

# 國立交通大學

## 電子物理學系

碩士論文

碳鏈系統熱電效應的研究  
與設計分子轉子

Study on thermoelectric effect in carbon-atom  
chains and the design of molecular motor

研究生：劉韋麟

指導教授：陳煜璋 教授

中華民國一〇二年十二月

碳鏈系統熱電效應的研究

與設計分子轉子

Study on thermoelectric effect in carbon-atom chains  
and the design of molecular motor

研究生：劉韋麟 Student: Wei-Lin Liu

指導教授：陳煜璋 Advisor: Yu-Chang Chen



Electrophysics

December 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇二年十二月

# 碳鏈系統熱電效應的研究

## 與設計分子轉子

學生：劉韋麟

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，分別模擬了碳鏈系統與苯環分子直接與鉑電極連接的兩種系統。我們發現碳鏈系統中，Seebeck 係數會隨著電極中間的碳原子數目的不同其正負號會有奇偶效應。而奇偶效應的原因為：當碳鏈中的碳數增加時，穿隧方程式在費米能階附近的斜率會變號。另外我們研究了苯環分子連接鉑電極系統，利用電流驅動不對稱苯環系統並結合鍵結的特性，使此系統產生旋轉。當電流通過傾斜苯環時，會在苯環上藉由電流感應產生力矩，結合鉑金屬鍵無方向性的特性，並且去計算電流密度的旋度不等於零，來證實苯環分子連接鉑電極系統是易於旋轉的，而產生一分子轉子。

# **Research of thermoelectric effect in carbon chain and design of molecular rotors**

Student : Wei-Lin Liu

Professor : Yu-Chang Chen

The logo of National Chiao Tung University is a large, light blue circular emblem. It features a gear-like outer ring, a central shield with a book and a torch, and the university's name in Chinese characters. The text 'Department of Electrophysics' and 'National Chiao Tung University' is overlaid on the logo.

**Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University**

## Abstract

we investigate the electron transport properties and quantum effects of nano-junction. By way of first-principles approaches, we have simulated two different systems. The first system is Carbon-atoms chains connecting bimetal junction, and the other one is benzene molecules which directly connect between two Pt electrodes.

In carbon-atoms chains system, we observe odd-even effects in the Seebeck coefficient of carbon-atom chains as the number of carbon atoms increases. The reason for the odd-even effects is that the tangent of transmission functions near the chemical potential change signs as the number of carbon atoms in the junction increases.

In the metal-benzene-metal junction, using current to drive asymmetric benzene system with bonding characteristics make this system to produce rotation. When the current through the tilted benzene, torque on the benzene ring is induced by current. And combined with the non-directional bonding Characteristics of platinum metal and the non-zero curl of current density, we can confirm that benzene with platinum electrode system is easy to rotate and produced a molecular rotor.

## 致謝

這兩年在交大念書的生活著實讓我學到很多，也經歷了很多並且讓我充滿了感謝之情。我想第一要感謝的就是我的指導教授陳煜璋老師，老師在研究上總是都非常有耐心地指導我，不論是什麼問題老師都盡可能詳細的解釋並且也提供了一些專業的課程訓練，使我能更快的學會更多東西，也了解到做研究必須擁有的態度。

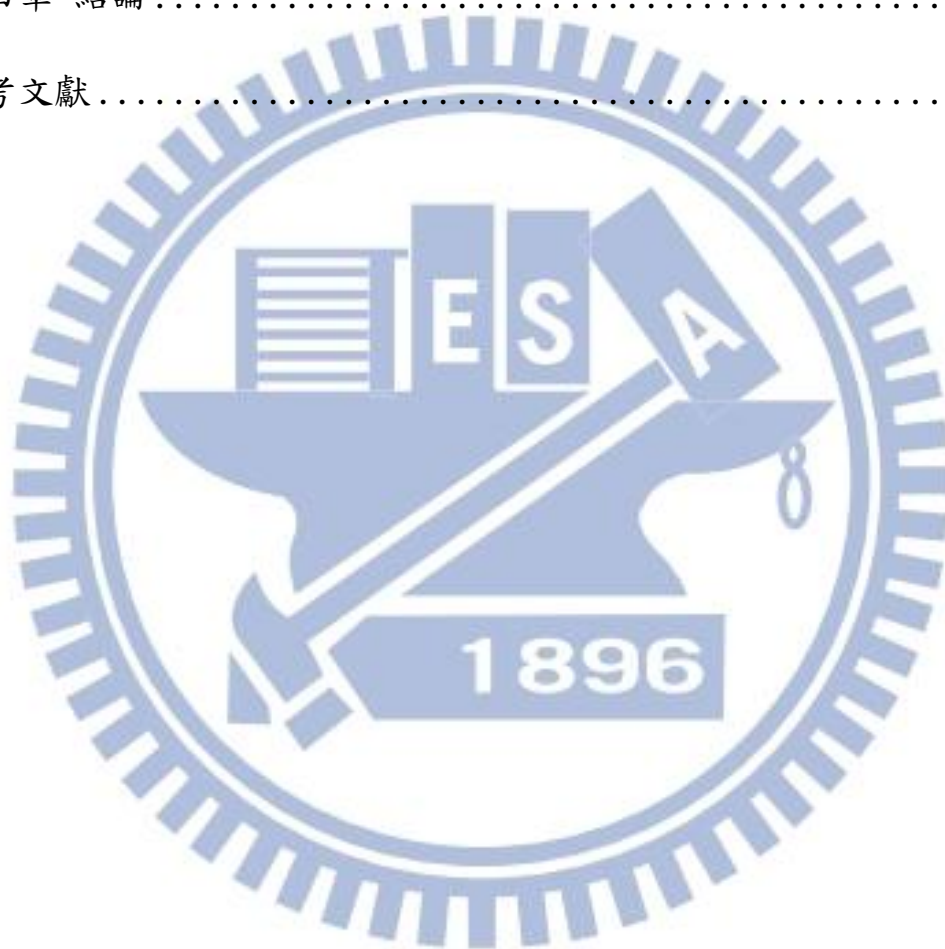
另外我想要特別感謝同實驗室的許成荇學長、黃寶節學姐、陳昱璋與翁柏煌學長，學長姐總是以淺顯易懂的方式並且鉅細靡遺地指導我，無論是多麼細微的問題，他們也都不厭其煩的給予幫助，也由於他們的幫忙，才能讓我在碩班的過程更為順利。

最後我要感謝我的家人，感謝爸爸媽媽能夠一直在我背後支持著我，對於我要離家這麼遠也都沒有一絲反對，給予我很充分的自主權去規劃我的未來人生，讓我能夠完成這個階段性的計畫，並且順利的得到碩士學位。

# 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.....	13
2.1 密度泛函理論 (Density Functional Theory).....	13
2.1.1 Hohenberg-Kohn 理論.....	14
2.1.2 Kohn-Sham 方程式.....	16
2.1.3 局部密度近似(Local Density Approximation).....	18
2.2 Metal-Vacuum-Metal.....	20
2.3 Metal-Molecule-Metal.....	24
2.4 奈米接面電流.....	25
2.5 熱電效應 Seebeck coefficient.....	27
2.6 Current-Induced Force.....	29

第三章 結果與討論 .....	32
3.1 碳鏈系統 .....	32
3.2 Current-Induced Force .....	39
第四章 結論 .....	46
參考文獻 .....	48



## 圖目錄

圖. 1 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。[16].....	3
圖. 2 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理計算苯環系統的電流和 Conductance。[17].....	4
圖. 3 Ruitenbeek 測量原子尺寸的金屬鋁接觸熱電勢和電導率。[30] .....	5
圖. 4 Pramod Reddy 利用 SPM 的量測分子界面系統 Seebeck 係數的裝 置圖。[6].....	6
圖. 5 N.D. Lang 計算鋁電極中間連接碳鏈的奈米界面系統結果。[18] .....	7
圖. 6 Sumio Iijima 藉由 TEM 製作一維碳鏈的結果。[31].....	8
圖. 7 Feringa 及 Harada 所建立的利用紫外光所驅動的可連續轉動元件 的原理及流程。[11].....	9
圖. 8 N.D. Lang 在金電極上接硫原子然後接苯環的結構示意圖。[20] .....	10
圖. 9 N.D. Lang 在金電極上接硫原子並接上苯環的模擬結果。[20] .....	11
圖. 10 (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。[21].	12
圖. 11 自洽運算的流程圖。 .....	18





苯環以 z 方向旋轉所得的總力矩。 .....42

圖. 25 苯環分子接面系統的鍵結示意圖。 .....43

圖. 26 苯環旋轉每隔 3 rad 所需的總力矩圖。藍色線為旋轉所需能量。  
紅線為不同電壓下，所能產生的靜總力矩。 .....44



# 第一章 緒論

## 1.1 簡介

半導體產業的技術經過不斷的創新，為了繼續縮小電子元件的尺寸，因此科學家一直嘗試利用不同的方式，在 1974 年 Mark Ratner 提出了將分子或原子放在兩個電極中間來製備電子元件的想法[1]，當物質在奈米尺度時，會產生量子效應與巨觀物質會有不一樣的特性，若能製造出這種分子尺度元件，其應用的範圍會更為廣泛。因此製造出奈米尺度元件將是目前重要的課題。

目前不管是在實驗還是理論上對於金屬-分子接面系統的研究已經越來越多[2-3]，在理論與實驗上都有多種研究方法來探索奈米接面的領域。在實驗上，主要是利用 Scanning Probe Microscopy (SPM)與 Break junction 兩種方法。而在理論研究方面則是擁有 tight-binding model、non-equilibrium Green's function[4]、Lippmann-Schwinger equation 三種方法，tight-binding 的理論模型計算必須要利用到實驗中所得的經驗參數，而其餘兩者的計算是利用第一原理的方法，因此不需要實驗參數只要知道分子金屬的基本組成元素即可。本文是利用 Lippmann-Schwinger equation 經由自洽運算來模擬奈米級金屬-分子

接面系統。

熱電效應為熱能與電能的轉換效應，藉由提供電極間一個溫度差透過 Seebeck 效應來產生電位差進而產生電能。奈米接面上的熱電性質在實驗上已經能夠測量系統的 Seebeck 係數[5-8]。藉由知道系統的 Seebeck 係數可以了解更多電子傳輸的性質。

分子馬達是一種類似馬達一樣，在給予適當能量後，做出單向轉動的化學分子。目前已經有多種關於分子馬達的研究[9-15]，有了這麼小的馬達，再加上適當的配件，或許能夠做出分子機器人，用途十分廣泛，其中特別重要的就是應用於醫療領域，例如：清除肌體深處的病毒與癌細胞。因此分子馬達的前景是非常誘人的。

本論文分成兩個部分，第一部分旨在計算出分子接面系統的熱電效應，在兩個鋁金屬中間放入長短不同碳鏈，先透過第一原理來計算系統的傳輸性質，再利用電子的傳輸性質來計算系統的 Seebeck 係數，第二部分目標為製作出一分子馬達，在兩個鉑金屬中間放入鉑與苯環分子，利用系統的傳輸性質來計算出電流，再進一步用電流所產生的感應力來轉動苯環分子，產生一分子馬達。

## 1.2 文獻回顧

這一節最主要是回顧這個領域上的理論計算以及實驗。第一個在實驗上測出了單一苯環分子的分子界面電導為 1997 年的 M. A. Reed 他們使用 Break junction 的方法，測量出了單一苯環分子的 I-V 特性 [16]，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。結果如圖.1，由圖可看出不同電壓下的電流，且由電流對電壓微分得到 differential conductance。此實驗為分子界面這個領域跨出了第一步。

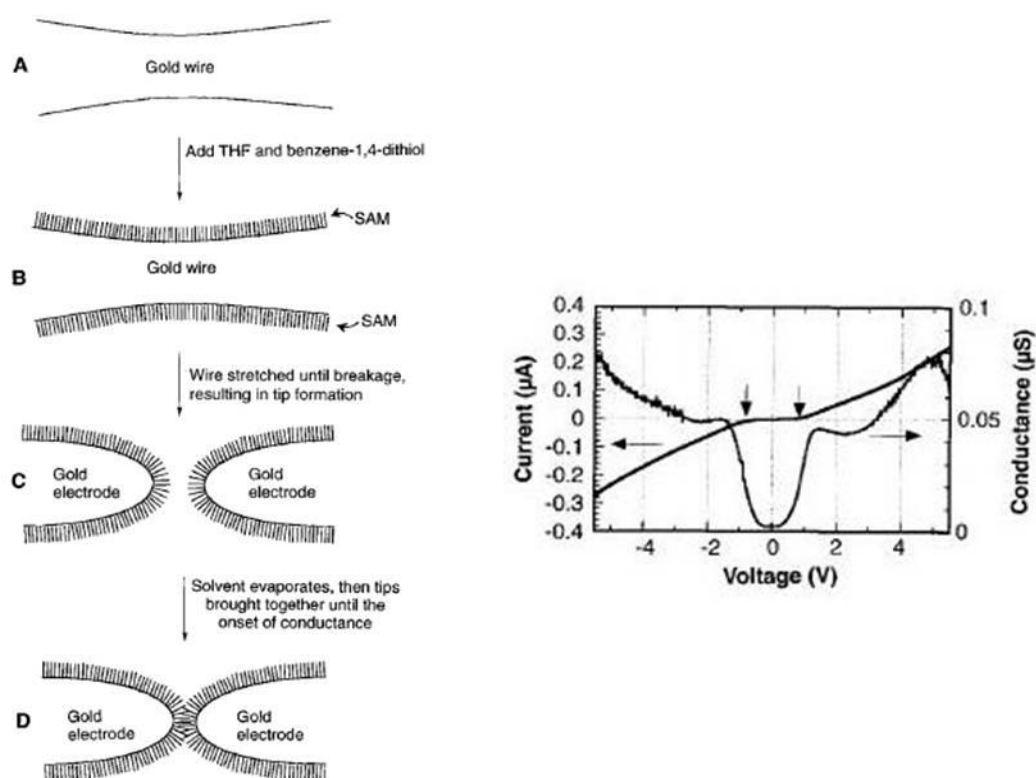


圖. 1 製造金電極與苯環系統的流程圖，以及所量測到的電流和 Conductance。 [16]

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[17]，他們將電極用 Jellium model 近似，利用密度泛函理論(Density Functional Theory;DFT)，並將 exchange correlation potential 用 LDA 近似，然後去解 Lippman-Schwinger equation 得到波函數，最後再用波函數去計算電流，得到結果如圖.2，I-V 特性的結果與實驗非常的接近，但數值大約差了兩個數量級，但是趨勢上大致相同。之後的實驗再修正一些實驗誤差後，與此理論計算出來的結果只差一個數量級。

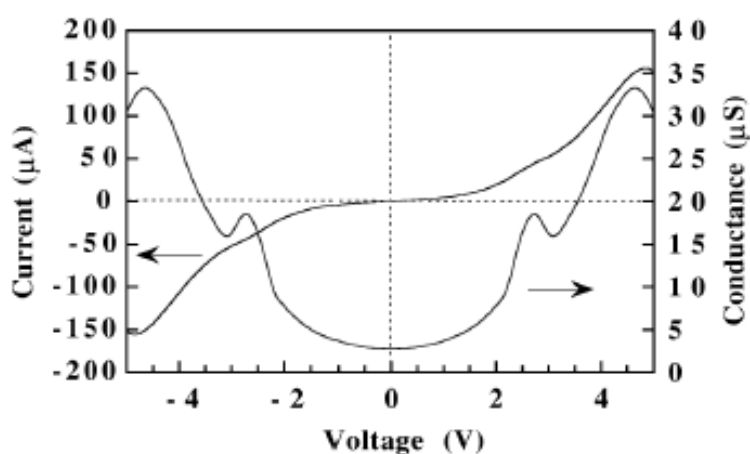


圖. 1 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理計算苯環系統的電流和 Conductance。 [17]

接下來我們就來介紹第一個量測原子尺度下的熱電效應的實驗，1999 年 Ruitenbeek 藉由拉長鋁線的方式，同時測量原子尺寸的金屬鋁接觸熱電勢和電導率[30]，如圖.3。量測出來的電導呈現一個有規

律的階梯狀，但是所測量的 Seebeck 係數為鋁原子大小的接觸是隨機分佈的，可以是正的或負的符號

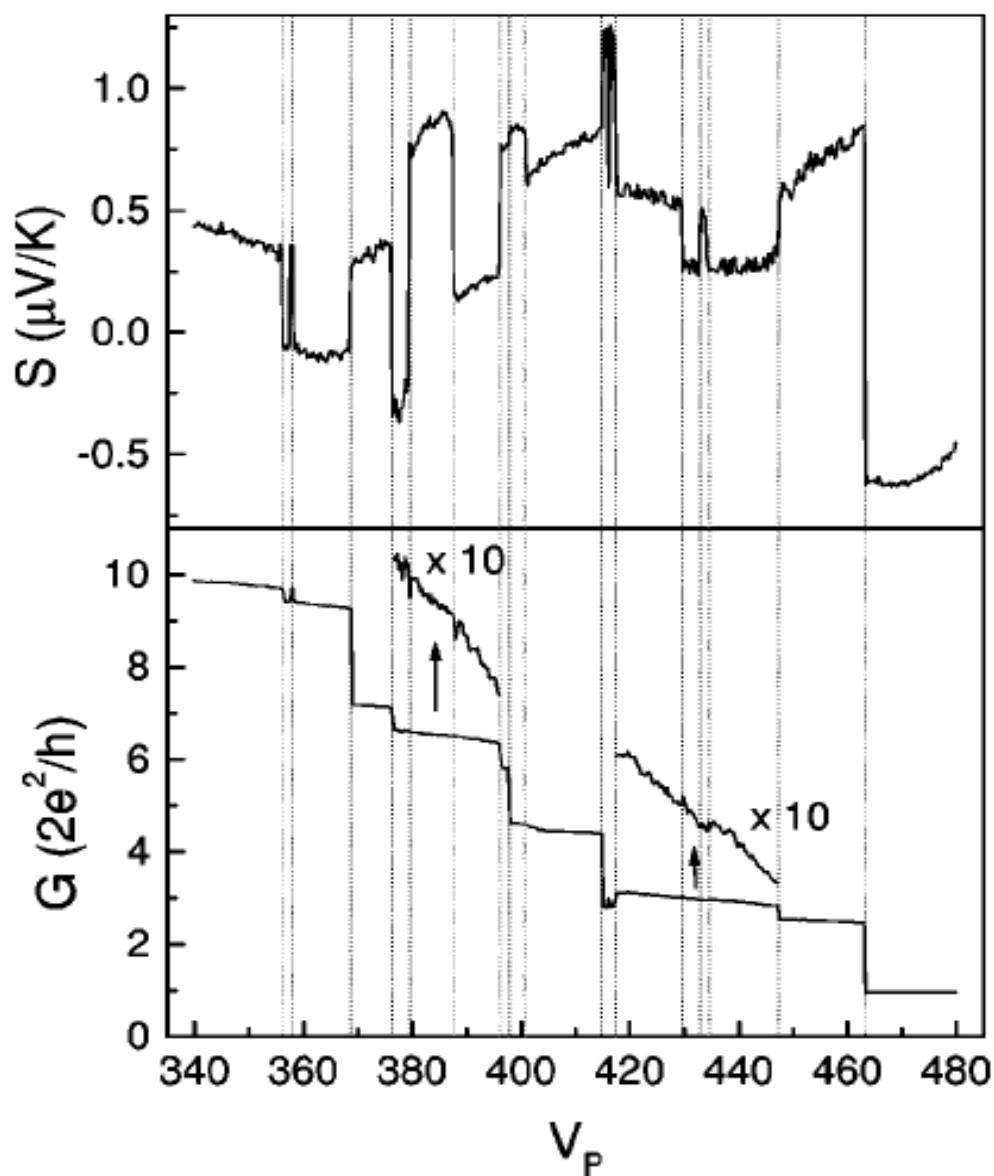


圖. 3 Ruitenbeek 測量原子尺寸的金屬鋁接觸熱電勢和電導率。[30]

2007 年，Pramod Reddy 利用 SPM 的方式量出了分子界面系統的 Seebeck 係數[6]，實驗的方法是在一個金的基板上先長一層 BDT 或 DBDT 或 TBDT，然後讓 STM 的金探針接近基板，使基板上的分子

也附在探針上，則分子界面系統就完成了。當探針與基板夠近後開始給電位差測電流，確定是否有分子同時連接到基板以及探針，之後將金探針連接一個較大的熱容的東西保持室溫，基板則連接一個熱源，使得基板與探針間有溫度差，並將提供的電位差關掉，來測量此系統的 Seebeck 係數。此實驗是第一個測量出單一分子界面系統的 Seebeck 係數。

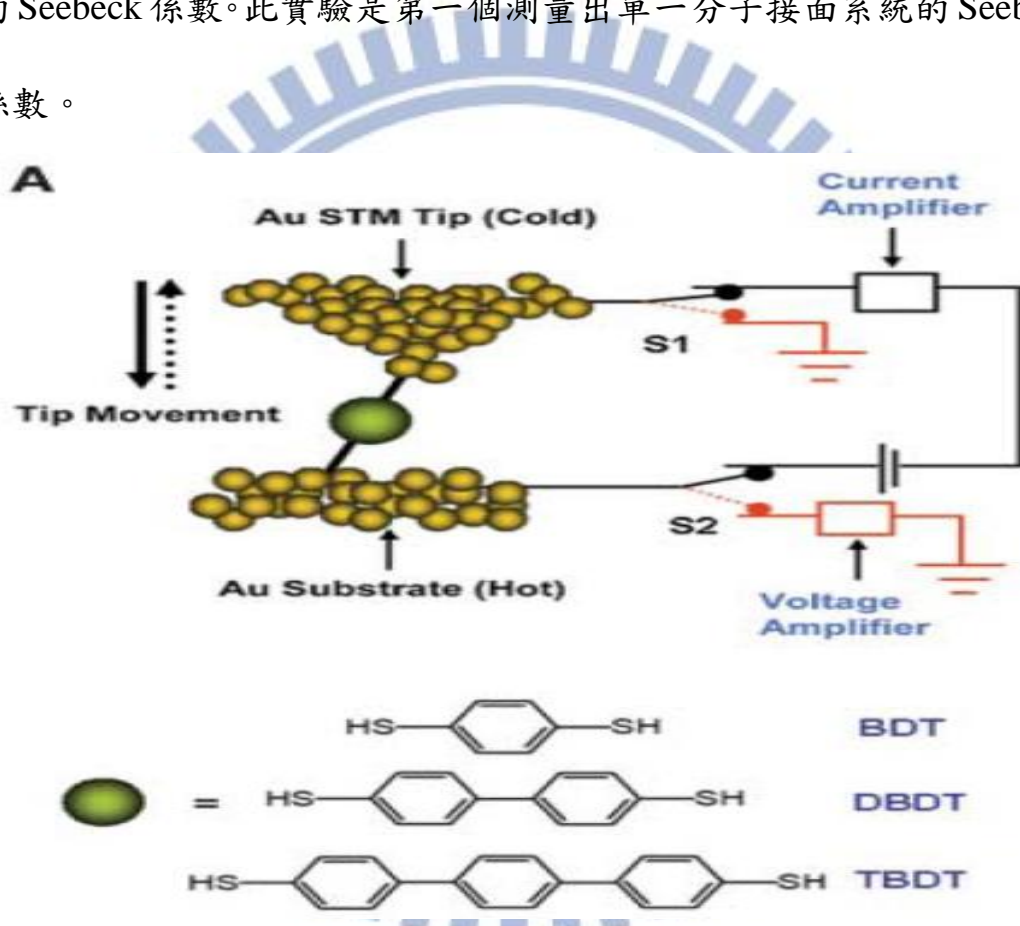


圖. 4 Pramod Reddy 利用 SPM 的量測分子界面系統 Seebeck 係數的裝置圖。[6]

接著 N.D. Lang 他們模擬鋁電極中間以碳鏈連接的奈米界面系統 [18]。他們模擬的系統圖如圖. 5。固定碳原子間隔為 2.5a.u.，最邊緣的碳原子的位置在電極的 Jellium surface 下 1.4a.u.。他們分別模擬 3



到 7 個碳原子的碳鏈，發現這碳鏈的電導會隨著碳原子數的不同而上下振動，上下震動的原因為：每增加一碳原子，會有兩個電子增加到  $\pi$  軌域上，而  $\pi$  軌域因為有兩個方向的簡併，所以一個  $\pi$  軌域可以填入四個電子，然而增加一碳原子只會在  $\pi$  軌域上增加兩個原子，使得  $\pi$  軌域會隨著碳原子的增減，形成填滿與半填滿的交錯，且電導會因最上層  $\pi$  軌域為半填滿時較高，故電導會因碳數的增加而有上下震動的情形。而我們對其 Seebeck 係數很好奇是否也有類似的情況。

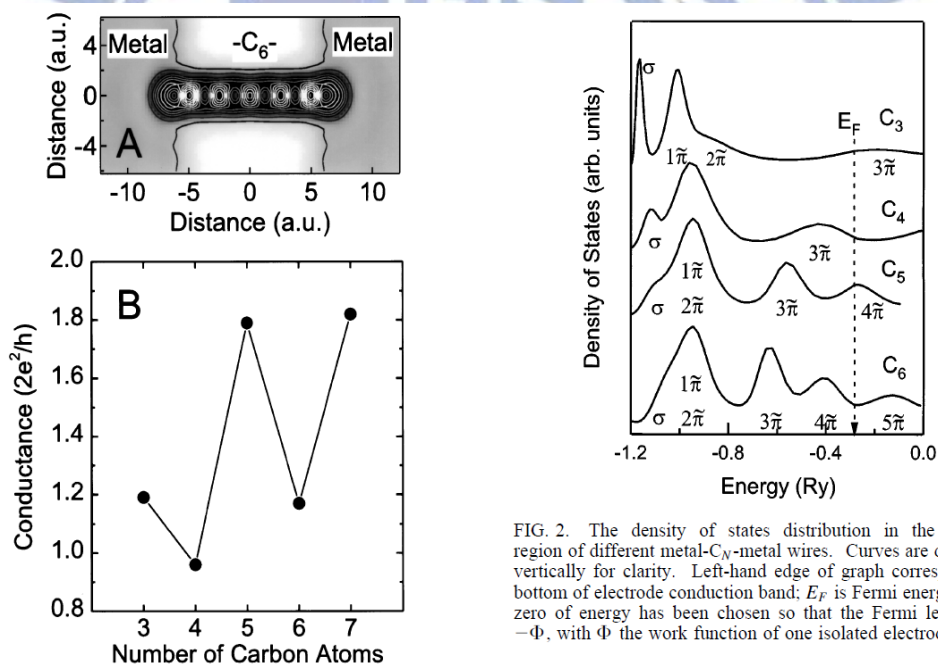


FIG. 1. (A) Charge-density contour plot for the metal- $C_6$ -metal system. Smallest gray dots (circles for end atoms) show atomic positions. (B) Conductance of the atomic wires in units of the conductance quantum ( $2e^2/h$ ) as a function of the number of carbon atoms in the wire.

FIG. 2. The density of states distribution in the valence region of different metal- $C_n$ -metal wires. Curves are displaced vertically for clarity. Left-hand edge of graph corresponds to bottom of electrode conduction band;  $E_F$  is Fermi energy. (The zero of energy has been chosen so that the Fermi level is at  $-\Phi$ , with  $\Phi$  the work function of one isolated electrode.)

圖. 5 N.D. Lang 計算鋁電極中間連接碳鏈的奈米界面系統結果。[18]

我們之所以選擇碳鏈系統，還有另外一個原因，是因為碳鏈系統

目前已經可以經由實驗而製作出來。2009 年 Sumio Iijima 藉由 TEM

的方式，利用電子束去撞擊 graphene，把 graphene 旁邊的碳原子打掉，而成為一個一維的碳鏈[31]。之後也發現一維的碳鏈是一個很穩定的結構。因此也讓我們對於研究碳鏈系統產生更大的興趣。

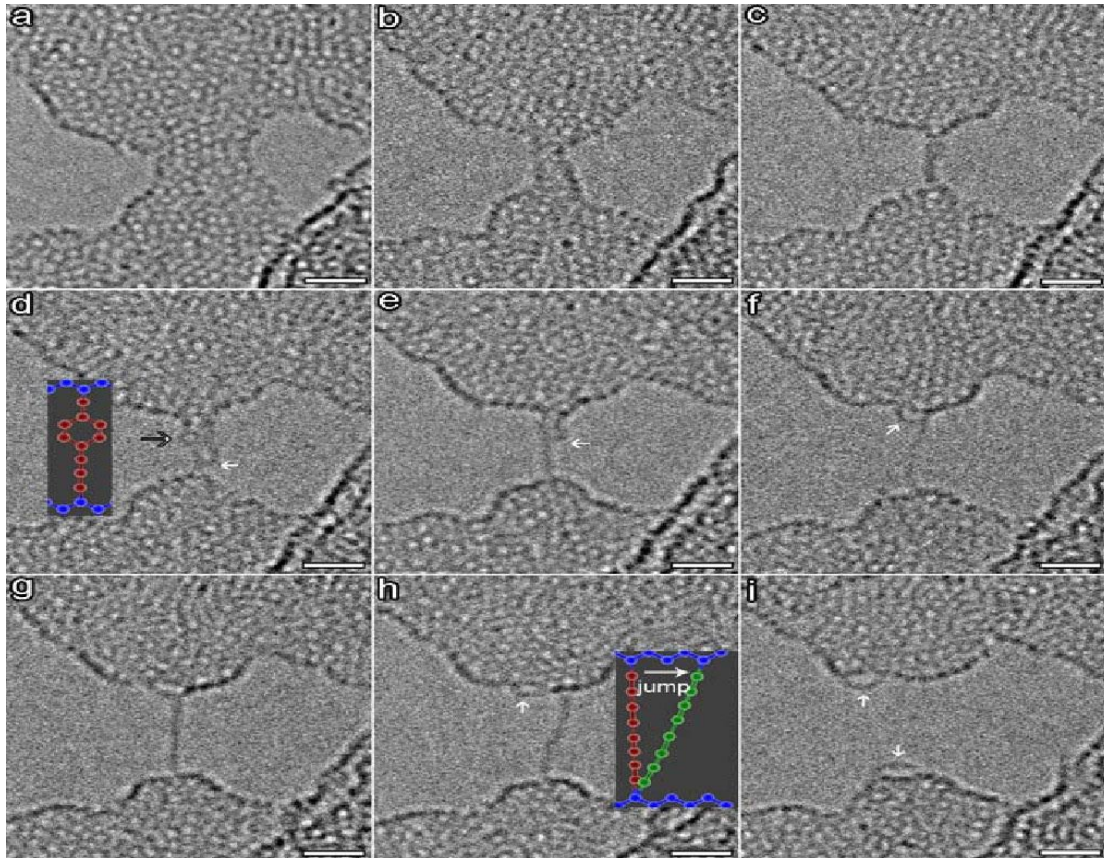
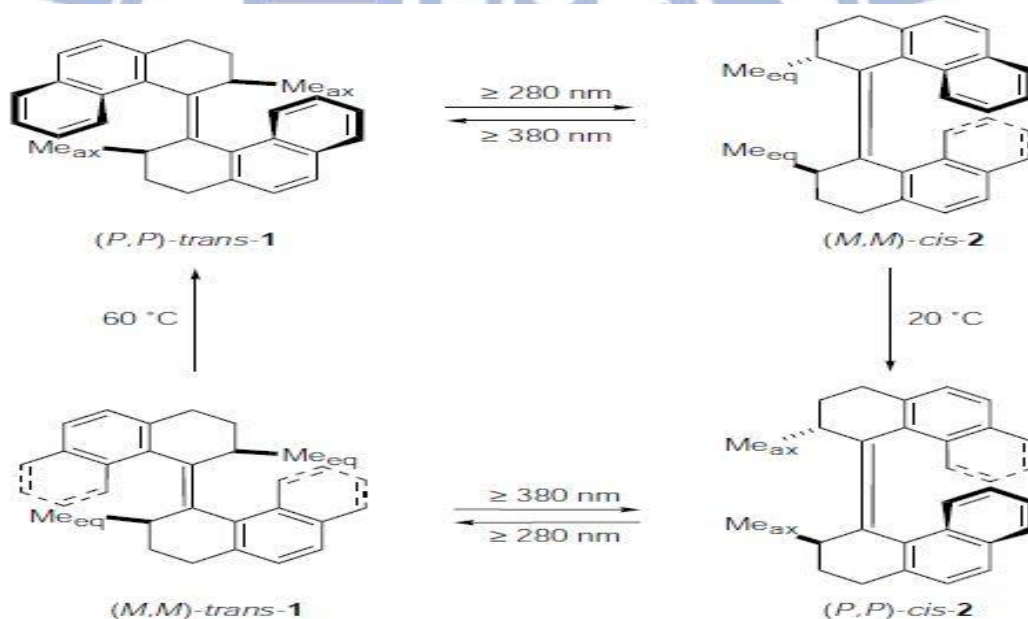


圖. 6 Sumio Iijima 藉由 TEM 製作一維碳鏈的結果。[31]

1959 年 Feynman 曾在一個演講上，提到他要懸賞當時的 1000 美元，給第一個找到最小的馬達的人，那也讓我們對於製作分子馬達產生興趣。而 Ben L. Feringa 也提出建構分子馬達在奈米技術領域的未來發展前景[19]，因此很多科學家投入分子馬達的研究，1999 年 Feringa 及 Harada 共同建立了可連續轉動的元件[11]，其做法是先用

紫外光讓分子轉 180 度，並處於較高能量狀態，之後控制溫度，使分子改變立體結構，達到較穩定的狀態，此過程為不可逆反應，故轉動只會沿單一方向進行，同樣過程再重覆一次，即完成 360 度轉動，此實驗是第一個製作出分子馬達。此處所介紹的分子馬達仍相當原始，甚至算不上是馬達，但畢竟已是一大突破。能夠旋轉的東西都具有對稱的結構，而分子結構中的不對稱中心卻是成功的原因，找到了使分子單向轉動的機制，可預期未來會有更多「分子馬達」陸續問世，且功能也將日漸精進。



**Figure 1** Photochemical and thermal isomerization processes of *(P,P)*-*trans*-1. UV irradiation with high pressure Hg-lamp, Pyrex filter,  $\lambda \geq 280$  nm or Xe-lamp, Toshiba L-3g glass filter,  $\lambda \geq 380$  nm. First order kinetics were observed for the thermal processes and temperature dependent  $^1\text{H}$  NMR and CD studies in the range 50.0–81.1 °C gave  $E_a = 26.4$  kcal mol $^{-1}$  for the *(M,M)*-*trans*-1 to *(P,P)*-*trans*-1 interconversion. It should be noted that no racemization takes place during any of the photochemical or thermal steps as was proven by chiral HPLC analysis of the isomers obtained after the individual steps.

圖. 7 Feringa 及 Harada 所建立的利用紫外光所驅動的可連續轉動元件的原理及流程。[11]

由於我們希望設計出一分子馬達是利用電流的流動使中間分子系統產生旋轉，電流感應力(Current induced force)是由 Direct force 跟 Wind force 所組成的，Direct force 是由電壓差所產生的靜電力，而 Wind force 則是由電流所攜帶的電子風感應而產生，Wind force 如果過大，會導致中間分子結構的崩壞，但是如果適當的 Wind force 則可以用來驅動旋轉中間分子產生分子馬達，因此我們希望能夠製作出以電流感應製做出的分子馬達。

2002 年 N.D. Lang 在金電極上接硫原子然後接苯環如圖.8，去觀察通電流之後中間分子鏈的動作變化[20]，結果發現當電壓在 2.4V 時苯環會有往外擴張的現象，當電壓至 2.8V 時苯環則是會往內縮，會產生一種類似呼吸的震動，直到 4.4V 時硫金間的鍵結會減弱，使苯環會有逆時針擺動的現象。此現象說明電流具有驅使中間分子鏈的作用力，若能找到一較易旋轉的結構，或許就能製作出分子馬達。

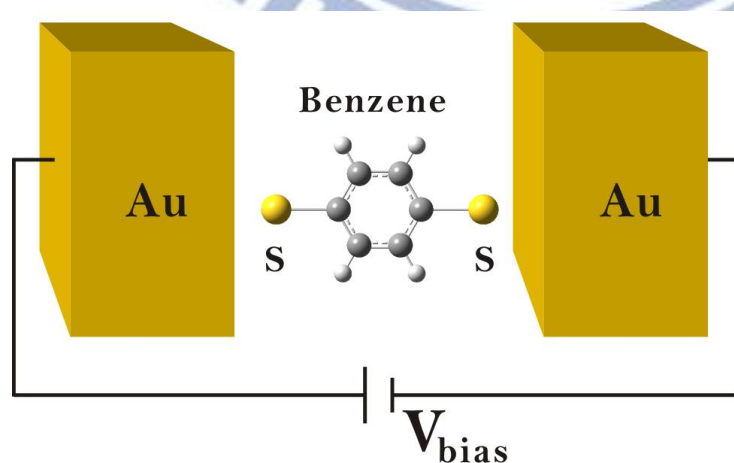


圖. 8 N.D. Lang 在金電極上接硫原子然後接苯環的結構示意圖。[20]

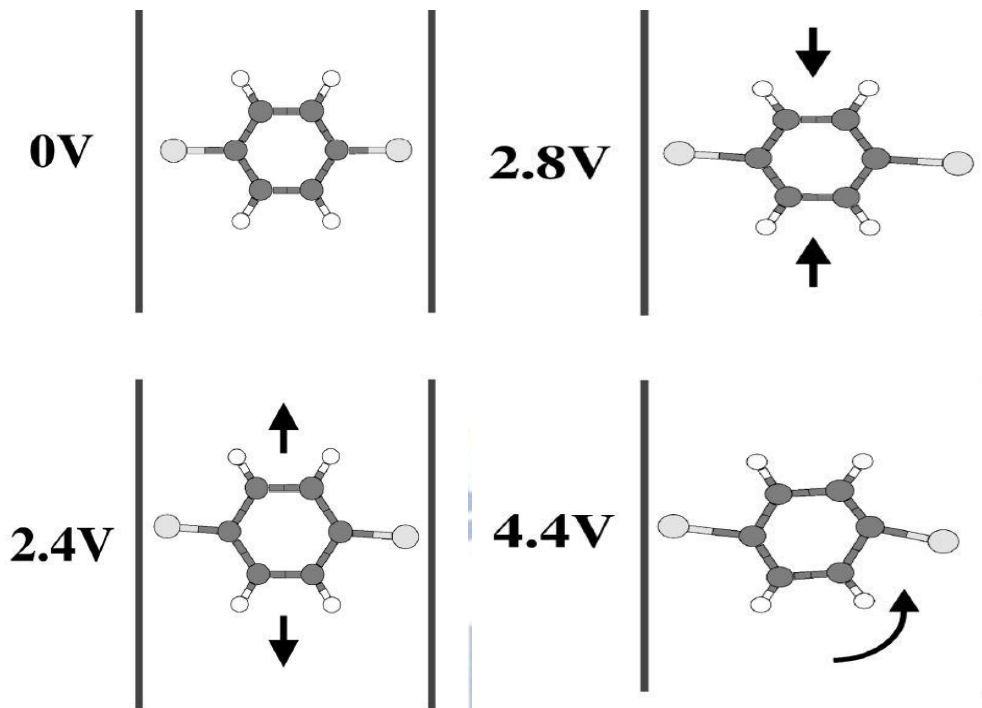


圖. 9 N.D. Lang 在金電極上接硫原子並接上苯環的模擬結果。[20]

接著在 2008 年的時候，van Ruitenbeek[21]的實驗室發現若利用苯環分子的 $\pi$ 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，且容易受到環境的影響，有不穩定的現象。他們量測不同偏壓下以及電極距離下的 conductance，當電極距離拉長時，苯環分子會傾斜一個角度，而且 conductance 會下降，因為將電極距離拉長會破壞鉑和碳之間的鍵結，結果如圖. 8。利用苯環傾斜的不對稱結構，與類似水車的轉動原理，讓我們覺得這個結構會很有機會依靠電流產生轉動，而形成一分子馬達。

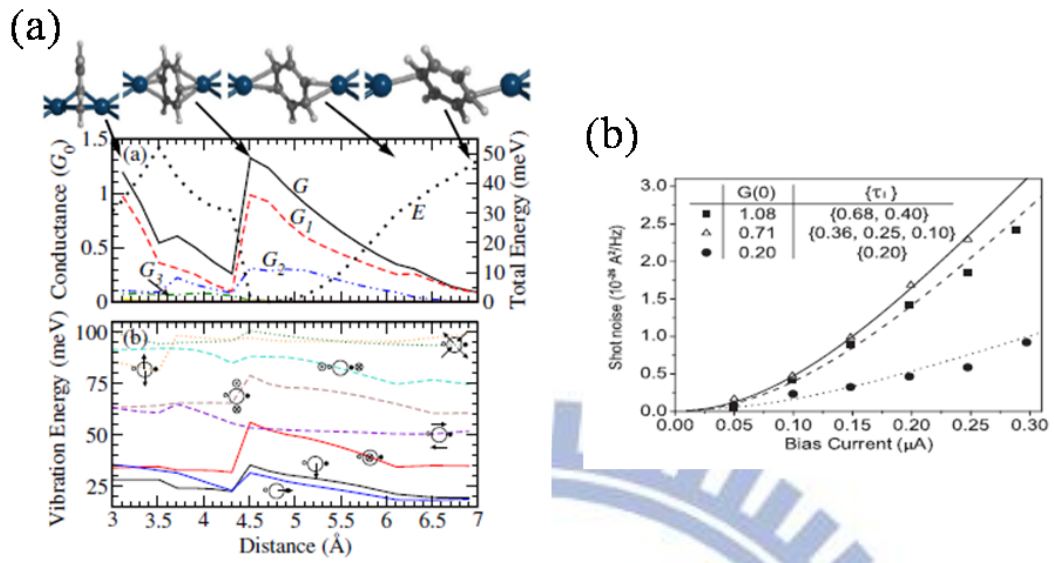


圖. 10 (a)測量苯環在不同電極距離下的 conductance 以及 vibration energy。 (b)測量苯環在不同 conductance 下的 shot noise。 [21]

## 第二章 理論

我們的計算是利用密度泛函理論與 N.D.Lang 的方法[22-23]來得到波函數及電流，之後再加入其他的量子效應進行計算。在 2.1 節我會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 節分別計算系統不同的量子效應，如熱電效應和 Current-induced force。

### 2.1 密度泛函理論 (Density Functional Theory)

傳統對於多電子系統的研究是利用波函數法，對於含少量電子的系統，波函數法確實可以給出非常精確的結果，但是當電子數量增加時，此法會變得非難解，因此當電子一多，我們就必須想辦法將多電子系統中複雜的交互作用作簡化。因此密度泛函理論(Density Functional Theory ; DFT)的誕生就提供我們對多電子研究一個很好的方法。此理論指出在多粒子系統中，所有處於基態的物理量都可以由電子密度來描述，表示所有基態的物理量皆是電子密度的泛函。電子密度是三維空間座標的函數，可簡化我們的計算，在 1964 年 Hohenberg 和 Kohn 證明了一個多電子系統中的基態電子密度只與電荷數和外加位勢(external potential)有關[24]，然而 Hohenberg 和 Kohn

的理論並未對其內容指出明確的形式。因此 1965 年 Kohn 和 Sham 則應用這個理論將多電子系統中的基態總能量寫出一個形式[25]並發表了 Kohn-Sham equation，此公式將泛函分成四項分別為：動能(kinetic energy)、外加位能(external potential energy)、庫倫能量(Coulomb energy)與電子和電子間的交換相干能(exchange correlation energy)，可藉由自洽運算來解此方程式，因此我們將可利用密度泛函理論來簡化多電子系統的問題。

### 2.1.1 Hohenberg-Kohn 理論

在 1964 年 Hohenberg 和 Kohn 提出：在一個多電子系統中，基態時的電子空間分佈與電子總數和外加位勢(external potential)呈一對一的關係。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  $\Psi_1$  是基態的波函數， $\Psi_1 \neq \Psi_2$ 。假設這兩個位勢會得到相同的電子空間分佈  $n(r)$ 。我們可將 Schrodinger 方程式表示為：

$$\begin{aligned} H_1 \Psi_1 &= E_1 \Psi_1 \\ H_2 \Psi_2 &= E_2 \Psi_2 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$E_1$ 、 $E_2$  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：



$$H_1 = H_2 + V_1 - V_2 \quad (2.2)$$

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：

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (2.3)$$

將式(2.2)帶入式(2.3)，

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int d^3r (V_1 - V_2) n(r) \quad (2.4)$$

同理可得

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int d^3r (V_2 - V_1) n(r) \quad (2.5)$$

比較式(2.4)以及式(2.5)可以發現

$$E_1 - E_2 < \int d^3r (V_1 - V_2) n(r) < E_1 - E_2 \quad (2.6)$$

上式產生矛盾，代表一開始的假設是錯的，所以兩個不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。

由上述得知，多電子系統的基態總能為基態電子密度的泛函，即

$$E_{GS}[n(r)] \rightarrow E_{GS}[n_{GS}(r)] \quad (2.7)$$

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，如下

$$E_{G.S.}[n(r)] = T_{G.S.}[n(r)] + U_{G.S.}[n(r)] \quad (2.8)$$

後 Kohn 與 Sham 則會出了一個比較明確關於  $E_{G.S.}[n(r)]$  的式子。

## 2.1.2 Kohn-Sham 方程式

從 Hohenberg-Kohn 理論中知，多電子系統的基態總能為基態電子密度的泛函，並可分成動能與位能兩項，之後 Kohn-Sham 進而把位能項分成兩項，故要描述一個多電子系統的基態總能泛函，可以看成由以下三項泛函所構成：

$$E_T[n(r)] = T_m[n(r)] + E_{ee}[n(r)] + E_{ext}[n(r)] \quad (2.9)$$

其中  $T_m[n(r)]$  是動能， $E_{ee}[n(r)]$  是電子對電子相互作用能，這兩項的都是未知的泛函，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  $E_{xc}[n(r)]$ 。

因此式子(2.9)可改寫如下式：

$$E_T[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{ext}[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (2.10)$$

可用電子密度  $n(\vec{r})$  寫出明確的形式如下：

$$E_T[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3rd^3r' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.11)$$

如此一來除了  $E_{xc}[n(r)]$  外，其他泛函都擁有明確的公式。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：

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\vec{r}) = \mu \quad (2.12)$$

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

如果我們將式(2.12)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：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

當擁有 Kohn-Sham 方程式後，我們就可以利用此方程式並藉由自洽運算去求出單電子波函數。自洽運算的方法就是一開始先猜測一個合理的電子密度  $n_{in}(\vec{r})$ ，由此  $n_{in}(\vec{r})$  去求解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，經過下式：

$$n(\vec{r}) = N \sum_i \Psi_i^+(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad , N : \text{Total charge} \quad (2.14)$$

算出新的電子密度  $n_{out}(\vec{r})$ ，再比較  $n_{in}(\vec{r})$  和  $n_{out}(\vec{r})$  的大小，如果相差非常小則視為已收斂，若未收斂則將  $n_{out}(\vec{r})$  和  $n_{in}(\vec{r})$  做比例上的混合，再重新經過一樣的過程直到收斂。

Self-consistent scheme:

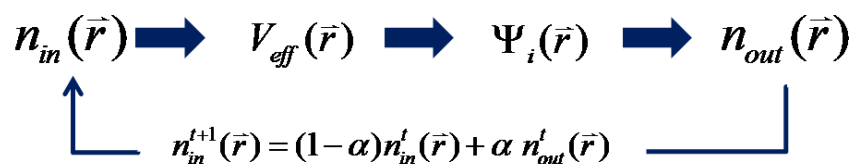


圖. 11 自洽運算的流程圖。

### 2. 1. 3 局部密度近似(Local Density Approximation)

交換相干能(exchange correlation energy)是電子密度的泛函，但是在前面敘述中，我們並無法給定一個明確的公式，但是在1965年Kohn和Sham利用均勻電子氣對 $E_{xc}[n(r)]$ 做近似，如果電子密度變化得很慢時，可以定義出單一電子的 exchange-correlation 能量為 $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ ，則交換相干能可寫成：

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

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：

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})] \quad (2.16)$$

其中 $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ 可分為兩項，第一項是由包利不相容原理(Pauli exclusion principle)效應來的 exchange energy  $\epsilon_x[n(\vec{r})]$ ，第二項則是電子間交互作用的量子效應 correlation energy  $\epsilon_c[n(\vec{r})]$ 。

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[26]可以得到：

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

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

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

由將式(2.18)帶入式(2.17)，得

$$\varepsilon_x(\bar{r}) = -0.458 \left(\frac{4}{3}\pi n(\bar{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.19)$$

$\varepsilon_c[n(\bar{r})]$  則是利用由 Ceperley 和 Alder 所發表的 Quantum Monte Carlo 計算來近似，得到以下的式子：

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s) & \text{for } r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & \text{for } r_s \leq 1 \end{cases} \quad (2.20)$$

在上式中能量的單位為 Hartree，而在我們的系統能量的單位是 Rydberg，單位換算關係為 1 Hartree = 2 Rydberg。若將式(2.18)代入式(2.20)，可以得到  $\varepsilon_c[n(\bar{r})]$ ，因此整個  $V_{xc}^{LDA}(\bar{r})$  就可被解出。

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  $\varepsilon_{xc}$  只跟特定位置的電子密度  $n(r)$  大小有關，因此稱為局部密度近似。

## 2.2 Metal-Vacuum-Metal

我們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)， $V_H = \int d^3r' \frac{\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  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，我們就可以計算所需要的物理量了。

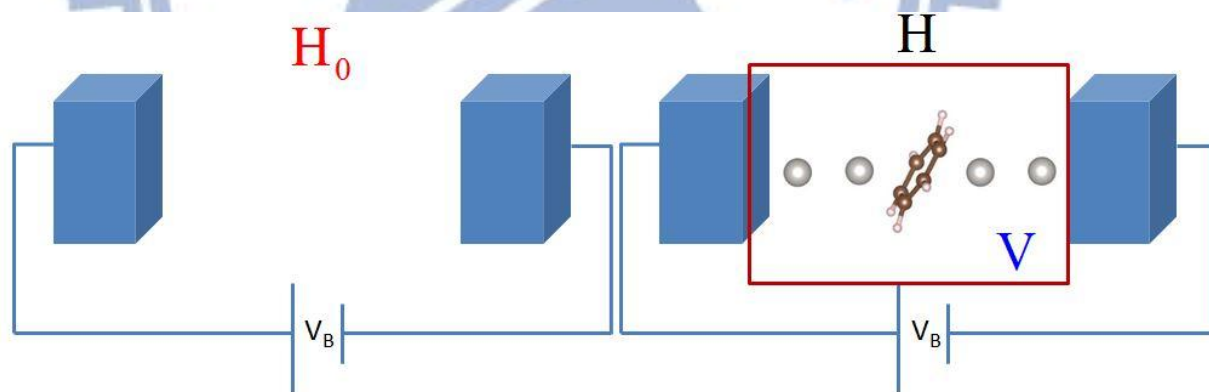


圖. 12 系統分為兩個部分，左圖為空電極(bare electrodes)，中間為真空狀態。右圖為加了分子後，並將分子視為一個散射位能(scattering potential)。

空電極(bare electrodes)的部份我們是利用自洽(self-consistent)運算的方法來得到空電極的電子密度以及波函數。

因為我們將電極的部分利用 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 方向的情形。

首先會猜測一個電子密度  $n_{in}(z)$ ，然後我們會用到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)。

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

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

我們將所猜測的電子密度  $n_{in}(z)$  帶入 Poisson equation 解出靜電位能  $V_{es}$  (electrostatic potential)，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  $u_E(z)$ ，波函數必須

$$\text{滿足邊界條件： } u_E(z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} k_R^{-1/2} \times \begin{cases} e^{-ik_R z} + R e^{ik_R z}, z \rightarrow \infty \\ T e^{-ik_L z}, z \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (2.25)$$

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

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

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。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，第二會在電極界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)。

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

當條件都滿足以後，我們會去比較  $n_{out}(z)$  和  $n_{in}(z)$  的大小，若差值小於我們設定的值，將其視為收斂，若尚未收斂，則將新的電子密度  $n_{out}(x)$  與一開始猜測的電子密度  $n_{in}(z)$  做混和，代回 Poisson equation 重複一樣的流程，直到收斂為止，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，流程圖如圖.13。



## Self-consistent procedure

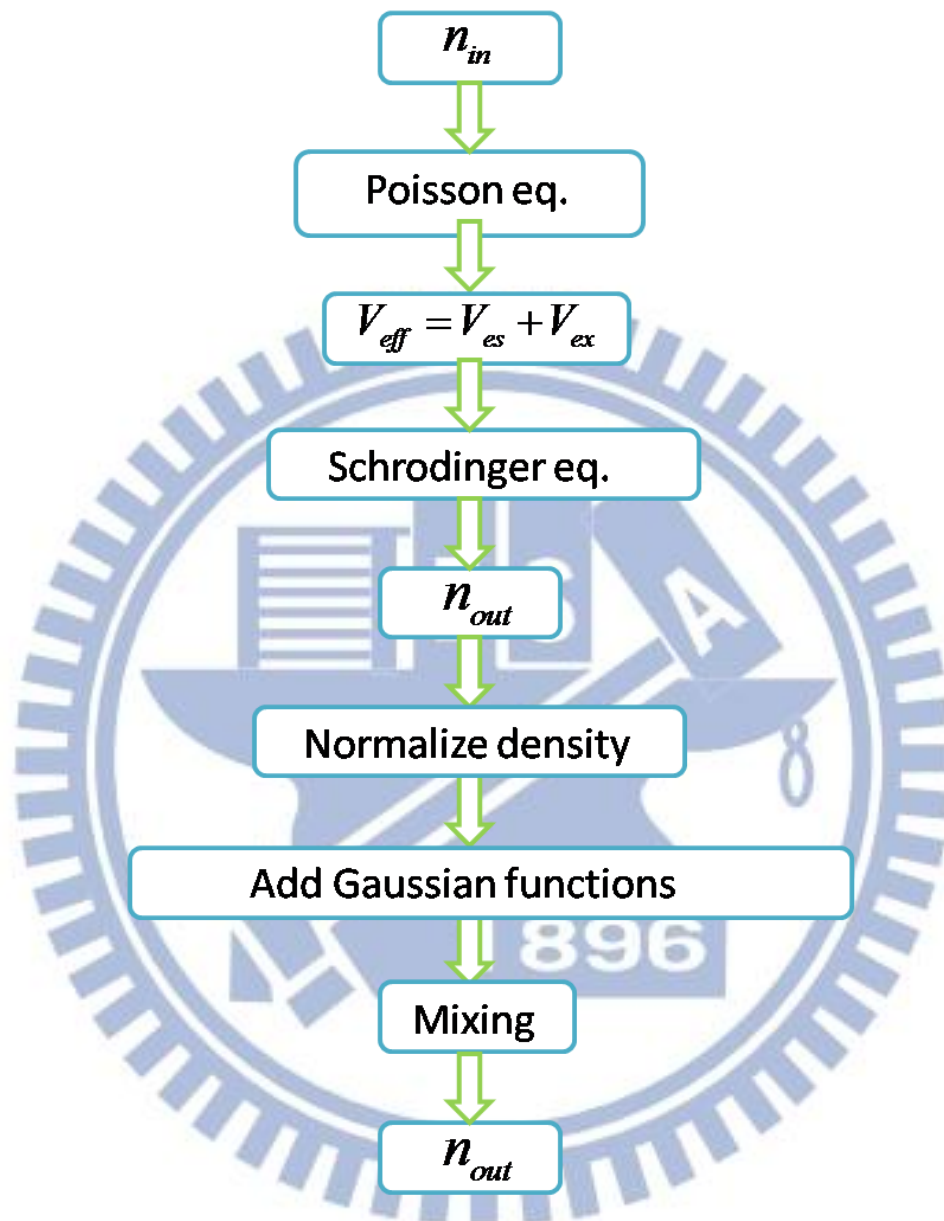


圖.13 空電極自洽運算流程圖。

## 2.3 Metal-Molecule-Metal

計算完空電極的波函數後，我們將分子考慮進整個系統，將原子部分視為散射位能(scattering potential)，利用 Lippmann-Schwinger equation 來計算其波函數，Lippmann-Schwinger equation 和 Schrodinger equation 是等價的，一但有了波函數即可計算此系統的其他物理量。

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  $\Psi^{MA}$ ，空電極的波函數為  $\Psi^M$ ，

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

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

$$G_E^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{K}^2 e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \times \frac{u_{EK}^L(z_<) u_{EK}^L(z_>)}{W_{EK}} \quad (2.30)$$

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(2.31)表示：

$$\delta V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \left[ V_{xc}(n^{MA}(\mathbf{r})) - V_{xc}(n^M(\mathbf{r})) + \int d^3\mathbf{r}'' \frac{\delta n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|} \right] \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (2.31)$$

上式中  $V_{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  是原子的虛位勢(pseudopotential)，這裡我們是利用 Hamann[27]所發展出來的虛位勢， $V_{xc}(n(\mathbf{r}))$  是交換相干位能，利用 LDA 近似， $\delta n(\mathbf{r}) = n^{MA}(\mathbf{r}) - n^M(\mathbf{r})$ ， $n^M(\mathbf{r})$  為空電極的電子密度， $n^{MA}(\mathbf{r})$  為整個系統的電子密度，所以利用式(2.28)可以得到整個系統的波函數。

## 2.4 奈米界面電流

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

$$j^{MA}(\mathbf{r}) = -2 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d^2 K_{\parallel} \text{Im}\{[\Psi_{EK_{\parallel}-}^{MA}(\mathbf{r})]^* \nabla \Psi_{EK_{\parallel}-}^{MA}(\mathbf{r})\} \quad (2.32)$$

$\Psi_{EK_{\parallel}-}^{MA}(\mathbf{r})$  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  $j^M$ ，最後我們有興趣的是扣掉空電極所產生的電流如下式：

$$I = \int d^2 R \hat{z} \cdot [j^{MA} - j^M] \quad (2.33)$$

$\hat{z}$  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 0K 時奈米界面的電流為：

$$I = -2 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d^2 K_{\parallel} \int d^2 R \text{Im}\{[\Psi_{EK_{\parallel}-}^M(\mathbf{r})]^* \frac{d}{dz} \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}(\mathbf{r}) + \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}^*(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \Psi_{EK_{\parallel}-}^M(\mathbf{r}) + \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}^*(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \delta\Psi_{EK_{\parallel}-}(\mathbf{r})\} \quad (2.34)$$

而非 0K 或兩邊費米面能接不相同的情況下的電流可寫成：

$$I = \frac{e\hbar}{mi} \int dE \int dR \int dK_{\parallel} (f_E^R I_{EE,K_{\parallel}}^{RR} - f_E^L I_{EE,K_{\parallel}}^{LL}) \quad (2.35)$$

式 (2.35) 中， $I_{EE'}^{ij} = [\psi_E^i(r, K_{\parallel})]^* \nabla \psi_{E'}^i(r, K_{\parallel}) - \nabla [\psi_E^i(r, K_{\parallel})]^* \psi_{E'}^i(r, K_{\parallel})$ ， $i, j = L, R$ ， $\psi_E^{L(R)}(r, K_{\parallel})$  表示電子帶著能量  $E$  以及平行於電極表面的動量  $K_{\parallel}$  從左邊電極(右邊電極)入射的單電子波函數， $dR$  表示空間中電極表面的向量。

我們假設左右兩邊電極是獨立的電子儲存物，裡面的電子遵守費米-迪拉克分布(Fermi-Dirac distribution)即電子會因其擁有的能量與電極的化學能之間的不同而有數量上的不同。

$$f_E^{L(R)}(\mu_{L(R)}, T_{L(R)}) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu_{L(R)}}{k_B T_{L(R)} + 1}}} \quad (2.36)$$

其中  $\mu_{L(R)}$  和  $T_{L(R)}$  為左(右)邊電極的化學能和溫度， $k_B$  為波茲曼常數(Boltzmann constant)。在此我們定義電子帶著能量  $E$  在系統中從左(右)邊傳輸的穿隧方程式(transmission function)為

$$\tau^{L(R)}(E) = \frac{\pi \hbar^2}{mi} \int dR \int dK_{\parallel} I_{EE, K_{\parallel}}^{LL(R,R)}(r, K_{\parallel}) \quad (2.37)$$

式(2.37)中，穿隧方程式滿足  $\tau(E) = \tau^R(E) \neq \tau^L(E)$  反時間對稱關係(time-reversal symmetry)，因此式(2.35)可以表示成 Landauer-Büttiker

電流公式：

$$I(\mu_L, T_L, \mu_R, T_R) = \frac{2e}{\hbar} \int dE [f_E^R(\mu_R, T_R) - f_E^L(\mu_L, T_L)] \tau^R(E) \quad (2.38)$$

若此電流值大於 0 則表示電流方向為從左電極到右電極。

## 2.5 熱電效應 Seebeck coefficient

當系統的溫度為非平衡狀態時，系統中的電子會因為兩端溫度差而產生流動，我們考慮當兩端電極之間的溫度差為 $\Delta T$ 時，這溫度差使電極之間產生了偏壓差 $\Delta V$ ，此偏壓差與溫度差的比值我們稱為 Seebeck 係數。

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.39)$$

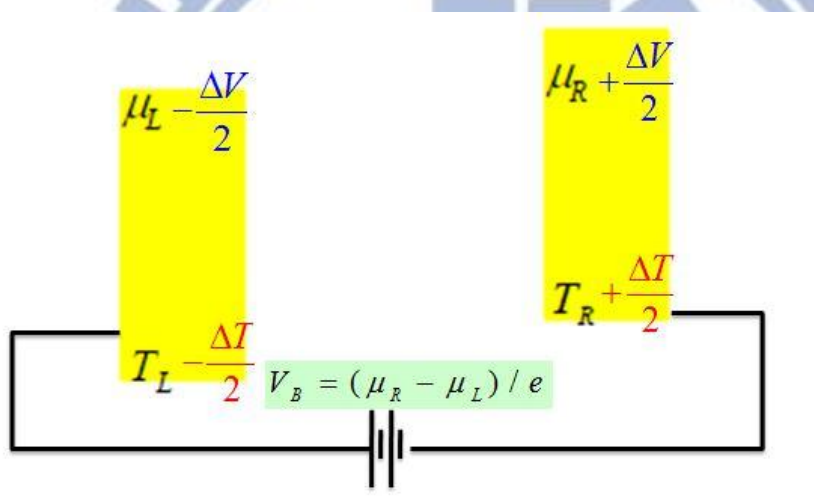


圖.14 外加偏壓與溫度差的奈米界面系統圖。

我們先考慮一個奈米界面系統如圖.14，其中 $\mu$ 和 $T$ 表示左、右電極一開始的化學能階和溫度。若我們在左右電極加上溫度差( $\Delta T$ )，且外加偏壓差( $\Delta V$ )時，由 *Landauer-Büttiker* 電流公式(式 2.38)可知此時會有電流( $\Delta I$ )如(式 2.40)產生

$$\begin{aligned} \Delta I(\mu_L, T_L; \mu_R, T_R) &= (\Delta I)_{\Delta V} + (\Delta I)_{\Delta T} \\ &= \left[ I\left(\mu_L, T_L - \frac{\Delta T}{2}; \mu_R, T_R + \frac{\Delta T}{2}\right) + I\left(\mu_L - \frac{e\Delta V}{2}, T_L; \mu_R + \frac{e\Delta V}{2}, T_R\right) \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

式 2.40 中，當兩邊電極的產生溫度差，若假設我們給予的外加偏壓所產生的電流恰可抵銷溫度差所產生的電流，讓整個系統的電流差 ( $\Delta I$ ) 值為零時，我們可以利用泰勒級數(Taylor series)來展開式(2.40)，可得 Seebeck 係數：

$$S(\mu, T) = -\frac{1}{eT} \frac{\sum_{L,R} K_1(\mu_{L(R)}, T_{L(R)})}{\sum_{L,R} K_0(\mu_{L(R)}, T_{L(R)})}$$

$$= -\frac{1}{eT} \frac{-\sum_{L,R} \int dE (E - \mu_{L(R)}) \tau(E) \frac{\partial f_E(\mu_{L(R)}, T_{L(R)})}{\partial E}}{-\sum_{L,R} \int dE \tau(E) \frac{\partial f_E(\mu_{L(R)}, T_{L(R)})}{\partial E}}$$
(2.41)

在式(2.41)中， $K_n^{L(R)} = -\int dE (E - \mu_{L(R)})^n \frac{\partial f_E^{L(R)}}{\partial E} \tau(E)$ 。

再利用 Sommerfeld expansion 展開式(2.41)至第一階，在低溫時可以得到

$$S(\mu_L, \mu_R, T_L, T_R) = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{T_L \left. \frac{\partial \tau(E)}{\partial E} \right|_{E=\mu_L} + T_R \left. \frac{\partial \tau(E)}{\partial E} \right|_{E=\mu_R}}{\tau(\mu_L) + \tau(\mu_R)}$$
(2.42)

若當左右電極溫度相同( $T_L = T_R = T$ )且兩邊偏壓差也相近( $\mu_L \approx \mu_R \approx E_F$ )

，則式(2.41)Seebeck 係數可以被寫成下面這形式：

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{\int (E - E_F) \frac{\partial f_E}{\partial E} \tau(E) dE}{\int \frac{\partial f_E}{\partial E} \tau(E) dE}$$
(2.43)

而在溫度很小時，可以利用 Sommerfeld expansion 展開，所以式

(2.43) 可以被簡化成：

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \tau(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (2.44)$$

由式(2.44)可以知道系統的穿隧方程式在左右電極的化學能附近的斜率影響著 Seebeck 係數的正負號。當左右電極的化學能附近的穿隧方程式的斜率的總和為負值時，Seebeck 係數則為正值。

## 2.6 Current-Induced Force

1939 年 Feynman 提出[28]：在一個多體系統下，由其他電子或原子施加在一原子核上的力，可被視為是一古典力。以下將簡單的推導 Current-Induced Force。我們先從一個特徵值方程式開始：

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.45)$$

因為力為能量對位置向量的微分，所以我們可以得到

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} + \frac{\left[ \langle \Psi | H - E | \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | H - E | \Psi \right\rangle \right]}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.46)$$

其中， $\lambda$  為自由維度的位置向量。

$\frac{\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$  稱為 Hellmann-Feynman force，

$\frac{\left[ \langle \Psi | H - E | \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | H - E | \Psi \right\rangle \right]}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$  則稱為 Pulay force。

藉由式子(2.46)，如果我們使波函數滿足 Hurley's condition，即使波函數與位置向量無關，我們就可以使 Pulay force 為零，因此可得到

Hellmann–Feynman theorem：

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.47)$$

但是 Hellmann–Feynman 理論並無法使用在隨時變下的分子-金屬系統。所以 2000 年 Di Ventra 就利用 Hellmann–Feynman 理論推導出隨時變下的形式[29]。一開始先由量子力學證明力是一動量算符對時間的微分，在一個隨時變下的量子力學問題中知

$$H\Phi = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi \quad (2.48)$$

$$\Phi(t) = e^{-iEt} \Psi \quad (2.49)$$

其中另  $\hbar=1$ ， $\Phi$  為隨時變下的波函數， $\Psi$  為不隨時變的波函數。

由式(2.48)對位置向量的微分，可得隨時變系統下的力為：

$$F = -i \frac{d}{dt} \frac{\langle \Phi | \frac{\partial}{\partial \lambda} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = -\frac{dE}{d\lambda} \quad (2.50)$$

然後利用 Ehrenfest theorem(式 2.51)代入(式 2.50)，並考慮波函數與位置向量有關，因此推導出了 Hellmann–Feynman-like 理論(式 2.52)，

$$i \frac{d}{dt} \langle \Phi | \frac{\partial}{\partial \lambda} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Phi \rangle \quad (2.51)$$



$$i \frac{d}{dt} \langle \Phi | \frac{\partial}{\partial \lambda} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Phi \rangle + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \left| H - \frac{\partial}{\partial t} \right| \Phi \right\rangle + \langle \Phi | H - \frac{\partial}{\partial t} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (2.52)$$

若在一個不考慮電流的系統中，我們就只需要去計算 Hellmann–Feynman 項，不過因為我們的系統須考慮電流，所以必須同時考慮 Hellmann–Feynman 項與 Pulay force，由於這個理論是隨時變的，因此可應用在現今所有的系統。

在我們的系統中，因為是處於一個穩流的狀態底下，使得 Pulay force = 0，因此力可以被清楚的定義出來。最後由於在分子金屬電極系統中的波函數必須同時考慮導帶與價帶的電子，因此電流感應力 (Current-Induced Force) 必須做一些修正表示為：

$$F = \sum_i \langle \Psi_i | \frac{\partial H}{\partial R} | \Psi_i \rangle + \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{\sigma} dE \langle \Psi_{\Delta} | \frac{\partial H}{\partial R} | \Psi_{\Delta} \rangle \quad (2.53)$$

其中  $\Psi_i$  為價帶波函數， $\Psi_{\Delta}$  為導帶波函數。

由式(2.53)可以知道分子金屬電極系統中，由於偏壓所驅動的電流對每個原子所產生的電流感應力大小，可藉由系統的波函數來計算得到。

### 第三章 結果與討論

本章主要分成兩個部分，第一部分為模擬在鋁電極上連接不同長度的碳鏈，來計算此系統的熱電效應與碳原子數目的關係。第二部分則是模擬在鉑電極上接上鉑-苯環-鉑結構，用以制備出一可轉動的分

#### 3.1 碳鏈系統

此節我們是利用第一原理來模擬兩鋁金屬電極連接碳鏈並計算系統的 Seebeck 係數，碳鏈間是以碳-碳雙鍵所構成的一維碳分子鏈。在前面理論計算我們可以知道系統的電導會因最上層  $\pi$  軌域為半填滿時較高，故電導會因碳數的增加而有上下震動的情形。而系統的穿隧方程式在左右電極的化學能附近的斜率影響著 Seebeck 係數的正負號。因此我們對其 Seebeck 係數很好奇是否也會有上下震動的情況。

我們將系統設定成：利用 Jellium model 來近似鋁電極，將鋁電極均勻正電荷密度的  $r_s$  值設定為 2，利用分子動力學計算的套裝軟體 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 來最佳化每個原子的位置如圖.15，其中碳原子內層電子與原子核的部分，我們則用 Hamann 的虛位勢來表示。利用 DFT 與 LDA 近似來計算整個系統的電子密度，

再利用電子密度去計算系統的各种電性與 Seebeck 係數。

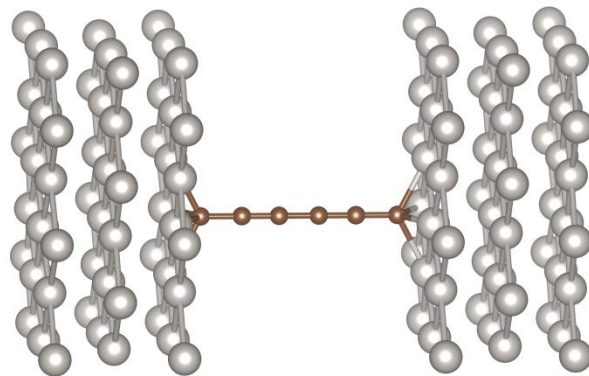


圖.15 模擬碳鏈的奈米接面系統圖

我們去觀察最佳化後的系統圖，發現當中間的碳數為奇數時，碳跟碳間的距離會是等間隔的，但是在碳數為偶數時，會有倆倆互相接近，而形成二聚體(dimer)的現象產生，如圖.16。

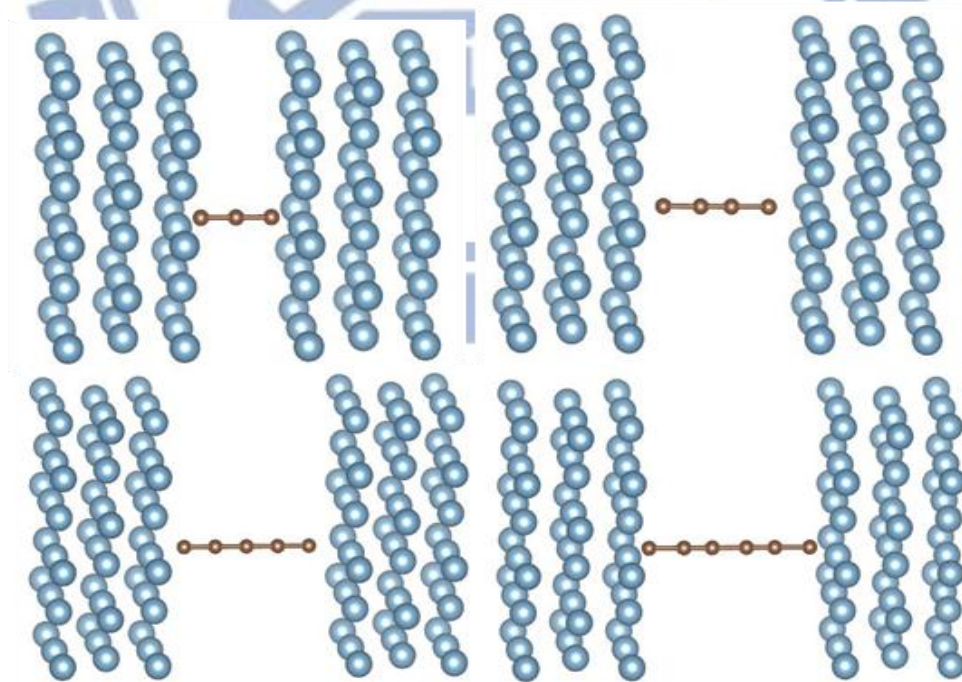


圖.16 碳鏈系統中奇偶碳數間隔距離的比較圖。

圖.17、18 則是各個不同碳數的碳鏈系統在低偏壓(0.01V)時的狀態密度(Density of state ; DOS)對能量作圖與穿隧方程式(Transmission funtion)對能量的作圖。我們計算了 $C_3$ (表中間碳原子數目為三個)至 $C_9$ 的狀態密度與穿隧方程式對能量的關係，我們可以發現狀態密度與穿隧方程式在能量於費米能量時，會呈正負相間的情形。我們可以由碳原子的性質以及碳原子間鍵結的方式來解釋電導會因碳數增加而有上下震動的現象。

我們可以從分子所形成的能階開始，在共價鍵中的 $\pi$ 狀態(valence  $\pi$  state)能階上擁有兩個簡併態(degenercy)：若空間中碳鏈連接為 Z 方向，則 X 與 Y 方向的狀態是相同的。一個狀態中，可以存在自旋向上(spin up)與自旋向下(spin down)兩種電子，所以一個 $\pi$ 狀態可以允許擁有四個電子。因此在碳鏈系統中，每增加一個碳原子會提供四個自由電子，其中兩個電子增加到整個系統中的 core state，另外兩個則填到了系統中的 $\pi$ 軌域上。因此碳鏈中的 $\pi$ 軌域將會呈現填滿與半填滿相間隔，如圖 .15  $C_3 = [C_2]1\pi^*(2)$ ， $C_4 = [C_2]1\pi^*(4)$ ， $C_5 = [C_2]1\pi^*(4)2\pi^*(2) \dots$  等等。

而在電子密度的空間分佈中，能量較低的電子是處在 $\sigma$ 鍵，能量較高的電子則是屬於 $\pi$ 鍵結，若每增加一個碳原子，會提供兩個電子給高能階的 $\pi$ 軌域，故在費米能量上的狀態密度的值會隨著碳數的增加而有上下起伏的變化。

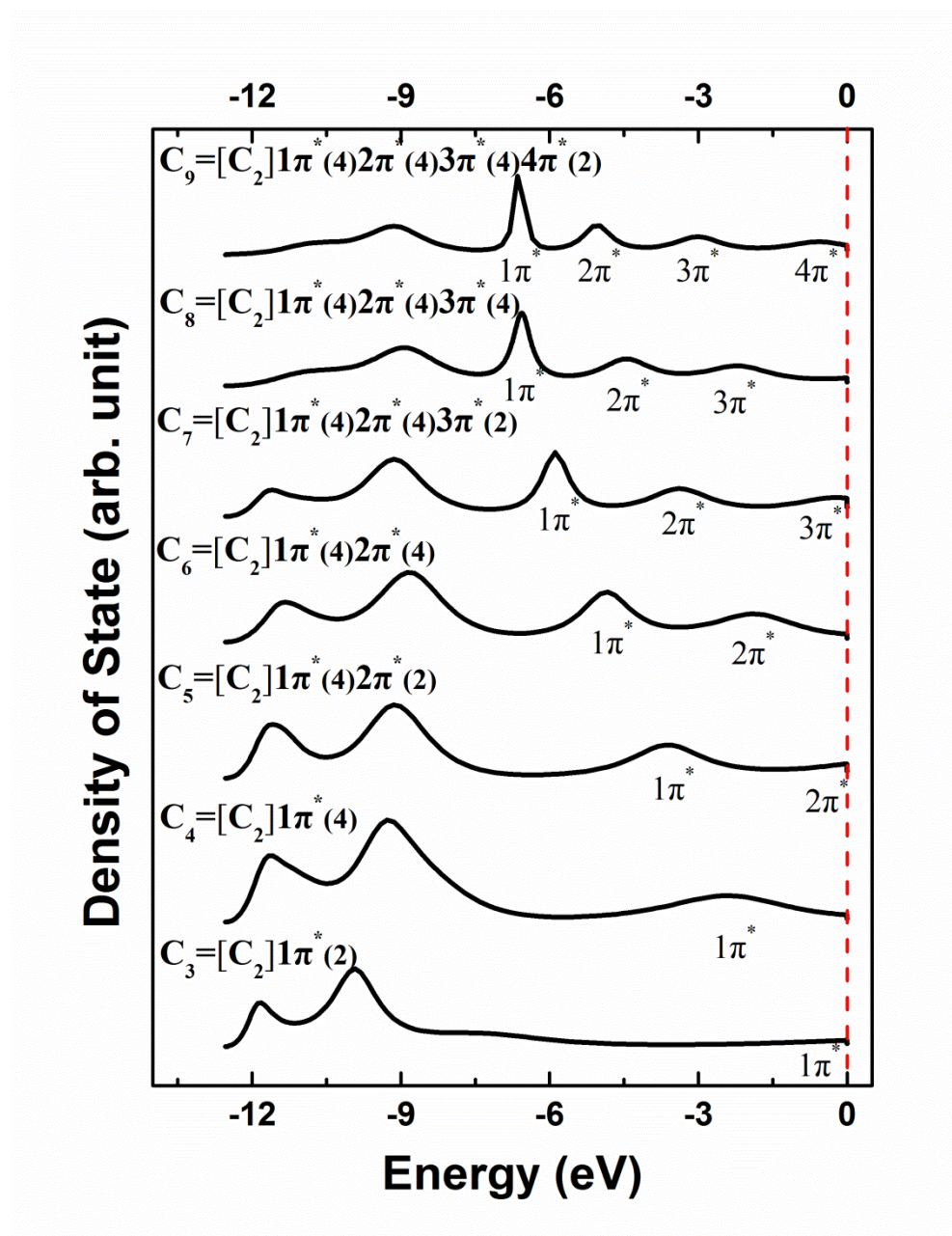


圖.17 狀態密度對能量作圖。

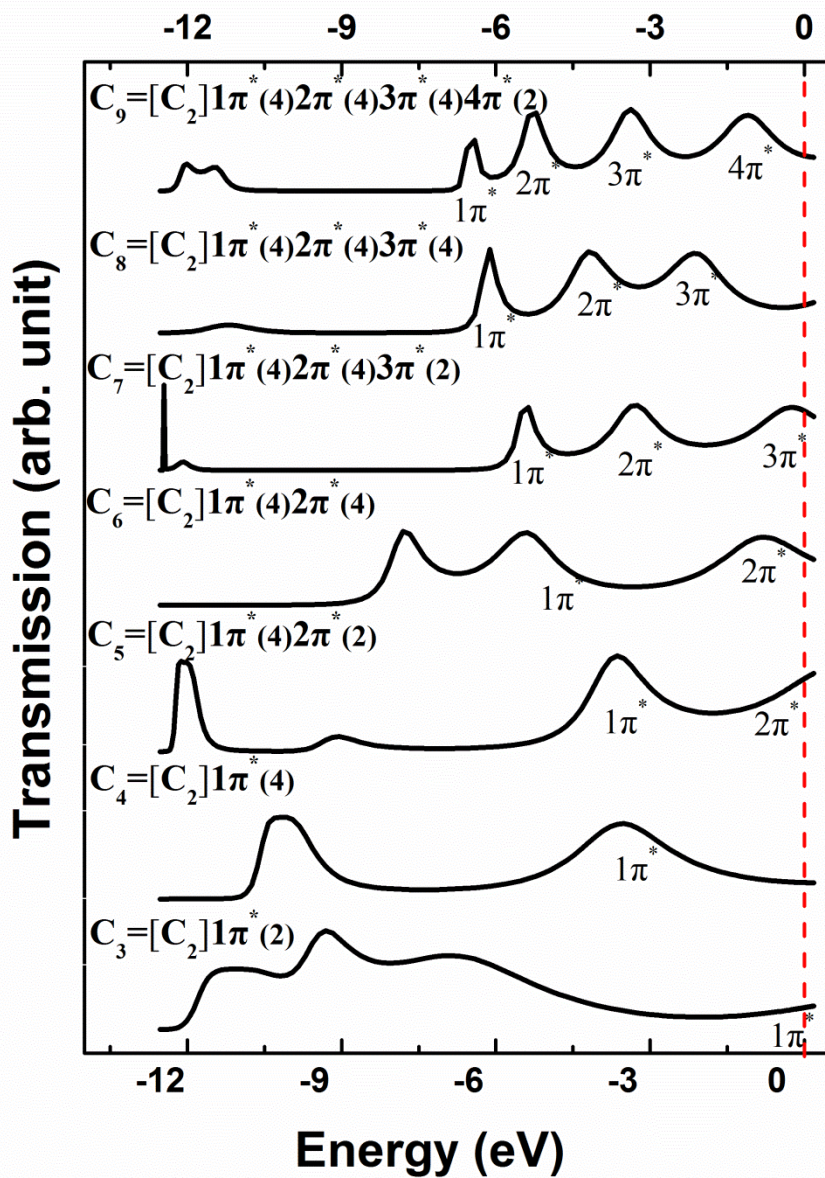


圖. 18 系統的穿隧方程式對能量作圖。

圖.19 是我們所模擬計算出的電導與 N.D. Lang 他們所計算出來的結果所做的比較。由於電導在  $\pi$  鍵半填滿的時候會比較高，而在填滿時會相對低，所以會隨著碳數的增加，電導並不是依照線性的遞增或遞減，而是會依呈現上下的震盪，值大約介於  $G_0 \sim 2G_0$  之間 ( $G_0 \equiv 2e^2/h$ )，

當碳數為奇數時電導會比偶數時高，雖然數值上有些微的差異，不過整體的趨勢是大致相同的。

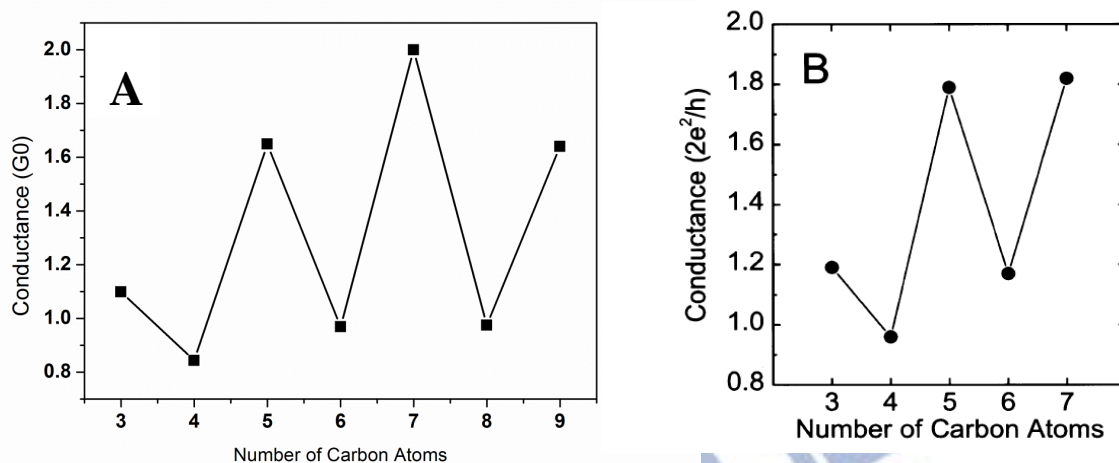


圖. 19 碳鏈系統電導對碳數作圖。A 為我們所計算出的結果，B 為 N.D. Lang 計算鋁電極連接碳鏈的奈米接面系統的結果[18]。

因為在 0K 時的電導會跟奈米能量上的狀態密度的值呈正相關，系統的穿隧方程式在左右電極的化學能附近的斜率影響著 Seebeck 係數的正負號，所以碳鏈系統在 0K 時的電導會隨著碳數的增加而有高低起伏的變化，當左右電極的化學能附近的穿隧方程式的斜率為負值時，Seebeck 係數則為正值。從圖.20 可以知道碳鏈系統的 Seebeck 係數有以下特性：正負號會隨著碳鏈中碳原子的數目而有上下相間的現象，碳原子數為奇數時的符號為負、偶數時為正。不過如果碳數在 7 以上，中間的碳鏈會受兩邊的電極所影響，使的系統的 Seebeck 係數會差一個負號，不過正負相間的現象會仍然存在。

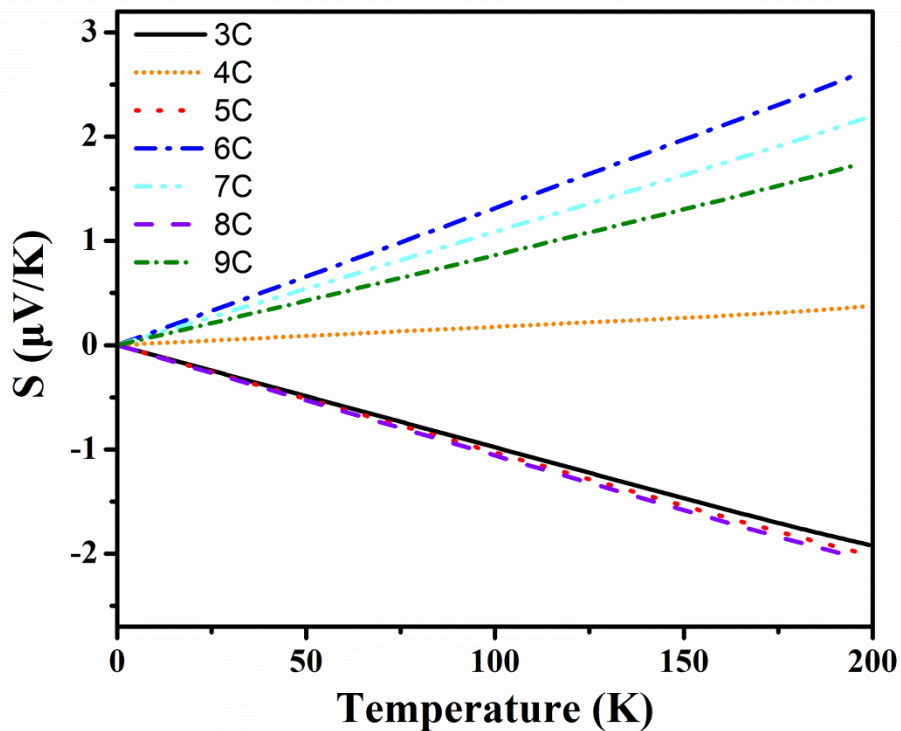


圖. 20 碳鏈系統的 Seebeck 係數。

在低溫時，Seebeck 係數與狀態密度在費米能量上的斜率成反比，與穿隧方程式在費米能量上的斜率也成反比。因為我們的系統之間差別並不大，因此可以簡單的從斜率的改變去判斷 Seebeck 係數的正負號，而狀態密度與碳原子數目有關，因此從碳的數目我們也可以知道此系統的 Seebeck 係數之正負號。

一般塊材中在同個溫度下的 Seebeck 係數為一固定值，但是在碳鏈的奈米接面系統中，Seebeck 係數卻會因為原子個數的遞增而產生正負交錯的情況，這算是一種罕見並且重要的物理性質變化。



### 3.2 Current-Induced Force

這部分的計算我們則是選用 2008 年 van Ruitenbeek 的實驗室所使用的苯環分子直接與鉑電極作連接的系統，並加以改良，使之更容易旋轉。如圖.21，我們一樣用分子動力學計算的套裝軟體 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 來最佳化每個原子的位置，再利用 Jellium model 近似鉑電極，將鉑電極均勻正電荷密度的  $r_s$  值設定為 3，再利用 DFT 與 LDA 近似來計算整個系統的電子密度與波函數，有了波函數再進一步帶入 Di Ventra 所導出的隨時變下 Hellmann–Feynman 理論，即可得到每個原子所受電流的感應力(Current-Induced force)，由此也可知此系統是否符合為一分子轉子。

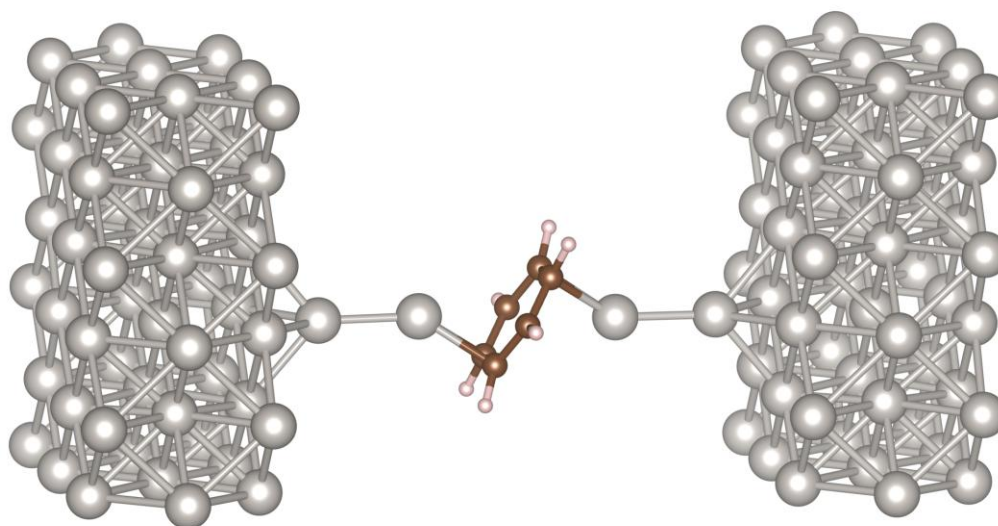


圖.21 模擬苯環分子直接與鉑電極的奈米界面系統圖

圖.22 是我們利用 DFT 所求得的波函數來計算系統的電流密度 (Current density) 與電流感應力 (Current-Induced force)，圖中黑色箭頭表電流密度方向，藍色箭頭表電流感應力方向，當電流流過分子界面系統，電流密度會在系統中間呈現一個比較密並且具有旋轉的趨勢，而因為電流所感應出的力則是在每個原子上呈現出一個逆時針方向的旋轉，由此可知電流感應力與電流密度是密不可分的，類似於水驅動水車的關係，從電流感應力的向量大小來看，我們可以發現苯環會有向逆時鐘旋轉的趨勢。

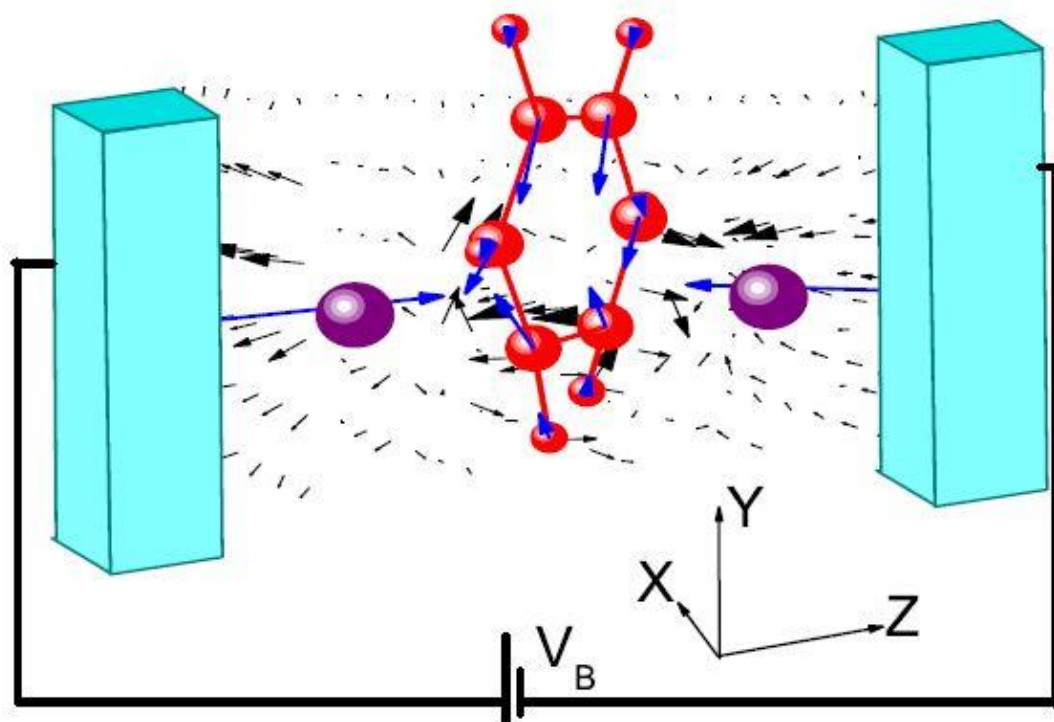


圖.22 分子界面系統上的電流密度與電流感應力。

(藍色箭頭表電流感應力，黑色箭頭表電流密度。)

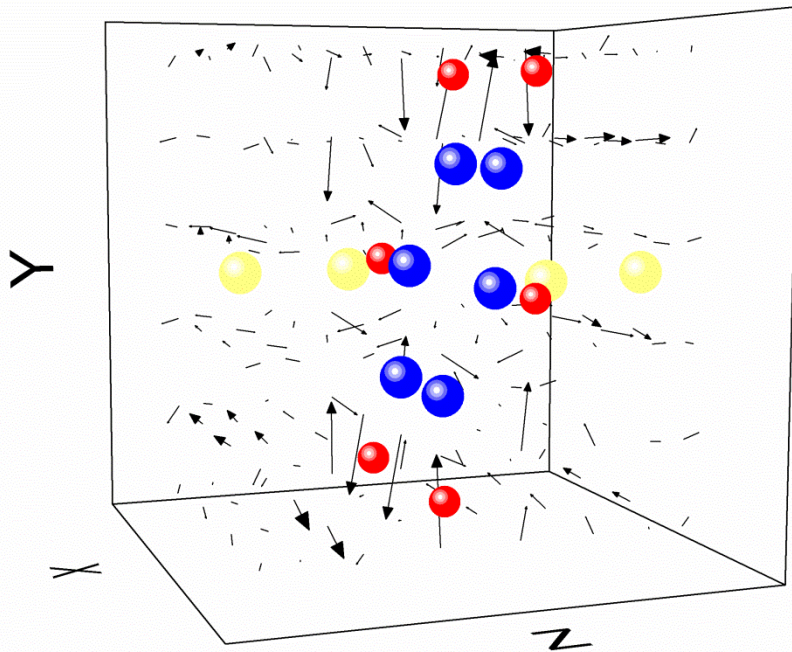


圖. 23 苯環分子直接與鉑電極連接的奈米接面系統的電流密度旋度。  
 (藍色為碳原子，紅色為氫原子，黃色為鉑原子。)

為了進一步證實此系統是易於旋轉，我們另外去計算了電流密度的旋度。若苯環不會旋轉，則電流密度的旋度會等於 0；若旋度非 0，則不對稱苯環將會易於旋轉。由圖. 23 可知，在苯環附近的旋度，並沒有呈同一方向，而是呈一圓環狀，表示此分子接面系統的電流密度旋度並不為 0，也表示此系統的電流是容易旋轉的。

接著我們利用所得的電流感應力，由公式  $\tau = r \times F$ ，就可得到在苯環中心每個原子經由電流所感應得到的力矩的和，如圖.24。(a)圖中顯示出若苯環以苯環法線方向  $n$  為軸作旋轉的話，每個原子在苯環中心的總力矩和，可以發現當電壓在 1.0 伏特時，整個分子擁有最大的總力矩和。而(b)(c)圖則是分別指出不同電壓下，以苯環中心的總力矩和投影到苯環的法線方向  $n$  旋轉與總力矩和投影到  $z$  軸方向的力矩作圖，我們可以發現的是圖(b)投影到法線方向的力矩值普遍大於圖(c)投影到  $z$  軸方向的力矩值，但是我們認為理論上  $z$  軸對於  $n$  軸則是必須更易於旋轉才對。

## Torque versus Bias Voltage

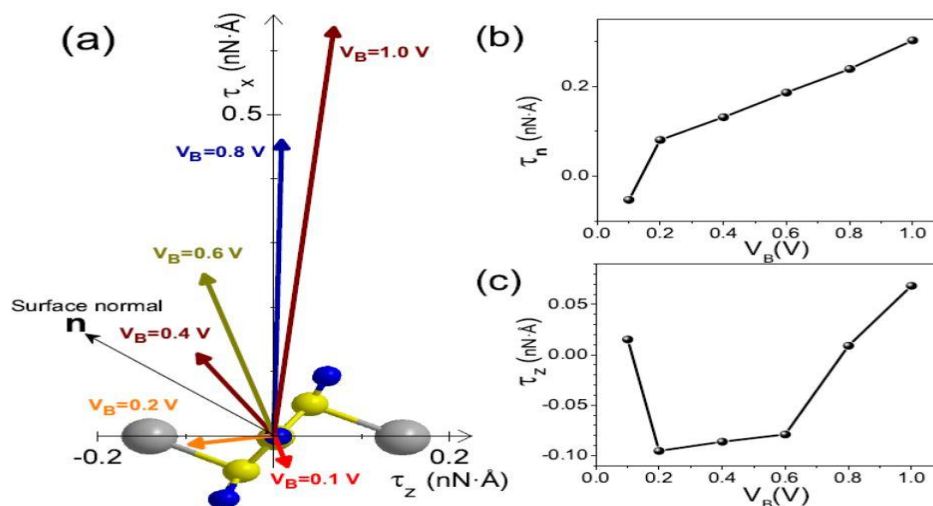


圖. 24 (a)苯環分子接面系統經由電流所感應的總力矩和 (b) 不同電壓下，苯環以  $n$  方向旋轉所得每個原子的總力矩 (c) 不同電壓下，苯環以  $z$  方向旋轉所得的總力矩。

前面提到理論上 z 軸會比 n 軸更易於旋轉，最主要的原因是因為鍵結方式的不同，我們可以從圖.25 來看，若苯環以法線方向 n 為軸來旋轉的話，勢必需要轉動鉑(Pt)與苯環中的碳(C)所鍵結的共價鍵 (Chemical bonds)，但是若以 z 方向為軸旋轉，則是需轉動鉑(Pt)- 鉑(Pt)中的金屬鍵結(Metallic bonds)，由鍵結原理我們可以知道在金屬鍵上是不具有方向性的，所以從理論上來推斷：此分子接面系統旋轉 z 方向的金屬鍵會相較於旋轉法線 n 方向來的容易。

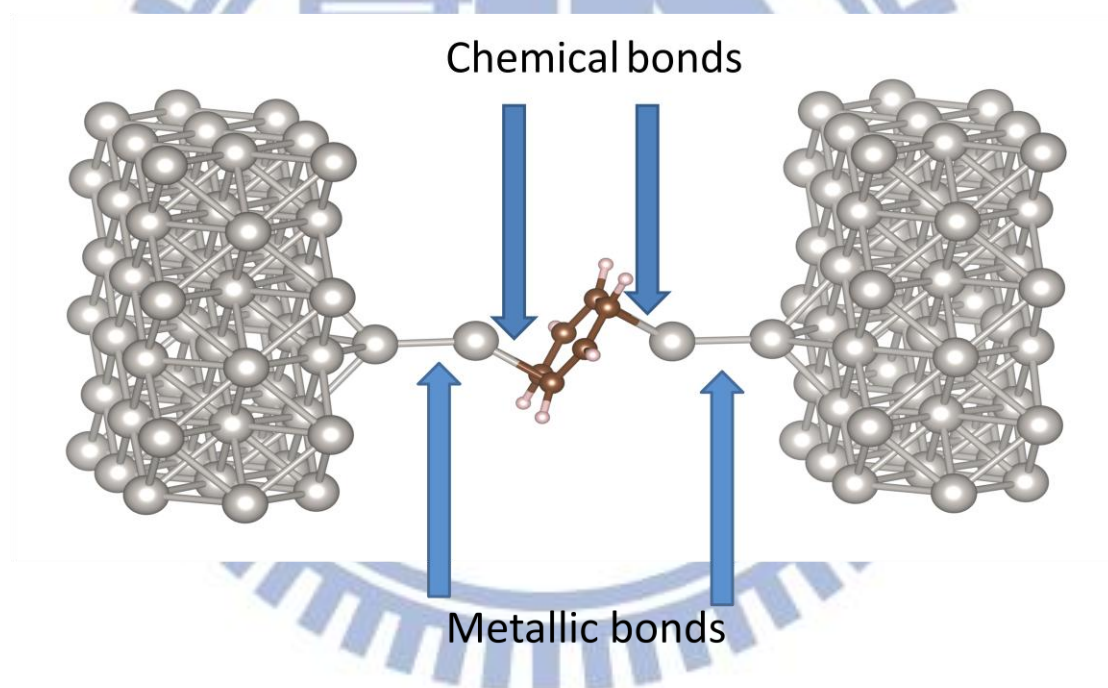


圖.25 苯環分子接面系統的鍵結示意圖。

雖然理論上 z 軸會比 n 軸更易於旋轉，但是圖.24 上卻表示旋轉 n 軸每個原子所得的總力矩會大於旋轉 z 軸所得的總力矩，因此我們就做了一系列苯環旋轉到不同角度下，苯環所需的總力矩圖，如圖.23。

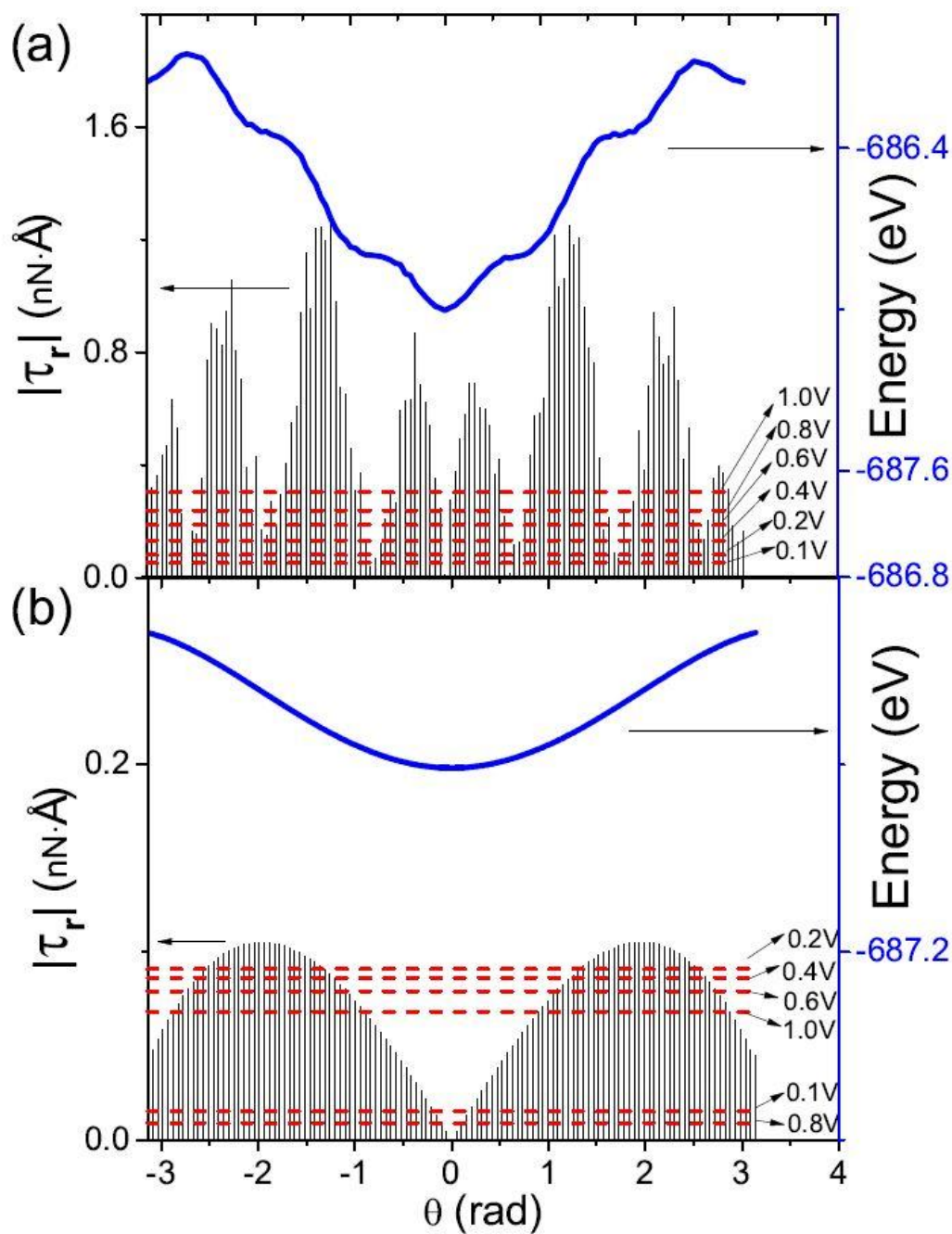


圖. 26 苯環旋轉每隔 3 rad 所需的總力矩圖。藍色線為旋轉所需能量。  
紅線為不同電壓下，所能產生的靜總力矩。

圖. 25 是我們利用 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 去  
模擬當苯環依(a)n 方向與(b)z 方向為軸，每轉動 3 rad 就去計算系統

所需的總能量(圖中藍色線)，並藉由公式  $-\frac{\partial E}{\partial \theta} = \tau$  來計算不同角度下苯環轉動所需的力矩，由圖(a)中可知，苯環以 n 軸旋轉雖然在不同電壓下因電流感應所得的總力矩較大，但是相對的旋轉到不同角度下所需的力矩也大上許多，因此使苯環以 n 軸作為旋轉軸來產生分子馬達的方式明顯困難許多。接下來由圖(b)中可以看出，苯環若以 z 軸為轉軸的話，明顯所需的力矩相對 n 方向來的小很多，也更為平滑沒有比較高的峰值，因此作為一分子馬達是更合適的選擇。但是在我們所得的數據上，苯環以 z 方向旋轉所需的力矩還是略為大於感應所得的力矩，我們認為當電壓接近 0 時，則不對稱苯環旋轉所需的力矩將會小於感應所得的力矩，使整個分子接面系統能夠完整的旋轉 360 度，而成為一個由電流所驅動的分分子馬達。

## 第四章 結論

本篇論文利用第一原理的計算模擬分子接面的電子傳輸性質，以及計算出系統的熱電效應與電流感應力，分別為兩種系統：碳鏈系統與苯環分子直接與鉑電極連接的奈米界面系統。

在碳鏈系統中，Seebeck 係數會隨著在電極中間的碳原子數目不同其正負號會有奇偶效應。絕對值會隨著碳鏈中碳原子數的而有上下起伏的現象，碳原子數為奇數時的絕對值較高、偶數時較低，以及正負號會隨著碳原子的增加而改變。這種現象在一般塊材中並不存在，一般塊材在同個溫度下只會有一種 Seebeck 係數，而在碳鏈系統，卻會因碳數不同而改變 Seebeck 的值，算是一種特別的物理性質變化。

而奇偶效應的原因為：在碳鏈系統中，每增加一個碳原子會提供四個自由電子，其中兩個電子增加到整個系統中的 core state，另外兩個則填到了系統費米能階附近的  $\pi$  軌域上，進而造成態密度在費米能階附近的  $\pi$  軌域將會呈現填滿與半填滿相間隔，因此造成穿隧方程式在費米能階附近的斜率會變號。

在苯環分子直接與鉑電極連接的奈米界面系統中，我們發現此不對稱系統的在苯環上方的電流感應力會略大於下方感應力，使其產生如水驅動水車旋轉般的奈米分子轉子，而電流感應力的產生是由



Direct force 跟 Wind force 所組成，Direct force 是由電壓差所產生的靜電力，而 Wind force 則是由電流所攜帶的電子風感應來驅動苯環分子產生旋轉。

苯環在以 z 方向為軸旋轉會更易於以 n 為軸，最主要的原因可由鍵結原理得知，我們知道共價鍵是具有方向性的，而金屬鍵上則是不具有方向性，所以從理論上來推斷：此分子接面系統旋轉 z 方向的金屬鍵會相較於旋轉法線 n 方向的鉑(Pt)與苯環中的碳(C)所鍵結的共價鍵來的容易。

最後我們觀察此系統中，在苯環以 z 方向旋轉所需的力矩雖還是略為大於感應所得的力矩，但我們認為當電壓接近 0 時，則不對稱苯環旋轉所需的力矩將會小於感應所得的力矩，使整個分子接面系統能夠完整的旋轉 360 度，而成為一個由電流所驅動的分轉子。

分子轉子的產生，對於製作奈米機器人的夢想更往前了一步，其廣泛的用途，例如可用於組裝其他機械，或是在人體內移動、投送藥物或進行微型手術。因此分子轉子的前景是非常誘人的。我們也希望透過這些模擬研究，可以協助實驗未來在製作奈米尺度元件上會有幫助。

## 参考文献

- [1]. A. Aviram and M. A. Ratner, Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* 29, 277 (1974)
- [2]. Reed, M.A., et al., Conductance of a molecular junction. *Science*, 1997. 278(5336): p. 252
- [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. *Phys.Rev.B* , 2001. 63(24): p. 245407
- [5]. Ludoph, B. and J. Van Ruitenbeek, Thermopower of atomic-size metallic contacts. *Phys.Rev.B*, 1999. 59(19): p.23-31
- [6]. Reddy,P.,et al .,Thermoelectricity in molecular junctions. *Science* 2007. 315(5818): p. 1568.
- [7]. Baheti,K.,et al., Probing the chemistry of molecular eterojunctions using thermoelectricity. *Nano letters*,2008.8(2):p.715-719
- [8]. Malen, J.A.,et al., Identifying the length dependence of orbital alignment and contact coupling in molecular heterojunctions. *Nano letters*, 2009. 9(3): p. 1164-1169
- [9]. L. Gao,et al., Constructing an Array of Anchored Single-Molecule Rotors on Gold Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 101, 197209 (2008).
- [10]. S. D. Feyter, Molecular motors: Powered by electrons. *Nature Nanotech.* 6, 610-611 (2011).
- [11]. N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada and B. L. Feringa, Light-driven unidirectional molecular rotor. *Nature* 401, 152-155 (1999).

- [12]. R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura and B. L. Feringa, Unidirectional molecular motor on a gold surface. *Nature* 437, 1337-1340 (2005).
- [13]. J. S. Seldenthuis, F. Prins, J. M. Thijssen and H. S. J. vander Zant, An All-Electric Single-Molecule Motor. *ACS Nano* 4, 6681-6686 (2010).
- [14]. A. E. Baber, H. L. Tierney and E. C. H. Sykes, A Quantitative Single-Molecule Study of Thioether Molecular Rotors. *ACS Nano* 2, 2385-2391 (2008).
- [15]. E. R. Kay, D. A. Leigh and F. Zerbetto, *Angew. Chem.Int. Ed.* 46, 72-91 (2007).
- [16]. Reed, M., et al., Conductance of a molecular junction. *Science*, 1997. 278(5336): p. 252
- [17]. M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, First-principles calculation of transport properties of a molecular device. *Phys.Rev.L* , 2000. 84(5): p. 979-982
- [18]. N. D. Lang and Ph. Avouris, Oscillatory conductance of carbon-atom wires. *Phys.Rev.L* , 1998.81(16): p. 3515-3518
- [19]. Wesley R. Browne & Ben L. Feringa, Making molecular machines work. *Nature Nanotechnology* 1, 25 - 35 (2006)
- [20]. M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang , Current-Induced Forces in Molecular Wires, *Phys. Rev.Lett.* 88,046801(2002)
- [21]. Kiguchi & van Ruitenbeek , Highly Conductive Molecular Junctions Based on Direct Binding of Benzene to Platinum Electrodes, *Phys. Rev. Lett.* 101, 046801 (2008)
- [22]. Di Ventra, M., S. Pantelides, and N. Lang, The benzene molecule as a molecular resonant-tunneling transistor. *Applied Physics Letters*, 2000. 76: p. 3448.

- [23]. Lang, N., Resistance of atomic wires. *Phys.Rev.B*, 1995. 52(7): p. 5335-5342.
- [24]. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev*, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
- [25]. Kohn, W. and L. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
- [26]. Perdew, J. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys.Rev.B*, 1981. 23(10): p. 5048-5079.
- [27]. Bachelet, G., D. Hamann, and M. Schluter, Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys.Rev. B*, 1982. 26(8): p. 4199-4228
- [28]. R. P. Feynman, Forces in Molecules *Phys. Rev.* 56, 340–343 (1939)
- [29]. Massimiliano Di Ventra and Sokrates T. Pantelides Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems *Phys. Rev. B* 61, 16207–16212 (2000)
- [30]. B. Ludoph and J. M. van Ruitenbeek. Thermopower of atomic-size metallic contacts. *Phys.Rev.B*59,12290 (1999).
- [31]. Chuanhong Jin, Haiping Lan, Lianmao Peng, Kazu Suenaga, and Sumio Iijima, Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene. *Phys.Rev.L* 102, 205501 (2009)
- [32] Bailey C. Hsu, Hsuan-Te Yao, Wei-Lin Liu, and Yu-Chang Chen, Oscillatory and sign-alternating behaviors of the Seebeck coefficients in carbon monatomic junctions. *Phys. Rev. B* 88, 115429 (2013)
- [33] Bailey C. Hsu, Ilias Amanatidis, Wei-Lin Liu, Allen Tseng, and Yu-Chang Chen, Effects of Current-Induced Forces on Pt–Benzene–Pt Single-Molecule Junctions. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(5), pp 2245–2252