função representam:

- $T(E)$: Função de transmissão;
- Γ_L : Taxa de espalhamento associada à barreira de potencial referente ao eletrodo da esquerda;
- Γ_R : Taxa de espalhamento associada à barreira de potencial referente ao eletrodo da direita;
- ϵ_f : Energia do nível de Fermi.

A nomenclatura de "eletrodo da esquerda" e "eletrodo da direita" é utilizada para diferenciar os eletrodos, indicando que o fluxo de elétrons ocorre da esquerda para a direita, conforme figura 4. Assim, o eletrodo da esquerda corresponde ao ânodo, enquanto o eletrodo da direita corresponde ao cátodo.

Figura 4 - Representação do fluxo de elétrons em um modelo de dispositivo contendo

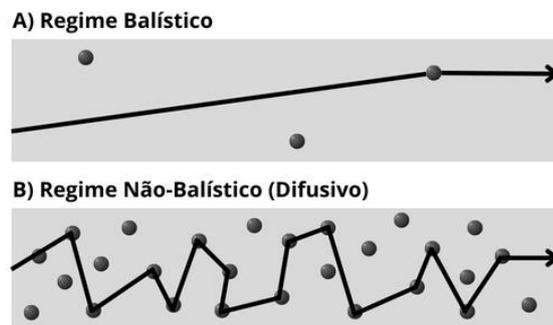


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

3.2.1.2 Corrente elétrica e condutância elétrica

No final de 1950, Rolf Landauer apresentava a ideia de que as propriedades de transporte, como a condutância e corrente elétrica, estão intimamente relacionadas à probabilidade de transmissão de um elétron atravessar o sistema, seguindo um regime balístico (figura 5) através da região de espalhamento (figura 6) (CUEVAS; SCHEER, 2010; LAGE, 2020). Destaca-se que, nessa abordagem, a corrente elétrica é proporcional à probabilidade de transmissão.

Figura 5 - Representação do modelo balístico e difusivo



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 6 - Representação da região de espalhamento em um modelo de dispositivo molecular



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Portanto, a fórmula geral para a condutância, na qual a transmissão é avaliada na energia de Fermi, a partir do formalismo de Landauer-Büttiker, é dado por (CUEVAS; SCHEER, 2010; LAGE, 2020):

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_f) \quad (5)$$

Na qual, os termos mencionados são:

- G : Condutância;
- e : Carga do elétron;
- h : Constante de Planck;
- $T(E_f)$: Função de transmissão no nível de Fermi.

Destaca-se o termo $2e^2/h$, pois é uma constante denominada como unidade quântica de condutância (G_0), no qual seu valor é $(12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$.

Como citado anteriormente, a corrente elétrica é derivada do formalismo de Landauer-Büttiker, portanto a fórmula geral para a corrente elétrica é dada como:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E) [f_L(E) - f_R(E)] \quad (6)$$

Na qual, os termos descritos são:

- $I(V)$: Corrente elétrica em função de um potencial;
- e : Carga do elétron;
- h : Constante de Planck;
- $T(E)$: Função de transmissão;
- $f_L(E)$: Função de distribuição do eletrodo da esquerda;
- $f_R(E)$: Função de distribuição do eletrodo da direita.

Os eletrodos são populados por elétrons descritos pela distribuição de Fermi-Dirac, funções de distribuição citado acima, na qual é representada por:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)} + 1} \quad (7)$$

Sendo,

- E : Energia eletrônica;
- μ : Potencial químico;
- K : Constante de Boltzmann;
- T : Temperatura.

A formulação original de Landauer, tratava-se apenas de dispositivos contendo dois terminais, porém, anos mais tarde, foi generalizada por Büttiker para dispositivos com um número arbitrário de terminais sob a ação de um campo magnético. Essa forma generalização é conhecida como o formalismo de Landauer-Büttiker (BORBA, 2005; LAGE, 2020).

3.2.2 Transporte Térmico

O Coeficiente de Seebeck (potência térmica) é uma propriedade relacionada ao transporte de calor, na qual está relacionada com a magnitude de uma tensão elétrica ocasionada em resposta a uma diferença de temperatura aplicada em um material. Esse potencial depende da temperatura e da estrutura cristalina do material. Em geral, existem duas contribuições principais para a energia térmica: a eletrônica e a contribuição dos fônons, o chamado arrasto de fônons, na qual tem baixa contribuição. De modo geral, metais e semicondutores apresentam alto coeficiente de Seebeck (CUEVAS; SCHEER, 2010). Comparando ambos, os semicondutores apresentam valores maiores, em razão de sua baixa condutividade elétrica. A maioria dos metais possuem coeficientes de Seebeck na ordem de $10 \mu\text{VK}^{-1}$ (ROWE, 2018). Os semicondutores podem ser dopados com uma quantidade excessiva de elétrons ou buracos e, portanto, podem ter grandes valores negativos (para materiais do tipo n) ou positivos (para materiais do tipo p) de energia térmica, dependendo da carga dos portadores em excesso. Se o transporte for assumido como coerente em fase (sem espalhamento inelástico), a contribuição eletrônica para a energia térmica pode ser expressa em termos da função de transmissão $\tau(E)$. Observe que, dependendo da posição da energia de Fermi em relação aos níveis moleculares, o coeficiente de Seebeck pode ser positivo ou negativo. Se a energia de Fermi estiver mais próxima do orbital HOMO, o sinal é positivo e fala-se em transporte dominado por buracos. Se, ao contrário, o orbital LUMO estiver mais próximo da energia de Fermi, então a potência térmica é negativa e um tem transporte dominado por elétrons. Como citado anteriormente, coeficiente de Seebeck é uma propriedade que relaciona temperatura, função de transmissão e depende da energia de Fermi, portanto, sua forma geral é descrita como (CUEVAS; SCHEER,

2010):

$$S(T) = -L |e| T \left(\frac{d \ln \tau(E)}{dE} \right)_{E=E_f} \quad (8)$$

Na qual, os termos descritos representam:

- $S(T)$: Coeficiente de Seebeck em função da temperatura;
- L : número de Lorentz;
- e : Carga do elétron;
- T : Temperatura;
- $\tau(E)$: Função de Transmissão;
- E_f : Energia de Fermi.

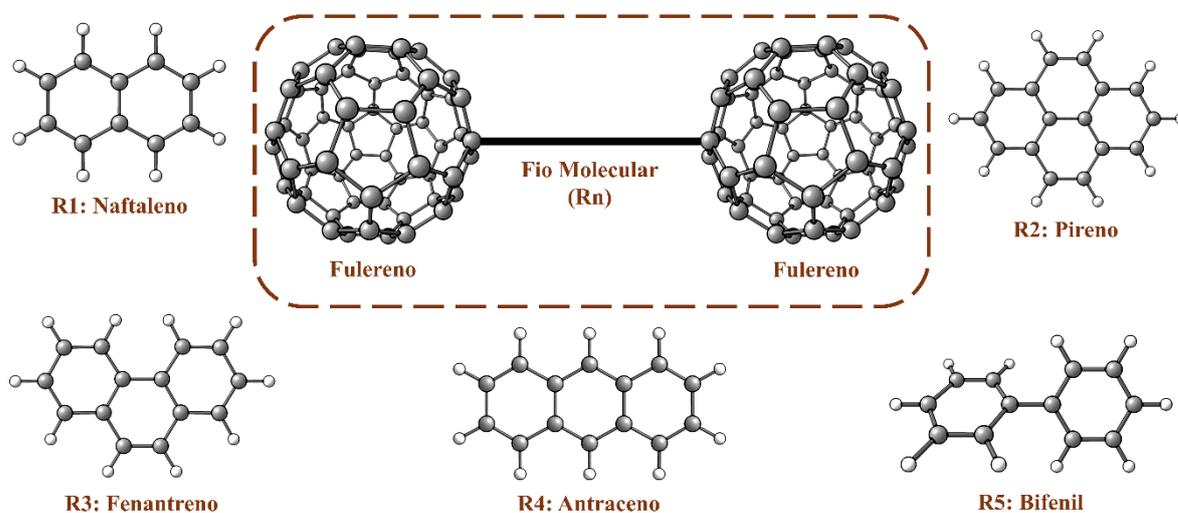
A partir dessa fundamentação teórica usaremos os conceitos citados para calcular e discorrer sobre as propriedades de transporte dos sistemas apresentados a seguir.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

4.1 Diferentes dispositivos de junção

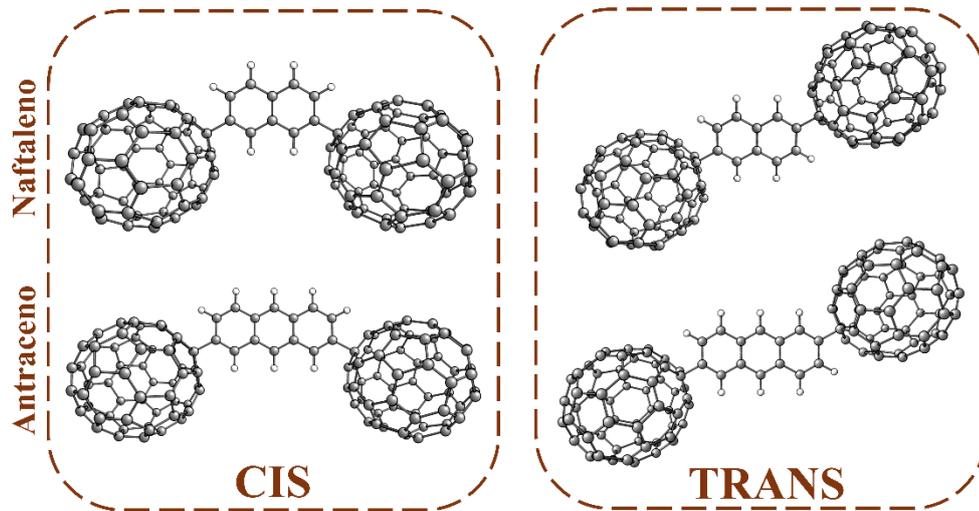
Inicialmente, as moléculas fulereno (C₆₀), antraceno, bifenil, fenantreno, naftaleno e pireno, foram otimizadas individualmente a partir do cálculo de otimização de geometria realizado utilizando o método teoria do funcional de densidade ao nível B3LYP-D3/6-31G(d), utilizando o programa Gaussian09. Em seguida, foram construídos modelos moleculares de maneira que o fulereno atue como eletrodo e as outras moléculas como sistemas condutores (figura 7), totalizando sete estruturas, especificamente os sistemas contendo antraceno e naftaleno foram construídas em duas conformações diferentes, denominadas como cis e trans, conforme a figura 8. Esses modelos foram construídos utilizando uma unidade do composto aromático. As estruturas foram construídas utilizando o programa gráfico de modelagem molecular, GaussView.

Figura 7 - Representação dos sistemas químicos estudados



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 8 - Representação dos modelos nomeados como cis e trans



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Com as estruturas otimizadas, elas foram submetidas a cálculos de frequências vibracionais e energia dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, realizados utilizando método DFT ao nível B3LYP-D3/6-31G(d), com objetivo de analisar a estrutura eletrônica dos sistemas investigados.

A seguir, foi realizada a extração da matriz de overlap do arquivo de output, para a realização de cálculos para a obtenção das propriedades elétricas e térmicas, código desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

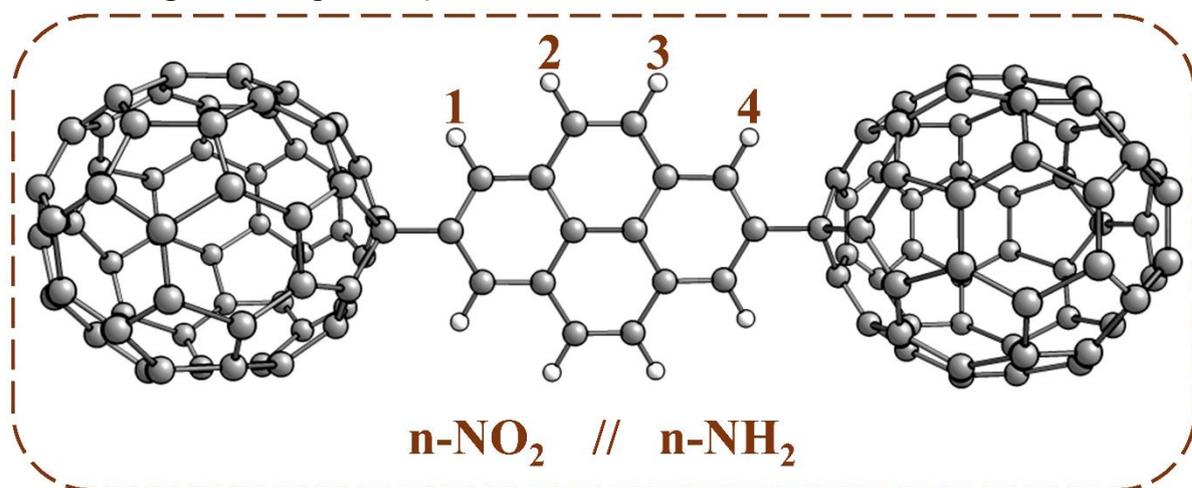
Posteriormente, foram realizados cálculos de função transmissão (equação 4), corrente elétrica (equação 6), condutância elétrica (equação 5) e coeficiente de Seebeck (equação 8), calculado a 30 K, utilizando o programa Spyder, na qual é um ambiente de desenvolvimento integrado para programação na linguagem Python. Código também desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

4.2 Modificação no dispositivo de junção

Para a avaliação dos efeitos dos substituintes no fio molecular, foram, inicialmente, construídos modelos de maneira que o fulereno atue como eletrodo, o pireno atue como fio condutor e as moléculas NO₂ e NH₂ atuem como substituintes, na qual o NO₂ atue como retirador de elétrons e NH₂ como doador de elétrons, em 4 posições diferentes, totalizando oito sistemas, conforme a figura 9. As posições foram definidas de maneira intencionada, na qual o programa reconhece e diferencia as posições. Esses sistemas foram construídos utilizando o

programa gráfico de modelagem molecular, GaussView, e foi realizado cálculo de otimização de geometria realizado utilizando o método teoria do funcional de densidade ao nível B3LYP-D3/6-31G(d), utilizando o programa Gaussian09.

Figura 9 - Representação dos sistemas estudados contendo substituintes



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Com as estruturas otimizadas, elas foram submetidas a cálculos de frequências vibracionais e energia dos orbitais moleculares de Kohn-Sham, realizados utilizando método DFT ao nível B3LYP-D3/6-31G(d), com objetivo de analisar a estrutura eletrônica dos sistemas investigados.

A seguir, foi realizada a extração da matriz de overlap do arquivo de output, para a realização de cálculos para a obtenção das propriedades elétricas e térmicas, código desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

Posteriormente, foram realizados cálculos de função transmissão (equação 4), corrente elétrica (equação 6), condutância elétrica (equação 5) e coeficiente de Seebeck (equação 8), calculado a 30 K, utilizando o programa Spyder, na qual é um ambiente de desenvolvimento integrado para programação na linguagem Python.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Diferentes dispositivos de junção

Em decorrência da otimização de geometria dos sistemas e dos cálculos de frequências vibracionais e energia dos orbitais moleculares de Kohn-Sham (HOMO e LUMO) é possível obter e analisar os band gap dos sistemas de interesse. Comparando-os com a energia de gap unicamente da molécula da junção, possibilitou avaliar a influência dos diferentes compostos aromáticos quando atuados como fio condutor. Conforme a tabela 1, é exposto que quando o dispositivo de junção atua em um dispositivo como um fio condutor a energia de gap diminui em média de 20 vezes em comparação com a molécula isolada.

Tabela 1 - Energia de gap dos fios moleculares e sistemas estudados

Sistema	E_{gap} – Fio Molecular (eV)	E_{gap} – Dispositivo (eV)
C60-Antraceno-cis-C60	3,59	0,20
C60-Antraceno-trans-C60	3,59	0,22
C60-Bifenil-C60	5,37	0,21
C60-Fenantreno-C60	4,74	0,21
C60-Naftaleno-cis-C60	4,83	0,26
C60-Naftaleno-trans-C60	4,83	0,25
C60-Pireno-C60	3,84	0,22

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Realizando uma comparação entre os sistemas estudados com outros sistemas, na qual apresenta eletrodos (ouro e grafeno) e fios de junções diferentes, é notável a diferença entre as energias de gap dos dispositivos, conforme tabela 2. Quando comparados os objetos de estudo com os objetos de referência, nota-se que os dispositivos estudados apresentam um band gap 10 vezes menor em comparação com os dispositivos que possuem eletrodo de ouro e 30 vezes menor os dispositivos que possuem eletrodo de grafeno.

Tabela 2 - Energia de gap de dispositivos moleculares

Sistema	E_{gap} – Dispositivo (eV)	Metodologia	Ref.
C60-Antraceno-cis-C60	0,20	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
C60-Antraceno-trans-C60	0,22	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
C60-Bifenil-C60	0,21	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
C60-Fenantreno-C60	0,21	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
C60-Naftaleno-cis-C60	0,26	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
C60-Naftaleno-trans-C60	0,25	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
C60-Pireno-C60	0,22	DFT – B3LYP/6-31G(d)	-
Au-Ph ₃ SH_Si ₂ x ₂ _PhSH-Au	2,20	DFT – B3LYP/6-31G(d)	(YIN et al., 2024)
Grap-B ₃ As ₃ H ₆ -Grap	6,47	DFT – B3LYP/6-311G(d,p)	(GAJJAR; TRIVEDI; ROY, 2024)
Grap-Al ₃ As ₃ H ₆ -Grap	4,86	DFT – B3LYP/6-311G(d,p)	(GAJJAR; TRIVEDI; ROY, 2024)
Grap-Ga ₃ P ₃ H ₆ -Grap	5,59	DFT – B3LYP/6-311G(d,p)	(GAJJAR; TRIVEDI; ROY, 2024)
Au-3n-Au	1,97	DFT	(AL-MAMMORY; AL-OWAEDI; AL-ROBAYI, 2021)
Au-9n-Au	1,42	DFT	(AL-MAMMORY; AL-OWAEDI; AL-ROBAYI, 2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Outro ponto a se observar é que os dispositivos estudados apresentam características de semicondutores baseado no band gap, comparando com alguns exemplos de semicondutores apresentados na tabela 3.

Destaca-se que os dispositivos estudados apresentam um band gap 10 a 30 vez menores do que os da literatura (Tabela 2) e menores que os semicondutores sólidos apresentados na tabela 3, logo os objetos de estudo apresentam uma energia menor para ocorrer transferência de elétrons do orbital HOMO para o LUMO e, como consequência, influência as propriedades de transporte elétrico e térmico.

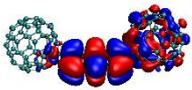
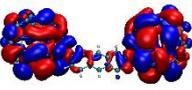
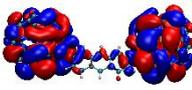
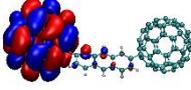
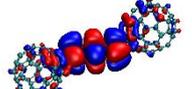
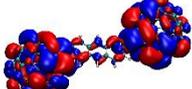
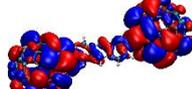
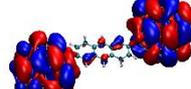
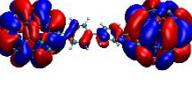
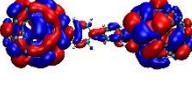
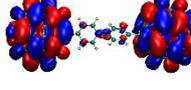
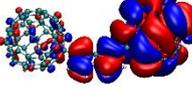
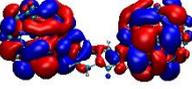
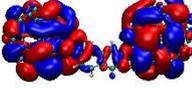
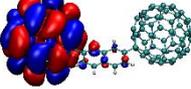
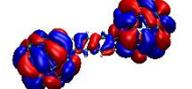
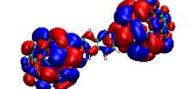
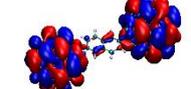
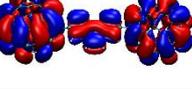
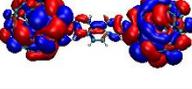
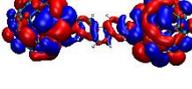
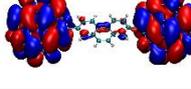
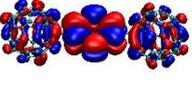
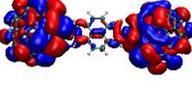
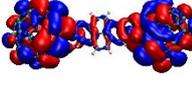
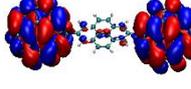
Tabela 3 - Energia de gap de semicondutores

Material	E_{gap} (eV)	Ref.
CdSe	1,74	(SINGH; GOYAL; DEVLAL, 2018)
CdTe	1,44	(SINGH; GOYAL; DEVLAL, 2018)
ZnS	3,68	(SINGH; GOYAL; DEVLAL, 2018)
ZnSe	2,70	(SINGH; GOYAL; DEVLAL, 2018)
ZnTe	2,39	(SINGH; GOYAL; DEVLAL, 2018)
InP	1,42	(MASSIDDA et al., 1990)
InAs	0,42	(MASSIDDA et al., 1990)
InSb	0,24	(MASSIDDA et al., 1990)
Ge	0,80	(ISHIKAWA et al., 2003)

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A tabela 4 apresenta os orbitais moleculares de fronteira dos sistemas estudados, na qual indica a possibilidade da formação de um canal para o transporte de elétrons, observado a partir da densidade eletrônica dos modelos. Os orbitais HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) são os orbitais que dominam o transporte de cargas, e os observando notam-se o mesmo comportamento para todos os sistemas, no qual o sistema como todo contribui para o transporte de elétrons, o que possibilita a formação de um canal (WANG; MEYHOFER; REDDY, 2020). Diferentemente, dos orbitais HOMO-1 e LUMO+1, que apresentam comportamentos diferentes dependendo do sistema. No caso LUMO+1, a contribuição é predominantemente nos dois eletrodos, exceto no sistema antraceno-cis e naftaleno-cis, em que a contribuição é predominantemente em um único eletrodo. Quando comparado ao orbital HOMO-1, é perceptível que a contribuição do fio molecular está presente em todos os sistemas, variando, entre os sistemas, a contribuição dos eletrodos.

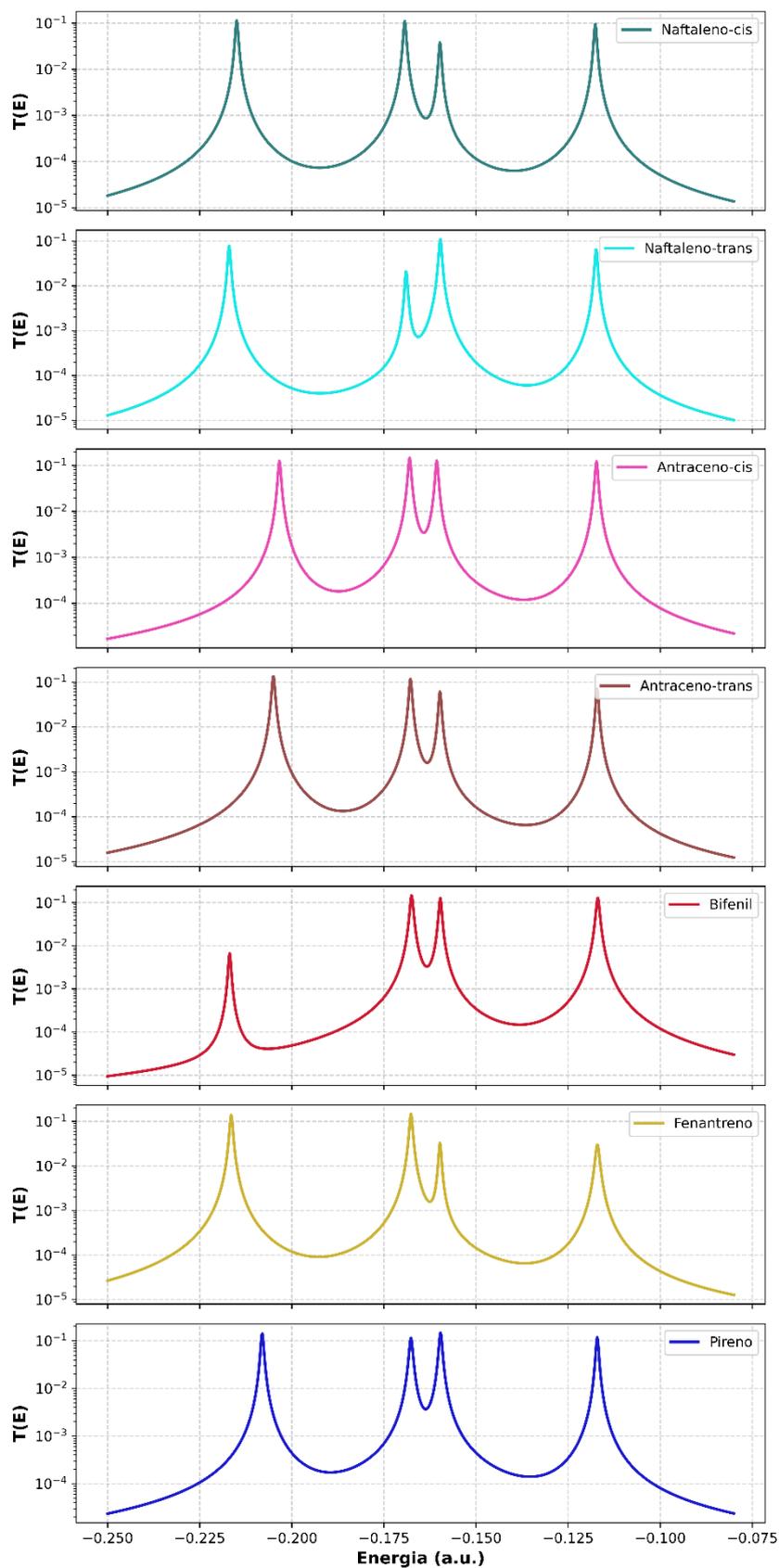
Tabela 4 - Orbitais moleculares dos sistemas e sua respectiva energia

Sistema	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
Antraceno-cis				
	-0,20330 a.u.	-0,16798 a.u.	-0,16061 a.u.	-0,11729 a.u.
Antraceno-trans				
	-0,20499 a.u.	-0,16777 a.u.	-0,15976 a.u.	-0,11709 a.u.
Bifenil				
	-0,21685 a.u.	-0,16746 a.u.	-0,15968 a.u.	-0,11692 a.u.
Naftaleno-cis				
	-0,21493 a.u.	-0,16932 a.u.	-0,15976 a.u.	-0,11760 a.u.
Naftaleno-trans				
	-0,21698 a.u.	-0,16893 a.u.	-0,15968 a.u.	-0,11736 a.u.
Fenantreno				
	-0,21643 a.u.	-0,16763 a.u.	-0,15976 a.u.	-0,11703 a.u.
Pireno				
	-0,20802 a.u.	-0,16764 a.u.	-0,15961 a.u.	-0,11707 a.u.

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

É a partir do cálculo da função de transmissão é possível calcular as propriedades do transporte elétrico e térmico. Ao analisar o gráfico da função transmissão calculada (figura 10) é possível observar a diferença de energia de gap dos sete sistemas, sendo coerente com a Tabela 1. Nota-se o comportamento dos sistemas, no gráfico de função de transmissão, possui características semelhantes, como as energias dos orbitais moleculares e a ordem de grandeza dos picos de transmissão. Os picos característicos representam as regiões de maior probabilidade de ocorrer transferência de elétrons, que correspondem aos orbitais moleculares, orbitais HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1, da esquerda para direita, respectivamente.

Figura 10 - Função de transmissão calculada

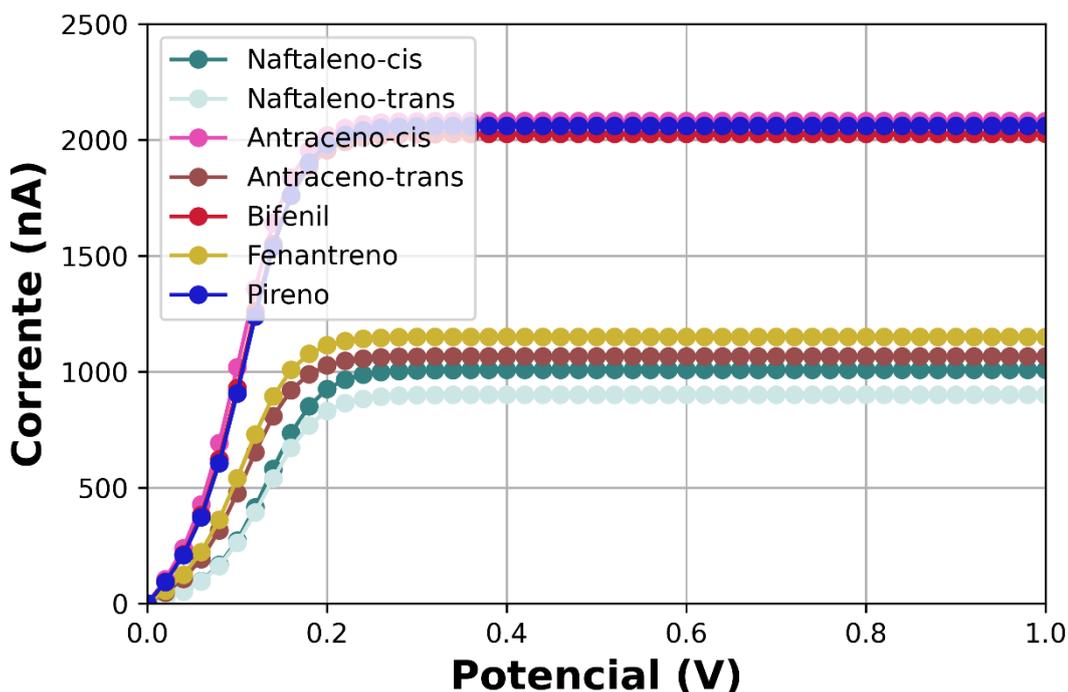


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os setes sistemas analisados, possuem o mesmo comportamento no gráfico de corrente elétrica, conforme a figura 11, como também nas propriedades estudadas anteriormente. A ideia central é ao aplicar um potencial (V) tem-se como resposta dados de corrente elétrica (nA), portanto nos sistemas estudados, basta uma modesta aplicação de potencial para que os sistemas respondem e brevemente atingem seu ponto de saturação de corrente. Observa-se que os sistemas contendo antraceno-cis, bifenil e pireno como fio condutor são os sistemas que apresentam a maior corrente elétrica em comparação aos outros sistemas estudados, cerca de 2000 nA, e os demais sistemas em torno de 1000 nA. Outro ponto a se observar, são os sistemas contendo duas conformações, antraceno e naftaleno, na qual verifica-se que os sistemas configurados na posição denominada cis possuem uma maior capacidade de corrente comparados aos sistemas trans, adicionalmente, o sistema contendo antraceno-cis possui uma maior saturação de corrente comparado ao naftaleno-cis, o diferencial está no antraceno que possui um anel aromático a mais. Portanto, nota-se que o número de anéis aromáticos e sua disposição na molécula influência na capacidade máxima de corrente no fio condutor.

De acordo com o trabalho de Gajjar at al, na qual estuda seis sistemas $X_3P_3H_6$ e $X_3As_3H_6$ (onde X representa B, Al e Ga), com eletrodo de grafeno, e suas características relacionadas à corrente elétrica, as quais são obtidas pela aplicação das tensões de polarização de 0 a +1 V. Ao comparar ambos os trabalhos se nota que os sistemas de Gajjar at al demanda uma maior aplicação de tensão de polarização para que os sistemas atingem a máxima de corrente elétrica. Na discussão do trabalho, os autores apresentam que os dispositivos contendo Boro apresentam os melhores resultados em comparação aos outros sistemas, cerca de 2000 nA, enquanto os dispositivos contendo alumínio cerca de 500 nA, assim verificando a influência de diferentes elementos da família do Boro. Ao confrontar os resultados do trabalho de Gajjaar at al com esse trabalho observa-se que o comportamento e a tensão aplicada para atingir o ponto de saturação de corrente são diferentes, porém existe semelhança na corrente máxima atingida.

Figura 11 - Corrente elétrica calculada



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Comparando a corrente elétrica calculado dos sistemas com a sua respectiva condutância calculada, observa-se uma concordância, apesar de uma pequena discrepância em valores absolutos, porém avaliando em escala de grandeza se observa que está de acordo.

Avaliando a condutância elétrica, a partir de dados experimentais e estudos teóricos conforme tabela 5, em comparação com outros dispositivos moleculares, é notável que a ordem de grandeza é semelhante entre os sistemas, variando na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} , expondo que os sistemas estudados são coerentes. Observa-se que os dispositivos de referência apresentam eletrodo de ouro, em contraponto ao estudado, eletrodo de fulereno (C60). Esse fato evidencia que um dispositivo composto exclusivamente por carbono apresenta características semelhantes a dispositivos contendo metais e outros átomos.

Tabela 5 - Condutância elétrica de dispositivos moleculares

Sistema	G/G0 – Calculada	G/G0 – Experimental	Metodologia	Ref.
C60-Antraceno-cis-C60	3,45 E ⁻⁰³	-	Landauer-Büttiker	-
C60-Antraceno-trans-C60	1,66 E ⁻⁰³	-	Landauer-Büttiker	-
C60-Bifenil-C60	3,34 E ⁻⁰³	-	Landauer-Büttiker	-
C60-Fenantreno-C60	1,98 E ⁻⁰³	-	Landauer-Büttiker	-
C60-Naftaleno-cis-C60	9,64 E ⁻⁰⁴	-	Landauer-Büttiker	-
C60-Naftaleno-trans-C60	9,05 E ⁻⁰⁴	-	Landauer-Büttiker	-
C60-Pireno-C60	3,65 E ⁻⁰³	-	Landauer-Büttiker	-
Au-2b-Au	3,7 E ⁻⁰⁴	4,4 E ⁻⁰⁴	Landauer-Büttiker e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-3b-Au	1,3 E ⁻⁰⁴	2,2 E ⁻⁰⁴	Landauer-Büttiker e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-5b-Au	5,9 E ⁻⁰⁴	7,8 E ⁻⁰⁴	Landauer-Büttiker e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-6b-Au	7,1 E ⁻⁰³	1,0 E ⁻⁰⁴	Landauer-Büttiker e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-DAB-Au	-	8,0 E ⁻⁰⁴	STM	(ISSHIKI et al., 2018)
Au-BPY-Au	-	6,3 E ⁻⁰⁴	STM	(ISSHIKI et al., 2018)
Au-PY1-Au	-	4,47 E ⁻⁰⁴	STM e MCBJ	(MORENO- GARCÍA et al., 2013)
Au-CN1-Au	-	1,79 E ⁻⁰⁵	STM e MCBJ	(MORENO- GARCÍA et al., 2013)
Au-SH1-Au	-	1,79 E ⁻⁰³	STM e MCBJ	(MORENO- GARCÍA et al., 2013)
Au-NH ₂ 1-Au	-	6,31 E ⁻⁰⁴	STM e MCBJ	(MORENO- GARCÍA et al., 2013)
Au-3n-Au	9,7 E ⁻⁰³		Programa Gollum	(AL-MAMMORY et al., 2021)
Au-9n-Au	2,7 E ⁻⁰⁴		Programa Gollum	(AL-MAMMORY et al., 2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O Coeficiente de Seebeck (potência térmica) é uma propriedade relacionada ao transporte de calor, na qual está relacionada com a magnitude de uma tensão elétrica ocasionada

em resposta a uma diferença de temperatura aplicada em um material. Percebe-se que nos modelos estudados possui uma semelhança nos dados obtidos, destacando a mesma ordem de grandeza, exceto o pireno que apresenta um valor 10 vezes menor, conforme tabela 6.

Tabela 6 - Coeficiente de Seebeck de dispositivos moleculares

Sistema	V/K - Calculado	V/K - Experimental	Metodologia	Ref.
C60-Antraceno-cis-C60	1,75 E ⁻⁰⁶	-	Eq. 6	-
C60-Antraceno-trans-C60	4,86 E ⁻⁰⁶	-	Eq. 6	-
C60-Bifenil-C60	2,65 E ⁻⁰⁶	-	Eq. 6	-
C60-Fenantreno-C60	9,74 E ⁻⁰⁶	-	Eq. 6	-
C60-Naftaleno-cis-C60	5,99 E ⁻⁰⁶	-	Eq. 6	-
C60-Naftaleno-trans-C60	8,28 E ⁻⁰⁶	-	Eq. 6	-
C60-Pireno-C60	-2,60 E ⁻⁰⁷	-	Eq. 6	-
Au-2b-Au	3,7 E ⁻⁰⁶	3,7 E ⁻⁰⁶	Eq. 6 e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-3b-Au	4,5 E ⁻⁰⁶	4,5 E ⁻⁰⁶	Eq. 6 e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-5b-Au	6,9 E ⁻⁰⁶	7,1 E ⁻⁰⁶	Eq. 6 e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-6b-Au	6,4 E ⁻⁰⁶	6,1 E ⁻⁰⁶	Eq. 6 e STM-BJ	(NAHER et al., 2021)
Au-3n-Au	-6,00 E ⁻⁰⁶	-	Programa Gollum	(AL-MAMMORY et al., 2021)
Au-9n-Au	1,50 E ⁻⁰⁵	-	Programa Gollum	(AL-MAMMORY et al., 2021)
Au-Meta-OPE3 1-Au	-1,40 E ⁻⁰⁶	1,35 E ⁻⁰⁵	DFT+ Σ e STM-BJ	(YAN et al., 2024)
Au-Meta-OPE3 3-Au	2,04 E ⁻⁰⁵	1,82 E ⁻⁰⁵	DFT+ Σ e STM-BJ	(YAN et al., 2024)
Se	9,00 E ⁻⁰⁴	-	-	(GUAN; OUYANG, 2021)
Te	5,00 E ⁻⁰⁴	-	-	(GUAN; OUYANG, 2021)
PPY	1,00 E ⁻⁰⁵	-	-	(GUAN; OUYANG, 2021)
Poli (Ni-ett)	-1,25 E ⁻⁰⁴	-	-	(GUAN; OUYANG, 2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Vale destacar que, o sistema contendo pireno apresenta valor negativo de coeficiente de Seebeck, os demais apresentam valores positivos. Os valores do coeficiente de Seebeck dependem do nível de fermi em relação às energias dos orbitais moleculares, sendo o nível de

fermi influenciado pelo orbital dominante no transporte. Os valores negativos estão relacionados a aproximação do nível de fermi ao orbital LUMO e o transporte é dominado por elétrons, excesso de elétrons. Os valores positivos estão relacionados a aproximação do nível de fermi ao orbital HOMO e o transporte é dominado por buracos, deficiência de elétrons. Portanto o sistema pireno é influenciado pelo orbital LUMO e os demais sistemas pelo orbital HOMO. Outro ponto avaliado é a comparação com outros dispositivos moleculares e materiais, a partir de dados experimentais e estudos teóricos, permitindo notar que a ordem de grandeza é semelhante entre os sistemas, variando na faixa de 10^{-7} a 10^{-4} , expondo que os sistemas estudados são coerentes.

5.2 Modificação no dispositivo de junção

Em decorrência da otimização de geometria dos sistemas e dos cálculos de frequências vibracionais e energia dos orbitais moleculares de Kohn-Sham (HOMO e LUMO) é possível obter e analisar os band gap dos sistemas de interesse. Avaliando o efeito da inserção de um substituinte doador (NH_2) ou retirador (NO_2) de elétrons no dispositivo de junção (pireno), nota-se que ao inserir o NO_2 apresentou uma mudança mínima no band gap para uma unidade menor em comparação com o fio sem modificação, diferentemente ao inserir o substituinte NH_2 , que apresentou uma mudança mínima para um valor maior (tabela 7). De modo geral, não apresenta mudanças significativas ao inserir esses substituintes específicos no fio molecular, portanto os dispositivos modificados mantêm as características de semicondutores baseado no band gap observados no estudo dos fios moleculares.

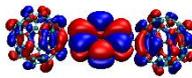
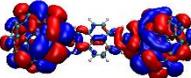
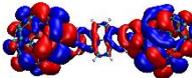
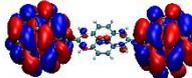
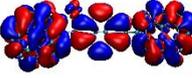
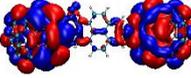
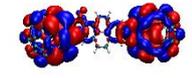
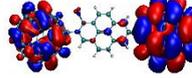
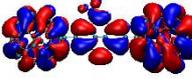
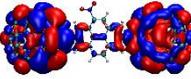
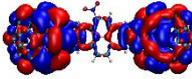
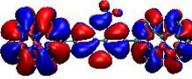
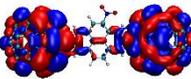
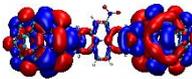
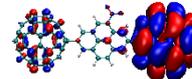
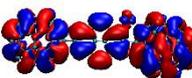
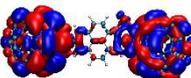
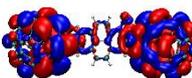
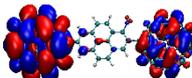
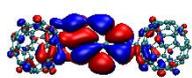
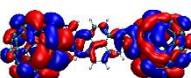
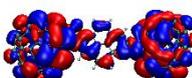
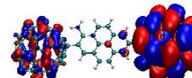
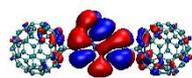
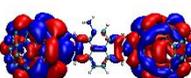
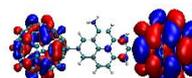
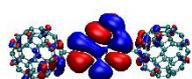
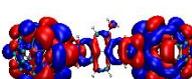
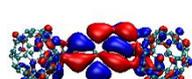
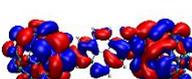
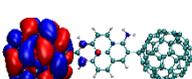
Tabela 7 - Energia de gap dos sistemas modificados

Sistema	$E_{\text{gap}} - \text{Dispositivo (eV)}$
P-NM	0,22
P-1-NO ₂	0,21
P-2-NO ₂	0,21
P-3-NO ₂	0,21
P-4-NO ₂	0,21
P-1-NH ₂	0,24
P-2-NH ₂	0,22
P-3-NH ₂	0,22
P-4-NH ₂	0,24

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A tabela 8 apresenta os orbitais moleculares de fronteira dos sistemas estudados, apesar das modificações realizadas, os dispositivos mantêm a possibilidade da formação de um canal para o transporte de elétrons. Os orbitais HOMO e LUMO são os orbitais que dominam o transporte de cargas, e observando eles notam-se o mesmo comportamento para todos os sistemas, no qual o sistema como todo contribui para o transporte de elétrons. Destacando os substituintes nos orbitais de Kohn-Sham, observa-se que os substituintes mais próximos dos eletrodos (posição 1 e 4) apresentam maior contribuição em comparação aos que estão no meio do fio (posição 2 e 3). No orbital HOMO-1, percebe-se que a modificação NO_2 segue o mesmo padrão do não modificado, uma distribuição da densidade por todo o dispositivo, o que não ocorre com a modificação NH_2 , em que a contribuição se concentra no fio de junção. No caso LUMO+1, a contribuição se origina principalmente dos eletrodos, mantendo esse padrão para os oito objetos de estudo.

Tabela 8 - Orbitais moleculares dos sistemas modificados e sua respectiva energia

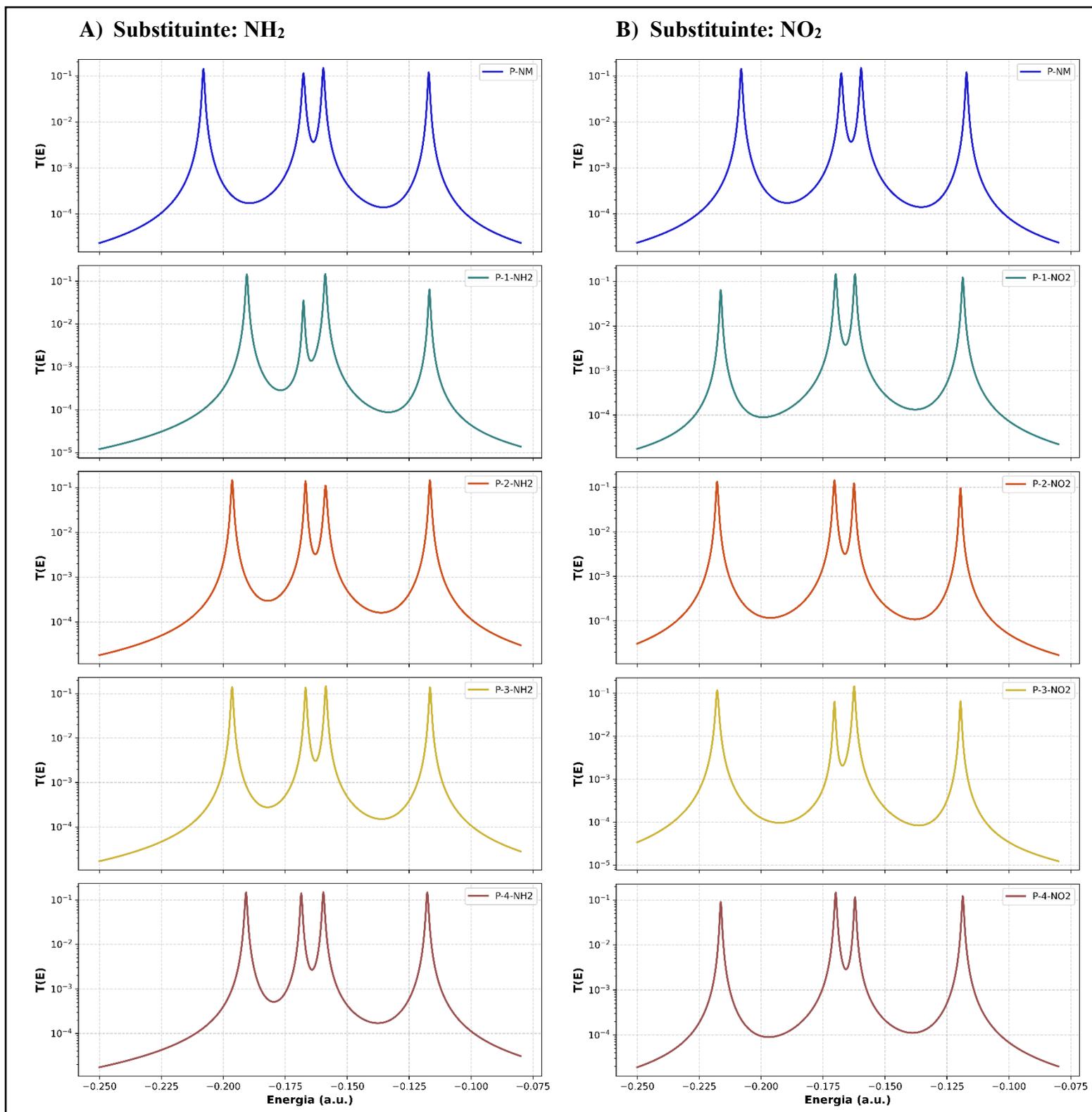
Sistema	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
P-NM				
	-0,20802 a.u.	-0,16764 a.u.	-0,15961 a.u.	-0,11707 a.u.
P-1-NO2				
	-0,21626 a.u.	-0,16989 a.u.	-0,16207 a.u.	-0,11857 a.u.
P-2-NO2				
	-0,21774 a.u.	-0,17039 a.u.	-0,16247 a.u.	-0,11952 a.u.
P-3-NO2				
	-0,21770 a.u.	-0,17039 a.u.	-0,16243 a.u.	-0,11950 a.u.
P-4-NO2				
	-0,21626 a.u.	-0,16989 a.u.	-0,16207 a.u.	-0,11857 a.u.
P-1-NH2				
	-0,19049 a.u.	-0,16762 a.u.	-0,15884 a.u.	-0,11680 a.u.
P-2-NH2				
	-0,19642 a.u.	-0,16679 a.u.	-0,15871 a.u.	-0,11657 a.u.
P-3-NH2				
	-0,19646 a.u.	-0,16676 a.u.	-0,15862 a.u.	-0,11652 a.u.
P-4-NH2				
	-0,19083 a.u.	-0,16852 a.u.	-0,15959 a.u.	-0,11766 a.u.

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O gráfico da função transmissão calculada (figura 12) é possível observar a diferença de energia de gap dos oitos sistemas, na qual é coerente com as energias de gap dos dispositivos (tabela 7). É observável que os sistemas estudados, apesar da substituição em diferentes posições, mantêm comportamentos semelhantes entre si, como as energias dos orbitais

moleculares e a ordem de grandeza dos picos de transmissão. Nota-se que o orbital HOMO-1 é o orbital que apresenta uma diferença em relação ao sistema P-NM para os modificados, em que modificações com NO₂ apresenta energia menor (deslocamento do pico para esquerda) em relação ao sistema sem modificação e os sistemas com modificação NH₂ apresenta maior energia (deslocamento do pico para direita). Como descrito anteriormente, os picos característicos representam as regiões de maior probabilidade de ocorrer transferência de elétrons, que corresponde aos orbitais moleculares, orbitais HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1.

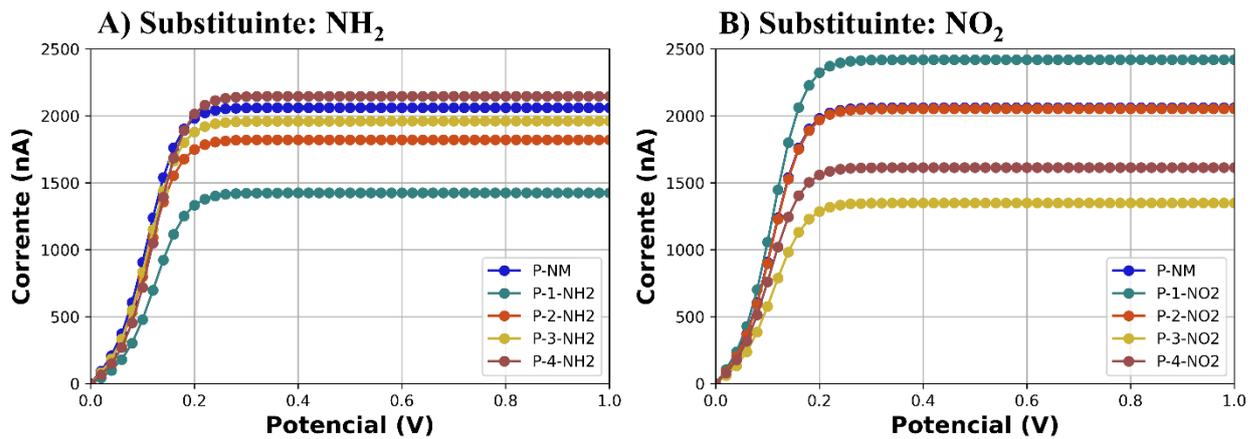
Figura 12 - Função de transmissão calculada para sistemas contendo NH_2 e NO_2 como substituintes no fio molecular



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

De modo geral, os sistemas analisados, possuem o mesmo comportamento no gráfico de corrente elétrica, conforme a figura 13. Com a ideia de aplicar um potencial (V) para obter como resposta a corrente elétrica (nA), nota-se que bastou uma modesta aplicação de potencial para que os sistemas respondem e brevemente atingem seu ponto de saturação de corrente, igualmente aos casos estudados no capítulo anterior.

Figura 13 - Corrente Elétrica calculada para sistemas contendo NH₂ e NO₂ como substituintes



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Observa-se que ao modificar o fio molecular com substituintes doadores de elétrons, exclusivamente na posição 4, o dispositivo apresenta ligeiro aumento na corrente elétrica, diferentemente da posição 2 e 3 que apresenta uma pequena diminuição na corrente, e na posição 1 há uma diminuição de cerca de 500 nA, em relação ao não modificado (P-NM). Observa-se que quando o NH₂, substituinte que contribui com elétrons no sistema, se distancia do eletrodo da esquerda maior sua corrente elétrica atingida. Notando que o fluxo de elétrons caminha do eletrodo da esquerda para eletrodo da direita, conforme a representação da figura 4, discutida anteriormente.

De outro lado, temos a adição de um retirador de elétrons (NO₂) que ao adicionar na posição 1 aumenta a corrente elétrica cerca de 500 nA, na posição 3 e 4 há uma queda na corrente elétrica e, por fim na posição 2 onde não apresenta nenhuma mudança, todos em relação ao sistema P-NM. O NO₂, que atua retirando elétrons do sistema, mais perto do eletrodo da esquerda maior a corrente elétrica atingida, efeito contrário do NH₂.

Avaliando a condutância elétrica, observa-se uma coerência com os dados obtidos na corrente elétrica, apesar de uma pequena discrepância em valores absolutos, porém avaliando em escala de grandeza se observa que está de acordo. Outro ponto, os sistemas contendo

substituintes não muda a escala de grandeza da condutância elétrica ao comparar com o sistema sem substituintes (tabela 9), e se mantém coerente com os dados experimentais e estudos teóricos exposto na tabela 4.

O Coeficiente de Seebeck (potência térmica) é uma propriedade relacionada ao transporte de calor, na qual está relacionada com a magnitude de uma tensão elétrica ocasionada em resposta a uma diferença de temperatura aplicada em um material. Percebe-se que nos modelos estudados apresentam uma coerência entre si (tabela 9), variando entre 10^{-7} e 10^{-6} , e com os dados experimentais e teóricos dispostos anteriormente (tabela 5).

Tabela 9 - Condutância elétrica e coeficiente de Seebeck dos sistemas modificados

Sistema	G/G0	S(30K)
P-NM	$3,65 \text{ E}^{-03}$	$-2,60 \text{ E}^{-07}$
P-1-NO2	$3,74 \text{ E}^{-03}$	$+6,10 \text{ E}^{-07}$
P-2-NO2	$3,22 \text{ E}^{-03}$	$+2,87 \text{ E}^{-06}$
P-3-NO2	$2,30 \text{ E}^{-03}$	$-6,92 \text{ E}^{-06}$
P-4-NO2	$2,90 \text{ E}^{-03}$	$+2,65 \text{ E}^{-06}$
P-1-NH2	$2,59 \text{ E}^{-03}$	$-8,54 \text{ E}^{-06}$
P-2-NH2	$2,31 \text{ E}^{-03}$	$-1,16 \text{ E}^{-06}$
P-3-NH2	$3,64 \text{ E}^{-03}$	$-9,94 \text{ E}^{-07}$
P-4-NH2	$2,96 \text{ E}^{-03}$	$-1,08 \text{ E}^{-06}$

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O sistema que não apresenta substituição possui valores do coeficiente de Seebeck negativo e, esse fato muda dependendo do substituinte e de seu posicionamento no sistema. Como citado anteriormente o coeficiente de Seebeck depende da energia de fermi em relação as energias dos orbitais moleculares, na qual os valores negativos estão relacionados a aproximação do nível de fermi ao orbital LUMO e o transporte é dominado por elétrons, excesso de elétrons. Enquanto, os valores positivos estão relacionados a aproximação do nível de fermi ao orbital HOMO e o transporte é dominado por buracos, deficiência de elétrons. Portanto os sistemas P-NM, P-3-NO2, P-1-NH2, P-2-NH2, P-3-NH2 e P-4-NH2 são influenciados pelo orbital LUMO e os demais sistemas pelo orbital HOMO. Destaca-se que todos os dispositivos contendo NH₂ como substituinte é influenciado pelo orbital LUMO.

6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o período de realização desse trabalho, buscou a investigação das propriedades elétricas e térmicas de dispositivos moleculares baseados em carbono, com diferentes dispositivos de junções. Na qual, foram realizados cálculos relativos as propriedades estruturais, elétrica e térmica, a nível molecular de um conjunto de sistemas, e avaliação das mesmas propriedades quanto ao efeito da inserção de substituinte no dispositivo de junção. E por fim, atingindo os objetivos propostos.

Os modelos moleculares contendo fulereno como eletrodo e bifenil, naftaleno, antraceno, fenantreno e pireno como os sistemas condutores foram construídos. Posteriormente, realizado cálculos relacionados a otimização de geometria utilizando DFT para poder analisar e estudar estrutura eletrônica dos sistemas investigados, a partir da análise dos orbitais de moleculares de Kohn-Sham, na qual resultou na possibilidade da formação de um canal para o transporte de elétrons nos dispositivos. A seguir, destaca-se que os dispositivos estudados apresentam um band gap 10 a 30 vez menores do que dispositivos e semicondutores da literatura, assim influenciando as propriedades relacionadas ao transporte quântico.

Ademais, em relação ao transporte eletrônico notou-se que o número de anéis aromáticos e sua disposição na molécula influência na capacidade máxima de corrente no fio condutor, na qual os sistemas antraceno-cis, bifenil e pireno apresentaram a maior capacidade de corrente, cerca de 2000 nA, comparando com os demais sistemas. Avaliando a condutância elétrica dos sistemas, nota-se que os valores estão na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} , mostraram-se consistentes com estudos de referência.

Para o transporte térmico avaliou o coeficiente de Seebeck observando que o sistema contendo pireno apresenta valor negativo, consequência da influência do orbital LUMO, os demais apresentam valores positivos, consequência da influência do orbital HOMO e pode-se observar que os objetos de estudo apresentam coerência com os objetos de estudos referenciados, na qual os diferentes sistemas estudados apresentam valores na faixa de 10^{-7} a 10^{-6} e os sistemas de referência na faixa de 10^{-7} a 10^{-4} .

Ao avaliar o efeito de substituintes inseridos no dispositivo de junção, foram selecionados dois substituintes, um retirador de elétrons (NO_2) e um doador de elétrons (NH_2), na qual foi inserido em quatro posições diferentes ao logo do fio molecular (pireno). Observou-se que essas modificações não alteraram significativamente o band gap, a possibilidade da

formação de um canal para o transporte quântico, condutância ou coeficiente de Seebeck, mantendo-se dentro das faixas esperadas. No entanto, observou mudanças na corrente elétrica variando entre ± 500 nA. Nota-se que quando o NH_2 , substituinte que contribui com elétrons no sistema, se distancia do eletrodo da esquerda maior sua corrente elétrica atingida. Em oposição, quando o NO_2 , substituinte que retira elétrons no sistema, se aproxima do eletrodo da esquerda maior sua corrente elétrica atingida. Por fim, destacando o efeito de modificações no dispositivo de junção, nota-se ao inserir substituintes doadores ou retirados aparentemente não apresentou mudanças significativas nas propriedades de transporte elétrico e térmico em comparação com o dispositivo sem modificação, porém vale destacar que essas mudanças podem ser significativas por estar sendo avaliadas na escala atômica.

De modo geral, os sistemas apresentam comportamentos coerente em relação as propriedades avaliadas, devido as características estruturais e composição semelhante dos dispositivos avaliados. Apresentou coerência nas propriedades de transporte elétrico e transporte térmico em relação aos objetos de referência, na qual contém eletrodo de ouro ou grafeno e diferentes dispositivos de junção. Vale destacar que a metodologia empregada foi capaz de distinguir a natureza química dos sistemas, apesar das semelhanças, conjuntamente apresentou resultados adequados e consistentes. A análise semiquantitativa confirmou a similaridade dos dispositivos baseados em carbono com dispositivos de metais, evidenciando o potencial desses sistemas para aplicações futuras em eletrônica molecular.

REFERÊNCIAS

About Nanotechnology. [s.d.]. Disponível em: <https://www.nano.gov/about-nanotechnology>. Acesso em: 30 jun. 2024.

AL-MAMMORY, Baraa A. A.; AL-OWAEDI, Oday A.; AL-ROBAYI, Enas M. Thermoelectric Properties of Oligoynes-Molecular Wires. **Journal of Physics: Conference Series**, [S. l.], v. 1818, n. 1, 2021. DOI: 10.1088/1742-6596/1818/1/012095.

ALVES, Gustavo Catão. Síntese e caracterização de fullerenos e fulleróis visando aplicações biológicas. [S. l.], p. 1–61, 2006.

ARGAMAN, Nathan; MAKOV, Guy. Density functional theory: An introduction. **American Journal of Physics**, [S. l.], v. 68, n. 1, p. 69–79, 2000. DOI: 10.1119/1.19375. Disponível em: <https://pubs.aip.org/ajp/article/68/1/69/1055364/Density-functional-theory-An-introduction>.

AZZOLINI, Natielle. Estudo dos efeitos dos conjuntos de base na descrição do espalhamento elétron-molécula. **Synergismus scientifica UTFPR**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 118–125–125, 2017.

BECKER, L.; BADA, J. L.; WINANS, R. E.; BUNCH, T. E. Fullerenes in Allende meteorite. **Nature**, [S. l.], v. 372, n. 6506, p. 507–507, 1994. DOI: 10.1038/372507a0. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/372507a0>.

BORBA, Helder Silveiro. **Teoria de Circuitos para a Estatística de Contagem de Carga**. 2005. Universidade Federal de Pernambuco, [S. l.], 2005.

BUTERA, Valeria. Density functional theory methods applied to homogeneous and heterogeneous catalysis: a short review and a practical user guide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 26, n. 10, p. 7950–7970, 2024. DOI: 10.1039/D4CP00266K. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D4CP00266K>.

CRAMER, Christopher J. **Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models**. [s.l.: s.n.], v. 43 DOI: 10.1021/ci010445m.

CUEVAS, Juan Carlos; SCHEER, Elke. **Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment**. [s.l.: s.n.], v. 1

CUEVAS, Juan Carlos; SCHEER, Elke. **Molecular Electronics**. [s.l.] : WORLD SCIENTIFIC, 2017. v. 15 DOI: 10.1142/10598. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/10598>.

DA SILVA, Rodrigo Azevedo Moreira. **Eletrônica Molecular: Estudo ab initio da Separabilidade Eletrodo/Molécula Orgânica**. [S. l.], 2013.

Density Functional (DFT) Methods. [s.d.]. Disponível em: <https://gaussian.com/dft/>. Acesso em: 28 ago. 2024.

DREXLER, K. Eric. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S. l.], v. 78, n. 9, p. 5275–5278, 1981. DOI: 10.1073/pnas.78.9.5275. Disponível em:

<https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.78.9.5275>.

FELICIANO, Giustino. **Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions**, by Giustino Feliciano. [s.l.: s.n.].

FEYNMAN, Richard P. There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. **Caltech Engineering and Science**, [S. l.], p. 22–36, 1960.

GAJJAR, Janvi V.; TRIVEDI, Sarthak J.; ROY, Debesh R. Group III Phosphide and Arsenide Clusters as Potential Candidates for Single Molecular Devices under DFT and NEGF Investigations. **ACS Applied Electronic Materials**, [S. l.], 2024. DOI: 10.1021/acsaelm.4c00822.

GANGULY, Subha; MUKHOPADHAYAY, SUNIT. Nano Science and Nanotechnology: Journey from Past to Present and Prospect in Veterinary Science and Medicine. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology (International Research Publication House, Delhi, India)**, [S. l.], v. 2, p. 79–83, 2011.

GUAN, Xin; OUYANG, Jianyong. Enhancement of the Seebeck Coefficient of Organic Thermoelectric Materials via Energy Filtering of Charge Carriers. **CCS Chemistry**, [S. l.], v. 3, n. 10, p. 2415–2427, 2021. DOI: 10.31635/ccschem.021.202101069.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física: Eletromagnetismo**. [s.l.] : LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016.

ISHIKAWA, Yasuhiko; WADA, Kazumi; CANNON, Douglas D.; LIU, Jifeng; LUAN, Hsin Chiao; KIMERLING, Lionel C. Strain-induced band gap shrinkage in Ge grown on Si substrate. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 82, n. 13, p. 2044–2046, 2003. DOI: 10.1063/1.1564868.

ISSHIKI, Yuji; FUJII, Shintaro; NISHINO, Tomoaki; KIGUCHI, Manabu. Fluctuation in Interface and Electronic Structure of Single-Molecule Junctions Investigated by Current versus Bias Voltage Characteristics. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 140, n. 10, p. 3760–3767, 2018. DOI: 10.1021/jacs.7b13694.

KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. [s.l.: s.n.]. v. 3 Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527600043>.

KROTO, H. W.; ALLAF, A. W.; BALM, S. P. C60: Buckminsterfullerene. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 91, n. 6, p. 1213–1235, 1991. DOI: 10.1021/cr00006a005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00006a005>.

LABANOWSKI, Jan K.; ANDZELM, Jan W. (ORG.). **Density Functional Methods in Chemistry**. New York, NY: Springer New York, 1991. DOI: 10.1007/978-1-4612-3136-3. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-3136-3>.

LAGE, Lucas Lopes. **Explorando propriedades de transporte elétrico e térmico, de Nanofitas de Graphyne**. 2020. Universidade Federal Fluminense, [S. l.], 2020.

LIN, Chun-Han; ROHILLA, Jyoti; KUO, Hsuan-Hung; CHEN, Chun-Yi; MARK CHANG, Tso-Fu; SONE, Masato; INGOLE, Pravin P.; LO, Yu-Chieh; HSU, Yung-Jung. Density-Functional Theory Studies on Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: Challenges and

Opportunities. **Solar RRL**, [S. l.], v. 8, n. 10, 2024. DOI: 10.1002/solr.202300948. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/solr.202300948>.

MANDLER, Daniel; TURYSAN, Iva. Applications of Self-Assembled Monolayers in Electroanalytical Chemistry. **Electroanalysis**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 207–213, 1996. DOI: 10.1002/elan.1140080302.

MASSIDDA, S.; CONTINENZA, A.; FREEMAN, A. J.; DE PASCALE, T. M.; MELONI, F.; SERRA, M. Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb. **Physical Review B**, [S. l.], v. 41, n. 17, p. 12079–12085, 1990. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.12079.

MIESSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A. **Química inorgânica**. 5. ed. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

MORENO-GARCÍA, Pavel et al. Single-molecule conductance of functionalized oligoynes: Length dependence and junction evolution. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 135, n. 33, p. 12228–12240, 2013. DOI: 10.1021/ja4015293.

MORGON, Nelson H.; CUSTÓDIO, Rogério. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.

NAHER, Masnun et al. Molecular Structure-(Thermo)electric Property Relationships in Single-Molecule Junctions and Comparisons with Single- And Multiple-Parameter Models. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 143, n. 10, p. 3817–3829, 2021. DOI: 10.1021/jacs.0c11605.

NIE, Hanqiu; ZHAO, Cong; SHI, Zujin; JIA, Chuancheng; GUO, Xuefeng. Single-Molecule Fullerenes: Current Stage and Perspective. **ACS Materials Letters**, [S. l.], v. 4, n. 6, p. 1037–1052, 2022. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.2c00247. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialslett.2c00247>.

PONTES, Renato Borges. **Investigação em eletrônica molecular: um estudo via cálculos de primeiros princípios**. 2007. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. DOI: 10.11606/T.43.2007.tde-05052009-185629. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-05052009-185629/>.

RANDEL, Jason C. et al. Unconventional molecule-resolved current rectification in diamondoid–fullerene hybrids. **Nature Communications**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 4877, 2014. DOI: 10.1038/ncomms5877. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms5877>.

ROWE, D. M. **CRC Handbook of Thermoelectrics**. [s.l.] : CRC Press, 2018.

RUIZ, Constanza; GARCÍA-FRUTOS, Eva M.; HENNRICH, Gunther; GÓMEZ-LOR, Berta. Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. l.], v. 3, n. 11, p. 1428–1436, 2012. DOI: 10.1021/jz300251u. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz300251u>.

SANTOS, Leandro José Dos; ROCHA, Guilherme Pereira; ALVES, Rosemeire Brondi; FREITAS, Rossimiriam Pereira De. Fullereno[C60]: química e aplicações. **Química Nova**, [S. l.], v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010. DOI: 10.1590/S0100-40422010000300036. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-

40422010000300036&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

SHOLL, DAVID S.; STECKEL, JANICE A. **DENSITY FUNCTIONAL THEORY: A Practical Introduction**. [s.l: s.n.].

SINGH, Madan; GOYAL, Monika; DEVLAL, Kamal. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 470–475, 2018. DOI: 10.1080/16583655.2018.1473946. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1473946>.

TANIGUCHI, Norio. On the basic concept of “nano-technology”. In: PROC. INTL. CONF. PROD. ENG. TOKYO, PART II, 1974 1974, **Anais [...]**. : Japan Society of Precision Engineering, 1974.

The Nobel Prize in Chemistry 1998. [s.d.]. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>. Acesso em: 5 jul. 2024.

TRO, Nivaldo J. **CHEMISTRY: A MOLECULAR APPROACH**. 3ª ed. [s.l.] : Pearson Education, Inc., 2014.

WANG, Kun; MEYHOFER, Edgar; REDDY, Pramod. Thermal and Thermoelectric Properties of Molecular Junctions. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 30, n. 8, p. 1–29, 2020. DOI: 10.1002/adfm.201904534.

WEINBUB, Josef; KOSIK, Robert. Computational perspective on recent advances in quantum electronics: from electron quantum optics to nanoelectronic devices and systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 34, n. 16, p. 163001, 2022. DOI: 10.1088/1361-648X/ac49c6. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/ac49c6>.

YAN, Shen et al. How substituents tune quantum interference in meta-OPE3 molecular junctions to control thermoelectric transport. **Nanoscale**, [S. l.], p. 13905–13914, 2024. DOI: 10.1039/d4nr02188f.

YIN, Dongbao; FURUSHIMA, Miku; TSUCHIHATA, Eiji; IZAWA, Seichiro; ONO, Tomoya; SHINTANI, Ryo; MAJIMA, Yutaka. Negative Differential Resistance in Single-Molecule Junctions Based on Heteroepitaxial Spherical Au/Pt Nanogap Electrodes. **Advanced Electronic Materials**, [S. l.], v. 2400390, p. 1–8, 2024. DOI: 10.1002/aelm.202400390.

APÊNDICE A – CÓDIGO PYTHON

Conforme exposto na metodologia, os cálculos matemáticos e teóricos das propriedades eletrônicas e térmicas foram elaborados utilizando o programa Spyder. A seguir, apresenta-se o código em Python empregado para execução desses cálculos.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Mon Sep 2 14:49:21 2024

@author: gabri
"""

import numpy as np
import sympy as sp
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import romberg

# Variables
# X1 and X2 - Range of the orbitals energies evaluated
Z = 0.0001
X1 = -0.25
X2 = -0.08
Y = 0.0005
W = 0.001

# Definition of the Transmission Fuction
def F0(E, T1, T2, E1, Z):
    return (Y * Y * T1 * T2) / ((E - E1) ** 2 + (Y * T2 + Y * T1 + Z) ** 2)

# Definindo os valores das variáveis

#NAFTALENO-CIS-OKAY
A1P1H1, B1P1H1, E1P1H1 = 0.16894, 0.41553, -0.21493
A1P1H0, B1P1H0, E1P1H0 = 0.16072, 0.41964, -0.16932
A1P1L0, B1P1L0, E1P1L0 = 0.04174, 0.47913, -0.15976
A1P1L1, B1P1L1, E1P1L1 = 0.12683, 0.43659, -0.11760

#NAFTALENO-TRANS-OKAY
A2P1H1, B2P1H1, E2P1H1 = 0.09504, 0.45248, -0.21698
A2P1H0, B2P1H0, E2P1H0 = 0.02199, 0.48901, -0.16893
A2P1L0, B2P1L0, E2P1L0 = 0.15837, 0.42081, -0.15968
A2P1L1, B2P1L1, E2P1L1 = 0.07910, 0.46045, -0.11736

#ANTRACENO-CIS-OKAY
A3P1H1, B3P1H1, E3P1H1 = 0.20108, 0.39946, -0.20334
A3P1H0, B3P1H0, E3P1H0 = 0.30611, 0.34694, -0.16801
A3P1L0, B3P1L0, E3P1L0 = 0.20985, 0.39507, -0.16063
A3P1L1, B3P1L1, E3P1L1 = 0.19388, 0.40306, -0.11728
```

#ANTRACENO-TRANS-OKAY

A4P1H1, B4P1H1, E4P1H1 = 0.24609, 0.37695, -0.20499

A4P1H0, B4P1H0, E4P1H0 = 0.17672, 0.41164, -0.16777

A4P1L0, B4P1L0, E4P1L0 = 0.07232, 0.46384, -0.15976

A4P1L1, B4P1L1, E4P1L1 = 0.08585, 0.45708, -0.11709

#BIFENIL-OKAY

A5P1H1, B5P1H1, E5P1H1 = 0.00665, 0.49667, -0.21685

A5P1H0, B5P1H0, E5P1H0 = 0.42446, 0.28777, -0.16746

A5P1L0, B5P1L0, E5P1L0 = 0.20624, 0.39688, -0.15968

A5P1L1, B5P1L1, E5P1L1 = 0.56000, 0.22000, -0.11692

#FENANTRENO-OKAY

A6P1H1, B6P1H1, E6P1H1 = 0.26654, 0.36673, -0.21643

A6P1H0, B6P1H0, E6P1H0 = 0.30598, 0.34701, -0.16763

A6P1L0, B6P1L0, E6P1L0 = 0.03510, 0.48245, -0.15976

A6P1L1, B6P1L1, E6P1L1 = 0.91167, 0.04416, -0.11703

#PIRENO

A7P1H1, B7P1H1, E7P1H1 = 0.28351, 0.35825, -0.20802

A7P1H0, B7P1H0, E7P1H0 = 0.62784, 0.18608, -0.16764

A7P1L0, B7P1L0, E7P1L0 = 0.40815, 0.29592, -0.15961

A7P1L1, B7P1L1, E7P1L1 = 0.18253, 0.40873, -0.11707

Definindo as funções F0T1 e F1T1

def F1T1(E):

```
    return (F0(E, A1P1H1, B1P1H1, E1P1H1, Z) +
            F0(E, A1P1H0, B1P1H0, E1P1H0, Z) +
            F0(E, A1P1L0, B1P1L0, E1P1L0, Z) +
            F0(E, A1P1L1, B1P1L1, E1P1L1, Z))
```

def F2T1(E):

```
    return (F0(E, A2P1H1, B2P1H1, E2P1H1, Z) +
            F0(E, A2P1H0, B2P1H0, E2P1H0, Z) +
            F0(E, A2P1L0, B2P1L0, E2P1L0, Z) +
            F0(E, A2P1L1, B2P1L1, E2P1L1, Z))
```

def F3T1(E):

```
    return (F0(E, A3P1H1, B3P1H1, E3P1H1, Z) +
            F0(E, A3P1H0, B3P1H0, E3P1H0, Z) +
            F0(E, A3P1L0, B3P1L0, E3P1L0, Z) +
            F0(E, A3P1L1, B3P1L1, E3P1L1, Z))
```

def F4T1(E):

```
    return (F0(E, A4P1H1, B4P1H1, E4P1H1, Z) +
            F0(E, A4P1H0, B4P1H0, E4P1H0, Z) +
            F0(E, A4P1L0, B4P1L0, E4P1L0, Z) +
            F0(E, A4P1L1, B4P1L1, E4P1L1, Z))
```

```

def F5T1(E):
    return (F0(E, A5P1H1, B5P1H1, E5P1H1, Z) +
            F0(E, A5P1H0, B5P1H0, E5P1H0, Z) +
            F0(E, A5P1L0, B5P1L0, E5P1L0, Z) +
            F0(E, A5P1L1, B5P1L1, E5P1L1, Z))

def F6T1(E):
    return (F0(E, A6P1H1, B6P1H1, E6P1H1, Z) +
            F0(E, A6P1H0, B6P1H0, E6P1H0, Z) +
            F0(E, A6P1L0, B6P1L0, E6P1L0, Z) +
            F0(E, A6P1L1, B6P1L1, E6P1L1, Z))

def F7T1(E):
    return (F0(E, A7P1H1, B7P1H1, E7P1H1, Z) +
            F0(E, A7P1H0, B7P1H0, E7P1H0, Z) +
            F0(E, A7P1L0, B7P1L0, E7P1L0, Z) +
            F0(E, A7P1L1, B7P1L1, E7P1L1, Z))

# Gerando os dados para DS1
E_values = np.linspace(-0.25, -0.00, 1000)
DS1 = {
    "E": W * E_values,
    "F1T1": [F1T1(W * E) for E in E_values],
    "F2T1": [F2T1(W * E) for E in E_values],
    "F3T1": [F3T1(W * E) for E in E_values],
    "F4T1": [F4T1(W * E) for E in E_values],
    "F5T1": [F5T1(W * E) for E in E_values],
    "F6T1": [F6T1(W * E) for E in E_values],

    "F7T1": [F7T1(W * E) for E in E_values]
}

# Plotando os gráficos
plt.plot(E_values, [F1T1(E) for E in E_values], label='Naftaleno-cis', color=(0.2,0.5,0.5),
         linewidth=3)
plt.plot(E_values, [F2T1(E) for E in E_values], label='Naftaleno-trans', color=(0.8,0.9,0.9),
         linewidth=3)
plt.plot(E_values, [F3T1(E) for E in E_values], label='Antraceno-cis', color=(0.9,0.3,0.7),
         linewidth=3)
plt.plot(E_values, [F4T1(E) for E in E_values], label='Antraceno-trans', color=(0.6,0.3,0.3),
         linewidth=3)
plt.plot(E_values, [F5T1(E) for E in E_values], label='Bifenil', color=(0.8,0.1,0.2),
         linewidth=3)
plt.plot(E_values, [F6T1(E) for E in E_values], label='Fenantreno', color=(0.8,0.7,0.2),
         linewidth=3)
plt.plot(E_values, [F7T1(E) for E in E_values], label='Pireno', color=(0.1,0.1,0.8),

```

```

linewidth=3)

plt.yscale('log')
plt.xlabel("Energia (a.u.)", fontsize=15, fontweight='bold') # Definindo tamanho e negrito
para o label do eixo x
plt.ylabel("Transmissão T(E)", fontsize=15, fontweight='bold') # Definindo tamanho e
negrito para o label do eixo y
#plt.title("Função de Transmissão")
plt.legend()

# Salvando o gráfico como TIFF com resolução de 600 DPI
plt.savefig('transmission_fio.tiff', format='tiff', dpi=600)

plt.show()

# Energia de Fermi
EF1 = -0.164540
EF2 = -0.164305
EF3 = -0.164320
EF4 = -0.163765
EF5 = -0.163570
EF6 = -0.163695
EF7 = -0.163625

# Condutância  $G/G_0 = T(E_{fermi})$ 
print("CONDUTÂNCIA:")
print(" Naftaleno-cis:",F1T1(EF1), "\n Naftaleno-trans:",F2T1(EF2), "\n Antraceno-
cis:",F3T1(EF3), "\n Antraceno-trans:",F4T1(EF4), "\n Bifenil:",F5T1(EF5), "\n
Fenantreno:",F6T1(EF6), "\n Pireno:",F7T1(EF7))
print()

# Corrente Elétrica
def FAT1(E, V):
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF1 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +
np.exp(-(E - (EF1 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))

def FAT2(E, V):
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF2 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +
np.exp(-(E - (EF2 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))

def FAT3(E, V):
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF3 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +
np.exp(-(E - (EF3 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))

def FAT4(E, V):
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF4 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +
np.exp(-(E - (EF4 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))

def FAT5(E, V):
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF5 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +

```

```
np.exp(-(E - (EF5 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))
```

```
def FAT6(E, V):
```

```
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF6 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +
np.exp(-(E - (EF6 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))
```

```
def FAT7(E, V):
```

```
    return (1 / (1 + np.exp(-(E - (EF7 + 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094))) - (1 / (1 +
np.exp(-(E - (EF7 - 0.5 * (1.9 * V) * 0.0368)) / 0.00094)))
```

```
DC1 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT1(E, 0.02 * V) * F1T1(E), -0.17, -
0.158)]
```

```
    for V in range(56)
```

```
]
```

```
DC2 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT2(E, 0.02 * V) * F2T1(E), -0.169, -
0.158)]
```

```
    for V in range(56)
```

```
]
```

```
DC3 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT3(E, 0.02 * V) * F3T1(E), -0.169, -
0.159)]
```

```
    for V in range(56)
```

```
]
```

```
DC4 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT4(E, 0.02 * V) * F4T1(E), -0.168, -
0.158)]
```

```
    for V in range(56)
```

```
]
```

```
DC5 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT5(E, 0.02 * V) * F5T1(E), -0.168, -
0.158)]
```

```
    for V in range(56)
```

```
]
```

```
DC6 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT6(E, 0.02 * V) * F6T1(E), -0.168, -
0.158)]
```

```
    for V in range(56)
```

```
]
```

```
DC7 = [
```

```
    [0.02 * V, 10 * romberg(lambda E: -662361.795 * FAT7(E, 0.02 * V) * F7T1(E), -0.168, -
```

```

0.158)]
    for V in range(56)
]
# Criando o gráfico da corrente elétrica

plt.plot([point[0] for point in DC1], [point[1] for point in DC1], marker='o', linestyle='-',
label='Naftaleno-cis', color=(0.2,0.5,0.5))
plt.plot([point[0] for point in DC2], [point[1] for point in DC2], marker='o', linestyle='-',
label='Naftaleno-trans', color=(0.8,0.9,0.9))
plt.plot([point[0] for point in DC3], [point[1] for point in DC3], marker='o', linestyle='-',
label='Antraceno-cis', color=(0.9,0.3,0.7))
plt.plot([point[0] for point in DC4], [point[1] for point in DC4], marker='o', linestyle='-',
label='Antraceno-trans', color=(0.6,0.3,0.3))
plt.plot([point[0] for point in DC5], [point[1] for point in DC5], marker='o', linestyle='-',
label='Bifenil', color=(0.8,0.1,0.2))
plt.plot([point[0] for point in DC6], [point[1] for point in DC6], marker='o', linestyle='-',
label='Fenantreno', color=(0.8,0.7,0.2))
plt.plot([point[0] for point in DC7], [point[1] for point in DC7], marker='o', linestyle='-',
label='Pireno', color=(0.1,0.1,0.8))

#plt.title('Corrente Elétrica')

plt.xlabel('Potencial (V)', fontsize=15, fontweight='bold')
plt.ylabel('Corrente (nA)', fontsize=15, fontweight='bold')
plt.ylim([0, 2500])
plt.xlim([0, 1])

plt.legend()

plt.grid(True)

# Salvando o gráfico como TIFF com resolução de 600 DPI
plt.savefig('Corrente_fio_molecular.tiff', format='tiff', dpi=600)
plt.show()

# Coeficiente de Seeback

L = 2.4410e-8
e = 1.60217663410e-19
E = sp.symbols('E')

# Transformando função numérica em função simbólica
F1T1_sym = sp.Lambda(E, F1T1(E))
F2T1_sym = sp.Lambda(E, F2T1(E))
F3T1_sym = sp.Lambda(E, F3T1(E))
F4T1_sym = sp.Lambda(E, F4T1(E))
F5T1_sym = sp.Lambda(E, F5T1(E))
F6T1_sym = sp.Lambda(E, F6T1(E))
F7T1_sym = sp.Lambda(E, F7T1(E))

```

```

# Calculando a derivada das funções de transmissão
df1_sym = sp.diff(F1T1_sym(E),E)
df2_sym = sp.diff(F2T1_sym(E),E)
df3_sym = sp.diff(F3T1_sym(E),E)
df4_sym = sp.diff(F4T1_sym(E),E)
df5_sym = sp.diff(F5T1_sym(E),E)
df6_sym = sp.diff(F6T1_sym(E),E)
df7_sym = sp.diff(F7T1_sym(E),E)

#Transformando função simbólica em função numérica
df1 = sp.lambdify(E, df1_sym, 'numpy')
df2 = sp.lambdify(E, df2_sym, 'numpy')
df3 = sp.lambdify(E, df3_sym, 'numpy')
df4 = sp.lambdify(E, df4_sym, 'numpy')
df5 = sp.lambdify(E, df5_sym, 'numpy')
df6 = sp.lambdify(E, df6_sym, 'numpy')
df7 = sp.lambdify(E, df7_sym, 'numpy')

# Calculando Coeficiente de Seeback
def S1(T):
    return (-L) * e * T * (1/F1T1(EF1)) * (1/4.35e-18*df1(EF1))

def S2(T):
    return (-L) * e * T * (1/F2T1(EF2)) * (1/4.35e-18*df2(EF2))

def S3(T):
    return (-L) * e * T * (1/F3T1(EF3)) * (1/4.35e-18*df3(EF3))

def S4(T):
    return (-L) * e * T * (1/F4T1(EF4)) * (1/4.35e-18*df4(EF4))

def S5(T):
    return (-L) * e * T * (1/F5T1(EF5)) * (1/4.35e-18*df5(EF5))

def S6(T):
    return (-L) * e * T * (1/F6T1(EF6)) * (1/4.35e-18*df6(EF6))

def S7(T):
    return (-L) * e * T * (1/F7T1(EF7)) * (1/4.35e-18*df7(EF7))

print("COEFICIENTE DE SEEBACK:")
print(" Naftaleno-cis:", S1(30),"
Naftaleno-trans:", S2(30),"
Antraceno-cis:", S3(30),"
Antraceno-trans:", S4(30),"
Bifenil:", S5(30),"
Fenantreno:", S6(30),"
Pireno:", S7(30))

```

APÊNDICE B – ATIVIDADES COMPLEMENTARES

Ao longo do curso foram executadas diversas atividades complementares que foram essenciais. A seguir, apresenta-se as atividades realizadas.

Estágio – Coleta e análise físico-química e microbiológica da água, realizado na Prefeitura Municipal de Ipeúna, no período de março/2021 a outubro/2021.

PIBITI – Ciclo 2022-2023 – Título da pesquisa: Combinação de Machine Learning e Química Quântica na Otimização de Catalisadores de Óxidos Mistos para Obtenção de H₂ a partir do Glicerol.

PIBIC – Ciclo 2023-2024 – Título da pesquisa: Estudo Computacional do Transporte de Elétrons em Materiais de Carbono Contendo Moléculas Aromáticas.

Simpósio PPGQB 2022 – Apresentação do pôster intitulado: Materiais à Base de Fulereo para Aplicações em Eletrônica Molecular: Um Estudo Computacional. Na qual, foi premiado como melhor pôster na área de físico-química.

Simpósio PPGQB 2023 – Apresentação do pôster intitulado: Transferência de Elétrons em Materiais à Base de Carbono: Uma Perspectiva Computacional.

Simpósio PPGQB 2024 – Apresentação do pôster intitulado: Estudo Computacional do Transporte Elétrico e Térmico em Materiais à Base de Carbono para Aplicações em Eletrônica Molecular. Na qual, foi premiado como melhor pôster na área de físico-química.

XXII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT) realizado em 2023 – Apresentação do pôster intitulado: Modeling Electronic Transport in Fullerene-Based Materials using a Wide-Band Limit Complex Absorbing Potential Self-Energy Approach.

Participação no 1º Simpósio Brasileiro de Engenharia da Nanotecnologia (SIBEN) em 2023.

Participação no Congresso: XXI B-MRS Meeting (SBPMat) em 2023.

Participação no 10º Congresso Brasileiro de Carbono (ABCarb) em 2023.

Participação na 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) em 2022.

Participação como Monitor na exposição SBQ na escola da 45ª Reunião Anual da

Sociedade Brasileira de Química.

Participação no minicurso, no ABCarb, com tema “BET: Técnicas de Análise de Porosidade e Área Superficial de Materiais Porosos de Carbono”.

Participação no minicurso, no VIII SIMPPGQB, com tema "Química computacional em ação: estudo de caso e aplicações práticas".

Participação no Curso de Comunicação e Escrita Científica, ACS Publications.

Participação da 7ª Escola de Química Computacional, com o tema “Inteligência Artificial (AI) e Aprendizado de Máquina (ML)”.

Participação no minicurso com o tema "Princípios de Inteligência Artificial e a Química da Elucidação Estrutural à Predição de Novos Materiais", realizado pela 7ª Escola de Química Computacional.

Participação do Programa de Treinamento do portal de Periódicos da CAPES em 2021.

Participação do 9º Ciclo de Palestras sobre Peneiras Moleculares, realizado virtualmente pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em 2021.

Publicação de artigo, com o título “Exploring Trans Effect Concept in Pt(II) Complexes through the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Chemical Bond Overlap Model Perspectives” - doi.org/10.1002/adts.202301148.