

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

苯環直接與鉑電極連接之電子輸運性質

Transport properties of benzene molecule which
connects with Pt electrodes directly

研究生：曾怡倫

指導教授：陳煜璋 教授

中華民國九十九年七月

苯環直接與鉑電極連接之電子輸運性質

Transport properties of benzene molecule which connects with Pt
electrodes directly

研究生：曾怡倫

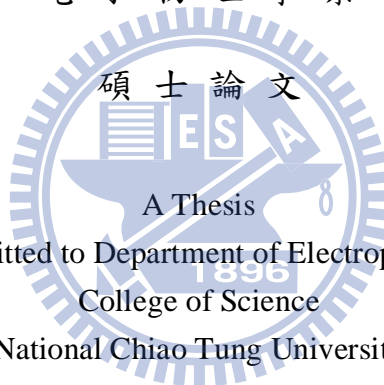
Student : Allen Tseng

指導教授：陳煜璋

Advisor: Yu-Chang Chen

國立交通大學

電子物理學系



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science

National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Electrophysics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

苯環直接與鉑電極連接之電子輸運性質

學生：曾怡倫

指導教授：陳煜璋

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

我們研究分子接面的電子傳輸性質與量子效應。以第一原理計算的方式，計算苯環分子直接與鉑電極連接的電子傳輸性質以及其量子效應，與傳統使用硫-金鍵結將苯環和金電極連接的方法比較，直接與鉑電極連接的系統可以得到較高的電導。我們改變偏壓以及電極間的距離，得到的電導約為 0.20 到 0.85 G_0 ，若將電極間的距離拉大，會影響電子的穿隧機率，導致電導下降。另外我們還研究了電子和聲子間的交互作用，觀察分子振動對 inelastic current 的影響，並找出所對應到的 normal mode。最後我們計算此系統的量子干涉現象，2nd moment 以及 3rd moment shot noise。

Transport properties of benzene molecule which connects with Pt electrodes directly

Student : Allen Tseng

Professor : Yu-Chang Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University



Using first-principles approaches, we have investigated the electron transport properties of benzene molecules which directly connect between two Pt electrodes. Compared with the traditional benzene molecular junction where the molecule is connected to the electrodes via the Au-S covalent bond, direct connecting systems have much larger conductance ranging from 0.20 to 0.85 G_0 for different bias and distance between two electrodes. When we increase the distance between Pt electrodes, it will decrease the transmission probability of electrons such that the conductance is reduced. We investigate the influence of different direct binding geometries, relevant to the normal mode energies, on the inelastic features. We also develop theory to calculate zero temperature quantum fluctuations of current including the shot noise and three cumulant for the benzene molecule with direct connection to electrodes.

致謝

首先要感謝我的指導教授陳煜璋老師，老師總是很有耐心的教導學生，包含研究方向、相關知識以及良好的研究態度，每當我遇到問題時，老師也不厭其煩的與我討論，使我在碩士班期間獲益良多，也讓本篇論文更為完整。

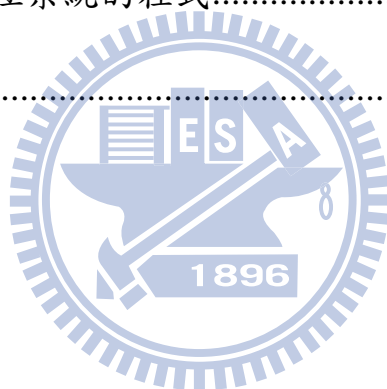
接著要感謝曾經幫助過我的學長姐們，Diu Nghiem、劉玉申、翁廷達、包智傑和陳譯仁，藉由他們的經驗，帶領我進入這個研究領域以及熟習程式的撰寫。還要感謝同一屆的同學，姚宣德和陳彥廷，與我一起討論修課以及研究上所遇到的問題，並給予我論文上的建議。另外也要感謝學弟妹，黃寶節、高毓謙和吳佳翰，因為他們的幫忙，使我在修課以及數據處理上更為順利。

最後要感謝我的家人，我的阿姨讓我很快適應了新竹的生活，在住宿以及交通上幫了我很大的忙。另外我的父母不管在經濟或精神上總是給我很大的支持以及鼓勵，並給予我未來人生規畫的建議，使我能順利的完成碩士學位。

目錄

摘要(中文).....	i
摘要(英文).....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
第一章 緒論.....	1
1.1 簡介.....	1
1.2 文獻回顧.....	3
第二章 理論.....	10
2.1 密度泛函理論 (Density Functional Theory).....	10
2.1.1 Hohenberg-Kohn 理論.....	11
2.1.2 Kohn-Sham 方程式.....	13
2.1.3 局部密度近似(Local Density Approximation).....	15
2.2 Metal-Vacuum-Metal.....	18
2.3 Metal-Molecule-Metal.....	22
2.4 Shot noise.....	24
2.5 Inelastic current.....	27

第三章 結果與討論	32
3.1 Metal-Vacuum-Metal.....	32
3.2 I-V characteristic	36
3.3 Shot noise.....	40
3.4 Inelastic current.....	43
第四章 結論	46
附錄 A 計算空電極系統的程式.....	48
參考文獻.....	57



圖目錄

Fig. 1(a)直接將苯環與鉑電極連接的系統，其中苯環的表面相對於 z 軸(電流方向)會傾斜一個角度。(b)將苯環中兩個氫用硫取代後，利用硫-金鍵結將苯環與金電極連接。.....	3
Fig. 2 製造金電極與苯環系統的流程圖，以及所量測到的電流和 Conductance。[Science 278 , 252 (1997)].....	5
Fig. 3 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理計算苯環系統的電流和 Conductance。[Phys. Rev. Lett. 84 , 5 (2000)].....	5
Fig.4 (a)測量苯環在不同電極距離下的 conductance 以及 vibration energy。(b)測量苯環在不同 conductance 下的 shot noise。[Phys. Rev. Lett. 101 (4), 046801 (2008)].....	7
Fig. 5 電子和聲子的交互作用所引起的 differential conductance，左圖兩邊電極對稱，右圖兩邊電極不對稱。.....	8
Fig. 6 (a)量測不同溫度下的 differential conductance。(b)不同溫度下的 IETS (c)溫度為 4.2 K，分子所對應到的振動情形。.....	9
Fig. 7 自洽運算的流程圖。.....	15
Fig. 8 系統分為兩個部分，左圖為空電極(bare electrodes)，中間為真空狀態。右圖為加了分子後，並將分子視為一個散射位能(scattering potential)。.....	18
Fig. 9 空電極自洽運算流程圖。.....	21
Fig. 10 左圖為電子沒有足夠的能量來激發分子振動，只有 elastic current。右圖為當偏壓增加後，電子有足夠的能量激發分子振動，這時候就有 inelastic current 發生。.....	28
Fig. 11 IETS 測量的結果。包含電流、 dI/dV 以及 d^2I/dV^2 對偏壓做圖，當所加偏壓大於分子振動的能量，則會有 inelastic current 產生，造成電流的斜率改變，conductance 突然升高，電流的二次微分有峰值產生[19]。.....	29

Fig. 12 四種電子與聲子散射機制的費曼圖(a)從右邊入射的電子吸收聲子造成 cooling process。(b)從右邊入射的電子放出聲子造成 heating process。從左邊入射的電子也有相同的機制，如(c)和(d)。[20].....	29
Fig. 13 在不同偏壓下(a)兩邊同為金電極的電子密度(b)不同電極(左邊為鋁電極右邊為金電極)的電子密度。.....	33
Fig. 14 在不同偏壓下(a)相同電極的位能(b)不同電極(左邊為鋁電極右邊為金電極)的位能。.....	33
Fig. 15 contact potential difference 示意圖。.....	34
Fig. 16 兩邊為不同電極的位能，其中左邊為鋁電極，右邊為銅電極，當偏壓為 0.23 V 時位能在真空區的斜率為零。.....	35
Fig. 17 不同電極間的距離計算出的 conductance，偏壓皆為 0.01 V。.....	37
Fig. 18 不同電極間的距離計算出的 density of states，偏壓為 0.01 V。.....	37
Fig. 19 直接將苯環與鉑電極連接，電極間的距離 d 分別為 8.62 a.u.、9.62 a.u.和 13.62 a.u.，將其電流及 differential conductance 對偏壓作圖。.....	39
Fig. 21 電極間的距離分別為 8.62 a.u.、9.62 a.u.與 13.62 a.u.，二階和三階 Fano factor 對偏壓作圖。.....	41
Fig. 22 不同電極間的距離所計算出的二階及三階 Fano factor。.....	42
Fig. 23 此圖為苯環直接連接鉑電極系統的 differential conductance 及 conductance 的微分的絕對值對偏壓作圖，電極間的距離為 8.62 a.u.。.....	44
Fig. 24 與 Fig. 23 相同，但電極間距離改為 9.62 a.u.。.....	45
Fig. 25 與 Fig. 23 相同，但電極間距離改為 13.62 a.u.。.....	45
Fig. 26 自洽運算流程所對應到的副程式。.....	48
Fig. 27 一開始猜測的電子密度，在 x 等於 0 a.u.和 20 a.u.的地方為電極界面處，可以看出在界面處有部分的電子流入真空區。.....	49

Fig. 28 空電極系統的靜電位能。.....51

Fig. 29 空電極系統的等效位能。.....52

Fig. 30 空電極系統的能帶圖，分為三個區域。.....53

Fig. 31 解 Schrodinger equation 得到的電子密度。.....54

Fig. 32 將電子密度從中間分為兩個部分。.....55

Fig. 33 加了高斯函數後的電子密度。.....56



第一章 緒論

1.1 簡介

藉由科學及技術上不斷的創新，目前半導體產業發展趨勢為縮小元件的尺寸，如果一直朝這個趨勢發展，很快的電子元件勢必要達到原子或分子的尺寸，當製備半導體的技術逼近其物理的極限時，研究人員嘗試採用不同的方式來縮減微電子電路中的元件大小，在 1970 年代有科學家提出將幾個分子或甚至是單一分子放置在兩個電極中製作成電子元件，例如整流器、放大器和記憶體，但在分子尺度下製造這種元件所遇到的困難是如何將分子與分子間連接起來[1]。

近年來不管在實驗還是理論上對分子電子學的研究是越來越多 [2-3]，也使我們對微觀結構感興趣，當物質小到奈米尺度時，量子效應會導致物質產生跟平常不一樣的特性，因此其應用範圍更為廣泛。隨著科技的進步，現今電子產品的主流是輕、薄、短、小，透過這個機制我們期望能將電子元件變得更小，在同一個面積上也可以放入更多的元件，進而減少製程上的成本。

在理論計算以及實驗上都有多種研究方法來探討分子電子學的領域。理論主要有三種方法，Tight-binding model、Non-equilibrium Green's function[4]、Lippmann-Schwinger equation，其中使用

Tight-binding model 計算需要仰賴實驗上的經驗參數，而後兩者則是利用第一原理做計算，也就是指在計算過程中不需要實驗所提供的參數，只要知道材料組成的元素便可直接解其對應的薛丁格方程式，求出其所有的物性，本文是使用 Lippmann-Schwinger equation 的方法來做計算。在實驗方面，主要有兩種方法，Scanning Probe Microscopy (SPM)以及 Break junction，SPM 是將分子附著在金屬表面上，然後使用 Scanning Tunneling Microscope (STM)的探針與金屬表面形成分子界面，Break junction 的方法則是先拉出一條金屬線，然後將分子附著在金屬線上，最後拉此金屬線直到它斷裂，藉此形成分子界面。

本論文主要是應用第一原理計算分子界面(molecular junction)的電子傳輸性質，當分子放置在兩個電極中，不同的分子鍵結方式或電極會顯示出不同的性質。我們先研究兩個空電極間電子密度的分布以及所產生之位能，接著再研究加入苯環(benzene)分子後的電子傳輸性質，其中包含 current、conductance，然後再進一步的計算一些量子效應，如量子干涉現象 shot noise、電子與聲子間的交互作用 inelastic current。我們會選擇苯環是因為它是一個基本的分子，其他複雜的結構可由它組成，且苯環容易取得。傳統上會利用硫(S)-金(Au)鍵結將苯環與金電極連接如 Fig. 1 (b)，其得到的 conductance 比較低且容易受環境的影響而不穩定，在 2008 年 van Ruitenbeek 的實驗室則發現

可以利用苯環的 π 鍵直接與鉑(Pt)電極連接如 Fig. 1 (a)，藉此方法可以得到較高的 conductance，所以便引起了我們的興趣來計算直接將苯環與鉑電極連接的系統，本論文改變電極間的距離以及加上不同的偏壓，計算電子傳輸性質以及其量子效應。

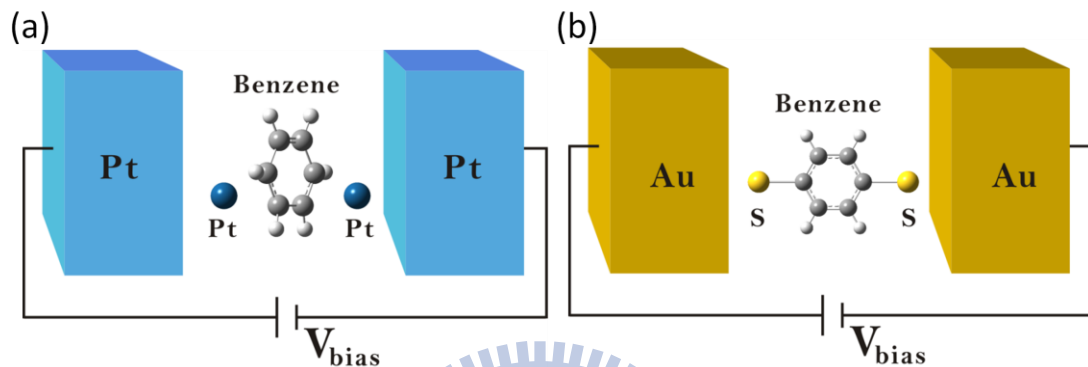


Fig. 1(a)直接將苯環與鉑電極連接的系統，其中苯環的表面相對於 z 軸(電流方向)會傾斜一個角度。(b)將苯環中兩個氫用硫取代後，利用硫-金鍵結將苯環與金電極連接。

1.2 文獻回顧

接下來在這一節我會回顧這個領域上的理論計算以及實驗。1997年 M. A. Reed 第一個在實驗上測量出了單一苯環分子的 I-V 特性[5]。他們的實驗使用 Break junction 的方法，先製造出一條金線，接著使苯環附著到金線上，然後將金線拉長直到它斷裂，藉此方法得到分子界面(Fig. 2 左圖)。他們量測不同電壓下的電流，並將電流對電壓微分得到 differential conductance，結果如 Fig. 2 右圖，由圖可看出

conductance 在正向電壓和反向電壓下約等於 1V 和 -1V 時 conductance 會突然升高。此實驗為分子電子學這個領域跨出了第一步。

到了 2000 年時 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理的方式計算了相同系統的 I-V 特性[6]，他們將金電極($r_s \approx 3$)用 Jellium model 近似，交換相干位能(exchange and correlation potential)用 LDA 近似，然後解 Lippman-Schwinger equation 得到波函數，最後用波函數計算電流，得到結果如 Fig. 3，I-V 特性的趨勢與實驗非常的接近，但數值大約差了兩個數量級，所以他們試著去解決這個問題，發現若在電極和分子間再加一個金原子，則 conductance 的數值會下降一個數量級，如果是加一個鋁原子，則 conductance 會升高，因此結論是分子的結構在這裡扮演了一個很重要的角色，對 I-V 特性會有顯著的影響。

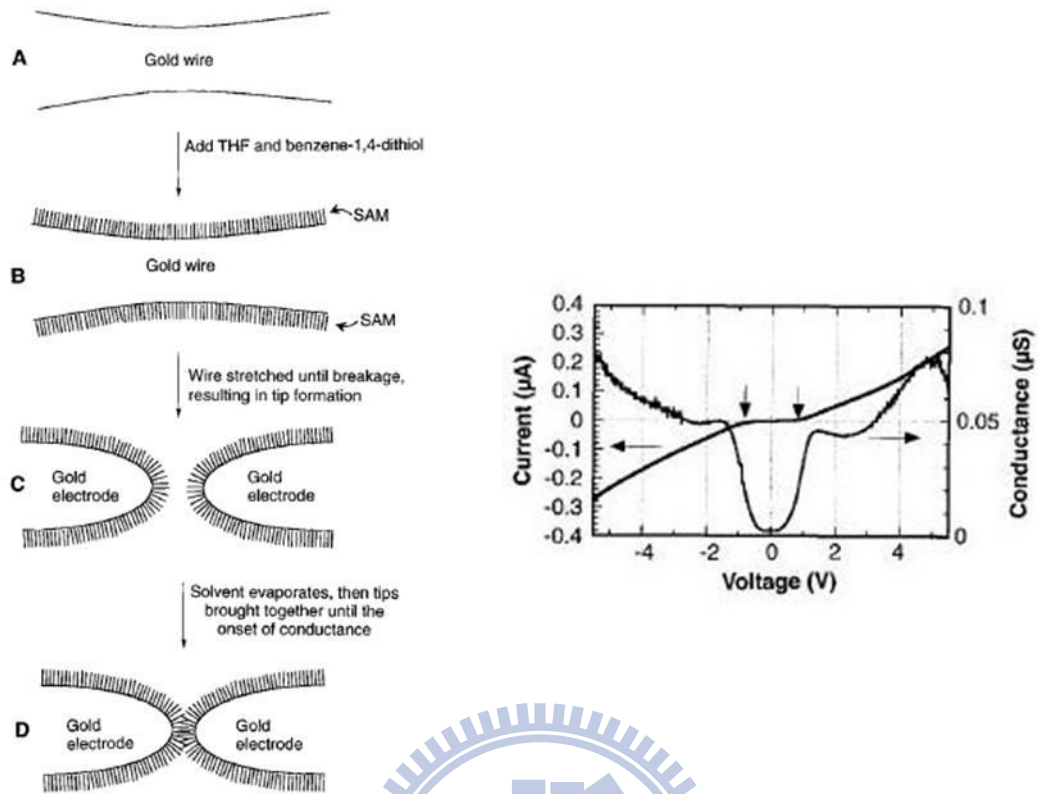


Fig. 2 製造金電極與苯環系統的流程圖，以及所量測到的電流和 Conductance。 [Science 278, 252 (1997)]

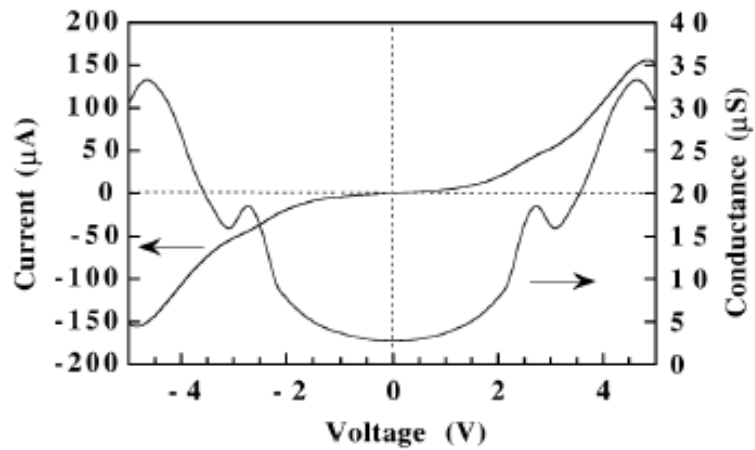


Fig. 3 M. Di Ventura 和 N. D. Lang 利用第一原理計算苯環系統的電流和 Conductance。 [Phys. Rev. Lett. 84, 5 (2000)]

除了 Lippmann-Schwinger equation 的方法外,2001 年時 Hong Guo 的實驗室發表了另一種利用 nonequilibrium Green's functions (NEGF's) 的方法來模擬量子傳輸的性質,目前此計算方法也做成了一個套裝軟體 MATDCAL。這個方法創新的地方在於它使用 nonequilibrium Green's functions 來計算系統的電子密度,可以簡化在 scattering region 的計算,有了電子密度後就可以用密度泛函理論(DFT)做自洽運算,並計算其它物理量,包含電流、電子穿隧機率以及能態密度,他們分別用 scattering states 及 Green's functions 計算電子穿隧機率和能態密度,得到相同的結果,由於此兩種方法是互相獨立的,因此證實了用 Green's function 的方法來計算量子傳輸性質是可行的。最後他們以奈米碳管為例子,計算在鋁電極間的 conductance,他們發現 conductance 與電極間的距離有很大的關係,若將電極間距離拉大則 conductance 會下降,而經過計算後奈米碳管的 conductance 大約為 $1G_0$ 。

接著在 2008 年的時候, van Ruitenbeek[7]的實驗室發現若利用苯環分子的 π 鍵直接與鉑(Pt)電極作連接可以得到較高的 conductance,傳統利用硫-金鍵結的方法得到的 conductance 較低,容易受到環境的影響,而且有不穩定的現象。他們量測不同偏壓以及電極距離下的 conductance,當電極距離拉長時,苯環分子會傾斜一個角度,而且會破壞鉑電極和碳之間的鍵結導致 conductance 會下降,結果如 Fig.4。

他們除了測量 conductance 外，還量測了苯環在鉑電極間的一些量子效應，如 shot noise、inelastic current spectroscopy。

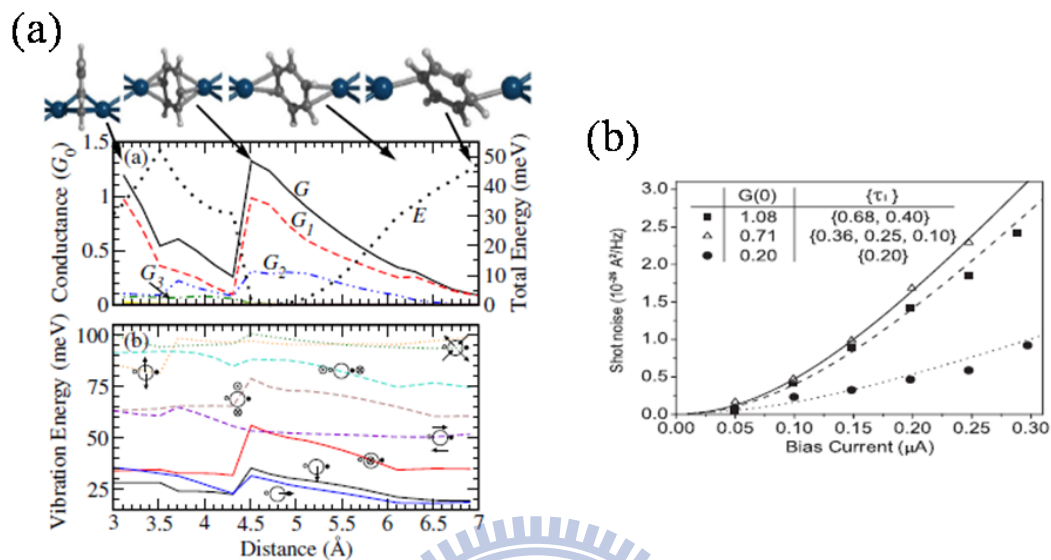


Fig.4 (a)測量苯環在不同電極距離下的 conductance 以及 vibration energy。(b)測量苯環在不同 conductance 下的 shot noise。[Phys. Rev. Lett. **101**(4), 046801 (2008)]

近年來在實驗或理論對於 Inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS)的研究也是越來越多，2004年 Yu-Chang Chen 利用第一原理計算了苯環分子接面的 inelastic current[8]，他們計算了兩種不同的情形，兩邊電極對稱以及不對稱，他們發現 inelastic current 與分子鍵結有很大的關係，如 Fig. 5，得到不同的結果，不過只有當分子振動方向與電流方向相同時，對 inelastic current 才会有較大的貢獻。

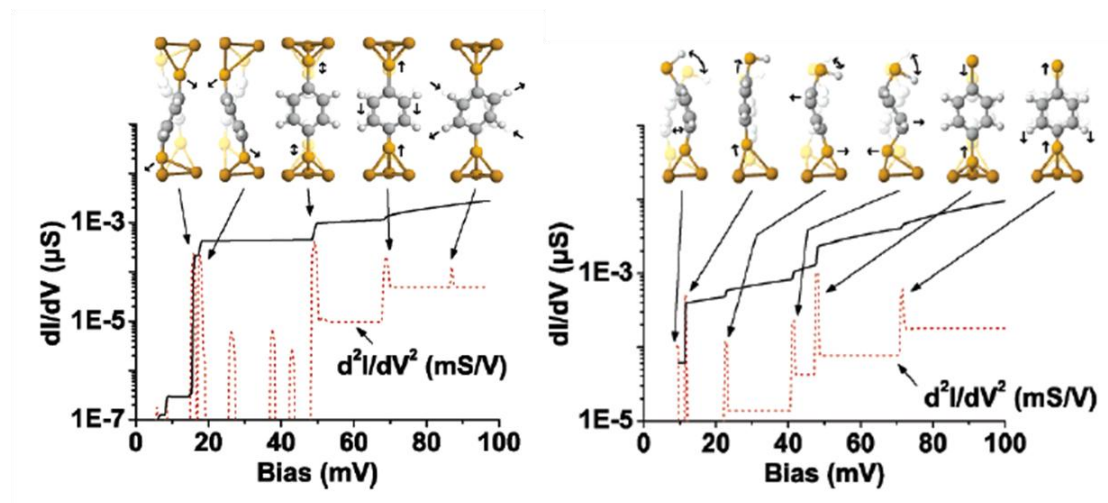


Fig. 5 電子和聲子的交互作用所引起的 differential conductance，左圖兩邊電極對稱，右圖兩邊電極不對稱。

另外在 2009 年時 Masateru Taniguchi 在實驗上利用 break junction 的方法量測了單一分子接面的 IETS[9]，他們量測不同溫度下的 IETS，結果如 Fig. 6，溫度會影響 IETS 的分佈，當溫度為 4.2 K 時 IETS 的變化較劇烈，他們也列出在溫度為 4.2 K 下產生的 4 個峰值所對應到的分子振動模式，分子振動的方向為電流流動的方向。藉由這個實驗可以分析在電極中分子的數目以及它的形式，因此 IETS 在研究分子接面上是一個很有用的工具。

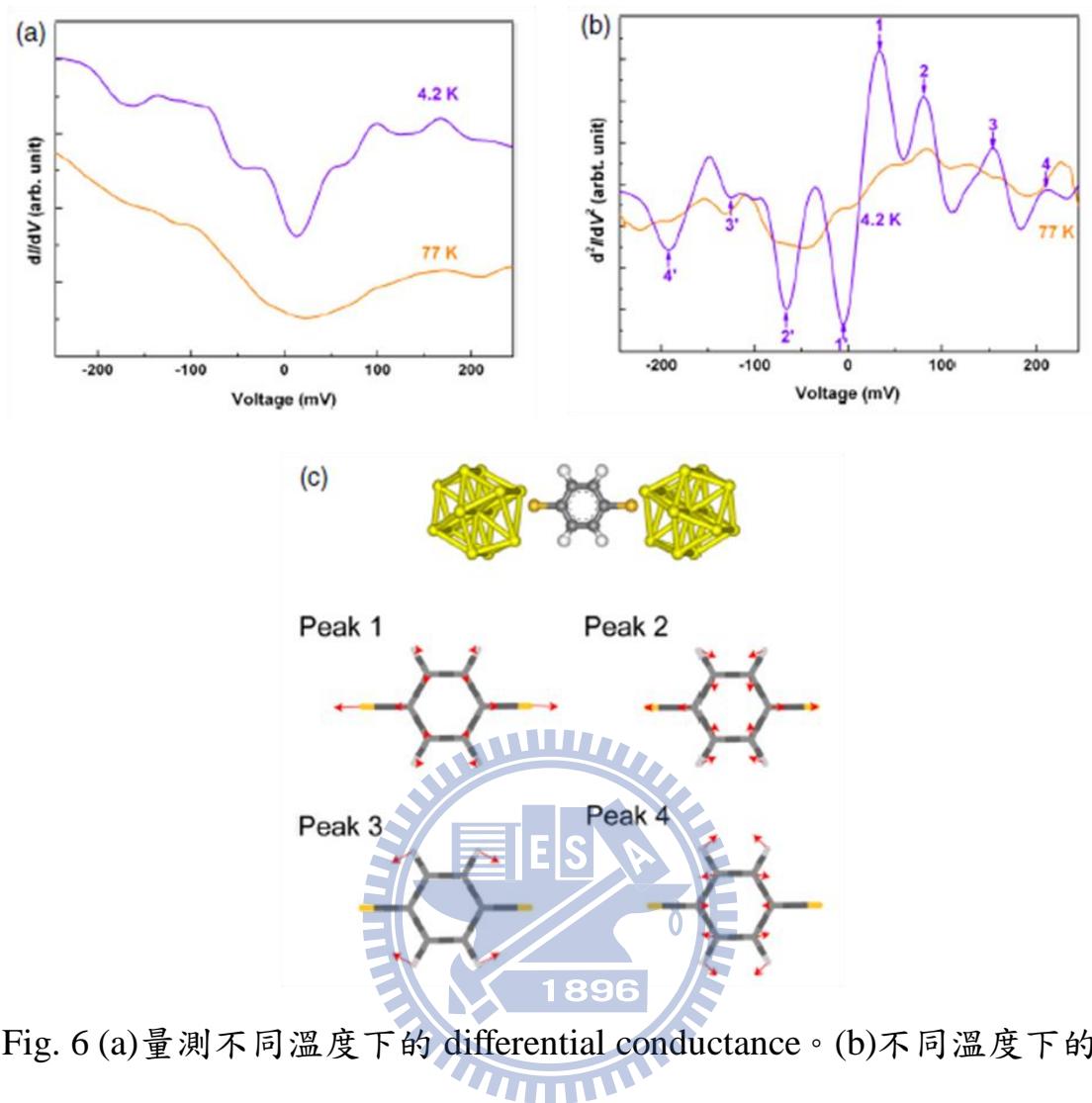


Fig. 6 (a)量測不同溫度下的 differential conductance。 (b)不同溫度下的 IETS (c)溫度為 4.2 K，分子所對應到的振動情形。

第二章 理論

我們的計算由密度泛函理論出發，然後再利用 N.D.Lang[10-11]的方法來得到波函數及電流。在 2.1 節我會簡短的介紹密度泛函理論，2.2 和 2.3 節則說明如何得到系統的波函數及電流，最後在 2.4 和 2.5 節更進一步計算系統的量子效應，如 Shot noise 和 Inelastic current。

2.1 密度泛函理論 (Density Functional Theory)

傳統對於多電子系統的研究是由波函數法出發，而多電子系統的波函數必須用Slater行列式來描述，對於含少數原子的系統，波函數法確實可以給出非常精確的結果，可是當電子數量增加時，此行列式會變得非常大且難解，如果當電子一多，我們處理系統便遇到了困難，然而在真實世界中幾乎所有的物質系統都是多電子的，因此密度泛函理論的主要目的就是將多電子系統中複雜的交互作用作簡化。此理論指出在多粒子系統下處於基態上的物理量可以由電子密度來描述，由於電子密度是三維空間座標的函數，可將原本多維的系統做簡化。在1964年Hohenberg和Kohn證明基態的電子密度決定了唯一的外加位勢 (external potential)[12]，這裡的“唯一”代表唯一，或者差一個常數，然而Hohenberg和Kohn的理論並未對其內容指出明確的形式或公式，只是證明了電子密度可以對應到唯一的基態能量。因此在1965年

Kohn和Sham兩個人則應用這個理論將基態總能量寫出一個形式[13]，分別為動能(kinetic energy)、外界施加之能量(external potential energy)、庫倫能量(Coulomb energy)、電子和電子間的交換相干能(exchange correlation energy)，並發表了Kohn-Sham equation，可用自洽運算來解此方程式，以下將對密度泛函理論做一個簡單的介紹[14]。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 理論

從量子力學的觀點出發，若我們知道系統的總波函數即可知道總能，如式(2.1)：

$$E[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \quad (2.1)$$

而 Hohenberg 及 Kohn 則證明了多體系統基態的兩個重要性質，構成所謂的 Hohenberg-Kohn 理論。首先是基態的總能可以寫成電荷密度的泛函，也就是說存在

$$E_{G.S.}[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \rightarrow E_{G.S.}[n(r)] \quad (2.2)$$

其次，若將不是基態的電荷密度 $n(r)$ 代入，一定會導致

$$E_{G.S.}[n(r)] \geq E_{G.S.}[n_{G.S.}(r)] \quad (2.3)$$

也就是說該總能的電荷密度泛函 $E_{G.S.}[n(r)]$ 滿足變分原理。

利用上述性質我們可以利用各種方法猜測 $n(r)$ 並代入 $E_{G.S.}[n(r)]$ 求值，只要一直試到產生最低的能量，則該能量即是基態的總能，電荷分佈也保證是基態的電荷密度分佈。

以下將證明基態的電子密度可以決定唯一的外加位勢。我們先假設兩個不同的外加位勢 V_1 和 V_2 有相同的電子密度 $n(\vec{r})$ ，且 $V_1 \neq V_2 + \text{constant}$ ，然後 Ψ_1 是基態的波函數， $\Psi_1 \neq \Psi_2$ 。我們可將 Schrodinger 方程式表示為：

$$\begin{aligned} H_1 \Psi_1 &= E_1 \Psi_1 \\ H_2 \Psi_2 &= E_2 \Psi_2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

E_1 、 E_2 是 H_1 和 H_2 的本徵能量(eigen-energy)。因為外加位勢不相等，我們可以將 Hamiltonian 表示為：

$$H_1 = H_2 + V_1 - V_2 \quad (2.5)$$

由於基態能量 $E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle$ ，我們可以得到以下不等式：

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (2.6)$$

將式(2.5)帶入式(2.6)，

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int d^3r (V_1 - V_2) n(r) \quad (2.7)$$

同理可得

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int d^3r (V_2 - V_1) n(r) \quad (2.8)$$

比較式(2.7)以及式(2.8)可以發現

$$E_1 - E_2 < \int d^3r (V_1 - V_2) n(r) < E_1 - E_2 \quad (2.9)$$

上式產生矛盾，代表一開始的假設是錯的，所以兩個不相同的外加位勢不會對應到同一個基態電子密度 $n(r)$ ，因此外加位勢可由電子密度唯一決定。

然而 Hohenberg 和 Kohn 的理論並未提出明確的公式，只是證明了 $E_{G.S.}[n(r)]$ 的存在，所以我們也只能寫下 $E_{G.S.}[n(r)]$ 的近似，再將它分為動能與位能兩個部分，如式(2.10)

$$E_{G.S.}[n(r)] = T_{G.S.}[n(r)] + U_{G.S.}[n(r)] \quad (2.10)$$

其中要從電荷密度 $n(r)$ 去得到位能 $U_{G.S.}[n(r)]$ 比較容易，因為由庫倫定律可以知道一個電荷分佈在空間中會建立怎麼樣的靜電位勢，然而給定空間中的電荷密度，卻沒有什麼物理定律能精確的告訴我們基態的總動能 $T_{G.S.}[n(r)]$ ，在早期物理學家曾試圖要近似這一項，如 Thomas-Fermi model，它使用自由電子氣的 $k_F = \frac{2}{3}n^{(1/3)}$ ，透過 k_F^2 來得到一個動能值，如此算是有一個明確的泛函可以把 $n(r)$ 代入求值，可是對材料的預測並不理想。

2.1.2 Kohn-Sham 方程式

要描述一個多電子系統的基態總能泛函，原來可以看成由以下三項泛函所構成：

$$E[n(r)] = T_m[n(r)] + E_{ee}[n(r)] + E_{ext}[n(r)] \quad (2.11)$$

其中 $T_m[n(r)]$ 是動能，相當於 $\langle \Psi(r_1, r_2, \dots) | \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \Psi(r_1, r_2, \dots) \rangle$ 其密度泛函的形式是未知， $E_{ee}[n(r)]$ 是電子對電子交互作用能，相當於

$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots) | \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} | \Psi(r_1, r_2, \dots) \rangle$ 故其密度泛函的形式也是未知，至於

$E_{ext}[n(r)]$ 則是外界施加之位勢對此粒子密度分佈所獲得之能量，相當於 $\int V_{ext}(r)n(r)d^3r$ ，其中 $V_{ext}(r)$ 依照不同的情況給定，故此項泛函形式為已知。

在 1965 年 Kohn 和 Sham 針對 $T_m[n(r)]$ 與 $E_{ee}[n(r)]$ 裡物理學家已經知道有公式可描述的效應部分，抽離出了各粒子在獨自運動時的總動能 $T_s[n(r)]$ ，以及古典靜電分佈的庫倫位能 $E_H[n(r)]$ ，至於 $T_m[n(r)]$ 與 $E_{ee}[n(r)]$ 剩下的部分，則合併在一起稱為交換相干能 $E_{xc}[n(r)]$ 。

如此一來除了 $E_{xc}[n(r)]$ 外，各項泛函都有明確的公式可以使用，

因此多電子系統的基態總能用電子密度 $n(\vec{r})$ 寫出明確的形式：

$$E_T[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.12)$$

其中上式右邊第一項為動能，第二項為外界施加之能量，第三項為電子間的庫倫能量，第四項為交換相干能。若在基態總共的電子數為 $N = \int n(\vec{r})d^3r$ ，藉由變分法將能量對電子密度 $n(\vec{r})$ 做變分後可以得到：

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\vec{r}) = \mu \quad (2.13)$$

上式中 $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$ ， $V_H = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ ， μ : Lagrange parameter

如果我們將式(2.13)視為單電子波函數方程式的等效位勢，會得到 Kohn-Sham 方程式如下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

當想要找出對應到基態能量的電子密度 $n(\vec{r})$ 為何時，我們可以先猜測一個電子密度 $n_{in}(\vec{r})$ ，藉由電子密度算出各項位能而得到有效位勢 $V_{eff}(\vec{r})$ ，代入 Kohn-Sham 方程式求解波函數，再利用波函數算出新的電子密度 $n_{out}(\vec{r})$ ，然後比較 $n_{in}(\vec{r})$ 和 $n_{out}(\vec{r})$ ，如果相差非常小則視為已收斂，若未收斂則將 $n_{out}(\vec{r})$ 和 $n_{in}(\vec{r})$ 做等比例上的混合，再重新一樣的過程直到收斂，這方法稱為自洽運算(Self-consistent)。

Self-consistent scheme:

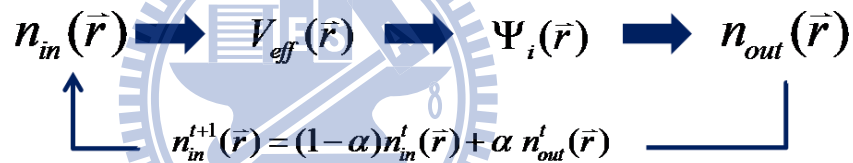


Fig. 7 自洽運算的流程圖。

2.1.3 局部密度近似(Local Density Approximation)

交換相干能(exchange correlation energy)和電子在系統中的分布有關，我們無法給定一個明確的公式，但在 1965 年 Kohn 和 Sham 用均勻電子氣做近似，如果電子密度變化得很慢，可以定義單一電子的 exchange-correlation 能量為 $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ ，則交換相干能可寫成：

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.15)$$

若將式(2.15)對電子密度做變分則可得到交換相干位能(exchange correlation potential)如下：

$$\begin{aligned} V_{xc}^{LDA}(\bar{r}) &\equiv \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\bar{r})]}{\delta n(\bar{r})} = \frac{d}{dn(\bar{r})} \{n(\bar{r})\varepsilon_{xc}[n(\bar{r})]\} \\ &= \varepsilon_{xc}[n(\bar{r})] + n(\bar{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}[n(\bar{r})]}{dn(\bar{r})} \end{aligned} \quad (2.16)$$

其中 exchange-correlation energy density $\varepsilon_{xc}[n(\bar{r})]$ 可分為兩項，第一項是由包利不相容原理(Pauli exclusion principle)效應產生的 exchange energy $\varepsilon_x[n(\bar{r})]$ ，第二項則是電子間交互作用的量子效應 correlation energy $\varepsilon_c[n(\bar{r})]$ 。

在沒有交互作用的均勻電子氣下利用 Hartree-Fock 近似解 Schrodinger 方程式可以得到 exchange energy density[15]：

$$\varepsilon_x(\bar{r}) = \frac{-0.458}{r_s} \quad (2.17)$$

r_s 為 Wigner-Seitz radius，代表每一個電子所占空間之球半徑，其中

$$n(\bar{r}) = \left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)^{-1} \Rightarrow \varepsilon_x(\bar{r}) = -0.458 \left(\frac{4}{3}\pi n(\bar{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.18)$$

從式(2.18)可以看出 exchange energy density 和電子密度的三分之一成正比。

Correlation energy 則利用由 Ceperley 和 Alder 所發表的 Quantum

Monte Carlo 計算來近似，得到以下的式子：

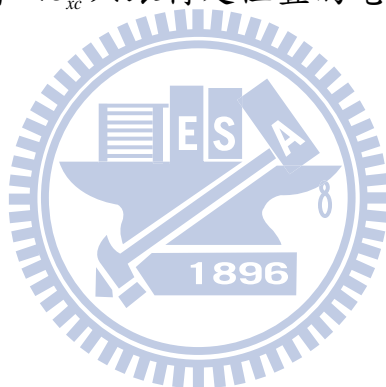
$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s) & \text{for } r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & \text{for } r_s \leq 1 \end{cases} \quad (2.19)$$

在上式中能量的單位為 Hartree，而在我們的系統所使用的能量單位是 Rydberg，兩者的關係為 $1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg}$ 。

若將式(2.18)代入式(2.16)，可以得到 exchange-correlation potential 和 r_s 的關係，

$$V_{xc}^{LDA} = \left[1 - \frac{r_s}{3} \frac{d}{dr_s}\right] \varepsilon_{xc}^{LDA} \quad (2.20)$$

局部密度近似簡化了我們的運算，原本需要所有的電子密度分布才知道各點的 $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ ，現在則近似為只要知道特定位置的電子密度即可計算出該點 $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]$ ，所以 ε_{xc} 只跟特定位置的電子密度 $n(r)$ 大小有關。



2.2 Metal-Vacuum-Metal

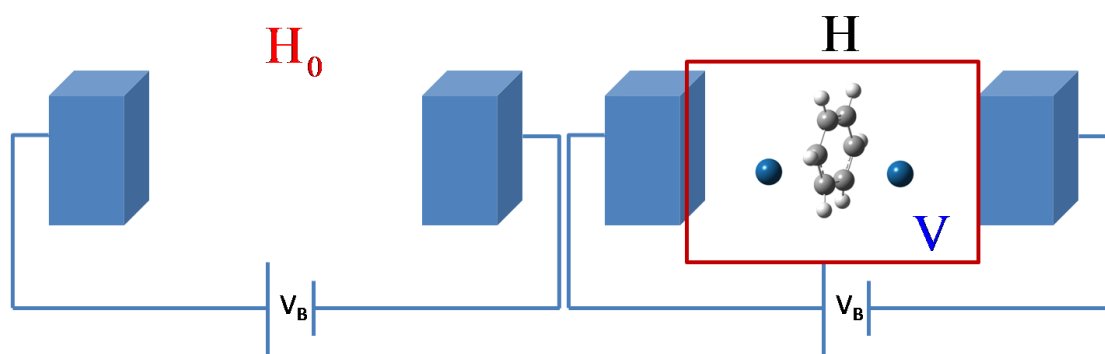


Fig. 8 系統分為兩個部分，左圖為空電極(bare electrodes)，中間為真空狀態。右圖為加了分子後，並將分子視為一個散射位能(scattering potential)。

接下來我會說明如何來計算分子接面的系統，如 Fig. 8 我們會將系統分為兩個部分，一開始先不考慮電極中間擺放的原子，只考慮空電極且中間是真空的狀態，然後利用 Poisson equation 和 Schrodinger equation 來計算空電極的電子密度以及波函數，接著將原子部分視為一個散射位能(scattering potential) V ， $V = V_{ps} + V_H + V_{xc}$ ，其中 V_{ps} 為虛位勢(pseudopotential)， $V_H = \int d^3\vec{r}' \frac{\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ 為靜電庫倫位勢， V_{xc} 為交換相干位能(exchange correlation potential)。再利用 Green's function 解 Lippman-Schwinger equation 得到整個系統的波函數，有了波函數後，即可計算我們所需要的物理量了。這一節我會介紹如何用自洽(self-consistent)運算的方法來得到空電極的電子密度和波函數。

因為原子或分子比電極小很多，所以我們將電極視為塊材(bulk)，然後使用 Jellium model 來近似，這代表電極的正電荷分布是均勻的，其正電荷可以由金屬的 r_s (Wigner-Seitz radius) 決定且為一定值， $n^+ = (\frac{4}{3}\pi r_s^3)^{-1}$ ， r_s 代表每一個電子所占空間之球半徑，這個近似可以簡化我們的計算。由於 x 和 y 方向的電極為無窮大，波函數為平面波，因此在空電極的部分我們只需考慮 z 方向一維的情形。首先會猜測一個電子密度 $n_{in}(z)$ 來做自洽運算，其中電子密度需要滿足兩個條件，第一個是在電極深處要等於正電荷，因為電極深處沒有電荷的流動，第二個是整個系統要滿足電中性。我們會利用兩個方程式來解空電極的系統，分別是 Poisson equation(式 2.21)以及 Schrodinger equation (式 2.22)。

$$\nabla^2 V_{es}(z) = 4\pi[n^+(z) - n(z)] \quad (2.21)$$

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(z; n(z)) - E]u_E(z) = 0 \quad (2.22)$$

由於電子密度的分佈會決定系統的靜電位勢(electrostatic potential)，因此我們將所猜測的電子密度帶入 Poisson equation 解出靜電位勢 V_{es} ，式(2.21)中 n^+ 為電極的正電荷， V_{es} 的解為一積分形式如下：

$$V_{es}(z) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} |z - z'| [n^+(z) - n(z')] dz' \quad (2.23)$$

接著將 V_{es} 加上用 LDA 近似的交換相干位能 V_{xc} 得到等效位勢 V_{eff} ：

$$V_{eff}(z) = V_{es}(z) + V_{xc}(z) \quad (2.24)$$

然後把 $V_{eff}(z)$ 帶入 Schrodinger equation 解出波函數 $u_E(z)$ ，其中波函數

滿足以下之邊界條件，

$$u_{E\bar{k}}(z) = (2\pi)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{k_R}} \begin{cases} \exp(ik_R z) + r \exp(-ik_R z), & z \rightarrow +\infty \\ t \exp(-ik_L z) & , z \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (2.25)$$

有了波函數後可以利用式(2.26)得到新的電子密度 $n_{out}(z)$ ，

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) [u_E(z)]^2 dk \quad (2.26)$$

上式中 k_F 為 Fermi wave number。不過這新的電子密度有可能不滿足

前述的兩個條件，所以會做一些調整，第一我們會把電極深處的電子

密度平均值調整讓它滿足正電荷值，第二會在電極接面處加入高斯函

數調整電荷，藉此讓電子密度滿足電中性(式 2.27)。

$$\int_{-\infty}^{\infty} [n^+(z) - n(z)] dz = 0 \quad (2.27)$$

當條件都滿足以後才將新的電子密度 $n_{out}(z)$ 與一開始猜測的電子密度

$n_{in}(z)$ 做混和，然後代回 Poisson equation 重複一樣的流程，直到 $n_{out}(z)$

和 $n_{in}(z)$ 的差小於我們設定的值，才將其視為收斂，而當快收斂時電子

密度所需調整的幅度會越來越小。這過程稱為自洽運算，流程圖如

Fig. 9，它的優點是我們只需要猜測一個電子密度，不需要一堆的參

數就能經過不斷的疊代得到收斂的解，很容易就可以計算兩邊是不同

電極的系統，在附錄 A 裡我會詳細介紹每一個步驟。

Self-consistent procedure

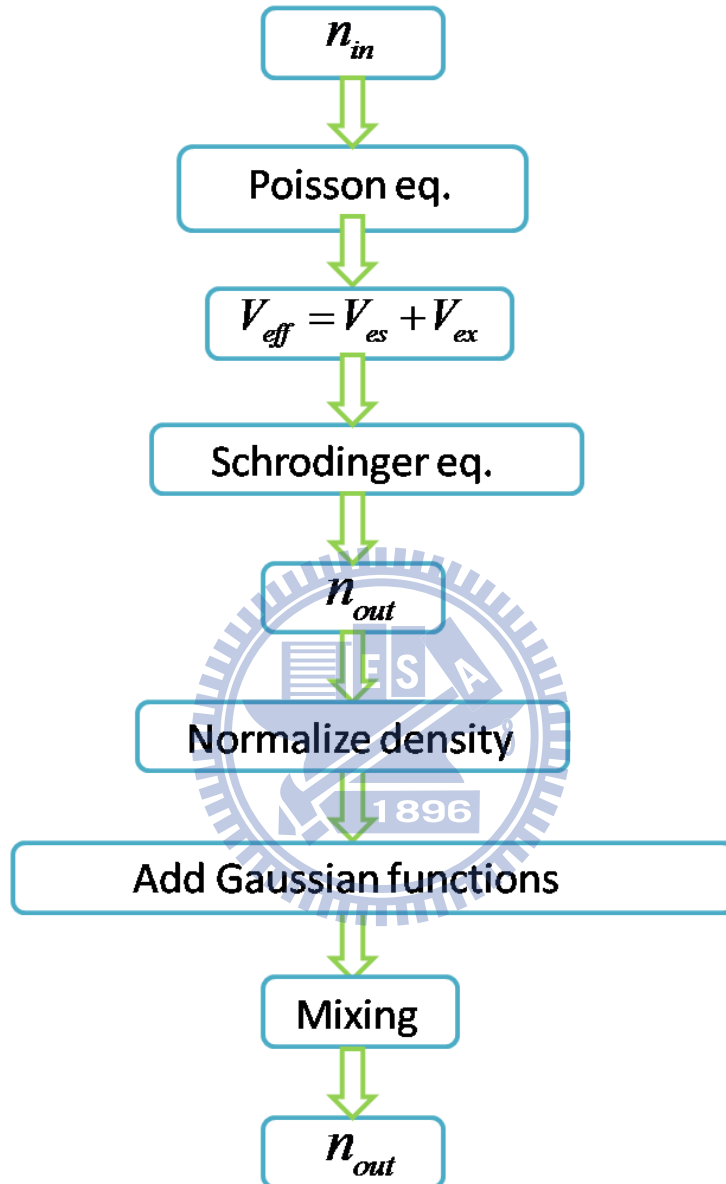


Fig. 9 空電極自洽運算流程圖。

2.3 Metal-Molecule-Metal

計算完空電極的波函數後，我們考慮包含分子的整個系統，將分子部分視為散射位能(scattering potential)，利用 Lippmann-Schwinger equation 來計算其波函數，其中 Lippmann-Schwinger equation 為一種分形式，它和 Schrodinger equation 是等價的，一但有了系統的波函數後即可計算電流等其他物理量。

Lippmann-Schwinger equation 如下：

$$\Psi^{MA}(\mathbf{r}) = \Psi^M(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' G^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi^{MA}(\mathbf{r}'') \quad (2.28)$$

上式中整個系統的波函數為 Ψ^{MA} ，空電極的波函數為 Ψ^M ，

$$\Psi^M(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} u_E(z) \quad (2.29)$$

$$\text{其邊界條件為 } u_E(z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} k_R^{-1/2} \times \begin{cases} e^{-ik_R z} + R e^{ik_R z}, & z \rightarrow \infty \\ T e^{-ik_L z}, & z \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (2.30)$$

然後 $G^M(r', r'')$ 為 Green's function，可由空電極的波函數得到，

$$G_E^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{K}^2 e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \times \frac{u_{EK}^L(z_-) u_{EK}^R(z_+)}{W_{EK}} \quad (2.31)$$

最後 $\delta V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 為整個系統和空電極的位能差，可以由式(2.32)表示：

$$\delta V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \left[V_{xc}(n^{MA}(\mathbf{r})) - V_{xc}(n^M(\mathbf{r})) + \int d^3\mathbf{r}'' \frac{\delta n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|} \right] \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (2.32)$$

上式中 $V_{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 是原子的虛位勢(pseudopotential)，這裡我們使用

Hamann[16]所發展出來的虛位勢， $V_{xc}(n(\mathbf{r}))$ 是交換相干位能，可利用

LDA 近似得到， $\delta n(\mathbf{r}) = n^{MA}(\mathbf{r}) - n^M(\mathbf{r})$ ， $n^M(\mathbf{r})$ 為空電極的電子密度， $n^{MA}(\mathbf{r})$

為整個系統的電子密度，所以若利用式(2.28)可以得到整個系統的波函數。

接著我們將用波函數來計算在溫度為 0 K 下的電流，電流密度為

$$j^{MA}(\mathbf{r}) = -2 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d^2 K_{\parallel} \text{Im}\{[\Psi_{EK_{\parallel}-}^{MA}(\mathbf{r})]^* \nabla \Psi_{EK_{\parallel}-}^{MA}(\mathbf{r})\} \quad (2.33)$$

$\Psi_{EK_{\parallel}-}^{MA}(\mathbf{r})$ 表示從右邊入射的電子， $E_{FL} < E < E_{FR}$ ， E_{FL} 是左邊電極的費米面， $E_{FR} = E_{FL} + eV_B$ 為右邊電極的費米面， V_B 是外加的偏壓， K_{\parallel} 的範圍

則被限制在 $K_{\parallel} \leq \sqrt{2[E - V_{eff}^M(\infty)]}$ 。

然後令空電極的電流密度為 j^M ，將電流密度對截面積積分可得到電流如下式：

$$I = \int d^2 R \hat{z} \cdot [j^{MA} - j^M] \quad (2.34)$$

\hat{z} 為電流的方向，垂直於電極的表面。如果我們將波函數表示成

$\Psi^{MA} = \Psi^M + \delta\Psi$ ，則電流為：

$$I = -2 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d^2 K_{\parallel} \int d^2 R \text{Im}\{[\Psi_{EK_{\parallel}-}^M(\mathbf{r})]^* \frac{d}{dz} \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}(\mathbf{r}) + \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}^*(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \Psi_{EK_{\parallel}-}^M(\mathbf{r}) + \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}^*(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}(\mathbf{r})\} \quad (2.35)$$

2.4 Shot noise

1918 年 Schottky 在真空管的實驗裡觀察到了 shot noise[17]，他把所有的外在雜訊除去後，發現仍然有雜訊產生，分別為 thermal noise 和 shot noise。shot noise 是由於電荷量子化所產生的效應，它的成因是入射電子和反射電子的量子干涉，與 thermal noise 不同的是即使在溫度為 0 K 的時候也會發生，它可以用來定義在穩態電流以及溫度 0 K 下電流的波動。如果電子在傳輸過程中沒有互相作用，則 shot noise 的值會趨近於古典近似 $2eI$ ，其中 e 是電子電荷， I 是平均電流。

接著我們推導在量子情形下 shot noise 的形式[18]，首先考慮一個理想的單一電子在一維的 channel 裡流動，電子穿隧過位障的機率為 T ，反射的機率為 $R=1-T$ 。假設入射的 average occupation number 為 $\langle n_i \rangle = f$ ，其中 f 為 Fermi distribution function，則透射和反射的 average occupation number 分別為 $\langle n_T \rangle = fT$ 和 $\langle n_R \rangle = fR$ 。而電流的波動和 occupation number 的波動成正比， $S \propto \langle \Delta n \Delta n \rangle$ ，根據定義

$\Delta n_T = n_T - \langle n_T \rangle$ 和 $\Delta n_R = n_R - \langle n_R \rangle$ 可以得到，

$$\langle (\Delta n_T)^2 \rangle = \langle n_T \rangle - \langle n_T \rangle^2 = fT(1-fT) \quad (2.36)$$

$$\langle (\Delta n_R)^2 \rangle = \langle n_R \rangle - \langle n_R \rangle^2 = fR(1-fR) \quad (2.37)$$

$$\langle (\Delta n_T)(\Delta n_R) \rangle = -\langle n_T \rangle \langle n_R \rangle = -f^2TR \quad (2.38)$$

當溫度為零時 $f=1$ ，上面三式可以簡化為，

$$\langle (\Delta n_T)^2 \rangle = \langle (\Delta n_R)^2 \rangle = -\langle (\Delta n_T)(\Delta n_R) \rangle = TR = T(1-T) \quad (2.39)$$

由於 $S \propto \langle \Delta n \Delta n \rangle$ ，二階的 shot noise 可以表示為 $S_2 \propto T(1-T)$ ，如果不考慮時間的順序性三階的 shot noise 與電子穿隧機率的關係為 $S_3 \propto -2T^2(1-T)$ 。另外我們會定義一個沒有單位的物理量來觀察 shot noise，稱為 Fano Factor，其中 $F_2 = \frac{S_2}{2eI}$ 、 $F_3 = \frac{S_3}{(2e)^2 I}$ ，由於 $I \propto T$ ，所以可以得到 $F_2 \propto (1-T)$ ， $F_3 \propto -2T(1-T)$ 。

因為分子是在非常小的尺度之下，所以量測 shot noise 可以拿來觀察電極中所放置分子的特性，如了解 conduction channel，以及幫助實驗確認分子是否在電極中。本文利用上一節得到的波函數，使用二次量子化的方法計算了苯環系統的 2nd moment (S_2) 和 3rd moment (S_3) shot noise。

我們考慮一個所加偏壓為 $V_B = \frac{E_{FR} - E_{FL}}{e}$ 的穩態系統，其中 E_{FR}, E_{FL} 為右邊和左邊電極的費米面。然後利用從右邊電極入射及左邊電極入射能量為 E 且動量為 \mathbf{K} 的電子波函數建構 field operator，

$$\hat{\Psi} = \sum_{\alpha, E, \mathbf{K}} a_{E\mathbf{K}}^\alpha(t) \Psi_{E\mathbf{K}}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

其中 $\alpha = L \text{ or } R$ ， $a_{E\mathbf{K}}^{L(R)}(t) = \exp(-i\omega t) a_{E\mathbf{K}}^{L(R)}$ ， $a_{E\mathbf{K}}^{L(R)}$ 是從左邊和右邊電極入射電子的 annihilation operator，它滿足量子力學中的反交換 (anticommutation) 關係式：

$$\{a_{E_1\mathbf{K}_1}^\alpha, a_{E_2\mathbf{K}_2}^{\beta\dagger}\} = \delta_{\alpha\beta} \delta(E_1 - E_2) \delta(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) \quad (2.41)$$

其中 $\beta = L \text{ or } R$ 。

有了波函數的 field operator 後可以定義電流的算符，

$$\hat{I}(z, t) = \frac{e\hbar}{mi} \sum_{E_1 E_2} \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{K}_1 \int d\mathbf{K}_2 \cdot e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} a_{E_1 \mathbf{K}_1}^{\alpha\dagger} a_{E_2 \mathbf{K}_2}^{\beta} \tilde{I}_{E_1 \mathbf{K}_1, E_2 \mathbf{K}_2}^{\alpha\beta} \quad (2.42)$$

其中 $\tilde{I}_{E_1 \mathbf{K}_1, E_2 \mathbf{K}_2}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = (\Psi_{E_1 \mathbf{K}_1}^{\alpha})^* \nabla \Psi_{E_2 \mathbf{K}_2}^{\beta} - \nabla (\Psi_{E_1 \mathbf{K}_1}^{\alpha})^* \Psi_{E_2 \mathbf{K}_2}^{\beta}$ ，在溫度為零時電流的量

子統計平均值可以表示為：

$$\langle \hat{I} \rangle = \frac{e\hbar}{mi} \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{K} \tilde{I}_{EK, EK}^{R,R}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

然後我們把不同時間下電流的量子自我相關函數 (autocorrelation function) 做傅立葉轉換，轉換到頻率的空間，定義出 2nd moment 和

3rd moment 的 noise spectral function，

$$S_2(\omega) = 2\pi\hbar \int d(t_1 - t_2) e^{i\omega(t_1 - t_2)} \langle \Delta \hat{I}(t_1) \Delta \hat{I}(t_2) \rangle \quad (2.44)$$

$$S_3(\omega, \omega') = (2\pi\hbar)^2 \int d(t_1 - t_2) \int d(t_2 - t_3) e^{i\omega(t_1 - t_2)} e^{i\omega'(t_2 - t_3)} \langle \Delta \hat{I}(t_1) \Delta \hat{I}(t_2) \Delta \hat{I}(t_3) \rangle \quad (2.45)$$

上式中 $\Delta \hat{I}(t) = \hat{I}(t) - \langle \hat{I} \rangle$ 。

接著我們需要利用以下兩個量子統計裡計算期望值的關係式來計算

式(2.44)及(2.45)， $f_E^{L(R)}$ 是左右電極的 Fermi-Dirac distribution。

$$\langle a_{E_1 \mathbf{K}_1}^{\alpha\dagger} a_{E_2 \mathbf{K}_2}^{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta(E_1 - E_2) \delta(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) f_E^{\alpha} \quad (2.46)$$

$$\langle \hat{A}_n \hat{A}_{n-1} \cdots \hat{A}_1 \rangle = \begin{cases} 0 & , \text{ for } n = \text{odd} \\ \sum_{m=1}^{n-1} \eta^{n-m-1} \langle \hat{A}_n \hat{A}_m \rangle \langle \hat{A}_{n-1} \cdots \hat{A}_{m+1} \hat{A}_{m-1} \cdots \hat{A}_1 \rangle & , \text{ for } n = \text{even} \end{cases} \quad (2.47)$$

$\eta = 1, -1$ for Fermion, Boson

由於我們的系統為穩態電流，在溫度為 0 K 時可以定義 2nd moment shot noise $S_2 = S_2(\omega=0)$ 和 3rd moment shot noise $S_3 = S_3(\omega=0, \omega'=0)$ ，得到下兩式：

$$S_2 = 2\pi\hbar \left(\frac{e\hbar}{im}\right)^2 \int_{\mu_L}^{\mu_R} dE \int d\mathbf{R}_1 \int d\mathbf{R}_2 \int d\mathbf{K}_1 \int d\mathbf{K}_2 \tilde{I}_{EK_1, EK_2}^{RL}(\mathbf{r}_1) \tilde{I}_{EK_2, EK_1}^{LR}(\mathbf{r}_2) \quad (2.48)$$

$$S_3 = (2\pi\hbar)^2 \left(\frac{e\hbar}{2mi}\right)^3 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d\mathbf{R}_1 \int d\mathbf{R}_2 \int d\mathbf{R}_3 \int d\mathbf{K}_1 \int d\mathbf{K}_2 \int d\mathbf{K}_3 [\tilde{I}_{EK_1 EK_2}^{RL}(\mathbf{r}_1) \tilde{I}_{EK_2 EK_3}^{LL}(\mathbf{r}_2) \tilde{I}_{EK_3 EK_1}^{LR}(\mathbf{r}_3) - \tilde{I}_{EK_1 EK_3}^{RL}(\mathbf{r}_1) \tilde{I}_{EK_2 EK_1}^{RR}(\mathbf{r}_2) \tilde{I}_{EK_3 EK_2}^{LR}(\mathbf{r}_3)] \quad (2.49)$$

透過上兩式即可計算苯環系統的 shot noise，最後為了方便觀察，我們會定義一個沒有單位的物理量，稱為 Fano Factor， $F_2 = \frac{S_2}{2eI}$ 、

$$F_3 = \frac{S_3}{(2e)^2 I}。$$

2.5 Inelastic current

在 1950 年，Inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) 的實驗被 Ford 實驗室發展出來，他們觀察了電流和偏壓的關係，包含 I-V 特性、電流對偏壓的一次微分(conductance)以及二次微分，發現 I-V 圖電流有不連續的特徵， dI/dV 會有階梯的情形，而 d^2I/dV^2 則有峰

值的現象，這是由分子的振動所產生的 inelastic current 造成。當我們對系統加入偏壓後，電子會從一個電極穿隧到另一個電極，如果所加的偏壓小於分子振動的能量 $\hbar\omega$ ，其中 ω 為分子振動的頻率，途中電子沒有足夠的能量去激發分子的振動，因此電子能量沒有改變，則這電流為 elastic current，若加偏壓超過了分子振動的能量 $\hbar\omega$ ，途中電子會損失部分的能量去激發分子的振動，所以電子能量會減少並開啟另一個 channel，這個現象會產生 inelastic current，造成 conductance 突然上升，但 inelastic current 和 elastic current 比較起來是非常小的，大約為 elastic current 的 0.1%。

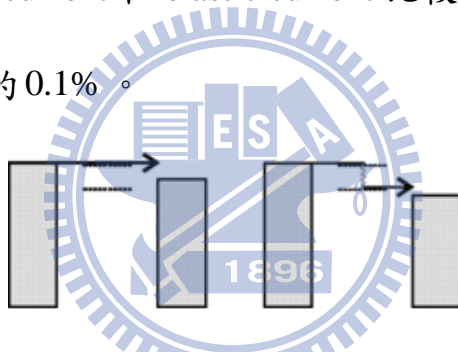


Fig. 10 左圖為電子沒有足夠的能量來激發分子振動，只有 elastic current。右圖為當偏壓增加後，電子有足夠的能量激發分子振動，這時候就有 inelastic current 發生。

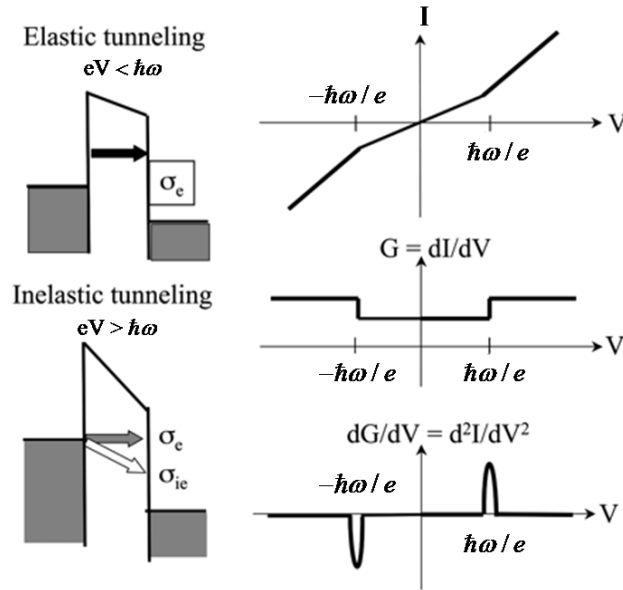


Fig. 11 IETS 測量的結果。包含電流、 dI/dV 以及 d^2I/dV^2 對偏壓做圖，當所加偏壓大於分子振動的能量，則會有 inelastic current 產生，造成電流的斜率改變，conductance 突然升高，電流的二次微分有峰值產生[19]。

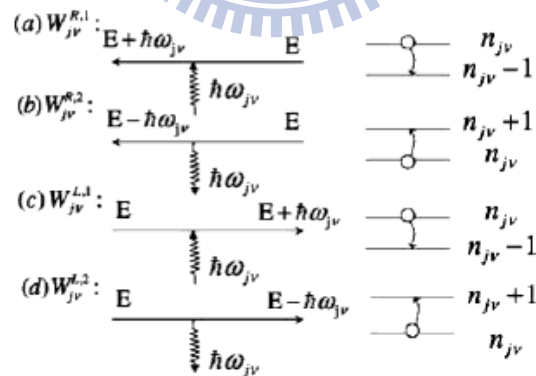


Fig. 12 四種電子與聲子散射機制的費曼圖(a)從右邊入射的電子吸收聲子造成 cooling process。(b)從右邊入射的電子放出聲子造成 heating process。從左邊入射的電子也有相同的機制，如(c)和(d)。[20]

在這一節將描述我們是如何計算此系統的 Inelastic current，根據

上面的解釋這電流是由電子和聲子的交互作用所引起，如 Fig. 12 在這裡電子和聲子的交互作用可分為兩種類型：(i)電子吸收聲子，(ii)電子放射出聲子。系統的 normal mode 會使 I-V 特性產生不連續的現象，若一個系統有 N 個原子，則會有 3N 個自由度，以我們的系統為例，有 12 個原子，因此總共有 36 個 normal mode，不過其中只有幾個特別的 mode 其振動方向與電流方向相同，才會對 inelastic current 有較大的貢獻，以下是計算的方法。

整個多體系統的 Hamiltonian 為：

$$H = H_{el} + H_{vib} + H_{el-vib} \quad (2.50)$$

其中 H_{el} 為電子的部分， H_{vib} 為聲子的部分，而電子和聲子的交互作用可寫成以下形式[8]：

$$H_{el-vib} = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{E_1 E_2} \sum_{i\mu, j\nu \in vib} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{j\nu}}} A_{i\mu, j\nu} J_{E_1, E_2}^{i\mu, \alpha\beta} a_{E_1}^{\alpha} a_{E_2}^{\beta} (b_{j\nu} + b_{j\nu}^+) \quad (2.51)$$

其中 $\alpha, \beta = L, R$ ， a_E^{α} 和 $b_{j\nu}$ 為電子和聲子的 annihilation operator，若我們使用 normal coordinate 可以將複雜的分子振動簡化成 simple harmonic oscillator，所以 $A_{i\mu, j\nu}$ 是從 Cartesian coordinates 轉換到 normal coordinates 的簡正變換矩陣， $J_{E_1, E_2}^{i\mu, \alpha\beta} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{K} \Psi_{E_1}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{K}) \partial_{\mu} V^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \Psi_{E_2}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{K})$ 為電子和原子振動間的耦合關係(coupling constant)，可以由原子的虛位勢和波函數得到。

接著用 first-order perturbation theory[21]來解電子和聲子間的交

互作用。總波函數可以寫成：

$$|\Phi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle = |\Psi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle + |\delta\Psi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle \quad (2.52)$$

其中

$$|\delta\Psi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha'=L,R} \sum_{j\nu'} \int dE' D_{E'}^{\alpha'} \times \frac{\langle \Psi_{E'}^{\alpha'}; n_{j\nu'} | H_{el-vib} | \Psi_E^\alpha; n_{j\nu} \rangle |\Psi_{E'}^{\alpha'}; n_{j\nu'}\rangle}{\varepsilon(E, n_{j\nu}) - \varepsilon(E', n_{j\nu'}) - i\varepsilon} \quad (2.53)$$

式(2.53)中， D_E^α 是 Ψ_E^α 的態密度(density of state)，

$\varepsilon(E, n_{j\nu}) = E + (n_{j\nu} + \frac{1}{2})\hbar\omega_{j\nu}$ 是 $|\Psi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle$ 的能量。

然後假設電子可以使用 Fermi-Dirac distribution 來描述，利用公式

$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} 1/(z - i\varepsilon) = P(1/z) + i\pi\delta(z)$ ， $|\delta\Psi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle$ 可以表示為：

$$|\delta\Psi_E^\alpha; n_{j\nu}\rangle = i\pi \sum_{i\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{j\nu}}} A_{i\mu, j\nu} [D_{E+\hbar\omega_{j\nu}}^L \sqrt{\langle n(n_{j\nu}) \rangle} f_E^R (1 - f_{E+\hbar\omega_{j\nu}}^L) \times J_{E+\hbar\omega_{j\nu}, E}^{i\mu, LR} |\Psi_{E+\hbar\omega_{j\nu}}^L; n_{j\nu} - 1\rangle + D_{E-\hbar\omega_{j\nu}}^L J_{E-\hbar\omega_{j\nu}, E}^{i\mu, LR} |\Psi_{E-\hbar\omega_{j\nu}}^L; n_{j\nu} + 1\rangle] \times \sqrt{(1 + \langle n(n_{j\nu}) \rangle) f_E^R (1 - f_{E-\hbar\omega_{j\nu}}^L)} \quad (2.54)$$

再假設所有的 normal mode 中聲子的平均數目 $\langle n(n_{j\nu}) \rangle$ 是零，把狀態密

度固定，則可以由電子和聲子的耦合關係(coupling constant) $J_{E_1, E_2}^{i\mu, \alpha\beta}$ 以及

矩陣 $A_{i\mu, j\nu}$ 來決定 inelastic current。最後我們得到由電子和聲子交互作

用所產生的電流一階修正：

$$\delta I = -i \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{K}_\parallel [(\delta\Psi_E^R)^* \partial_z \delta\Psi_E^R - \partial_z (\delta\Psi_E^R)^* \delta\Psi_E^R] \quad (2.55)$$

第三章 結果與討論

3.1 Metal-Vacuum-Metal

根據 2-1 節的理論，我們可以計算相同或不同空電極的電子密度和位能，在這裡我們選擇了金-金電極和鋁-金電極做為例子，其中金的 $r_s \approx 3$ ，鋁的 $r_s \approx 2$ ，電極間的距離為 20 a.u.，電極的寬度也為 20 a.u.，改變不同的偏壓下計算其電子密度及位能，如 Fig. 13 及 Fig. 14。

由 Fig. 13 可以看出電子密度的分布，在電極表面附近有部分電子會跑到真空部分，在電極深處是電中性，因此電子密度等於正電荷為一定值，然後在接近電極界面處則會有波動的現象稱為 Friedel effect，這是由電子的散射所造成的，我們發現若 r_s 越大則波動的情形越明顯。接著 Fig. 14 為空電極的位能，在電極深處因為保持電中性，所以電位為一定值，代表沒有電場，如果是相同電極，在零偏壓下真空區也沒有電場，但當我們加了偏壓後，右邊的位能會升高，電子開始流動，造成中間真空區有電場產生。可是若兩邊是不同的電極，在零偏壓下真空區也會有電場產生，是因為當兩個不同電極靠近時會有 contact potential，就算在沒有偏壓下，電子也會從低功函數的電極流向高功函數的電極，由於電子的流動造成電場，我們觀察到當外加偏壓到大約 0.4 V 時，真空區的位能斜率變為零。

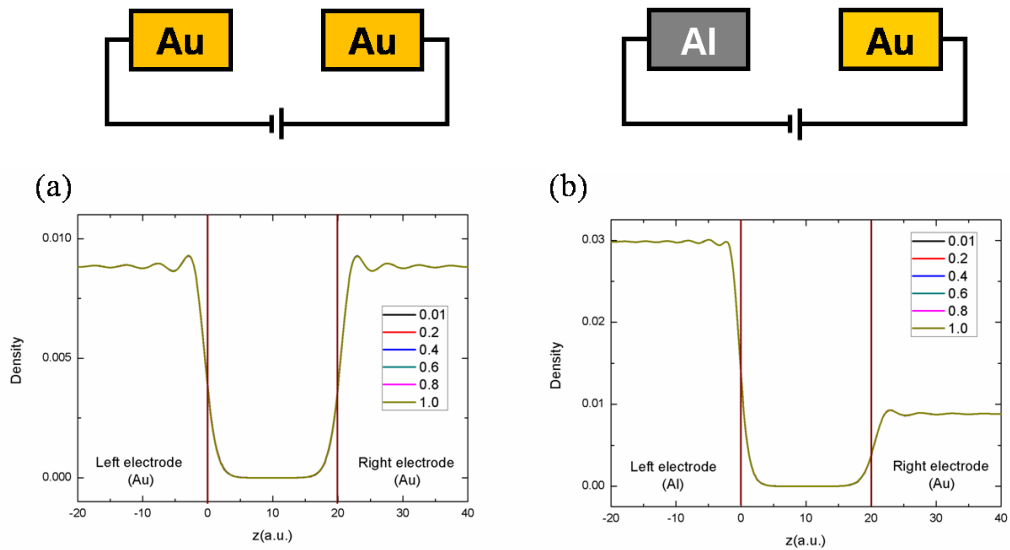


Fig. 13 在不同偏壓下(a)兩邊同為金電極的電子密度(b)不同電極(左邊為鋁電極右邊為金電極)的電子密度。

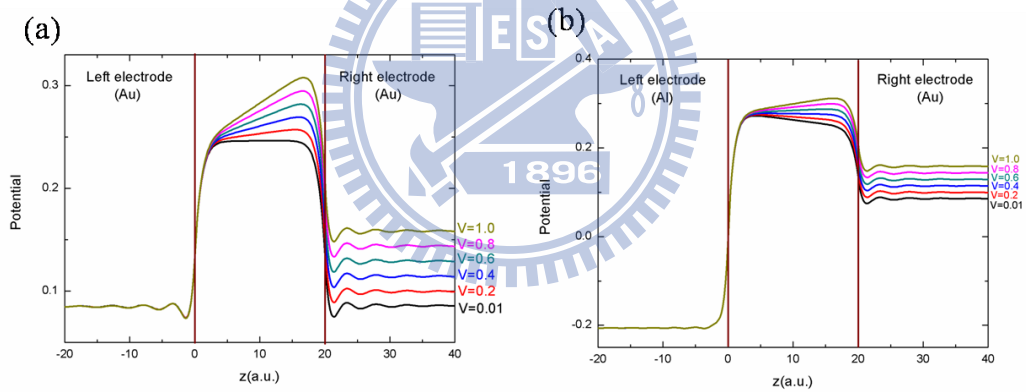


Fig. 14 在不同偏壓下(a)相同電極的位能(b)不同電極(左邊為鋁電極右邊為金電極)的位能。

Contact potential

如果將兩個不同的金屬 A 和 B 相互接觸時在它們之間會產生電位差，稱為 contact potential difference，是由於金屬的功函數不同所造成。如 Fig. 15 所示，當兩個不同金屬接觸時，電子會從低功函數的金屬 A 流向高功函數的金屬 B，直到兩邊的費米面相等，假設原本兩個金屬皆為電中性，因為電子由金屬 A 流向金屬 B，這會造成金屬 B 帶負電，金屬 A 帶正電，進而產生一個電場以及電位差。

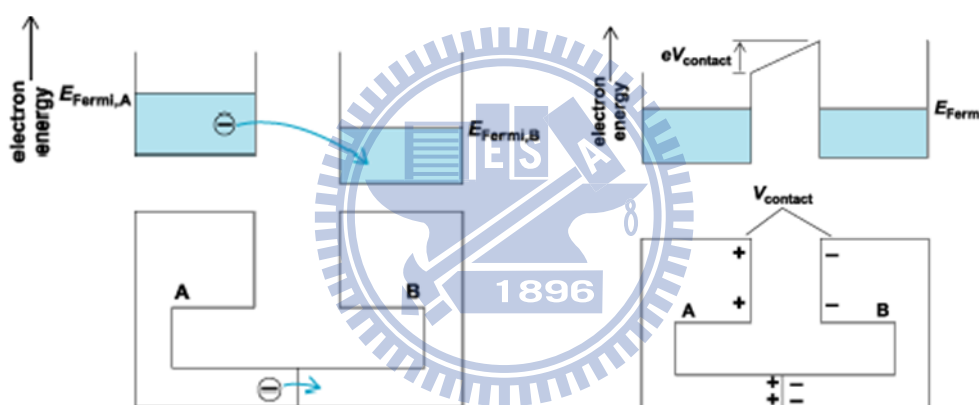


Fig. 15 contact potential difference 示意圖。

以下我們選了兩個不同的金屬來計算其 contact potential，分別為鋁及銅，其中鋁的 $r_s \approx 2$ ，銅的 $r_s \approx 2.67$ ，電極間的距離同樣為 20 a.u.。根據參考資料鋁的功函數約為 4.2 eV，金的功函數約為 4.52 eV，因此即使在沒有加偏壓下，電子會從鋁電極流向銅電極，我們得到此系統的靜電位勢如 Fig. 16，可以發現在零偏壓下真空區有電場產生，而

當我們逐漸增加偏壓到 0.23 V 時，真空區的位能斜率趨近於零，代表沒有電場，因此鋁-銅的 contact potential 約為 0.23 V，而在實驗上利用 Kelvin 方法測量出的值約為 0.315 ± 0.015 V [22]。

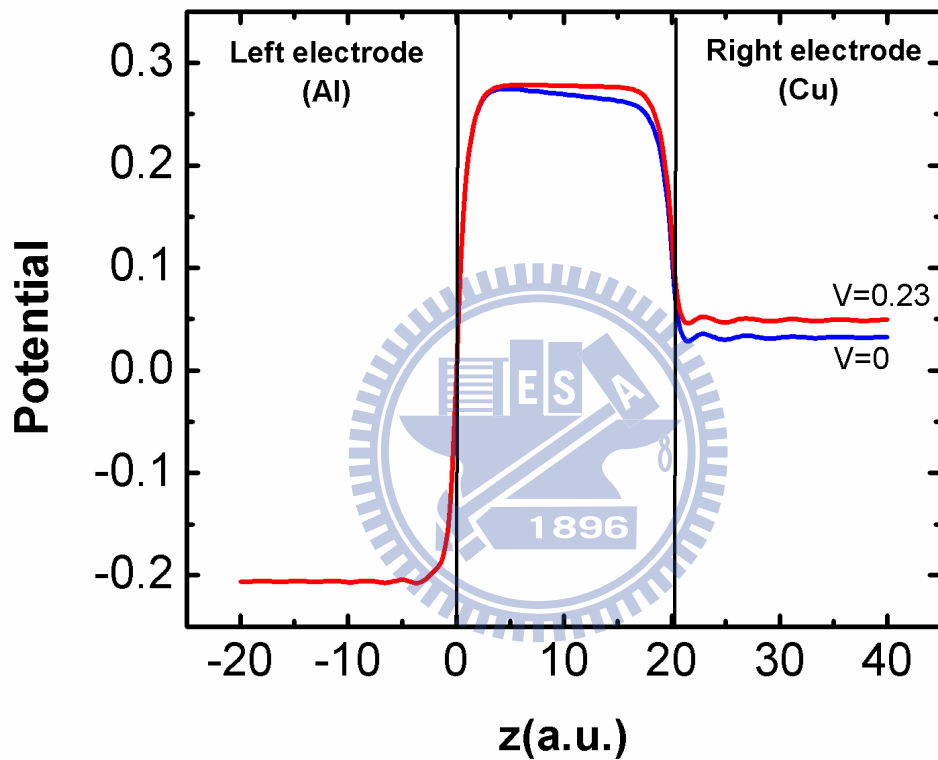


Fig. 16 兩邊為不同電極的位能，其中左邊為鋁電極，右邊為銅電極，當偏壓為 0.23 V 時位能在真空區的斜率為零。

3.2 I-V characteristic

傳統上會利用 anchoring group 來連接苯環和電極形成分子界面，例如將苯環上的氫原子用硫取代後形成硫-金鍵結和金電極連接，可是這個方法得到的 conductance 不穩定而且比較低，約為 $0.05 G_0$ ，其中 $G_0 = 2e^2/h$ ，並容易受到環境變化的影響。現在可以利用苯環的 π 鍵直接和鉑 (Pt) 電極連接，透過此方法可以得到較高且穩定的 conductance，根據我們的計算，在不同電極間的距離下，得到的 conductance 約為 $0.20 \sim 0.55 G_0$ ，若加了偏壓最高可達到 $0.83 G_0$ ，與實驗值相似[7]，所以經由直接和鉑電極連接的方法 conductance 明顯的比傳統上大很多。

首先我們會利用 Gassion03 這套軟體計算苯環分子的最佳化結構，得到它在最低能量時的原子位置，電極間的距離為 9.62 a.u.，然後試著增加與減少電極間的距離來觀察 conductance 以及 density of states 有什麼變化，如 Fig. 17，其中偏壓為 0.01 V，d 為鉑電極間的距離，當距離拉大後電子穿隧的機率會降低，因此發現 conductance 會隨著電極間距離拉大從 $0.55 G_0$ 下降到 $0.2 G_0$ 。Fig. 18 為五個不同距離的 density of states，我們發現可以分成兩個部分， $d=8.62 \sim 9.62$ a.u. 有兩個峰值，距離拉大時左邊的峰值會往左移動，右邊的峰值會往右移，當 $d=12.62 \sim 13.62$ a.u. 時，左邊的峰值消失，而右邊的峰值變得比較尖。

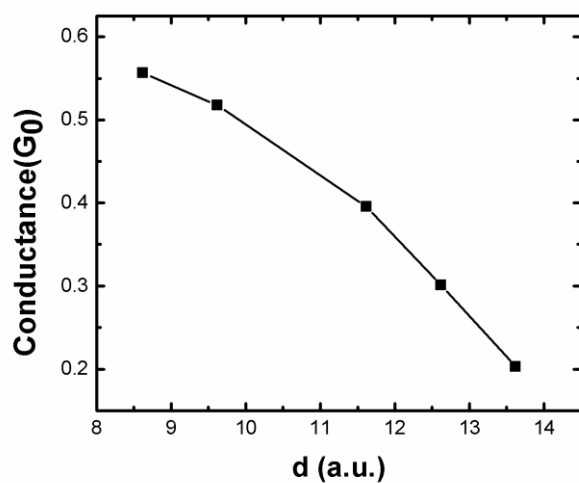


Fig. 17 不同電極間的距離計算出的 conductance，偏壓皆為 0.01 V。

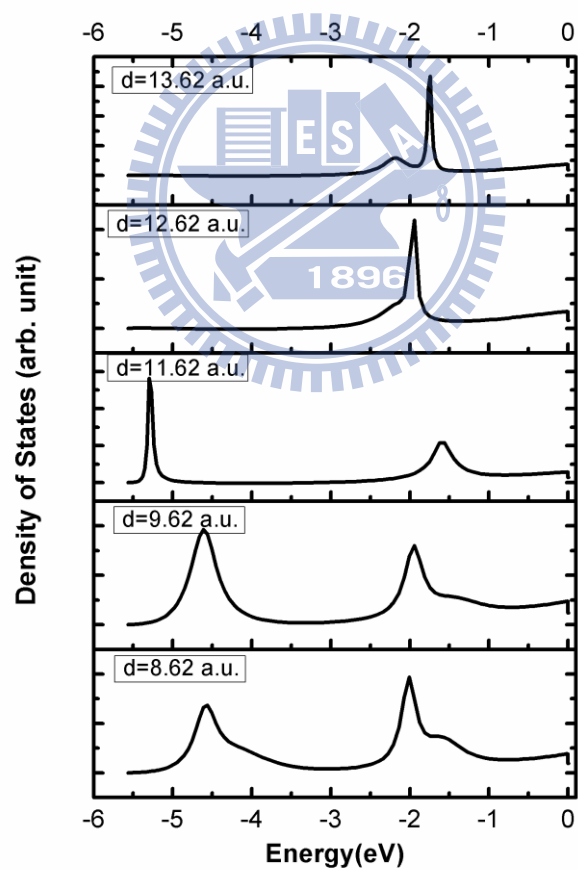


Fig. 18 不同電極間的距離計算出的 density of states，偏壓為 0.01 V。

另外我們固定電極間的距離然後將系統加入偏壓，計算不同偏壓下的電流，把電流對電壓微分得到 differential conductance 與電壓的關係圖，如 Fig. 19。由圖可以看出電極間的距離為 9.62 a.u. 時 conductance 在不同的偏壓下約為 0.55~0.85 G_0 ，外加偏壓為 0.8 V 時 conductance 有最大值 0.83 G_0 ，而當距離為 8.62 a.u. 時 conductance 則為 0.6~0.73 G_0 ，外加偏壓為 0.6 V 時有最大值 0.73 G_0 ，可是若距離為 13.62 a.u.，雖然在偏壓為 1.0 V 時有最大值 0.47 G_0 ，但 conductance 與其他兩個距離相比明顯小了很多。density of states 的結果如 Fig. 20，它們有一個共通的特性，當偏壓增加時，density of states 的峰值會傾向往右邊移動，這會造成在費米面附近的態增加，使得 conductance 會隨著偏壓增加而有上升的趨勢。



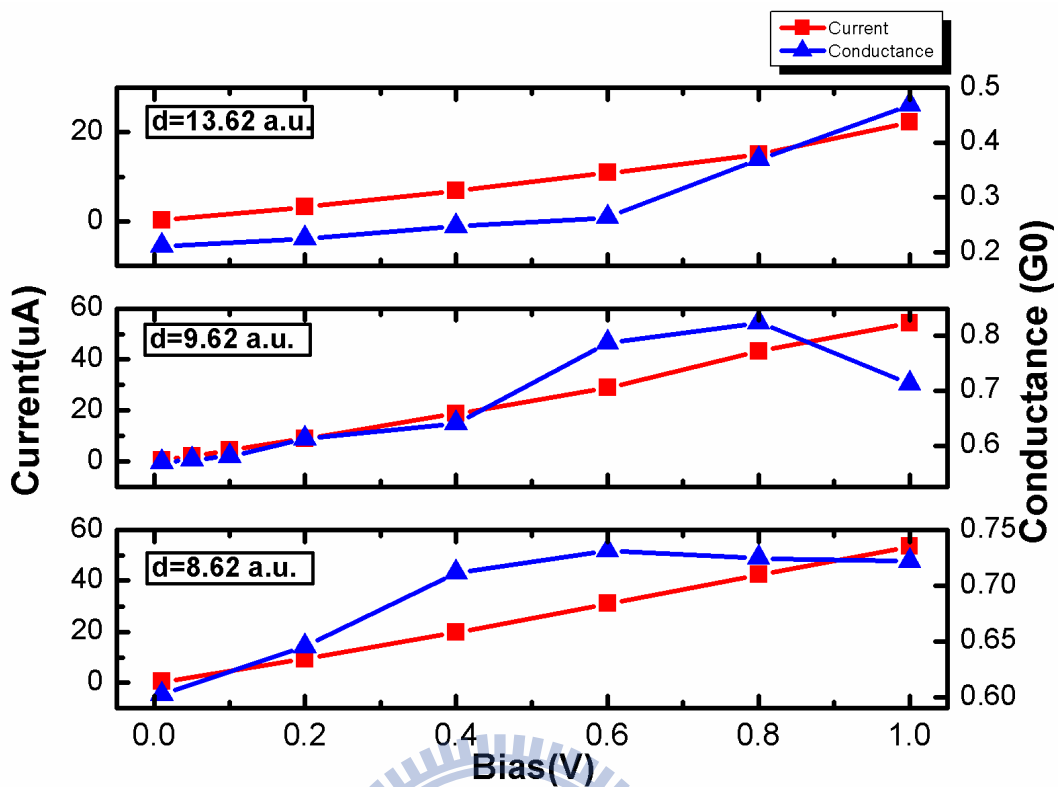


Fig. 19 直接將苯環與鉑電極連接，電極間的距離 d 分別為8.62 a.u.、9.62 a.u.和13.62 a.u.，將其電流及 differential conductance 對偏壓作圖。

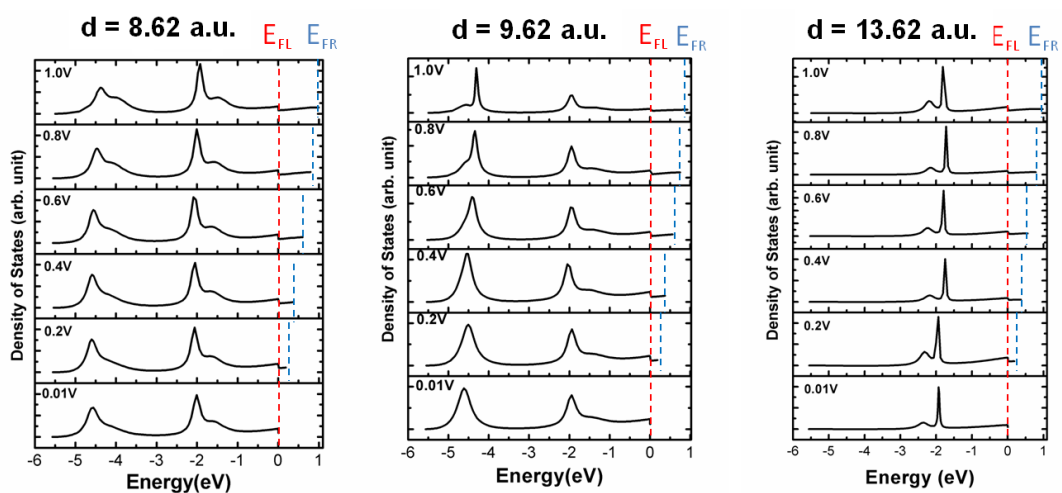


Fig. 20 不同偏壓下的 density of states。

3.3 Shot noise

Shot noise 是一種量子噪音，由電荷量子化所造成，即使在溫度為零時也是無法避免的，其量子干涉現象可應用於干涉儀。在奈米尺度下，shot noise 為一個物理機制，它可以提供一些有用的訊息，例如電子能量的分布、電子的動能等。Shot noise 和穿隧機率 T 有關，對於一個 single channel 且電子穿隧機率為 T 的系統，電流 $I \propto T$ ，二階 Shot noise $S_2 \propto T(1-T)$ ，三階 Shot noise $S_3 \propto -2T^2(1-T)$ ，通常我們會定義一個沒有單位的 Fano factor $F_2 = \frac{S_2}{2eI}$ ， $F_3 = \frac{S_3}{(2e)^2 I}$ 來觀察 Shot noise，所以 $F_2 \propto (1-T)$ ， $F_3 \propto -2T(1-T)$ 。

本文計算了苯環直接連接到鉑(Pt)電極上的二階和三階 shot noise，我們固定電極間的距離 d 然後將 Fano factor 及 conductance 對偏壓作圖，結果如 Fig. 21。我們觀察到二階 Fano factor 和 conductance 有相反的趨勢，因為電子穿隧機率 T 和 conductance 成正比，當穿隧機率小的時候 conductance 小，可是 $F_2 \propto (1-T)$ ，所以二階 Fano factor 會較大。然而 $F_3 \propto -2T(1-T)$ ，因此三階 Fano factor 產生出不同的情形，對於 $d=9.62$ a.u. 來說，在低偏壓的時候三階 Fano factor 不會隨著偏壓改變，可是當偏壓大於 0.6 V 以後則開始下降，和二階 Fano factor 有相反的趨勢。若 $d=8.62$ a.u. 以及 13.62 a.u，三階 Fano factor 則和 conductance 有相同的趨勢，而和二階 Fano factor 成反比。另外我們

可以看出 $d = 8.62$ a.u. 的二階 Fano factor 比 $d = 9.62$ a.u. 和 $d = 13.62$ a.u. 的還要小，因為當電極間距離縮小時，電子穿隧機率比較高，conductance 也就比較大。

接著我們固定偏壓在 0.01 V，計算五個不同距離的二階和三階 Fano factor，如 Fig. 22，將其與 conductance 作比較，二階 Fano factor 一開始與 conductance 的趨勢相反，可是當距離大於 12 a.u. 時卻開始下降，三階 Fano factor 則是在距離大於 9 a.u. 後與 conductance 有相同的趨勢開始下降。

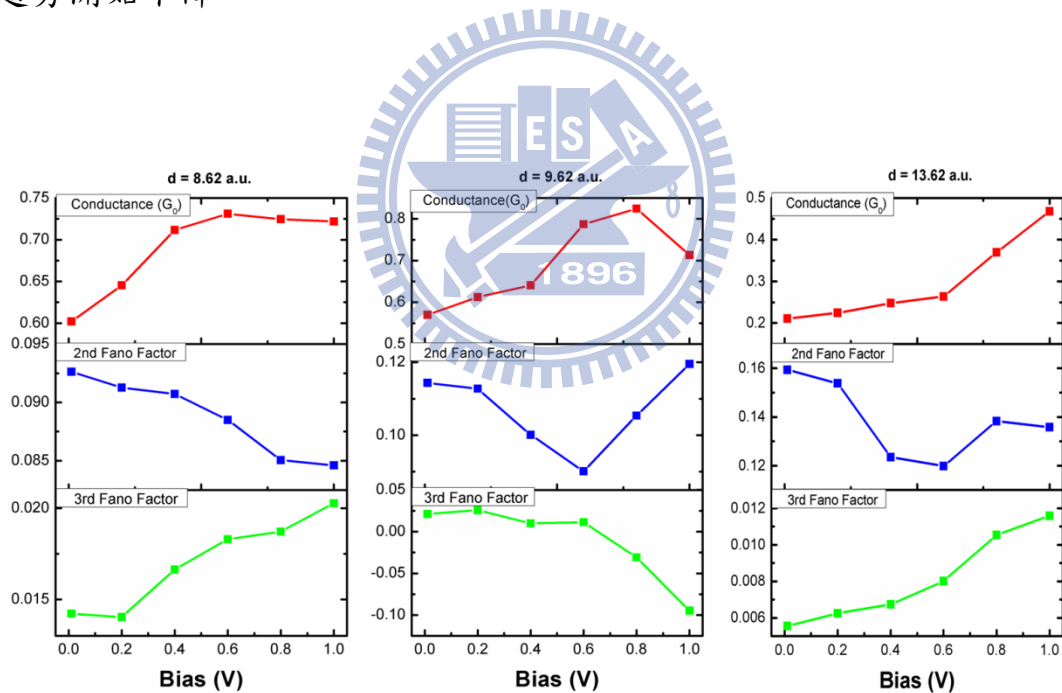


Fig. 21 電極間的距離分別為 8.62 a.u.、 9.62 a.u. 與 13.62 a.u.，二階和三階 Fano factor 對偏壓作圖。

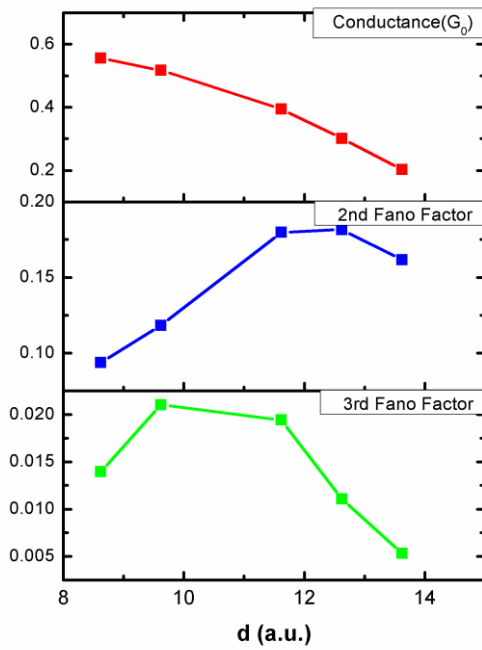


Fig. 22 不同電極間的距離所計算出的二階及三階 Fano factor。



3.4 Inelastic current

Inelastic current 是由電子和聲子間的交互作用所引起，系統的 normal modes 會使 I-V 特性產生不連續的現象，造成 conductance 的變化，以我們的系統為例，苯環有 12 個原子，每個原子有 3 個自由度，所以總共有 36 個 normal modes，我們可以利用 Gaussian03 這個軟體計算每個 mode 振動的頻率，以及觀察其振動的情形，我們將嘗試找出 conductance 的變化所對應到的 normal modes。

我們計算電極在三個不同距離下的 inelastic current，觀察到 conductance 有不連續的現象。當電極間距離比較小的時候，低能量的 mode 對 inelastic current 有較大的貢獻，相反的當距離增大時，則是高能量的 mode 對 inelastic current 有較大的貢獻。結果如 Fig. 23、Fig. 24 及 Fig. 25，三個不同電極間的距離在 100 meV 以下都有 12 個 modes，我們分別挑出三個比較重要的 modes。

由 Fig. 23、Fig. 24 及 Fig. 25 可以看出，當電極間距離 $d = 9.62$ a.u. 和 8.62 a.u. 時，它們的 modes 分布差不多，第一個在 15 meV，第二個在 60 meV 左右，第三個則在 80 meV。可是若我們將 d 拉大到 13.62 a.u. 時會變得不太一樣，前兩個 modes 都在 20 meV 以下，第三個相同在 80 meV。然後我們觀察這些 modes 振動的模式，發現分子振動的分向與電流方向相同時有較大的貢獻，剩下的影響很小可忽略。

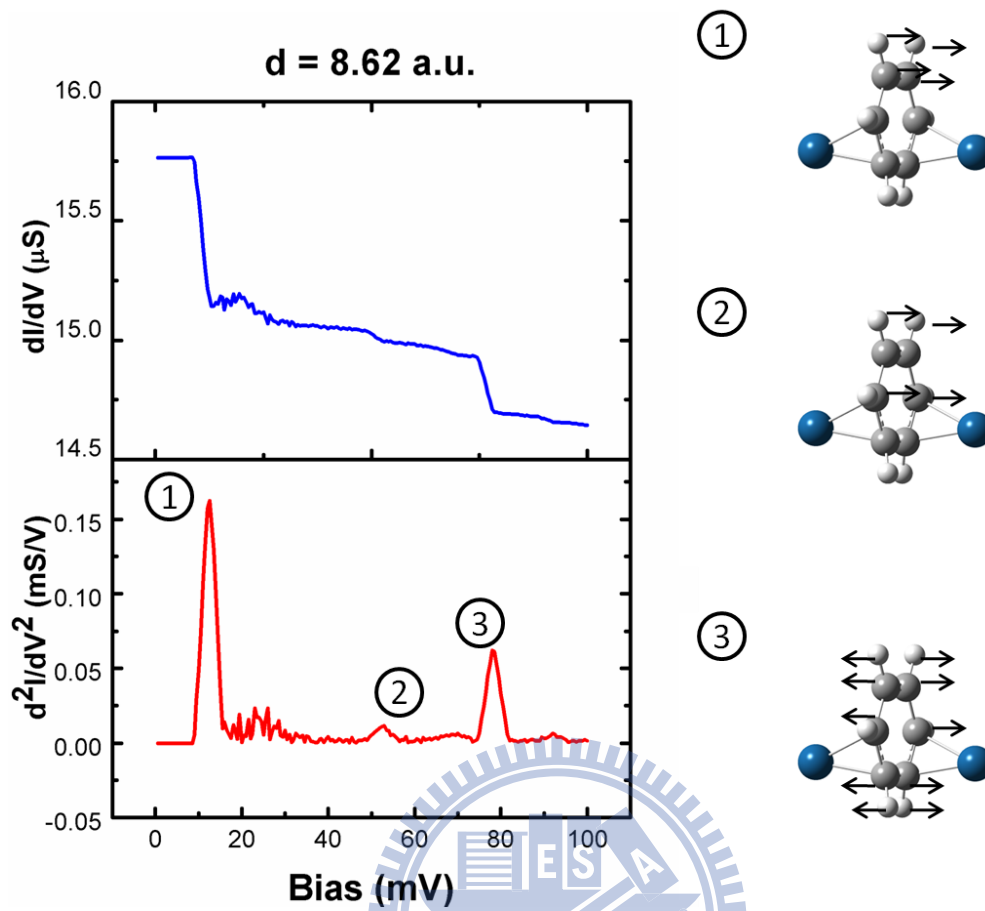


Fig. 23 此圖為苯環直接連接鉑電極系統的 differential conductance 及 conductance 的微分的絕對值對偏壓作圖，其中列出三個分子振動的情形是對 inelastic current 有較大的貢獻，電極間的距離為 8.62 a.u.。

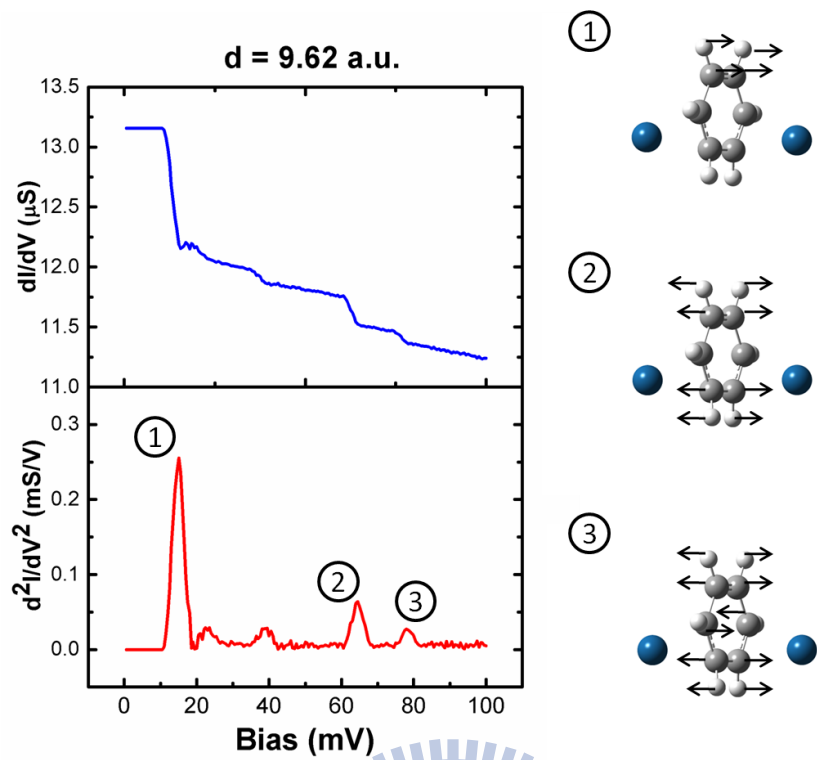


Fig. 24 與 Fig. 23 相同，但電極間距離改為 9.62 a.u.。

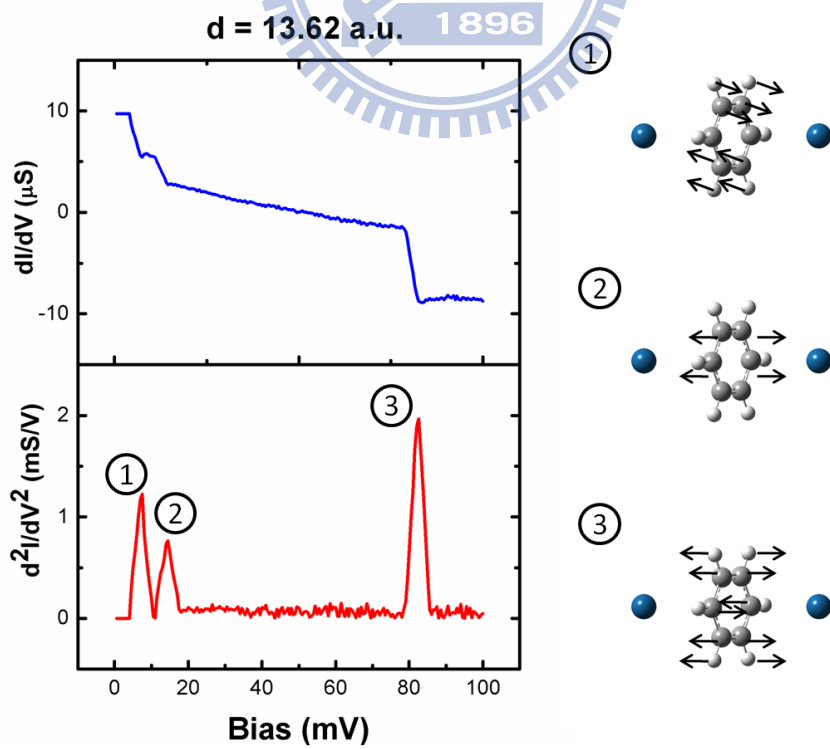


Fig. 25 與 Fig. 23 相同，但電極間距離改為 13.62 a.u.。

四. 結論

本篇論文研究分子接面的電子傳輸性質與量子效應。我們將苯環直接與鉑電極連接，以第一原理的計算方法，計算其電子傳輸性質，包含電流以及 conductance，然後更進一步計算量子干涉效應 shot noise 以及電子與聲子的交互作用 inelastic current。

我們將系統分為空電極以及分子兩個部分，在空電極下我們發現當兩邊為不同的電極時，即使在零偏壓下真空區內也會有電場產生，這是因為兩個電極的功函數不同所造成，而相同的電極則沒有這種情形，因此可以藉由觀察真空區的 potential 來計算不同電極間的 contact potential。

接著我們將苯環分子直接與鉑(Pt)電極連接，計算其電子傳輸性質。當電極間距離為9.62 a.u. 時，conductance 在不同的偏壓下約為 $0.55 G_0 \sim 0.85 G_0$ ，而傳統使用硫-金鍵結連接苯環和金電極的 conductance 只有 $0.05 G_0$ 左右，因此透過直接將苯環與鉑電極連接可以得到較高的 conductance。另外我們改變電極間的距離來觀察電子傳輸性質的變化，因為電子穿隧機率被影響，所以我們發現 conductance 會隨著電極間的距離拉大而下降，而且 density of state 的分佈也會被改變。

我們還計算了相同分子系統之量子干涉現象，2nd moment 以及 3rd moment shot noise。觀察二階和三階的 Fano factor 與 conductance 的關係，我們發現二階 Fano factor 和 conductance 呈現相反的趨勢，不同電極間的距離並不會影響這個趨勢，只是當電極間的距離縮小時二階 Fano factor 的值也會隨著變小。而三階 Fano factor 則比較複雜，如果 $d = 9.62$ a.u.，在小偏壓時接近一個定值，而在偏壓大於 0.6 V 後開始下降，和 conductance 有相同的趨勢，若 $d = 8.62$ a.u. 及 13.62 a.u.，則三階 Fano factor 和 conductance 成正比。

最後我們觀察此系統中電子和聲子的交互作用對電流的影響，此系統總共有 36 個 normal modes，可是其中只有幾個 modes 會對 inelastic current 有影響，我們發現當原子振動方向和電流方向相同時，會對 inelastic current 有較大的貢獻。

透過以上的計算，讓我們更了解在原子尺度下的分子界面系統，包含電子傳輸性質、量子效應，以及分子結構，並可以協助實驗確認分子是否在電極中，希望藉由這些分析對未來在製作奈米尺度的元件上有幫助。

附錄 A 計算空電極系統的程式

在碩士班其間，我參與的研究主要有兩個，一個是計算苯環分子的電子傳輸性質，另一個則是計算空電極系統程式的研發。因此在附錄 A 裡我會介紹我們用來計算空電極系統的程式，包含自洽流程裡所對應到的副程式以及其細節。整個自洽運算的流程如 Fig. 26，從圖即可清楚的看出每一個流程所對應到的副程式，我們只需要一個迴圈重複的執行這些副程式即可得到自洽運算後收斂的結果。

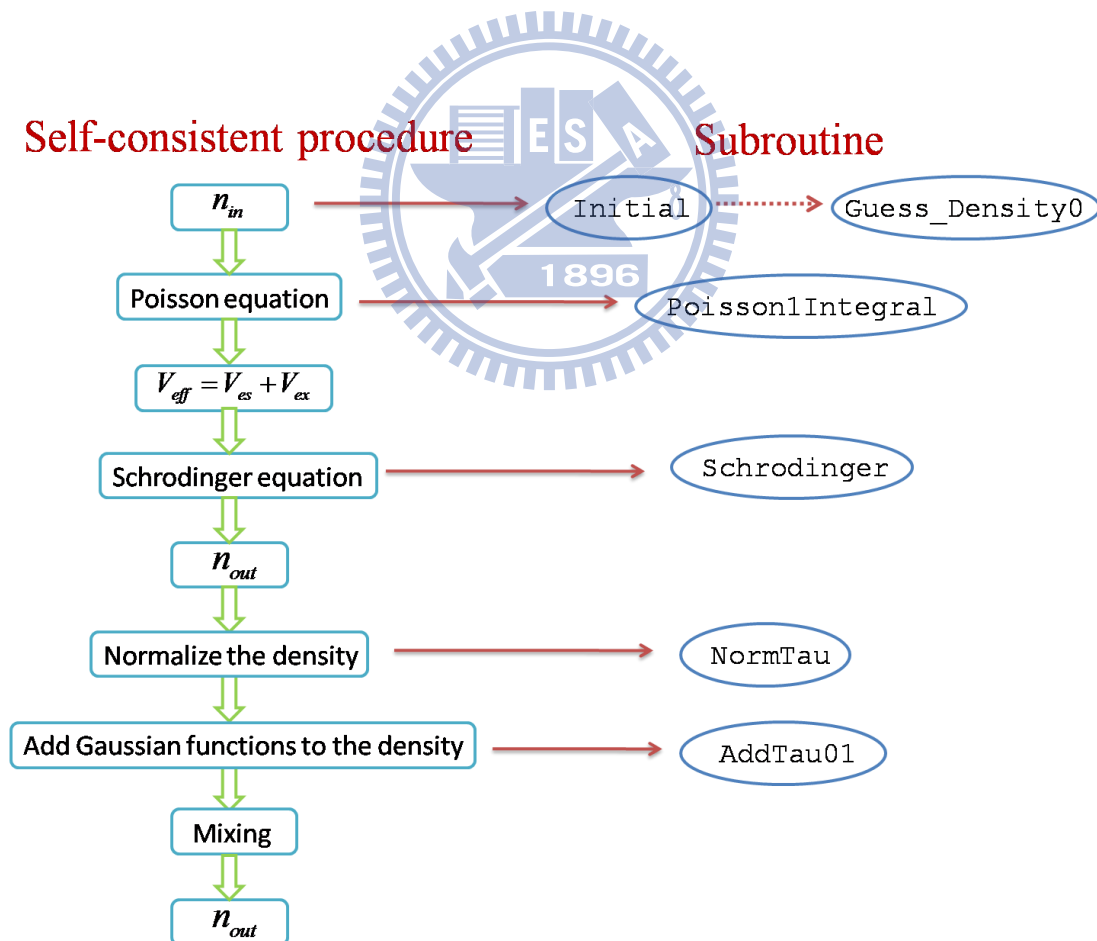


Fig. 26 自洽運算流程所對應到的副程式。

首先在 Initial 裡我們會定義整個系統的長度，包含電極以及真空區的寬度，然後根據金屬的 r_s 利用式(A.1)計算左邊和右邊電極的正電荷，以及利用式(A.2)算左邊和右邊電極的 fermi wave vector，它會決定兩邊電極能帶的寬度。

$$n_{L,R}^+ = \frac{3}{4\pi \times r_{sL,R}^3} \quad (\text{A.1})$$

$$K_{FL,R} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_{sL,R}} \quad (\text{A.2})$$

接著在 Initial 裡還有一個副程式 Guess_Density0 會猜測一個電子密度，這電子密度如 Fig. 27，它需要滿足兩個條件，第一是整個系統要滿足電中性，第二是在電極深處要保持電中性，因此在電極深處電子密度為一定值且等於正電荷，而在接面處有部分電子會成 exponential decay 流入真空區。

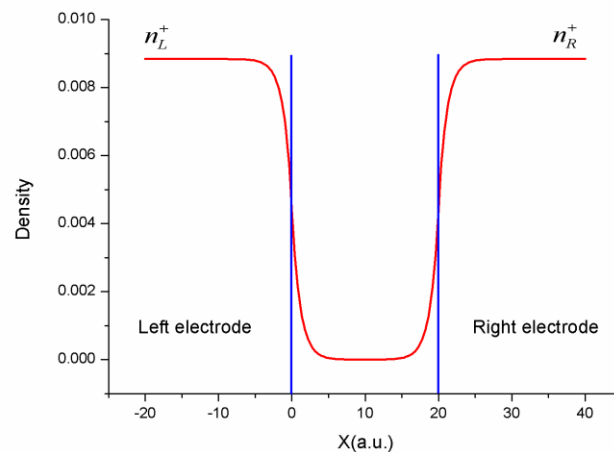


Fig. 27 一開始猜測的電子密度，在 x 等於 0 a.u.和 20 a.u.的地方為電極接面處，可以看出在接面處有部分的電子流入真空區。

有了電子密度後則將它代入 Poisson equation 計算靜電位能 $V_{es}(z)$ ，計算 Poisson equation 的副程式為 PoissonIntegral，其解為一積分型式如下：

$$V_{es}(z) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} |z - z'| [n^+(z) - n(z')] dz' \quad (\text{A.3})$$

這個副程式主要就是處理這一個積分的式子，因為正電荷 $n^+(z)$ 在不同的區域有不同的值，

$$n^+(z) = \begin{cases} n_L^+ & \text{for } z < 0 \\ 0 & \text{for } 0 < z < 20 \\ n_R^+ & \text{for } z > 20 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

所以我們會分為三個區域來積分，

$$V_{es}(x) = 4\pi \left\{ \int_{-20}^0 |x - x'| [n_L^+ - n(x')] dx' + \int_0^{20} |x - x'| [0 - n(x')] dx' + \int_{20}^{40} |x - x'| [n_R^+ - n(x')] dx' \right\} \quad (\text{A.5})$$

得到的結果如 Fig. 28，在接面處因為有部分電子流入真空區，所以會有電場產生，相反的在真空區及電極深處則沒有電場，因此電位的斜率為零，若我們加入偏壓，真空區才會產生電場。

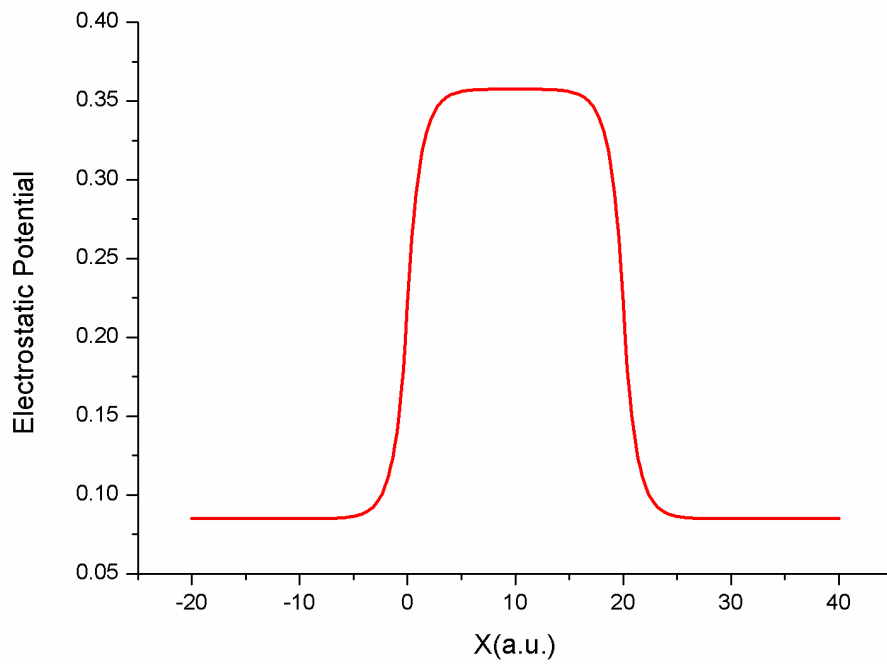


Fig. 28 空電極系統的靜電位能。

接著將靜電位能加上交換相干位能得到等效位能 $V_{eff}(x)$ ，

$$V_{eff}(x) = V_{es}(x) + V_{xc}(x) \quad (\text{A.6})$$

上式中交換相干能我們使用 LDA 近似，結果如 Fig. 29，為了方便我們將費米面定在零的位置，因此在左邊和右邊電極深處的等效位能分別為 $-K_{FL}$ 及 $-K_{FR}$ 。

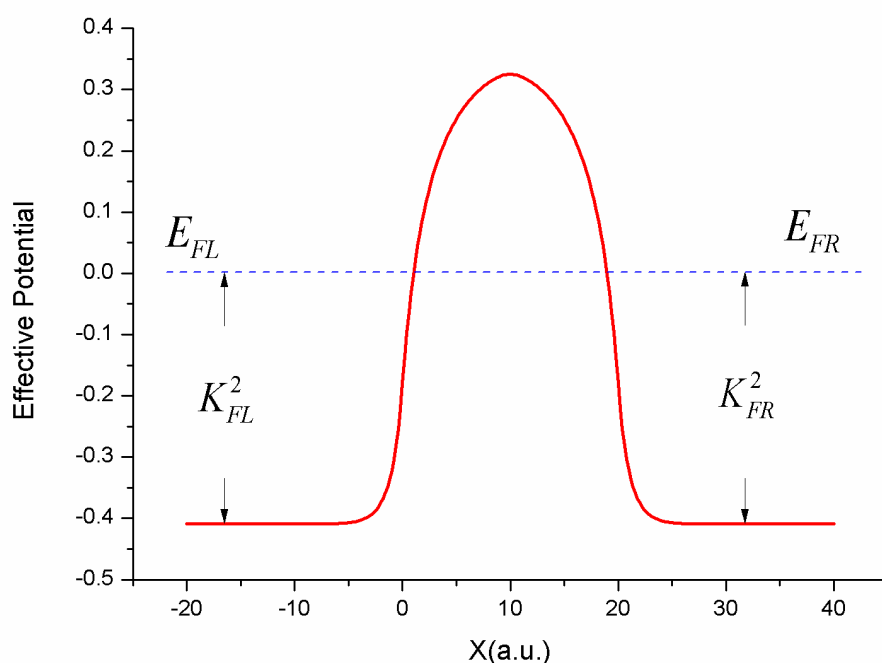


Fig. 29 空電極系統的等效位能。

第三步是將等效位能 $V_{eff}(x)$ 代入 Schrodinger equation 求解波函數，使用的副程式為 Schrodinger。根據 Fig. 30，我們將系統分為三個區域，(i)從左邊的能帶底部到右邊的能帶底部，寬度定義為 W_{BIAS} ，在這區域裡左邊填滿了電子，而右邊並沒有電子態。(ii)從右邊的能帶底部到左邊的費米面，寬度為 $K_{FR}^2 - W_{BIAS}$ ，這個區域兩邊都有電子存在。(iii)兩個電極的費米面之間，寬度為 W_{BIAS} ，這區域內右邊填滿了電子，而左邊是完全空的電子態。

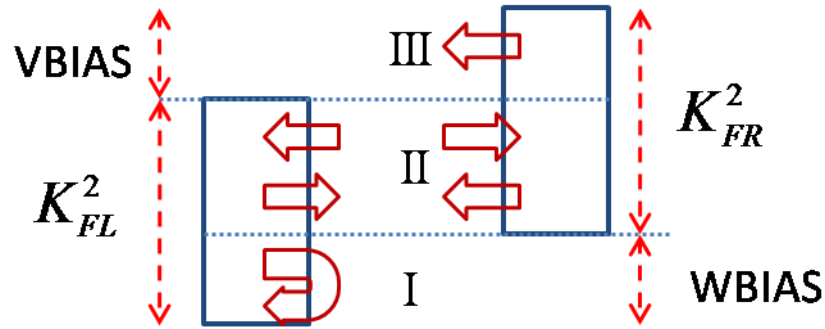


Fig. 30 空電極系統的能帶圖，分為三個區域。

接著來看在這三個區域裡電子流動的情形，(i)從左邊入射的電子全部被位障反射，因為右邊沒有電子態，所以電子沒有辦法到達右邊電極。(ii)從左邊入射的電子有部分被位障反射，有部分穿透位障到右邊的電極，而從右邊入射的電子也有相同的情形，部分反射回右邊電極部分透射到左邊電極。(iii)在這一區只有從右邊入射的電子，部分會反射部分會透射。

透過上面的分析我們可以分別寫出三個區域電子的波函數，(i)只有從左邊入射的電子，入射和反射皆為平面波，到了右邊則成 exponential decay。(ii)從左邊入射的電子，入射和反射皆為平面波，透射到右邊射也為平面波，而從右邊入射的電子也有相同的情形。(iii)只有從右邊入射的電子，入射和反射皆為平面波，透射到左邊也為平面波。

因為電子密度正比於波函數的平方，我們可以用式(A.7)來得到一個新的電子密度，結果如 Fig. 31。

$$n(x) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) [u_E(x)]^2 dk \quad (\text{A.7})$$

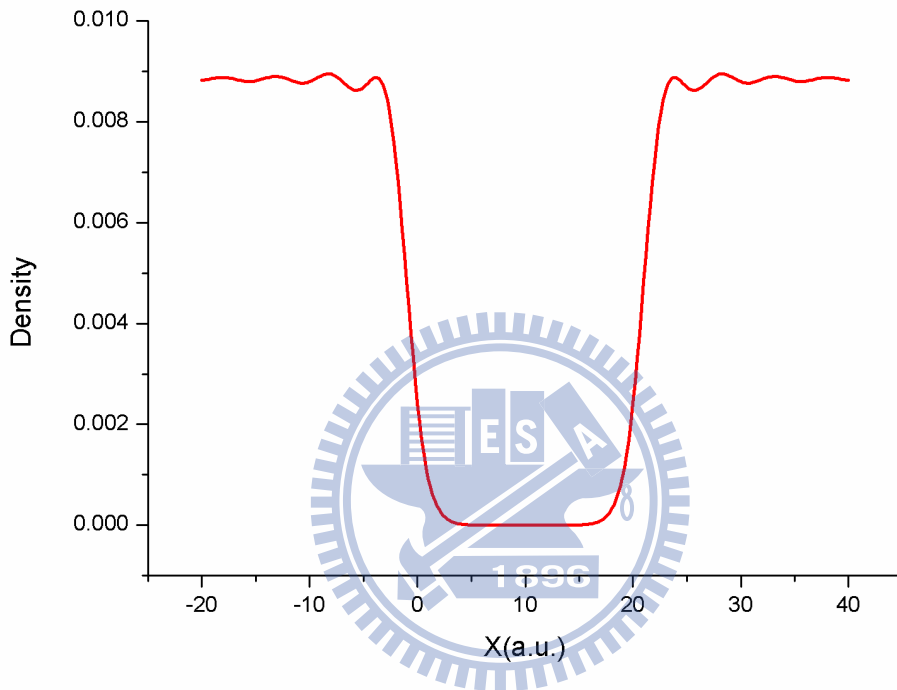


Fig. 31 解 Schrodinger equation 得到的電子密度。

此電子密度的 $QXCESS = 1.36 \times 10^{-2}$ ， $QXCESS$ 是我們用來判斷整個系統是否滿足電中性的一個數值(式 A.8)，理論上若滿足電中性 $QXCESS$ 應為零。

$$QXCESS = \int dz [n^+(x) - n(x)] \approx 0 \quad (\text{A.8})$$

而電子密度必須滿足兩個條件，電極深處和整個系統要保持電中性，所以我們要將這個新的電子密度做一些調整讓它滿足必要的條件。

第一個是讓電極深處滿足電中性，也就是說在電極深處的電子密度要等於正電荷的值，副程式 NormTau 的目的就是讓電子密度滿足這個條件。首先我們會將電子密度從中間分成兩個部分如 Fig. 32，分別計算左邊和右邊電極的電子密度平均值，然後將 $x < 10$ a.u. 的電子密度乘上 $\frac{n_L^+}{AverL}$ ，其中 $AverL$ 為左邊電極的電子密度平均值，同樣的將 $x > 10$ a.u. 的電子密度乘上 $\frac{n_R^+}{AverR}$ ，其中 $AverR$ 為右邊電極的電子密度平均值，如式(A.9)。

$$\begin{cases} n'(x) = n(x) \times \frac{n_L^+}{AverL} & x < 10 \text{ a.u.} \\ n'(x) = n(x) \times \frac{n_R^+}{AverR} & x > 10 \text{ a.u.} \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

藉由這個方法我們可以得到一個新的電子密度 $n'(x)$ ，它在左右電極的深處滿足了我們所需要的條件 n_L^+ 以及 n_R^+ 。

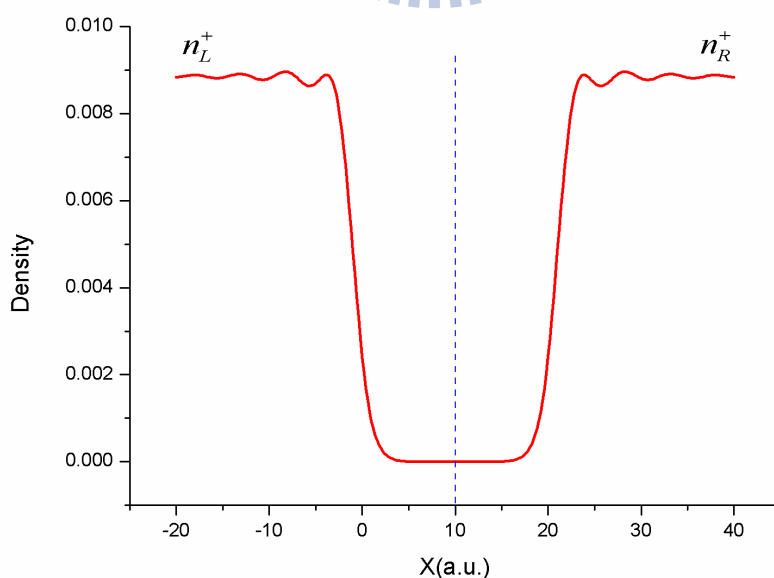


Fig. 32 將電子密度從中間分為兩個部分。

第二個要讓整個系統的電荷保持電中性，也就是 *QXCESS* 要趨近於零，我們會透過在電極接面處加入高斯函數(式 A.10)來調整電荷分布，使其滿足電中性，結果如 Fig. 33，*QXCESS* 更趨近零，約為 1.57×10^{-10} 。

$$g(x) = Q_{xL} \frac{W_L e^{-W_L^2(x-x_{oL})^2}}{\sqrt{\pi}} + Q_{xR} \frac{W_R e^{-W_R^2(x-x_{oR})^2}}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.10})$$

$$n''(x) = n'(x) + g(x) \quad (\text{A.11})$$

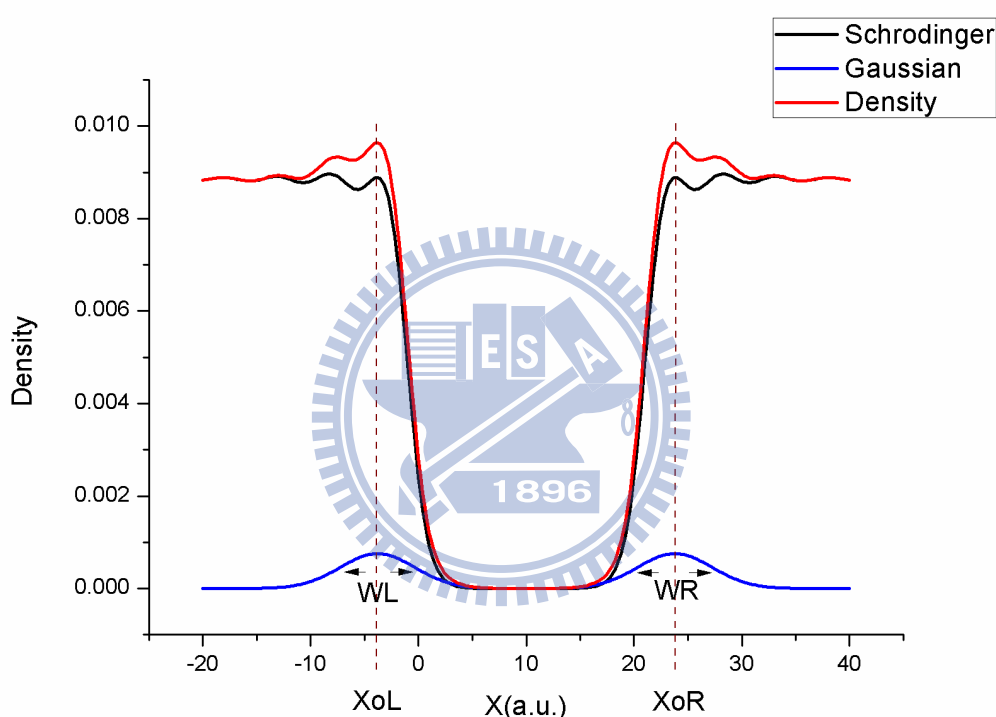


Fig. 33 加了高斯函數後的電子密度。

最後我們可以得到滿足電極深處為電中性以及整個系統為電中性的電子密度 $n''(x)$ ，再將這調整好的電子密度 $n''(x)$ 與一開始所猜測的電子密度 $n_{in}(x)$ 做一個簡單的混合， $n_{out}(x) = 0.98n_{in}(x) + 0.02n''(x)$ ，然後重複同樣的動作直到收斂為止，即完成了自洽運算。

參考文獻

1. Joachim, C., J.K. Gimzewski, and A. Aviram, *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*. Nature, 2000. **408**(6812): p. 541-548.
2. A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29, 277 (1974)
3. Tao, N., *Electron transport in molecular junctions*. Nature nanotechnology, 2006. **1**(3): p. 173-181.
4. Taylor, J., H. Guo, and J. Wang, *Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices*. Physical Review B, 2001. **63**(24): p. 245407.
5. Reed, M., et al., *Conductance of a molecular junction*. Science, 1997. **278**(5336): p. 252.
6. Di Ventra, M., S. Pantelides, and N. Lang, *First-principles calculation of transport properties of a molecular device*. Physical review letters, 2000. **84**(5): p. 979-982.
7. Kiguchi, M., et al., *Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes*. Physical review letters, 2008. **101**(4): p. 46801.
8. Chen, Y., M. Zwolak, and M. Di Ventra, *Inelastic current-voltage characteristics of atomic and molecular junctions*. Arxiv preprint cond-mat/0402536, 2004.
9. Taniguchi, M., et al., *Inelastic electron tunneling spectroscopy of single-molecule junctions using a mechanically controllable break junction*. Nanotechnology, 2009. **20**: p. 434008.
10. Di Ventra, M., S. Pantelides, and N. Lang, *The benzene molecule as a molecular resonant-tunneling transistor*. Applied Physics Letters, 2000. **76**: p. 3448.
11. Lang, N., *Resistance of atomic wires*. Physical Review B, 1995. **52**(7): p. 5335-5342.
12. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
13. Kohn, W. and L. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
14. 江進福, 波函數與密度泛函, 物理雙月刊, 二十三卷五期, 2001年10月。
15. Perdew, J. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.

16. Bachelet, G., D. Hamann, and M. Schluter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*. Physical Review B, 1982. **26**(8): p. 4199-4228.
17. W. Schottky. Ann. Phys. (Leipzig) 57, 16453 (1918)
18. M. Di Ventra, *Electrical transport in nanoscale systems*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2008)
19. Joachim, C. and M. Ratner, *Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(25): p. 8801.
20. Chen, Y., M. Zwolak, and M. Di Ventra, *Local heating in nanoscale conductors*. Nano letters, 2005. **5**(4): p. 813.
21. Montgomery, M., et al., *Inelastic current voltage spectroscopy of atomic wires*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**: p. 731-742.
22. Riviere, J., *Contact Potential Difference Measurements by the Kelvin Method*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1957. **70**: p. 676.

