

Daniel Lohmann

Modelagem do Transporte Eletrônico em Moléculas

Florianópolis

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**MODELAGEM DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM
MOLÉCULAS**

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

DANIEL LOHMANN

Florianópolis, Outubro de 2008

MODELAGEM DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM MOLÉCULA

Daniel Lohmann

'Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica, Área de Concentração em Circuitos e Sistemas Integrados, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.'



Prof. CARLO REQUIÃO DA CUNHA, Ph.D.

Orientador



Prof.^a KATIA DE ALMEIDA CAMPOS, Dr.^a

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora:



Prof. CARLO REQUIÃO DA CUNHA, Ph.D.

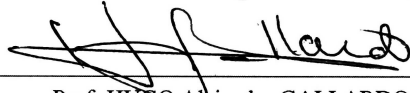
Presidente



Prof. ANDRÉ AVELINO PASA, Dr.



Prof. ALEXANDRE LAGO, Dr. Ing.



Prof. HUGO Alejandro GALLARDO, Dr.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Modelagem do Transporte Eletrônico em Moléculas orgânicas

Daniel Lohmann

Outubro/2008

Orientador: Carlo Requião da Cunha, Ph.D.

Área de Concentração: Circuitos e Sistemas Integrados.

Palavras-chave: Eletrônica molecular, Funções de Green fora do equilíbrio, transporte eletrônico, medidas em molécula única.

Números de Páginas: 41.

RESUMO: A eletrônica molecular é um novo ramo da nanotecnologia que utiliza moléculas orgânicas como dispositivos. Com o progresso da nanociência e os avanços tecnológicos envolvidos tem sido possível manipular vários dispositivos moleculares.

Este trabalho inicia com o estudo das propriedades eletrônicas da molécula de *dithiothreitol* ($C_4H_{10}O_2S_2$) (DTT). Esta molécula é interessante devido ao fato de possuir dois centros estereogênicos, que produz uma isomeria óptica, o que pode permitir aplicações como dispositivo óptico.

A característica I/V do DTT entre dois contatos de ouro foi obtida por meio do formalismo das funções de Green fora do equilíbrio e do método semi-empírico de *Hückel Extended*. Para os experimentos foi construído um microscópio de força atômica - AFM, que opera no eixo "Z" e este por sua vez fornece os eletrodos para a molécula.

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Electrical Engineering.

Modeling of electronic transport in organic molecules

Daniel Lohmann

October/2008

Advisor: Carlo Requião da Cunha, Ph.D.

Area of Concentration: Integrated Circuits and Systems.

Keywords: Molecular electronics, Non-equilibrium Green's function, electronics transport, measurement in single molecules.

Number of Pages: 41.

ABSTRACT: Molecular electronics is the sub-field of nanoelectronics that uses organic molecules or as electronic devices and has been an active field of research since the past decade. With the progress of nanotechnology, novel experimental measurements have proved the operation of many molecular devices.

This work starts with the study of the electronic properties of Dithiothreitol- $C_4H_{10}O_2S_2$ (DTT), a small organic molecule. This molecule is particularly interesting due to its chiral structure that produces optical isomerism, which may lead to novel optical applications.

The I / V characteristics of DTT bonded by two gold electrodes in this work we used the theoretical model that uses the semi-empirical extended Hückel model and non-equilibrium Green's function. For the experimental measurement we build a simple atomic force microscope AFM, that works in 'Z' axis. The AFM proved the electrodes to molecule.

Lista de Abreviações

AFM - Microscópio de força atômica

CMC - Contato-Molécula-Contato

DDS - *Direct Digital Synthesis*

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

DI - Água deionizada

DoS - Densidade de Estados

DPZ - Detector de Passagem por Zero

DTT - *Dithiothreitol*

EFM - Microscópio de força eletrostática

ETH - Teoria de Hückel estendida

H - Hamiltoniano

HF - *Hartre-Fock*

HOMO - Maior orbital moleuclar ocupado

KPFM - *Kelvin Probe force microscope*

LUMO - Menor orbital moleuclar não ocupado

MFM - Microscópio de força magnetica

NEGF - Função de Green fora do equilibrio

OLEDs - Diodos Orgânicos Emissores de Luz

QTF - Diapazão de quartzo

PLL - *Phase Locked Loop*

S - Matriz de recobrimento

SCM - Microscópio de varredura por capacitância

SGM - Microscópio de varreduta de gate

SHPM - Microscópio de varredurra com sonda Hall

STM - Microscópio de varredudura por tunelamento

VCO - Oscilador controlado por tensão T - Transmissão

XOR - Porta OU-Exclusivo

Lista de Símbolos

C_o - Capacitância Parasita

E_f - Energia de Fermi

E_i - Energia de ionização

f_1 - Função de Fermi

$F(\rho)$ - Pontencial em função da Carga

H_{op} - Operador Hamiltoniano

H_o - Hamiltoniano do sistema em equilíbrio

G - Função de Green

$N_{eletrons}$ - Número de Eletrons

U_{auto} - Potencial Auto Consistente

U_{apl} - Potencial Aplicado

ψ - Função de onda

ϕ - Função de onda

ρ - Matriz densidade de carga

$\mu_{1(2)}$ - Potencial eletroquímico dos contatos

$\Sigma_{1(2)}$ - Auto Energias

I - Corrente

V - Tensão

Sumário

Lista de Figuras	p. ix
1 Introdução	p. 2
1.1 Setup de medidas	p. 5
1.1.1 Medidas em uma única molécula	p. 5
1.2 Objetivos	p. 6
2 Formalismo teórico	p. 7
2.1 Funções de Green	p. 8
2.1.1 Matriz Hamiltoniana	p. 9
2.1.2 Potencial Auto Consistente	p. 10
2.2 Acoplamento com os eletrodos	p. 11
2.2.1 Auto-energias	p. 12
2.3 Transmissão	p. 12
2.4 Diagrama auto-consistente	p. 13
2.5 Corrente e Condutância	p. 14
3 Microscópio de força atômica AFM	p. 15
3.1 Sonda	p. 15
3.1.1 Diapasão de cristal de quartzo	p. 15
3.1.2 Corrosão da sonda de tungstênio	p. 17
3.2 Estrutura mecânica	p. 18
3.2.1 Sistema Anti-vibração	p. 19

3.2.2	Aproximação grossa Z	p. 19
3.2.3	Aproximação fina Z	p. 20
3.3	Circuitos	p. 21
3.3.1	Correção da capacitância parasita	p. 21
3.3.2	Phase Locked Loop - PLL	p. 23
3.3.3	Controle piezo buzzer Z	p. 26
3.3.4	Conversor I/V	p. 27
3.4	Testes e resultados	p. 27
3.4.1	Modos de operação	p. 28
3.4.2	Corrente de tunelamento	p. 29
4	Molécula de <i>Dithiothreitol</i> - DTT	p. 32
4.1	Quiralidade	p. 32
4.2	Estrutura geométrica do DTT	p. 34
4.3	Comportamento elétrico do DTT	p. 35
4.4	Resultados Experimentais	p. 37
5	Conclusão	p. 40
5.1	Trabalhos futuros	p. 41
	Referências Bibliográficas	p. 43

Lista de Figuras

1.1	Representação de um sistema de caracterização elétrica com microscopia de força atômica em uma molécula	p. 3
1.2	a)Esquemático de um sistema Break-Junction vista superior; b)Esquemático de um sistema Break-Junction vista lateral c)Esquemático de um sistema Break-Junction em funcionamento - dilatando d) Esquemático de um sistema Break-Junction em funcionamento - dilatando com ruptura	p. 6
2.1	Dispositivo separado.	p. 12
2.2	Cálculo auto-consistente.	p. 13
3.1	Base para sonda a) esquemático b)Foto	p. 15
3.2	Diapasão de Quartzo a) Foto de um diapasão encapsulado e outro aberto b)Modelo Elétrico do QTF.	p. 16
3.3	Resposta em frequência do QTF com envólucro	p. 16
3.4	Resposta em frequência do QTF sem envólucro	p. 17
3.5	QTF fixo a base	p. 17
3.6	a) Suporte para corrosão da sonda b) Zoom da região onde a sonda será afi-xada c) Anel de platina o qual conterá a solução de KOH	p. 18
3.7	Suporte para corrosão com a sonda	p. 18
3.8	Foto da estrutura mecânica do AFM.	p. 20
3.9	Esquema piezo buzzer usado como nanoposicionador.	p. 20
3.10	Foto - nanoposicionador construído a partir do piezo buzzer fixo a estrutura. a)Frente b) Verso	p. 21
3.11	Esquema piezo buzzer dilatando	p. 21
3.12	Fluxograma de controle elétrico	p. 22
3.13	Nó de saída do QTF	p. 22

3.14	Circuito para compensar C_o	p. 22
3.15	Formas de ondas. A curva -o- representa a tensão de entrada, a linha tracejada (—) representa a corrente i_c , A curva dada por -*-* apresenta a tensão de entrada defasada de 180° e o sinal dado por -+- é a corrente de compensação.	p. 23
3.16	Curva da condutância x freq. do QTF. a) Com envólucro b) Sem envólucro. Nas Figuras a linha sólida mostra a resposta do circuito compensado, enquanto a linha tracejada indica a resposta do circuito sem compensação de capacitância parasita	p. 23
3.17	Fluxograma do PLL	p. 24
3.18	Fluxograma do PLL implementado	p. 24
3.19	Comparador de fase	p. 25
3.20	Detector de passagem por zero	p. 25
3.21	Resposta Não XOR	p. 26
3.22	Período versus Defasagem. a-1(2) sinais de entrada, b-1(2) saída do detector de passagem por zero, c-1(2) saída da porta não-XOR	p. 26
3.23	Esquemático do conversor I/V	p. 27
3.24	Curva de Lennard -Jones	p. 28
3.25	Curva de Lennard -Jones teórica	p. 28
3.26	a) Sonda próxima do substrado b) Barreiras de potencial representado a sonda (μ_1), o substrado (μ_2) e a distância de separação (d)	p. 30
3.27	a) Curva da corrente de tunelamento (I/V) para diferentes frequências. b) Ampliação da menores correntes	p. 31
3.28	Curva da corrente de tunelamento (I/V). A linha sólida apresenta a corrente medida e a linha traceja a corrente simulada	p. 31
4.1	Dithiothreitol.	p. 32
4.2	Forma De alinhamento da molécula de DTT sobre o filme de ouro.	p. 33
4.3	Molécula quirál.	p. 33
4.4	DTT - espelhado.	p. 33
4.5	DTT - precessão no eixo y.	p. 34

4.6	Níveis de energia da molécula de DTT em equilíbrio sem os contatos de ouro.	p. 35
4.7	Transmissão da molécula de DTT entre os dois eletrodos.	p. 36
4.8	DoS da molécula de DTT entre os dois eletrodos de ouro.	p. 36
4.9	Curva I por V para o dispositivo constituído da molécula de DTT entre dois contatos de ouro.	p. 37
4.10	Curva I por V com amostra de água DI.	p. 38
4.11	Curva I por V obtidas das amostras de DTT em água DI.	p. 39
4.12	Curva I por V medida (linha contínua) e teórica (linha tracejada).	p. 39
5.1	a) Piezo-buzzer dividido em quadrantes x-, x+, y-, y+ b) Circuitos de controle.	p. 42

1 Introdução

Nas últimas décadas o desenvolvimento da microeletrônica tem moldado o mundo com a criação de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos e tem possibilitado o avanço da pesquisa nas mais diversas áreas. Estes avanços nas pesquisas aliados aos novos produtos originados pela microeletrônica tem alterado o modo de vida das pessoas com a disponibilização de novas tecnologias para melhoria da vida como computadores, telefones celulares, equipamentos na área médica entre outros. Logo a microeletrônica possui uma grande área de atuação, e ainda é um grande campo fértil para a criação de novos dispositivos que até pouco eram impensáveis, formando um mercado que movimenta centenas de bilhões de dólares por ano. Para manter este crescimento, existe a necessidade da busca de novos dispositivos e aplicações. Para isto, há um investimento elevado em pesquisa de novas tecnologias que permitem uma maior escala de integração de componentes, criação e integração de novos sensores, topologias de circuitos redução do consumo, etc.

O entendimento sobre a matéria e o entusiasmo proporcionado pelo crescimento da indústria da microeletrônica tem impulsionado as pesquisas por um novo mundo ainda pouco explorado: dos dispositivos constituídos de apenas alguns átomos ou moléculas. Em 1959 Richard P Feynman em [1] já apontava para o campo da exploração de átomos ou moléculas individuais como o caminho para novas tecnologias.

Trabalhos pioneiros [2] propunham o uso de filmes moleculares como retificadores e o uso de componentes orgânicos para fabricação de dispositivos eletrônicos. Em 1974 Aviram e Ratner [3] deram início a eletrônica molecular com o uso de uma única molécula como dispositivo. Neste trabalho, Mark e Aviram descreveram o transporte eletrônico através de uma molécula com propriedade retificadora. Em outros trabalhos [4], foram descobertos polímeros com propriedades condutoras, o que rendeu o prêmio Nobel de química em 2001 para Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa.

A pesquisa por novos dispositivos orgânicos levou ao surgimento de várias linhas de pesquisa sobre a eletrônica molecular, desde a criação de filmes semicondutores orgânicos [5, 6],

diodos orgânicos emissores de luz *OLEDs* [7], diversos sensores [8], nanotubos de carbonos [9], células fotovoltaicas [10] até o desenvolvimento de novas teorias e aproximações para o cálculo das propriedades eletrônicas em escala molecular [11, 12].

Contudo, mesmo com o desenvolvimento das tecnologias de fabricação para a microeletrônica e da criação de novos dispositivos de medidas, o comportamento elétrico de um dispositivo constituído de uma única molécula somente foi observado em laboratório na década de 90 [?] após a advento do *Scanning Prob microscopy* - STM, principalmente devido a dificuldade de manufatura dos contatos elétricos para a molécula.

No início da década de 80, foi demonstrado o primeiro STM [13], nos laboratórios da IBM por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, com o qual pode-se obter a imagem de uma superfície em escala atômica através de uma sonda que faz a varredura sobre a superfície medindo a corrente de tunelamento. Em 1986 foi concedido aos inventores do STM o premio Nobel de Física [14].

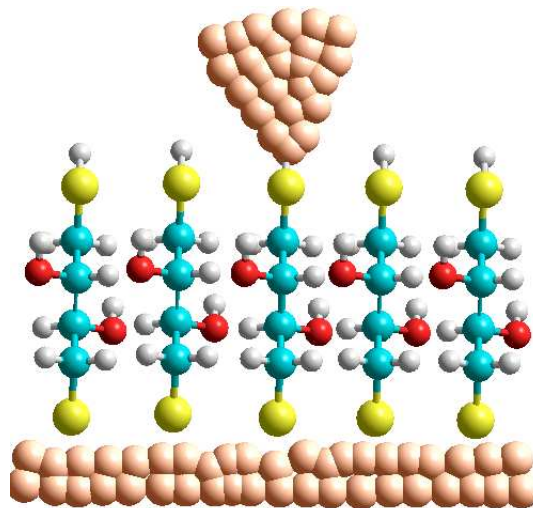


Figura 1.1: Representação de um sistema de caracterização elétrica com microscopia de força atômica em uma molécula

No mesmo ano do recebimento do premio Nobel Binnig, Christoph Gerber e Calvin F. Quate, em Stanford, apresentaram um novo tipo de microscópio de varredura, o microscópio de força atômica - AFM [15], onde fora acoplada a sonda um sensor que detecta a força de interação entre a sonda e a superfície a força de London [16, 17]. Este novo microscópio além de gerar imagens da superfície em escala atômica permitiu também realizar medidas e manipular objetos em escala nanométrica. A partir do desenvolvimento do AFM, surgiram na década de 90 vários outros microscópios de varredura, como o *Scanning Gate Microscopy* - SGM [18], que detecta a variação da densidade eletrônica através da medida da condutância elétrica entre sonda e amostra, o microscópio de força eletrostática - EFM [19], o *Kelvin probe force microscope* - KPFM [20], o *magnetic force microscope* - MFM [21], o *scanning Hall*

probe microscope - SHPM [22] e o *scanning Capacitance Microscopy* - SCM [23].

Com o advento do AFM tornou-se possível manipular a matéria em escala atômica. Isto possibilitou um grande avanço para a eletrônica molecular. Sendo possível agora realizar experimentos com dispositivos constituídos de uma única molécula e validar os resultados obtidos teoricamente.

Para analisar o transporte eletrônico através de uma molécula foi necessário o aprimoramento dos métodos de cálculo. Métodos usados em sistemas mesoscópicos e semi-condutores [24] que utilizam aproximações semi-clássicas como massa-efetiva não apresentam um resultado condizente com o experimental [25] sendo necessário um método que consiga representar o maior número de efeitos físicos. O modelo completo, ou seja, escrever e resolver a equação de Schrodinger para todo o sistema, não pode ser resolvido pelos métodos computacionais atuais. Logo faz-se necessário desenvolver aproximações para resolver este sistema. Várias aproximações [26, 27, 28] foram propostas tentando prever o comportamento da corrente que flui pelo dispositivo, porém elas não conseguiram um resultado condizente com os efeitos encontrados nos experimentos. Para modelar esta corrente é necessário considerar a alteração que o fluxo de elétrons causa sobre a molécula. Este por sua vez causa alterações na molécula que influenciam no próprio fluxo de corrente. Isto faz com que o sistema necessite de um formalismo auto-consistente que possa incluir um maior número de fenômenos possíveis. O uso de Funções de Green Fora do Equilíbrio - NEGF [25, 24, 29], em conjunto com o uso de métodos *ab-initio* ou semi-empíricos como a Teoria Estendida de Hückel - EHT, tem mostrado-se promissora [11, 12, 30]. Os métodos semi-empíricos e *ab-initio* apresentam vantagens e desvantagens um em relação ao outro. Os métodos *ab-initio* apresentam um maior rigor físico ao tratamento, porém tem um tempo computacional elevado com relação aos métodos semi-empíricos [30].

Um ponto importante nos dispositivos moleculares é o efeito causado pelos contatos, que foi incluído no modelo teórico através das formulações de *Tight-binding*[31, 32, 33]. Nos experimentos, a região dos eletrodos em contato com a molécula difere para cada experimento devido a não uniformidade dos contatos, imperfeições, distância, etc. Fatores como a pressão e temperatura também afetam a medida da condução através de uma única molécula [34]

Com o desenvolvimento de modelos teóricos mais eficientes em prever o comportamento real de um dispositivo constituído de uma única molécula e a criação de métodos e equipamentos capazes de caracterizar o comportamento elétrico destes sistemas, puderam ser caracterizados diversos grupos de moléculas [35, 36, 37, 38] e também foi possível a descoberta de alguns novos efeitos como resistência diferencial negativa [39, 40], *Coulomb Blockade* [41] e o *reversible redox switching* [37]. Mas diante da vasta gama de moléculas e polímeros existentes,

há uma possibilidade infinita para a criação de novos dispositivos explorando diferentes efeitos.

Este trabalho tem como objetivo o estudo teórico do transporte eletrônico por uma molécula de *Dithiothreitol* - DTT e a validação dos resultados através da caracterização elétrica utilizando um sistema de espectroscopia eletrônica com um AFM. No primeiro capítulo será apresentado o formalismo teórico que será usado para descrever o comportamento elétrico do sistema usando NEGF e o método semi-empírico EHT. Para a realização dos experimentos foi necessário a construção de um setup de medidas, que consiste de um microscópio de força atômica. O desenvolvimento do projeto do AFM e os detalhes construtivos serão apresentados no segundo capítulo. Os resultados teóricos e experimentais, bem como uma análise do comportamento espacial e da possibilidade de aplicação da molécula de DTT como dispositivo, estão apresentadas no terceiro capítulo. E por fim encerra-se com as conclusões e propostas de trabalhos futuros.

1.1 Setup de medidas

1.1.1 Medidas em uma única molécula

O comportamento elétrico de um dispositivo pode ser analisado a partir da curva corrente-tensão (I/V) do mesmo. Para realizar experimentos com dispositivos moleculares e obter a curva I/V , vários grupos desenvolveram técnicas e equipamentos diferentes para esta função, como o *Break-junction*[42, 43, 44], outros utilizando o microscópio de Força Atômica[45].

O *Break-junction* foi desenvolvido na década de 90 [46, 47]. O sistema consiste de um fio condutor ou semicondutor com diâmetro de poucos nanômetros, um nano-deslocador e uma estrutura mecânica como mostrada em 1.2-a e 1.2-b.

O princípio de funcionamento do sistema é que o fio fixo na estrutura é dilatado até a ruptura do mesmo, conforme pode ser observado na figura 1.2-c e 1.2-d. Pode-se controlar a distância entre os contatos formados pelo fio rompido medindo-se a condutância através do sistema[47]. Desta forma consegue-se manter a separação entre os contatos de angstroms à nanômetros.

Com os dois contatos formados pelo fio rompido do *Break-junction*, adiciona-se a solução contendo a molécula para formar o sistema de contato-molécula-contato e assim posteriormente medir a curva I/V .

Outro método para obter a curva I/V de um dispositivo de uma única molécula é por meio de um microscópio de força atômica (AFM). Este equipamento geralmente utilizado para mapeamento de superfícies em escala atômica, pode ser utilizado como os eletrodos da molécula[38].

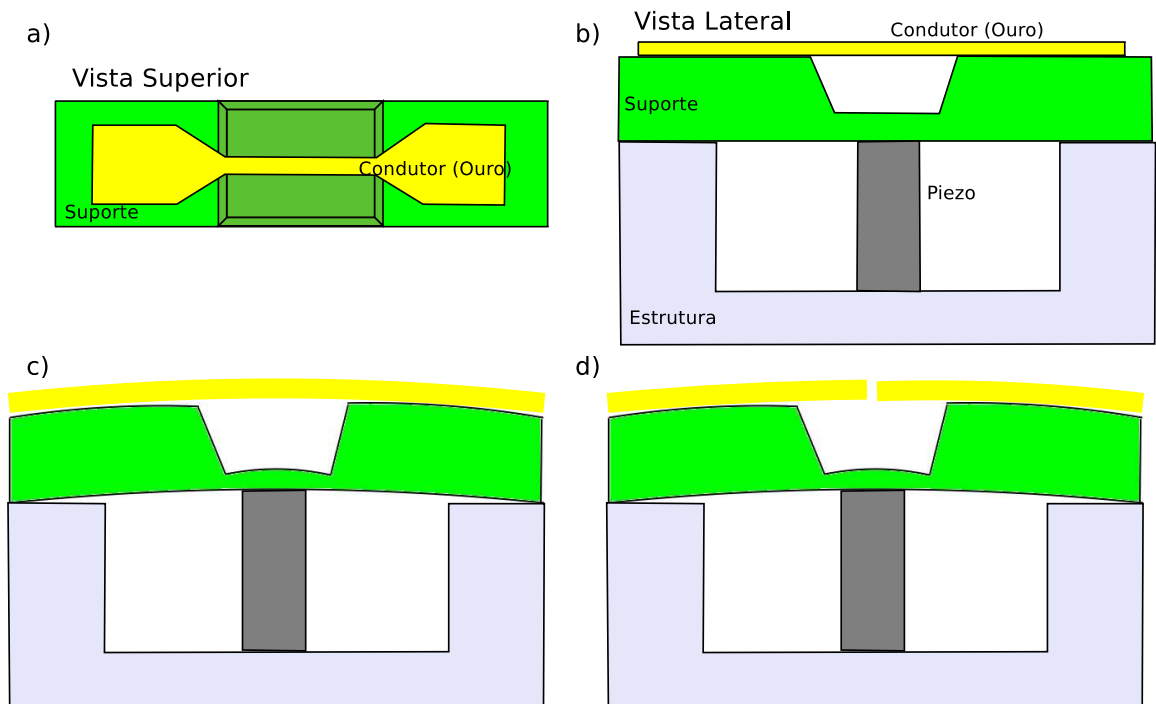


Figura 1.2: a) Esquemático de um sistema Break-Junction vista superior; b) Esquemático de um sistema Break-Junction vista lateral c) Esquemático de um sistema Break-Junction em funcionamento - dilatando d) Esquemático de um sistema Break-Junction em funcionamento - dilatando com ruptura

Na figura 1.1, esta apresentado um sistema onde a sonda do AFM fornece um eletrodo e o substrato o outro eletrodo.

O sistema de medida fazendo o uso do AFM, foi escolhido neste trabalho devido a sua maior viabilidade técnica para seu projeto e construção, pois qualquer um dos demais métodos necessitariam de recursos indisponíveis no momento, além de poder futuramente constituir um equipamento para caracterização e imagem em diversas outras pesquisas ligadas a dispositivos eletrônicos em escala nanométrica.

1.2 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo apresentar o formalismo semi-empírico utilizando o método de Hückel estendido e funções de Green fora do equilíbrio para o cálculo do transporte eletrônico em dispositivos formados por uma molécula orgânica entre dois contatos metálicos e validar comparar os resultados teóricos e experimentais através de uma estrutura projetado e construído para realizar as medidas em uma única molécula.

2 *Formalismo teórico*

Para poder projetar e prever a característica elétrica de um dispositivo constituído por uma dada molécula é necessário compreender como se dá o comportamento elétrico neste sistema, entendendo o transporte eletrónico e a resposta da curva tensão-corrente.

Para o cálculo do transporte elétrico em estruturas semicondutoras utiliza-se as equações de transporte de Boltzmann e a aproximação dada pela equação da massa-efetiva do elétron tanto para o cálculo de estruturas como transistores e diodos quanto para sistemas mesoscópicos como *quantum point contact* e *resonant-tunneling diodes* que apresentam fenômenos quânticos associados a dualidade onda-partícula do elétron como a quantização da carga eletrónica e a coerência de fase. Sendo esta abordagem normalmente conhecida como semi-clássica [24].

Em dispositivos formados por contato-molécula-contato (CMC) os métodos semi-clássicos tornam-se falhos em descrever os resultados experimentais obtidos. Isto é devido ao fato do transporte em sistemas CMC terem uma grande dependência da estrutura eletrónica do sistema e aproximações mais simples como a massa-efetiva do elétron não é eficiente para representar espalhamentos como elétron-elétron que ocorrem na molécula. Outro ponto crítico no tratamento de dispositivos moleculares é a interação entre molécula e contatos. No caso de estruturas mesoscópicas, muitas vezes os contatos podem ser considerados como reservatórios infinitos de elétrons e sem reflexão, porém no caso do contato com a molécula a estrutura eletrónica do contato tem dimensões comparáveis com a molécula, assim a estrutura eletrónica da ligação na região de interface torna-se parte importante do dispositivo.

Nas últimas décadas diversos grupos tem desenvolvido métodos de simulação destes dispositivos e comparado com os resultados experimentais obtidos [34, 35, 36, 37, 38, 41, 39, 40, 45, 43, 42, 44]. O formalismo das funções de Green fora do equilíbrio associado com *tight-binding formulations*, modelos semi-empíricos do Hamiltoniano e o uso de cálculos auto-consistentes do potencial tem se mostrado como uma abordagem eficiente para a resolução destes sistemas [30, 48, 33].

2.1 Funções de Green

Funções de Green são conhecidas e utilizadas em diversas áreas [49]. No contexto de operadores utilizados na mecânica quântica, pode-se definir que a relação entre a excitação S e a resposta R em um sistema é dado pelo operador D , conforme mostrado em 2.1[24].

$$DR = S \quad (2.1)$$

onde

$$R = D^{-1}S \quad (2.2)$$

Sendo a função de Green dada por

$$G = D^{-1} \quad (2.3)$$

Escrevendo a equação de Schroedinger para um sistema com a aproximação de perturbação de primeira ordem 3.2[24]

$$(E - H_{op}) \psi = S \quad (2.4)$$

obtem-se a relação:

$$G = (E - H_{op})^{-1} \quad (2.5)$$

No sistema CMC, quando é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos, pode existir uma corrente elétrica entre eles e assim o transporte pelo sistema ocorrerá em uma região fora do equilíbrio, pois o fluxo de elétrons ao fluir pela molécula altera as propriedades da mesma, influenciando nos níveis de energia e por fim no próprio fluxo de elétrons.

Considerando a corrente em um sistema microscópico, como CMC, as interações com o meio, como elétron-elétron, elétron-phonon, elétron-núcleo e com o potencial aplicado, tornam-se parte altamente relevante na constituição da mesma. Então para incluir estes efeitos tem-se o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio (NEGF) demonstrado em [30, 33], onde o Hamiltoniano do sistema é representado pela soma do Hamiltoniano do sistema em equilíbrio H_0 com o potencial eletrostático calculado de forma auto consistente U_{auto} , dado pela expressão:

$$H = H_o + U_{auto} \quad (2.6)$$

Para obter a resposta de forma auto-consistente do sistema, primeiro calcula-se o operador Hamiltoniano do sistema em equilíbrio e então, calcula-se NEGF. Através das matrizes obtidas com a função de Green pode-se calcular novamente o Hamiltoniano do sistema e verificar se o sistema convergiu.

2.1.1 Matriz Hamiltoniana

Para escrever o Hamiltoniano do sistema contato-molécula-contato, existem aproximações *ab-initio*[11] ou semi-empíricas[50], cada qual possuindo vantagens e desvantagens. As aproximações *ab-initio* apresentam um maior rigor nos resultados, porém tem um tempo computacional elevado e são mais complexas para modelar os contatos entre molécula e eletrodo ou imperfeições[51]. Os métodos semi-empíricos são mais simples, e tem um tempo computacional reduzido comparado com o *ab-initio*, pois baseiam-se em parâmetros obtidos por primeiros princípio ou experimentalmente[33].

Método semi-empírico *Extended Hückel*

O método semi-empírico que utiliza a Teoria de Hückel Estendida (ETH) tem demonstrado uma boa concordância com os resultados experimentais, e vem sendo utilizado em diversos trabalhos[11, 12, 30]. Este método é uma extensão do método de Hückel[50], no qual o Hamiltoniano é constituído por matriz H , que é formada pela energia de valência do orbital π ionizado da molécula e pela matriz S , que é a matriz de recobrimento, ou *overlap* 2.9[50]. No ETH foi incluído no cálculo os orbitais σ .

Para formar a matriz Hamiltoniana H , a diagonal principal recebe o valor da energia de valência do orbital ionizado, σ e π de cada átomo da molécula, os termos fora da diagonal são obtidos pela soma dos termos da diagonal principal, multiplicado pela constante k e pelo valor correspondente ao termo em cálculo da matriz de recobrimento S que pode ser resumido nas equações 2.7 e 2.8:

$$H_{ii} = E_i; \quad (2.7)$$

$$H_{ij} = kS_{ij}(H_{ii} + H_{jj}) \quad \text{for } i \neq j. \quad (2.8)$$

A constante k pode ser considerada igual a 0.825 [33]. E a matriz de overlap é obtida através de:

$$S = \int \phi_i^\dagger \phi_j d\tau; \quad (2.9)$$

onde $\phi_{i(j)}$ são as função de onda.

2.1.2 Potencial Auto Consistente

Quando é aplicado uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, o sistema sofre algumas alterações. A molécula pode ser polarizada [52], sobre a influência do potencial aplicado, alterando a disposição do potencial através do sistema. Em alguns estudos, foi apresentado o comportamento de diodo em algumas moléculas [53, 54]. Outro efeito que ocorre quando a corrente circula pelo dispositivo, é a alteração da carga na molécula, ou seja o número de elétrons na molécula é alterado, mudando os níveis de energia e causando uma variação na corrente. O potencial U_{auto} em 2.6, calculado de forma auto-consistente leva em consideração estes efeitos.

O potencial U_{auto} pode ser obtido utilizando o método de *Hartre-Fock* (HF) [55] ou a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)[55]. Em [56], o autor faz um estudo sobre o potencial através da molécula, propondo uma aproximação na forma 2.10, considerando a variação de η e analisando os efeitos causados na corrente. Para uma molécula sem uma grande concentração de átomos de metais, o potencial através do dispositivo pode ser aproximado por $\eta = 0,5$. essa aproximação reduz drasticamente o tempo computacional [33], pois considera o potencial plano através da molécula podendo assim incorporar os efeitos no potencial eletroquímico dos contatos.

$$U_{SC} = \eta U_{apl} + F(\rho) \quad (2.10)$$

onde ηU_{apl} é dado pela aproximação calculada em [33], através da solução da equação de Laplace para a molécula.

$F(p)$ é o potencial que relaciona a variação de carga da molécula com a corrente devido ao potencial aplicado nos eletrodos e pode ser dado pela equação 2.11, onde U_o é a energia da carga, N_o é o numero de elétrons da molécula em equilíbrio e N é dado pela soma dos elétrons do dispositivos sobre os contatos. Dado por 2.12:

$$U_{SC} = U_{apl} + U_0 (N_{eletrons} - N_{eq}), \quad (2.11)$$

$$N_{eletrons} = N_1(\mu_1) + N_2(\mu_2), \quad (2.12)$$

com $N_{eletrons}$ por sua vez podendo ser obtido por:

$$N_{1(2)} = 2\text{trace}(\rho_{1(2)}S), \quad (2.13)$$

onde ρ é a matriz densidade dada por 2.14

$$\rho_{1(2)} = \left(\frac{1}{\pi 2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} (f_{1(2)} G \Gamma_{1(2)} G^\dagger) dE, \quad (2.14)$$

onde

$$f_{1(2)}(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{(E - \mu_{1(2)})}{K_B T}\right) \right]^{-1} e \quad (2.15)$$

$$\mu_{1(2)} = E_f - \eta * V_{appl}. \quad (2.16)$$

Desta forma, pode-se calcular o potencial U_{auto} para cada valor de potencial aplicado, por meio de cálculo auto-consistente.

2.2 Acoplamento com os eletrodos

Para modelar o contato da molécula com os eletrodos, seguindo o método proposto em [33, 25] pode-se assumir que, a perturbação causada pela interação entre a molécula e os contatos somente afeta uma pequena região do eletrodo, ou seja somente os átomos do eletrodo mais próximos da molécula. Desta forma pode-se separar o dispositivo conforme mostrado na figura 2.1 (*tight-binding formulations*), onde o núcleo representa a molécula com os átomos perturbados da superfície do metal e os eletrodos que podem ser tratados separadamente sem os átomos adicionados a molécula. Os efeitos dos contatos são incluídos na formulação NEGF adicionando os operadores de auto-energia calculados para cada eletrodo em 2.17.

$$G(E) = (ES - H - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (2.17)$$

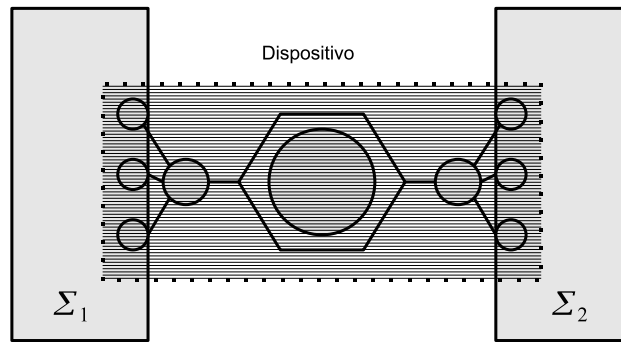


Figura 2.1: Dispositivo separado.

2.2.1 Auto-energias

As auto-energias $\Sigma_{1(2)}$ descrevem os efeitos dos contatos sobre a molécula. Na ref. [33] é apresentada a metodologia de cálculo para as matrizes de auto-energia, onde a função de Green correspondente aos átomos da superfície que estão ligados a molécula é expressa por 2.18, onde H_s é o Hamiltoniano da superfície do contato incluindo os átomos ligados a molécula e Σ refere-se a auto-energia. Desta forma para calcular as matrizes $\Sigma_{1(2)}$, tem-se que a função de Green da superfície pode ser escrito por:

$$g_s = (ES_s - H_s - \Sigma), \quad (2.18)$$

$$\Sigma = ES_s - H_s - g_s^{-1}. \quad (2.19)$$

g_s pode ser obtido para dois contatos de ouro com estrutura FCC(111), baseando-se na periodicidade do cristal e com a aplicação de métodos *ab-initio* demonstrado na ref. [33]

2.3 Transmissão

A transmissão é dada como a probabilidade que um elétron tem de atravessar um determinado meio [57]. Sendo ϕ_1 a função de onda do elétron incidente e ϕ_2 é a função de onda do elétrons transmitido, defini-se a transmissão como:

$$T = \frac{|\psi_1|^2}{|\psi_2|^2}. \quad (2.20)$$

Normalmente calcula-se a transmissão através da relação de *Ficher-Lee* [29] em função das funções de Green dadas em 2.21, onde Γ é dada pela relação 2.22.

$$T(E, V) = \text{trace} \left(\Gamma_1 G \Gamma_2 G^\dagger \right) \quad (2.21)$$

$$\Gamma_{1(2)} = i \left(\Sigma_{1(2)} - \Sigma_{1(2)}^\dagger \right) \quad (2.22)$$

A função de Green presente no cálculo da transmissão carrega os efeitos do dispositivo sobre a corrente, enquanto o termo Γ representa o efeito dos contatos sobre a corrente.

2.4 Diagrama auto-consistente

O cálculo da transmissão através da molécula pode ser realizado de forma auto consistente conforme o fluxograma 2.2. No primeiro passo escreve-se o Hamiltoniano do sistema em equilíbrio e pode-se calcular as auto-energias.

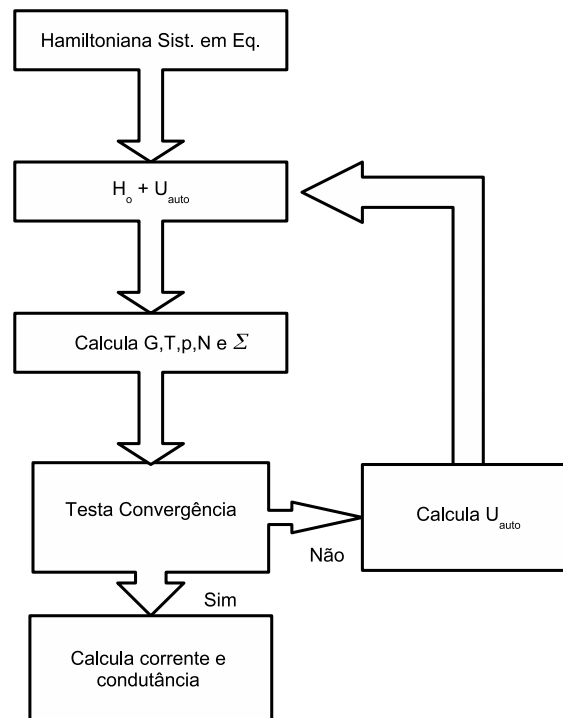


Figura 2.2: Cálculo auto-consistente.

Em seguida através da equação 2.17 calcula-se a função de Green do sistema. Com 2.14 obtém-se a matriz densidade que é um dado de entrada para a equação 2.12 que fornece o

número de elétrons do sistema. Com o número de elétrons, obtém-se o valor de U_{auto} e este por sua vez constitui o Hamiltoniano do sistema. Caso este seja diferente do valor anteriormente calculado, o sistema é então recalculado com o novo Hamiltoniano até a convergência. Porém [33] pode-se acoplar o efeito do potencial U_{auto} no potencial eletroquímico dos contatos conforme a equação 2.16. Desta forma, o cálculo da função de Green é realizado apenas uma vez e a convergência é realizada por meio da carga [58]

2.5 Corrente e Condutância

A corrente em sistemas mesoscópicos e microscópicos apresenta um comportamento diferente do efeito macroscópico observado[33]. Em sistemas com as dimensões reduzidas podem ocorrer fenômenos como a quantização da corrente [59], *coloumb blockage* [29], interferência de onda do elétron [60], entre outros.

Para o cálculo da corrente neste sistemas pode-se utilizar o formalismo de *Büttiker*[61], de onde obtém-se a expressão 2.23;

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (2.23)$$

onde $T(E, V)$ é a função de transmissão do sistema e $f_{1(2)}$ é a função de Fermi 2.15.

3 *Microscópio de força atômica AFM*

Neste trabalho foi desenvolvido um AFM que opera em espectroscopia e é constituído das seguintes partes: sonda, estrutura mecânica, aproximação e circuitos de controle. Neste capítulo cada um destes itens será detalhado.

3.1 Sonda

A sonda no AFM é constituída por um sensor de força. Este sensor deverá medir a força de atração ou repulsão entre a ponta do sensor e a amostra que será analisada. Esta força varia entre a natureza do material e a distância. Neste AFM, o sensor é um diapasão de cristal de quartzo (*QTF - Quartz Tuning Fork*) acoplado à um fio de tungstênio de $15\mu\text{m}$.

Um ponto crítico da construção do AFM é a montagem da sonda, onde o fio de tungstênio e o cristal de quartzo são unidos. Para isso foi construída uma estrutura mecânica que permitiu fixar o sensor em uma base e conectar o fio de tungstênio em um contato elétrico, conforme indicado nas figuras. 3.1 - a e b.

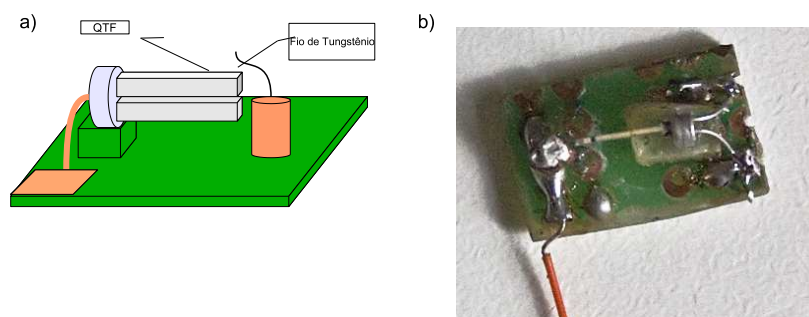


Figura 3.1: Base para sonda a) esquemático b) Foto

3.1.1 Diapasão de cristal de quartzo

O diapasão de quartzo, mostrado em 3.2-a, foi utilizado, desde a década de 70 como base de tempo para circuitos digitais (Real Clock Time). O uso do *QTF* como sensor de força para

microscopia apareceu após a criação do AFM [62, 63]. O *QTF* apresenta um alto fator de qualidade comparado com os sensores de silício, assim possibilitando resposta bastante sensível.

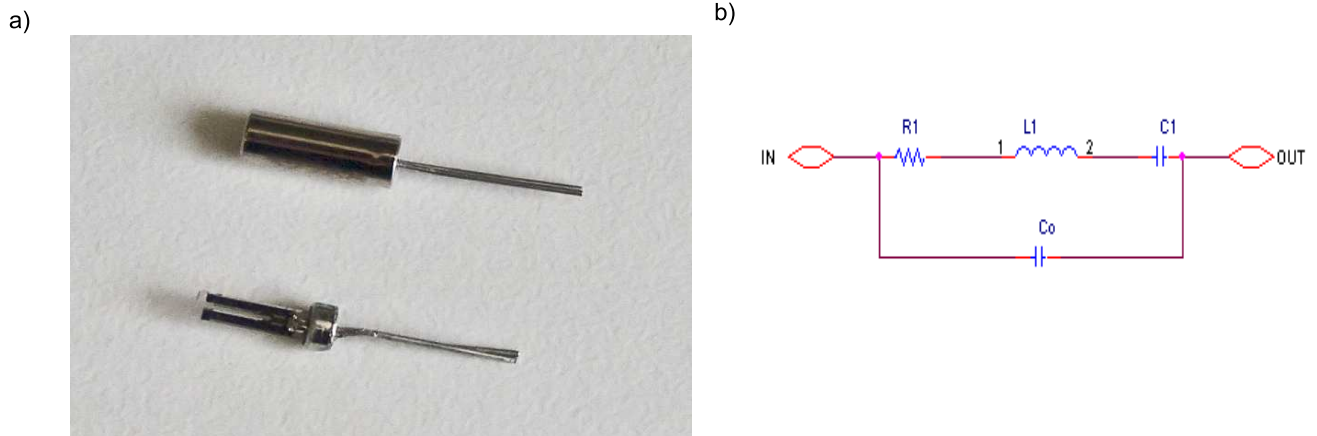


Figura 3.2: Diapasão de Quartzo a) Foto de um diapasão encapsulado e outro aberto b) Modelo Elétrico do QTF.

Na figura 3.3, temos a resposta em função da frequência do *QTF* encapsulado, onde o pico é referente a frequência de ressonância em 32768kHz. A assimetria em relação a frequência de ressonância, como observada na figura é atribuída a capacitância parasita denominada C_o e está ilustrada no modelo elétrico dado em 3.2-b.

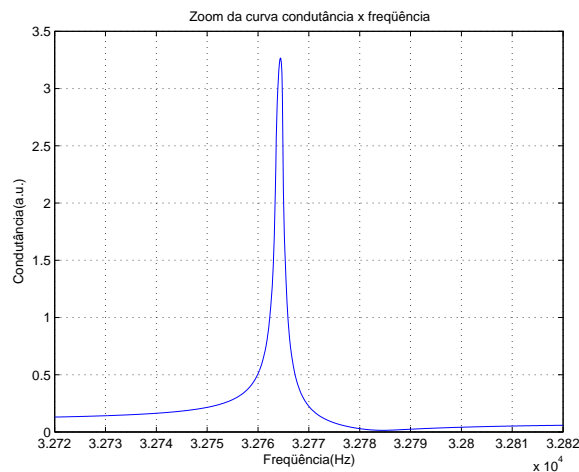


Figura 3.3: Resposta em frequência do QTF com envólucro

Para utilizar o QTF como sensor para o microscópio, faz-se necessário a remoção do envólucro metálico do diapasão. Retirando-se este envólucro, a frequência de oscilação e a condutância são reduzidas, bem como o fator de qualidade Q , como mostrado na figura 3.4.

Após a remoção da proteção metálica o cristal de quartzo pode ser fixado na estrutura da sonda conforme mostra a figura 3.5

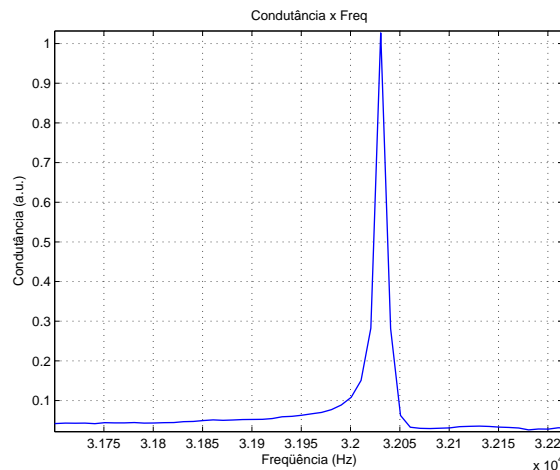


Figura 3.4: Resposta em frequência do QTF sem envólucro

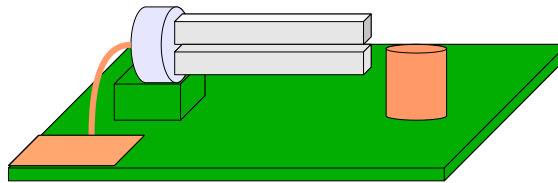


Figura 3.5: QTF fixo a base

3.1.2 Corrosão da sonda de tungstênio

Com o cristal devidamente fixado conforme mostrado em 3.5, pode-se prosseguir com a fixação e posterior corrosão do fio de tungstênio para formar a ponta da sonda que irá varrer a superfície. Para isso, primeiramente dever-se-á remover as camadas de impurezas da superfície do fio, com a finalidade de garantir uma corrosão de forma homogênea, e melhorar o contato com a base.

Para a limpeza do fio foi realizado o seguinte procedimento:

1. Limpeza com Acetona;
2. Limpeza com Álcool Isopropílico.

Com o fio devidamente limpo, ele é afixado no contato da base com cola prata *Silver paint* e também colado ao diapasão com cola *super bonder*.

A corrosão da sonda foi realizada por um processo eletroquímico [63]. Neste processo foi utilizada uma solução de KOH à 1 molar e à uma tensão de 1V.

Para a corrosão foi construído um suporte mostrado em 3.6-a. Onde a sonda é fixada ao eixo do micrômetro e este por sua vez consegue ajustar o comprimento que a sonda deverá ter.

Em 3.6-b tem-se um zoom da região onde a sonda é fixa.

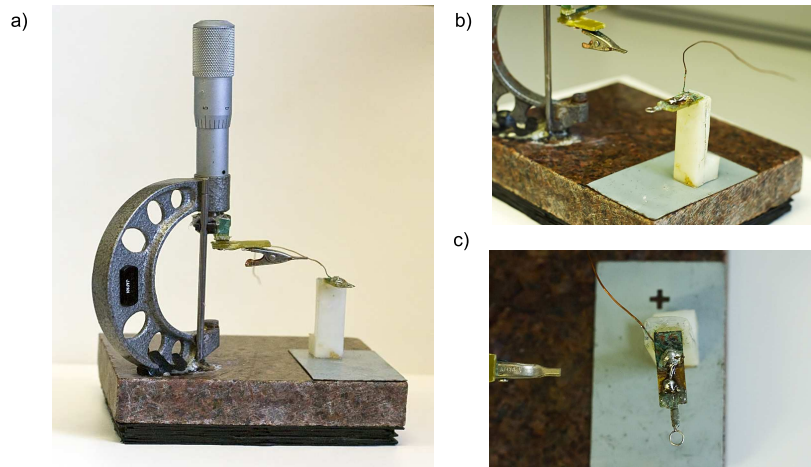


Figura 3.6: a) Suporte para corrosão da sonda b) Zoom da região onde a sonda será afixada c) Anel de platina o qual conterà a solução de KOH

Na figura 3.6-c, temos um anel formado por um fio de platina, o qual fornece um contato elétrico para o processo. Este anel também é o suporte para a solução de KOH e este fica na base fixa da estrutura mostrada. O fio que irá ser corroído tem um contato elétrico com a base e a outra extremidade é inserida dentro da solução de KOH, porém sem contato elétrico com o anel conforme mostrado em 3.7.

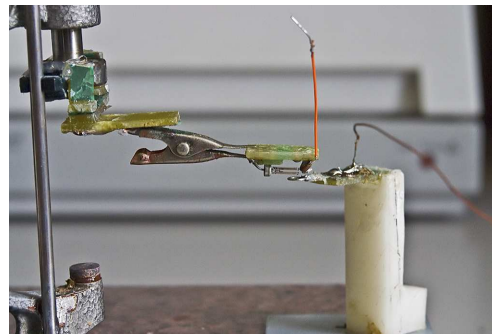


Figura 3.7: Suporte para corrosão com a sonda

Para o início da reação a tensão positiva é conectada a sonda e o terra ao anel de platina. A reação leva cerca de 4 á 5 minutos para formar a ponta.

3.2 Estrutura mecânica

A estrutura mecânica tem por finalidade dar suporte para o AFM. Para isto, necessita de um sistema estável diante de vibrações e que permita a mobilidade necessária para o AFM realizar suas operações.

3.2.1 Sistema Anti-vibração

O estudo dos impactos das vibrações tanto em AFMs ou STMs apresentados em [64, 65] demonstram sistemas utilizados para minimizar as vibrações de mais alta frequência sobre a estrutura.

Os sistemas anti-vibração típicos como sistemas com pêndulo, mesas com amortecedores à ar ou mesas com camadas de materiais diferentes fazem com que a frequência de ressonância do AFM seja alta e a base tenha uma baixa frequência de ressonância[66].

No projeto do sistemas a ser utilizado para o AFM, utilizou-se de uma mesa anti-vibração no sistema de tripode. Está é constituída basicamente de uma mesa de concreto, com o tampo em forma de um triangulo equilátero com lado igual a 60cm e espessura de 10cm sendo nele fixados os três pés de apoio de 20cm também fabricados de concreto. A mesa foi lixada e sua superfície foi recoberta com uma camada de massa corrida, sendo lixada, pintada e por ultimo recebeu duas camadas de verniz.

Para isolar a mesa do solo, utilizou-se de uma camada macia, constituída de espuma, com a finalidade a obter-se um isolante para vibrações mecânicas.

3.2.2 Aproximação grossa Z

O sistema de aproximação do AFM necessita de duas aproximações, uma com menor precisão que deverá ter um alcance de vários milímetros até centímetros e outra com uma maior precisão.

A aproximação que permite um maior alcance, ou aproximação grossa, é utilizada para introduzir a amostra, ou fazer a manutenção do equipamento, logo ela não necessita de uma grande precisão com relação ao passo de aproximação, porém como esta estrutura dará suporte às demais estruturas de aproximação do AFM, ela deve ter um controle com relação a vibração e possíveis desbalanceamentos na estrutura.

No caso em estudo, a aproximação grossa foi feita com auxílio de um micrômetro. Conforme apresentado em 3.8 este é um sistema simples, porém funcional, que minimiza possíveis oscilações ou vibrações decorrentes de imperfeições do micrômetro em escala nano. Este sistema é constituído de um amortecedor que sempre deixa o micrômetro tencionado, assim não permitindo oscilações. No eixo do micrômetro é fixada a base, que consiste de um substrato de vidro onde foi depositado ouro. Essa aproximação em Z é realizada manualmente.

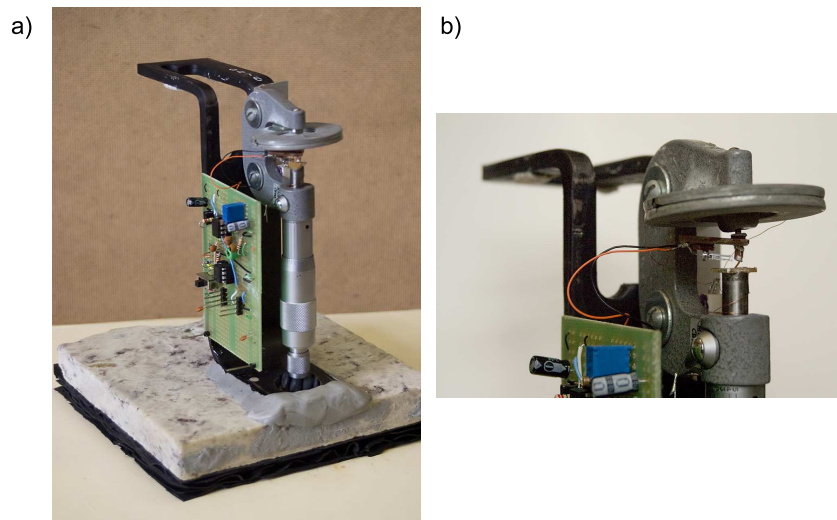


Figura 3.8: Foto da estrutura mecânica do AFM.

3.2.3 Aproximação fina Z

Para obter uma separação na ordem de ângstrons entre o substrato e a sonda, foi utilizado um nanoposicionador piezoelétrico mostrando em 3.9.

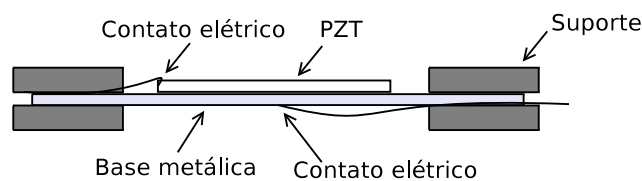


Figura 3.9: Esquema piezo buzzer usado como nanoposicionador.

O nano posicionador consiste de um disco piezoelétrico de PZT-5H, *Morgan* de $250\mu\text{m}$ de espessura e 2,5cm de diâmetro depositado sobre um disco de metal de 3cm de diâmetro, como mostrado em 3.10-a [67]. Esse disco metálico com o material piezoelétrico depositado foi então fixo a estrutura mecânica através das bordas do disco, como observado na figura 3.10, assim permitindo que o piezo tenha a movimentação desejada, contraindo-se ou dilatando-se.

O nano posicionador piezoelétrico contrai ou dilata dependendo da tensão aplicada. Aplicando-se uma tensão positiva no piezo, tendo a base metálica como o terra do circuito, obtém-se uma dilatação positiva, figura 3.11. Caso aplicada uma tensão negativa tem-se uma dilatação negativa, figura 3.11 direita.

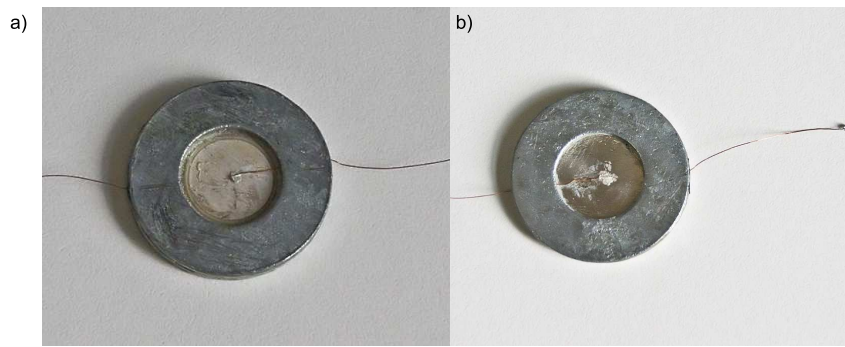


Figura 3.10: Foto - nanoposicionador construído a partir do piezo buzzer fixo a estrutura.
a)Frente b) Verso



Figura 3.11: Esquema piezo buzzer dilatando

3.3 Circuitos

Para o controle do microscópio, foi implementado alguns módulos de circuitos, pelos quais são possíveis interpretar e controlar os sensores piezoelétricos. O sistema de controle eletrônico do microscópio está apresentado no fluxograma 3.12.

3.3.1 Correção da capacitância parasita

Em 3.1.1, tem-se as curvas características de condutância por frequência do QTF, onde observa-se uma assimetria com relação a máxima condutância. Esta assimetria é atribuída a capacitância parasita C_o , representada no modelo elétrico QTF 3.13.

Fazendo a análise de circuitos sobre o modelo elétrico do QTF, observa-se que o capacitor C_o fornece uma componente de corrente na saída, defasada de 90° em relação ao sinal aplicado na entrada. Logo, para compensar este elemento, pode-se adicionar à saída uma corrente de compensação defasada de 180° em relação à corrente de C_o , obtendo-se as formas de onda dadas em 3.15. Sendo as corrente de compensação e da capacitância parasita defasadas de 180° e com mesma amplitude o somatório das duas é igual à zero.

Para compensar este elemento parasita, foi proposto o circuito dado em 3.14 [68]. Neste circuito temos um amplificador inversor com ganho ajustável pelo potenciômetro R_p , dado pela expressão 3.1. Através deste pode-se ajustar a amplitude da corrente de compensação.

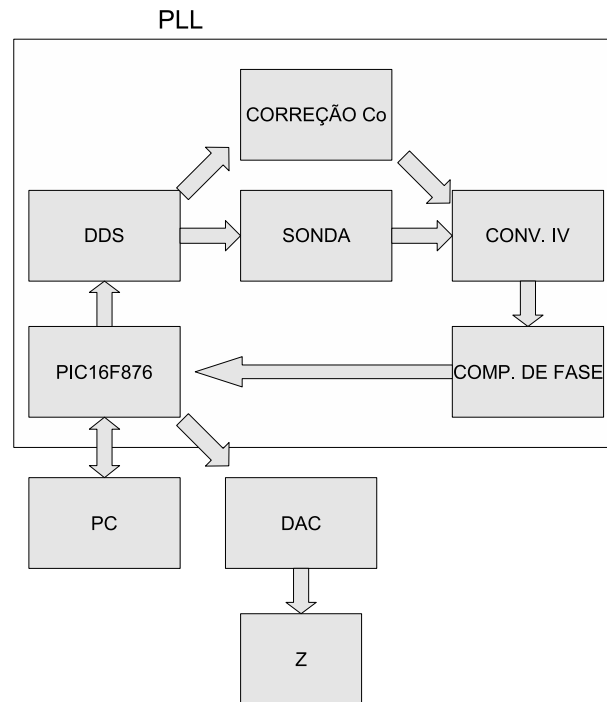


Figura 3.12: Fluxograma de controle elétrico

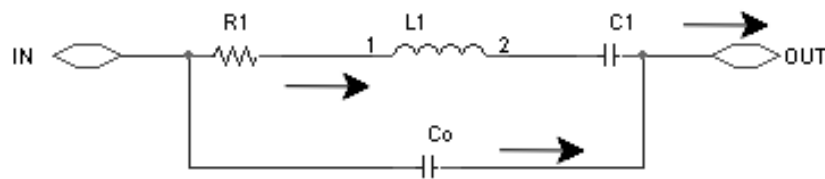


Figura 3.13: Nó de saída do QTF

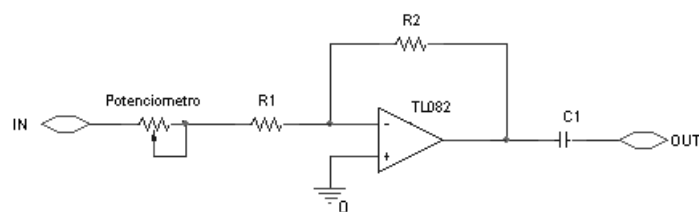


Figura 3.14: Circuito para compensar C_o

$$A = \frac{R_2}{R_1 + R_p} \quad (3.1)$$

O amplificador inversor dá ao sinal uma defasagem de 180° . Para atingir 270° como pretendido, adiciona-se um capacitor em série, assim temos na saída uma corrente com 270° de defasagem em relação ao sinal de entrada.

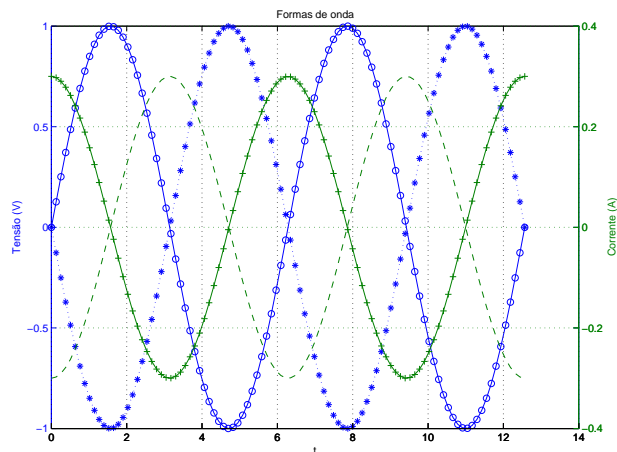


Figura 3.15: Formas de ondas. A curva -o- representa a tensão de entrada, a linha tracejada (—) representa a corrente i_c , A curva dada por -* - apresenta a tensão de entrada defasada de 180° e o sinal dado por +- é a corrente de compensação.

Na figura 3.16-a está apresentada a curva de condutância por frequência de um diapasão de quartzo encapsulado com e sem o circuito de correção. Em 3.16-b tem-se a mesma curva anterior porém para um diapasão sem encapsulamento.

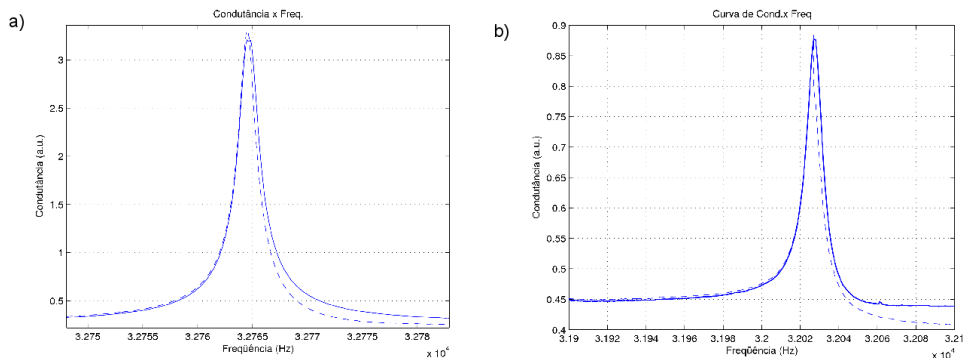


Figura 3.16: Curva da condutância x freq. do QTF. a) Com envólucro b) Sem envólucro. Nas Figuras a linha sólida mostra a resposta do circuito compensado, enquanto a linha tracejada indica a resposta do circuito sem compensação de capacitância parasita

3.3.2 Phase Locked Loop - PLL

O PLL é um sistema que controla a frequência de um sinal gerado comparando a diferença de fase deste, com o sinal de entrada [69]. A figura 3.17 representa o fluxograma do PLL com seus principais blocos.

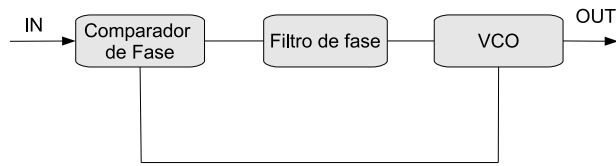


Figura 3.17: Fluxograma do PLL

O *Voltage control oscilador* - VCO gera uma determinada frequência a partir de um sinal de controle, gerado através do comparador de fase.

O circuito desenvolvido consiste de uma interface mista entre circuitos analógicos e digitais, conforme o fluxograma 3.18.

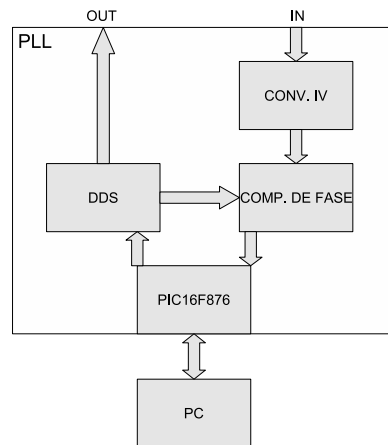


Figura 3.18: Fluxograma do PLL implementado

Neste circuito a frequência é gerada por um *Direct Digital Synthesis* -DDS que gera as formas de onda a partir de uma entrada digital. O dispositivo utilizado foi o AD9835BRUZ, produzido pela Analog Devices. O DDS foi escolhido pela estabilidade e resolução obtidas e necessárias.

O comparador de fase, figura 3.19, é constituído de dois amplificadores operacionais (Ampop) na configuração de detectores de passagem por zero, uma porta *Não-Ou-Exclusivo*, um filtro passa-baixas e um Ampop na configuração Buffer.

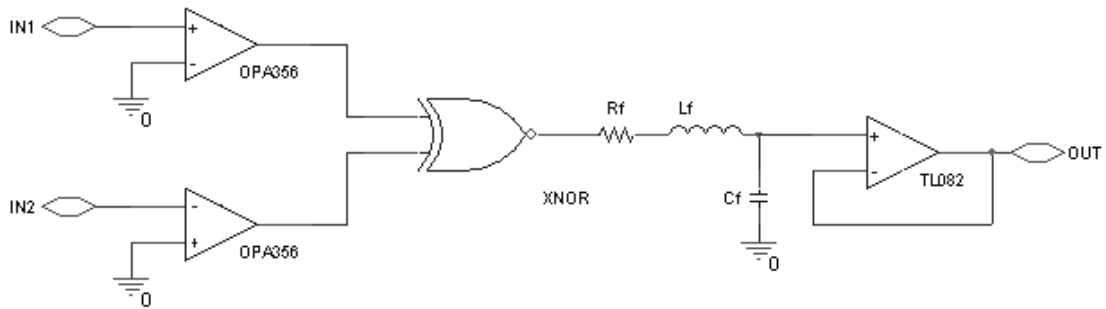


Figura 3.19: Comparador de fase

O detector de passagem por zero 3.20-b detecta quando sinal de entrada 3.20-a está em um semi-ciclo positivo, gerando como saída um degrau de tensão por este período de tempo 3.20-c. Na figura 3.20-e o comparador de passagem por zero detecta quando o sinal de referência 3.20-d está em um semi-ciclo negativo, resultando na saída uma onda retangular 3.20-f com o período equivalente ao semi-ciclo negativo.

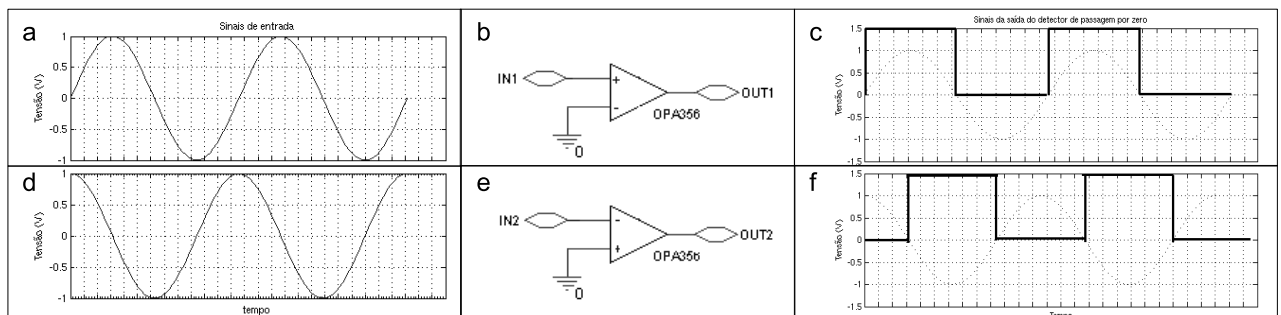


Figura 3.20: Detector de passagem por zero

Os sinais obtidos nas saídas dos detectores de tensão 3.21-a são as entradas para a porta *Não-Ou-exclusivo* (3.21-b) apresentando na saída uma onda retangular (3.21-c), com o período da tensão controlado diretamente pela diferença de fase entre os sinais de entrada e de referência. Para ilustrar a relação entre a fase e a modulação do período da onda retangular 3.21-c, tem-se na figura 3.22-a1, o sinal de entrada e de referência, duas senoides, sendo estas defasadas de 90° . Em 3.22-a2 estão apresentadas as saídas dos comparadores de passagem por zero e em 3.22-a3 observa-se a saída de tensão da porta Não-XOR. Na figura 3.22-b1 tem-se duas senoides de entrada porém agora defasadas de 120° . Em 3.22-b2 observa-se a saída dos DPZs e em 3.22-b3 observa-se a onda retangular da saída da porta Não-XOR, onde nota-se que o período em que onda esta com tensão igual a zero aumenta proporcionalmente ao aumento da defasagem.

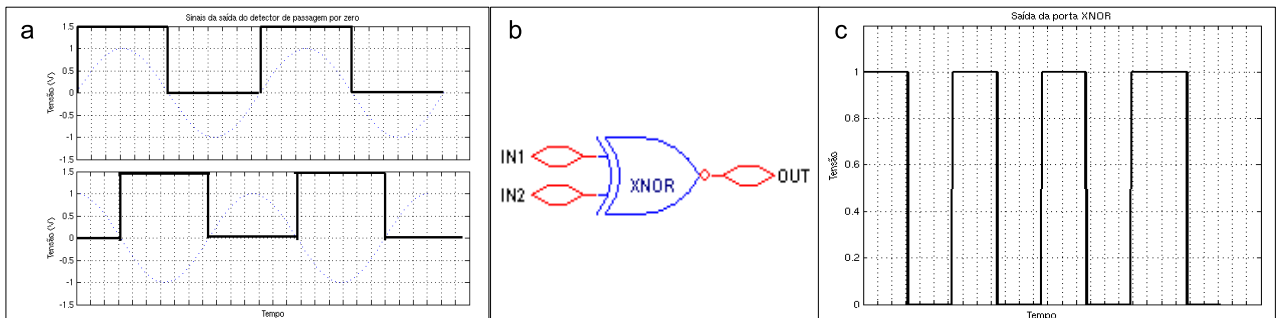


Figura 3.21: Resposta Não XOR

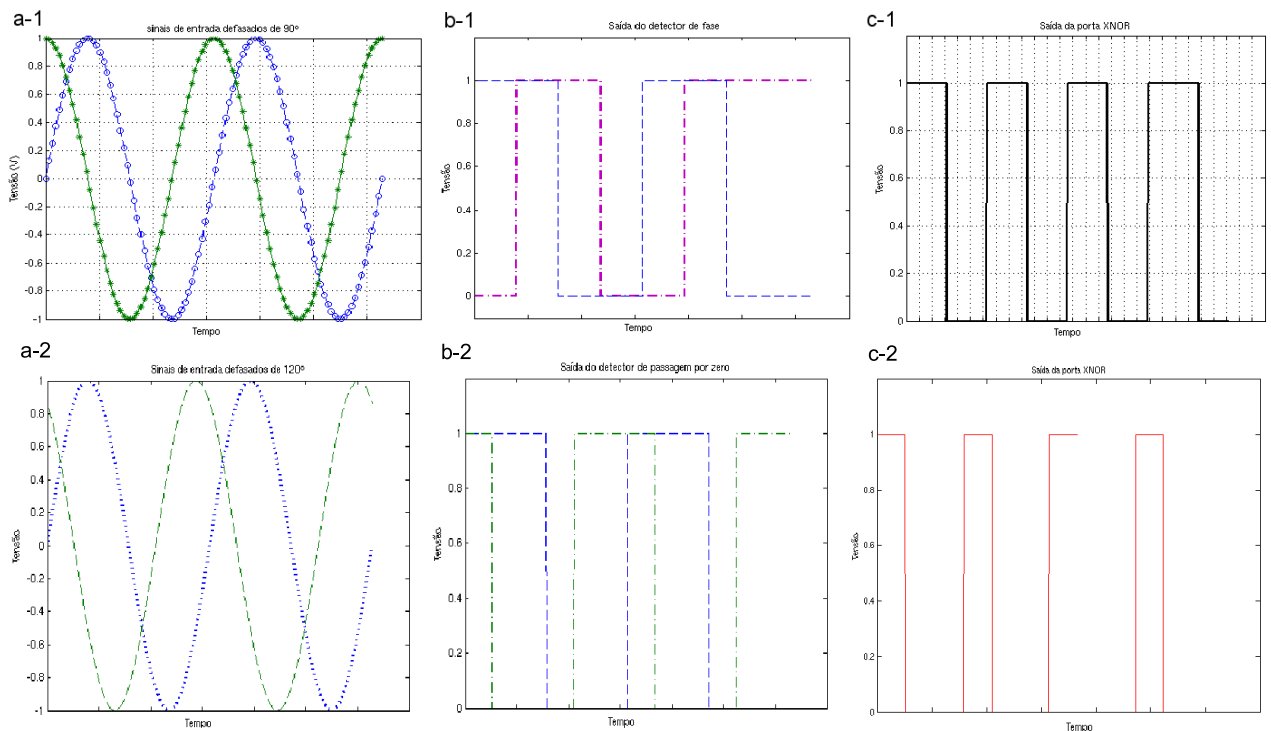


Figura 3.22: Período versus Defasagem. a-1(2) sinais de entrada, b-1(2) saída do detector de passagem por zero, c-1(2) saída da porta não-XOR

A tensão DC da saída do comparador de fase é ligada ao conversor analógico-digital do microcontrolador PIC16f876p da Microchip, que transforma este sinal analógico em um sinal digital de 10 bits e compara com o valor de referência. Caso for igual à frequência de saída do DDS está na frequência de ressonância. Caso contrário, o microcontrolador envia uma nova frequência para o DDS até encontrar a frequência de ressonância.

3.3.3 Controle piezo buzzer Z

O microcontrolador PIC16F876p, que controla o DDS, também controla o ajuste da aproximação em Z. O piezo nanoposicionador que controla a aproximação em Z contrai ou

dilata pela tensão aplicada e para controlar esta tensão com precisão fez-se o uso do conversor digital para analógico *AD715p* de 16bits da *Analog Devices* com a saída de $\pm 10V$. Desta forma, obteve-se um controle de tensão com resolução mínima de $\frac{20}{2^{16}} = 305\mu V$.

3.3.4 Conversor I/V

O circuito 3.23, é um circuito que fornece um terra virtual ao sinal de entrada e converte a corrente de entrada em uma tensão de saída proporcional ao valor do resistor R_3 . Em [13] utiliza-se um circuito conversor corrente/tensão em um STM, para converter a corrente de tunelamento da que é da ordem de pico amperes em tensão. Para isso foram propostos vários valores de resistores, além de melhorias na topologia do circuito para melhorar a frequência de operação. Na aplicação atual, ou seja a entrada do PLL, o circuito foi reduzido para a forma mais simples pelo fato de que no PLL as corrente serão da ordem de μA .

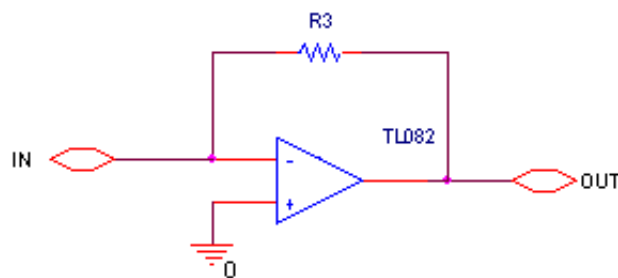


Figura 3.23: Esquemático do conversor I/V

3.4 Testes e resultados

O primeiro teste realizado foi fazendo-se uma aproximação pelo ajuste grosso (micrômetro) até verificar uma alteração na frequência de ressonância, desta forma pode-se supor que a sonda está a uma distância nanométrica da superfície e está sendo perturbada pela força de atração ou repulsão atômica.

Para verificar a interação entre a sonda e superfície, também mediu-se a corrente de tunelamento entre a sonda e uma amostra de um filme ouro depositado sobre quartzo. Assim, caso a sonda entre em contato com a superfície, o circuito detecta um curto-circuito.

Para caracterizar a sonda, necessita-se fazer uma varredura da distância pela variação da frequência. As forças que atuam sobre a sonda tem a forma do potencial de London [63, 17], pelo qual obtém-se a curva de Lennard-Jones [63, 70], onde a relação entre a força/potencial

de atração é proporcional a $(\frac{1}{r})^6$ e de repulsão é proporcional à $(\frac{1}{r})^{12}$, sendo a força total que atua sobre um sistema em função da distância r dada por $F \simeq (\frac{1}{r})^{12} - (\frac{1}{r})^6$. A força atuando sobre o sensor é mensurada pela variação da frequência em relação a frequência de ressonância do sensor afastado da superfície. Assim medindo-se a variação da frequência em função da aproximação da sonda obteve-se a curva 3.24

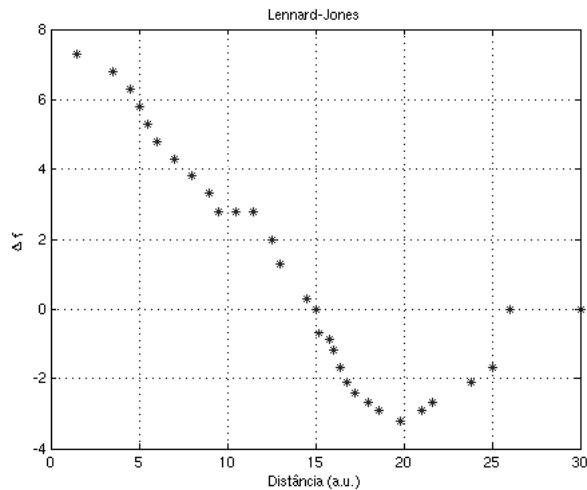


Figura 3.24: Curva de Lennard -Jones

3.4.1 Modos de operação

O AFM trabalha usualmente de três formas diferentes com relação à distância entre a sonda e a amostra: o modo de contato, de não-contato e um modo onde a sonda oscila entre contato e não contato[63, 70]. Estes três modos estão representados em 3.25.

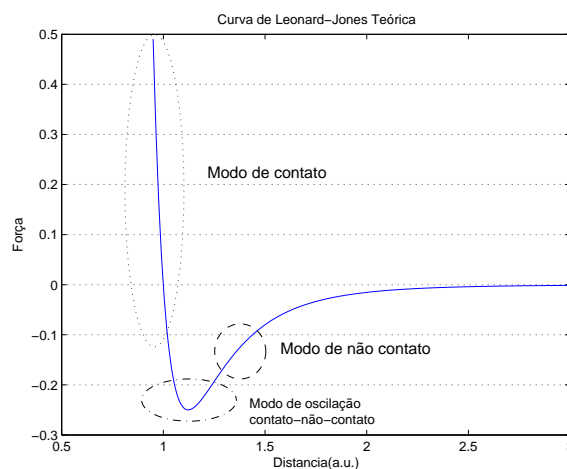


Figura 3.25: Curva de Lennard -Jones teórica

No modo de contato, a sonda está na região onde a força de repulsão é predominante.

Nesta região onde sonda está muito próxima da superfície ou está em contato direto é a região mais usual de trabalho. O sensor de força pode detectar uma pequena variação na superfície pelo delta de frequência elevado, possibilitando operar com uma resolução elevada.

Na região de não contato a sonda do AFM está em uma região mais distante da superfície. Neste modo de operação é possível realizar medidas de uma superfície com rugosidade maior que na região de contato, sendo também utilizada para imagens nas quais a sonda pode interferir na amostra. Sendo que nesta região a sonda está a uma distancia maior e com uma menor força de interação.

No método de oscilação a sonda alterna entre a região de contato e de não contato.

3.4.2 Corrente de tunelamento

A sonda foi construída de forma que o fio de tungstênio possua um contato elétrico (3.1), permitindo assim aplicar uma diferença de potencial entre a sonda e o substrato e caracterizar uma amostra medindo a corrente. Quando a sonda não está em contato com o substrato diretamente, ou seja, a sonda e o substrato estão distantes apenas alguns nanometros e é aplica uma diferença de potencial entre eles, ocorre uma corrente denominada corrente de tunelamento [57, 13].

Na figura 3.26-a está representado sistema onde a sonda está separada do substrato pela distância (d) e é aplicado uma tensão (V) entre eles. Para simular o efeito da corrente de tunelamento pode-se propor o sistema de barreiras de potencial dado em 3.26-b.

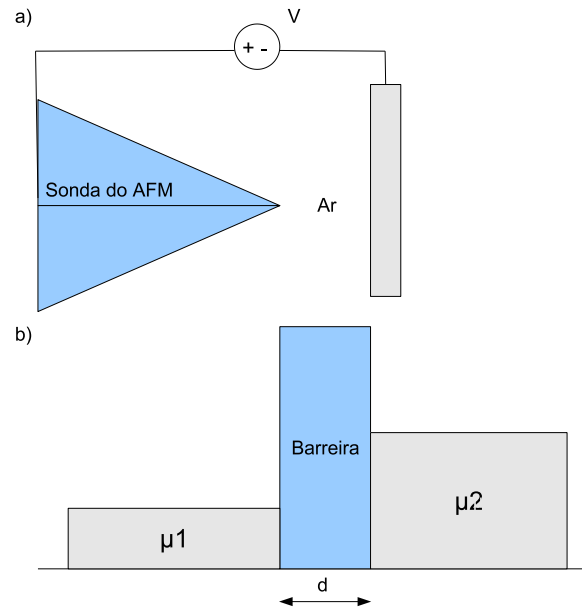


Figura 3.26: a) Sonda próxima do substrato b) Barreiras de potencial representado a sonda (μ_1), o substrato (μ_2) e a distância de separação (d)

Para calcular a corrente de tunelamento pelo sistemas de barreiras, resolve-se a equação de Schrödinger 3.2 para o sistema em uma dimensão e obtém-se transmissão em função da energia [71]. A corrente é obtida a a partir de 2.23, repetida abaixo.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi(x) = E \phi(x) \quad (3.2)$$

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f_1(E) - f_2(E)] dE$$

onde

$$f_{1(2)}(E) = \left[1 + \exp \left(\frac{(E - \mu_{1(2)})}{K_B T} \right) \right]^{-1} e$$

$$\mu_{1(2)} = E_f - 0.5 * V_{appl}.$$

Medida da corrente de tunelamento

Com a sonda posicionada em diferentes frequências da curva de Lennard-Jones obteve-se a curva I/V dada em 3.27. Nestas obteve-se uma curva da forma de duplo-retificador com assimetria. A variação da corrente em função do Δf mostra uma dependência exponencial entre

a variação da frequência e a corrente. Visto que o Δf varia com relação a força aplica e esta por sua vez depende da distância entre sonda e amostra, tem-se então, uma variação exponencial entre distância e corrente de tunelamento.

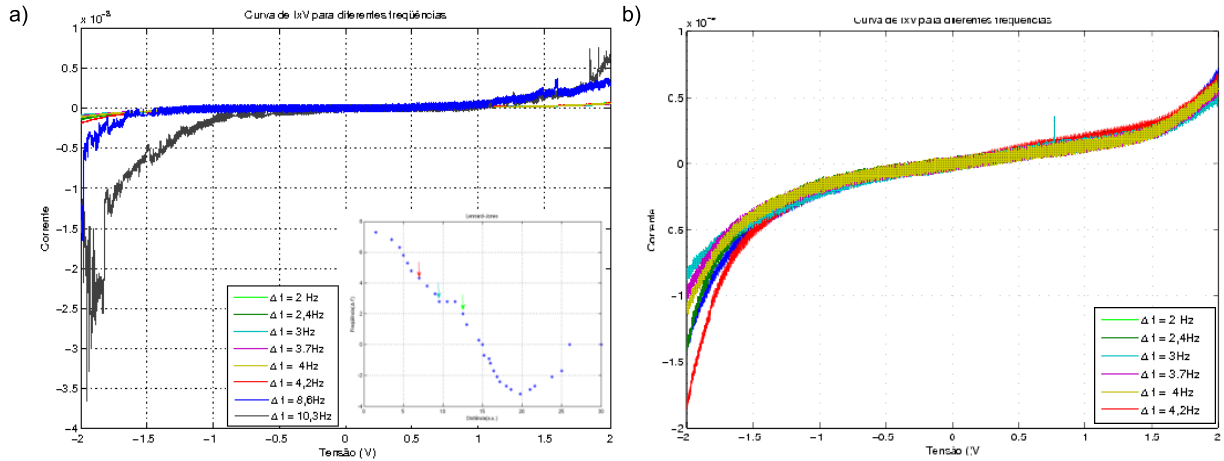


Figura 3.27: a) Curva da corrente de tunelamento (I/V) para diferentes frequências. b) Ampliação da menores correntes

Em 3.28 estão representas as curvas I/V da corrente de tunelamento medida e simulada. Para a corrente medida o Δf é igual a 4Hz. Para a simulação foi considerado a energia de fermi do ouro Au(111) de aproximadamente 5.5eV e a distância de 1nm.

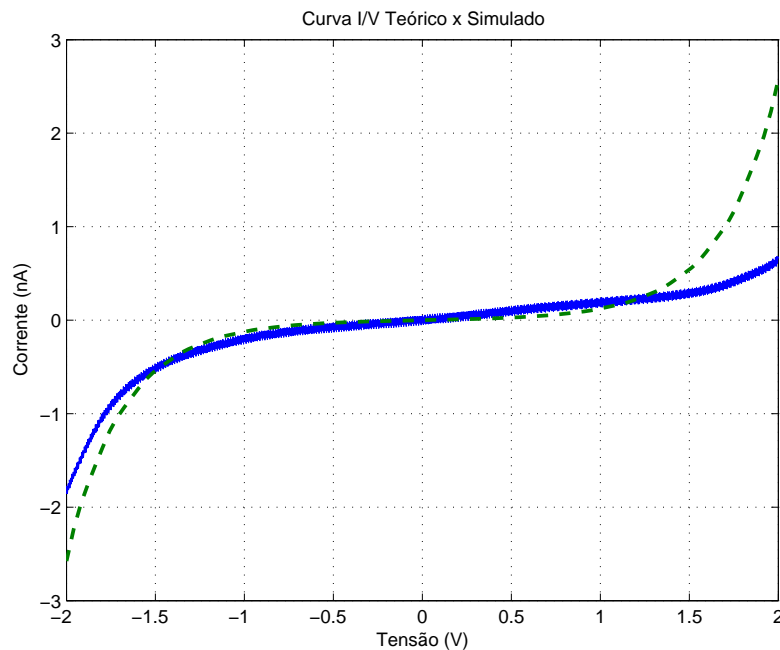


Figura 3.28: Curva da corrente de tunelamento (I/V). A linha sólida apresenta a corrente medida e a linha traceja a corrente simulada

4 Molécula de Dithiothreitol - DTT

A molécula de *Dithiothreitol* $C_4H_{10}O_2S_2$, foi descoberta por Cleland WW [72] em 1964, sendo também conhecida como *Cleland's reagent*. Esta molécula é usualmente utilizada como agente redutor para proteger grupos de SH livres da oxidação, sendo aplicada em diversos processos de purificação e caracterização de enzimas e proteínas [73], em processos de deposição e análise de materiais orgânicos em filmes de ouro[74].

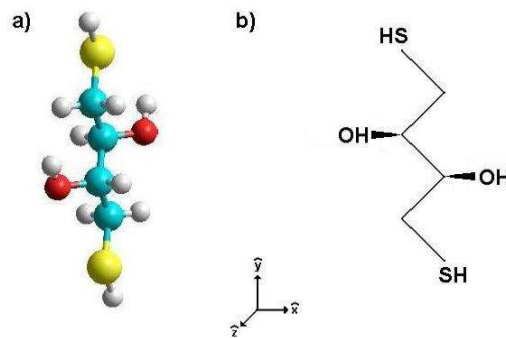


Figura 4.1: Dithiothreitol.

Estudos realizados [74, 75] mostram a deposição de um filme de DTT sobre uma superfície de ouro e as possíveis formas de alinhamento, sendo possível obter uma estrutura na qual as moléculas de DTT apresentam-se alinhadas verticalmente, com apenas um grupo mercapthol ligado a superfície de ouro (fig. 4.2-a), ou com os dois grupos de mercapthol ligados a superfície de ouro (fig. 4.2-b). Para realizar a espectroscopia de tensão com o AFM, o maior interesse está em obter as moléculas de DTT alinhadas verticalmente, para desta forma obter um contato elétrico entre o substrato de ouro e um grupo *SH* e o outro contato entre o outro grupo *SH* e a sonda do AFM.

4.1 Quiralidade

A quiralidade é uma propriedade presente em uma grande quantidade de moléculas orgânicas, na qual moléculas com a mesma fórmula química, mesma formação geométrica, porém com si-

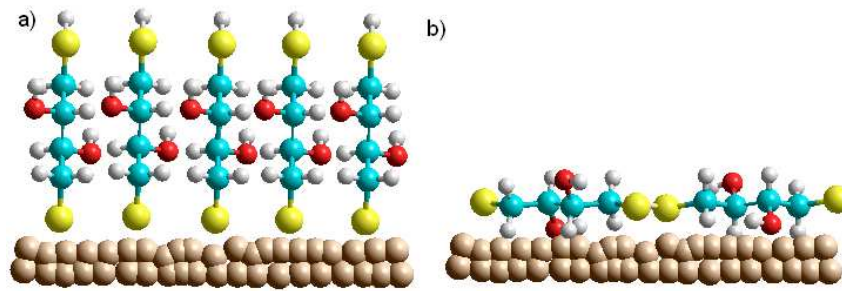


Figura 4.2: Forma De alinhamento da molécula de DTT sobre o filme de ouro.

metria de reflexão, apresentam comportamentos físicos-químicos diferentes [76, 77, 78, 79]. Estes comportamentos são explorados largamente nas indústrias química e farmacêutica.

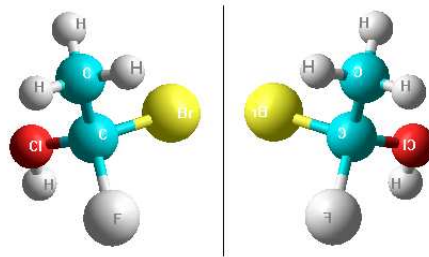


Figura 4.3: Molécula quiral.

Na figura 4.3 observa-se uma molécula quiral. Cada uma destas moléculas são chamadas de enantiômeros e apresentam um efeito físico diferente sobre a luz polarizada incidente. Um enantiômero desvia a luz para a direita(destrógeno) e o outro desvia a luz para a esquerda(levógeno) [76] com um dado ângulo de desvio dependente das características das ligações da molécula.

A molécula de DTT conforme mostrado na figura 4.4 e apresenta dois centros de estereogênicos, o que indica que a molécula pode ser quiral. Um possível configuração quiral é encontrada a partir dos enantiômeros mostrados na figura 4.4.

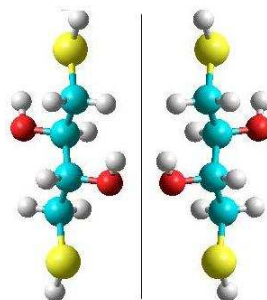


Figura 4.4: DTT - espelhado.

4.2 Estrutura geométrica do DTT

Fazendo uma análise da geometria da molécula de DTT, com auxílio do software Hyperchem 7.5 [80], obtém-se que o DTT possui um momento de dipolo de $(0.79 x + 2.56 y + 1.41 z)$ D. Partindo da existência deste dipolo elétrico na molécula existe a possibilidade da mesma precessionar na presença de um campo externo.

No caso de a molécula precessionar em relação ao eixo y 4.5-a, deverá haver uma alteração no lado dos grupos hidroxilas da molécula, ou seja, ora o DTT possui quiralidade esquerda ora direita conforme mostram as figuras 4.5-b e c respectivamente.

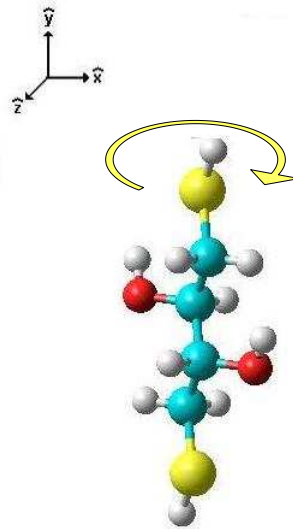


Figura 4.5: DTT - precessão no eixo y.

Considerando que a precessão pode alterar o lado para o qual a molécula altera a difração da luz polarizada que incide sobre ela, ou seja, altera o ângulo na qual a luz polarizada irá difratar ao incidir sobre a molécula, e que o DTT precessiona em torno do eixo y com a aplicação de um campo externo, pode-se supor um comportamento no qual controlando-se o campo externo, pode-se controlar a direção do feixe luminoso obtendo assim uma possível chave óptica controlada.

Para aplicar um campo externo em uma única molécula da DTT, pode-se adicionar dois contatos elétricos entre os grupos *thiols* e aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, assim existirá sobre a molécula um campo elétrico no eixo y e com o controle da amplitude deste campo pode-se controlar a precessão da molécula.

4.3 Comportamento elétrico do DTT

Com a inclusão dos contatos elétricos sobre a molécula, faz-se necessário um estudo do comportamento elétrico deste dispositivo. Para isso foi usado o formalismo descrito no capítulo 2 e comparado com os dados experimentais obtidos com o uso do setup de medidas desenvolvido no capítulo 3.

A partir do método semi-empírico de *Extended Hückel Theory* - EHT, foi gerada a matriz do Hamiltoniano (H) e a matriz de recobrimento ou *overlap* (S). Pelas quais pode-se obter as auto-energias(E) da molécula em equilíbrio.

$$E = H.S^{-1} \quad (4.1)$$

Na figura 4.6 estão dadas as auto-energias obtidas por 4.1, de onde pode-se observar o orbital ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital não ocupado de menor energia (LUMO). A separação entre HOMO e LUMO para o DTT é de aproximadamente 10eV, o que indica um comportamento isolante do dispositivo[81].

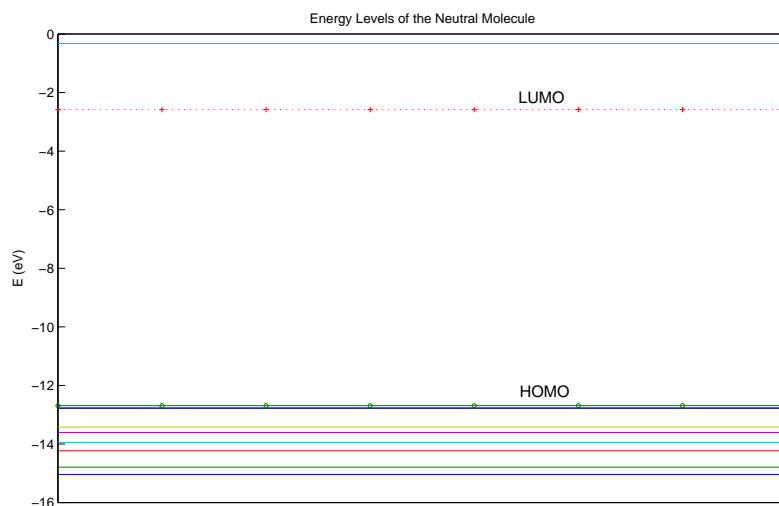


Figura 4.6: Níveis de energia da molécula de DTT em equilíbrio sem os contatos de ouro.

A transmissão (T) e a densidade de estados (DoS) em função da energia são dados em 4.7e 4.8 respectivamente, onde E_f é a energia de Fermi obtida da molécula sem os dois átomos de hidrogênio que estavam ligados aos grupos *thiols* e as energias indicadas são os níveis de energia da molécula.

A densidade de estados descreve os estados quânticos que podem ser ocupados por elétrons

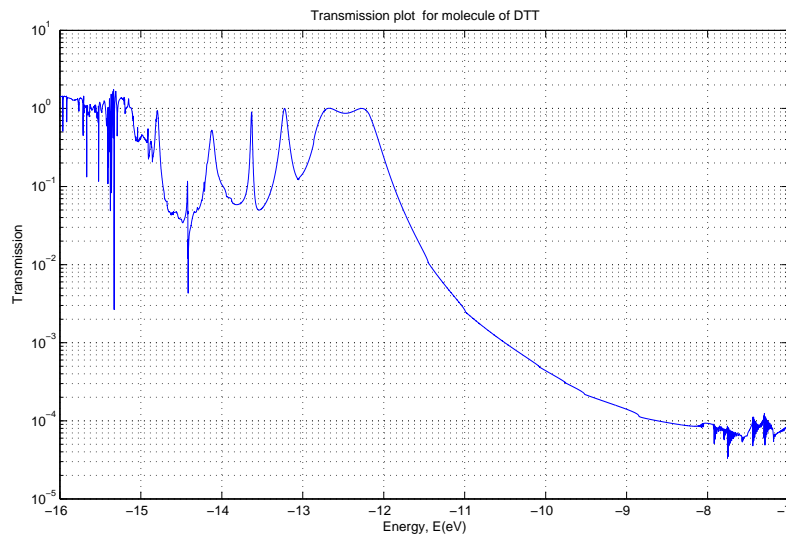


Figura 4.7: Transmissão da molécula de DTT entre os dois eletrodos.

para uma certa faixa de energia e é dado em função da energia. Para a molécula de DTT observa-se que a densidade de estados apresenta picos estreitos para certas energias, semelhante a um *quantum dot*.

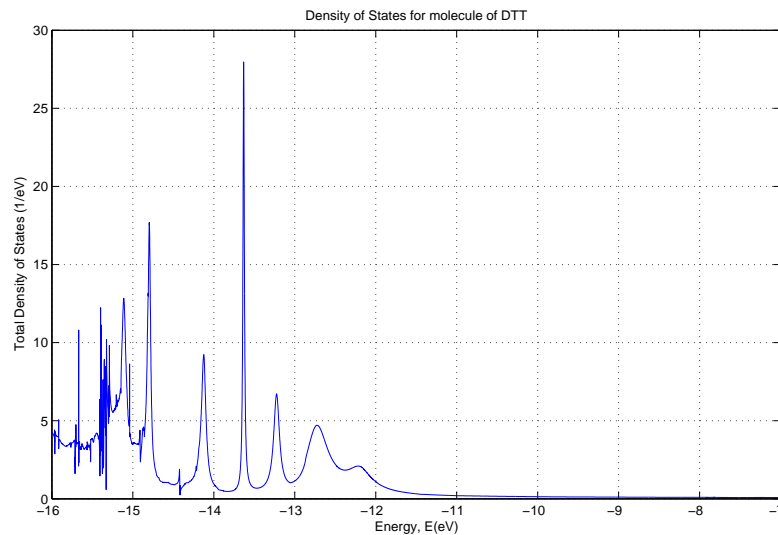


Figura 4.8: DoS da molécula de DTT entre os dois eletrodos de ouro.

A corrente obtida por NEGF dada em 4.9 apresenta a forma de duplo retificador simétrico. Para tensões entre -1 e 1V a corrente é muito pequena, porém fora deste intervalo ela apresenta um aumento exponencial em relação a tensão aplicada.

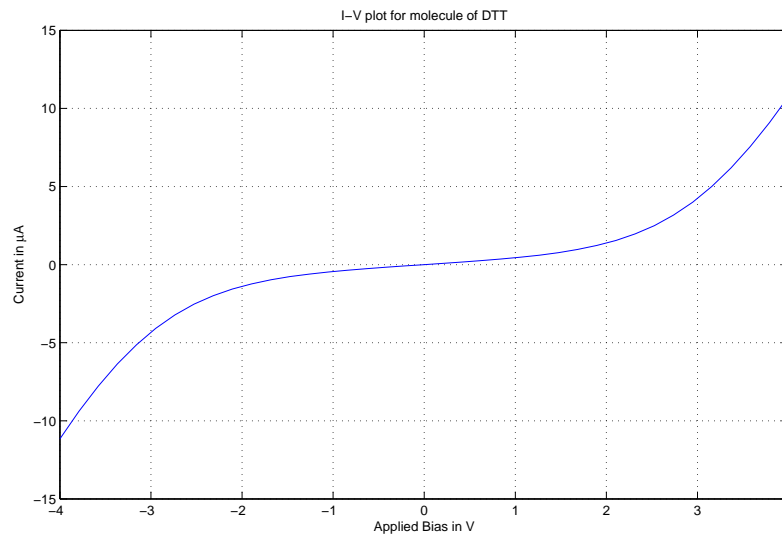


Figura 4.9: Curva I por V para o dispositivo constituído da molécula de DTT entre dois contatos de ouro.

4.4 Resultados Experimentais

A caracterização elétrica da molécula de DTT, procedeu-se por espectroscopia de tensão usando o AFM. Com os procedimentos descritos em [74], preparou-se duas amostras. Uma amostra a 25°C com 0.5mM de DTT em uma solução de água deionizada (DI) $18.2\text{M}\Omega - \text{cm}$, sendo o DTT proveniente de uma mistura racemica, ou seja, contendo todos enantiômeros.

Para criar um teste padrão foram realizadas medidas da corrente entre o substrato de ouro(Au(111)) e a sonda do AFM com somente água DI para diferentes distâncias de aproximação. Os resultados estão apresentados na figura 4.10. De onde observa-se um aumento da corrente em relação a corrente de tunelamento obtida nos testes de calibração do AFM 3.27.

Na figura 4.11 estão as curvas obtidas para o DTT com a aproximação da sonda do AFM, ou seja, para diferentes frequências de oscilação do sensor obtidas pela curva de Lennard-Jones.

Nota-se na figura, que em uma determinada frequência ocorre uma variação da tensão onde a curva apresenta a retificação. Esta variação ocorre para a curva onde a sonda está em contato com a molécula de DTT, o que pode ser verificado observando a variação da frequência de ressonância ($\Delta f \simeq 37\text{Hz}$). Isto também corresponde aos dados obtidos para a curva de Lennard-Jones. [43, 44, 82].

Um ponto importante nos resultados é a assimetria da corrente. Na figura 4.12, pode-se observar melhor este resultado. Este efeito pode ser ocasionado por imperfeições nos contatos, ou entre a ligação do DTT e os eletrodos [83, 84].

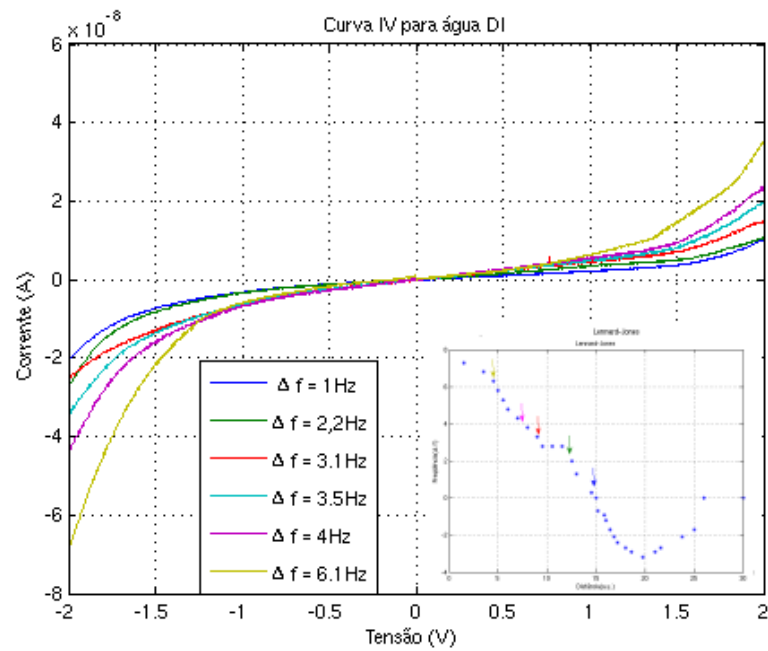


Figura 4.10: Curva I por V com amostra de água DI.

Com a sonda de tungstênio aproximando-se da superfície de ouro espera-se que a diferença de potencial entre eles, alinhem a molécula de DTT sobre o campo elétrico imposto, visto que o DTT possui um momento de dipolo. Ao proceder com a aproximação a molécula deverá ficar alinhada entre a sonda o substrato formando o dispositivo desejado. Contudo devido a solução e uma possível camada de oxido de tungstênio sobre a sonda existe correntes de fuga pela solução e também existe uma resistência série no acoplamento da molécula com a sonda.

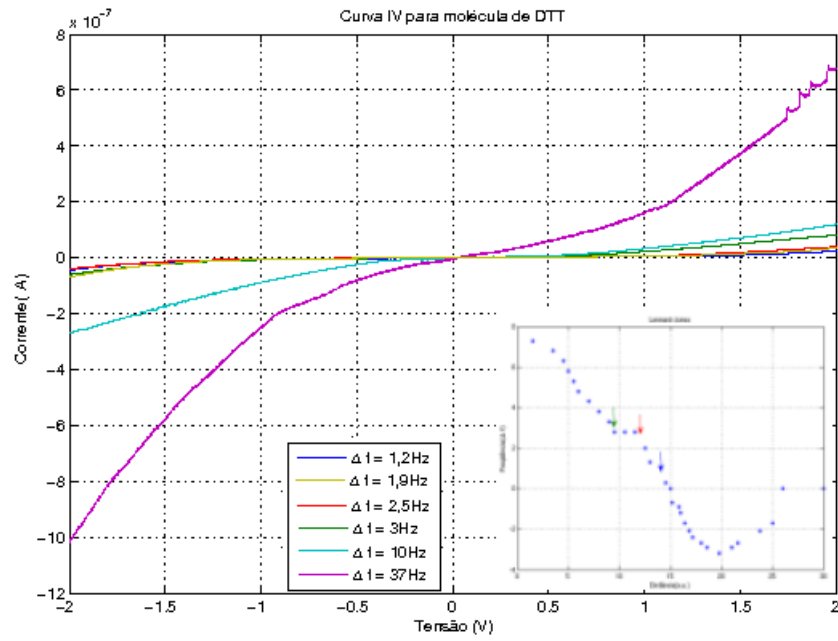


Figura 4.11: Curva I por V obtidas das amostras de DTT em água DI.

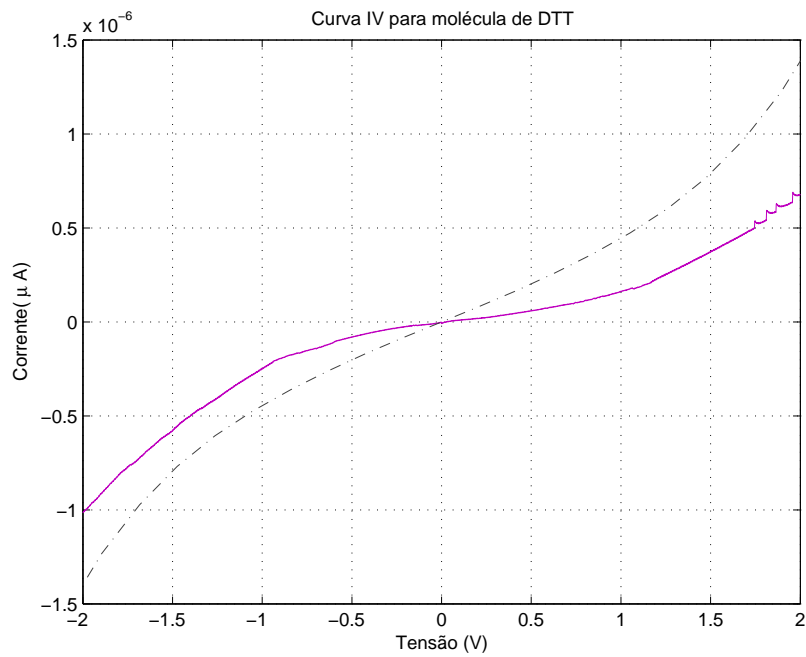


Figura 4.12: Curva I por V medida (linha contínua) e teórica (linha tracejada).

5 *Conclusão*

A eletrônica molecular é um importante ramo da nanotecnologia e tem se apresentado como uma fonte de novos dispositivos para a eletrônica, fazendo o uso de propriedades quânticas não exploradas pelos componentes fabricados nas tecnologias atuais.

Para explorar o potencial de criação de novos dispositivos com o uso de moléculas faz-se necessário compreender como ocorre o transporte eletrônico através de uma molécula e como o meio em que esta molécula está influencia no comportamento elétrico. Para isso, é de fundamental importância modelar matematicamente de forma eficiente o sistema em questão bem como ter um sistema que permita isolar e medir o dispositivo proposto.

No estudo de estruturas constituídas de eletrodos e uma única molécula, os sistemas baseados em modelos semi-clássicos de transporte não mostraram uma resposta condizente com os resultados experimentais. Faz-se necessário o uso de modelos mais elaborados como o uso das Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF) em conjunto com modelos *ab-initio* ou semi-empíricos para o Hamiltoniano que descreve o sistema. No capítulo 2 foi discutido um modelo usando NEGF e o método semi-empírico de ETH com um cálculo auto-consistente que possibilitou modelar a corrente através da molécula. Para que o sistema não tivesse um tempo computacional demasiadamente longo, foi utilizada uma aproximação do potencial plano através da molécula e desta forma o número de cálculos pode ser reduzido e o tempo de simulação tornou-se viável com os recursos computacionais disponíveis.

Para caracterizar eletricamente um dispositivo molecular foi projetado e construído um AFM, que opera apenas sobre o eixo Z, apresentado no capítulo 3. Este AFM possui um *piezo-buzzer* como nano-posicionador que permite o controle da distância entre a sonda e a superfície. A sonda é constituída de um sensor de força e um fio de tungstênio de $15\mu\text{m}$ de diâmetro. O fio foi submetido a uma corrosão eletroquímica em uma solução de 1Mol de KOH e água DI, para formar uma região mais fina em uma extremidade que fica em contato com o substrato. O fio de tungstênio possui um contato elétrico, permitindo desta forma que ele possa ser usado como eletrodo na caracterização de dispositivos. Para verificar o funcionamento do AFM fo-

ram extraídas algumas curvas características como a curva de Lennard-Jones e a corrente de tunelamento em função da tensão para diferentes separações, mostradas em 3.4.

Neste trabalho foi proposto a caracterização elétrica de um dispositivo constituído de uma única molécula de *Dithiothreitol* - DTT através de espectroscopia por tensão com o AFM. A molécula de DTT é utilizada em diversos processos químicos, como para isolar enzimas, proteínas, DNA e outros compostos orgânicos. Porém, para a eletrônica esta molécula poderá ter uma possível aplicação como chave óptica, pois baseando-se em propriedades físico-químicas conhecidas como a quiralidade e através de cálculos da geometria molecular obteve-se a possibilidade da molécula precessionar sobre a presença de um campo elétrico e assim alterar o lado da difração da luz pela quiralidade.

Para obter uma aproximação teórica do comportamento elétrico do dispositivo formado por eletrodo-DTT-eletrodo utilizou-se da metodologia descrita no capítulo 2, pelo qual primeiramente obteve-se uma separação de aproximadamente 10eV entre o HOMO e o LUMO, indicando um possível comportamento isolante. Em seqüência obteve-se a transmissão eletrônica e a densidade de estados em função da energia, pela qual pode-se observar os picos próximos aos níveis de energia da molécula. Pelo DoS pode ser observada os picos bem definidos, lembrando um *quantum dot*. A corrente teórica obtida mostra o formato de um duplo retificador, tendo um valor de corrente muito reduzido para tensões no intervalo entre -1 e $1V$ e uma dependência exponencial para $|V| > 1$. Considerando a separação de 10eV entre HOMO e LUMO e a corrente de saída obtida pode-se propor que a principal corrente sobre o dispositivo é devido a corrente de tunelamento.

Com o uso do AFM foi realizada a caracterização experimental do dispositivo obtendo-se a curva de corrente por tensão, pela qual foi observada a forma de dupla retificação porém assimétrica em relação a tensão aplicada. A assimetria pode ser atribuída ao acoplamento dos contatos com a molécula e a falhas na superfície dos contatos. Com a correção empírica do fator de acoplamento pode-se obter uma resposta aproximada da curva teórica e experimental.

5.1 Trabalhos futuros

Este trabalho permitiu o desenvolvimento de um AFM simples apenas com aproximação em eixo Z. Pode-se dar continuidade ao projeto implementando o controle nas direções x e y assim o equipamento será capaz de fornecer imagens em resolução nanométrica além de permitir caracterizar e construir vários tipos de novos dispositivos e nano-estruturas. Para implementar o controle x e y pode-se utilizar as interfaces eletrônicas projetadas e da estrutura mecânica,

porém é necessário implementar o controle em x e y. Para isso pode-se usar o mesmo piezo-buzzer dividido em quatro quadrantes 5.1-a onde o circuito de controle poderá ser um conversor digital/analógico e um amplificador inversor para o controle em x e outro circuito para o y 5.1-b e neste caso o controle em Z estará conectado como tensão de referência para o piezo. Restando ainda implantar um sistema de controle, aquisição de dados e tratamento de imagem para o equipamento.

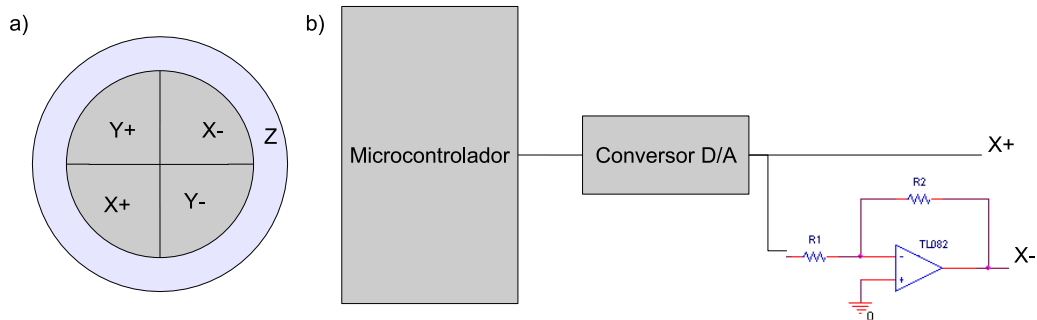


Figura 5.1: a) Piezo-buzzer dividido em quadrantes x-, x+, y-, y+ b) Circuitos de controle.

Neste trabalho foi abordado um modelo simplificado, que apresenta um tempo computacional reduzido e por sua vez torna viável a simulação de dispositivos moleculares sem o uso de supercomputadores. Fazendo o uso deste modelo é possível alterar a molécula entre os eletrodos na busca por novos dispositivos e obter uma resposta em relação ao comportamento elétrico do dispositivo. Porém este modelo deve ser complementado com teorias que descrevam o comportamento da molécula com o meio, inserindo as alterações que podem surgir no comportamento elétrico a partir das alterações do meio em que a molécula está.

Com a grande variedade de moléculas orgânicas existentes, é fácil vislumbrar o imenso potencial de criação de novos dispositivos na eletrônica molecular. Logo, fazendo uso das propriedades químicas conhecidas e do modelo matemático apresentado pode-se propor diversos novos dispositivos. Incluindo as interações com o meio pode-se especular sobre a criação de dispositivos como sensores e OLEDs. Assim, compreendendo a teoria que rege o comportamento dos dispositivos constituídos por eletrodo-polímero-eletrodo, pode-se buscar moléculas que possuam as propriedades necessárias para obter um dispositivo eletrônico desejado.

Após realizadas as medidas elétricas com o DTT, ainda resta o estudo das propriedades ópticas para averiguar se o comportamento como chave óptica é verificado, bem como fazer uma análise experimental de como a precessão atuam no dispositivo, controle de frequência, ângulo de desvio do feixe de luz, levantar a curva para verificar se a molécula ressoa, etc.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Feynman. There's plenty of room at the bottom. Talk to American Physical Society, 1959.
- [2] JE Meinhard. Organic Rectifying Junction. *Journal of Applied Physics*, 35:3059, 2004.
- [3] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2):277–283, 1974.
- [4] Alan G. MacDiarmid Alan J. Heeger and Hideki Shirakawa. The nobel prize in chemistry 2000, Jul 2000.
- [5] F. Gutmann and L.E. Lyons. Organic Semiconductors. *New York*, 1967.
- [6] G. Horowitz. Organic Semiconductors for new electronic devices. *Advanced Materials*, 2(6-7):287–292, 1990.
- [7] JH Burroughes, DDC Bradley, AR Brown, RN Marks, K. Mackay, RH Friend, PL Burns, and AB Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [8] F.T. Hong. *Molecular Electronics: Biosensors and Biocomputers*. Kluwer Academic Publishers Norwell, MA, USA, 1989.
- [9] P. Avouris. Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res*, 35(12):1026–1034, 2002.
- [10] J. Nelson. Organic photovoltaic films. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 6(1):87–95, 2002.
- [11] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Physical Review B*, 63(24):245407, 2001.
- [12] P. Damle, A.W. Ghosh, and S. Datta. First-principles analysis of molecular conduction using quantum chemistry software. *Chemical Physics*, 281(2-3):171–187, 2002.
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.
- [14] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. The nobel prize in physics 1986, Oct 1986.
- [15] G. Binnig, CF Quate, and C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [16] AD McLachlan. Van der Waals forces between an atom and a surface.

- [17] F.M. Fowkes. ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12):40–52, 1964.
- [18] MA Eriksson, RG Beck, M. Topinka, JA Katine, RM Westervelt, KL Campman, and AC Gossard. Cryogenic scanning probe characterization of semiconductor nanostructures. *Applied Physics Letters*, 69:671, 1996.
- [19] P. Girard. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. *Nanotechnology*, 12(4):485–490, 2001.
- [20] M. Nonnenmacher, MP O’Boyle, and HK Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921, 1991.
- [21] D. Rugar, HJ Mamin, P. Guethner, SE Lambert, JE Stern, I. McFadyen, and T. Yogi. Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media. *Journal of Applied Physics*, 68:1169, 1990.
- [22] M. Dede, K. Urkmen, and A. Oral. Scanning hall probe microscopy (SHPM) using quartz crystal AFM feedback. In *Magnetics Conference, 2005. INTERMAG Asia 2005. Digests of the IEEE International*, pages 199–200, 2005.
- [23] J.R. Matey. Scanning capacitance microscope, November 6 1984. US Patent 4,481,616.
- [24] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1997.
- [25] Y. Xue, S. Datta, and M.A. Ratner. First-principles based matrix Green’s function approach to molecular electronic devices: general formalism. *Chemical Physics*, 281(2-3):151–170, 2002.
- [26] GP Brivio and MI Trioni. The adiabatic molecule–metal surface interaction: Theoretical approaches. *Reviews of Modern Physics*, 71(1):231–265, 1999.
- [27] H. Ness, S. A. Shevlin, and A. J. Fisher. Coherent electron-phonon coupling and polaron-like transport in molecular wires. *Phys. Rev. B*, 63(12):125422, Mar 2001.
- [28] M. Di Ventura, S. T. Pantelides, and N. D. Lang. Current-induced forces in molecular wires. *Phys. Rev. Lett.*, 88(4):046801, Jan 2002.
- [29] S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [30] F. Zahid, M. Paulsson, E. Polizzi, AW Ghosh, L. Siddiqui, and S. Datta. A self-consistent transport model for molecular conduction based on extended Hückel theory with full three-dimensional electrostatics. *The Journal of Chemical Physics*, 123:064707, 2005.
- [31] V. Mujica, A.E. Roitberg, and M. Ratner. Molecular wire conductance: Electrostatic potential spatial profile. *The Journal of Chemical Physics*, 112:6834, 2000.
- [32] V. Mujica, M. Kemp, and MA Ratner. Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism. *The Journal of Chemical Physics*, 101:6849, 1994.
- [33] F. Zahid, M. Paulsson, and S. Datta. Electrical Conduction through Molecules. *Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques*, 2003.

- [34] MA Reed, C. Zhou, CJ Muller, TP Burgin, and JM Tour. Conductance of a Molecular Junction. *Science*, 278(5336):252, 1997.
- [35] B. Xu and N.J. Tao. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions, 2003.
- [36] LA Bumm, JJ Arnold, MT Cygan, TD Dunbar, TP Burgin, L. Jones, DL Allara, JM Tour, and PS Weiss. Are Single Molecular Wires Conducting? *Science*, 271(5256):1705, 1996.
- [37] HX He, XL Li, NJ Tao, LA Nagahara, I. Amlani, and R. Tsui. Discrete conductance switching in conducting polymer wires. *Physical Review B*, 68(4):45302, 2003.
- [38] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J.I. Henderson, and C.P. Kubiak. Current-Voltage Characteristics of Self-Assembled Monolayers by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 79(13):2530–2533, 1997.
- [39] J. Chen, W. Wang, MA Reed, AM Rawlett, DW Price, and JM Tour. Room-temperature negative differential resistance in nanoscale molecular junctions. *Applied Physics Letters*, 77:1224, 2000.
- [40] Y. Xue, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J.I. Henderson, and C.P. Kubiak. Negative differential resistance in the scanning-tunneling spectroscopy of organic molecules. *Physical Review B*, 59(12):7852–7855, 1999.
- [41] M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, RP Andres, and R. Reifenberger. Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure. *Physical Review B*, 52(12):9071–9077, 1995.
- [42] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, HB Weber, M. Mayor, and H. Löhneysen. Driving Current through Single Organic Molecules. *Physical Review Letters*, 88(17):176804, 2002.
- [43] J. He, O. Sankey, M. Lee, N. Tao, X. Li, and S. Lindsay. Measuring single molecule conductance with break junctions. *Faraday Discussions*, 131:145–154, 2006.
- [44] XY Xiao, BQ Xu, and N.J. Tao. Measurement of single molecule conductance: Benzenedithiol and benzenedimethanethiol. *Nano Lett*, 4(2):267, 2004.
- [45] R.L. McCreery. Molecular electronic junctions. *Chem. Mater*, 16(23):4477–4496, 2004.
- [46] JM Krans, CJ Muller, IK Yanson, T.C.M. Govaert, R. Hesper, and JM van Ruitenbeek. One-atom point contacts. *Physical Review B*, 48(19):14721–14724, 1993.
- [47] JM van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, MH Devoret, D. Esteve, and C. Urbina. Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments*, 67(1):108, 1996.
- [48] MP Samanta, W. Tian, S. Datta, JI Henderson, and CP Kubiak. Electronic conduction through organic molecules. *Physical Review B*, 53(12):7626–7629, 1996.
- [49] M. Paulsson. Non Equilibrium Green’s Functions for Dummies: Introduction to the One Particle NEGF equations. *Arxiv preprint cond-mat/0210519*, 2002.

- [50] R. Hoffmann. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 39:1397, 2004.
- [51] Å. Johansson and S. Stafström. Interactions between molecular wires and a gold surface. *Chemical Physics Letters*, 322(5):301–306, 2000.
- [52] A. Nitzan. ELECTRON TRANSMISSION THROUGH MOLECULES AND MOLECULAR INTERFACES. *Annual Reviews in Physical Chemistry*, 52(1):681–750, 2001.
- [53] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hanisch, F. Weigend, F. Evers, H.B. Weber, and M. Mayor. A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(25):8815–8820, 2005.
- [54] DH Waldeck and DN Beratan. Molecular Electronics: Observation of Molecular Rectification. *Science*, 261(5121):576–577, 1993.
- [55] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [56] GC Liang, AW Ghosh, M. Paulsson, and S. Datta. Electrostatic potential profiles of molecular conductors. *Physical Review B*, 69(11):115302, 2004.
- [57] R. Eisberg, R. Resnick, and J. Brown. *Quantum physics: of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. New York, 1985.
- [58] Ferdows Zahid. Huckel-iv 2.5 source code download, Jul 2007.
- [59] MA Reed. Molecular-scale electronics. *Proceedings of the IEEE*, 87(4):652–658, 1999.
- [60] RA Webb, S. Washburn, CP Umbach, and RB Laibowitz. Observation of h/e Aharonov-Bohm Oscillations in Normal-Metal Rings. *Physical Review Letters*, 54(25):2696–2699, 1985.
- [61] A. Trellakis and P. Vogl. Electronic Structure and Transport for Nanoscale Device Simulation. *SPRINGER SERIES IN MATERIALS SCIENCE*, 93:123, 2007.
- [62] U.Fischer P.Güethner and K.Dransfeld. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. B: Laser Opt.*, 48(89), 1989.
- [63] Changyi Li. Cryogenic atomic force microscope for characterization of nanostructures. Master’s thesis, University of Maryland, 2005.
- [64] Y. Kuk and PJ Silverman. Scanning tunneling microscope instrumentation. *Review of Scientific Instruments*, 60:165, 1989.
- [65] S. Park and CF Quate. Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*, 58(11):2004, 1987.
- [66] Jürgen Müller. Stm project http://www.e-basteln.de/index_n.htm, 2006.
- [67] Morgan electro ceramics, Jul 2008.
- [68] J.M. Friedt and É. Carry. Introduction to the quartz tuning fork. *American Journal of Physics*, 75:415, 2007.

- [69] A.S. Sedra and K.C. Smith. *Microelectronic circuits*. Holt, Rinehart & Winston Austin, TX, USA, 1987.
- [70] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, 2002.
- [71] M.A.C. Ribeiro, VC Franzoni, WR Passos, EC Silva, and ANF Aleixo. Os problemas de espalhamento quântico em potenciais elementares. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 26(1):1–10, 2004.
- [72] WW Cleland. Dithiothreitol, a New Protective Reagent for SH Groups*. *Biochemistry*, 3(4):480–482, 1964.
- [73] *1,4-Dithiothreitol*.
- [74] M. E. Vela R. C. Salvarezza M. L. Munford V. R. de Lima T. B. C. Pasa M. A. D. Millone, G. Benitez and A. A. Pasa. Self-assembled Dithiothreitol on Au Surfaces for Biological Applications: Phospholipid Bilayers Formation. *6th Int. Conf. of Bio. Phys.*, 55, 2007.
- [75] AR MacDairmid, MC Gallagher, and JT Banks. Structure of Dithiothreitol Monolayers on Au (111). *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 107(36):9789–9792, 2003.
- [76] Ana Paula Paiva. O fenômeno da quiralidade. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 103:9.
- [77] J. McMurry and S. McMurry. *Organic chemistry*. Brooks/Cole PACIFIC GROVE, CALIF, 2000.
- [78] M. Quack. Structure and Dynamics of Chiral Molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(5):571–586, 1989.
- [79] AB Harris, R.D. Kamien, and TC Lubensky. Molecular chirality and chiral parameters. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1745–1757, 1999.
- [80] H. Inc. Hyperchem Computational Chemistry 7.5, 1996.
- [81] C. Kittel and P. McEuen. *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1986.
- [82] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, and NJ Tao. Measurement of Single-Molecule Conductance. *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 58:535, 2007.
- [83] A.W. Ghosh, F. Zahid, P.S. Damle, and S. Datta. Insights into molecular conduction from IV asymmetry. *Arxiv preprint cond-mat/0202519*, 2002.
- [84] NB Zhitenev, H. Meng, and Z. Bao. Conductance of Small Molecular Junctions. *Physical Review Letters*, 88(22):226801, 2002.