

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

(گرایش حالت جامد)

مطالعه‌ی عددی انتقال الکترونیکی از طریق اتصالات مولکولی

از:

فاطمه آقایی

استاد راهنما:

آقای دکتر حمید رحیم پور سلیمانی

شهریور 1393

ماحصل آموخته هایم را تقدیم میکنم به آنانکه مهر آسمانیشان آرامبخش آلام زمینی ام است:

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم و به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

به پدر و مادر همسرم که با طی مسافت طولانی آمدند تا شاهد ارائه ی پایان نامه ی عروسشان

باشند

تقدیم به همسرم:

به پاس قدر دانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و

آرامش و آسایش برایم فراهم آورده است

تقدیر و تشکر

پس از ارادت خاضعانه به درگاه خداوند بی همتا، لازم است از استاد ارجمند جناب آقای دکتر حمید رحیم پور سلیمانی به خاطر سعه ی صدر و رهنمودهای دلسوزانه که در تهیه ی این پایان نامه مرا مورد لطف خود قرار دادند و راهنمایی های لازم را نمودند تشکر و قدردانی نموده، موفقیت ایشان را از درگاه احدیت خواهانم.

از داوران این پایان نامه، آقای دکتر سیفی و آقای دکتر روضاتی، به دلیل بیان ایده هایی جهت ویرایش بهتر پایان نامه قدردانی می نمایم.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده.....	ر
Abstract.....	ز
فصل اول: مقدمه	
1-1- نگاه کلی به مساله.....	2
2-1- مطالعات انجام گرفته	3
3-1- بررسی مدل کوانتومی تابع گرین.....	5
4-1- ساختار کلی پایان نامه.....	8
فصل دوم: روش شبیه سازی: تابع گرین غیر تعادلی.....	
1-2- بررسی مدل تابع گرین.....	11
1-1-2- روش هاگل گسترش یافته.....	11
2-1-2- پارامترهای ورودی مدل تابع گرین غیر تعادلی.....	11
3-1-2- ناحیه‌ی کانال.....	13
4-1-2- اتصال گرها.....	13
2-2- ماتریس چگالی، چگالی حالت‌ها و تابع طیفی.....	14
1-2-2- نمایش ویژه حالت.....	15
2-2-2- نمایش مکانی حقیقی.....	16
فصل سوم: مدل ساده‌ای برای انتقال بار الکتریکی در مولکول.....	
1-3- مقدمه	22
2-3- بررسی یک مدل ساده.....	22
1-2-3- مدل سطح گسسته.....	22

29	2-2-3 مدل همراه با پهن شدگی
31	3-2-3 مدل محدود نشده
33	3-3 فرمول بندی تابع گرین غیر تعادلی
38	4-3 روش حل در ترابرد همدوس
39	5-3 پهن شدگی
40	1-5-3 پهن شدگی توسط اتصال ها
40	2-5-3 ماتریس پهن شدگی
41	3-5-3 مشخصات پتانسیل
44	6-3 مباحث کیفی
44	1-6-3 انرژی فرمی کجاست؟
47	2-6-3 شار جریان در یک رفتار تعادلی
48	7-3 هامیلتونی
51	8-3 خودانرژی
53	9-3 پتانسیل خودسازگار
55	10-3 کاربرد فرمالیسم NEGF
56	11-3 اتصالات طلا
	فصل چهارم: نتایج شبیه سازی
58	1-4 مقدمه
58	2-4 ماتریس همپوشانی
61	3-4 خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مولکول ها
62	4-4 تحلیل نمودارها
	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

67	1-5 نتیجه گیری
69	2-5 پیشنهادات
70	منابع
	پیوستها
76	پیوست الف: محاسبه‌ی تابع گرین در حالت پیوستار
78	پیوستب: NEGF در پایه‌ی غیرمتعامد
80	پیوستج: تابع گرین سطحی
	برنامه‌های متلب
85	برنامه‌ی الف: مدل تک سطحی گسسته
86	برنامه‌ی ب: مدل دوسطحی گسسته
87	برنامه‌ی ج: مدل تک سطحی گسسته نامحدود
88	برنامه‌ی د: مدل تک سطحی پهن شده‌ی نامحدود

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

- شکل 1-1. تابع توزیع فرمی-دیراک در دماهای مختلف.....4
- شکل 1-2. شمایی از یک سیستم باز که شامل یک کانال (ناحیه‌ی مورد نظر) و سطوح بی‌نهایت سورس و درین می-باشد. در مدل تابع گرین، سهم ترازها و پراکندگی با ماتریس‌های خود انرژی بیان می‌شوند.....12
- شکل 2-2. نمایشی از یک سیستم باز که شامل ناحیه‌ی کانال و اتصال گرنیمه بی‌نهایت چپ می‌باشد. $[\tau]$ ماتریس اتصال می‌باشد. در فرمول‌بندی تابع گرین می‌توان اثر اتصال گر نیمه بی‌نهایت را در قالب ماتریس خودانرژی در داخل کانال وارد کرد14
- شکل 1-3. تشریح مدل متوالی مشابه پرکردن منبع از یک طرف و خالی شدن آن از طرف دیگر23
- شکل 2-3. روند محاسبه‌ی پتانسیل با استفاده از روش خودسازگار.....25
- شکل 3-3. ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V) (چپ) و رسانایی-ولتاژ (G-V) (راست) برای مدل ساده با $E_f = -5.0eV, \varepsilon_0 = -5.5eV, \Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.1eV$. خطوط پر، شامل اثرات پتانسیل ($U=1.0eV$) و خطوط نقطه-چین، بدون اثرات پتانسیل ($U=0$) را نشان می‌دهد.....25
- شکل 3-4. ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V) برای مدل دوسطحی ساده برای سه مقدار متفاوت انرژی فرمی. $(U = 1.0eV, \Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.1eV)$ 27
- شکل 3-5. ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V) برای مدل ساده ($E_f = -5.0eV, U = 1.0eV$) الف: جریان میان ($HOMO(E_f > \varepsilon_0 = -5.5eV)$. ب: جریان میان $LUMO(E_f < \varepsilon_0 = -4.5eV)$. خطوط پر، $\Gamma_1 = 0.1eV < \Gamma_2 = 0.2eV$. خطوط نقطه‌چین، $\Gamma_1 = 0.2eV > \Gamma_2 = 0.1eV$ 28
- شکل 3-6. ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V) برای مدل ساده با $\mu_1 = E_f - eV / 2, \mu_2 = E_f + eV / 2, \varepsilon_0 = -5.0eV, \Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.2eV$ 29
- شکل 3-7. ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V): خطوط نقطه‌چین، شامل پهن‌شدگی ترازها توسط اتصال‌ها است و خطوط پر، بدون پهن‌شدگی را نشان می‌دهد.....31
- شکل 3-8. ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V) برای حالت محدودنشده (خطوط پر) $E_f = -5.0eV, \varepsilon_0 = -5.5eV, \Gamma_1 = 0.2eV > \Gamma_2 = 0.1eV, U = 1.0eV$ 32
- شکل 3-9. الف: دو چاه پتانسیل دور از هم هستند. ب: دو چاه پتانسیل نزدیک هم هستند.39

- شکل 3-10. پهن شدگی تراز انرژی..... 40
- شکل 3-11. نمایی از تراز انرژی یک ساختار فلز-مولکول-فلز وقتی اتصال 1 (i) بایاس مثبت و اتصال 1 (ii) بایاس منفی در ارتباط با اتصال دوم است. الف: $\eta = 0$ ، ترازهای انرژی مولکولی در ارتباط با اتصال 1 ثابت باقی می‌ماند، و ب: $\eta = 0.5$ ، ترازهای انرژی مولکولی نسبت به اتصال 1 با نصف ولتاژ به کار رفته، جا به جا می‌شوند..... 42
- شکل 3-21 چهار مثال از شکل‌های پتانسیل که مفهوم فاکتور تقسیم ولتاژ η را تشریح می‌کند 444
- شکل 3-13. شمایی از تراز انرژی تعادلی یک فلز-مولکول-فلز برای یک مولکول دارای اتصال ضعیف..... 45
- شکل 3-14. تصویری از یک ترانزیستور مولکولی که مولکول کوچکی (فنیل دی سیول PDT) را بین اتصال‌های سورس و درین نشان می‌دهد..... 46
- شکل 3-15. شمایی از تراز انرژی تعادلی یک فلز-مولکول-فلز برای یک مولکول متصل شده ی قوی 47
- شکل 3-16. شمایی از تراز انرژی ساختار فلز-مولکول-فلز وقتی اتصال 1 (i) بصورت مثبت و اتصال 1 (ii) بصورت منفی در ارتباط با اتصال دوم است..... 48
- شکل 3-17. دو اوربیتال p_z در یک نانوتیوب. پتانسیل ϵ_0 و هاپ t نیز در محل نشان داده شده است..... 48
- شکل 3-18. ترازهای انرژی (چپ) در مولکول PDT (راست). EHT: تئوری هاکل گسترش یافته $LSDA/6-31G^*$: تئوری تابعی چگالی (DFT) بر پایه $6-31G^*$ و تابع $LSDA/6-31G^*$. DFT: BPW/6-31G* بر پایه $6-31G^*$ و تابع بکه-پردو-ونگ (BPW)..... 50
- شکل 3-19. توابع موج در HOMO (بالا) و LUMO (پایین) برای EHT (چپ) و $BPW/6-31G^*$ (راست). LSDA نیز توابع موج مشابه دارد..... 51
- شکل 3-20. مولکول، دستگاه (شامل تعداد کمی اتم در سطح)، تابع گرین سطحی. $(g_s$ در سطح اتصال‌ها) و خودانرژی Σ اتصال‌ها را بدون اتم‌های فلز سطح در دستگاه توصیف می‌کند..... 51
- شکل 3-21. مقایسه ی بین (الف) روشهای شیمیایی کوانتومی SCF و (ب) روش NEGF..... 54
- شکل 3-22. شکل چپ: سیم شامل شش اتم طلا به فرمی که اتصال نقطه‌ی کوانتومی (QPC)، شکل راست: تعیین میزان رسانایی $(I = \frac{e^2}{\pi\hbar}V)$ 56
- شکل 4-1. جهت‌دهی مولکول..... 59
- شکل 4-2. نمایش هندسی مولکول $C_6S_2H_6$ (راست) و مولکول $C_8S_2H_{10}$ (چپ)..... 61
- شکل 4-3. نمودار چگالی حالت الف: قبل از اتصال، ب: بعد از اتصال 63

شکل 4-4. نمودار ضریب عبور..... 64

شکل 4-5. نمودار جریان-ولتاژ، (I-V) بعد از اتصال..... 65

شکل ج 1. تقسیم‌بندی اتصال نیمه بی‌نهایت در لایه‌ها..... 81

شکل ج 2. تصویر چپ: تعداد اتم‌های طلا در گروه اتم Au 13. توجه کنید که نقشه‌ی تشکیل اتم‌های 1-7 در سطح FCC (1 1 1) است. تصویر راست: بردارهای پایه و پایه‌ی متقابل مورد استفاده در تبدیل فوریه‌ی دو بعدی.

82

چکیده

مطالعه‌ی عددی انتقال الکترونیکی از طریق اتصالات مولکولی

فاطمه آقایی

در این پایان‌نامه ترابرد الکترون در اتصالات مولکولی بر پایه گروه فنیل در حضور الکترودهای طلا با استفاده از تئوری هاکل و فرمول‌بندی تابع گرین غیرتعادلی بررسی می‌شود. ما چند مولکول را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. برای محاسبه‌ی هامیلتونی مولکول از روش هاکل با استفاده از محاسبه‌ی ماتریس هم‌پوشانی اوربیتال‌های مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تابع گرین و هامیلتونی اتصال با استفاده از ماتریس هم‌پوشانی اتصال بدست می‌آید.

مولکول‌ها دارای ترازهای انرژی گسسته هستند زمانی که مولکول به الکترودها متصل می‌شود ویژه توابع پیوسته‌ی الکترودها با توابع جایگزیده‌ی کانال (مولکول) هم‌پوشانی می‌کنند و موجب پهن‌شدگی سطوح انرژی و جابجایی اندک ترازهای انرژی می‌شوند.

نتایج نشان می‌دهد، در مولکول‌های مطالعه‌شده، با افزایش تعداد اتم‌های کربن نرخ عبور الکترون به ترازهای انرژی مولکولی افزایش می‌یابد. این پدیده باعث افزایش ضریب عبور، چگالی حالت‌های اتصال مولکولی و در نتیجه افزایش جریان می‌شود.

کلید واژه: هامیلتونی، تابع گرین غیرتعادلی، تئوری هاکل، چگالی حالت، پهن‌شدگی، ترازهای انرژی، ضریب عبور،

مشخصه‌ی جریان-ولتاژ

Abstract

Numerical study of electronic transport through molecular junction

Fatemeh Aghayari

In this thesis, the electron transport of the phenyl based molecular junctions in presence of gold electrodes is investigated using Huckel theory and nonequilibrium Green function formalism. We examine several molecules. For obtaining Hamiltonian of the molecules, the Huckel method is used via computing overlap matrix of the molecular orbitals. The Green function of the junction and Hamiltonian of the junction is obtained using the overlap matrix of the coupling.

The molecules have discrete energy levels. When the molecule is coupled to the electrodes, the continuous eigen functions of the electrodes overlap with the localized function of the channel (molecule) and cause to broadening and slight movement of the molecular energy levels.

Results show that in the studied molecules, with increasing of the carbon atoms, the rate of electron transport from the electrodes to the molecular energy levels increases. This phenomenon causes to the increase of transmission coefficient, density of states of the molecular junctions and as a consequence the increase of the magnitude of the current.

Key words: Hamiltonian, Nonequilibrium Green's function, Density of state, Broadening, Energy levels, Transmission coefficient, Current-voltage characteristic.

فصل اول

مقدمه

1-1 نگاه کلی به مساله

از دیدگاه علم نانو، الکترونیک مولکولی، امکان بررسی هدایت حرارتی و الکترونیکی را در کوچکترین مقیاس قابل تصور ارائه می‌دهد. آینده‌ی الکترونیک مولکولی به عنوان یک تکنولوژی در حال ظهور، بستگی به توانایی ما از درک مکانیسم‌های اساسی حاکم بر انتقال الکترونیکی در مقیاس مولکولی دارد. فرآیند دقیق‌تر ساخت مواد با ویژگی‌های الکترونیکی از پیش تعیین شده را الکترونیک مولکولی می‌نامیم [1]. فناوری اطلاعات¹ که بر مبنای الکترونیک و پردازش اطلاعات² می‌باشد، به گونه‌ای مطرح است که در آن پایین بودن هزینه، فشردگی، مترادف‌سازی بیشتر و سرعت زیاد مورد نظر است. بررسی‌های انجام شده بر روی وسایل الکترونیکی حالت جامد و کاهش متوالی ابعاد آن، رمز موفقیت در صنعت کامپیوتر و تکنولوژی است. به گونه‌ای که ملاک پیشرفت در آینده، موفقیت در کاهش اندازه‌ی این قطعات می‌باشد [1].

اگرچه کاهش ابعاد در قطعاتی همچون ترانزیستورها و مدارهای مجتمع³ حاصل شده است، ولی درک فیزیک این قطعات همواره برای فیزیک‌دانان و مهندسیین به عنوان چالش مهم مطرح بوده است [1].

اثرات کوانتومی ناشی از کاهش ابعاد در پدیده‌ی ترابرد نقش مهم و غالبی را ایفا می‌کند. در اینجا معادله‌ی بولتزمن⁴ نیمه کلاسیک مناسب نمی‌باشد و این بار نیاز به یک رهیافت کوانتوم مکانیک می‌باشد [2]. این رهیافت نه تنها برای مطالعه‌ی قطعاتی که ذاتا بر مبنای پدیده‌های کوانتومی می‌باشند به کار می‌رود، بلکه برای توصیف قطعات کاربردی و رایجی مثل ترانزیستورهای اثر میدانی⁵ در مقیاس نانو و دیوهای تونل‌زنی تشدیدی که در آن‌ها اثرات کوانتومی قابل چشم‌پوشی نیستند نیز استفاده می‌شود [2].

در بین روش‌های توسعه یافته برای مطالعه و شبیه‌سازی قطعاتی در مقیاس نانو در دهه‌های اخیر [3]، تابع گرین

¹Information technology

²Processing of information

³Integrated circuit(IC)

⁴Boltzman equation

⁵Field effect transistor(FET)

غیرتعادلی^۶ (NEGF) به خاطر مفهوم روشن فیزیکی و کاربردی خود به عنوان یک ابزار قدرتمند به کار رفته است [2].

در حضور پراکندگی‌ها نیز این روش، رهیافتی عمومی را برای توصیف ترابرد کوانتومی^۷ فراهم می‌کند [2]. علی‌رغم شفاف بودن این فرمول‌بندی، محاسبات تابع گرین غیرتعادلی برای کمیت‌های ترابرد اغلب پیچیده و طاقت‌فرسا می‌باشند. به استثنای مطالعات اندکی که در آن محاسبات کامل دو بعدی را در نظر گرفته‌اند [4]، این روش اصولاً برای مسائل ترابرد یک بعدی توسعه یافته است.

1-2 مطالعات انجام گرفته

از جمله مطالعات انجام گرفته در حیطه‌ی این پایان‌نامه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

1. در نظر گرفتن دما در تابع توزیع فرمی-دیراک:

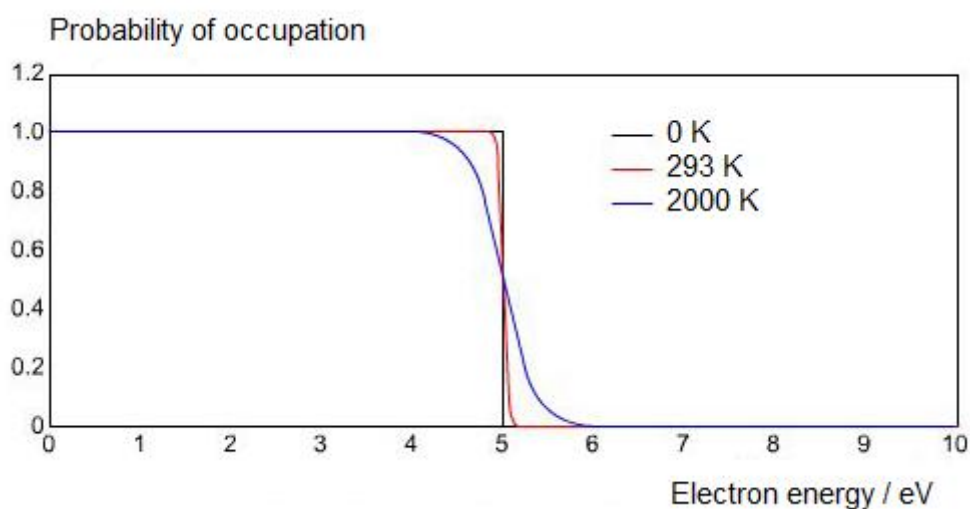
معادله‌ی مربوط به این توزیع بصورت زیر است:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{K_B T}\right) + 1} \quad (1-2-1)$$

با داشتن پتانسیل شیمیایی، $\mu = 5eV$ ، این توزیع بر حسب تابعی از دما بصورت شکل 1-1 است:

⁶Non equilibrium Green's function

⁷Quantum transport



شکل 1-1: تابع توزیع فرمی-دیراک در دماهای مختلف

این شکل احتمال اشغال الکترون را بر حسب انرژی الکترون نشان می‌دهد که در آن دماهای مختلفی برای تابع توزیع فرمی-دیراک اختیار شده است [5].

2. شبیه‌سازی قطعه‌ی اتصال تونل مغناطیسی بصورت فرومغناطیس-عایق-فرومغناطیس:

در این مورد نسبت مقاومت مغناطیسی تونل‌زنی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. با بررسی ویژگی‌هایی از جمله انرژی فرمی دریافتند که با افزایش انرژی فرمی، نسبت مقاومت مغناطیسی تونل‌زنی کاهش می‌یابد [6].

3. ترابرد الکترون وابسته به اسپین از طریق مولکول‌های آلی قرار گرفته بین الکترودهای فرومغناطیس به عنوان یک اتصال تونل مغناطیسی:

ترابرد اسپین‌های قطبیده از طریق مولکول‌های آلی قرار گرفته بین دو الکتروده مغناطیسی نیز به لحاظ نظری بررسی شده است [7-9]. با لحاظ کردن اثر اسپین این نتیجه حاصل شد که میدان الکتریکی در داخل مولکول، به ویژه برای مولکول‌های کوتاه، اثر ناچیزی بر ویژگی‌های جریان-ولتاژ دارد. در مقابل، برای مولکول‌های بلند و ولتاژ بایاس بالاتر، میدان الکتریکی در داخل مولکول ممکن است بسته به ساختار مولکول نقش قابل توجهی بازی کند [10]، اما در عین حال اثر بسیار کمی دارد.

از دیگر موارد کاربردی الکترونیک مولکولی در زمینه یاسپینترونیک یا الکترونیک اسپینی⁸ شامل مطالعه‌ی کنترل موثر و بررسی درجه‌ی آزادی اسپینی⁹ در سیستم‌های حالت جامد می‌باشد. نکته‌ی قابل اهمیت در این زمینه کاربردهای فراوان تزریق اسپینی¹⁰ [11,12] است.

آشنایی باشار جریاناز طریق رساناهای مولکولیشاملشبه سازیفیزیکی سطح تماس، شمیمولکولی، الکترواستاتیک دستگاه، و روند کوانتومینقلو انتقال غیر تعادلی همراه با فرآیندهای پیچیده ترمانند پراکندگیو بسیاری از اثرات جسمی است [13].

3-1 بررسی مدل کوانتومی تابع گرین

سیستم مورد نظر ما در اینجا در ابعاد نانو می‌باشد. طبیعی است که در این ابعاد، مدل‌های رایج برای مطالعه‌ی ترابرد قادر به توصیف دقیق انتقال حامل‌ها نمی‌باشند. این مدل‌ها اصولاً از معادله‌ی بولتزمان استخراج شده‌اند. در این ابعاد اثرات کوانتومی خود را نشان می‌دهند. روش‌های متفاوتی برای محاسبه‌ی هامیلتونی مولکول وجود دارد، از جمله روش هارتزی-فوک¹¹ که از تکنیک تقریب الکترون منفرد در سیستم‌های چند الکترونی استفاده می‌کند و روش ای-بی-نیشیو که در فصل بعد به توضیح مختصری درباره‌ی آن می‌پردازیم. در اینجا از روش هاکل برای بدست آوردن هامیلتونی مولکول و نیز بررسی انتقال از الکترودهای طلا، و از روش تابع گرین غیرتعادلی برای در نظر گرفتن خصوصیات کوانتومی و بدست آوردن مدل فیزیکی ترابرد الکترون استفاده شده است [14,15]. روش هاکل یک روش کیفی ساده برای محاسبه‌ی ویژگی‌های جریان-ولتاژ، ($I-V$) در یک مولکول متصل به دو اتصال فلزی است. ویژگی‌های تعادلی هر چگالی حالت و تابع عبور می‌تواند محاسبه شود. این محاسبات با استفاده از تئوری هاکل گسترش یافته¹² (EHT) و تابع گرین غیر تعادلی (NEGF) انجام می‌گیرد. ویژگی‌های جریان-ولتاژ، ($I-V$) تحت تاثیر دو فاکتور مهم می‌باشند: 1. مکان انرژی فرمی تعادلی، (E_f) و 2. منحنی پتانسیل مولکول تحت ولتاژ بکار رفته. یک رفتار خودسازگار مناسب در این فاکتورها زمان صرف شده می‌باشد که در اینجا به این مبحث نمی‌پردازیم. این روش امروزه به طور گسترده‌ای در شبیه‌سازی نانو لوله‌های کربنی¹³، نانو ترانزیستورهای مولکولی و دیگر قطعات در ابعاد نانو استفاده می‌شود [16,17]. یکی از نیروهای محرک اصلی در پشت صنعت میکروالکترونیک نیمه‌هادی، کوچک‌سازی بوده است، که انگیزه‌ای را برای متراکم‌سازی دستگاه‌های بزرگ در هر تراشه و سرعت‌های عملیاتی بالا به وجود آورده

⁸Spinelectronics Spintronics

⁹Degree of freedom

¹⁰Spin injection

¹¹Hartree-Fock

¹²Extended Huckel Theory

¹³Carbon nano tubes

است. سه تقریب مهم در جداسازی معادله شرودینگر به مجموعه‌ای از معادلات کوچک‌تر قبل از محاسبات هاکل شامل موارد زیر هستند:

1. تقریب بورن-اپن‌هیمر^{۱۴}: این تقریب زمانی که جرم هسته خیلی بزرگ‌تر از جرم الکترون است برای انرژی‌های نزدیک به انرژی حقیقی در سیستم مفید می‌باشد. هامیلتونی در یک چنین سیستمی به فرم زیر است:

$$\hat{H} = -\sum \left(\frac{1}{2} \Delta_i^2 + V_i \right) + \frac{1}{2} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-2-1)$$

هامیلتونی برای سیستم‌های با الکترون زیاد یک جمع عملگر انرژی جنبشی، $(\sum -\frac{1}{2} \Delta_i^2)$ و یک جمع عملگر انرژی پتانسیل، $(\sum V_i)$ دارد. جمله‌ی انرژی جنبشی همیشه منفی است که این مربوط به کاهش انرژی می‌باشد. انرژی پتانسیل می‌تواند مثبت (ناشی از دافعه‌ی الکترون-الکترون) و یا منفی (ناشی از جاذبه‌ی الکترون-هسته) باشد. جمله‌ی دافعه‌ی الکترون-الکترون، $(\frac{1}{2} \sum \frac{1}{r_{ij}})$ ضریب $\frac{1}{2}$ شده که از محاسبه‌ی دوباره‌ی جملات جلوگیری می‌کند. در این تقریب جمله‌ی دافعه‌ی هسته‌ای نادیده گرفته شده است [18].

2. تقریب ذره‌ی مستقل^{۱۵}: با توجه به اینکه جمله‌ی دافعه‌ی کولنی بین الکترون‌ها در هامیلتونی نیاز به یک حل دقیق دارد که محاسبه‌ی آن از روش معادله‌ی شرودینگر مشکل است، از روش تقریب ذره‌ی مستقل استفاده می‌کنیم. می‌توان پیش‌بینی کرد راه حل ساختار الکترونیکی مولکولی، ترکیب خطی از مدل اوربیتالی اتمی^{۱۶}، (LCAO) است. در اینجا رفتار اوربیتال مولکولی^{۱۷}، (MO) تقریبی از نتایج ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی می‌باشد. هامیلتونی برای هر الکترون بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2} \Delta^2(i) + V^*(i) \quad (2-2-1)$$

- تابع پتانسیل میانگین، $(V^*(i))$ نشان دهنده‌ی پتانسیل ناشی از هسته‌ها و همه‌ی الکترون‌ها است [18].
3. تقریب الکترون پی^{۱۸}: در مولکول‌های اشباع نشده، نوارها توسط دو مد متفاوت از همپوشانی اوربیتال‌های

¹⁴Born-Oppenheimer Approximation

¹⁵Independent Particle Approximation

¹⁶Linear Combination of Atomic Orbitals

¹⁷Molecular orbital

¹⁸ π -Electron Approximation

مولکولی شکل می‌گیرند. بیشتر خواص چنین مولکول‌هایی ناشی از حضور پیوند π است. می‌توان توزیع پیوندهای σ, π را جدا کرد و توزیع پیوند π را مشخص کرد. این نوع تقریب را تقریب الکترون پی می‌نامند.

برای سیستم‌های غیر اشباع، عبارت هامیلتونی برای الکترون‌های σ و π در مولکول جدا می‌شوند و توزیع σ نادیده گرفته می‌شود. در این روش، هامیلتونی برای هر الکترون پی را محاسبه می‌کنیم در نهایت مجموع توابع، هامیلتونی مولکول را ایجاد می‌کنند:

$$\hat{H}(\pi) = \sum_1^n \left(-\frac{1}{2} \Delta^2(i) + V_{\pi}(i) \right) + \frac{1}{2} \sum r_{ij}^{-1} \quad (3-2-1)$$

n تعداد الکترون پی در انرژی جنبشی $-\frac{1}{2} \Delta^2(i)$ و جمله‌ی انرژی پتانسیل $V_{\pi}(i)$ بیان‌کننده‌ی انرژی پتانسیل یک الکترون پی منفرد در میدان میانگین هسته و همه‌ی الکترون‌ها به جز الکترون i ام می‌باشد [18].

در این پایان‌نامه برای انجام محاسبات و رسم نمودارها به روش شبیه‌سازی نیاز به وارد کردن ساختار مولکول مورد نظر داریم. این ساختار با استفاده از هر نرم‌افزارهای شیمی مانند هایپرکم^{۱۹}، گوس ویو^{۲۰}، کم‌آفیس^{۲۱} و یا هر نرم‌افزار دیگری می‌تواند بدست آید. ما در این جا از نرم‌افزار کم‌آفیس استفاده می‌کنیم.

اجرای شبیه‌سازی به روش هاکل برای بدست آوردن ویژگی‌های جریان-ولتاژ، (I-V) شامل سه مرحله است:

1. مرحله‌ی ورودی: در این مرحله با وارد کردن ساختار مولکول مورد نظر یک فایل مختصاتی از صفحه‌ی ورودی تعیین می‌شود (در فصل چهار به جزئیات چگونگی استفاده از این نرم‌افزار می‌پردازیم). پس از آن باید ساختار هندسی مولکول را بهینه‌سازی کنیم و بدنال آن، مولکول در ابتدای محور Y جهت-دهی شود.

2. مرحله‌ی اجرا کردن: در این مرحله پس از انجام شبیه‌سازی، صفحه‌ی پارامترها نشان داده می‌شود.

3. مرحله‌ی خروجی: در این مرحله نتایج و شکل‌ها بدست می‌آید.

¹⁹Hyper Chem
²⁰Gauss View
²¹Chem Office

چگونگی عملکرد این مراحل به تفصیل در فصل چهارم بیان شده است.

در فصل‌های بعد مدل‌های دیگری از تابع گرین را توضیح می‌دهیم و به بررسی جزئیات آن‌ها می‌پردازیم. با استفاده از روش هاگل گسترش یافته، همپوشانی را وارد روابط می‌کنیم و برای شبیه‌سازی از تابع گرین غیرتعادلی استفاده می‌کنیم برای این کار لازم است که پارامترهای ورودی مدل تابع گرین غیرتعادلی را معرفی کرده و عملکرد هریک را بیان کنیم، این پارامترها شامل ناحیه‌ی کانال، خود انرژی‌های اتصال‌گرها و خود انرژی پراکندگی می‌باشند که با نمایش روی شکل به توضیح هر یک می‌پردازیم.

در این پایان‌نامه هدف، مطالعه‌ی عددی انتقال الکترونیکی از طریق اتصالات مولکولی است به همین دلیل دو مولکول را بطور دلخواه در نظر می‌گیریم و به مقایسه‌ی ویژگی‌های مولکول‌ها از جمله جریان بر حسب ولتاژ، ضریب عبور و چگالی حالت می‌پردازیم. برای این کار نیاز به طی مراحل می‌باشیم که با انجام گام به گام آن‌ها نمودارهای هر مولکول رسم می‌شوند. به توضیح این مراحل در فصل بعد می‌پردازیم.

1-4 ساختار کلی پایان‌نامه

در فصل دوم پایان‌نامه روابط و معادلات تابع گرین تعادلی را به تفصیل بیان می‌کنیم. در این فصل، روش شبیه‌سازی با استفاده از تابع گرین غیرتعادلی مورد بحث قرار می‌گیرد.

در فصل سوم به بررسی یک مدل ساده می‌پردازیم که با نادیده گرفتن پهن‌شدگی و در نظر گرفتن آن بصورت گسسته خصوصیات این مدل را بیان می‌کنیم، همچنین انتقال بار الکتریکی در مولکول را در این مدل ساده مورد توجه قرار داده و با در نظر گرفتن اتصال‌ها، تغییر در ویژگی‌های مولکول را توضیح می‌دهیم، بعد از توضیح حالت گسسته به سراغ مدل همراه با پهن‌شدگی می‌رویم. در این فصل به این سوال که چه چیزی گاف رسانایی را تعیین می‌کند نیز پاسخ می‌دهیم. مهمترین مبحث این فصل فرمول‌بندی تابع گرین غیرتعادلی می‌باشد. معادلاتی که در این فصل بیان می‌شوند، معادلات اساسی تابع گرین هستند سپس کاربرد فرمالیسم NEFG را توضیح می‌دهیم. در پایان فصل اتصالات طلا را به مولکول اضافه کرده و به تاثیر این اتصالات در فصل چهارم می‌پردازیم.

در ادامه و در فصل چهارم نتایج حاصل از شبیه‌سازی آورده می‌شود، برای این کار چند مولکول را بطور دلخواه در نظر گرفته و ویژگی‌های آن‌ها از جمله چگالی حالت، جریان و ضریب عبور را برای قبل و بعد از اعمال اتصالات طلا بررسی می‌کنیم. در این بخش نمودار ویژگی‌های مولکول‌ها با استفاده از نرم‌افزار متلب رسم می‌شود و در انتها به