

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی برق و رباتیک

مدل‌سازی سلول خورشیدی تک‌مولکولی با استفاده از تابع گرین غیرتعادلی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی برق گرایش افزاره‌های میکرو و نانو الکترونیک

نگارنده:

حمیدرضا نادعلی

استاد راهنما:

دکتر احسان رحیمی

فروردین ماه ۱۳۹۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تأییدیهی هیأت داوران جلسهی دفاع از پایان نامه

نام دانشکده: مهندسی برق و رباتیک

نام دانشجو: حمیدرضا نادعلی

عنوان پایان نامه: مدل سازی سلول خورشیدی تک مولکولی با استفاده از تابع گرین غیرتعادلی

تاریخ دفاع: ۱۳۹۷/۰۱/۲۲

رشته: مهندسی برق - الکترونیک

گرایش: افزاره های میکرو و نانو الکترونیک

ردیف	سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه	امضا
۱	استاد راهنما	دکتر احسان رحیمی	استادیار	صنعتی شاهرود	
۲	داور اول	دکتر علی فتاح	استادیار	صنعتی شاهرود	
۳	داور دوم	دکتر محمدرضا اشرف	استادیار	صنعتی شاهرود	
۴	نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر عماد ابراهیمی	استادیار	صنعتی شاهرود	

تعهد نامه

این جانب حمیدرضا نادعلی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی برق گرایش افزارهای میکرو و نانو الکترونیک دانشکده پردیس خوارزمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مدل سازی سلول خورشیدی تک مولکولی با استفاده از تابع گرین غیرتعدالی تحت راهنمایی دکتر احسان رحیمی و متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ ۹۷/۱/۲۲

امضای دانشجو: حمیدرضا نادعلی

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط

استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

- بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله برای همگان بلامانع است.
- بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله با اخذ مجوز از استاد راهنما، بلامانع است.
- بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله تا تاریخ ممنوع است.

نام استاد یا اساتید راهنما: جناب دکتر احسان رحیمی

تاریخ:

امضا:

تقدیم به محضر مولا، آقا امام زمان عجل الله
و نائب بر حقش امام خامنه ای مدظله العالی

و تقدیم به

پدر و مادر بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته
جرعه نوش جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آنها بوده ام و همواره
چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی‌ها و مشکلات بوده است

و تقدیم به

تمام آزاد مردانی که نیک می‌اندیشند و عقل و منطق را پیشه خود نموده
و جز رضای الهی و پیشرفت و سعادت اسلام، هدفی ندارند،
دانشمندان، بزرگان، و جوانمردانی که جان و مال خود را در حفظ و
اعتلای ایران اسلامی فدا نموده و می‌نمایند.

تشکر و قدردانی

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» از جناب دکتر احسان رحیمی به عنوان استاد راهنما که همواره نگارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال تشکر را دارم.

از خواهرانم

که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بوده اند و وجودشان شادی بخش و مایه آرامش من است

و از برادرانم

که تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات بوده اند و وجودشان مایه دلگرمی من است کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده

الکترونیک مولکولی به دلیل مکمل بودن با افزاره‌های سیلیکونی سنتی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. رفتار کوانتومی این افزاره‌ها قابلیت‌های پایه‌ای را در ایجاد افزاره‌های نوری مولکولی، تک‌مولکولی، تشدیدهای کوانتومی پلاسمونی، سوئیچ‌های نوری تک‌مولکولی، دیودهای تونلی و ترانزیستورهای کوانتومی فراهم ساخته است.

در این پایان‌نامه یک سلول خورشیدی تک‌مولکولی با استفاده از روش‌های تابع چگالی (DFT) و تابع گرین غیرتعدالی (NEGF) مدل‌سازی شده است. در این مدل‌سازی ابتدا با استفاده از روش DFT و شبیه‌سازی در نرم‌افزار گوسین حالت‌ها و انرژی‌های مولکول دو بخشی در ولتاژ صفر به دست آمده است. سپس با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده از این روش همیلتونی سامانه محاسبه شده و با استفاده از روش میدان خودسازگار و NEGF و شبیه‌سازی در نرم‌افزار متلب، خود انرژی‌های نوری سامانه و به دنبال آن منحنی جریان-ولتاژ افزاره در توان‌های نوری مختلف به دست آمده است.

در نتیجه‌های این شبیه‌سازی‌ها مشاهده شد که این افزاره به عنوان سلول خورشیدی تک‌مولکولی دارای ولتاژ مدار باز ۲ ولت است. بازده کوانتومی داخلی این افزاره به ازای نور ورودی تک‌مد با انرژی ۳ الکترون‌ولت حدود ۰/۸ درصد است. نتیجه‌ها نشان داد که این افزاره قابلیت ایجاد مقاومت‌های منفی در ولتاژهای ۴-، ۰/۵۵ و ۵/۷ ولت را دارا است و تعداد و بازه‌ی ولتاژ ایجاد مقاومت‌های منفی، به فرکانس نور ورودی و هم‌ترازی انرژی الکترودها وابسته است. مشاهده شد که افزایش توان نور ورودی، موجب افزایش اندازه قله‌های نوری می‌شود. همچنین با افزایش تعداد مدهای نوری تعداد قله‌های جریان در منحنی جریان-ولتاژ افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: DFT-NEGF- تک‌مولکول- سلول خورشیدی.

فهرست مطالب

۱	فصل ۱ مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۲-۱ ضرورت انجام تحقیق.....
۳	۳-۱ روش تحقیق.....
۴	۱-۳-۱ روش تابع گرین غیرتعادلی.....
۵	۴-۱ ساختار پایان نامه.....
۷	فصل ۲ روش تحقیق
۸	۱-۲ مقدمه.....
۱۲	۲-۲ پارامترهای نظری انتقالات الکترونی اتصالات مولکولی.....
۱۲	۱-۲-۲ فرایند تونل زنی.....
۱۶	۲-۲-۲ فرایند انتقال الکترون.....
۱۶	۱-۲-۲-۲ انتقال هم دوس الکترون.....
۲۰	۲-۲-۲-۲ اثرات کنش واکنش الکترون - فونون بر روی فرایند انتقال.....
۲۲	۳-۲ اصل اول مدل سازی.....
۲۲	۱-۳-۲ مروری بر نظریه تابع چگالی.....
۲۶	۲-۳-۲ محاسبات مشخصه جریان - ولتاژ.....
۳۲	۴-۲ رسانایی تک مولکول ها.....
۳۳	۱-۴-۲ تزویج فضایی.....
۳۴	۲-۴-۲ هم ترازى سطوح انرژی.....
۳۴	۳-۴-۲ اندازه گیری رسانایی مولکول.....
۳۵	۵-۲ یکسوسازی دیوهای تک مولکولی.....
۳۶	۱-۵-۲ فرایندهای عمومی برای یکسوسازی دیوهای تک مولکولی.....
۳۶	۱-۱-۵-۲ مدل اوپرام - راتنر.....
۳۸	۲-۱-۵-۲ مدل کرنیلویچ - براتکوسکی - ویلیام (KBW).....
۳۸	۳-۱-۵-۲ مدل داتا - پاولسون.....
۴۱	۶-۲ روش پیشنهادی.....
۴۲	۷-۲ کوانتش دوم.....
۴۲	۱-۷-۲ سامانه های ذره های مشابه.....
۴۸	۲-۷-۲ کوانتش دوم (فرمول بندی جایگذاری عدد).....
۵۴	۸-۲ ساختار سلول.....
۶۵	فصل ۳ نتیجه ها و تفسیرها
۶۶	۱-۳ مقدمه.....

۶۸	نتیجه‌ها و تحلیل	۲-۳
۶۸	مشخصه جریان - ولتاژ در نبود نور	۱-۲-۳
۷۳	اثر هم‌ترازی	۲-۲-۳
۷۴	منحنی جریان - ولتاژ در نور تک‌مد	۳-۲-۳
۷۶	مشخصه جریان - ولتاژ در نور دو مد	۴-۲-۳
۷۹	جمع‌بندی و پیشنهادها	۴
۸۰	جمع‌بندی	۱-۴
۸۳	مرجع‌ها	
۸۷	پیوست‌ها	

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) مدل سلول خورشیدی تک‌مولکولی با دو تراز HOMO و LUMO ۳
- شکل (۱-۲) مدل الکترون آزاد در سد پتانسیل ۱۳
- شکل (۲-۲) افزایش ولتاژ گیت در یک ترانزیستور مولکولی ۱۸
- شکل (۳-۲) انواع تزویج در اتصالات مولکولی ۲۰
- شکل (۴-۲) مدل دیود AR ۳۶
- شکل (۵-۲) سه نوع دیود مولکولی ۴۰
- شکل (۶-۲) مدل سلول خورشیدی چهار سطحی طراحی شده ۴۲
- شکل (۷-۲) افزاره چهار اوربیتالی غیرتقارنی ۵۵
- شکل (۸-۲) مولکول $1,2-bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$ ۵۶
- شکل (۹-۲) الگوریتم SCF ۶۴
- شکل (۱-۳) تمرکزگرایی اوربیتال‌های مولکولی در ولتاژ صفر ولت ۶۷
- شکل (۲-۳) منحنی جریان - ولتاژ افزاره در نبود نور ۶۹
- شکل (۳-۳) منحنی DoS ۷۱
- شکل (۴-۳) منحنی انتقال افزاره ۷۲
- شکل (۵-۳) الف) اثر هم‌ترازی در منحنی جریان - ولتاژ ۷۳
- شکل (۶-۳) ایجاد قله‌های جریان ناشی از نور ورودی تک‌مد ۷۴
- شکل (۷-۳) نمودار DoS ۷۶
- شکل (۸-۳) افزایش اندازه قله‌های جریان با افزایش توان نور ورودی ۷۶
- شکل (۹-۳) افزایش تعداد قله‌های جریان با افزایش مدهای نور ورودی ۷۷
- شکل (۱-۴) مولکول $1,2-bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$ ۸۸

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲) انتقالات الکترونی در اوربیتال‌های مولکول ۵۶
- جدول (۱-۳) انرژی اوربیتال‌های مولکولی ۶۷
- جدول (۱-۴) مختصات اتم‌های مولکول $1,2\text{-bis}(4\text{-}(phenylethynyl)phenyl)ethane$ ۸۹

فهرست علائم اختصاری

DFT	نظریه تابع چگالی
HOMO	بالترین اوربیتال پر از الکترون
LUMO	پایین ترین اوربیتال خالی از الکترون
NEGF	تابع گرین غیرتعادلی
T(E)	ضریب انتقال
G(E)	تابع گرین
f(E)	تابع فرمی-دیراک
N	تعداد فوتون‌ها
e	بار الکترون
Γ	تزوید الکترو-مولکول
D(E)	چگالی حالت
β	ضریب شکست تونل‌زنی
m	جرم الکترون
P	تکانه
μ	پتانسیل الکتروشیمیایی الکترو
K_B	ضریب بولتزمن
U	انرژی بارگذاری
ρ	چگالی بار الکترون

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ مقدمه

توسعه منابع انرژی‌های پاک به عنوان جایگزینی برای انرژی‌های فسیلی، یکی از مهم‌ترین زمینه‌هایی است که تکنولوژی و پژوهش‌گران را در قرن حاضر به خود مشغول نموده است. از جمله دلایل تلاش پژوهش‌گران را می‌توان ارزان بودن انرژی‌های پاک، تجدیدپذیر بودن این انرژی‌ها و کاهش آلودگی‌های زیست محیطی دانست. یکی از این انرژی‌های تجدیدپذیر انرژی خورشیدی است که پژوهش‌گران با روش‌های گوناگون توانسته‌اند آن را تبدیل به انرژی الکتریکی کرده و از آن استفاده نمایند. سلول‌های فتوولتائیک از جمله‌ی این روش‌ها هستند که نسل‌های مختلفی را در چند دهه گذشته در بر گرفته‌اند. سلول‌های تک‌مولکولی^۱ در نسل سوم این سلول‌ها که شامل نانو سلول‌ها و سلول‌های نقطه کوانتومی نیز است، قرار گرفته است.

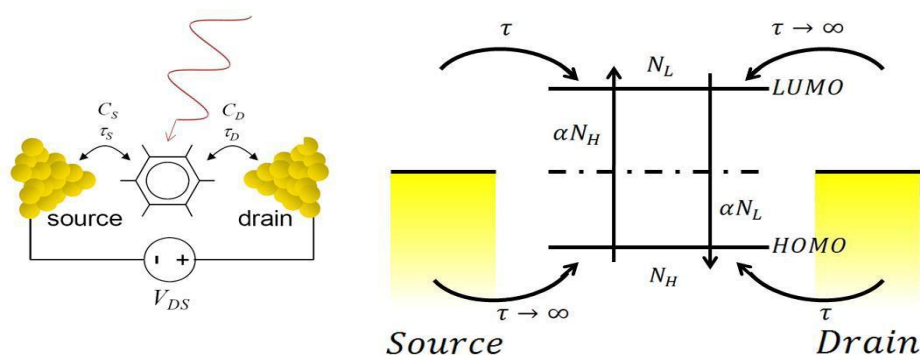
۱-۲ ضرورت انجام تحقیق

برای رسیدن به ساختار مناسب در تولید سلول‌های خورشیدی، مدل‌سازی این سلول‌ها از موارد مهمی است که شرکت‌های سلول‌سازی اهمیت ویژه‌ای به آن داده و موجب شده پژوهشگران بسیاری بر مدل‌سازی نسل‌های مختلف این سلول‌ها متمرکز شوند. از این رو شناخت ساختار سلول‌های خورشیدی مولکولی و رفتارهای کوانتومی این افزاره‌ها نقش مهمی را در مدل‌سازی دقیق‌تر این افزاره‌ها ایفا می‌کند. از طرفی بایستی توجه داشت که طراحی مدل‌هایی دقیق که بتوانند رفتار سلول‌های مولکولی را به صورت کامل تشریح نمایند و با مدل‌های تجربی همخوانی داشته باشند کاری بس دشوار است که تحقق تلاش‌های زیادی را در این زمینه می‌طلبد. بر این اساس در این پایان‌نامه برآنیم مدلی جدید از یک سلول خورشیدی تک‌مولکولی ارائه دهیم و با استفاده از روش‌های کوانتومی رفتارهای الکترونیکی این افزاره را شبیه‌سازی نموده و رسانایی الکتریکی را در آن مورد بررسی قرار دهیم.

¹ Single Molecule Solar Cell

۳-۱ روش تحقیق

در شکل (۱-۱) مدلی ساده از یک سلول خورشیدی تک‌مولکولی نشان داده شده است. مولکول قرار گرفته در بین دو الکتروود دارای دو تراز انرژی به نام‌های HOMO¹ (بالترین اوربیتال پر شده مولکولی) و LUMO² (پایین‌ترین اوربیتال خالی از الکترون مولکولی) است به طوری که انرژی LUMO بالاتر از پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروودها و انرژی HOMO پایین‌تر از پتانسیل شیمیایی الکتروودها است. تزویج بین LUMO و درین و همچنین بین HOMO و سورس در نظر گرفته شده است بدین ترتیب بین LUMO و درین و همچنین بین HOMO و سورس انتقال الکترون رخ نمی‌دهد [۱].



شکل (۱-۱) مدل سلول خورشیدی تک‌مولکولی با دو تراز HOMO و LUMO

همان‌طور که در شکل (۱-۱) اشاره شده است، با قرار گرفتن سلول در برابر خورشید، الکترون قرار گرفته شده بر روی HOMO با جذب انرژی، برانگیخته شده و به تراز LUMO منتقل می‌شود. الکتروود سورس از آنجایی که مایل است اختلاف انرژی خود با LUMO، در کمترین مقدار ممکن حفظ شود الکترون وارد شده به LUMO را ربنده و سعی در هم‌تراز کردن LUMO با خود دارد. الکتروود سورس نیز به همین دلیل الکترونی به HOMO داده و سعی در هم‌تراز کردن HOMO با خود را دارد. این امر موجب ایجاد اختلاف پتانسیل در دو الکتروود شده است. اما مسئله‌ای که در اینجا مطرح است این است که چگونه این سلول را بر اساس روابط مولکولی مدل نمود؟

¹ Highest Occupied Molecular Orbital

² Lowest Unoccupied Molecular Orbital

در مدل‌سازی افزاره‌های مولکولی، معادله شرودینگر که در رابطه (۱-۱) آمده است مهم‌ترین نقش را در مدل‌سازی ایفا می‌نماید [۶]:

$$H\psi = E\psi \quad (1-1)$$

که در آن H ماتریس همیلتونی مولکول و E انرژی مولکول است. حل این معادله در شرایطی که افزاره متأثر از شرایط خارجی است کار دشواری است و برای آن، نیاز به محاسبات عددی پیچیده است. از این رو مدل‌سازی افزاره‌های الکترونیکی با ابعاد نانو نیازمند ابزاری کارآمد جهت به دست آمدن پارامترهای مدل است.

در دهه اخیر تابع گرین غیرتعدالی یکی از موثرترین ابزارها در مدل‌سازی این افزاره‌ها بوده است. دیویدهای تونلی مولکولی [۲]، سلول‌های خورشیدی مولکولی [۳]، ترانزیستورهای مولکولی [۴] و لیزرهای مولکولی از جمله افزاره‌هایی هستند که در دهه گذشته با استفاده از روش تابع غیرتعدالی مدل‌سازی شده‌اند [۵]. نکته‌ای که در اینجا حائز اهمیت است قدرتمندی این روش در تطبیق با افزاره‌های گوناگون است، به نحوی که نتیجه‌های حاصل از شبیه‌سازی این مدل‌ها با نتیجه‌های تجربی حاصل از آزمایشات بسیار نزدیک به یکدیگر بوده است. این حقیقت، این روش را به ابزاری جامع در تحلیل ساختار مولکولی تبدیل نموده است.

۱-۳-۱ روش تابع گرین غیرتعدالی

NEGF روشی برای به دست آوردن جریان و چگالی بار افزاره‌ها در ابعاد نانو در شرایط بایاس خارجی است. این روش برای یک مولکول آزاد به صورت رابطه (۱-۱) است. حال اگر این مولکول در بین دو الکترود قرار گیرد این رابطه به رابطه (۲-۱) تبدیل می‌شود [۶].

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |V\rangle \quad (2-1)$$

که در آن H همیلتونی افزاره است که در آن پارامترهای نوری سامانه مؤثر است و V شامل پتانسیل اعمالی افزاره و پتانسیل الکترومغناطیسی است. حل این معادله کار دشواری است از این رو تابع گرین

را جهت تسهیل فرایند حل معادله، به گونه‌ای تعریف می‌کنیم که رابطه (۳-۱) برقرار باشد [۶]:

$$(E - H)G = I \quad (3-1)$$

که در آن G تابع گرین افزاره و I ماتریس واحد است. از این رو با تعریف G می‌توان گفت که رابطه (۴-۱) جوابی برای رابطه (۲-۱) است [۶].

$$|\psi\rangle = -G(E)|V\rangle \quad (4-1)$$

با به دست آوردن جواب معادله می‌توان گفت که احتمال حضور الکترون در نقاط مختلف افزاره نیز به دست آمده است.

انرژی اوربیتال‌های مولکولی یکی از پارامترهای مهمی است که در عملکرد افزاره نقش اساسی را بازی می‌نماید و به عبارتی همین انرژی‌ها هستند که ماتریس همیلتونی سامانه را ایجاد می‌نمایند. برای به دست آوردن این انرژی‌ها روش‌های گوناگونی از قبیل روش *Ab Initio*، روش *Hartree-Fock*، روش اختلال چند ذره‌ای^۱ و روش تابعی چگالی (DFT)^۲ وجود دارد. روش DFT که یک روش میدان خودسازگار (SCF)^۳ است با استفاده از تکرارهای متعدد در صدد دستیابی به حالاتی از سامانه است که کمترین انرژی را دارا است (در بخش ۲ به این روش پرداخته شده است).

۴-۱ ساختار پایان‌نامه

در این پایان‌نامه در فصل دوم به تاریخچه الکترونیک مولکولی پرداخته و پژوهش‌های صورت گرفته در این حوزه، از دهه‌های گذشته تاکنون را مورد بررسی قرار خواهیم داد. در این فصل چالش‌های موجود در حوزه الکترونیک مولکولی بیان خواهد شد. همچنین به مباحث‌های نظری صورت گرفته در الکترونیک مولکولی پرداخته و روش‌های کوانتومی از قبیل روش DFT و NEGF را مورد

¹ Many Body Perturbation

² Density Functional Theory

³ Self Consistent Field

بررسی قرار خواهیم داد.

در فصل سوم یک سلول خورشیدی تک‌مولکولی را مدل‌سازی خواهیم کرد. در این فصل مدل کوانتومی کوانتس دوم، روش SCF و نقش روش NEGF در حل مسئله کوانتومی نوری با استفاده از تابع خود انرژی ماتریس نوری بیان خواهد شد.

در فصل چهارم، مدل ایجاد شده در فصل سوم را شبیه‌سازی نموده و به بررسی نتیجه‌های آن خواهیم پرداخت. در این فصل با استفاده از روش DFT، مولکول *bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane* را در نرم‌افزار گوسین شبیه‌سازی کرده و نتیجه‌های به دست آمده از این شبیه‌سازی را در تولید ماتریس همیلتونی سامانه استفاده می‌کنیم. پس از ایجاد ماتریس همیلتونی، در نرم‌افزار متلب (MATLAB) روش NEGF را همراه با روش SCF پیاده‌سازی خواهیم کرد. در ادامه این فصل، به بررسی نتیجه‌های حاصل از مدل‌سازی خواهیم پرداخت و منحنی جریان-ولتاژ سامانه را که نقشی اساسی در معرفی خواص افزاره طراحی شده دارد، شرح خواهیم داد و در ادامه در فصل پنجم، خلاصه‌ای از روش‌ها و نتیجه‌ها را بیان خواهیم کرد.

فصل ۲

روش تحقیق

۱-۲ مقدمه

سوالی که امروزه مطرح است این است که آینده افزارهای الکترونیکی چه خواهد شد؟ آیا ابعاد این افزارها باز هم کاهش خواهد یافت؟ ۴۰ سال پیش طول گیت ترانزیستورها در حدود ۱۰ میکرومتر بود و در چند دهه گذشته ابعاد ترانزیستورهای سنتی به طور چشم‌گیری کاهش یافت و اکنون به ابعاد کمتر از ۱۰ نانومتر رسیده است. در حال حاضر کوچک‌سازی افزارهای الکترونیکی به دلیل محدودیت‌های تکنیکی و عدم درک اساسی از فرایندهای انتقال، کار دشوارتری است و برای رسیدن به ابعادی پایین‌تر نیاز به استفاده از ساختار و تکنیک‌های نوین است. از این رو مولکول‌های شیمیایی با ابعادی کمتر از ۱۰ نانومتر یکی از گزینه‌های پیشنهادی در این زمینه هستند که می‌توانند به صورت قابل توجهی در ساخت افزارهایی از قبیل سوئیچ‌ها، حافظه‌ها، یکسوسازها و ترانزیستورها مورد استفاده قرار بگیرند و جایگزینی برای افزارهای حالت جامد سنتی در آینده شوند [۷].

نتیجه‌های تجربی به دست‌آمده از انتقال الکترونی در مولکول‌های خاص، ایده‌ای را مطرح کرد که فراتر از تکنولوژی نیمه‌رسانای اکسید فلز مجتمع (CMOS)^۱ است. این ایده بیان کرد که برای کاهش ابعاد افزارهای الکترونیکی و در نتیجه آن، کاهش ابعاد مدارات الکترونیکی بایستی الکترونیک مولکولی، تک‌مولکولی را تحقق بخشید زیرا مولکول‌ها توانایی تحقق کوچک‌ترین سازه‌های پایدار را دارا هستند. این رویکرد بیان می‌کند که الکترونیک مولکولی که به معنی ساخت مدارهای الکترونیکی مبتنی بر خواص ذاتی تک‌مولکول‌ها و یا گروهی از مولکول‌ها است، دارای مزایای بی‌نظیری نسبت به مدارات الکترونیکی مبتنی بر سیلیکون است و می‌توان آن‌ها را به صورت زیر بیان نمود:

- الکترونیک مولکولی امکان کاهش ابعاد افزارها به ابعاد مولکولی در حدود ۱ نانومتر را محقق می‌سازد. این امر موجب افزایش سرعت افزارها و همچنین افزایش ظرفیت خازنی افزارها در ابعاد سطحی یکسان نسبت به تکنولوژی سیلیکون می‌شود و از طرفی استفاده از مولکول‌ها توانایی عبور از حد مجاز فاصله در افزارهای سیلیکونی را فراهم می‌سازد.
- تنوع بسیار در ساختارهای مولکولی که می‌تواند از طریق طرح‌های شیمیایی انعطاف‌پذیر تغییر یابد، می‌تواند منجر به مشاهده اثرات جدید و همچنین کشف اساسی پدیده‌هایی

¹ Complementary metal-oxide-semiconductor

فیزیکی شود که با استفاده از مواد و یا روش‌های سنتی قابل دسترس نیستند.

- یکی از ویژگی‌های جذاب این رویکرد دسترسی آسان و ارزان به مولکول‌ها، به علت سنتز است. بنابراین این امر موجب کاهش هزینه‌های ساخت می‌شود.

در حقیقت امروزه الکترونیک مولکولی یک حوزه تحقیقاتی نوین محسوب می‌شود که مورد تمرکز بسیاری قرار گرفته است و از دلایل آن می‌توان به افزایش امکانات فنی کوچک‌سازی افزاره‌های سیلیکونی و ایجاد پنجره‌هایی ایده‌آل در بررسی خواص مواد در سطح مولکولی اشاره کرد. به صورت کلی الکترونیک مولکولی به الکترونیکی گفته می‌شود که افزاره‌ها و مدارات آن از تک‌مولکول‌ها و یا مجموعه‌ای از مولکول‌ها در ابعاد نانو استفاده می‌کنند. موضوع اصلی در الکترونیک مولکولی ساخت، اندازه‌گیری و درک پاسخ‌های جریان-ولتاژ افزاره‌ها و مدارهای الکترونیکی است که در آن سامانه‌های مولکولی به عنوان عنصرهای محوری نقش مهمی را ایفا می‌کنند. از این رو در دهه گذشته تحولات قابل توجهی در هر دو حوزه تجربی و تئوری، در به دست آوردن پاسخ‌های الکترونیکی و فوتونی اتصالات مولکولی شاهد بوده‌ایم [۷].

تاریخچه الکترونیک مولکولی با شتاب بسیار زیادی رو به رو بوده است و دانشمندان برجسته نقش بسیار مهمی را در تاریخ الکترونیک مولکولی داشته‌اند. به طور خلاصه مطالعات ابتدایی در حوزه الکترونیک مولکولی در سال ۱۹۷۰، در آزمایشگاه کوهن^۱ صورت گرفت. آن‌ها اولین روش‌های خود مونتاژ^۲ که برای ساخت ساختارهای مولکولی که در آن‌ها مولکول‌های آلی که بدون استفاده از نیروهای پراکندگی ساده در بستر پایه جامد^۳ قرار گرفته‌بودند را توسعه دادند. همچنین تعدادی از اولین اندازه‌گیری‌های انتقال الکترونی در مولکول‌ها را گزارش دادند. در ادامه مطالعات کوهن تعداد زیادی از آزمایشات و اندازه‌گیری‌های مولکولی صورت پذیرفت و به طور همزمان نیز آقایان اویرام^۴ و راتنر^۵ در چشم‌اندازی بیان داشتند که می‌توان از ویژگی‌های ذاتی مولکول‌ها در الکترونیک بهره جست (به عنوان مثال: یک مولکول می‌تواند به عنوان یک یکسوساز عمل کند). بدین ترتیب تمایل به استفاده از

¹ Hans Kuhn

² Self-Assembly

³ Solid Substrate

⁴ Aviram

⁵ Ratner

مولکول‌ها به عنوان واحدهای اصلی افزاره‌های مولکولی بسیاری از پژوهشگران را به مطالعه در این حوزه ترغیب نمود و در سال ۱۹۸۲ با توسعه میکروسکوپ پروب اسکن (SPM^۱) به شدت گسترش یافت.

SPM یک تکنیک قدرتمند است که به عنوان نقطه عطفی در تاریخ الکترونیک مولکولی شناخته می‌شود که با آن می‌توان ساختار سطح و اطلاعات انتقال را مورد بررسی قرار داد. ویز^۲ و همکارانش اولین آزمایش انتقال الکترون از یک مولکول را انجام دادند و بدین ترتیب یک رویکرد امیدوار کننده‌ای را در تحقق الکترونیک مولکولی بوجود آوردند. با این حال تکنیک SPM محدود به آزمایشات آزمایشگاهی می‌شود و نمی‌تواند به تولید افزاره‌های حقیقی منجر شود. علاوه بر توسعه SPM تکنیک‌های مختلفی مبتنی بر نانو الکترودهای فلزی یا کربنی برای مطالعات تک‌مولکولی از جمله اتصال شکست قابل کنترل^۳، شکست الکترو میگریشن^۴، رسوبات شیمیایی الکتریکی^۵ و رسوبات متخلخل سطح انتشار^۶ در سال‌های اخیر معرفی شده‌اند [۷].

موفقیت این تکنیک‌ها موجب تمایل بیشتر پژوهشگران به استفاده از مولکول‌ها در الکترونیک مولکولی گردید و موجب توسعه این حوزه شد. با افزایش توانایی‌های اندازه‌گیری، تعدادی از اثرات جدید فراتر از انتقال الکترونیکی، شامل الکترومکانیک، ترموالکترونیک، الکترونیک مولکولی، تداخل کوانتومی و انتقال‌های اسپین در سطح تک‌مولکول کشف شد. در مقایسه با الکترودهای فلزی مواد غیرفلزی مانند پلیمرها و مواد کربنی به عنوان الکترودها در افزاره‌ها در نظر گرفته شدند که یک سازگاری طبیعی با تکنیک‌های سنتی مبتنی بر سیلیکن داشته و از انعطاف پذیری مکانیکی برخوردار هستند. از این رو دهه گذشته را می‌توان دهه توسعه جهش‌دار الکترونیک مولکولی مبتنی بر غیرفلزها دانست. برای مثال نانو لوله‌ها و گرافن به عنوان یک نقطه تماس برای ایجاد افزاره‌های مولکولی با توابع مطلوب به کار گرفته شدند و راه را برای کاربردهای عملی باز نمودند [۷].

¹ Scanning Probe Microscopy

² Weiss

³ Controllable Break Junctions,

⁴ Electromigration Breakdowns

⁵ Electrical Chemical Depositions

⁶ Surface Diffusion-Mediated Depositions,

در دهه ۱۹۹۰ روابط تئوری برای تفسیر ویژگی‌های ولتاژ- جریان در اتصالات مولکولی گسترش یافت. رویکرد اولیه در این نظریه استفاده از فرمول لانداور^۱ برای توضیح انتقالات الکترون هست. در این تصویر ساده انتقال بار از طریق اتصالات مولکولی در بخش‌هایی از پراکندگی الاستیک^۲ بیان می‌شود که با یک پارامتر شناخته شده به عنوان ضریب انتقال^۳ همراه است که تأثیرات مولکول در پراکندگی الکترون را هنگامی که الکترون از یک الکتروود وارد و از الکتروود دیگر خارج می‌شود بیان می‌کند. علاوه بر این فرمول‌های قویتری از جمله تابع گرین غیرتعادلی (NEGF)^۴، فرمول بریت وینر^۵ و مدل سیمونز^۶ در بررسی انتقال الکترونی استفاده می‌شوند. به طور خاص روش NEGF توانایی بررسی و ترکیب اثرات الاستیک و غیرالاستیک^۷ همراه با تزویج الکتروود فلزی و اثرات گیت را دارد. با این حال افزاره‌های مولکولی عملی، پیچیده هستند و توسعه‌ی نظریه‌های پیشرفته که همه عوامل، شامل مولکول‌های واقعی، الکتروودها، رابط‌های مولکولی، اندرکنش‌های فونون- الکترون^۸، اندرکنش‌های اسپین- الکترون^۹ و توزیع‌های الکترون- الکترون را در نظر بگیرد یک امر مهم در پیشرفت جامع این حوزه محسوب می‌شود و می‌توان گفت که توسعه نظری الکترونیک مولکولی هنوز کار بسیار زیادی را برای کاهش فاصله بین نتیجه‌های آزمایشگاهی و محاسبات تئوری می‌طلبد.

از این رو قبل از تجاری‌سازی افزاره‌های مولکولی بایستی چالش‌های بسیاری را مورد توجه قرار داد. چالش اساسی در این حوزه تعیین رابطه‌هایی است که رفتار انتقال الکترون در افزاره‌های تک‌مولکولی و چند مولکولی را شرح دهند. برای رسیدن به چنین رابطه‌هایی یک مهندسی پیشرفته

¹ Landauer Formulation

² Elastic Scattering

³ Transmission Coefficient

⁴ Nonequilibrium Green's Function

⁵ Breit-Wigner

⁶ Simmons Model

⁷ Inelastic Effect

⁸ Electron-Phonon Interaction

⁹ Spin-Orbit Interaction

نیاز است چرا که رفتار افزاره‌های مولکولی به شدت وابسته به پروسه ساخت، نوع مواد به کار برده شده در الکترودها و شیمی اتصال‌ها است. بر خلاف نیمه‌رساناهای سنتی که از یک خط تولید استاندارد استفاده می‌کنند، هیچ فرایند استاندارد برای تولید افزاره‌های مولکول در حال حاضر وجود ندارد و یک تغییر کوچک در فرایند ساخت ممکن است تغییرات زیادی را در افزاره‌های نهایی به همراه داشته باشد و از طرفی دیگر هنگامی که به ابعاد مولکولی نزدیک می‌شویم جریان نیز در مقیاس نانوآمپر است و این امر موجب می‌شود که عوامل محیطی مانند آلودگی، تابش فوتونیک، تغییرات دما و عوامل دیگر، در جریان، تغییرات ناخواسته ایجاد نمایند. علاوه بر این، پیری مولکول^۱ نیز در تجدیدپذیری ساخت موثر است.

یکی دیگر از چالش‌های اصلی توسعه الکترونیک مولکولی، فقدان یک تکنولوژی ارزان قیمت برای تولید انبوه افزاره‌های تک‌مولکولی - چند مولکولی است. اگرچه می‌توان مولکول‌ها را در مقادیر زیاد سنتز کرد اما تکنیک‌های مورد استفاده مانند لیتوگرافی پرتوالکترونی (EBL)^۲ برای ساخت نانو الکترودها به صورت انبوه گران قیمت است از این رو کاهش حجم مواد و افزایش چگالی سطح مجتمع‌سازی بدون به خطر افتادن هزینه در آینده کاری بس دشوار است و تلاش و تحقیقات زیادی برای رسیدن به این هدف نیاز است. در بخش بعد به رویکردهای تئوری در زمینه الکترونیک مولکولی می‌پردازیم.

۲-۲ پارامترهای نظری انتقالات الکترونی اتصالات مولکولی

۱-۲-۲ فرایند تونل‌زنی

جریان جاری شده در یک افزاره مولکولی شامل دو الکتروده که توسط مولکول یا مولکول‌هایی از هم جدا شده‌اند عموماً از طریق تونل‌زنی صورت می‌گیرد. برخی از رویکردهای موجود برای به دست

¹ Molecular Aging

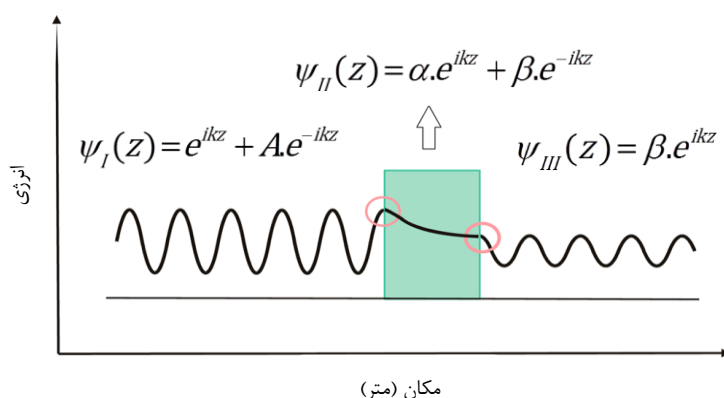
² Electron Beam Lithography

آوردن مشخصات جریان تونل‌زنی عبارت هستند از: تقریب ونتزل - کرامر - بریلوین (WKB)¹، معادله فولر - نوردیم²، معادله سیمونز و معادله لانداور.

آسان‌ترین و اساسی‌ترین مدل تک‌بعدی مدل یک الکترون آزاد با انرژی E است که توسط سدی به ارتفاع Φ و ضخامت d جدا شده است. معادله شرودینگر این مدل را می‌توان به صورت زیر نوشت [۷]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(r) \right] \psi = E \psi \quad (1-2)$$

که m و E جرم الکترون و انرژی الکترون هستند و $V(r)$ پتانسیل سد است. همان‌طور که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است یک جواب دقیق برای معادله (۱-۲) را می‌توان توابع موج خارج و داخل سد در نظر گرفت که عبارتند از [۷]:



شکل (۱-۲) مدل الکترون آزاد در سد پتانسیل [۷].

$$\psi_I = e^{ik_z z} + A \cdot e^{-ik_z z} \quad (2-2)$$

$$\psi_{II} = a \cdot e^{ik_z z} + \beta \cdot e^{-ik_z z} \quad (3-2)$$

$$\psi_{III} = B \cdot e^{ik_z z} \quad (4-2)$$

¹ Wentzel-Kramers-Brillouin

² Fowler-Nordheim Equation,

که در آن k_1 و k_2 عدد موج هستند و به صورت زیر تعریف می شوند [۷]:

$$k_r = \frac{\sqrt{2m\phi - E}}{\hbar} \quad \text{و} \quad k_l = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (5-2)$$

احتمال نسبی عبور انتقال الکترونی که با سد برخورد کرده است برابر است با [۷]:

$$T = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (6-2)$$

که با در نظر گرفتن شرایط مرزی و پیوستگی موج، ضریب انتقال را می توان به صورت زیر نوشت

[۷]:

$$T = \frac{1}{\left[\left(k_l^2 + k_r^2 / 2k_l k_r \right)^2 \sinh^2(k_r d) \right]} \quad (7-2)$$

و زمانی که ارتفاع سد نسبت به انرژی الکترون بسیار بیشتر است یعنی $E \gg \phi$ و یا $k_2 d \gg 1$

است می توان T را به صورت زیر ساده نمود [۷]:

$$T \approx \frac{16k_l^2 k_r^2}{(k_l^2 + k_r^2)^2} \cdot e^{-2k_r d} \quad (8-2)$$

جریان تونل زنی متناسب با ضریب انتقال است و با افزایش طول مولکول در یک اتصال مولکولی

مقدار آن به صورت نمایی کاهش می یابد.

سد پتانسیل در مولکول با ترازهای HOMO و LUMO تقریب زده می شود که هر یک از آنها به

تراز فرمی الکترونها نزدیک هستند. شکل سد به دلیل ولتاژ اعمال شده همیشه به صورت مستطیل

استاندارد نیست. به عنوان مثال، با اعمال ولتاژ به الکترونها ممکن است ارتفاع سد در سمت چپ و یا

راست آن تغییر یابد و از حالت تساوی خارج شود. از این رو تقریب سد می تواند اهمیت داشته باشد.

در مدل سیمونز سد به شکل یک ذوزنقه تقریب زده می شود. با این فرض جریان تونل زنی هنگامی که

ولتاژ اعمالی کمتر از ارتفاع سد است ($eV \ll \phi$) عبارت است از [۷]:

$$J = \frac{e}{4\pi^{\nu}\hbar d^{\nu}} \left\{ \left(\Phi - \frac{eV}{\nu} \right) \exp \left[-\frac{\nu(\nu m)^{\nu/2}}{\hbar} a \left(\Phi - \frac{eV}{\nu} \right)^{\nu} d \right] - \left(\Phi + \frac{eV}{\nu} \right) \exp \left[-\frac{\nu(\nu m)^{\nu/2}}{\hbar} a \left(\Phi + \frac{eV}{\nu} \right)^{\nu} d \right] \right\} \quad (9-2)$$

که a در رابطه بالا متناسب با جرم موثر الکترون‌هایی است که در فرایند تونل‌زنی شرکت می‌کنند و روشی برای تعمیم تونل‌زنی مستطیلی به تونل‌زنی غیرمستطیلی است. بدین منظور زمانی که سد پتانسیل به صورت کاملاً مستطیلی است $a = 1$ است. رابطه (۹-۲) را می‌توان برای دامنه ولتاژهای پایین به صورت زیر نوشت [۷]:

$$J = \left(\frac{(\nu m \Phi)^{\nu/2} e^{\nu} a}{\hbar d^{\nu}} \right) V \cdot \exp \left[-\frac{\nu(\nu m)^{\nu/2}}{\hbar} a (\Phi)^{\nu} d \right] \quad (10-2)$$

و به ازای دامنه ولتاژهای بالا می‌توان آن را به صورت زیر تقریب زد [۷]:

$$J = \left(\frac{e}{4\pi^{\nu}\hbar d^{\nu}} \right) \left(\Phi - \frac{eV}{\nu} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\nu(\nu m)^{\nu/2}}{\hbar} a \left(\Phi - \frac{eV}{\nu} \right)^{\nu} d \right] \quad (11-2)$$

رابطه‌های (۱۰-۲) و (۱۱-۲) بیان می‌کنند که با افزایش ضخامت سد که متناظر با افزایش طول مولکول است جریان تونل‌زنی به صورت نمایی کاهش می‌یابد. این وابستگی جریان به طول مولکول در تحلیل‌های تجربی زیاد دیده شده است و معمولاً در فرم ساده‌تر به صورت زیر نوشته می‌شود [۷]:

$$J = J_0 e^{-\beta d}, \quad \beta = \nu \left(\frac{\nu m \Phi}{\hbar^{\nu}} \right)^{\nu/2} \quad (12-2)$$

که β ضریب شکست تونل‌زنی و J_0 جریان افزاره با فرض صفر بودن طول مولکول است. مدل سیمونز برای اتصال مولکول بر این فرض بنا شده است که ترازهای مولکولی HOMO و LUMO در تمام فرایند تونل‌زنی ثابت هستند و ضریب یکنواخت دی‌الکتریک به صورت اندکی در

شکل سد تونلی اثر می گذارد. علاوه بر این از اثرات پتانسیل تصویر^۱ نیز در تونل زنی صرف نظر شده است.

در اتصالات مولکولی حقیقی به علت تزویج مولکول و الکترودها سطح انرژی مولکول در مقایسه با شرایط ایزوله جابه جا می شود و سطوح انرژی گسسته به نوارهای انرژی گسترش می یابند که چگالی حالت آن ها را در ساده ترین شکل می توان به صورت تابع لورنتزین تقریب زد [۷]:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (13-2)$$

که E_0 انرژی تراز مولکول در شرایطی است که مولکول ایزوله است و Γ ضریب تزویج بین الکترودها و مولکول است. توزیع ترازهای انرژی در طول کانال یکنواخت نیست که این امر ناشی از فرم های مختلف پیوند است. از این رو میانگین گیری از ترازهای انرژی یک روش برای پیاده سازی مدل سیمونز در شرایط غیر یکنواخت است. در شرایطی که ترازهای انرژی در نزدیکی تراز فرمی الکترودها غیر یکنواخت باشند این روش دیگر کاربردی نیست. معرفی یک ماتریس تونل زنی به عنوان الگویی از فرایندهای تونل زنی در طیف سنجی تونلی اسکنی^۲ ممکن است رسیدگی به روند تونل زنی از طریق اتصالات مولکولی را با ترازهای انرژی غیر یکنواخت آسان و روشن سازد.

۲-۲-۲ فرایند انتقال الکترون

۱-۲-۲-۲ انتقال هم دوس الکترون^۳

انتقال در یک هادی ماکروسکوپی مطابق قانون اهم صورت می گیرد و مقاومت متناسب با طول رسانا است. با این حال این قوانین برای رسانا در ابعاد نانومتر معتبر نیستند. هنگامی که طول رسانا به

¹ Image Potential

² Scanning Tunneling Spectroscopy

³ Coherent Electron Transport

کمتر از طول آزاد رسانا می‌رسد، انتقال الکترون از روش نفوذی به روش بالستیک تغییر می‌کند. محدوده کوانتومی به وجود آمده از باریک شدن عرض، تمام الکترون‌هایی را که از مخازن آمده و قصد عبور از رسانا را دارند را نمی‌پذیرد و تنها الکترون‌هایی با انرژی E و جرم m می‌توانند در هدایت مشارکت داشته باشند که شرط زیر را بر آورده نمایند [۷]:

$$p_z^{\uparrow} = \sqrt{2mE - (p_x^{\uparrow} + p_y^{\uparrow})^2} > 0 \quad (14-2)$$

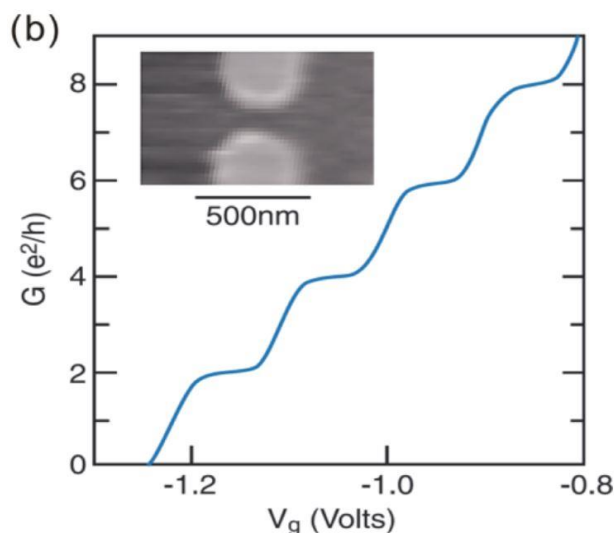
که p_z تکانه الکترون در راستای طول رسانا است و p_x و p_y تکانه‌های عرضی رسانا هستند و به صورت کوانتیزه زیر تعریف می‌شوند [۷]:

$$p_{x,y}^{\uparrow} = \frac{hn}{w_{x,y}} \quad (15-2)$$

که $w_{x,y}$ عرض رسانا در جهت‌های x, y است. در رابطه نامساوی (۱۴-۲) الکترون‌هایی صدق می‌کنند که طول موجی بیشتر از طول موج فرمی λ_F دارند و یا انرژی آن‌ها از $E_F = h^2 / \sqrt{2m} \lambda_F^{\uparrow}$ بیشتر است. به صورت کلی پتانسیل اعمالی V بین دو الکتروود، پنجره‌ای انتقالی به اندازه $E_F \approx E_F + eV$ برای عبور الکترون‌ها باز می‌کند. در واقع هر یک از مدهای عرضی یک پنجره انتقال را باز می‌کنند. در انتقال بالستیک این امر موجب ایجاد یک ثابت رسانایی به صورت زیر می‌شود [۷]:

$$G = N \left(\frac{2e^2}{h} \right) \quad (16-2)$$

که N تعداد مدها و یا به عبارتی تعداد کانال‌هایی است که به وسیله پنجره انتقال مشخص شده‌اند و در نامساوی بالا صدق می‌کنند. با افزایش ولتاژ اعمالی اجازه می‌دهیم که مدهای بیشتری در رسانایی شرکت کنند و به دلیل کوانتیزه بودن، جریان به صورت پله‌ای افزایش می‌یابد (شکل (۲-۲)).



شکل (۲-۲) افزایش ولتاژ گیت در یک ترانزیستور مولکولی موجب افزایش تعداد اوربیتال‌هایی می‌شود که در دسترس الکترودهای درین و سورس هستند. به دلیل کوانتیزه بودن اوربیتال‌ها، رسانایی نیز به صورت پله‌ای افزایش یافته است [۷].

در اتصال مولکولی رسانایی به صورت غیرایده‌آل است و می‌توان آن را به صورت زیر نوشت [۷]:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h} \right) \sum T_i \quad (17-2)$$

که در آن T_i ضریب انتقال کانال‌های اختصاص داده شده به اوربیتال‌های مولکولی است. یک اتصال فلز-مولکول-فلز به صورت یک رسانای هم‌دوس فازی که بین دو الکتروود قرار گرفته است در نظر گرفته شده است. با فرض این که جریان اندکی در بین الکترودهای درین و سورس با پتانسیل‌های μ_R و μ_L جاری باشد این جریان را می‌توان با استفاده از فرمول لانداور به صورت زیر مدل نمود [۷]:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad (18-2)$$

که

$$f_{L,R} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - \mu_{L,R})}{KT}\right]} \quad (19-2)$$

تابع فرمی دیراک است. در رابطه (۲-۱۸)، $T(E)$ تابع انتقال است. تزویج بین الکتروده و مولکول بر روی ضریب انتقال اختصاص داده شده به هر یک از ترازهای انرژی و اوربیتال‌های مولکول اثر می‌گذارد. در یک مدل ساده که در آن یک اوربیتال تک‌اسپین با انرژی E_0 به عنوان کانال انتقال الکترون در نظر گرفته شده است، می‌توان این ضریب انتقال را صورت تابع لورنتزین^۱ تقریب زد [۷]:

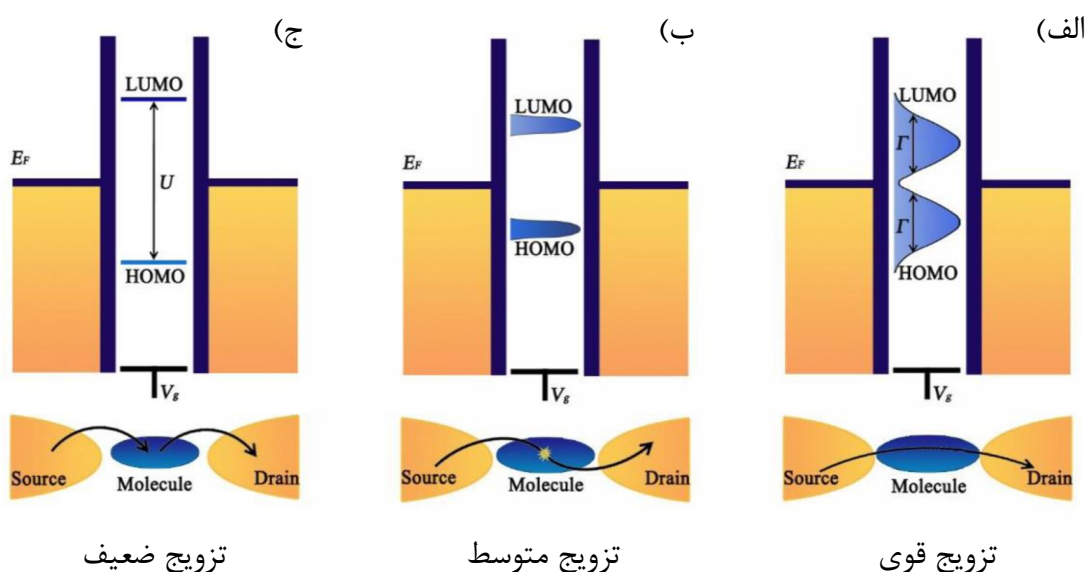
$$T(E) = \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{[E - E_0]^2 + [\Gamma_L - \Gamma_R]^2} \quad (2-20)$$

که در آن $\Gamma_{L,R}$ تزویج الکترودها و مولکول است که موجب پهن‌شدگی و تغییر ضریب انتقال می‌شود. اگر مقدار انرژی که نیاز است تا به یک الکترون داده شود تا از تراز HOMO خارج و یا از یک الکترون گرفته شود تا از تراز LUMO خارج شود U_{add} نامیده شود، زمانی که $\Gamma \ll U_{add}$ است تزویج ضعیف است و در این حالت الکترونی که از یک الکتروده وارد مولکول می‌شود مدتی در روی مولکول باقی مانده و سپس به الکتروده دیگر انتقال می‌یابد. زمانی که $\Gamma \gg U_{add}$ است تزویج قوی است و در این حالت مدت زمانی که الکترون بر روی مولکول باقی می‌ماند بسیار اندک است و می‌توان گفت الکترون به صورت مستقیم از یک الکتروده به الکتروده دیگر انتقال می‌یابد. در حالت‌هایی بین این دو حالت فوق اوربیتال‌های مولکول تقریباً گسترده شده‌اند و به علت اثرات همبستگی الکترون-الکترون از قبیل اثر کندو^۲ و اثر کوتونلینگ^۳، پدیده‌هایی مشاهده می‌شود که خارج از موضوع این پایان‌نامه است.

¹ Lorentz Function

² Kondo Effect

³ Cotunneling



شکل (۲-۳) انواع تزوئج در اتصالات مولکولی که موجب پهن شدگی اوربیتال‌های مولکولی نسبت شرایط ایزوله میشوند. الف) تزوئج قوی که میزان پایداری الکترون بر روی اوربیتال‌های مولکولی نسبت به تزوئج‌های ضعیف و متوسط کمتر است و در آن $\Gamma \gg U_{add}$. ب) تزوئج متوسط که در آن Γ نزدیک به U_{add} است. ج) تزوئج ضعیف را نشان میدهد که در این حالت ماندگاری الکترون بر روی مولکولی نسبت به تزوئج‌های دیگر کمتر است و در آن $\Gamma \ll U_{add}$. [۷]

۲-۲-۲-۲ اثرات کنش واکنش الکترون- فونون بر روی فرایند انتقال

انتقال الکترون‌ها که توسط فرمول لاندور شرح داده شد با این فرض است که هنگام عبور الکترون از رسانای یون‌های رسانا در موقعیت تعادلی ثابت شده‌اند. در افزاره‌های مولکولی عملی، به دلیل حرکت حرارتی یون‌ها فرمول لاندور به صورت جامع، شرایط را در بر نمی‌گیرد و به صورت محدود سامانه را تفسیر می‌کند.

زمان گذر به زمانی گفته می‌شود که الکترون یک فرایند تونل‌زنی را به صورت کامل از ابتدا تا انتها انجام داده و انتقال کاملاً صورت گرفته است و این زمان متناسب با تعداد نقاطی است که در مولکول وجود دارد. برای یک افزاره مولکولی با طول ۱ نانومتر و ارتفاع سد ۱ الکترون‌ولت بالاتر از انرژی الکترون‌های تونل‌زن، این زمان در حدود ۱ فنتوثانیه است و برای یک رابط مولکولی کوتاه در دمای پایین زمان گذر به صورت قابل توجهی کوچک‌تر از دوره حرکت یونی است. از این رو تونل‌زنی هم‌دوس غالب می‌شود. اثرات غیرهم‌دوس زمانی اهمیت پیدا می‌کنند که انرژی الکترون‌های تونل‌زنی

با اوربیتال‌های مولکولی واکنش نشان دهند که این موجب یک زمان گذر طولانی می‌شود. تزویج الکترون-فونون زمانی که طول مولکول و دما افزایش یابد افزایش می‌یابد. در شرایط تزویج قوی اثرات تمرکزسازی^۱ توابع موج الکترون، فرایند انتقال را از حالت تونل‌زنی به حالت هاپینگ حرارتی فعال^۲ تغییر می‌دهد و در این حالت رسانایی با افزایش دما افزایش می‌یابد و در مقابل در انتقال تونلی، رسانایی زمانی که دما افزایش یابد کاهش پیدا می‌کند.

در واقع تزویج الکترون-فونون قوی، انتقال تونلی هم‌دوس را که توسط فرمول لاندور بیان شد را بی‌اعتبار می‌نماید و نظریه‌های استاندارد انتقال الکترونی را می‌طلبد که انتقال الکترون‌های هاپینگ از یک حالت اولیه متمرکز (دهنده^۳) به حالت ثانویه متمرکز (گیرنده^۴) را شرح دهند. وقتی که تزویج الکترونیکی بین حالت‌های دهنده و گیرنده ضعیف باشد نرخ انتقال الکترون را می‌توان توسط فرمول فرمی گولدن شرح داد [۷]:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} |H_{DA}|^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda k_B T} \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\pi\lambda k_B T} \right] \right) \quad (21-2)$$

که T و k_B, h به ترتیب ثابت پلانک، ثابت بولتزمن و دما هستند. H_{DA} ماتریس تزویج دهنده و گیرنده است و ΔG^0 اختلاف انرژی حالت‌های دهنده و گیرنده در حالت ایزوله و λ انرژی تجدید سازمان است که نشان دهنده اختلاف انرژی حالت‌های دهنده و گیرنده در زمان‌هایی است که سامانه انتقال عمودی لحظه‌ای از حالت اولیه دهنده به حالت ثانویه گیرنده انجام می‌دهد.

در یک تزویج قوی بین حالت‌های دهنده و گیرنده، انتقال اساساً از طریق توزیع مجدد الکترون‌های حالت‌های مختلف بین دهنده و گیرنده مبتنی بر نوسانات تصادفی صورت می‌گیرد. از این رو نرخ انتقال الکترون در این شرایط از رابطه (۲-۲۱) به رابطه زیر تقریب زده می‌شود [۷]:

¹ Localization Effects

² Thermally Activated hopping

³ Donor

⁴ Acceptor

$$k_{ET} \propto \exp\left(-\frac{E^*}{k_B T}\right) \quad (2-22)$$

که E^* سد پتانسیل موثر بین دهنده و گیرنده است که به انرژی فعال هاپینگ^۱ شناخته می‌شود.

۲-۳ اصل اول مدل‌سازی

۲-۳-۱ مروری بر نظریه تابع چگالی

با مدل‌سازی اولیه افزاره‌های مولکولی به عنوان یک ابزار مکمل برای مطالعات تجربی در الکترونیک مولکولی، پژوهشگران می‌توانند یک تصویر کمی از فرایندهای انتقال الکترون در اتصالات مولکولی بسازند و پیش‌بینی‌هایی برای شرایط آزمایشگاهی در نظر بگیرند. وظیفه اصلی این مدل‌سازی‌های نظری در الکترونیک مولکولی، محاسبه ساختارهای الکترونیکی رابط‌های مولکولی برای مولکول‌های قرار گرفته شده در بین الکترودها است. با استفاده از فرایندهای انتقال از قبیل فرمول لاندور، فرمول بریت-وینگر بعضی از ویژگی‌های انتقال الکترون ممکن است نادیده گرفته شود. بسته به تزویج الکترودها ساختار الکترونیکی مولکول به صورت کلی از شرایط ایزوله متفاوت است. از این رو برای مقابله با این مشکل یک مولکول توسعه یافته با چندین اتم الکترودها متصل به دو پایانه را در نظر می‌گیریم و این امر با این فرض شکل می‌گیرد که اثرات تزویج الکترودها-مولکول همیشه در محدوده کوچکی از سطوح اتصال که تعداد کمی اتم را در بر می‌گیرد متمرکز شده است [۷].

رفتار الکترون در رابط‌های مولکولی اساساً یک مسئله چند جانبه است. نظریه تابع چگالی پیچیدگی اندرکنش‌های الکترون-الکترون و الکترون-هسته را برای الکترون متحرک در یک میدان پتانسیل مؤثر که تابعی از چگالی الکترون‌ها است، کاهش می‌دهد و همیلتونی برای یک الکترون را به صورت زیر تعریف می‌نماید [۷]:

¹ Hopping Activation Energy

$$\mathcal{H}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{\text{eff}}[\rho(r)] \quad (23-2)$$

که T انرژی جنبشی یک الکترون آزاد و V_{eff} انرژی پتانسیل موثر است. در تقریب برن-اپنهاایمر^۱ وقتی که از اندرکنش‌های الکترون-فونون صرف نظر می‌شود، V_{eff} را می‌توان به صورت زیر نوشت [۷]:

$$V_{\text{eff}} = \frac{e}{\gamma} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + u_{e-nuc}[\rho(r)] + v_{xc}[\rho(r)] \quad (24-2)$$

که بخش اول سمت راست معادله فوق پتانسیل میانگین هارتر^۲ را نشان می‌دهد که ناشی از برخوردهای کولومب الکترون-الکترون^۳ است. u_{e-nuc} کنش واکنش الکتروستاتیک الکترون-هسته است و v_{xc} انرژی همبستگی معاوضه‌ای را نشان می‌دهد و تنها بخش از بخش‌های بالاست که نیاز به یک تقریب معقول بنا بر شرایط را دارد. از جمله این تقریب‌ها می‌توان به تقریب‌های چگالی محلی (LDA)^۴ و چگالی محلی اسپین^۵ اشاره کرد. در تقریب چگالی محلی (LDA) فرض می‌شود که انرژی همبستگی معاوضه‌ای برای یک محدوده کوچک $\rho(r)$ در یک سامانه برابر با گاز الکترونی یک‌نواخت با چگالی $\rho(r)$ است و تقریب چگالی محلی اسپین، تقریب LDA را با فرض قرار دادن اسپین الکترون به عنوان یک پارامتر بهبود می‌بخشد.

همیلتونی الکترون-هسته سامانه یک انتگرال فضایی از همیلتونی تک‌الکترون است و به صورت زیر نوشته می‌شود [۷]:

$$H = \int \mathcal{H}[\rho(r)] dr \quad (25-2)$$

حالت پایه سامانه دارای تابع چگالی الکترونی است که انرژی سامانه در آن حالت به کوچک‌ترین

¹ Born-Oppenheimer approximation

² Hartree Mean Potential

³ Electron-Electron Coulomb Repulsions

⁴ Local Density Approximation

⁵ Local Spin Density Approximation

مقدار ممکن برسد. از این رو با استفاده از این اصل داریم [۷]:

$$\frac{\delta H}{\delta \rho} = \mu \quad (26-2)$$

که μ ضریب لاگرانژ مربوط به حفظ تعداد کل الکترون‌های سامانه است. با استفاده از روش محاسباتی میدان خود سازگار (SCF)¹ می‌توان برای رسیدن به جوابی برای معادله (۲۶-۲) از مجموعه معادلات شرودینگر یک ذره‌ای زیر استفاده نمود [۷]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right) \psi_i = \int_i \psi_i \quad (27-2)$$

که تابع چگالی الکترون را می‌توان به صورت تعریف کرد [۷]:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^* \psi_i \quad (28-2)$$

در محاسبات حقیقی، پایه‌های موج صفحه‌ای، یک مدل ساده و اغلب موثر برای نشان دادن عملکرد موج در تزویج الکترون هستند، از این رو می‌توانیم توابع موج تک‌ذره‌ای را به صورت زیر مدل نماییم [۷]:

$$\psi_i = \sum_n C_n^i \exp(ik_n \cdot r) \quad (29-2)$$

و سپس به جای این که توابع موج را تغییر دهیم، آنقدر C_n^i را تغییر دهیم تا انرژی سامانه به کوچک‌ترین مقدار ممکن برسد. برای رسیدن به توابع موج سامانه، بایستی توابع موج را به صورت نامحدود جمع آوری و انرژی کل سامانه را به ازای آن‌ها به دست آورد. با این حال معمولاً موج‌های صفحه‌ای محدودی هستند که با ضریب k_n نشان داده می‌شوند و انرژی سامانه را مینیمم می‌کنند و می‌توانند ویژگی‌های سامانه را شرح دهند. در این فرایند هر چه تعداد نمونه‌ها افزایش یابد جواب‌های دقیق‌تری به دست می‌آید. علاوه بر پایه‌های موج صفحه‌ای، پایه‌های دیگری از قبیل موج‌های صفحه‌ای

¹ Self-Consistent Field Method

تکمیل شده^۱، اوربیتال‌های موفین-تین^۲ خطی شده، اوربیتال‌های گوسین^۳ و غیره به صورت گسترده استفاده می‌شوند. وقتی که چگالی الکترون سامانه بهینه شده با استفاده از تکرارهای متوالی به دست آید، خواص دیگر سامانه به خصوص ساختارهای الکترونیکی سامانه نیز با رویکردهای خاص قابل محاسبه هستند.

مدل مبتنی بر SFC که در بالا به آن اشاره شد در توصیف رفتارهای الکترونیکی اتصالات مولکولی به جز در محدوده ممنوعه کولمب^۴ بسیار خوب عمل می‌کند. برای یک سامانه با N الکترون پتانسیل کنش واکنش الکترون-الکترون را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۷]:

$$U = U_0 C_N^r \quad (30-2)$$

که U_0 پتانسیل متوسط بین دو الکترون است. با اضافه شدن یک الکترون به سامانه انرژی اضافه شده به سامانه را می‌توان به صورت زیر نشان داد [۷]:

$$\Delta U = U_0 (C_{N+1}^r - C_N^r) = NU_0 \quad (31-2)$$

که NU_0 انرژی بارگذاری^۵ سامانه N الکترونی است. در این رابطه U_0 انرژی بارگذاری یک الکترون است. اثرات اندرکنش الکترون-الکترون زمانی غالب خواهند شد که انرژی بارگذاری تک‌الکترون بیشتر از انرژی $k_B T$ و پهن‌شدگی سطح ناشی از تزویج الکترودها است. در این شرایط از جریان تونل‌زنی در بایاس‌های پایین به طور قابل توجهی کاسته می‌شود. این پدیده به عنوان ممنوعه کولمب شناخته می‌شود. اثر بارگذاری نقش مهمی در محدوده ممنوعه کولمب دارد که حتی در شرایط تعادلی هم با استفاده از روش SCF به خوبی شرح داده نمی‌شود. مدل SCF همچنین در سامانه‌هایی که اندرکنش‌های الکترون-الکترون در نظر گرفته می‌شود به خوبی عمل نمی‌کند.

¹ Augmented Plane Waves

² Linearized Muffin-Tin Orbitals

³ Gaussian Orbitals

⁴ Coulomb Blockade

⁵ Charging Energy

برای بهبود مینیمم‌سازی انرژی‌های سامانه برای به دست آوردن حالت پایه، مختصات اتمی به عنوان متغیرهایی در DFT در نظر گرفته می‌شوند. ساختارهای هندسی مولکولی بهینه شده، ساختارهایی هستند که در حالت‌های تعادلی مکانیکی قرار دارند و نیروهای که به صورت مشتقات جزئی انرژی سامانه تعریف می‌شوند با توجه به مختصات اتمی به صفر کاهش پیدا کنند. رویکرد DFT همچنین برای توصیف حالت‌های الکترونیکی برانگیخته شده سامانه‌های مولکولی توسعه پیدا کرده است.

۲-۳-۲ محاسبات مشخصه جریان - ولتاژ

مشخصه جریان - ولتاژ یک رویکرد متداول است که برای ارزیابی خواص الکتریکی مواد به کار برده می‌شود. یکی از ساده ترین ساختارها ساختار سیم فلزی است که در محدوده میان‌مقیاس^۱، قانون اهم را در آن مشاهده می‌کنیم. مدل نظری و محاسبات مربوط به آن یک درک مناسب از فرایندهای انتقال را در اختیار می‌گذارد که برای طراحی افزاره‌های الکترونیکی با خواص جدید بسیار حائز اهمیت است. افزاره‌های مولکولی غالباً به عنوان یک ارتباط دهنده دو بخش سرشار از الکترون محسوب می‌شوند. یک تزویج بین مولکول‌ها و الکترودها وجود دارد که در محاسبه ساختار الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. افزاره‌های مولکولی سامانه‌هایی بازی هستند که در آن‌ها مولکول و یا مولکول‌های تعمیم داده شده در الکترودهای فلزی، دارای یک چگالی سطحی پیوسته هستند. عاملی که محاسبات را در این موارد پیچیده‌تر می‌کند این است که سامانه شکل گرفته شده توسط اتصالات مولکولی، در شرایط غیرتعادلی باشد و اثراتی از قبیل کمیزورپشن‌ها^۲، نوع پیوند، زوایای اتصال مولکولی، و اندرکنش‌های مولکولی در اتصالات چند لایه خود مونتاژ، در انتقالات بار نقش غیررسمی داشته باشند.

برای یک اتصال در حالت تعادلی که پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها یکسان است چگالی حالت در محدوده رابط مولکولی را می‌توان به صورت زیر نوشت [۷]:

¹ Mesoscopic Regime

² Chemisorption

$$n(r) = \sum_i |\psi_i|^2 f(\varepsilon_a - \mu) \quad (32-2)$$

که μ پتانسیل شیمیایی الکترودها و ψ_i را می‌توان از حل معادله کوهن-شام به دست آورد [۷]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}} + U \right] \psi_i = \varepsilon_a \psi_i \quad (33-2)$$

که V_{eff} پتانسیل موثر DFT است که در این مدل ساده می‌توان آن را با پتانسیل هارتر تقریب زد [۷]:

$$V_{\text{eff}} = \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (34-2)$$

که U_{add} پتانسیل مازاد^۱ است که به علت انتقال الکترون بین الکترودها و مولکول بوجود می‌آید و در معادله زیر نیز صدق می‌کند و به صورت خودسازگار می‌توان آن را محاسبه نمود [۷]:

$$\nabla^2 U = e^2 (n_0 - n) / \epsilon \quad (35-2)$$

n_0 چگالی الکترون یک افزاره مولکولی در شرایط ایزوله شده و بدون در نظر گرفتن الکترودها است. با تکرار متوالی بین معادلات (۳۵-۲) و (۳۴-۲) و (۳۳-۲) می‌توان پتانسیل بارگذاری (یا مازاد) را به صورت خودسازگار به دست آورد. زمانی که چگالی الکترون‌ها به دست آید، دیگر کمیت‌های سامانه، از قبیل انرژی و جریان نیز قابل محاسبه هستند. از این رو برای یک سامانه غیرتعادلی چگالی الکترون‌ها توسط رابطه (۳۵-۲) قابل شرح نیست و علت آن این است که در شرایط غیرتعادلی پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها مثل شرایط تعادلی برابر نیست و اشغال شدگی همبستگی^۲ بین حالت‌های مختلف قابل چشم پوشی نیست. در این حالت تابع چگالی توسط یک ماتریس چگالی به صورت زیر بیان می‌شود [۷]:

¹ Extra potential

² Correlated Occupation

$$n(r) = \sum_{ij} \rho_{ij} \psi_j^* \psi_i \quad (36-2)$$

تابع گرین غیرتعدالی NEGF به منظور رفع چالش‌ها در سامانه‌های باز تعریف شده است و عموماً به سه بخش تقسیم می‌شود. یک بخش مرکزی که مولکول است و دو بخش اتصال که الکترودها هستند. الکترودهای افزاره مولکولی غالباً به صورت بخش‌هایی نامحدود¹ در نظر گرفته می‌شوند. از این رو ماتریسی که اثرات اتصالات را مشخص می‌کند به صورت نامحدود است که با آن نتیجه محاسبات قابل قبول است. فرمول بندی گرین اثرات ناشی از اتصال‌ها را با یک ماتریس خود انرژی نشان می‌دهد که اندازه آن با ماتریس همیلتونی افزاره برابر است. همیلتونی سامانه را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [7]:

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{ML}^\dagger & \circ \\ H_{ML} & H_M & H_{MR} \\ \circ & H_{MR}^\dagger & H_R \end{pmatrix} \quad (37-2)$$

که اندیس‌های R, L, M به ترتیب مربوط به مولکول و الکترودهای چپ و راست هستند. اندیس‌های ML, MR مربوط به تزویج مولکول با الکترودهای چپ و راست هستند. در این جا از تزویج بین دو الکترودها چشم‌پوشی شده است. تابع گرین سامانه را می‌توان به صورت زیر نوشت که [7]:

$$G(\varepsilon) = \begin{pmatrix} G_L & \dots \\ \dots & G_M & \dots \\ \dots & \dots & G_R \end{pmatrix} \quad (38-2)$$

¹ Semi-Infinite

$$= \begin{pmatrix} (\varepsilon + i\delta)S_L - H_L & \tau_L^\dagger & \circ \\ \tau_R & (\varepsilon + i\delta)S_M - H_M & \tau_R \\ \circ & \tau_L^\dagger & (\varepsilon + i\delta)S_R - H_R \end{pmatrix} \quad (39-2)$$

که $\delta \rightarrow 0^+$ مولکول $S_{M,L,R}$ ماتریس هم‌پوشانی و $\tau_{M,L,R}$ ماتریس‌های مربوط به اتصال هستند. در بخش مولکول S_M را می‌توان در بخش‌هایی از پایه‌های موج که برای حل معادله کوهن-شام استفاده شد نوشت [۷]:

$$(S_M)_{ij} = \int \phi_i \phi_j dr \quad (40-2)$$

و تابع گرین برای مولکول را به شکل زیر می‌توان ذکر نمود [۷]:

$$G_M(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon S_M - H_M - \Sigma_L - \Sigma_R} \quad (41-2)$$

که $\Sigma_{L,R}$ ماتریس‌های خود انرژی غیرهرمیتی هستند و به صورت زیر نوشته می‌شوند [۷]:

$$\Sigma_{L,R} = \tau_{L,R} G_{L,R} \tau_{L,R}^\dagger \quad (42-2)$$

که بخش هرمیتی ماتریس‌های خود انرژی^۱ جابه‌جایی سطوح انرژی مولکول را بیان می‌کند و ماتریس پهن‌شدگی را توسط آن می‌توان به دست آورد [۷]:

$$\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^\dagger) \quad (43-2)$$

اگر افزاره در شرایط تعادلی باشد که در آن بایاس اعمال نشده است آنگاه ماتریس چگالی ρ_{ij} به صورت زیر نوشته می‌شود [۷]:

¹ Self-Energy Matrix

$$\rho_{ij} = \frac{1}{\pi} \int \text{Im} [G_{ij}(\varepsilon)] f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon \quad (44-2)$$

که μ پتانسیل الکتروشیمیایی تعادلی الکترودها است و G_{ij} یک عنصر از تابع گرین ریتارده^۱ برای بخش مولکولی افزاره است که در آن خود انرژی برابر با صفر است. این رابطه در واقع شبیه رابطه (۲-۳۴) است. اگر یک ولتاژ به سامانه اعمال شود آنگاه ماتریس چگالی را می‌توان با استفاده از NEGF به صورت زیر شرح داد:

$$\rho = \frac{1}{\pi} \int G_M(\varepsilon) \text{Im} [\Sigma_L] G_M^\dagger f_L d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \int G_M(\varepsilon) \text{Im} [\Sigma_R] G_M^\dagger f_R d\varepsilon \quad (45-2)$$

که در آن $f_{L,R}$ تابع فرمی دیراک با توجه به الکترودهای چپ و راست است [۷]:

$$f_{L,R} = \left[1 + \exp \left(\varepsilon - \frac{\mu_{L,R}}{K_B T} \right) \right]^{-1} \quad (46-2)$$

با استفاده از ماتریس چگالی، چگالی الکترون را می‌توان به دست آورد [۷]:

$$n(r) = \sum_{ij} \rho_{ij} \phi_i \phi_j \quad (47-2)$$

بایستی در این روابط توجه داشت که یک پتانسیل بارگذاری وجود دارد که از تبادل الکترون بین الکتروده و مولکول ناشی می‌شود. با انجام تبدیلات در سمت راست معادله (۲-۳۵)، $e^2 (n_o - n) \rightarrow e \text{Tr}(\rho S_M)$ می‌توانیم معادله پواسون را برای شرایط غیرتعادلی به دست آوریم. برای رسیدن به یک شرح کامل از رفتارهای الکترونیکی در افزاره مولکولی به محاسبات SCF در حل معادلات شرودینگر و پواسون نیاز است که شبیه به کاری است که در شرایط غیرتعادلی آن را انجام دادیم. بعد از به دست آوردن G_M و $\Gamma_{L,R}$ ضرب انتقال هم‌دوس الکترون را می‌توان به صورت زیر نوشت [۷]:

¹ Retarded Green Function

$$T(\varepsilon) = Tr(\Gamma_L G \Gamma_R G^\dagger) \quad (48-2)$$

که می‌توان آن را در فرمول لاندور گذاشت و جریان را به صورت زیر محاسبه نمود [7]:

$$I = \frac{2e}{h} \int Tr(\Gamma_L G \Gamma_R G^\dagger) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon \quad (49-2)$$

در این بخش نشان داده شد که چگونه مشخصه انتقال بار در افزاره‌های مولکولی با استفاده از NEGF قابل محاسبه است. کار اصلی محاسبه ضرایب انتقال که وابسته به تعداد موج‌های انتشار و کانال‌های رسانایی متناظر است.

بایستی طرح‌های معقولی برای محاسبه ماتریس خود انرژی ایجاد شود که شامل محاسبه ماتریس اتصال $T_{L,R}$ و توابع گرین الکترودها است. مولکول تعمیم داده شده به صورت مصنوعی ایجاد می‌شود تا اثر اندرکنش مولکول-الکترودها را از ابعاد بی‌نهایت تا ابعاد محدود کاهش دهد. الکترودها به عنوان بخش‌های نیمه نامحدود رفتار می‌کنند و پارامترهای مورد نظر با استفاده از روش DFT استاندارد برای سامانه‌های سه بعدی محاسبه می‌شود. هنگامی که اتصال‌ها و توابع گرین در دسترس باشند طیف انتقال را می‌توان برای محاسبه جریان جاری در افزاره به دست آورد و یک تجزیه تحلیل جامع از فرایندهای دقیق انتقال الکترون انجام داد. بر این فرض که الکترون‌ها موجب ایجاد یک پتانسیل خارجی در منطقه پراکنش می‌شوند، NEGF در ترکیب با DFT در تشریح نحوه اثرگذاری الکترودها بر انتقال الکترون در افزاره به خوبی عمل می‌کند.

در این بخش بیان کردیم که شکاف بین محاسبات نظری و تجربی برای سامانه‌های مولکولی کاهش یافته است. اما این میزان کافی نبوده و برای توسعه بیشتر تئوری انتقال الکترون بایستی درک درستی از مولکول‌ها، الکترودها و مقیاس‌های اتمی در مورد رابط‌های مولکولی و الکترودها به دست آید. به دلیل نبود جزئیات ابعاد اتمی در آزمایشات رفتارهای ناشی از هندسه‌های مختلف اتصال الکترودها-مولکول نقش مهمی در مقایسه منصفانه نتیجه‌های تجربی و نظری ایفا می‌کند. از این رو هنوز هم ایجاد یک نظریه محاسباتی دقیق انتقال، که شامل تمرکزگرایی بر روی مولکول نیز است تلاش‌های قابل توجهی را می‌طلبد. پارامتر ضریب انتقال یک پارامتر اساسی در انتقال الکترون است که بسیار وابسته به تداخلات کوانتومی است و موجب رسانایی الکتریکی و روابط جریان-ولتاژ افزاره‌های تک‌مولکولی می‌شود. همبستگی بین تداخل کوانتومی و ساختار الکترونیکی که حساس به

عوامل محیطی است، می‌تواند از طریق کنترل‌های کانونی^۱، قطبی‌شدگی^۲ و فرایندهای بازآفرینی^۳ تغییر پیدا کند و منجر به فرصت‌های جدیدی در کنترل خواص الکتریکی تک‌مولکول‌ها شود. اخیراً تداخل کوانتومی دمای اتاق در تک‌مولکول‌ها، به صورت آزمایشگاهی مشخص شده است و فرصت دیگری را در توسعه استراتژی‌های جدید در بهره‌برداری از تداخل کوانتومی در حوزه تکنولوژی و نظری فراهم کرده است.

۲-۴ رسانایی تک‌مولکول‌ها

برای رسیدن به یک سیم‌رسانا، یک ماده بایستی قابلیت انتقال جریان الکتریکی را با حداقل مقاومت داشته باشد. بر خلاف مواد فشرده، رسانایی و هدایت تک‌مولکول‌ها یک مسئله پیچیده است و علت آن به ساختار مولکولی و همچنین جزئیات اتصال و عوامل محیطی بر می‌گردد. عموماً رسانایی را می‌توان به صورت $G = I/V$ تعریف کرد که کیفیت انتقال بار را در مواد فشرده بیان می‌کند. به صورت نسبتاً مشابه، رسانایی در تک‌مولکول‌ها وابسته به ضریب انتقال الکترون از یک الکتروود به الکتروود دیگر است و از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$G = \frac{2e^2}{h} T \quad (50-2)$$

که e بار الکترون h ثابت پلانک و T ضریب کل انتقال الکترون است که بایستی توجه داشت که وابسته به تزویج الکتروود-مولکول است و می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$T = \Gamma^L \Gamma^R |G_{1N}| \quad (51-2)$$

که $\Gamma^{L,R}$ تزویج الکتروودها با مولکول و G_{1N} تابع گرین است. با قرار دادن رابطه (۵۰-۲) در رابطه

¹ Conformational Control

² Polarization

³ Redox Processes

(۲-۴۹) داریم:

$$G = \frac{2e^{\gamma}}{h} \Gamma^L \Gamma^R |G_{VN}| \quad (2-52)$$

در این رابطه وابسته بودن رسانایی تک‌مولکول به توزیع الکترودها با مولکول و نوع مولکول کاملاً قابل مشاهده است. رابطه (۲-۵۱) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی نمود:

$$G = \frac{2e^{\gamma}}{h} T_R T_L T_M \quad (2-53)$$

که T_M و T_L, T_R به ترتیب ضریب انتقال الکترون سمت چپ و راست و مولکول هستند. این فرم از تعریف، بیان می‌دارد که رسانایی تک‌مولکول می‌تواند مؤثر از همبستگی سطوح انرژی مولکول به ویژه HOMO و LUMO نسبت به تراز فرمی الکترودها در حالت انتقال تونلی قرار داشته باشد که در آن سطوح فرمی الکترودها در فاصله بین HOMO و LUMO قرار می‌گیرد. در ادامه پارامترهای اساسی را که به صورت قابل توجهی در رسانایی تک‌مولکولها و اندازه‌گیری رسانایی آنها اثر گذار هستند، بیان می‌کنیم.

۲-۴-۱-۲ توزیع فضایی^۱

وقوع توزیع و انتقال بار در سطح اتصال الکترون-مولکول اهمیت خواص سطح اتصال را برجسته می‌نماید. یک شناخت کامل از توزیع سطح اتصال موجب درک مناسب از تفاوت‌ها در فرایندهای انتقال الکترون می‌شود که می‌تواند منجر به بهبود رسانایی مولکولی گردد. به صورت کلی خواص فضایی وابسته به توزیع مولکول و الکترودها است که خود وابسته به توزیع‌های درون مولکولی و توزیع پایانه‌های مولکول و الکترودها است. در ابتدا کربن اشباع شده، یک توزیع ضعیف و باندهای π توزیع شده، یک توزیع قوی درون مولکولی را به وجود می‌آوردند و بعد با اضافه شدن الکترودها نوع پیوند و هندسه اتصال نقش اساسی را در توزیع الکترون-مولکول بازی می‌کنند. در توزیع فضایی سه عامل

¹ Interfacial Coupling

نقش اصلی را ایفا می‌کنند که عبارتند از نوع پیوند، هندسه پیوند و قدرت پیوند [۷].

۲-۴-۲ هم‌ترازی سطوح انرژی

یکی دیگر از پارامترهای مهم که در رسانایی مولکول نقش مهمی را ایفا می‌کند هم‌ترازی سطوح انرژی مولکولی به خصوص ترازهای HOMO و LUMO نسبت به سطوح فرمی الکترودها است. به صورت کلی وقتی اوربیتال‌های مولکول بسیار نزدیک به ترازهای فرمی الکترودها باشند انتقال تشدید رخ می‌دهد و رسانایی در این حالت تنها وابسته به مقاومت اتصال ناشی از تزویج الکترودها-مولکول است. بر عکس برای انتقال تونلی زمانی که تراز فرمی الکترودها بین سطوح انرژی HOMO و LUMO قرار گیرد سطوح انرژی که بین ترازهای فرمی الکترودها قرار می‌گیرند در انتقال بار نقش اساسی را ایفا می‌کنند.

۲-۴-۳ اندازه‌گیری رسانایی مولکول

تحقیق بر روی رسانایی مولکول و اندازه‌گیری‌های آن از رویکردهای الکترودها بالک شروع شد که در آن فیلم‌های یک و یا چند لایه‌ای که به روش خود مونتاژ و یا روش لانگ مویر- بلاگت^۱ ایجاد می‌شدند بین دو الکترودها که به صورت سطحی و یا حجمی بودند قرار می‌گرفتند. با معرفی سامانه‌های نانو- میکروبی جدید که به وسیله تکنیک‌های مختلف ایجاد می‌شدند سطح فیلم‌های مولکولی کاهش یافت و به دنبال آن جریان نیز به مقادیر نانو کاهش یافت و واضح است که اندازه‌گیری دقیق تعداد مولکول‌هایی که به الکترودها وصل می‌شوند کار بسیار دشواری است که این امر اندازه‌گیری را دشوار می‌ساخت. برای حل این مسئله محاسبات میانگین ایجاد شد. اما در حقیقت اگر میانگین‌گیری هم ممکن باشد اما نمی‌توان رسانایی یک تک‌مولکول را دقیقاً به دست آورد و علت آن عدم اطمینان از شکل تماس مولکول با الکترودها و شباهت آن‌ها در همه اتصالات و آزمایشات است.

در این بخش انواع مولکول‌هایی را که در افزاره‌های مولکولی قرار می‌گیرند مورد بررسی قرار

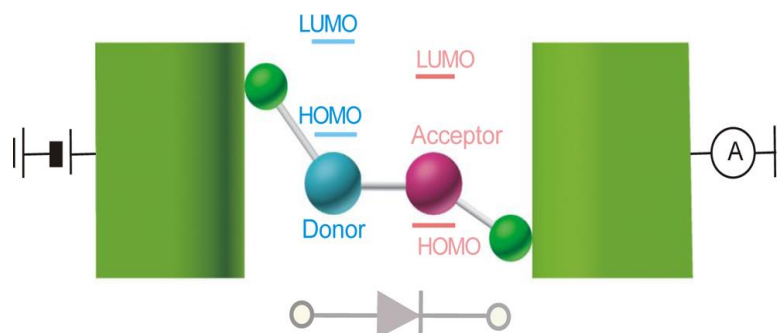
¹ Langmuir-Blodgett Method

می‌دهیم. مهندسی مولکولی با ترکیبی از مولکول‌های غنی شده، امکان ایجاد سیم‌های مولکولی جدید را با هدایت‌های بیشتر فراهم می‌سازد. علاوه بر این پارامترهای اتصال از قبیل نوع پیوند، هندسه اتصال و هم‌ترازی سطوح انرژی تأثیر زیادی بر رسانایی افزاره‌های مولکولی دارند. از این رو علاوه بر سنتز مولکول‌هایی جدید اکتشاف روش‌های کارآمد برای بهینه‌سازی خواص مولکول‌ها از اهمیت زیادی بر خوردار است. در واقع ایجاد روش‌های نوین جهت کنترل پذیر نمودن اتصال الکتروود-مولکول برای رسیدن به خواص الکتریکی جدید در آینده، امری لازم و ضروری در الکترونیک مولکولی است.

۲-۵ یکسوسازی دیودهای تک‌مولکولی

دیود یا یکسوساز که جریان را فقط در یک جهت از بایاس اعمالی عبور می‌دهد یک افزاره الکترونیک بسیار مهم محسوب می‌شود که به صورت سنتی، می‌تواند از اتصال دو نوع ماده نوع p و n که دارای حالت‌های الکتریکی مختلف است ایجاد شود. به صورت خلاصه یک کریستال از گروه ۴ مانند Ge و Si می‌تواند با ترکیب با عنصرهای گروه ۵ یک ماده نوع n را ایجاد کند که از سرشار از الکترون است و یا در ترکیب با عنصرهای گروه ۳ یک ماده نوع p را به وجود آورد که از الکترون فقیر است. توسعه صنعت نیمه‌هادی دیودها همانند توسعه سامانه‌های دیجیتال و یا تکنولوژی‌ها دیگر همراه با مشکلات جدیدی است.

ایده استفاده از تک‌مولکول به عنوان یک یکسوساز اولین بار در سال ۱۹۷۰ توسط آقایان اویرام و راتنر مطرح شد. در این طرح اولیه از یک مولکول ارگانیک شامل یک دهنده الکترون (D) و یک گیرنده (A) الکترون استفاده شده است که توسط یک رابط سیگما که به عنوان عایق نیز عمل می‌کند به هم متصل شده‌اند. که بخش A متناظر با بخش P و بخش D متناظر با بخش n در دیودهای سنتی هستند (شکل (۲-۴)). در ۴۰ سال گذشته تا کنون الکترونیک مولکولی شاهد بهبود چشم‌گیری در هر دو حوزه تکنولوژی و تجربی بوده است که شامل پیشرفت در دیودهای مولکولی نیز می‌شود. در حقیقت علاوه بر مدل اویرام-راتنر چندین مدل دیگر ارائه شد که نه تنها موجب اصلاح الکترونیک مولکولی تاکنون شده است بلکه ایده‌هایی را برای طراحی و تعمیم مولکول‌های دیودی جدید در آینده به وجود آورده است. در بخش بعدی به بررسی انواع دیودهای تک‌مولکولی می‌پردازیم که در آینده الکترونیک مولکولی نقش اساسی دارند.



شکل (۲-۴) مدل دیود AR. در این مدل از یک مولکول D-σ-A به منظور یکسوسازی بهره گرفته شد [۷].

۲-۵-۱ فرایندهای عمومی برای یکسوسازی دیودهای تک‌مولکولی

همان‌طور که در بخش‌های گذشته گفته شد ناحیه D یکسوساز مولکولی، متناظر با ناحیه n و ناحیه A متناظر با ناحیه p در دیودهای سیلیکونی است. با این حال فرایندهای پایه‌ای مربوط به انتقال الکترون در دو نوع سنتی و مولکولی متفاوت هستند. علاوه بر این به علت پیچیدگی ناشی از اثرات اتصال مولکول به الکتروود، توضیحات مورد استفاده در نحوه عملکرد دیودهای سنتی در دیودهای مولکولی صدق نمی‌کند. از این رو برای تشریح نحوه انتقال دیودهای مولکولی و با توجه به نوع اتصال و مولکول، سه مدل اویرام-راتنر (AR)^۱، کرنیلویچ-براتکوسکی-ویلیام (KBW)^۲ و داتا-پاولسون (DP)^۳ پیشنهاد شده است که به صورت اجمالی به آن‌ها خواهیم پرداخت (شکل (۲-۵)).

۲-۵-۱-۱ مدل اویرام-راتنر

در مطالعات میلستون-لایک توسط اویرام و راتنر، مولکولی با یک بخش گیرنده الکترون،

¹ Aviram-Ratner Model

² Kornilovitch-Bratkovsky-Williams Model

³ Datta-Paulsson Model

تتراسیوانیوکوینودی‌متال (TCNQ)^۱ و یک بخش دهنده الکترون تتراسیوفولوالن (TTF)^۲ که توسط یک رابط کووالانسی سه گانه متینل، به هم وصل می‌شدند در بین دو الکتروود قرار گرفت. بدین ترتیب دیود مولکولی که در آن مولکول به عنوان بخش اصلی یکسوسازی جریان عمل می‌کرد طراحی شد. پس از آن مولکول‌هایی خاص به وجود آمدند که همانند مدل D-σ-A شامل یک بخش گیرنده، یک بخش دهنده و یک رابط عایق بودند و این سازوکار که اساس این پیشنهاد بود اولین رویکردی بود که موافقت‌های زیادی را متوجه خود ساخت.

در مدل AR دو الکتروود سه سد تونلی را در خود جای می‌دهند که ضرایب تونلی آن وابسته به نوع پیوند، نوع مولکول و هندسه اتصال مولکول به الکتروودها است. همان‌طور که در شکل (۲-۵) نشان داده شده است در ولتاژ صفر ولت به دلیل عدم قرار داشتن سطوح مولکولی در حد فاصل پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروودها هیچ انتقال الکترونی را از الکتروودها به مولکول و بالعکس نداریم [۷].

در بایاس مستقیم با افزایش ولتاژ ترازهای HOMO با انرژی ϵ_1 و تراز LUMO با انرژی ϵ_2 در بین پتانسیل الکتروشیمیایی دو الکتروود قرار می‌گیرند. از این رو الکترون از الکتروود سمت چپ به تراز HOMO و از آن به LUMO و سپس به الکتروود سمت راست انتقال می‌یابد. علت تغییر سطوح انرژی مولکولی در خلاف یک دیگر تزویج نامتقارن هر یک از دو سطح با الکتروودها است. در واقع تراز HOMO با الکتروود سمت راست در تزویج است و تراز LUMO با الکتروود سمت چپ و با تغییر پتانسیل الکتروودها، انرژی آن‌ها نیز با نسبتی که وابسته به تزویج پیوندها است تغییر می‌کنند. در بایاس معکوس نیز سطوح مولکولی از دسترس پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروودها خارج شده و از این رو جریان در این حالت صفر است. به صورت خلاصه می‌توان دیود اوپرام-راتنر را یک دیود تونلی تشدیددی دانست که تشدید ترازهای مولکولی نقش بسزایی در انتقال بار ایفا می‌کند در فصل بعد فرایند این دیود به صورت کامل‌تری نشان داده می‌شود [۷].

¹ Tetracyanoquinodimethane

² Tetrathiofulvalene

۲-۵-۱-۲ مدل کرنیلویچ- براتکوسکی- ویلیام (KBW)

آقایان کرنیلویچ و همکاران مدل AR را به یک سامانه ساده‌تر به نام KBW که در آن تنها از یک اوربیتال جهت انتقال الکترون استفاده می‌شد تغییر دادند. آن‌ها در این مدل سدهای تونلی نامتقارنی را با استفاده از دنباله‌های مولکولی نامتقارن ایجاد نمودند و بخش اصلی مولکولی که اوربیتال مولکول در آن متمرکز شده بود به دلیل داشتن دنباله‌های نامتقارن به گونه‌ای در بین دو الکتروود قرار می‌گرفت که به یک الکتروود نزدیک‌تر و از دیگری دورتر بود. از آن جایی که بیشتر ولتاژ اعمال شده بر روی سد پتانسیل با ضخامت بیشتر می‌افتد شرایط لازم برای تونل‌زنی تشدید می‌شود در سطح اوربیتال، در ولتاژهای مختلف در دو قطب مخالف به دست می‌آید. در واقع اوربیتال مولکولی می‌تواند به ترازهای فرمی بسته به جهت ولتاژ اعمالی دور یا نزدیک شود که منجر به رفتار یک سوسازی در افزاره می‌شود. در یک مطالعه مشابه، محمود و همکارانش اشاره کردند که یکسوسازی یک افزاره یکسوساز را می‌توان با قرار دادن یک مقاومت مولکولی در نزدیکی الکتروودهای فلزی کنترل کرد. مهم‌تر از همه مدل KBW به آسانی منجر توسعه دیودهای مولکولی شد چون مولکول‌ها با طول دنباله‌های مختلف سدهای پتانسیلی را ایجاد می‌کنند که در دسترس هستند و شبیه ساختارهای پیچیده مورد نیاز در مدل AR که ساخت آن‌ها کار دشواری است نیستند و با تغییر طول دنباله‌ها می‌توان به راحتی نرخ یکسوسازی را تغییر داد [۷].

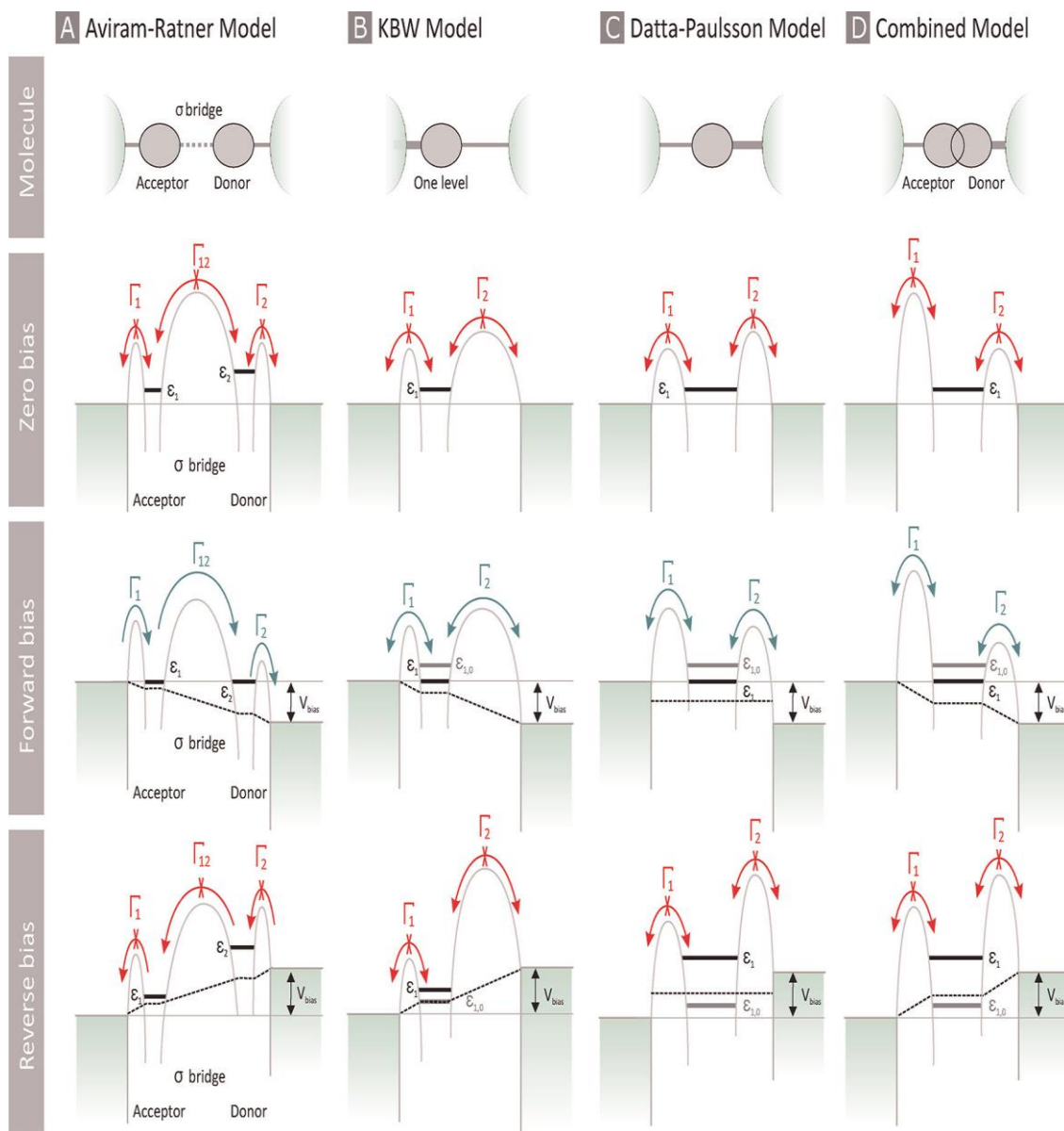
۲-۵-۱-۳ مدل داتا- پاولسون

آقایان داتا و پاولسون بر اساس مطالعات تجربی و نظری بیان داشتند که با داشتن مولکول‌های فضایی با دنباله‌های متقارن و اتصال نابرابر مولکول به دو الکتروود و ایجاد تزویج‌های متفاوت می‌توان به یکسوسازی جریان دست یافت. در اندازه‌گیری انتقال بار این مولکول‌ها منحنی جریان- ولتاژ ابتدا متقارن بود و سپس با ایجاد تماس‌های نامتقارن در طرفین یک حالت غیرتقارنی در مشخصه جریان- ولتاژ ایجاد شد و به طور خاص در رسانایی تشدید می‌شود، این عدم تقارن به وسیله قله‌هایی با اندازه‌های مختلف، در مشخصه رسانایی به ازای دامنه ولتاژهای مختلف، مشهود است و رسانایی در این مولکول‌ها در ولتاژهایی متضاد عمده‌تاً از طریق سطوح انرژی مولکولی با تابع موج‌های مشابه صورت می‌گیرد که با

فرایندهای AR و KBW متفاوت است.

آنان بیان داشتند که منشأ عدم تقارن تماسی مشاهده شده غیرمعمول بوده و جابه‌جایی‌های خودسازگار در سطوح انرژی که به علت اثرات بارگذاری به وجود آمده است را شامل می‌شود. انرژی بارگذاری نامتقارن منجر به نرخ‌های تونلی متفاوت بین اوربیتال و دو الکترون می‌شود که این بدان معناست که میانگین الکترون‌های موجود در اوربیتال وابسته به جهت بایاس در شرایط تونلی تشدید می‌شود.

تایید فرایندهای آمده در بالا به صورت تجربی، به چند دلیل کار دشواری است. اول اینکه ایجاد یک دیود AR به صورت ترکیب شیمیایی کار دشواری است و تفکیک دو بخش با اوربیتال‌های دهنده و گیرنده تضمین شده نیست. دوم اینکه اندازه‌گیری‌های تجربی و عملی انتقال بار به عواملی چون توزیع‌های کنترل نشده الکترون-مولکول و تصادفی بودن هندسه اتصال وابسته است که دقت اندازه‌گیری‌ها را دچار شبهه می‌کند. از این رو در آزمایش‌های تجربی نمی‌توان صرفاً به یک آزمایش متکی بود و بایستی آزمایشات به تعداد زیاد انجام شده و در نهایت میانگین نتیجه‌ها را حساب نمود. که این امر در مورد افزاره‌های تک‌مولکولی که وابستگی زیادی به شرایط محیطی دارند و نوع اتصال در آن‌ها عملکردشان را تغییر می‌دهد کار دشواری است و نیاز است تا سامانه‌ها و فرایندهایی برای حل این مشکل شکل بگیرند که این امر نیازمند تلاش‌های فراوان در شناخت ساختار مولکولی و عوامل مؤثر بر آن است.



شکل (۲-۵) سه نوع دیود مولکولی الف) مدل AR: در این دیود سه سد تونلی را در بین دو الکترود قرار گرفته است. در ولتاژ صفر ولت به دلیل عدم داشتن سطوح مولکولی در حد فاصل پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها انتقال الکترونی در الکترودها شکل نمی‌گیرد. در بایاس مستقیم با افزایش ولتاژ، ترازهای HOMO با انرژی ϵ_1 و تراز LUMO با انرژی ϵ_2 در بین پتانسیل الکتروشیمیایی دو الکترود قرار گرفته و انرژی یکسانی را به خود گرفته‌اند. از این رو الکترون از الکترود سمت چپ به تراز HOMO و از آن به LUMO و سپس به الکترود سمت راست انتقال می‌یابد. در بایاس معکوس اوربیتال‌های مولکولی از دسترس پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها خارج شده و از این رو جریان در این حالت صفر است. ب) مدل KBW: در این مدل انتقال از طریق یک اوربیتال مولکولی شکل می‌گیرد. غیریکسان بودن دنباله‌های مولکولی موجب ایجاد ترویج‌های متفاوت در الکترودها می‌شود. به دلیل اثرات الکترواستاتیکی انرژی اوربیتال مولکولی با تغییر ولتاژ تغییر می‌یابد. زمانی که اوربیتال در دسترس الکترودها قرار گیرد انتقال الکترون شکل می‌گیرد. ج) مدل DP: در این مدل ترازهای مولکولی با تغییرات ولتاژ تغییر نمی‌کنند و یکسوسازی در این مدل ناشی از عدم برابر ترویج‌های الکترونی است [۷].

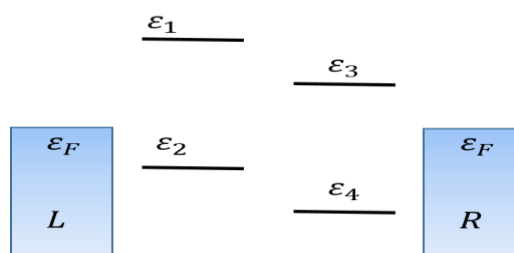
۶-۲ روش پیشنهادی

الکترونیک مولکولی را می‌توان مکمل افزاره‌های سیلیکونی سنتی دانست که مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۸]. رفتار کوانتومی این افزاره‌ها قابلیت‌های پایه‌ای را در ایجاد افزاره‌های نوری مولکولی، تک‌مولکولی [۹]، تشدیدهای کوانتومی پلاسمونی [۱۰-۱۲]، سوئیچ‌های نوری تک‌مولکولی [۱۳-۱۴]، دیودهای تونلی [۱۵، ۸] و ترانزیستورهای کوانتومی [۱۶-۱۹] فراهم ساخته است. از طرفی نیاز روز افزون صنعت به ساخت بردهایی با چگالی بالا باعث شده است که تلاش‌ها در جهت کاهش ابعاد افزاره‌های الکتریکی به ابعادی کمتر از ۱۰ نانومتر افزایش پیدا کند [۲۰]. از این رو برای تحقق چنین هدفی می‌توان از تکنولوژی جدید نانو بهره برد. در تکنولوژی نانو، مولکول‌های ارگانیک زیستی و مولکول‌های کربنی می‌توانند نقش بسیار مهمی در ساخت افزاره‌ها ایفا نمایند [۲۱]. ویژگی اصلی این مولکول‌ها انعطاف‌پذیری بالا در طراحی آن‌ها است [۲۲-۲۳] و عدم حساسیت این مولکول‌ها، به پروسه ساخت افزاره از ویژگی‌های دیگر این مولکول‌ها است [۲۲-۲۳]. از ویژگی‌های دیگر این مولکول‌ها پایداری و برگشت‌پذیری آن‌ها در تقابل با عواملی چون نور، دما و برخی از مولکول‌های خاص است که این مولکول‌ها را گزینه خوبی در ساخت حساسه‌ها قرار داده است [۲۱].

دیود مولکولی اولین حوزه‌ای است که زمینه الکترونیک تک‌مولکولی در آن فراهم شد. ایده اصلی این دیودها از دیودهای اوپرام- راتنر در سال ۱۹۷۴ نشأت گرفت [۲۴]. در این دیودها از مولکول‌هایی استفاده شد که دارای ۲ بخش هستند. یک بخش که مملو از الکترون است و بخش دیگر که از الکترون کمتری برخوردار است [۸، ۲۰، ۲۵-۲۷].

سلول‌های خورشیدی نیز همانند دیودها رفتار یکسوسازی در منحنی جریان- ولتاژ خود نشان می‌دهند [۲۸]. در شکل (۶-۲) یک سلول دارای ۴ تراز نشان داده شده است. فرض کنید که در زمان t_0 سلول در معرض یک نور تک‌رنگ قرار می‌گیرد و قبل از آن تمام ترازها در شرایط تعادلی قرار داشته و هیچ گونه انتقال الکترونی را شاهد نبودیم. بعد از زمان t_0 به دلیل جذب فوتون توسط الکترون‌های ترازهای ۲ و ۴ انتقال الکترون به ترازهای ۱ و ۲ شکل می‌گیرد و از آن‌ها به الکترودها انتقال می‌یابند [۲۹]. با این عمل تعادل بار در الکترودها از بین رفته و این امر به دلیل خاصیت خازنی الکترودها موجب ایجاد اختلاف پتانسیل در الکترودها می‌شود [۳۰]. از این رو اگر بتوان مولکول‌هایی یافت که هم به نور حساس باشند و هم ساختاری شبیه ساختار آمده در شکل (۶-۲) را داشته باشند آنگاه می‌توان از این

مولکول‌ها در ساخت سلول‌های خورشیدی بهره برد.



شکل (۶-۲) مدل سلول خورشیدی چهار سطحی طراحی شده

در بخش اول به نظریه کوانتس دوم می‌پردازیم و بیان می‌کنیم که چگونه یک همیلتونی تک‌ذره‌ای و دو ذره‌ای را در فرم‌های کوانتس دوم می‌توان نوشت و در بخش بعد طرحی برای ایجاد یک سلول خورشیدی ارائه داده و با استفاده از ابزارهای محاسباتی DFT+NEGF نشان می‌دهیم که مولکولی نامتقارن می‌تواند خاصیت یکسوسازی تشدید از خود نشان دهد و در محدوده معین دارای مقاومت منفی نیز باشد.

۷-۲ کوانتس دوم

۱-۷-۲ سامانه‌های ذره‌های مشابه

□ شاخص‌های آماری ذرات

ما در فیزیک اغلب به بررسی سامانه‌هایی شامل بسیاری از ذرات مشابه می‌پردازیم. منظور از یکسان آن است که کلیه خصوصیات فیزیکی ذرات مشابه هستند. به طور مثال، کلیه الکترون‌ها به شکل یکسان هستند، زیرا آن‌ها دارای جرم یکسان، بار الکتریکی و چرخش یکسان هستند ($S=2/1$). در فیزیک کلاسیک می‌توان (دست کم در اصل) از مسیرهای ذرات تبعیت کرد، بدین ترتیب ذرات مشابه در فیزیک کلاسیک قابل تمایز خواهند بود. با این حال در فیزیک کوانتوم، ذرات مشابه که در یک ناحیه مشابه قرار دارند، از یکدیگر قابل تمایز نیستند. این موضوع موجب بروز محدودیت‌هایی در

تابع موج این سامانه‌ها می‌گردد. اگر تابع یک سامانه دارای N ذره مشابه به صورت $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ باشد که $x_i = (r_i, s_i)$ نشان دهنده موقعیت r_i و اسپین s_i مختصات ذره i است، در این صورت کوانتوم به صورت غیرقابل تشخیص نشان می‌دهد که [۳۱]:

$$\left| \Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_k, \dots, x_N) \right|^2 = \left| \Psi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_j, \dots, x_N) \right|^2 \quad (54-2)$$

یعنی احتمال (چگالی) برای دو حالت که مختصات هر دو ذره (j و k در معادله فوق) با یکدیگر تفاوت دارند، یکسان است. (توجه شود که مختصات ذرات با اسپین به معنای مختصات فضایی با در نظر گرفتن اسپین است). در فضای ۳ بعدی، می‌توان نشان داد که این حالت منجر به دو احتمال متفاوت می‌گردد [۳۱]:

$$\Psi \rightarrow +\Psi \quad (55-2)$$

$$\Psi \rightarrow -\Psi \quad (56-2)$$

ذرات با تابع موجب متقارن، بوزون^۱ نامیده می‌شوند و ذرات با تابع موج پاد متقارن، فرمیون^۲ نام دارند. با توجه به نظریه میدان کوانتوم نسبیتی، می‌توان نشان داد که بوزون‌ها دارای اسپین عددی صحیح بوده و فرمیون‌ها دارای اسپین عددی نیم صحیح هستند و این حالت نظریه آماری اسپین نام دارد (بیشتر در این بخش به بررسی فرمیون‌ها می‌پردازیم، اما در مورد بوزون‌ها نیز بحث می‌کنیم). خصوصیات تقارن تابع موجب دارای کارکردهای عمیقی نسبت به شاخص‌های آماری ذرات بوده و منجر به بروز تفاوت‌های قابل توجه در رفتار سامانه‌های بوزون و فرمیون در دمای کم می‌شود که در حالت غیراندرکنشی بر حسب توزیع بوز-اینشتین و فرمی-دیراک بیان می‌شود.

در این بخش، منظور از فرمیون‌ها، الکترون‌ها هستند که در فیزیک ماده متراکم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. نوع دیگر سامانه‌ها که توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود معطوف کرده است، گازهای اتمی اتساعی است. این گازها شامل اتم‌های خنثی هستند که به صورت اشیاء کامپوزیت بوده و هنگامی که معاوضه مختصات اتم‌ها به صورت کلی در نظر گرفته می‌شوند (کلیه فرمیون‌های تشکیل

¹ Boson

² Fermion

دهنده آن‌ها)، دارای یک دامنه احتمال قابل اغماض هستند و به صورت بوزون و فرمیون هستند: اتم‌ها شامل تعداد زوج فرمیون‌ها (الکترون‌ها + پروتون‌ها + نوترون‌ها) به صورت بوزون رفتار می‌کنند، در حالی که اتم‌ها شامل تعداد فرد فرمیون‌ها به صورت فرمیون رفتار می‌کنند.

□ تابع موج چند ذره‌ای

در این قسمت ساخت توابع موج چند ذره‌ای می‌پردازیم. بخش اصلی این کار، ساخت یک مجموعه پایه از توابع موج چند ذره‌ای دارای تقارن مناسب (متقارن تحت معاوضه، برای ذرات بوزونی و پاد متقارن برای ذرات فرمیونی) است. یک تابع موج چند ذره‌ای تعمیم یافته در این مینا به صورت خودکار تقارن مناسب را برآورده خواهد کرد. یک سامانه با همیلتونی زیر را در نظر می‌گیریم [۳۱]:

$$H = H_0 + H_I \quad (57-2)$$

در این حالت داریم:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h(x_i) \quad (58-2)$$

که:

$$h(x_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(x_i) \quad (59-2)$$

توجه شود H_0 که نشان دهنده جمع عبارت‌هایی است که هر کدام شامل مختصات تنها یک ذره است. بنابراین H_0 یک عملگر تک‌ذره‌ای شناخته شده و نشان دهنده قسمت غیراندرکنشی همیلتونی است. بخش اول در رابطه (۵۹-۲) نشان دهنده عملگر انرژی جنبشی ذره است در حالی که U نشان دهنده انرژی پتانسیل ناشی از پتانسیل خارجی است. به عبارت دیگر، H_I نشان دهنده جمع عبارات شامل مختصات بیش از یک ذره است. از این رو این شاخص عملگر چندذره‌ای نامیده شده و نشان دهنده اثر مشترک بین ذرات است. در این حالت، ما رویکرد خود را محدود به دو اثر متقابل ذره‌ای می‌کنیم، اما در برخی از سامانه‌ها (مانند گازهای اتمی) اثرات متقابل، دارای بیش از دو ذره، حائز اهمیت هستند.

می‌توان یک مجموعه را ساخت که طی آن توابع موجب چند ذره‌ای به صورت توابع ویژه یک عملگر تک‌ذره‌ای است. بنابراین اغلب می‌توان این عملگر تک‌ذره‌ای H_0 را به عنوان بخش غیراندرکنشی همیلتونی در نظر گرفت. از این رو این فرایند را در زیر انجام می‌دهیم (هر نوع عملگر تک‌ذره‌ای هرمیتی قابل استفاده است). فرض می‌کنیم که توابع ویژه $\phi_v(x)$ و مقادیر ویژه مرتبط ϵ_v را برای مسئله تک‌ذره‌ای تعریف شده با h را یافته‌ایم [۳۱]:

$$h(x)\phi_v(x) = \epsilon_v\phi_v(x) \quad (60-2)$$

در این حالت v نشان دهنده مجموعه‌ای از اعداد کوانتومی است که دارای حالت ویژه تک‌ذره‌ای $\phi_v(x)$ است. این حالت‌ها موجب ایجاد یک مجموعه متعامد و کامل جهت تعمیم توابع موج تک‌ذره‌ای می‌گردند. شاخص متعامد بودن موجب می‌شود [۳۱]:

$$\int dx \phi_v^*(x)\phi_{v'}(x) = \delta_{v,v'} \quad (61-2)$$

و کامل بودن موجب می‌شود:

$$\sum_v \phi_v^*(x)\phi_v(x') = \delta(x-x') \quad (62-2)$$

از این رو نشانه زیر را معرفی می‌نماییم:

$$\int dx \equiv \sum_s \int d^r r \quad , \quad \delta(x-x') = \delta(r-r')\delta_{s,s'} \quad (63-2)$$

با توجه به توابع موج تک‌ذره‌ای، می‌توان توابع موج چند ذره‌ای را ساخت که به صورت توابع ویژه همیلتونی غیراندرکنشی (اثر متقابل) H_0 بوده و دارای تقارن است. در مورد بوزون‌ها، باید تابع موج به صورت متقارن بوده و به شکل زیر نوشته شود (اندیس S نشان دهنده متقارن بودن است):

$$\Phi^S(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{\prod_v n_v!}} \sum_{P \in S_N} P \phi_{v_1}(x) \phi_{v_2}(x) \dots \phi_{v_N}(x) \quad (64-2)$$

در این حالت جمع نسبت به کلیه جایگشت‌های P در N مختصات (x_1, \dots, x_N) صورت می‌گیرد. S_N نشان دهنده مجموعه‌ای از کلیه این جایگشت‌ها است؛ به طور کلی $N!$ جایگشت وجود دارد. ضرب قبل از سیگما، ضرب یک‌سازی است. ضرب $\prod_V n_V$ نسبت به کلیه حالت‌ها در مجموعه پایه‌های تک‌ذره صورت می‌گیرد. در این حالت n_V نشان دهنده تعداد بوزون‌ها در حالت ذره واحد V است. توجه شود که در مورد بوزون‌ها، هیچ محدودیتی در مورد تعداد ذرات در حالت تک‌ذره‌ای مشابه وجود ندارد. بنابراین در این رابطه شاخص‌های مختلف v_j یکسان هستند. به طور مثال، در صورتی که $V_p = V_h$ (و دیگر شاخص‌ها با v_3 متفاوت باشند) باشد در این صورت حالت دو ذره‌ای دارای دو ذره در حالت تک‌ذره‌ای V_p است، بنابراین داریم $n_{V_p} = 3$.

در مورد فرمیون‌ها، باید تابع موجب به صورت پاد متقارن بوده و به شکل زیر نوشته شود (اندیس A نشان دهنده پاد متقارن است) [۳۱]:

$$\Phi^A(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} \text{sgn}(P) P \phi_{v_1}(x) \phi_{v_2}(x) \dots \phi_{v_N}(x) \quad (2-65)$$

در مقایسه با حالت بوزونی، پنج تفاوت وجود دارند: (۱) ضرب در طی جایگشت اعداد n_V در ضرب یک‌سازی وجود ندارد، زیرا مطابق آنچه که خواهیم دید، در مورد فرمیون‌ها n_V تنها ۰ یا ۱ است) در غیر این صورت تابع موجب حذف می‌شود) که در این حالت $n_V! = 1$. بنابراین لزومی نیست این ضرب را لحاظ کرد. (۲) یک ضرب $\text{sgn}(P)$ در داخل سیگما وجود دارد. این ضرب نشان دهنده علامت جایگشت P است. یک جایگشت دارای علامت مثبت (منفی) بوده در صورتی که تعداد جایگشت دو ذره‌ای زوج (فرد) باشد. به طور مثال فرض کنید که ۳ فرمیون داریم. حال جایگشت $((231) \rightarrow (123))$ را در نظر بگیرید. می‌توان هر جایگشت را به صورت ضرب انتقال‌های P_{jk} نوشت که هر کدام موجب تغییر اعداد در موقعیت j و k می‌گردد. به طور مثال، اگر $P_{13}(123) = P_{13}(321)$ و $P_{13}(321) = P_{13}P_{13}(123)$ در نتیجه $P_{13}P_{13}(123) = P_{13}P_{13}(321)$. بنابراین می‌توان این جایگشت را بر حسب یک تعداد زوج از انتقال‌ها نوشت و علامت جایگشت در این حالت مثبت است. هر چند که روش بیان یک جایگشت بر حسب انتقال‌ها به صورت منحصر به فرد نیست، زوجیت/ فردیت به صورت منحصر به فرد است و بنابراین علامت به صورت منحصر به فرد است. در این مثال در نظر گرفته شده، می‌توان $P_{13}P_{13}P_{13}P_{13}(123) = P_{13}P_{13}P_{13}P_{13}(321)$ را نوشت که شامل چهار انتقال به صورت یک عدد زوج است.

تابع موج فرمیونی در رابطه (۶۵-۲) را می‌توان به صورت یک دترمینان نوشت که به دترمینان اسلاتر معروف است [۳۱]:

$$\Phi^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{v_1}(x_1) & \dots & \phi_{v_1}(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{v_N}(x_1) & \dots & \phi_{v_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (66-2)$$

توجه شود که دترمینان مقادیر در صورتی که شامل ردیف‌ها و یا ستون‌های یکسان باشد، حذف می‌شود. بنابراین دترمینان آمده در رابطه (۶۶-۲) در صورتی که $v_i = v_j$ برای $i \neq j$ باشد یعنی امکان اعمال بیش از یک فرمیون در یک حالت تک‌ذره ای مشخص وجود نداشته باشد، حذف خواهد شد. دترمینان در صورتی که $x_i = x_j$ برای برخی از $i \neq j$ حذف می‌شود، یعنی امکان ایجاد دو فرمیون با تصویر اسپین یکسان نسبت به نقطه مشابه وجود ندارد. این خصوصیات به عنوان اصل انحصار پائولی شناخته می‌شوند.

با توجه به برخی از مجموعه‌های N حالت‌های تک‌ذره‌ای جایگذاری شده، تابع موج چند ذره‌ای فرمیونی (۶۶-۲) ساخته شده از آن‌ها، تنها با یک علامت کلی تعریف می‌شود. به طور مثال، یک حالت دو ذره‌ای را با حالت‌های تک‌ذره‌ای v_1 و v_2 در نظر بگیرید. در این صورت می‌توان تابع موج را به صورت زیر تعریف کرد [۳۱]:

$$\Phi^{A1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{v_1}(x_1)\phi_{v_2}(x_2) - \phi_{v_1}(x_2)\phi_{v_2}(x_1)) \quad (67-2)$$

یا

$$\Phi^{A2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{v_2}(x_1)\phi_{v_1}(x_2) - \phi_{v_2}(x_2)\phi_{v_1}(x_1)) = -\Phi^{A1} \quad (68-2)$$

به منظور عدم وجود ابهام در علامت (که می‌تواند منجر به بروز خطا در برخی از محاسبات در صورت عدم دقت کافی شود) باید علامت کلی را برای هر تابع موج چند ذره‌ای فرمیونی به صورت

منحصر به فرد تعریف کنیم. بدین ترتیب، ابتدا در مورد یک رتبه‌بندی از حالت‌های v_i در مجموعه کامل حالت‌های تک‌ذره‌ای تصمیم‌گیری می‌کنیم. سپس هنگام ساخت تابع موج چند ذره‌ای N حالت از این رتبه‌بندی در دترمینان استفاده می‌کنیم.

می‌توان به بررسی این موضوع پرداخت که توابع موج چند ذره‌ای $\Phi^{S/A}$ ساخته شده به صورت توابع مشخصه از قسمت غیرمشترک H_0 همیلتونی است که با مقادیر ویژه $E = \sum \epsilon_v n_v$ ارائه شده است. توابع موج متقارن Φ^S (توابع موج پاد متقارن Φ^A) یک مجموعه پایه‌ای متعامد کامل برای مسئله بوزونی (فرمیونی) را به وجود می‌آورند به طوری که [۳۱]:

$$\int d^N x \Phi_a^* \Phi_b = \delta_{a,b} \quad (69-2)$$

که می‌توان هر تابع موج چند ذره‌ای Ψ را در آن‌ها تعمیم داد:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_a f_a \Phi_a(x_1, \dots, x_N) \quad (70-2)$$

که f_a نشان دهنده ضریب‌های انبساط است.

۲-۷-۲ کوانتش دوم (فرمول‌بندی جایگذاری عدد)

توابع پایه چند ذره‌ای در نظر گرفته شده در بخش قبل برای بوزون‌ها شامل معادله (۶۳-۲) یا به طور معادل، معادله (۶۴-۲) برای فرمیون‌ها، حجم کار سنگینی ایجاد می‌کنند. خوشبختانه، یک روش معادل و جایگزین تحت عنوان کوانتش دوم یا نمایش جایگذاری عدد وجود دارد که از سهولت بسیار بیشتری برخوردار است. در این حالت، اطلاعات اصلی بیشتر حالت‌ها به شکل مختصر بیان می‌شوند. این اطلاعات اساسی شامل تعداد جایگذاری برای هر حالت تک‌ذره (برای فرمیون‌ها این اعداد تنها ۰ یا ۱ است) و تقارن/پاد تقارن بودن حالت تحت معاوضه ذره می‌باشد. توجه شود که روش تابع موج بحث شده در بخش قبل، کوانتش اول در مقایسه، بر خلاف روش کوانتش دوم است. در ادامه به بحث در مورد رویکرد کوانتش دوم برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها می‌پردازیم. ما کار را با حالت فرمیونی آغاز می‌کنیم.

□ کوانتس دوم برای فرمیون‌ها

روش کوانتس دوم شامل استفاده از عملگرهای خلق و فنا هستند. این عملگرها موجب خلق و فناى ذرات در حالت تک‌ذره‌ای می‌شوند. مشاهده می‌شود که خصوصیت پاد متقارن بودن فرمیون‌ها خود را در روابط عدم جابه‌جایی مشخصه تبعیت شده توسط این عملگرها نشان می‌دهد. حالت‌های پایه‌ای چند ذره‌ای با خاصیت پاد متقارن به صورت حاصل عملگرهای خلق اعمال شده بر روی حالت خلا ساخته می‌شوند. باید این حالت‌های پایه چند ذره‌ای را به صورت تشابه با دترمینان‌های اسلاتر در نظر گرفت؛ آن‌ها شامل اطلاعات یکسانی هستند.

جهت بیان بهتر موضوع، یک حالت ۳ ذره‌ای را با حالت‌های تک‌ذره‌ای ۲ و ۴ و ۶ اشغال شده در نظر بگیرید که بقیه قسمت‌ها به صورت خالی هستند. در این حالت، یک دترمینان اسلاتر منحصر به فرد مطابق بخش قبل وجود دارد. تشابه این دترمینان اسلاتر در بیان اشغال عدد به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۱]:

$$| \circ_1, \circ_2, \circ_3, \circ_4, \circ_5, \circ_6, \circ_7, \circ_8, \circ_8, \dots \rangle = | \circ_1, \circ_1, \circ_1, \circ_1, \circ_1, \circ_1, \dots \rangle \quad (71-2)$$

می‌توان بیان کرد که ۰ ذره در حالت ۱، ۱ ذره در حالت ۲، ۰ ذره در حالت ۳، ۱ ذره در حالت ۴ و غیره (به مرتبه بندی صعودی حالت‌ها مطابق با دترمینان‌های اسلاتر بحث شده توجه کنید) وجود دارد. دلیل نام گذاری نمایش تعداد اشغال شده واضح است به طوری که معادله (۷۱-۲) با ارائه عدد جایگذاری شده برای هر حالت تک‌ذره تعیین می‌شود.

یک حالت پایه چند ذره‌ای دلخواه با n_1 ذره در حالت ۱، n_2 ذره در حالت ۲، n_3 ذره در حالت ۳ و غیره ارائه می‌شود (توجه شود که n_i تنها می‌تواند مقادیر ۰ و ۱ را در بر گیرد). بنابراین می‌توان نوشت [۳۱]:

$$| n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, \dots \rangle \quad (72-2)$$

حال عملگر خلق را تعریف می‌کنیم (v نشان دهنده یک حالت تک‌ذره‌ای در مجموعه پایه تک‌ذره‌ای است) که بر رابطه (۷۲-۲) اعمال می‌شود [۳۱]:

$$c_v^\dagger | n_1, n_2, n_3, \dots, n_v, \dots \rangle = (-1)^{\sum_{\mu < v} n_\mu} (1 - n_v) | n_1, n_2, n_3, \dots, 1_v, \dots \rangle \quad (73-2)$$

که $\sum_{\mu < \nu}^{n_{\mu}} (-1)$ نشان دهنده یک ضریب فازی معادل با ۱ یا -۱ است. توجه شود اگر $n_{\nu} = 1$ به صورت یک فرمیون در حالت ν وجود داشته باشد، در این حالت نتیجه اعمال شده با c_{ν}^{\dagger} صفر است یعنی امکان ارائه یک فرمیون دیگر در آن حالت وجود ندارد. این حالت نشان دهنده اثر پائولی است. به عبارت دیگر، اگر $n_{\nu} = 0$ باشد یعنی هیچ فرمیونی در حالت ν وجود نداشته باشد، در این صورت پس از اعمال عملگر خلق c_{ν}^{\dagger} ، یک فرمیون در حالت ν وجود دارد. بنابراین عملگر خلق مناسب است. ضریب فازی بستگی به وجود تعداد کل فرمیون‌ها در حالت‌های تک‌ذره‌ای با برچسب‌های کمتر ν به شکل زوج یا فرد دارد. نقش این ضریب فازی مرتبط با خصوصیت پادتقارن فرمیون است. به طور مثال، فرض کنید که ما کار را با حالت خلا به صورت $|\circ\rangle$ آغاز می‌کنیم که با توجه به تعریف هیچ ذره‌ای در هر حالت تک‌ذره‌ای وجود ندارد [۲۱]:

$$|\circ\rangle = |0, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle \quad (74-2)$$

در ابتدا ما یک فرمیون را در حالت ۱ ایجاد می‌کنیم به طوری که:

$$c_1^{\dagger} |\circ\rangle = |1, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle \quad (75-2)$$

و سپس یک فرمیون در حالت ۲ ایجاد می‌نماییم:

$$c_2^{\dagger} c_1^{\dagger} |\circ\rangle = -|1, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle \quad (76-2)$$

در صورتی که ما فرمیون‌ها را در مرتبه مخالف ایجاد کرده باشیم (حالت اول ۲، سپس حالت ۱)، در این صورت ما حالت زیر را خواهیم داشت:

$$c_1^{\dagger} c_2^{\dagger} |\circ\rangle = |1, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle \quad (77-2)$$

که در یک علامت منفی با رابطه (۷۶-۲) متفاوت است. این تفاوت علامت نشان دهنده خصوصیات پاد تقارن فرمیون‌ها است. با توجه به استفاده مکرر از تعریف c_{ν}^{\dagger} ، می‌توان نوشت:

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = (c_1^{\dagger})^{n_1} (c_2^{\dagger})^{n_2} (c_3^{\dagger})^{n_3} |\circ\rangle \quad (78-2)$$

یعنی می‌توان هر حالت مبنای چند ذره‌ای را با اعمال بر روی حالت خلا با مجموعه مناسب عملگرهای خلق در یک مرتبه مناسب ایجاد کرد. در این حالت می‌توان عملگر فنا c_v را به صورت زیر تعریف کرد [۳۱]:

$$c_v |n_1, n_2, n_3, \dots, n_v, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{\mu < v} n_\mu} n_v |n_1, n_2, n_3, \dots, 0, \dots\rangle \quad (۷۹-۲)$$

در این حالت نتیجه‌ها به صورت غیرصفر است (بدون یک فرمیون در حالت v). اگر یک فرمیون در حالت v وجود داشته باشد که حائز اهمیت است، امکان حذف یک فرمیون در صورتی که با آن آغاز نشود، وجود ندارد. می‌توان مشاهده کرد که حالت خلاء $|0\rangle$ به صورت زیر برآورده می‌شود [۳۱]:

$$c_v |0\rangle = 0, \quad \forall v \quad (۸۰-۲)$$

توجه شود اگر $|\Psi_N\rangle$ به صورت یک حالت با N فرمیون باشد، در این صورت $c_v^\dagger |\Psi_N\rangle$ و $c_v |\Psi_N\rangle$ نشان دهنده حالت‌هایی با $N+1$ و $N-1$ فرمیون هستند. بنابراین c_v و c_v^\dagger تعداد فرمیون‌های حالت‌های هیلبرت \mathcal{H}_N را به اندازه یک فرمیون تغییر می‌دهند به طوری که داریم [۳۱]:

$$c_v : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_{N-1} \quad (۸۱-۲)$$

$$c_v^\dagger : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_{N+1} \quad (۸۲-۲)$$

که هر دو نگاشت برای هر مقدار N از تعداد کل ذره‌ها برقرار هستند. به مجموعه فضاهای هیلبرت \mathcal{H}_N با $N=0,1,2,\dots$ ذره فرمیونی فضای فاک \mathcal{F} گفته می‌شود. به همین دلیل، حالت‌های چند ذره اغلب حالت‌های فاک نامیده شده و در یک فضای فاک حضور دارند. عملگرها مانند c_v و c_v^\dagger نشان دهنده نگاشت بین حالت‌ها در فضای فاک هستند. همچنین توجه شود که با توجه به روابط، تعاریف c_v و c_v^\dagger به نحوی است که این عملگرها در فضای فاک به صورت جایگزین و مکمل ارائه می‌شوند [۳۱]:

$$c_v = (c_v^\dagger)^\dagger, \quad c_v^\dagger = (c_v)^\dagger \quad (۸۳-۲)$$

حال عملگر ضد جابه‌جاگری $\{A, B\}$ بین دو عملگر A و B به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۱]:

$$\{A+B\} \equiv AB+BA \quad (۸۴-۲)$$

از این رو می‌توان نشان داد که عملگرهای خلق و فنا نسبت به هم شرایط زیر را برآورده می‌کنند:

$$\{c_\mu, c_\nu\} = 0 \quad (۸۵-۲)$$

$$\{c_\mu^\dagger, c_\nu^\dagger\} = 0 \quad (۸۶-۲)$$

$$\{c_\mu^\dagger, c_\nu\} = 0 \quad (۸۷-۲)$$

حال یک حالت پایه دلخواه $|n\rangle$ را با عملگر $c_\nu^\dagger c_\nu$ در نظر می‌گیریم:

$$c_\nu^\dagger c_\nu |\dots, n_\nu, \dots\rangle = \theta_\nu n_\nu c_\nu^\dagger |\dots, \circ_\nu, \dots\rangle = \theta_\nu n_\nu (1-\circ) |\dots, 1_\nu, \dots\rangle \quad (۸۸-۲)$$

به عبارتی دیگر [۳۱]:

$$c_\nu^\dagger c_\nu |\dots, n_\nu, \dots\rangle = n_\nu |\dots, n_\nu, \dots\rangle \quad (۸۹-۲)$$

بنابراین $|n\rangle$ یک بردار ویژه از \hat{n}_ν با مقدار ویژه n_ν است. از این رو $c_\nu^\dagger c_\nu = \hat{n}_\nu$ نشان دهنده تعداد فرمیون‌ها در حالت تک‌ذره‌ای ν است. بدین ترتیب \hat{n}_ν نشان دهنده یک عملگر عددی است. ما همچنین عملگر تعداد کل را به صورت زیر تعریف می‌کنیم [۳۱]:

$$\hat{N} = \sum_\nu \hat{n}_\nu \quad (۹۰-۲)$$

اثر \hat{N} بر یک حالت پایه به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\hat{N} |n\rangle = \sum_\nu \hat{n}_\nu |n\rangle = \sum_\nu n_\nu |n\rangle = N |n\rangle \quad (۹۱-۲)$$

که $N = \sum_\nu n_\nu$ نشان دهنده تعداد کل ذرات در $|n\rangle$ است. بنابراین $|n\rangle$ نشان دهنده یک بردار ویژه سامانه با مقدار ویژه N است. هر نوع ترکیب خطی از یک بردار ویژه N ذره‌ای خود یک بردار ویژه با

مقدار ویژه N است.

□ نمایش کوانتس دوم عملگرهای تک‌ذره‌ای و دوزره‌ای

جهت استفاده از رویکرد جایگذاری عدد (کوانتس دوم) که بر حسب عملگرهای خلق و فنا مانند نمونه‌های معرفی شده ارائه شده است، ما باید عملگرهای کوانتس اول (عملگرهای بیان شده بر حسب مختصات X_i مانند H_0 در معادله (۲-۵۸)) و نحوه انتقال آن به حالت‌های کوانتس دوم آن‌ها را بدانیم. دو نوع عملگر رایج وجود دارند. عملگرهای تک‌ذره‌ای که می‌توان آن‌ها را به صورت جمع عبارت‌ها نوشت که هر کدام شامل مختصات یک ذره است و عملگرهای دو ذره‌ای که می‌توان آن‌ها را به صورت جمع عبارت‌ها، هر کدام شامل مختصات دو ذره نوشت (یک مثال شامل اثر متقابل کولمب بین الکترون‌ها است). راهنمای انتقال از کوانتس اول به دوم به صورت زیر است [۳۱]:

◆ عملگرهای تک‌ذره‌ای

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h(x_i) \rightarrow \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \quad (۹۲-۲)$$

که

$$\langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle = \int dx \phi_{\alpha}^* \hat{h}(x) \phi_{\beta} \quad (۹۳-۲)$$

◆ عملگرهای دو ذره‌ای

$$H_I = \frac{1}{V} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{v}(x_i, x_j) \rightarrow \frac{1}{V} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \gamma, \delta}} \langle \alpha \beta | \hat{h} | \gamma \delta \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\delta} c_{\gamma} \quad (۹۴-۲)$$

که

$$\langle \alpha \beta | \hat{h} | \gamma \delta \rangle = \iint dx dx' \phi_{\alpha}^*(x) \phi_{\beta}^*(x') \hat{v}(x, x') \phi_{\gamma}(x) \phi_{\delta}(x') \quad (۹۵-۲)$$

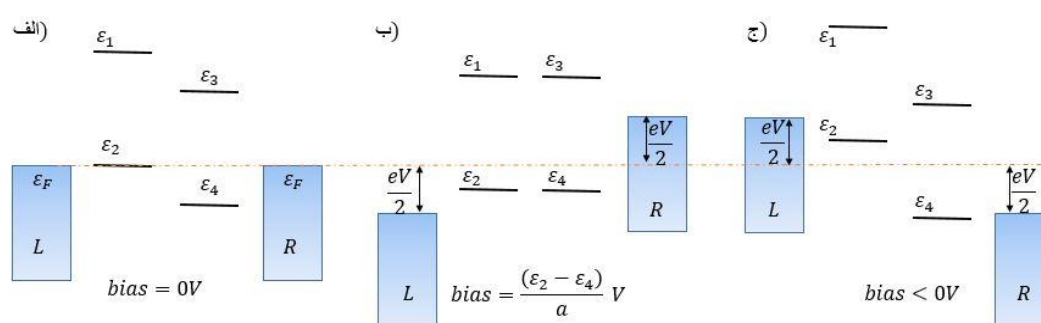
جهت اثبات این امر می‌توان عناصر ماتریسی $\langle \Phi_a | \hat{O} | \Phi_b \rangle$ یک عملگر \hat{O} را بین دو حالت پایه $|\Phi_a\rangle$ و $|\Phi_b\rangle$ در نظر گرفت و نشان دهیم که مقدار یک المان ماتریسی صرف نظر از استفاده از روش کوانتش اول و دوم به صورت مشابه به دست می‌آید. حالت‌های پایه‌ای در کوانتش اول شامل دترمینان‌های اسلاتر (توابع موج)، حالت‌های پایه در کوانتش دوم شامل $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$ هستند. (به ازای هر دترمینان اسلاتر، یک حالت منحصر به فرد از این نوع وجود دارد).

مشاهده می‌شود که عنصرهای ماتریس عملگرهای تک‌ذره‌ای در صورتی که دو دترمینان اسلاتر دارای تفاوت در اشغال بیش از دو حالت تک‌ذره‌ای باشند، صفر است (به دلیل تفاوت حالت‌های تک‌ذره‌ای). بنابراین، کوانتش دوم عملگرهای تک‌ذره‌ای، به صورت جمع عبارات بوده که هر کدام نسبت به جایگذاری دو حالت تکه ذره‌ای تغییر می‌کند (ضریب $c_\alpha^\dagger c_\beta$ در رابطه (۲-۹۲) در پی انتقال یک الکترون از حالت β به حالت α است). به طور مشابه، عنصر ماتریس برای عملگرهای دو ذره‌ای در صورتی که دو دترمینان اسلاتر دارای تفاوت در جایگذاری بیش از چهار حالت تک‌ذره‌ای باشد، صفر است. بنابراین، حالت کوانتش دوم عملگرهای دو ذره‌ای به صورت جمع عبارت‌ها بوده که هر کدام تنها موجب تغییر جایگذاری حالت‌های چهار ذره‌ای واحد می‌شود (ضریب $c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma$ در معادله (۲-۹۴) در پی انتقال دو فرمیون در حالت‌های γ و δ نسبت به حالت‌های α و β است).

۲-۸ ساختار سلول

سلولی که در اینجا مطرح می‌کنیم بر اساس دیودهای تونلی تشدیدی است [۳۲، ۱۵] که از دیود AR اقتباس شده است [۲۴]. مولکولی که در این سلول مورد استفاده قرار گرفته شده است، دارای دویبخش تزویج شده است که توسط یک رابط غیرتزویجی به هم متصل شده‌اند. چهار تراز انرژی $LUMO+1$ ، $HOMO-1$ ، $HOMO$ و $LUMO$ در این سامانه در انتقالات الکترونی نقش اساسی را ایفا می‌کنند که در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. انتقال در این افزاره فقط از یک تراز صورت نمی‌گیرد و در انتقالات الکترونی تزویج ترازهای موجود نقش مهمی را ایفا می‌کنند. انتقال بین دو تراز ممکن هست به دو حالت الاستیک و غیرالاستیک صورت گیرد و این امر وابسته به اختلاف انرژی ترازهای موجود است. در انتقال الاستیک بایستی تزویج بین ترازهای $HOMO$ و $HOMO-1$ و $LUMO$ و $LUMO+1$ به صورت دو به دو برقرار باشد و انتقال در این حالت زمانی صورت می‌گیرد که اختلاف

انرژی ترازهای مزدوج صفر هستند. همچنین بایستی اختلاف انرژی ترازهای HOMO_LUMO و HOMO-1_LUMO+1 در محدوده نور مرئی بوده تا بتوانند در انتقالات غیرالاستیک ناشی از جذب فوتون و برانگیختگی الکترون اثر گذار باشند (در جدول (۲-۱) نوع انتقال و اختلاف بین ترازهای اتمی در دو نوع انتقال نشان داده شده است).



شکل (۲-۷) افزاره چهار اوربیتالی غیرتقارنی در ولتاژهای الف) صفر ب) تشدید ج) معکوس

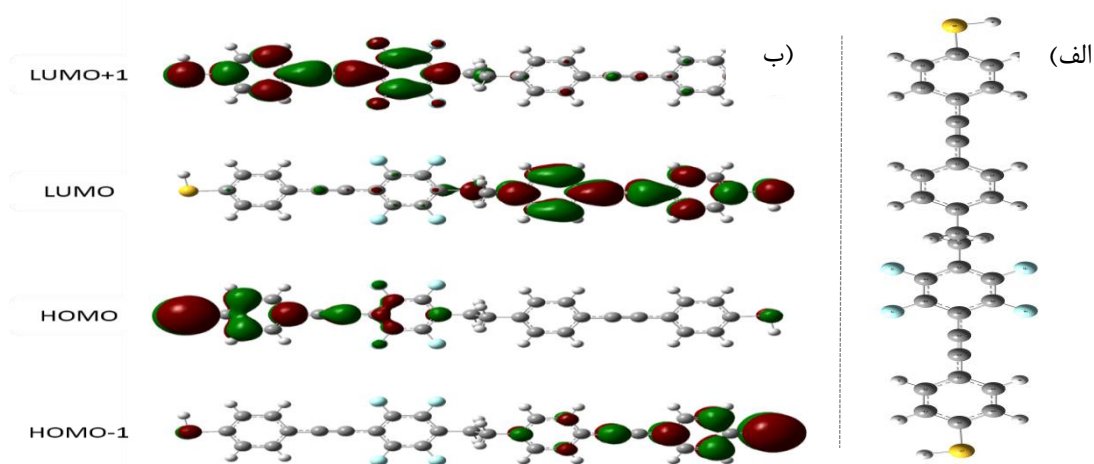
مولکولی که در این ساختار استفاده نموده‌ایم یک مولکول D-σ-A است. همان‌طور که در شکل (۲-۸) نشان داده شده است ترازهای HOMO و LUMO+۱ در سمت چپ متمرکز شده‌اند و ترازهای HOMO و LUMO در سمت راست قرار گرفته‌اند. این عدم تقارن در قرارگیری ترازهای مولکولی، همان ساختار ترازهای انرژی را که در شکل (۲-۶) به آن اشاره شد، ایجاد می‌کند. این امر موجب می‌شود که الکترون در سمت چپ فقط با اوربیتال‌های HOMO و LUMO-۱ و الکترون در سمت راست با اوربیتال‌های HOMO-۱ و LUMO تزویج داشته باشند و انتقال از الکترون در سمت راست به اوربیتال‌های HOMO+۱ و LUMO از الکترون در سمت چپ به اوربیتال‌های HOMO-۱ و LUMO صورت مستقیم رخ ندهد.

این ساختار دو ویژگی مهم در افزاره ایجاد می‌نماید. اول اینکه تمرکز اوربیتال‌ها به صورت نامتقارن در مولکول موجب می‌شود یک حالت رزونانسی در جریان افزاره شکل گیرد و دوم اینکه به دلیل تزویج‌های ناهم‌سان بین الکترون‌ها و اوربیتال‌های مولکولی و اثر الکترواستاتیکی الکترون‌ها انرژی اوربیتال‌های متمرکز شده در سمت چپ و راست، با علامت مخالف هم، با تغییر ولتاژ تغییر می‌کنند. این امر موجب می‌شود که افزاره در پذیرش فرکانس‌های مختلف نوری کنترل پذیر باشد. در واقع این مهم‌ترین ویژگی افزاره طراحی شده است. که می‌توان از آن به عنوان یک طیف سنج نوری استفاده

نمود که قابلیت جذب و تشخیص امواجی با فرکانس‌های متفاوت را داراست.

جدول (۱-۲) انتقالات الکترونی در اوربیتال‌های مولکول

تراز اول	تراز دوم	انتقال الاستیک	انتقال فوتونی
		اختلاف ترازها	اختلاف ترازها
HOMO	LUMO	دارد	دارد
		$\circ eV$	$\hbar\omega$
HOMO	HOMO-۱	دارد	دارد
		$\circ eV$	$\hbar\omega$
HOMO	LUMO+۱	ندارد	دارد
		-	$\hbar\omega$
LUMO	HOMO	ندارد	دارد
		-	$\hbar\omega$
LUMO	LUMO+۱	دارد	دارد
		$\circ eV$	$\hbar\omega$
HOMO-۱	LUMO+۱	ندارد	دارد
		-	$\hbar\omega$



شکل (۸-۲) الف) مولکول $1,2-bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$ (ب) اوربیتال‌های مولکولی در ولتاژ صفر.

اختلاف انرژی مقادیر ویژه ترازهای بخش‌های دهنده و گیرنده به صورت الکترواستاتیکی وابسته به اختلاف ولتاژ اعمالی بر الکترودهای سورس و درین هست و از رابطه‌های زیر به دست می‌آید [۱۵-۳۳]:

$$\begin{aligned} \Delta_{HOMO, HOMO-1} & \\ &= \sqrt{(a.e.V)^2 + 2a.e.V(\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{HOMO-1}) + (\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{HOMO-1})^2 + (2\tau)^2} \end{aligned} \quad (96-2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{LUMO+1, LUMO} & \\ &= \sqrt{(a.e.V)^2 + 2a.e.V(\varepsilon_{LUMO+1} - \varepsilon_{LUMO}) + (\varepsilon_{LUMO+1} - \varepsilon_{LUMO})^2 + (2\tau)^2} \end{aligned} \quad (97-2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{LUMO+1, HOMO-1} & \\ &= \sqrt{(a.e.V)^2 + 2a.e.V(\varepsilon_{LUMO+1} - \varepsilon_{HOMO-1}) + (\varepsilon_{LUMO+1} - \varepsilon_{HOMO-1})^2 + (2\tau)^2} \end{aligned} \quad (98-2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{HOMO, LUMO} & \\ &= \sqrt{(a.e.V)^2 + 2a.e.V(\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO}) + (\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO})^2 + (2\tau)^2} \end{aligned} \quad (99-2)$$

می‌توان گفت که تشدید در شرایط تاریک صرفاً در ولتاژهایی صورت می‌گیرد که انرژی هر دو اوربیتال از زوج‌های اوربیتالی که در انتقال نقش دارند یکسان هست. هر چه اختلاف انرژی بیشتر شود تزویج کاهش یافته و انتقال الکترون از بخشی به بخشی دیگر کاهش می‌یابد. در ولتاژهایی که تشدید داریم میزان جریان نیز به حداکثر خود می‌رسد. برای بررسی و تشریح انتقال الکترونی در این ساختار از ماتریس همیلتونی زیر استفاده می‌شود [۳۴-۳۵]:

$$H = H_0 + H_{e-ph} \quad (100-2)$$

که H_0 همیلتونی سامانه در نبود نور است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$H_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + \frac{1}{2}aeV & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 + \frac{1}{2}aeV & -\tau & 0 \\ 0 & -\tau & \varepsilon_3 - \frac{1}{2}aeV & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 - \frac{1}{2}aeV \end{bmatrix} \quad (101-2)$$

که $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ به ترتیب انرژی ترازهای $LUMO, LUMO+1, HOMO, HOMO-1$ در مولکول در شرایط ایزوله شده هستند. a درصدی از ولتاژ اعمالی است که بر اثر پدیده الکترواستاتیک

انرژی بخش های دهنده و گیرنده مولکول را تغییر می دهد. در رابطه (۲-۱۰۰) H_{e-ph} همیلتونی کنش واکنش الکترون- فوتون است که به صورت زیر نوشته می شود [۳۴]:

$$H_{e-ph} = \frac{e}{m_0} A \cdot \hat{p} \quad (۲-۱۰۲)$$

که در آن \hat{p} اپراتور تکانه و A پتانسیل برداری الکترومغناطیسی است. برای اعمال H_{e-ph} نیاز است تا آن را به فرم کوانتوش دوم بیان نماییم. بدین منظور در مرحله اول بایستی میدان مغناطیسی را در فرم کوانتش نوشته و در مرحله بعد تمام همیلتونی به این فرم در آید. با فرض اینکه میدان مغناطیسی یک موج صفحه ای تک فرکانس است آن را به صورت اپراتورهای خلق و فنا بیان می داریم [۳۴]:

$$A(x, t) = A_0(x) (b e^{-i\omega t} + b^\dagger e^{i\omega t}) \quad (۲-۱۰۳)$$

که $A_0(x)$ از حل معادله زیر به دست می آید [۳۴]:

$$\nabla^2 A_0(x) + \frac{\omega^2}{c^2} A_0(x) = 0 \quad (۲-۱۰۴)$$

که جواب این معادله عبارت است از [۳۴]:

$$A_0(x) = A_0 e^{ik \cdot x} \quad (۲-۱۰۵)$$

که k بردار ویژه موج است که وابسته به فرکانس ω است [۳۴]:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r} \quad (۲-۱۰۶)$$

که $\tilde{\mu}_r$ ضریب گذردهی مغناطیسی و $\tilde{\epsilon}_r$ ثابت دی الکتریک است. با فرض شرایط مانا می توان نشان داد که پتانسیل بردار کوانتیزه شده مرتبه دوم $A(x, t)$ با استفاده از رابطه زیر به دست می آید [۳۴، ۳۶، ۳۷]:

$$A(x, t) = \hat{a} \left(\frac{\hbar \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r}}{2N\omega \tilde{\epsilon} c} I_\omega \right)^{1/2} (be^{-i\omega t} + b^\dagger e^{i\omega t}) \quad (107-2)$$

که I_ω شار فوتون است و از رابطه زیر حاصل می‌شود [۳۴]:

$$I_\omega = \frac{Nc}{V \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r}} = \frac{P_{op}}{\hbar\omega} \quad (108-2)$$

که P_{op} توان شار است.

حال همیلتونی کنش واکنش الکترون فوتون را به صورت اپراتورهای خلق^۱ و فنا^۲ نشان می‌دهیم

[۳۴]:

$$H_{e-ph} = \sum_{l,m} \langle l | H_{e-ph} | m \rangle a_l^\dagger a_m \quad (109-2)$$

که در آن داریم [۳۴]:

$$\langle l | H_{e-ph} | m \rangle = \frac{e}{m} A \langle l | \hat{p} | m \rangle \quad (110-2)$$

اگر فرض شود که میدان در جهت x قطبی شده است می‌توان عبارت بالا را به صورت زیر ساده کرد

[۳۴]:

$$\langle l | H_{e-ph} | m \rangle = e \left(\frac{\hbar \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r}}{2N\omega \tilde{\epsilon} c} I_\omega \right)^{1/2} (be^{-i\omega t} + b^\dagger e^{i\omega t}) \times \langle l | \frac{\hat{p}}{m} | m \rangle \quad (111-2)$$

که بخش دوم را می‌توان به صورت زیر نوشت [۳۴]:

¹ Creation Operator

² Annihilation Operator

$$\langle l | \frac{\hat{p}}{m_0} | m \rangle = \langle l | \frac{dz}{dt} | m \rangle = \langle l | \frac{i}{\hbar} [H_0, X] | m \rangle = \frac{i}{\hbar} (x_m - x_l) \langle l | H_0 | m \rangle \quad (112-2)$$

از که $Z_{m,l}$ مکان حالت‌ها در جهت z هست. با جایگذاری رابطه (112-2) در رابطه (109-2) داریم [34]:

$$H_{e-ph} = \sum_{l,m} \frac{ie}{\hbar} (z_m - z_l) \left(\frac{\hbar \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r}}{2N\omega\tilde{\epsilon}c} I_\omega \right)^{1/2} (be^{-i\omega t} + b^\dagger e^{i\omega t}) \times \langle l | H_0 | m \rangle a_l^\dagger a_m \quad (113-2)$$

$$H_{e-ph} = \sum_{l,m} M_{lm} (be^{-i\omega t} + b^\dagger e^{i\omega t}) a_l^\dagger a_m \quad (114-2)$$

که M_{lm} ماتریس نوری سامانه است و به صورت زیر تعریف می‌شود [34]:

$$M_{lm} = (z_m - z_l) \frac{ie}{\hbar} \left(\frac{\hbar \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r}}{2N\omega\tilde{\epsilon}c} I_\omega \right)^{1/2} P_{lm} \quad (115-2)$$

$$P_{lm} \equiv \begin{cases} +1 & m = l + 1 \\ -1 & m = l - 1 \\ 0 & \text{else} \end{cases}$$

بعد از آنکه همیلتونی سامانه به دست آمد بر اساس تئوری میدان تزویج خود انرژی کنش واکنش

کوچک‌تر < و بزرگ‌تر > به صورت زمانی زیر تعریف می‌شود [34]:

$$\Sigma_{lm}^{\gg}(E) = \sum_{pq} G_{pq}^{\gg}(t_\gamma, t_\nu) D_{lp;qm}^{\gg}(t_\gamma, t_\nu) \quad (116-2)$$

و D انتشار فوتون را نشان می‌دهد و به صورت زیر تعریف می‌شود [34]:

$$D_{lp;qm}^{\gg}(t_\gamma, t_\nu) \equiv H_{lp}^\dagger(t_\gamma) H_{qm}^\dagger(t_\nu) \quad (117-2)$$

$$D_{lp;qm}^{\ll}(t_\gamma, t_\nu) \equiv H_{qm}^\dagger(t_\nu) H_{lp}^\dagger(t_\gamma) \quad (118-2)$$

که در یک سامانه جرم مؤثر تک‌بعدی $H_{lp}^{\dagger}(t_1)$ به صورت تعریف می‌شود [۳۴]:

$$H_{lp}^{\dagger}(t_1) \equiv M_{lp} \left(b e^{-i\omega t_1} + b^{\dagger} e^{i\omega t_1} \right) \quad (119-2)$$

با استفاده از روابط جابه‌جایی برای عملگرهای خلق و فنا، و با فرض باقی ماندن جمعیت فوتون‌ها در شرایط تعادلی می‌توان نوشت [۳۴]:

$$b(t_1)b(t_2) = 0 \quad (120-2)$$

$$b(t_1)b^{\dagger}(t_2) = (N+1)e^{-i\omega(t_1-t_2)} \quad (121-2)$$

$$b(t_1)b^{\dagger}(t_2) = N e^{i\omega(t_1-t_2)} \quad (122-2)$$

$$\langle b^{\dagger}(t_1)b^{\dagger}(t_2) \rangle = 0 \quad (123-2)$$

با قرار دادن روابط (۶۷-۳) و (۷۰-۳) در روابط (۶۴-۳) و (۶۶-۳) داریم [۳۴]:

$$D_{lp,qm}^{\dagger}(t_1, t_2) = M_{lp} M_{qm} \left[N e^{i\omega(t_1-t_2)} + (N+1) e^{-i\omega(t_1-t_2)} \right] \quad (124-2)$$

با تبدیل فوریه گرفتن نسبت به $(t_1 - t_2)$ داریم [۳۴]:

$$D_{lp,qm}^{\dagger}(E) = \gamma \pi M_{lp} M_{qm} \left[N \delta(E + \hbar\omega) + (N+1) \delta(E - \hbar\omega) \right] \quad (125-2)$$

$$D_{lp,qm}^{\dagger}(E) = \gamma \pi M_{lp} M_{qm} \left[N \delta(E - \hbar\omega) + (N+1) \delta(E + \hbar\omega) \right] \quad (126-2)$$

از این رو کنش ورودی و کنش خروجی به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۴-۳۶، ۳۸، ۳۹]:

$$\Sigma_{lm}^{\dagger}(E) = \sum_{pq} M_{lp} M_{qm} \left[N G_{pq}^{\dagger}(E + \hbar\omega) + (N+1) G_{pq}^{\dagger}(E - \hbar\omega) \right] \quad (127-2)$$

$$\Sigma_{lm}^{\dagger}(E) = \sum_{pq} M_{lp} M_{qm} \left[N G_{pq}^{\dagger}(E - \hbar\omega) + (N+1) G_{pq}^{\dagger}(E + \hbar\omega) \right] \quad (128-2)$$

که $G^<$ و $G^>$ تابع‌های گرین ریتارد و پیشرفته هستند که به صورت زیر تعریف می‌شوند [۳۷، ۳۸]:

$$G^< = G(E) \left[\Gamma_L(E) f_L(E) + \Gamma_R(E) f_R(E) + \Sigma_{ph}^< \right] G(E)^\dagger \quad (129-2)$$

$$G^> = G(E) \left[\Gamma_L(E) (1 - f_L(E)) + \Gamma_R(E) (1 - f_R(E)) + \Sigma_{ph}^> \right] G(E)^\dagger \quad (130-2)$$

که $\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^\dagger)$ تابع پهن‌شدگی ناشی از سورس و درین و $f_{L,R}$ تابع فرمی سورس و درین هستند. در رابطه بالا تابع گرین به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۷، ۳۸]:

$$G(E) = \left[(E - \circ^+) I - H - \Sigma_L - \Sigma_R - \Sigma_{ph} \right]^{-1} \quad (131-2)$$

که Σ_{ph} خود انرژی اندرکنش الکترون- فوتون است و از رابطه زیر به دست می‌آید [۳۷، ۳۸]:

$$\Sigma_{ph} = - (i/\gamma) (\Sigma_{ph}^{in} + \Sigma_{ph}^{out}) \quad (132-2)$$

بعد از به دست آوردن خود انرژی به صورت تقریب خودسازگار برن، می‌توان جریان را به صورت

زیر نوشت [۳۷، ۳۸]:

$$I_{L,R} = Trace \left[\Sigma_{L,R}^{in} A \right] - Trace \left[\Gamma_{L,R} G^< \right] \quad (133-2)$$

که $A = i[G - G^\dagger]$ است. می‌توان رابطه (۱۳۳-۲) را به صورت زیر نوشت:

$$I_{L,R} = \frac{\gamma e}{\hbar} \int \frac{dE}{\gamma\pi} (f_L(E) - f_R(E)) T(E) \quad (134-2)$$

که $T(E)$ انتقال الکترون است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$T(E) = Tr \left\{ \Gamma_L G^>(E) \Gamma_R G^<(E) \right\} \quad (135-2)$$

با توجه به وابسته بودن تابع گرین $G^>$ به تابع گرین G و بالعکس، (این امر در رابطه‌های (۲-۲)

(۱۲۹)، (۱۳۰-۲) کاملاً مشهود است) بایستی از روش SCF برای به دست آوردن این توابع استفاده

نمود. همان‌طور که در شکل (۲-۹) نشان داده شده است پس از محاسبه اولیه تابع‌های $G^<$ ، $G^>$ و A در شرایط عدم حضور نور، توابع را با در نظر گرفتن نور به دست می‌آوریم. این عمل آنقدر تکرار می‌شود تا اندرکنش‌های نوری محاسبه شده در هر تکرار با تکرار قبل برابر شود. در این صورت همگرایی در حل به وجود آمده و می‌توان با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده برای توابع گرین جریان را از رابطه (۲-۱۳۳) محاسبه نمود.

مقداردهی اولیه پارامترهای G ، $G^<$ ، A و $G^>$ در شرایط عدم جذب فوتون:

$$G(E) = [(E - \circ^+)I - H - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}$$

$$G^<(E) = G(E)[\Gamma_L(E)f_L(E) + \Gamma_R(E)f_R(E)]G(E)^\dagger$$

$$A(E) = i[G(E) - G^\dagger(E)]$$

$$G^> = G(E)[\Gamma_L(E)(1 - f_L(E)) + \Gamma_R(E)(1 - f_R(E))]G(E)^\dagger$$

$$\Sigma_{ph/old}^>(E) = \circ$$

$$\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^\dagger)$$

$$\Sigma_{L,R}^< = \Gamma_{L,R}(E)f_{L,R}(E)$$

به دست آوردن پارامترهای G ، $G^<$ ، A و $G^>$ در شرایط جذب فوتون:

$$\Sigma_{ph/new_{lm}}^>(E) = \sum_{pq} M_{lp} M_{qm} [NG^>_{pq}(E + \hbar\omega) + (N+1)G^>_{pq}(E - \hbar\omega)]$$

$$\Sigma_{ph/new_{lm}}^<(E) = \sum_{pq} M_{lp} M_{qm} [NG^<_{pq}(E - \hbar\omega) + (N+1)G^<_{pq}(E + \hbar\omega)]$$

$$\Sigma_{ph}(E) = -(i/\gamma)(\Sigma_{ph}^> + \Sigma_{ph}^<)$$

$$G(E) = [(E - \circ^+)I - H - \Sigma_L - \Sigma_R - \Sigma_{ph}(E)]^{-1}$$

$$G^< = G(E)[\Gamma_L(E)f_L(E) + \Gamma_R(E)f_R(E) + \Sigma_{ph}^<(E)]G(E)^\dagger$$

$$G^> = G(E)[\Gamma_L(E)(1 - f_L(E)) + \Gamma_R(E)(1 - f_R(E)) + \Sigma_{ph}^>(E)]G(E)^\dagger$$

$$A(E) = i[G(E) - G^\dagger(E)]$$

$$error_\gamma(E) = \Sigma_{ph/new_{lm}}^>(E) - \Sigma_{ph/old_{lm}}^>(E)$$

$$error_\gamma(E) = \Sigma_{ph/new_{lm}}^<(E) - \Sigma_{ph/old_{lm}}^<(E)$$

$$Error = \sum_E error(E)$$

خیر

بله

$$Error \leq \epsilon$$

$$I_{L,R} = Trace[\Sigma_{L,R}^< A] - Trace[\Gamma_{L,R} G^<]$$

فصل ۳

نتیجه‌ها و تفسیرها

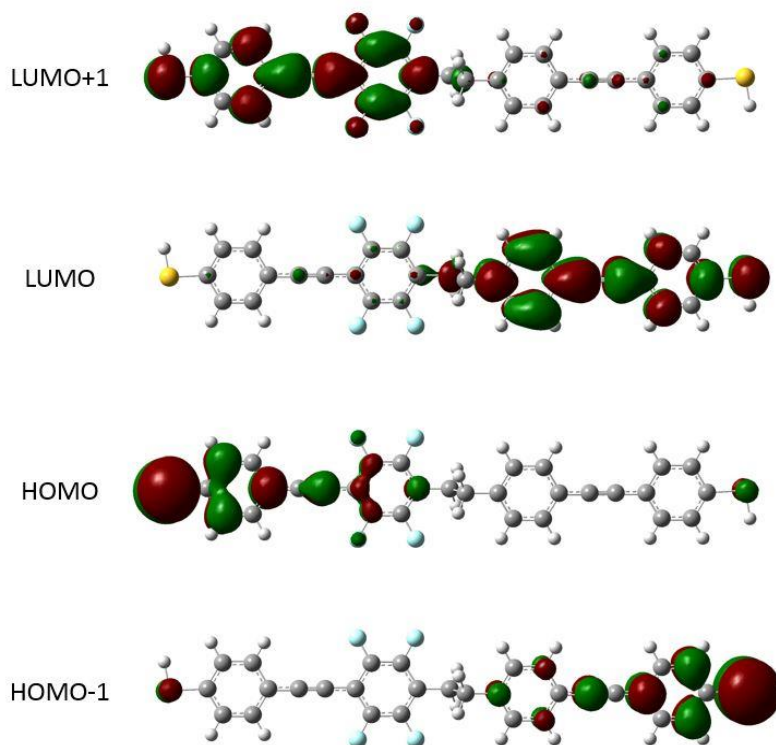
۱-۳ مقدمه

در این بخش به بررسی نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی افزاره در نرم‌افزار متلب و گوسین خواهیم پرداخت. همان‌طور که در شکل (۱-۳) و جدول (۱-۳) نشان داده شده است مولکولی که در این افزاره به کار گرفته شده مولکول $(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$ است که بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از نرم‌افزار گوسین، ترازهای HOMO، LUMO، LUMO+۱ و HOMO-۱ آن به ترتیب دارای انرژی‌های $5/5$ ، $3/2$ ، $2/9$ و $5/8$ هستند و تراز فرمی آن در $5/5$ الکترون‌ولت قرار گرفته است (نتایج انتقال با استفاده از داده‌های مقاله [۱۵] حاصل شده‌اند). هر یک از اوربیتال‌های این مولکول فقط در یکی از بخش‌های چپ و راست مولکول متمرکز شده‌اند. تزیویج بین ترازهای HOMO-۱ و HOMO برابر با $0/01$ الکترون‌ولت و بین ترازهای LUMO و LUMO+۱ برابر با $0/01$ الکترون‌ولت در نظر گرفته شده است. مکان اوربیتال‌های LUMO، HOMO، LUMO+۱ و HOMO+۱ به صورت نقطه‌ای در مرکز بخش‌های طرفین فرض شده است و به ترتیب در جهت x برابر با $6/5$ ، $6/5$ ، $6/5$ و $6/5$ آنگسترم در نظر گرفته شده است که از میانگین‌گیری مکان اتم‌های کربن جهت x در هر یک از بخش‌های چپ و راست مولکول به ازای هر مولکول متمرکز شده در هر بخش به دست آمده است و مرکز مختصات برابر با مرکز مولکول در جهت x فرض شده است (مکان اتم‌های مولکول در جدول (۱-۵) در پیوست الف نشان داده شده است). بر اساس این نتیجه‌ها و داده‌ها می‌توان ماتریس همیلتونی سامانه را در نبود نور و در دمای صفر کلوین به صورت زیر نشان داد:

$$H_0 = \begin{matrix} & & & (1-3) \\ \begin{bmatrix} -2/9 + 0/275eV & -0/01 & -0/01 & -0/01 \\ -0/01 & -5/5 + 0/275eV & -0/01 & -0/01 \\ -0/01 & -0/01 & -3/2 - 0/275eV & -0/01 \\ -0/01 & -0/01 & -0/01 & -5/8 - 0/275eV \end{bmatrix} \end{matrix}$$

که وابستگی همیلتونی سامانه به ولتاژ اعمالی مشهود است. در این ماتریس a برابر با $0/55$ در نظر گرفته شده است [۱۵]. بنا بر رابطه (۳-۲۰) ماتریس نوری سامانه را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$M_{lm} = \begin{bmatrix} \circ & \circ & t & t \\ \circ & \circ & t & t \\ -t & -t & \circ & \circ \\ -t & -t & \circ & \circ \end{bmatrix} \quad (2-3)$$



شکل (۱-۳) تمرکزگرایی اوربیتال‌های مولکولی در ولتاژ صفر ولت.

جدول (۱-۳) انرژی اوربیتال‌های مولکولی

تراز	انرژی [۱۵] (eV)	انرژی (eV)	میانگین مکانی (A°)
HOMO	-۵/۵	-۶/۱۱	-۶/۵
LUMO	-۲/۹	-۲/۴۸	۶/۵
-۱ HOMO	-۵/۸	-۶/۴۷	۶/۵
LUMO+۱	-۳/۲	-۱/۵	-۶/۵

که در آن t از رابطه (۳-۲۰) به دست می‌آید و وابسته به فرکانس و شدت نور ورودی است. این افزاره یک مدل WBL است که به موجب آن تزویج الکترودها و مولکول به صورت ثابت در انرژی‌های مختلف در نظر گرفته شده است، از این رو ماتریس‌های تزویج الکترودها و ترازهای مولکولی به صورت زیر در نظر گرفته شده‌اند [۱۵]:

$$\Gamma_R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0/1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0/1 \end{bmatrix} \quad \Sigma_R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0/0.5i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0/0.5i \end{bmatrix} \quad (3-3)$$

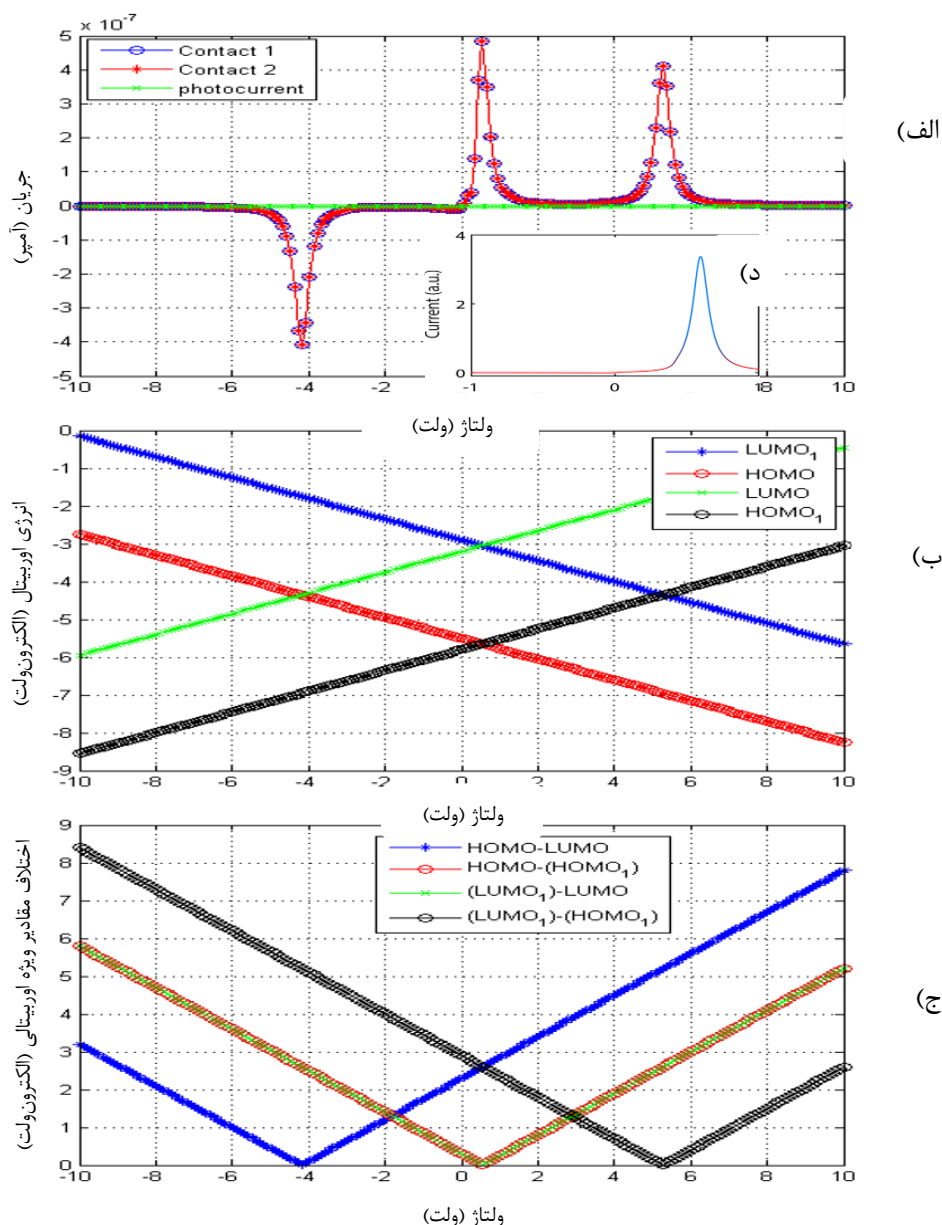
$$\Gamma_L = \begin{bmatrix} 0/1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0/1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \Sigma_L = \begin{bmatrix} -0/0.5i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0/0.5i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4-3)$$

۳-۲ نتیجه‌ها و تحلیل

۳-۲-۱ مشخصه جریان-ولتاژ در نبود نور

در شکل (۳-۲-الف) منحنی جریان ولتاژ افزاره در شرایط تاریک رسم شده است. جریان در ولتاژهای ۴/۲- و ۵۵/۰ و ۵/۲۷ ولت دارای قله‌هایی است. این قله‌ها زمانی شکل می‌گیرند که بین ترازهای مولکول تشدید رخ می‌دهد. اگر منحنی جریان-ولتاژ افزاره را در کنار منحنی انرژی ترازهای مولکول بر حسب ولتاژ (شکل (۳-۲-ب)) قرار گیرد کاملاً مشهود می‌شود که تشدید جریان در ولتاژهایی رخ داده است که اختلاف انرژی بین دو تراز از ترازهای مولکول به مقدار صفر رسیده است و بنا بر منحنی اختلاف مقادیر ویژه همیلتونی افزاره بر حسب ولتاژ که در شکل (۳-۲-ج) نشان داده شده است اختلاف مقادیر ویژه ترازهای مربوطه در ولتاژهای تشدید به حداقل مقدار ۲۷ کاهش پیدا

کرده است. می‌توان گفت زمانی که این اتفاق رخ دهد اوربیتال‌های مربوطه هم انرژی شده و در سراسر مولکول پخش می‌شوند. از آنجایی که انرژی این اوربیتال‌ها دارای تلاقی هستند و همچنین حالت‌های مکانی نیز در کل مولکول پخش شده اند احتمال عبور الکترون از یک تراز به تراز دیگر و به عبارتی انتقال الکترون از یک بخش مولکول به بخش دیگر آن افزایش یافته که این امر در دامنه ولتاژهای تشدید به ماکزیمم مقدار خود رسیده است.

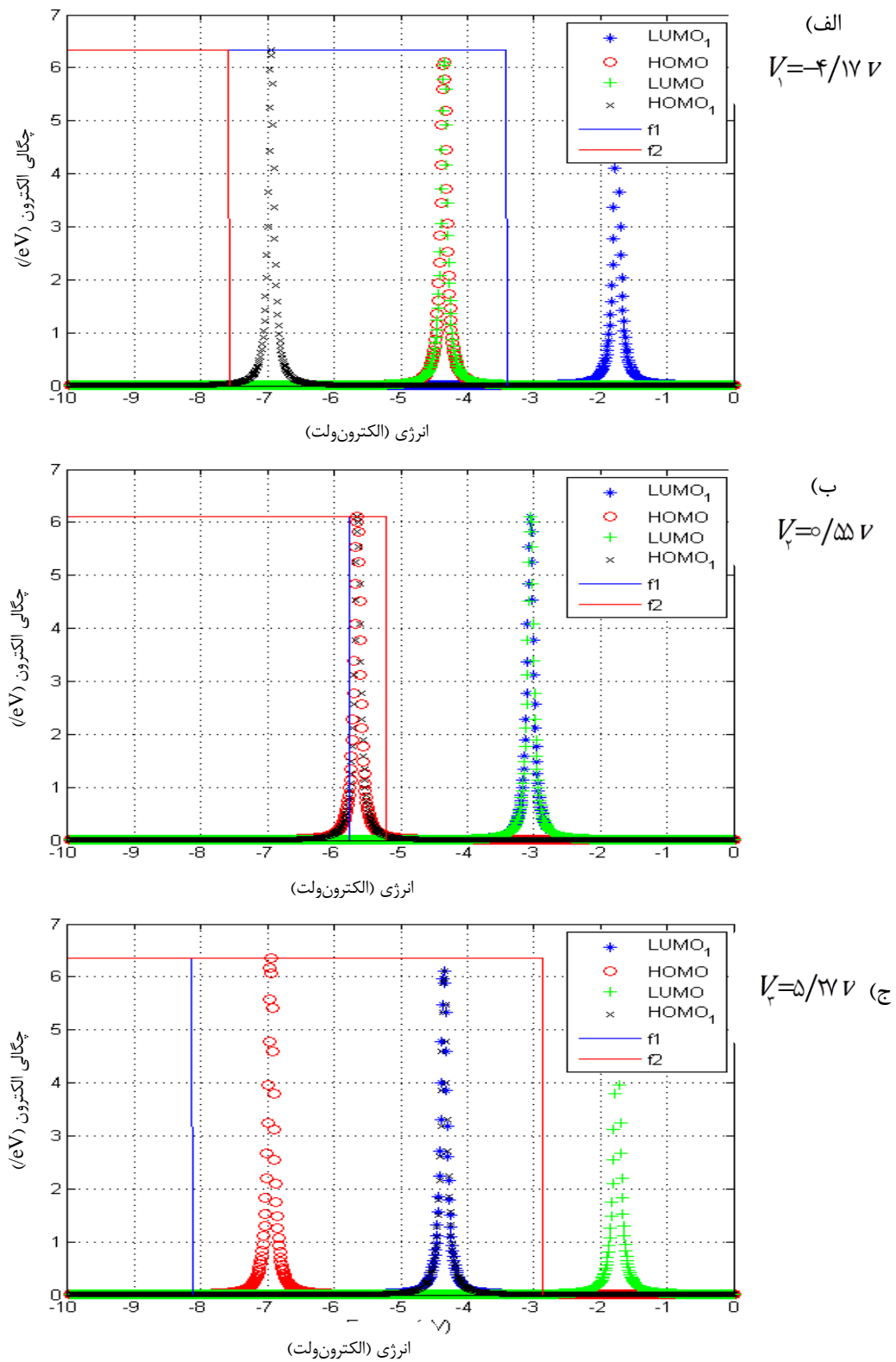


شکل (۲-۳) الف) منحنی جریان- ولتاژ افزاره در نبود نور. ب) تغییرات انرژی اوربیتال‌های مولکول بر حسب ولتاژ. ج) اختلاف مقادیر ویژه زوج‌های اوربیتالی بر حسب ولتاژ. د) منحنی جریان- ولتاژ مربوط به افزاره با چشم‌پوشی از ترازهای LUMO و LUMO+۱ [۱۵].

در شکل (۳-۲-الف) هر یک از قله‌ها ناشی از تزویج زوج‌های اوربیتالی است. به عبارتی در ولتاژ ۴/۱۷- ولت جریان ایجاد شده در افزاره صرفاً به دلیل تزویج ترازهای HOMO_LUMO است و انتقال الکترون صرفاً از طریق این اوربیتال‌ها صورت می‌پذیرد. در ولتاژ ۵/۵۵ ولت انتقال ناشی از تزویج زوج‌های HOMO+۱ و HOMO و LUMO_ LUMO+۱ است و در ولتاژ ۵/۲۷ ولت انتقال ناشی از تزویج در اوربیتال‌های LUMO+۱ و HOMO-۱ است.

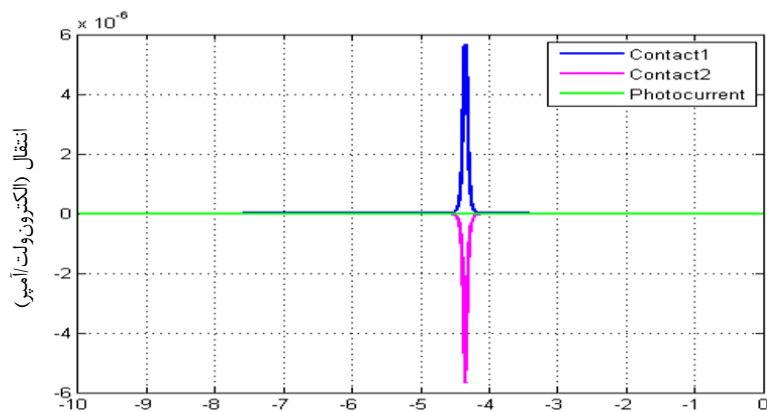
نکته‌ای که در اینجا حائز اهمیت است دو برابر نبودن ماکزیمم جریان در ولتاژ ۵/۵۵ ولت نسبت به ماکزیمم جریان در ولتاژهای ۵/۲۷ و ۴/۱۷- ولت است در حالی که در ولتاژ ۵/۵۵ دو زوج اوربیتالی در تشدید نسبت به یکدیگر قرار دارند ولی در دو ولتاژ دیگر تنها یک زوج در تشدید هستند. علت این است که در ولتاژ ۵/۵۵ دو زوج در تشدید نسبت به هم نقش دارند اما بایستی به این نکته دقت کرد که زوج LUMO_LUMO+۱ به صورت کامل در دسترس الکترودها قرار ندارد و تنها قسمتی از آن به دلیل پهن‌شدگی ترازها در دسترس الکترودها قرار گرفته‌اند.

منحنی جریان- ولتاژ نشان داده شده در شکل (۳-۲-الف) در مقایسه با منحنی جریان- ولتاژی که در مقاله [۱۵] برای مولکولی مشابه به دست آمده است (شکل (۳-۲-د) دارای قله‌های P_1 و P_2 است. علت این اختلاف در وجود قله‌ها در نظر گرفته نشدن ترازهای LUMO و LUMO+۱ در مقاله [۱۵] است. در نمودار شکل (۳-۳) DoS افزاره در ولتاژ مختلف ۵/۲۷، ۴/۱۷ و ۵/۵۵- ولت نشان داده شده است. در این نمودار اثر در دسترس بودن اوربیتال‌های مولکولی در انتقال افزاره کاملاً مشهود است. در ولتاژ ۴/۱۷- ولت ترازهایی که در دسترس الکترودها قرار دارند ترازهای HOMO، LUMO و HOMO-۱ هستند. اما فقط زوج HOMO_LUMO در انتقال نقش ایفا می‌کنند. چرا که برای انتقال هم باید شرط در دسترس بودن ترازها برقرار باشد و هم اینکه شرط انتقال الکترون از یک بخش مولکول به بخش دیگر مولکول که همان حالت تشدید است برقرار باشد. در این ولتاژ فقط زوج HOMO_LUMO این دو شرط را برآورده کرده است و ترازهای HOMO-۱ و LUMO+۱ یکی از دو شرط را دارا نیستند. در ولتاژ ۵/۵۵ ولت هر چهار اوربیتال شرط تشدید را دارند اما فقط زوج HOMO_HOMO-۱ شرط در دسترس الکترودها بودن را دارا است و به همین ترتیب در ولتاژ ۵/۲۷ ولت زوج HOMO-۱ و LUMO+۱ هر دو شرط فوق را برآورده کرده‌اند و انتقال الکترون را از الکترودی به الکترودها موجب شده‌اند. در شکل (۳-۳-د) منحنی انتقال افزاره به ازای ولتاژ ۴/۱۷- ولت رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود انتقال در انرژی‌هایی صورت گرفته است که اوربیتال‌های تزویج شده در آن قرار دارند.

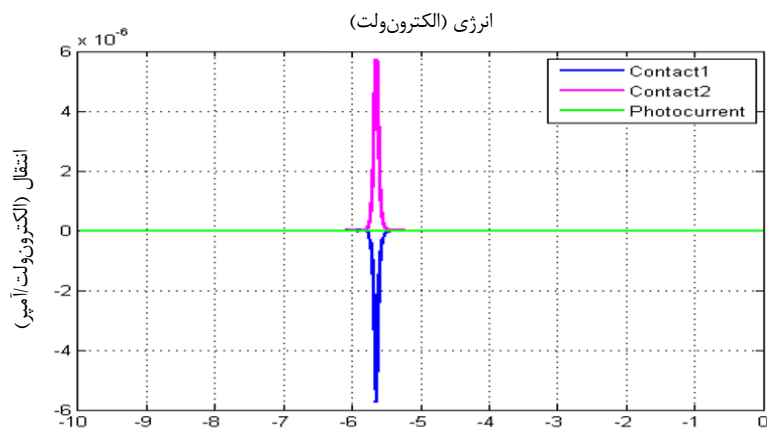


شکل (۳-۳) منحنی DoS در ولتاژهای الف) $V_1 = -4/17 \text{ V}$ ، ب) $V_1 = 0/55 \text{ V}$ ، ج) $V_1 = 5/27 \text{ V}$

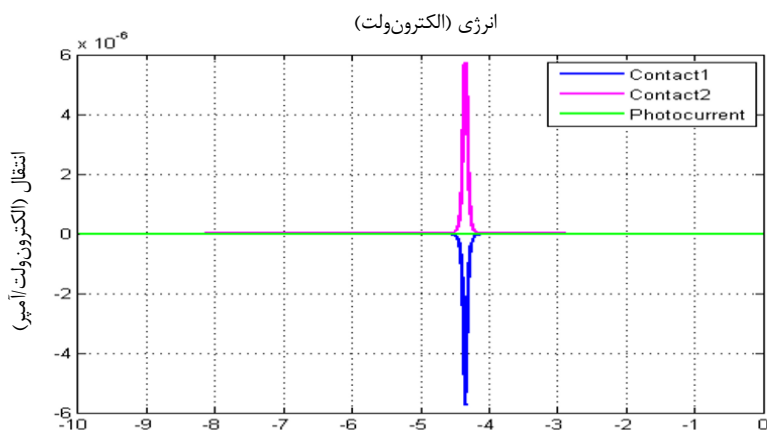
در شکل (۳-۴) منحنی انتقال افزاره به ازای ولتاژهای ۵/۲۷، ۰/۵۵ و -۴/۱۷ ولت رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود انتقال در انرژی‌هایی صورت گرفته است که انرژی اوربیتال‌های تزویج شده در آن محدوده قرار دارند.



(الف)
 $V_p = -4/17 \text{ V}$



(ب)
 $V_p = 0/55 \text{ V}$

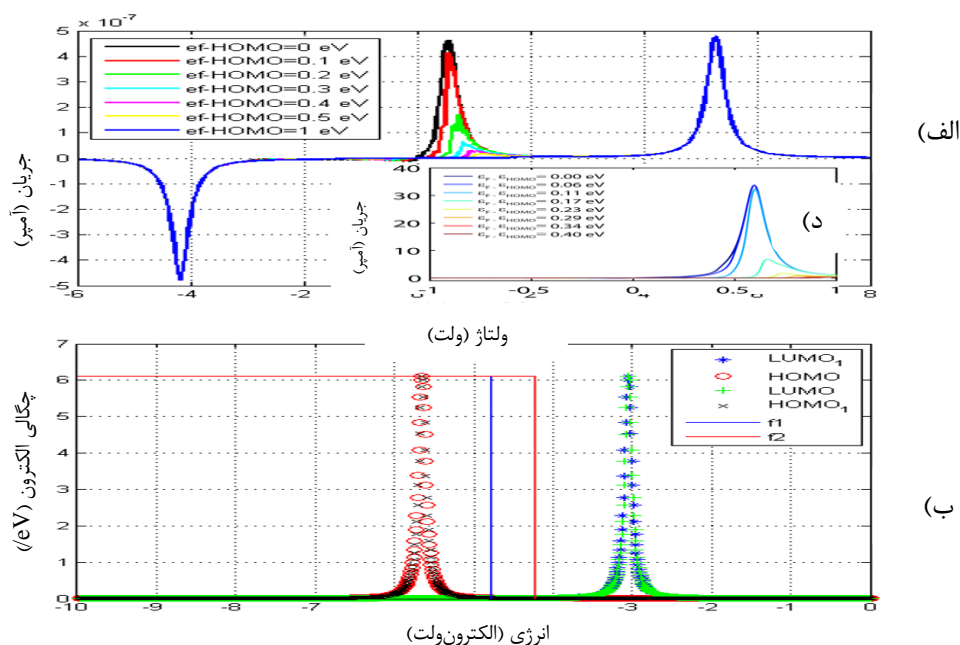


(ج)
 $V_p = 5/27 \text{ V}$

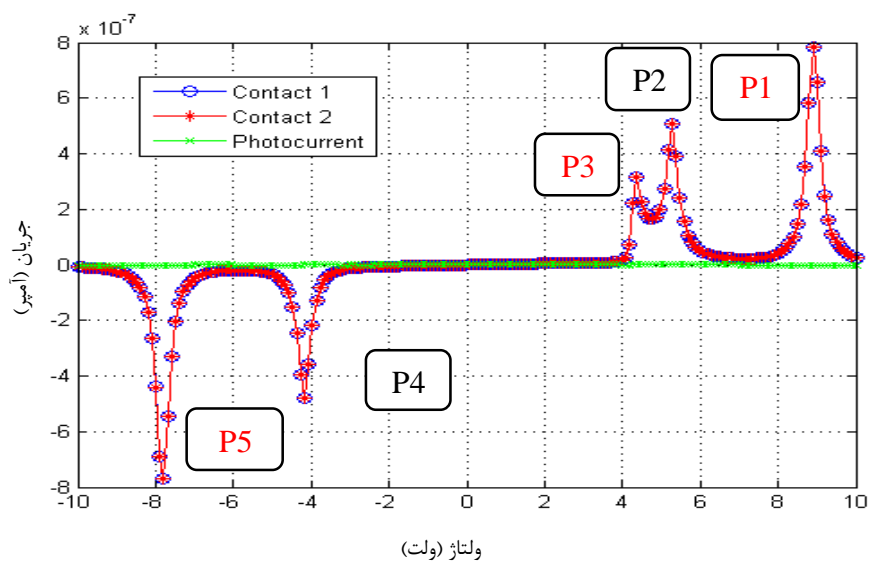
شکل (۳-۴) منحنی انتقال افزاره در ولتاژهای الف) $V_p = -4/17 \text{ V}$ ، ب) $V_p = 0/55 \text{ V}$ ، ج) $V_p = 5/27 \text{ V}$

۳-۲-۲ اثر هم‌ترازی

همان‌طور که در شکل (۳-۵) نشان داده شده است، افزایش اختلاف تراز فرمی افزاره با تراز HOMO از ۰ تا ۱ الکترون ولت موجب افزایش ولتاژ قله میانی می‌شود که این امر همراه با کاهش جریان ماکزیم همراه است به گونه‌ای که در اختلاف انرژی‌های بیش از ۰/۵ الکترون ولت قله جریان میانی به صفر میل می‌کند. علت این امر این است که با افزایش اختلاف انرژی ترازهای HOMO و فرمی، ترازهای تزویج شده HOMO-۱ و HOMO که قله میانی را در جریان ایجاد می‌کرد از دسترس الکترودها خارج می‌شود و از این رو هرچه این اختلاف بیشتر شود مقدار کمتری از DoS مربوط به این ترازها در بین انرژی الکتروشیمیایی الکترودها قرار می‌گیرد. در شکل (۳-۳ب) DoS افزاره در ولتاژ ۰/۵۵ و اختلاف تراز HOMO و فرمی الکترون ولت نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که زوج HOMO-HOMO-۱ از دسترس ترازهای فرمی الکترودها خارج شده‌اند و این امر موجب کاهش جریان افزاره با افزایش اختلاف تراز فرمی و HOMO شده است. از این رو می‌توان گفت که در این افزاره تراز فرمی الکترودها می‌تواند در ایجاد دیود تونلی نقش به‌سزایی را ایفا نماید. به گونه‌ای که با تغییر نوع الکترودها بسته به تابع کار می‌توان خاصیت تشدید در این افزاره را در ولتاژهایی ایجاد و یا حذف نمود.



شکل (۳-۵) الف) اثر هم‌ترازی در منحنی جریان-ولتاژ (ب) از دسترس خارج شدن زوج HOMO-HOMO-۱ با افزایش اختلاف انرژی HOMO و انرژی فرمی (تراز فرمی ۱ الکترون ولت بالاتر از HOMO). د) اثر هم‌ترازی در [۱۵].



شکل (۳-۶) ایجاد قله‌های جریان ناشی از نور ورودی تک‌مد (تراز فرمی ۱ الکترون ولت بالاتر از HOMO).

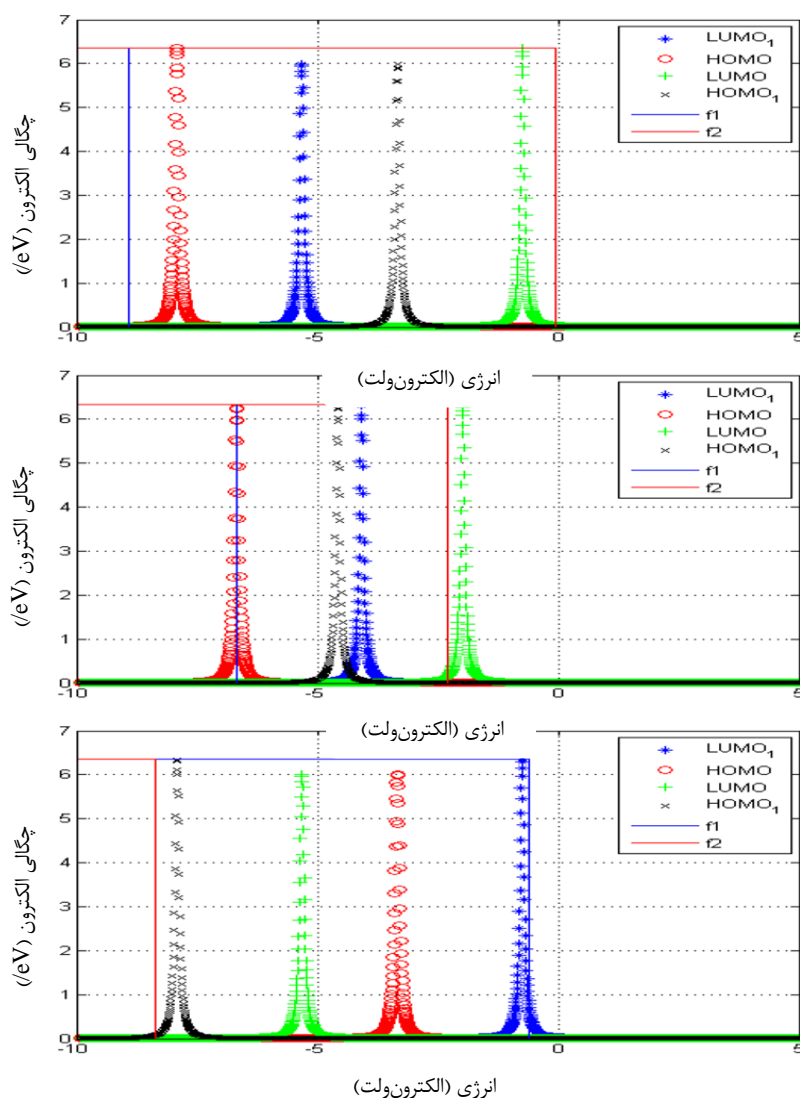
۳-۲-۳ منحنی جریان-ولتاژ در نور تک‌مد

در قسمت دوم این بخش دیدیم که منحنی جریان ولتاژ افزاره یک رفتار دیودی تونلی تشدیدی را از خود نشان داد. حال بایستی دید زمانی که نور تک‌فرکانس به سامانه اضافه می‌شود منحنی جریان-ولتاژ نسبت به شرایط تاریک چه تغییری دارد.

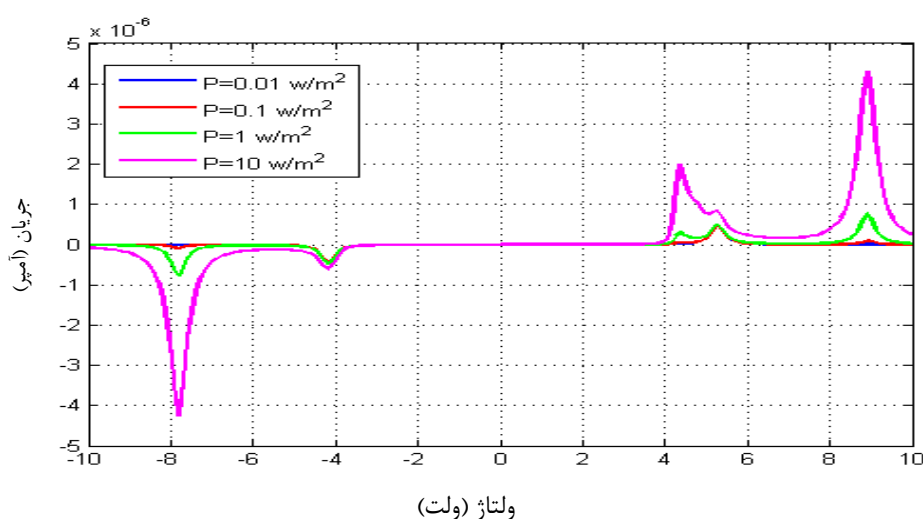
در شکل (۳-۶) منحنی جریان-ولتاژ افزاره که در معرض یک نور با انرژی ۲ الکترون ولت و طول موج ۵۹۰ نانومتر قرار گرفته، نشان داده شده است. هنگامی که اختلاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی برابر با انرژی نور ورودی شود آنگاه انتقال الکترون به صورت غیرالاستیک را شاهد هستیم که این انتقال غیرالاستیک تنها بخشی از منحنی جریان-ولتاژ افزاره را شامل می‌شود که عامل آن نور است و فرکانس و شدت نور ورودی در این انتقال نقش اساسی را ایفا می‌کند و انتقال الاستیک نیز به قوت خود باقی است و ممکن است تداخلاتی با انتقال غیرالاستیک داشته باشد و از آن تاثیر بپذیرد. از این رو منحنی جریان-ولتاژ افزاره همانند یک ترانزیستور نوری عمل می‌کند که با توجه به فرکانس و شدت نور ورودی می‌تواند قله‌هایی را در منحنی جریان-ولتاژ افزاره ایجاد نماید.

قله‌های جریان P_1 ، P_2 و P_3 قله‌هایی هستند که با جذب نور ورودی و افزایش نرخ انتقال الکترون از ترازهایی با انرژی بالاتر به ترازهای پایین‌تر ایجاد شده‌اند و قله‌های P_4 و P_5 ، قله‌هایی هستند که در

اثر انتقال الاستیک در منحنی جریان ولتاژ پدید آمده‌اند. قله‌های P_1 ، P_2 و P_3 زمانی ایجاد می‌شوند که اختلاف انرژی حداقل دو اوربیتال از اوربیتال‌های مولکول در محدوده فرکانس نور ورودی باشند و انرژی این اوربیتال‌ها در بین انرژی الکتروشیمیایی الکترودها قرار گیرد. منحصرأ، در این نمودار زمانی که اختلاف انرژی دو اوربیتال از اوربیتال‌های مولکول که هر یک در یک بخش از مولکول متمرکز شده‌اند (و با هم تلاقی ندارند) در محدوده انرژی فوتون یعنی ۲ الکترون ولت باشد انتقال الکترونی شکل می‌گیرد که در آن گسیل الکترون غالب است و این امر را می‌توان در شکل (۳-۷) برای ولتاژهایی که در آن قله‌های جریان P_1 ، P_2 و P_3 به وجود آمده‌اند مشاهده نمود.



شکل (۳-۷) نمودار DoS به ازای ولتاژهای اعمالی P_1 ، P_2 ، P_3

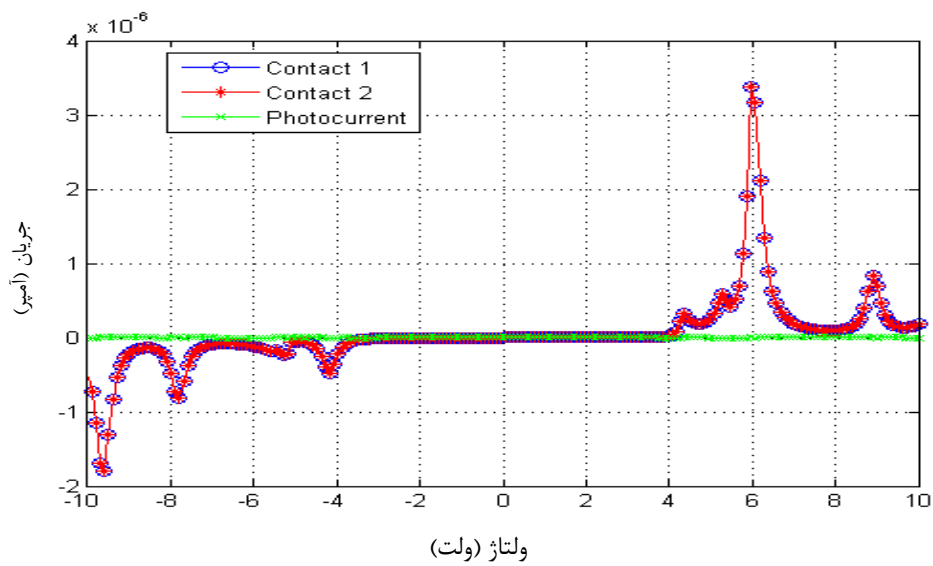


شکل (۳-۸) افزایش اندازه قله‌های جریان با افزایش توان نور ورودی

در شکل (۳-۸) تغییرات منحنی جریان-ولتاژ به ازای توان‌های مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش توان نور ورودی، اندازه قله‌های جریان نیز افزایش می‌یابد.

۳-۲-۴ مشخصه جریان-ولتاژ در نور دو مد

زمانی که نور ورودی شامل ۲ فرکانس باشد آنگاه انتظار می‌رود که افزاره در ولتاژهایی جریان را از خود عبور دهد که اختلاف انرژی زوج‌های اوربیتالی حداقل برابر با انرژی یکی از فوتون‌ها باشد. به عبارتی اگر دو فوتون با انرژی‌های ۳ و ۲ الکترون‌ولت داشته باشیم آنگاه انتقال ناشی از جذب فوتون زمانی رخ می‌دهد که اختلاف انرژی یک زوج اوربیتالی با شرایطی که در نور تک‌مد بیان شد برابر با ۳ و یا ۲ الکترون‌ولت باشد. در شکل (۳-۹) مشخصه جریان-ولتاژ افزاره به ازای نور ورودی با انرژی‌های فوتونی ۳ و ۲ الکترون‌ولت نشان داده شده است. با مقایسه این منحنی و منحنی آمده در شکل (۳-۶) برای نور تک‌فرکانس، مشاهده می‌شود که با افزوده شدن نور با انرژی فوتونی ۳ الکترون‌ولت قله‌هایی جدید در جریان افزاره ایجاد شده است که ناشی از نور ۳ الکترون‌ولت است.



شکل (۳-۹) افزایش تعداد قله‌های جریان با افزایش مدهای نور ورودی

در این مدل‌سازی بازده کوانتومی این افزاره به ازای نور تک‌مد با انرژی ۳ الکترون ولت ۰/۸ درصد محاسبه شد و ولتاژ مدار باز این مدل ۲/۶ ولت است.

فصل ۴

جمع بندي و پيشنهادها

۱-۴ جمع‌بندی

در این تحقیقات یک افزاره تک‌مولکولی را با استفاده از روش‌های NEGF و DFT به منظور بررسی خواص نوری آن مدل‌سازی نمودیم. در شبیه‌سازی DFT که با استفاده از نرم‌افزار گوسین صورت گرفت مشخص شد که در محدوده ولتاژ اعمالی فقط ترازهای مولکولی HOMO, LUMO, LUMO+۱ و HOMO-۱ در انتقالات الکترونی نقش ایفا می‌کنند و باقی ترازهای مولکول به دلیل در دسترس نبودن در محدوده پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها در انتقالات الکترونی شرکت ندارند. همچنین مشاهده شد که در ولتاژ صفر ترازهای HOMO و LUMO+۱ در یک سمت مولکول و ترازهای HOMO-۱ و LUMO در سمت دیگر تمرکز یافته‌اند.

در شبیه‌سازی NEGF که توسط نرم‌افزار متلب صورت گرفت از نتیجه‌های شبیه‌سازی گوسین استفاده شد. نتیجه‌های حاصل از این شبیه‌سازی در قسمت اول نشان داد که انتقالات الکترونی در این افزاره از دو بخش الاستیک و غیرالاستیک تشکیل می‌شود. انتقالات الاستیک زمانی رخ می‌دهد که حداقل دو اوربیتال از اوربیتال‌های مولکول که در ولتاژ صفر در سمت‌های مختلف تمرکز داشتند با توجه به تغییرات ولتاژ، انرژی یکسان به خود بگیرند. همان‌طور که در پایان‌نامه بیان شده است در ولتاژی که انرژی ترازهای مولکولی در آن یکسان است اوربیتال‌های مولکولی از تمرکز در یک سمت مولکول خارج شده و در کل مولکول پخش می‌شوند. این امر به الکترون این امکان را می‌دهد که در چنین ولتاژهایی از یک الکتروده به یک اوربیتال و از آن به اوربیتال دیگر انتقال یابد و در نهایت به الکتروده دیگر منتقل شود. این شرط که انتقال الاستیک زمانی صورت می‌گیرد که زوج‌های اوربیتالی دارای انرژی یکسان باشند، موجب شد که جریان در محدوده خاصی از ولتاژ شکل بگیرد. به عبارتی ما فقط در محدوده ولتاژهایی، جریان را مشاهده نمودیم که به ازای آن‌ها ترازهای اوربیتالی با هم در تلاقی بودند. این خاصیت موجب ایجاد مقاومت منفی در این افزاره شد که این افزاره را گزینه خوبی در تولید اسیلاتورهای مولکولی قرار داد.

انتقال غیرالاستیک زمانی رخ می‌دهد که اختلاف انرژی اوربیتال‌های مزدوج در محدوده‌ی انرژی فوتون ورودی باشند. در شرایطی که افزاره بایاس می‌شود انتقال ناشی از گسیل الکترون از اوربیتالی با انرژی بالاتر و انتقال به انرژی پایین‌تر است و در حدود 10^6 نانوامپر است. انتقال ناشی از برانگیختگی

نزدیک به 10^5 پیکوآمپر است که در مقایسه با انتقال گسیل اندک است. مشاهده شد که در انتقال غیرالاستیک نیز همانند شرایط الاستیک قله‌های جریان شکل می‌گیرند که منشاء آن جذب فوتون است. مشاهده شد که هر چه توان نور ورودی بیشتر شود اندازه قله‌ها بیشتر می‌شود و با تغییر انرژی فوتون مکان ایجاد قله در منحنی جریان بسته به اختلاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی تغییر می‌یابد. در این تحقیقات، شبیه‌سازی‌ها برای دو حالت نور تک‌فرکانس و نور دو فرکانس انجام شد. در نتیجه‌های شبیه‌سازی با نور دو فرکانس دیده شد که افزایش تعداد فرکانس‌ها منجر به افزایش تعداد قله‌های جریان می‌شود. در واقع نتیجه‌ها نشان می‌داد که این افزاره به فرکانس‌های مختلف در ولتاژهای مختلف جواب می‌دهد و قله‌های مربوط به هر فرکانس با فرکانس دیگر متفاوت و قابل تمییز است. از این رو می‌توان این افزاره را برای اولین بار به عنوان یک تشخیص‌گر نوری تک‌مولکولی معرفی نمود که مهم‌ترین دست آورد این مدل‌سازی محسوب می‌شود. بازده کوانتومی این افزاره به ازای نور با انرژی ۳ الکترون‌ولت برابر با $0.8/100$ درصد محاسبه شد.

مرجعها

مرجع‌ها

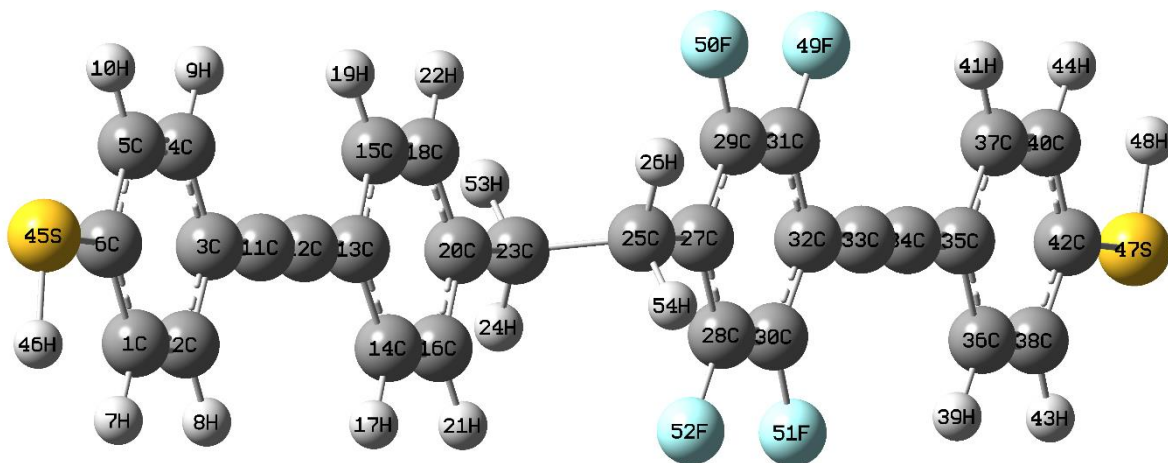
- [1] M. Baldo, Introduction to nanoelectronics: MIT OpenCourseWare, 2011.
- [2] A. Y. Goharrizi, M. Zoghi, and M. Saremi, "Armchair graphene nanoribbon resonant tunneling diodes using antidote and BN doping," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 63, pp. 3761-3768, 2016.
- [3] N. Cavassilas, F. Michelini, and M. Bescond, "Modeling of nanoscale solar cells: The Green's function formalism," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 6, p. 011203, 2014.
- [4] C. N. Raju and A. Chatterjee, "Quantum dissipative effects on non-equilibrium transport through a single-molecular transistor: The Anderson-Holstein-Caldeira-Leggett model," *Scientific reports*, vol. 6, p. 18511, 2016.
- [5] G. Haldas, A. Kolek, D. Pierścińska, P. Gutowski, K. Pierściński, P. Karbownik, et al., "Analysis of electronic transport in a single-phonon resonance mid-IR quantum cascade laser," in *Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD)*, 2016 International Conference on, 2016, pp. 133-134.
- [6] P. Vogl and T. Kubis, "The non-equilibrium Green's function method: an introduction," *Journal of computational electronics*, vol. 9, pp. 237-242, 2010.
- [7] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X. Guo, "Molecular-scale electronics: from concept to function," *Chem. Rev.*, vol. 116, pp. 4318-4440, 2016.
- [8] X. Chen, M. Roemer, L. Yuan, W. Du, D. Thompson, E. Del Barco, et al., "Molecular diodes with rectification ratios exceeding 10 (5) driven by electrostatic interactions," *Nature nanotechnology*, vol. 12, p. 797, 2017.
- [9] B. t. Roubinet, M. Weber, H. Shojaei, M. Bates, M. L. Bossi, V. N. Belov, et al., "Fluorescent Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Single-Molecule Localization Microscopies with Optical Superresolution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 6611-6620, 2017.
- [10] J. Sobek, H. Rehrauer, S. Schauer, D. Fischer, A. Patrignani, S. Landgraf, et al., "Single-molecule DNA hybridisation studied by using a modified DNA sequencer: a comparison with surface plasmon resonance data," *Methods and Applications in Fluorescence*, vol. 4, p. 015002, 2016.
- [11] E. A. Sprague-Klein, M. O. McAnally, D. V. Zhdanov, A. B. Zrimsek, V. A. Apkarian, T. Seideman, et al., "Observation of Single Molecule Plasmon-Driven Electron Transfer in Isotopically Edited 4, 4'-Bipyridine Gold Nanosphere Oligomers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 15212-15221, 2017.
- [12] A. B. Taylor and P. Zijlstra, "Single-molecule plasmon sensing: current status and future prospects," *ACS sensors*, vol. 2, pp. 1103-1122, 2017.
- [13] N. Darwish, A. C. Aragonès, T. Darwish, S. Ciampi, and I. Díez-Pérez, "Multi-responsive photo- and chemo-electrical single-molecule switches," *Nano letters*, vol. 14, pp. 7064-7070, 2014.
- [14] Y. Kim, T. J. Hellmuth, D. Sysoiev, F. Pauly, T. Pietsch, J. Wolf, et al., "Charge transport characteristics of diarylethene photoswitching single-molecule junctions," *Nano letters*, vol. 12, pp. 3736-3742, 2012.
- [15] M. L. Perrin, E. Galan, R. Eelkema, F. Grozema, J. M. Thijssen, and H. S. van der Zant, "Single-molecule resonant tunneling diode," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 5697-5702, 2015.
- [16] G. Luo and K. Park, "Magnetic-anisotropy-induced spin blockade in a single-molecule transistor," *Physical Review B*, vol. 94, p. 174412, 2016.
- [17] J.-P. Poizat, H. Nguyen, N. Malik, T. Grange, E. Dupuy, D. Tumanov, et al., "Ultra-low power optical transistor using a single quantum dot embedded in a photonic wire," in *Quantum Information and Measurement*, p. QT2B. 2, 2017.

- [18] S. Wickenburg, J. Lu, J. Lischner, H.-Z. Tsai, A. A. Omrani, A. Riss, et al., "Tuning charge and correlation effects for a single molecule on a graphene device," *Nature communications*, vol. 7, p. 13553, 2016.
- [19] Q. Xu, G. Scuri, C. Mathewson, P. Kim, C. Nuckolls, and D. Bouilly, "Single Electron Transistor with Single Aromatic Ring Molecule Covalently Connected to Graphene Nanogaps," *Nano letters*, vol. 17, pp. 5335-5341, 2017.
- [20] A. Vezzoli, R. J. Brooke, N. Ferri, S. J. Higgins, W. Schwarzacher, and R. J. Nichols, "Single-molecule transport at a rectifying GaAs contact," *Nano letters*, vol. 17, pp. 1109-1115, 2017.
- [21] R. Rieger, "Extended donor and acceptor molecules for organic electronics," Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2009.
- [22] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, et al., "Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks," *Nature Reviews Materials*, vol. 1, p. 15018, 2016.
- [23] S. Savagatrup, A. D. Printz, T. F. O'Connor, A. V. Zaretski, D. Rodriguez, E. J. Sawyer, et al., "Mechanical degradation and stability of organic solar cells: molecular and microstructural determinants," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 55-80, 2015.
- [24] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chemical Physics Letters*, vol. 29, pp. 277-283, 1974.
- [25] M. Iwane, S. Fujii, and M. Kiguchi, "Molecular Diode Studies Based on a Highly Sensitive Molecular Measurement Technique," *Sensors*, vol. 17, p. 956, 2017.
- [26] M. Kondratenko, "Donor-acceptor Dyads for Molecular Rectifying Devices," McGill University Libraries, 2011.
- [27] M. L. Perrin, E. Galán, R. Eelkema, J. M. Thijssen, F. Grozema, and H. S. van der Zant, "A gate-tunable single-molecule diode," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 8919-8923, 2016.
- [28] H. Bai, Y. Wang, P. Cheng, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan, "Acceptor-donor-acceptor small molecules based on indacenodithiophene for efficient organic solar cells," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 8426-8433, 2014.
- [29] J. Nelson and J. Kirkpatrick, "Analysis of the photovoltaic efficiency of a molecular solar cell based on a two-level system," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 79, pp. 15-20, 2004.
- [30] C. Monokroussos, R. Gottschalg, A. Tiwari, G. Friesen, D. Chianese, and S. Mau, "The effects of solar cell capacitance on calibration accuracy when using a flash simulator," in *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*, 2006, pp. 2231-2234.
- [31] Johannesson, H., *Second quantization (the occupation-number representation)*, 2013.
- [32] A. Z. Thong, M. S. Shaffer, and A. P. Horsfield, "HOMO-LUMO coupling: the fourth rule for highly effective molecular rectifiers," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 8119-8125, 2017.
- [33] Y. Li, J. A. Mol, S. C. Benjamin, and G. A. D. Briggs, "Interference-based molecular transistors," *Scientific reports*, vol. 6, p. 33686, 2016.
- [34] L. E. Henrickson, "Nonequilibrium photocurrent modeling in resonant tunneling photodetectors," *Journal of applied physics*, vol. 91, pp. 6273-6281, 2002.
- [35] G. Mahler and R. Wawer, "Quantum networks: dynamics of open nanostructures," *VLSI Design*, vol. 8, pp. 191-196, 1998.
- [36] D. A. Steck, "Quantum and atom optics," Oregon Center for Optics and Department of Physics, University of Oregon, p. 47, 2007.
- [37] M. Zarei and M. Sharifi, "Defect-based graphene nanoribbon photodetectors: A numerical study," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 213104, 2016.
- [38] S. Datta, *Quantum transport: atom to transistor*: Cambridge University Press, 2005.
- [39] N. Zettili, "Quantum mechanics: concepts and applications," Ed: AAPT, 2003.

پیوست‌ها

پیوست الف

مولکول $1,2-bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$ و مختصات اتم‌های آن در دستگاه کارتزین به ترتیب در شکل (۱-۴) و جدول (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل (۱-۴) مولکول $1,2-bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$

جدول (۴-۱) مختصات اتم‌های مولکول $1,2-bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethane$

شماره اتم	برچسب	X	Y	Z
-				
1	C	11.2344128	-1.1845183	-0.1994870
2	C	9.8504447	-1.2089442	-0.0709790
3	C	9.1162477	-0.0179731	0.0925540
4	C	9.8242498	1.2006419	0.1228290
5	C	11.2067559	1.2263899	-0.0056660
6	C	11.9269929	0.0336328	-0.1683380
7	H	11.7742389	-2.1192443	-0.3244681
8	H	9.3231987	-2.1575953	-0.0964600
9	H	9.2758307	2.1290440	0.2480600
10	H	11.7303439	2.1781400	0.0204380
11	C	7.6995716	-0.0434501	0.2227820
12	C	6.4879285	-0.0631341	0.3333110
13	C	5.0699074	-0.0825651	0.4607850
14	C	4.3528183	-1.2923832	0.3730080
15	C	4.3495413	1.1083890	0.6822890
16	C	2.9678632	-1.3030132	0.5001990
17	H	4.8947063	-2.2186613	0.2084980
18	C	2.9650502	1.0828180	0.8082110
19	H	4.8893404	2.0472731	0.7584650
20	C	2.2486202	-0.1194221	0.7187390
21	H	2.4336252	-2.2483702	0.4336530
22	H	2.4287742	2.0128471	0.9843700
23	C	0.7398071	-0.1329401	0.8139530
24	H	0.3967880	-1.0909461	1.2208161
25	C	0.0658450	0.0879860	-0.5671601
26	H	0.4008740	1.0412800	-0.9846691
27	C	-1.4408561	0.0815990	-0.4871651
28	C	-2.1614132	-1.1127911	-0.4153941
29	C	-2.1882312	1.2603361	-0.4492631
30	C	-3.5460883	-1.1398751	-0.3237091
31	C	-3.5747063	1.2539141	-0.3589521
32	C	-4.2964713	0.0494760	-0.2924571
33	C	-5.7085294	0.0337270	-0.1981600
34	C	-6.9210855	0.0190110	-0.1162360
35	C	-8.3393426	0.0019260	-0.0204480
36	C	-9.0434797	-1.2172371	0.0466200
37	C	-9.0742107	1.2030901	0.0097320
38	C	-10.4285128	-1.2330240	0.1404500
39	H	-8.4910087	-2.1512851	0.0242470
40	C	-10.4605688	1.1871531	0.1038040
41	H	-8.5463816	2.1502602	-0.0413150
42	C	-11.1519289	-0.0308759	0.1700450
43	H	-10.9519828	-2.1837051	0.1909640
44	H	-11.0035998	2.1279202	0.1254930
45	S	13.7006060	0.1471608	-0.3277771
46	H	13.9373141	-1.1748293	-0.4501381
47	S	-12.9275400	-0.1324599	0.2925190
48	H	-13.1665140	1.1947332	0.2817480
49	F	-4.2309313	2.4213422	-0.3333711
50	F	-1.5579131	2.4493342	-0.5065141
51	F	-4.1741293	-2.3212642	-0.2627431
52	F	-1.4938901	-2.2836882	-0.4352991
53	H	0.3986720	0.6502920	1.5014111

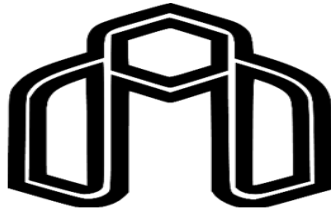
Abstract:

In recent years, molecular electronics has attracted many researchers' attentions due to their complementary with traditional silicon devices. The quantum behavior of these devices provides the basic capabilities in generating molecular optical-single molecular devices, plasmonic quantum resonances, single molecular optical switches, tunnel diodes, and quantum transistors.

In this thesis, a single molecular solar cell was modeled using Density Function Theory (DFT) and Non-Equilibrium Green function (NEGF). In modeling procedure, primarily using the DFT method and simulation in Gaussian software, the states and energies of the two-part molecule at zero voltage point were obtained. Then, using the obtained results of this method, the Hamiltonian of system was formed and using the self-consistent field method and NEGF simulation in MATLAB software, the self-optical energy of the system and also the voltage-current curve of the device in different optical powers was obtained.

According to the results of the simulations, it was found that this device is a single-molecular solar cell with an open-circuit voltage of 2 volts, and also its internal quantum efficiency for a single-mode input light with an energy of 3 electron volt is about 0.8 percent. The results showed that this device has the ability to make negative resistances at different voltages, such that the number and the interval voltage of negative resistance depends on the incoming light frequency and the electrodes' energy alignment (quantization). It was observed that increasing the power of the incoming light lead to an increase in size of the optical peaks, as well as increasing the number of optical modes, the number of peaks in the current-voltage curve increases.

Keywords: NEGF-DFT-single molecule-solar cell.



Shahrood University of Technology
School of Electrical Engineering & Robotic Engineering

Modeling of the single molecule solar cell using Non Equilibrium Green Function

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree
of Master of Science in Micro and Nano Electronic Devices Engineering**

By:
HAMIDREZA NADALI

Supervisor:
Dr. EHSAN RAHIMI

