

## محاسبه رسانندگی و زمان مشخصه تونل‌زنی الکترون از پیوندگاه فلز- مولکول (پلی استیلن) در یک سیم مولکولی

سید احمد کتابی<sup>۱</sup> و ناصر شاه‌طهماسبی<sup>۲</sup>

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه علوم پایه دامغان

E-mail: saketabi@dubs.ac.ir

۲. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

E-mail: nasser@science1.um.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۲/۲/۲۰ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۸/۷)

### چکیده

در این مقاله در چارچوب مدل بستگی قوی و یک روش تابع گرین تعمیم یافته و همچنین استفاده از الگوریتم Lanczos، آثار مربوط به قدرت پیوندگاه فلز- مولکول (MMC) بر گسیل الکترون از طریق یک سیستم فلز- تک مولکول- فلز (MMM) بررسی می‌شود. با کاربرد روش لانداور (Landauer) برخی از خواص رسانندگی مهم این سیستم را به‌عنوان یک سیم مولکولی نیز مطالعه می‌کنیم. نتایج ما نشان می‌دهند که رسانندگی سیم مولکولی به‌صورت نمایی با افزایش طول مولکول کاهش می‌یابد. با پلی استیلن در فاز ترانس (*trans-PA*) به‌عنوان مولکول، یک زمان مشخصه را برای گسیل الکترون از طریق سیستم MMM محاسبه می‌کنیم. این مقیاس زمانی اندازه‌ای از تأخیر در تونل‌زنی الکترون از طریق MMC است. محاسبات ما نشان می‌دهند که رسانندگی سیم مولکولی حساسیت قابل توجهی به قدرت MMC دارد. توجه ما متمرکز بر پیدا کردن رابطه مهم بین این مقیاس زمانی و قدرت پیوندگاه فلز- مولکول می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سیم مولکولی، زمان تونل‌زنی، روش لانداور، تقریب بستگی قوی، الگوریتم Lanczos

### ۱. مقدمه

سوزن *STM* از بالا به مولکولی که روی یک زیرلایه فلزی به‌صورت عمودی قرار گرفته بود، نزدیک و رسانایی آن اندازه‌گیری شد. بیشترین توجه پژوهشگران بر استفاده از مولکولهای منفرد در ساختار سیم مولکولی متمرکز است. در این راستا، به‌ویژه در استفاده از *STM* برای اندازه‌گیری میزان رسانایی تک مولکولها در ساختار فلز- تک مولکول- فلز، کوششهای زیادی به‌عمل می‌آید [۹ و ۱۰]. روشهای جایگزین دیگری نیز برای طراحی ساختار *MMM* ابداع شده‌اند [۱۱-۱۵]. یکی از این روشها که کاربرد بیشتری یافته و امکان استفاده از آن راحتتر است به‌صورت بدام انداختن مولکولهای پلیمری در ترکهای ایجاد شده در سیمهای طلا است [۱۶ و ۱۷]. با هدف بهبود پارامترهایی نظیر افزایش پایداری مکانیکی، رسانندگی و کاربرد سیمهای مولکولی در قطعات الکترونیک مولکولی و نانو

بیش از سه دهه است که پژوهشگران سعی می‌کنند قطعات الکترونیکی را طراحی و عرضه نمایند که دارای اندازه هر چه کوچکتر و همزمان بازده و کارایی هر چه بیشتری باشند. در ۲۰ سال گذشته کوشش زیادی برای درک خواص رسانش الکترونی پلیمرهای همیوگ- $\pi$  به‌عمل آمده است [۱-۴]. این سیستمهای نیمه‌رسانا نقش مهمی در طراحی سیستمهای مولکولی برای کاربردهای الکترونیکی دارند [۵]. سیمهای مولکولی واحدهای ساختاری بنیادی در طراحی قطعات الکترونیکی مولکولی هستند. یک سیم مولکولی نوعی شامل یک مولکول پلیمری است که از طرفین به یک زوج سیم فلزی متصل شده است. از نظر فنی اولین بار به کمک میکروسکوپ تونلی روبشی (*STM*) یک سیم مولکولی ابداع گردید [۶-۸]. برای این منظور نوک

طول میرایی است. در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا، پلی‌استیلن ( $PA$ ) دارای کوچکترین ضریب میرایی است (در ولتاژ  $0.1V$  مقدار  $\gamma = 0.15 A^{-1}$  است که منجر به بزرگترین جریان تونلی  $I \cong 10^{-15} A$  می‌شود). چون در رسانش تونلی برای هر مولکول پلیمری که در ساختار  $MMM$  قرار می‌گیرد یک  $G$  و  $\gamma$  معین و متفاوت با دیگر پلیمرها وجود دارد، بنابراین می‌توان بر اساس این خواص، سیمهای مولکولی را دسته‌بندی نمود. این موضوع منجر به درک بهتری از پدیده ترابری تونلی از طریق یک سد تونلی می‌شود که در حضور یک مولکول نوعی تغییر می‌کند [۳۷]. افزای  $G$  و  $\gamma$  به ترتیب توسط بهینه‌سازی دو انتهای مولکول پلیمری و تغییر در ساختار داخلی آن، امکان ساخت قطعاتی در ابعاد نانومتری را ممکن می‌سازد [۳]. سیستمهای مولکولی که دارای یک  $G$  بزرگ و  $\gamma$  کوچک هستند، جایگزینهای مناسبی برای استفاده به‌عنوان موجبر الکترون مولکولی در قطعات الکترونیکی مولکولی آینده می‌باشند. در سیم مولکولی مدل ما، سازوکار ترابری الکترون از طریق مولکول  $trans-PA$  نیز تونل‌زنی کوآتوم مکانیکی است. زیرا در  $trans-PA$  دایمر شده (پیوست-الف) جفت شدگی الکترون- فونون یک گاف انرژی  $LUMO-HOMO$  القا می‌کند (حدود  $1/4 eV$ ) که در مقایسه با دیگر پلیمرها کوچک است [۱-۳] به طوری که در رژیم ولتاژ پایین، پیوند الکترونی بین مولکول  $trans-PA$  و سیمهای فلزی، پهنای ترازهای انرژی مولکولی را زیاد می‌کند [۳۸] که نتیجه آن افزایش چگالی حالت‌های الکترونی در ترازهای مولکولی خواهد بود. در این صورت به‌ازای هر تراز مولکولی یک کانال تونل‌زنی باز می‌شود. فرآیند تونل‌زنی محتملتر خواهد بود اگر تراز فرمی سیمهای فلزی متصل به مولکول پلیمری در گاف  $HOMO-LUMO$  مولکول قرار گیرد. بنابراین بدیهی است که رسانندگی تونلی به‌طور جدی وابسته به اندازه و مشخصه‌های این گاف است. در این رابطه بررسیهای تجربی و مدل‌سازیهای نظری حاکی از آن است که طلا و مس به‌عنوان اتصالات فلزی در ساختار  $MMM$  مناسبترین فلزات هستند، زیرا آزمایش نشان

الکترونیکی، در چند سال گذشته تحقیقات تجربی، رشد چشمگیری داشته است [۱۶-۱۸-۲۳]. همچنین در این مدت افزایش قابل توجهی در مدل‌سازی سیمهای مولکولی برای پی بردن به ویژه‌گیها و خواص فیزیکی آنها مشاهده می‌شود [۲۴-۲۸]. مولکول  $trans-PA$  به‌عنوان ساده‌ترین مولکول پلیمری همیوگ- $\pi$  بیشترین توجه پژوهشگران را به‌خود جلب نموده و مقالات زیادی در باره خواص ساختاری، الکترونی و رسانایی آن منتشر شده است [۲۹-۳۴]. بیشتر مطالعات متوجه این موضوع بوده است که ناخالصیها و سالیونها چگونه و به چه میزان خواص رسانایی  $trans-PA$  را در سیمهای مولکولی تحت تأثیر قرار می‌دهند. در عین حال عوامل مهم دیگری نیز وجود دارند که تأثیر آنها بر رسانندگی سیمهای مولکولی هنوز به‌طور کامل درک و مطالعه نشده‌اند. در این مقاله برخی از این ویژه‌گیهای مهم را در سیستم فلز- $(trans-PA)$ -فلز  $(M-tPA-M)$  برای ترابری الکترون مطالعه و نتایج مشخصی ارائه می‌کنیم. در مدل ما، رسانندگی سیستم فوق در چارچوب روش لانداور محاسبه می‌شود.

در غیاب پدیده‌هایی نظیر پراکندگی ناکشسان، برهمکنش الکترون- الکترون و عدم وجود آثار مغناطیسی، روش لانداور توصیف درستی از ترابری تک ذره ارائه می‌نماید. این روش یک چارچوب کلی برای محاسبه جریان الکتریکی از طریق رساناهای مزوسکپی است که از طرفین به سیمهای ایده‌آل یک بعدی متصل می‌شوند. فرمول لانداور جریان الکتریکی را به احتمال گسیل برای یک الکترون که از منبع چشمه به‌صورت کشسان و از طریق مولکول به منبع چاه پراکنده می‌شود، ربط می‌دهد. ما با مدل‌سازی یک سیم مولکولی در چارچوب نظریه لانداور، ترابری الکترونها را به‌صورت یک مسئله پراکندگی کشسان تک الکترون در نظر می‌گیریم، سپس احتمال گسیل را با حل مستقیم معادله شرودینگر برای تابع موج الکترون پراکنده شده به‌دست می‌آوریم.

نتایج تجربی [۳۵] و مطالعات نظری [۲۵، ۳۶] نشان می‌دهند که در یک سیم مولکولی نوعی، الکترونها در یک فرآیند تونل‌زنی منتقل می‌شوند و رسانندگی سیم مولکولی از یک قانون نمایی به‌صورت  $G = G_0 e^{-\gamma L}$  پیروی می‌کند که  $L = Na$  طول مولکول،  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$  رسانندگی اتصال فلزی و  $\gamma$  عکس

۱. The Lowest Unoccupied Molecular Orbital

۲. The Highest Occupied Molecular Orbital

همسایه‌ها، هامیلتونی  $H_m$  پیشنهادی برای آنها به صورت زیر داده می‌شود:

$$H_m = \sum_j e_j c_j^\dagger c_j + \sum_j h_{j+1,j} (c_{j+1}^\dagger c_j + c_j^\dagger c_{j+1}), \quad (2)$$

که  $c_j$  ( $c_j^\dagger$ ) عملگر نابودی (خلق) یک الکترون در جایگاه  $j$  ام،  $e_j$  انرژی جایگاهی و  $h_{j,j\pm 1}$  انرژی انتقال نزدیکترین همسایه بین جایگاههای  $j$  ام و  $(j\pm 1)$  ام است. برای یک سیم فلزی نوعی از هر نظر کامل، ما  $e_j = e$  و  $h_{j,j\pm 1} = h$  (برای تمام  $j$ ها) انتخاب می‌کنیم.  $H_{SSH}$ ، هامیلتونی مولکول  $trans-PA$  در تقریب بستگی قوی توسط مدل  $SSH$  توصیف می‌شود [۴۳]. در آزمایشات تجربی و مطالعات نظری دیگران [۴۴] و [۴۵] و همچنین ما [۴۶] نشان داده شده است که سهم عمده به رسانندگی مربوط به الکترون‌های  $\pi$  است، به طوری که می‌توان تنها قسمت الکترونی  $H_{SSH}$  را برای محاسبه رسانندگی در نظر گرفت:

$$H_{SSH} = -\sum_n t_{n+1,n} (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}), \quad (3)$$

که در آن  $t_{n+1,n}$  انتگرال انتقال نزدیکترین همسایه است و به صورت زیر داده می‌شود:

$$t_{n+1,n} = t + \alpha(u_n - u_{n+1}), \quad (4)$$

که  $t$  انتگرال انتقال یک زنجیر دایمر نشده،  $\alpha$  ثابت جفت شدگی الکترون-فونون و  $u_n$  جابه‌جایی اتم کربن  $n$  ام از مکان تعادلش است. انرژی مرجع به گونه‌ای انتخاب می‌شود که  $trans-PA$  کاملاً دایمر با  $u_n = (-1)^n u$  و  $\Delta = \alpha u$ ،

$$t_{n+1,n} = [t + \frac{1}{2}(-1)^n \Delta].$$

همچنین برای گاف  $\Delta = 1/4 eV$  از پارامترهای مرجع [۴۳] استفاده می‌کنیم. به این ترتیب  $\alpha = 4/1 eV/A$  و  $t_0 = 2/5 eV$  انتخاب می‌شوند. این مقادیر متناظر با یک دامنه دایمریزاسیون تعادلی  $u_0 \approx 0.4 A^\circ$  است.  $H_C$  در معادله (۱) هامیلتونی توصیف کننده پیوند میان اتصالات فلزی با مولکول  $trans-PA$  است. برای یک زنجیر  $PA$  شامل  $N$  اتم،  $H_C$  به صورت زیر داده می‌شود:

$$H_C = t_C (c_L^\dagger c_1 + c_1^\dagger c_L + c_R^\dagger c_N + c_N^\dagger c_R) \quad (5)$$

که ما فرض کرده‌ایم پیوندهای دو انتهای مولکول با اتصالات فلزی یکسان و دارای قدرت  $t_C$  باشند. از چپ به راست در

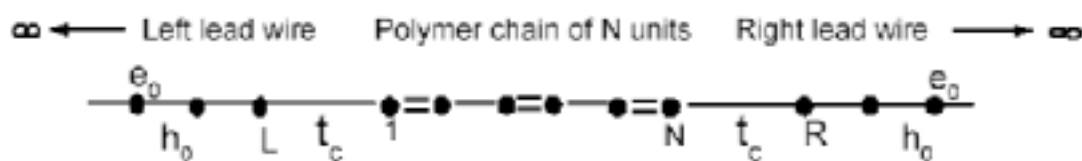
می‌دهد که تراز فرمی  $E_f$  آنها در گاف  $HOMO-LUMO$  مولکول قرار می‌گیرد [۵۹ و ۳۹]. همچنین استفاده از یک فلز با تابع کار کوچک، نظیر کلسیم، نیز پیشنهاد شده است [۴۰]، زیرا تراز فرمی فلزی نظیر کلسیم نزدیک به لبه نوار رسانش پلیمر است. در این مقاله ابتدا نحوه وابستگی رسانندگی سیستم  $M-tPA-M$  به طول مولکول  $trans-PA$  را مطالعه می‌کنیم. در این زمینه چنانکه خواهیم دید نتایج به دست آمده برای رسانندگی از یک قانون نمایی (که در بالا به آن اشاره شد) پیروی کرده و نشان می‌دهند که با افزایش طول مولکول رسانندگی سیستم به صورت نمایی کاهش می‌یابد. سپس اثر قدرت پیوند الکترونی بین مولکول  $trans-PA$  و سیمهای فلزی (اتصالات) بر رسانندگی سیستم بررسی می‌شود و تأخیر زمانی در تونل‌زنی الکترون از طریق سیستم  $M-tPA-M$  محاسبه و نشان داده می‌شود که رابطه نزدیکی بین قدرت پیوند فلز-مولکول و این مقیاس زمانی وجود دارد. برای مطالعه خواص رسانندگی سیم مولکولی از یک هامیلتونی ساده تک الکترون بستگی قوی در تقریب نزدیکترین همسایه استفاده می‌کنیم. در بخش (۲) هامیلتونی مدل را معرفی و در بخش (۳) روش محاسبه رسانندگی را در چارچوب نظریه لانداور [۴۱] و [۴۲] توصیف می‌کنیم. در بخش (۴) روشی را که برای محاسبه زمان مشخصه تونل‌زنی پیدا کرده‌ایم معرفی خواهیم کرد. در بخش (۵) نتایج و سرانجام در بخش (۶) خلاصه و نتیجه‌گیری را ارائه خواهیم نمود.

## ۲. هامیلتونی مدل

برای توصیف ساختار  $M-tPA-M$ ، هامیلتونی تعمیم یافته زیر را به کار می‌بریم:

$$H = H_m + H_{SSH} + H_C, \quad (1)$$

که  $H_m$ ،  $H_{SSH}$  و  $H_C$  به ترتیب هامیلتونی سیمهای فلزی (در طرفین مولکول)، هامیلتونی  $SSH$  برای مولکول  $trans-PA$  و هامیلتونی مربوط به پیوندگاههای سیمهای فلزی و مولکول پلیمری هستند.  $H_m$  توصیف کننده سیمهای فلزی است که به دو انتهای چپ و راست مولکول متصل هستند. این سیمهای اتصال به صورت قطعاتی کوچک از دو فلز یکسان (معمولاً طلا) انتخاب می‌شوند و در تقریب نزدیکترین



شکل ۱. نمایش طرح‌واری از ساختار فلز-مولکول(پلیمر)-فلز ( $M-tPA-M$ ) به صورت توصیف شده در متن.

به این ترتیب در گستره انرژیهای  $E_f + eV$  و  $E_f$  تنها منبع سمت چپ الکترونیایی را تزریق خواهد کرد که از مولکول عبور کرده و جریان خالصی را در آن به وجود می‌آورد. با فرض اینکه در گستره انرژیهای مورد نظر گسیل تغییر نمی‌کند، در حد ولتاژهای پایین رسانندگی از فرمول لاندور یک کاناله زیر محاسبه می‌شود [۲۹]:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} T(E), \quad (6)$$

که  $T(E)$  احتمال گسیل است، یعنی احتمال اینکه یک الکترون فرودی با انرژی  $E$  از سیم فلزی سمت چپ خارج و از طریق مولکول به سیم سمت راست پراکنده شود.  $T(E)$  از طریق رابطه  $T(E) = |t(E)|^2$  به دامنه گسیل  $t(E)$  مربوط است. در

نتایج ما رسانندگی  $G$  برحسب واحدهای  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$  ارائه می‌گردد. برای محاسبه دامنه‌های گسیل  $t(E)$  تقریب بستگی قوی نزدیکترین همسایه را به هامیلتونی (۱) اعمال می‌کنیم که منجر به مجموعه‌ای از معادلات جفت شده زیر می‌شود:

$$X\Phi_L = -(\Phi_{L-1} + Y\Psi), \quad (7)$$

$$X\Phi_R = -(\Phi_{R+1} + Y\Psi), \quad (8)$$

$$Z\Psi = -(\Phi_L + \Phi_R), \quad (9)$$

که در آنها پارامترهای بدون بعد  $X$ ،  $Y$  و  $Z$  به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$X = \frac{(e_f - E)}{h}; \quad Y = \frac{t_c}{h}; \quad Z = \frac{(H_{SSH} - E)}{t_c} \quad (10)$$

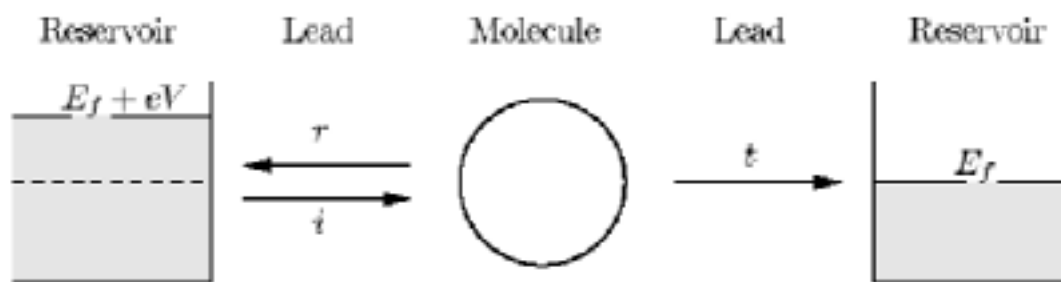
$\Phi$  و  $\Psi$  به ترتیب توابع موج سیم فلزی و مولکول هستند. در معادلات فوق، ما از نمادگذاری شکل ۱ استفاده کرده‌ایم. با توجه به اینکه در مدل ما امواج فرودی از منبع الکترون سمت چپ گسیل می‌شوند، دامنه‌های بازتاب و گسیل برای اتصالات فلزی در دو انتهای چپ و راست مولکول از جوابهای  $\Phi_R = te^{ikR}$  و  $\Phi_L = e^{ikL} + re^{-ikL}$  به دست می‌آیند.

دامنه‌های گسیل و بازتاب از طریق عبارت  $\begin{pmatrix} r \\ t \end{pmatrix} = T$  به

طول سیم مولکولی، آخرین اتم سیم فلزی طرف چپ را با  $L$  و اولین اتم سیم فلزی طرف راست را با  $R$  نمایش می‌دهیم. همان‌طور که به صورت طرح‌وار در شکل ۱ نشان داده شده است، بدیهی است که اولین و آخرین اتم کربن زنجیر یک بعدی مولکول  $trans-PA$  برای زنجیری به طول  $N$  اتم با ۱ و  $N$  شماره‌گذاری می‌شوند. هامیلتونیهای (۲)، (۳) و (۵) منجر به یک مجموعه از معادلات خطی برای دامنه‌های گسیل می‌شوند، که با استفاده از تابع گرین مولکول  $trans-PA$  باید به صورت عددی حل شوند. نتیجه این محاسبات در بخشهای بعد ارائه می‌گردد.

### ۳. محاسبه رسانندگی، روش لاندور

در این بخش روش محاسبه رسانندگی از طریق سیستم  $M-tPA-M$  را که مبتنی بر نظریه لاندور است ارائه می‌کنیم. به طور مشخص مدلی را در نظر می‌گیریم شامل یک زنجیر  $trans-PA$  با اندازه محدود و طول  $N$  اتم، که بین دو سیم فلزی یک بعدی قرار گرفته باشد. به این ترتیب محاسبات خود را به یک کانال رسانشی محدود می‌کنیم. با اینکه رسانش الکتریکی واقعی مطمئناً یک مسئله سه بعدی است ولی چون ما در اینجا تنها به تعیین مشخصه‌های تونل‌زنی الکترون از مولکول پلیمری علاقه‌مند هستیم، بنابراین در نظر گرفتن تنها یک کانال رسانشی با یک مولکول  $trans-PA$  کافی خواهد بود. در این حالت گاف بین تراز فرمی فلز و لبه نوار رسانش مولکول به صورت یک سد تونلی عمل می‌کند. در نظریه لاندور، ایده اصلی مبتنی بر چگونگی گسیل امواج الکترونی از دو منبع الکترون در حال تعادل است. مولکول مورد نظر با دو سیم فلزی به این دو منبع متصل شده و جریان عبوری از طریق آن با استفاده از ضریب گسیل محاسبه می‌شود. شکل ۲ به صورت طرح‌وار چارچوب لازم برای محاسبه جریان عبوری از مولکول را در روش لاندور نشان می‌دهد. با اعمال یک ولتاژ خارجی  $V$  انرژی فرمی  $E_f$  منبع سمت چپ به اندازه  $eV$  افزایش می‌یابد.



شکل ۲. نمایش طرح‌واری از ایده اصلی نظریه لاندور. یک مولکول معین با دو سیم فلزی به دو منبع الکترون در حال تعادل متصل است. امواج تخت فرودی  $i$ ، بازتاب یافته  $r$  و گسیل شده  $t$  توسط پیکانهایی در جهت انتشار این امواج نشان داده شده‌اند.

#### ۴. زمان مشخصه تونل‌زنی

یکی از جنبه‌های ساختار الکترونیکی مولکولی که کمتر مطالعه شده است و تجربه نشان می‌دهد که تأثیر قابل توجهی بر میزان گسیل دارد، پیوند الکترونی بین اتصالات فلزی و مولکول پلیمری است. نتایج ما نشان می‌دهند که تقویت این پیوند منجر به افزایش رسانندگی ساختار  $M-tPA-M$  می‌شود. برای بیان و بررسی این موضوع مهم و در چارچوب روش مرجع [۴۹] یک فرمولبندی برای ساختار  $M-tPA-M$  در رابطه با تونل‌زنی الکترون و تأخیر زمانی آن در عبور از پیوندگاه فلز-مولکول ( $MMC$ ) ارائه می‌کنیم. عبارتی که ما پیدا می‌کنیم قدرت  $MMC$  را به یک زمان تونل‌زنی ارتباط می‌دهد. این زمان مشخصه توصیف کننده تأخیر در تونل‌زنی الکترون از طریق  $MMC$  است. از دیدگاه نظری، رفتار الکترون در یک سیستم کوانتوم مکانیکی، محدود به چارچوبهای اصل عدم قطعیت است. بنابراین در مطالعه رسانایی از طریق قطعات الکترونیکی کوچک (مثلاً در اندازه‌های نانومتری) و تعیین مشخصه‌های گسیل الکترون از طریق این سیستمها باید این نکته را مد نظر داشت. با توجه به این مطلب، زمان مشخصه تونل‌زنی از طریق رابطه عدم قطعیت انرژی-زمان به صورت زیر داده می‌شود:

$$\tau(E) = \frac{\hbar}{\Delta E} \quad (13)$$

که  $\Delta E$  تغییر انرژی  $E$  الکترون در خلال فرآیند تونل‌زنی است. برای  $\Delta E$  کوچک می‌توان دامنه گسیل  $t(E)$  موج گسیل شده  $t(E)e^{ikR}$  را بسط داد:

$$t(E + \Delta E) = t(E) + \Delta E \frac{\partial t(E)}{\partial E} + \dots \quad (14)$$

برای  $\Delta E$  کوچک  $\Delta E \frac{\partial t(E)}{\partial E} \approx O(t(E))$  است. در نتیجه عبارت زیر برای زمان تونل‌زنی به دست می‌آید:

یکدیگر مربوط هستند.  $T$  ماتریسی است که رابطه بین دامنه‌های تابع موج را مشخص می‌کند. با حل تحلیلی مجموعه معادلات (۷، ۸ و ۹) به وسیله یک روش تابع گرین بر پایه مرجع [۴۷] عبارت زیر برای دامنه گسیل مختلط به دست می‌آید:

$$t(q) = \frac{ig_{N\lambda} h Y^\dagger \sin(k)}{h Y^\dagger (g_{\lambda\lambda} g_{NN} - g_{\lambda N} g_{N\lambda}) - h Y^\dagger q (g_{\lambda\lambda} + g_{NN}) + q^2} \quad (11)$$

که در آن  $q = X + \exp(ik)$  است و عناصر ماتریسی  $g_{ij}(E)$  به صورت زیر داده می‌شوند:

$$g_{ij}(E) = \sum_{\lambda} \frac{\Psi_{\lambda}(i)\Psi_{\lambda}(j)}{E - \varepsilon_{\lambda} + i\eta} \quad (12)$$

که در آن  $\Psi_{\lambda}$ ها ویژه حالات الکترونی هامیلتونی  $H_{SSH}$ ،  $\varepsilon_{\lambda}$ ها ویژه مقادیر متناظر و  $\eta$  نیز یک کمیت مثبت بی‌نهایت کوچک است به طوری که عبارت مربوط به تابع گرین مولکول در نیمه بالایی صفحه مختلط  $\mathcal{E}$  تحلیلی است. به این ترتیب  $\Psi_{\lambda}(i)$  دامنه حالت  $\lambda$  روی جایگاه  $i$ ام است. معادله (۱۲) از تعریف تابع گرین  $g(E) = (E - H_{SSH} + i\eta)^{-1}$  به دست آمده است. برای محاسبه طیف ویژه مقادیر انرژی  $\{\varepsilon_{\lambda}\}$  و ویژه حالات الکترونی متناظر  $\{\Psi_{\lambda}\}$  مولکول ایزوله  $trans-PA$ ، از یک روش قطری سازی مستقیم بر پایه الگوریتم  $Lanczos$  استفاده می‌کنیم [۴۸]. برای محاسبه طیف ویژه مقادیر ماتریسهای بزرگ، این روش دارای کارایی بالایی است. ما این روش را به هامیلتونی (۳) اعمال نموده و از طیف انرژی حاصل برای محاسبه تابع گرین مولکول  $trans-PA$  از طریق معادله (۱۲) استفاده کرده‌ایم.

۳ نشان می‌دهد هنگامی که طول مولکول افزایش می‌یابد، رسانندگی به میزان قابل توجهی کاهش خواهد یافت.

محاسبات ما نشان می‌دهند که کاهش رسانندگی با افزایش طول مولکول  $trans-PA$  از یک قانون نمایی کاهش، که در بخش (۱) آن را تشریح نمودیم، پیروی می‌کند. برای نمایش این رفتار نمایی رسانندگی، در شکل ۳ تغییرات رسانندگی را به صورت تابعی از طول پنج مولکول و در یک انرژی معین (انرژی فرمی) به ترتیب با ۱۷، ۳۱، ۵۱، ۷۱ و ۸۱ اتم نشان داده‌ایم. ما محاسبات خود را برای مقادیر مختلف  $t_c$  تکرار کرده ایم. افزایش  $t_c$  منجر به افزایش نامحدود رسانندگی شده و نتایج نشان می‌دهند که برای پیوند قوی ( $t_c \geq 2eV$ ) برهمکنش‌های بین اتصالات فلزی و مولکول  $trans-PA$  آنقدر قوی می‌شوند که می‌توان گفت سازوکار رسانندگی از طریق مولکول، دیگر به صورت یک فرآیند تونل‌زنی نیست.

### ۵.۲. محاسبه زمان مشخصه تونل‌زنی

با استفاده از معادله (۱۸) و صفر در نظر گرفتن انرژی فرمی  $E_f$ ، شکل ۴ نتایج مربوط به محاسبات عددی برای  $\tau(X)$  بر حسب  $X$  برای یک سیم مولکولی با  $trans-PA$  به عنوان مولکولی شامل ۵۱ اتم کربن را نشان می‌دهد. ما نوعاً نتایج را برای مقادیر  $t_c$  مساوی با  $0.3eV$ ،  $0.15eV$  و  $0.05eV$  رسم کرده‌ایم. رسانندگی متناظر برای هر یک از  $t_c$ ها نیز نشان داده شده است. در شکل ۴ نمایش وابستگی قوی  $\tau(X)$  به مقدار  $t_c$  کاملاً واضح است. چنانکه از شکل پیداست زمان تونل‌زنی روی قسمت عمده نوار نسبتاً ثابت است، در صورتی که در لبه‌های نوار سریعاً افزایش می‌یابد. ما محاسبات  $\tau(X)$  را برای مولکول‌های  $trans-PA$  با طول‌های مختلف تکرار کرده‌ایم. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند هنگامی که  $t_c \leq 0.3eV$  باشد، تأخیر قابل ملاحظه‌ای در گسیل الکترون برای انرژی‌های نزدیک تراز فرمی ( $E_f = 0$ ) رخ می‌دهد. در حقیقت این تأخیر معادل زمان اضافی است که هنگام عبور یک الکترون از طریق  $MMC$  تلف می‌شود. چون انرژی بیشتر الکترونیایی که گسیل می‌شوند نزدیک به تراز فرمی است، بنابراین هنگام ساخت یک چنین قطعه‌ای برای کاربردهای عملی باید طراحی به گونه‌ای باشد که این ناحیه انرژی، نقش مهمی در رفتار الکترون نداشته باشد و عملاً حذف شود. نتایج ما نشان می‌دهند که برای ساختارهای فلز- تک مولکول پلیمر- فلز کمیت  $t_c$  یک

$$\tau(X) = \left| -\left(\frac{\hbar}{h}\right) \frac{1}{t(X)} \frac{\partial t(X)}{\partial X} \right| ; \frac{\partial t(X)}{\partial X} < 0, \quad (15)$$

که بر طبق معادله (۱۰) پارامتر بدون بعد  $X$  به صورت

$$X = \frac{(e_0 - E)}{h},$$

عبارت مربوط به  $\tau(X)$  به صورت زیر در می‌آید:

$$\tau(X) = \left| \frac{\hbar}{h} \left( 1 + \frac{1}{\Gamma(X)} \frac{\partial \Gamma(X)}{\partial X} \right) \right|, \quad (16)$$

که  $\Gamma(X)$  با  $\lambda = h \cdot Y^\dagger (g_{11} + g_{NN})$  و

$$\mu = h \cdot Y^\dagger (g_{11} g_{NN} - g_{1N} g_{N1})$$

$$\Gamma(X) = q^\dagger - \lambda q + \mu ; \quad q = X + \exp(ik) \quad (17)$$

بنابراین با مشتق‌گیری از (۱۷) و جایگذاری برای  $\frac{\partial \Gamma(X)}{\partial X}$  در (۱۶)، عبارت نهایی زیر برای زمان تونل‌زنی  $\tau(X)$  به دست می‌آید:

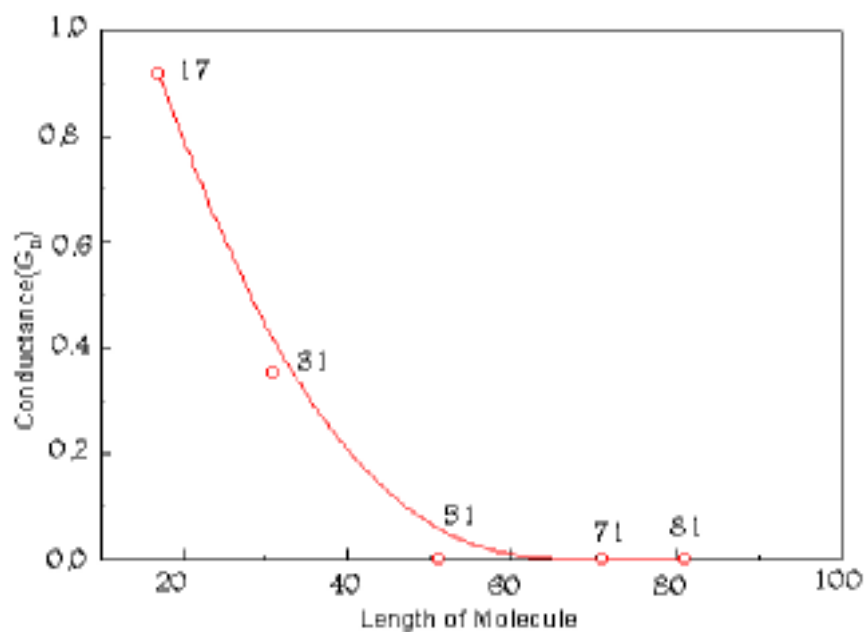
$$\tau(X) = \frac{\hbar}{|h|} \left| \frac{q^\dagger + 2\lambda(h \cdot -1)q + \mu(h \cdot +1) - \lambda}{q^\dagger - \lambda q + \mu} \right|. \quad (18)$$

### ۵. توصیف نتایج

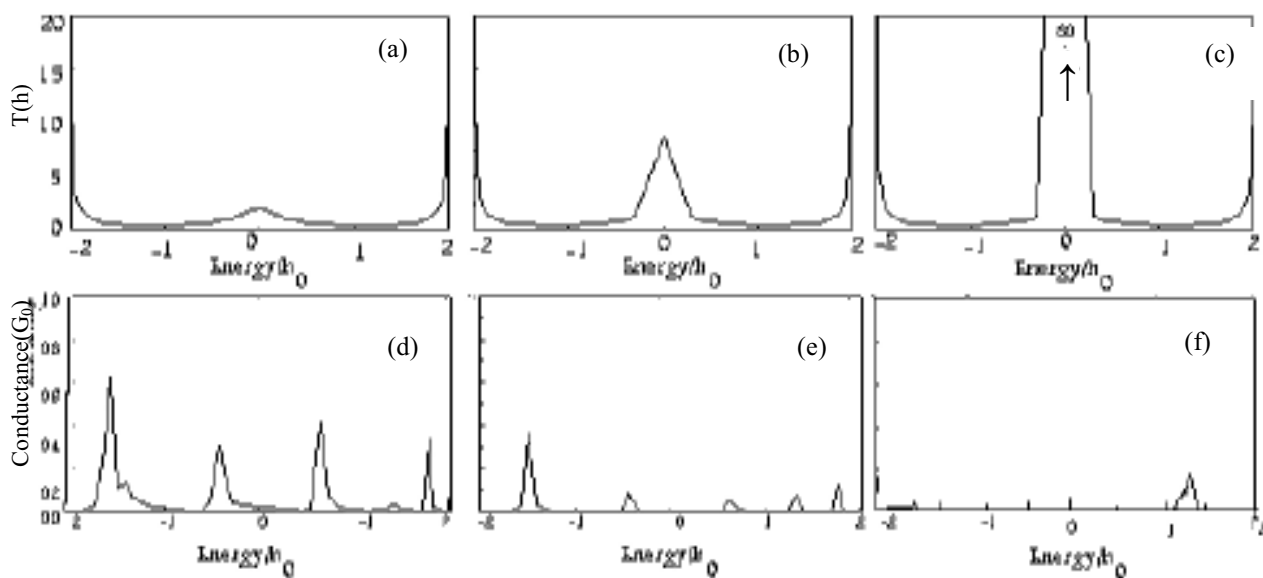
ما برای مطالعه خواص رسانندگی یک سیم مولکولی با ساختار  $M-tPA-M$  دو ویژه‌گی مهم این سیستم که تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر رسانندگی آن دارند را در نظر گرفته‌ایم. این مشخصه‌ها عبارتند از تأثیر تغییر طول مولکول  $trans-PA$  و تغییر قدرت پیوندگاه فلز-مولکول بر رسانایی سیم مولکولی مورد نظر که در ذیل هر یک را به تفکیک مطرح و نتایج محاسبات خود را ارائه می‌کنیم.

#### ۵.۱. کاهش نمایی رسانندگی

در این بخش نتایج محاسبه رسانندگی برای چند سیم مولکولی نوعی که در آنها مولکول  $trans-PA$  دارای طول‌های مختلفی است ارائه می‌شود. توجه ما بر وابستگی میزان رسانندگی به طول مولکول متمرکز خواهد بود. در هر مورد رسانندگی بازای  $t_c = 0.3eV$  محاسبه شده است. در این محاسبات انتگرال انتقال بین اتم‌های داخل سیم‌های فلزی  $h = -0.2eV$  انتخاب شده است. اثر عمده  $h$  بر رسانندگی این است که با افزایش آن رسانندگی کاهش می‌یابد. زیرا افزایش  $h$  چگالی حالات الکترونی در فلز را کاهش داده (چون پهنای نوار انرژی افزایش می‌یابد) که منجر به کاهش کلی رسانندگی نمونه می‌شود. شکل



شکل ۳. کاهش نمایی رسانندگی به صورت تابعی از طول مولکول  $trans-PA$  برای  $t_c = 0.3 eV$  و مولکول‌هایی با ۱۷، ۳۱، ۵۱، ۷۱ و ۸۱ اتم.



شکل ۴. زمان مشخصه تونل‌زنی  $\tau(X)$  بر حسب واحدهای  $\hbar$  به صورت تابعی از  $E/h$  برای مولکولی با ۵۱ اتم. شکل‌های (a) تا (c) نتایج را به ترتیب برای  $t_c$  مساوی  $0.3 eV$ ،  $0.15 eV$  و  $0.05 eV$  نشان می‌دهند. رسانندگی متناظر با (a) تا (c) نیز در شکل‌های (d) تا (f) نشان داده شده‌اند.

### پیوست الف . دایمیریزاسیون<sup>۱</sup>

بر طبق نظریه پایرلز<sup>۲</sup> [۳۷]، رساناهای شبه یک بعدی، از نظر ساختاری و به طور خودبه خودی تمایل به ناپایداری دارند به طوری که فاصله بین اتمهای متوالی در طول زنجیر با تناوب  $\frac{2\pi}{Q} = \frac{2\pi}{2k_F}$  مدوله می شود که  $k_F$  عدد موجی فرمی است [۱]. ناپایداری پایرلز به صورت تشکیل پیوندهای دوگانه (کوتاه) و یگانه (بلند) یک در میان (دایمیریزاسیون) در طول زنجیر نمود پیدا می کند. استفاده از معادله (۳) برای محاسبه حالت پایه  $PA$  نشان می دهد که پیوندهای  $C-C$  در طول مولکول  $PA$  به صورت یک در میان کوتاه و بلند هستند (زنجیر دایمر شده). دایمیریزاسیون در ساختار نواری پلیمر و در حوالی انرژی فرمی یک گاف انرژی به وجود می آورد و موجب کاهش انرژی حالت های اشغال شده و در نتیجه پایداری سیستم می شود. برای زنجیر  $PA$  دایمر شده، انرژی حالت پایه پایبتر است، زیرا کاهش انرژی الکترونیهای  $\pi$  بیشتر از افزایش انرژی کشسانی پلیمر است (که به واسطه ناپایداری به وجود می آید). در ساختار  $PA$  از هر اتم کربن یک الکترون در تشکیل سیستم  $\pi$ -مشارکت دارد یعنی نوار الکترونیهای  $\pi$  نیمه پر است. دایمیریزاسیون یک خاصیت کلی سیستمهای یک بعدی با یک نوار ظرفیت نیمه پر است. البته ناپایداری پایرلز محدود به نوارهای نیمه پر نمی شود. شبکه های سالتونی نیز مثالهایی از ناپایداری پایرلز هستند [۴۶].

پارامتر مهم و مناسب برای عمل کلیدزنی در قطعات الکترونیک مولکولی است.

### ۶. خلاصه و نتیجه گیری

در این مقاله برخی از خواص رسانندگی یک سیم مولکولی با  $trans-PA$  به عنوان مولکول را با جزئیات بررسی کرده ایم. برای این منظور مدل خود را در چارچوب تقریب بستگی قوی برای سیمهای فلزی، مطرح و به کار برده و برای توصیف مولکول  $trans-PA$  از هامیلتونی  $SSH$  استفاده کردیم. با استفاده از الگوریتم  $Lanczos$  طیف انرژی مولکول را تعیین و از یک روش تابع گرین تعمیم یافته برای محاسبه تابع گرین مولکول استفاده نمودیم. سپس به کمک نتایج فوق رسانندگی سیم مولکولی را در چارچوب روش لانداور محاسبه کردیم. به طور مشخص خواص رسانندگی سیستم  $M-tPA-M$  را به عنوان سیم مولکولی مورد نظر مطالعه و بررسی کرده ایم. در این مطالعات توجه ما بر نحوه وابستگی رسانندگی سیم مولکولی به طول مولکول و قدرت پیوندگاه فلز-مولکول ( $MMC$ ) متمرکز بوده است. نتایج ما حاکی از کاهش نمایی آن رسانندگی با افزایش طول مولکول  $trans-PA$  است. ما همچنین یک زمان مشخصه برای تونل زنی الکترون از  $MMC$  پیدا کرده ایم که مبین زمان اضافی است که هنگام عبور الکترون از  $MMC$  تلف می شود. نتایج ما نشان می دهند که  $MMC$  یک پارامتر مهم و مناسب برای سیستمهای کلیدزنی در قطعات الکترونیک مولکولی است.

۱. Dimerization

۲. Peierls

### مراجع

1. A J Heeger, S Kivelson, J R Schrieffer and W P Su, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1998) 781.
2. R J Cohen and A J Glick, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1564.
3. M Magoga and C Joachim, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 4722.
4. M Paulsson and S Stafstrom, *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) 9433.
5. R P Andes and *et al.*, *Science* **272** (1996) 1323.
6. L A Bumm, J J Arnold, M T Cygan, T D Dunbar, T P Burgin, L Jones, D L Allara, J M Tour and P S Weiss, *Science* **271** (1996) 1705.
7. C Joachim, J K Gimzewski, R R Schlitter and C Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2102.
8. D Porath, Y Levi, M Tarabiah and O Millo, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 9829.
9. S Datta, W Tian, S Hong, R Reifengerger, J I Henderson and C P Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 2530.
10. J K Gimzewski and C Joachim, *Science* **283** (1999) 1683.
11. M Bockrath and *et al.*, *Science* **275** (1997) 1922.
12. S J Tans, and *et al.*, *Nature* **386** (1997) 474.
13. P J de Pablo, and *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 323.



33. M Paulsson and S Stafstrom, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 7939.
34. M Hjort and S Stafstrom, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 5245.
35. V J Langlias, R R Schlittler, H Tang, A Gourdon, C Joachim and J K Gimzewski, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2809.
36. C Joachim and J F Vinuesa, *Europhys. Lett.* **33** (1996) 635.
37. R E Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Clarendon, Oxford) (1955).
38. N D Lang, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 5335.
39. W R Salaneck, S Stafstrom and J L Bredas in *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces* (Cambridge: Cambridge University Press) (1996)
40. J Burroughes *et al*, *Nature* **347** (1990) 539.
41. M Buttiker, Y Imry, R Landauer and S Pinhas, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 6207.
42. P F Bagwell and T P Orlando, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1456.
43. W P Su, J R Schrieffer and A J Heeger, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 2099.
44. C Chavy, C Joachim and A Altibelli, *Chem. Phys. Lett.* **214** (1993) 569.
45. J C Charlier and *et al.*, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 13237.
46. N Shahtahmasebi and S A Ketabi, *Indian Journal of Physics A* **76** (2002) 245.
47. J Cerda, M A VanHove, P Sautet and M Salmeron, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 15885.
48. J K Cullum and R A Willoughby, in *Lanczos Algorithm For Eigenvalue Computations*. Vol 1 : Theory (Basel : Birkhauser) (1985).
49. M Buttiker, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 6178.
14. P J de Pablo, and *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2000) 4992.
15. E D Fabrizio, L Grella, M Gentili, M Baciocchi, L Mastrogiacomo and P Morales, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L70.
16. M A Reed, C Zhou, C J Muller, T P Burgin and J M Tour, *Science* **278** (1997) 252.
17. C Kergueris *et al.*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 4992.
18. C Zhou, M R Deshpande and M A Reed, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 611.
19. S Frank, P Poncharal, Z L Wang and W A de Heer, *Science* **28** (1998) 1744.
20. S J Tour, M H Devoret and C Dekker, *Nature* **386** (1997) 474.
21. R P Andres, *et al.*, *Science* **273** (1996) 1690.
22. C A Mirkin, R L Letsinger, R C Mucic and J J Storhoff, *Nature* **382** (1996) 607.
23. L A Bumm *et al.*, *Science* **275** (1997) 1901.
24. S Datta and W Tiar, *Phys. Rev. B* **55** (1997) R1914.
25. M P Samanta, W Tian, S Datta, J I Henderson and C P Kubiak, *Phys. Rev. B* **53** (1996) R762.
26. M Kemp, A Roitberg, V Mujica, T Wanta and M Ratner, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 8349.
27. V Mujica, M Kemp, A Roitberg and M Ratner, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 7296.
28. Humacao and Puerto Rico in *Proceeding of the Conference on Molecular Electronics: Science and Technology* (Ann. New York Academy of Science) (1998).
29. S R Phillpot, D Baeriswyl, A R Bishop and P S Lomdahl, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7533.
30. K Harigaya, Y Wada and K Fesser, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 4141.
31. S Stafstrom, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 9158.
32. Xie Shi-jie *et al.*, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13162.