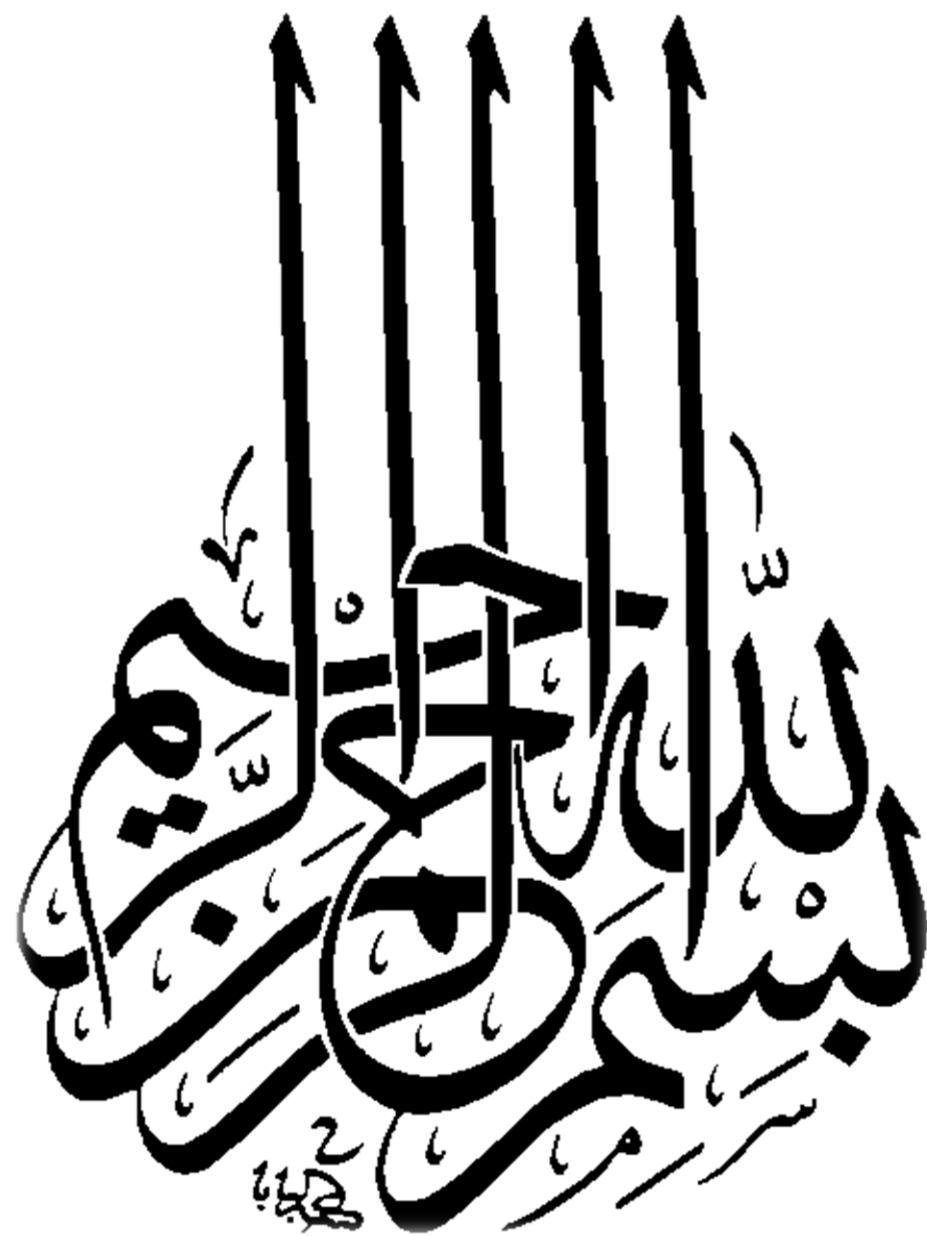






بررسی مدل های تحلیل قطعات الکترونیک مولکولی و تعیین ویژگی ها و کاربردهای آنها

استاد راهنما: آقای دکتر محمدنژاد

مرکز تحقیقات نانوپترونیکس

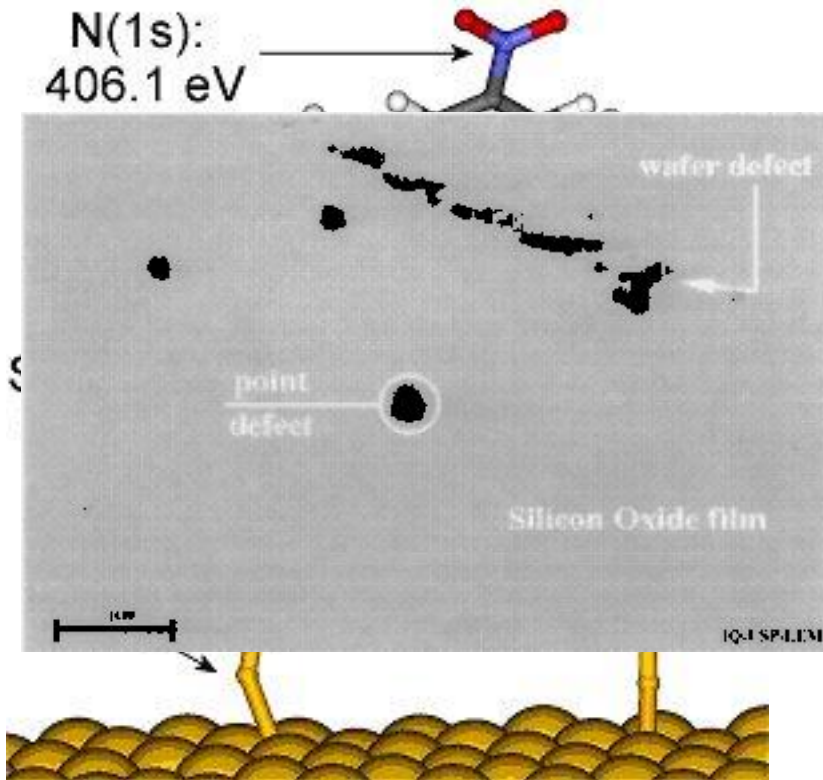


عنوان



چرا مولکول؟

مقدمه



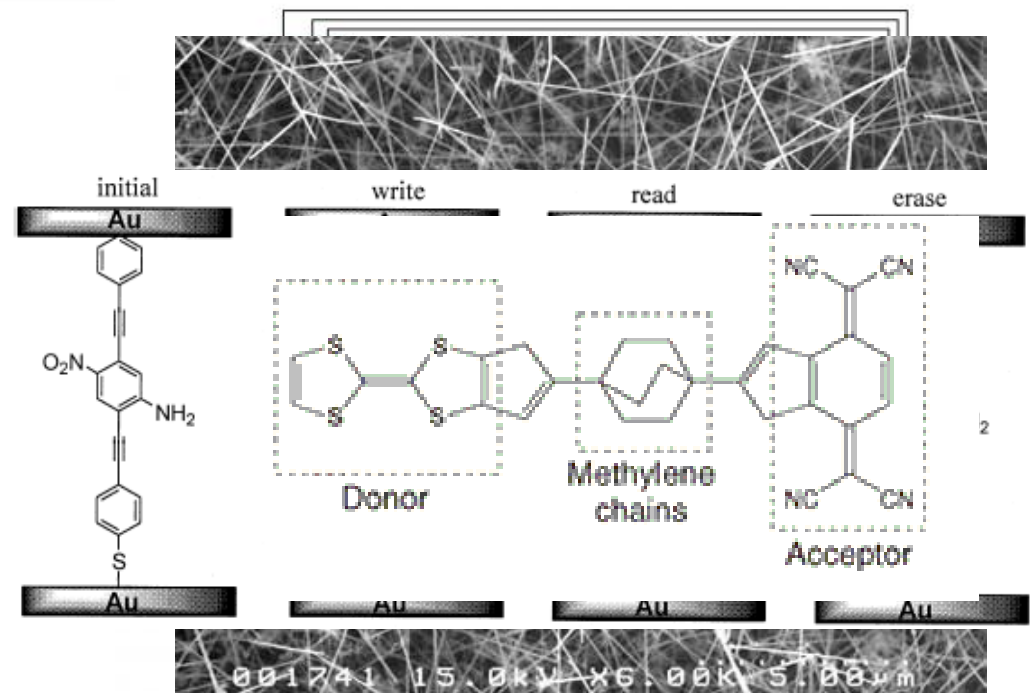
۱. اندازه مولکول
۲. انعطاف پذیری مولکول
۳. قابلیت خودساز بودن بعضی از مولکول ها
۴. یکسان بودن مولکول ها

۱۹۷۴

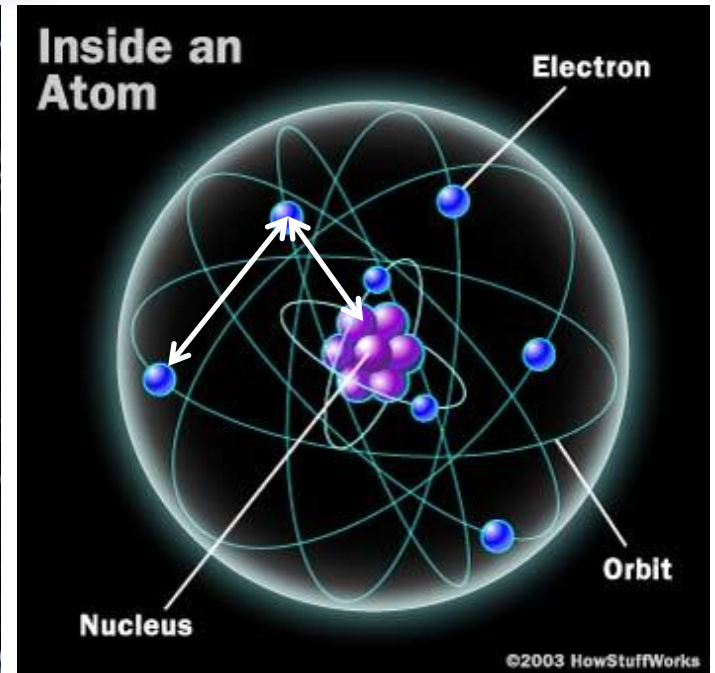
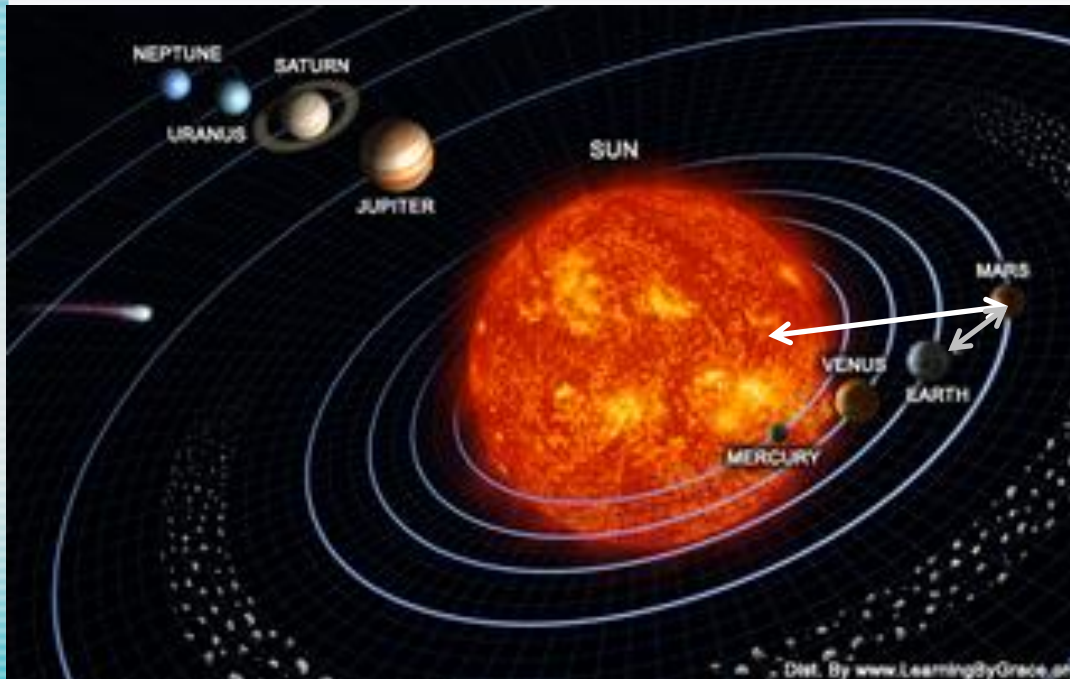
۱۹۸۴

۱۹۹۶

۲۰۰۱



ساختارهای شیمیایی برای مولکولهای الکترونیک



$$F_{AB} = -\frac{GM_A M_B R_{AB}}{R_{AB}^3}$$

$$F_{AB} = \frac{Q_A Q_B R_{AB}}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}^3}$$

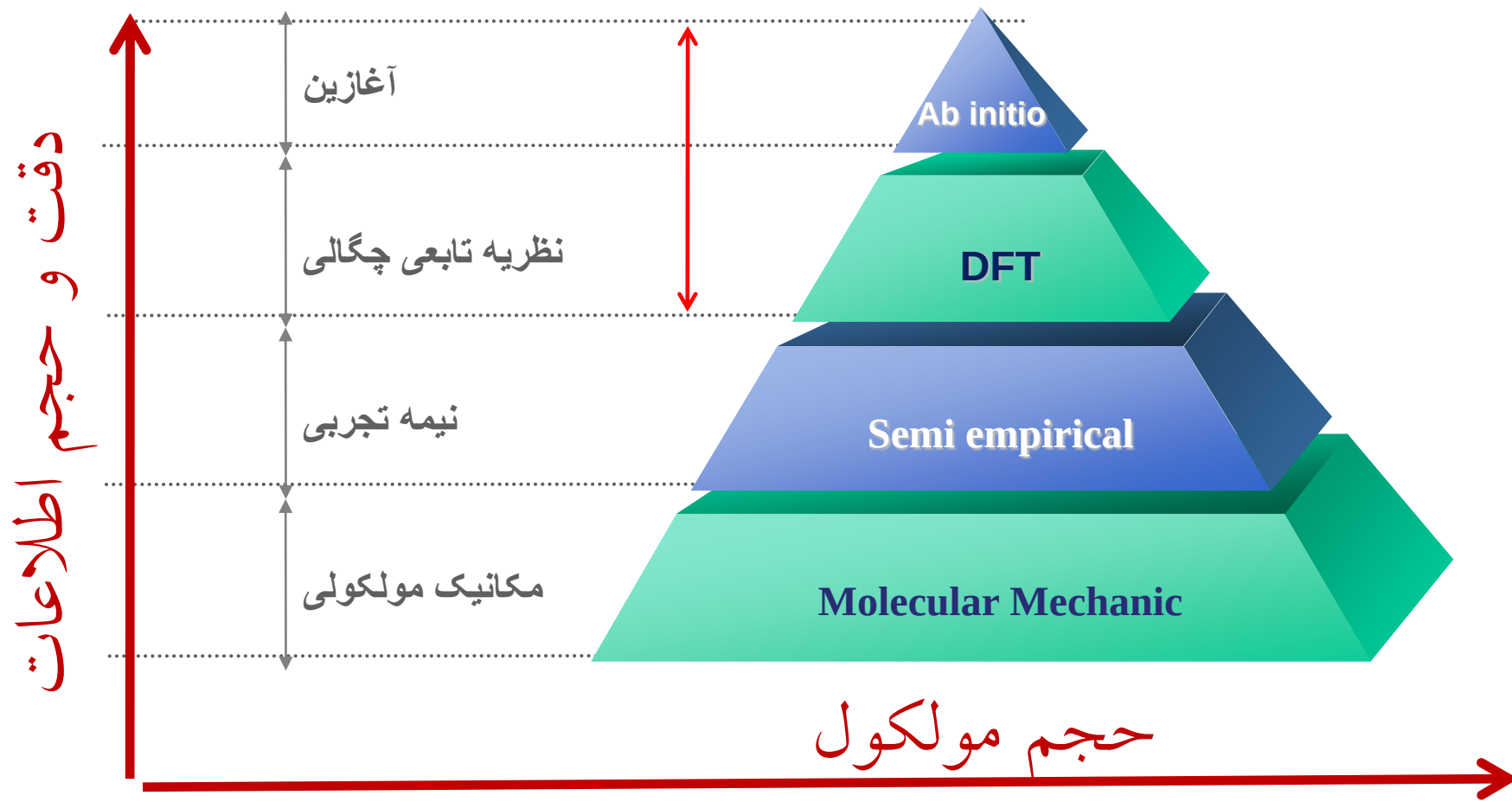
سیستم یکای اتمی (هارتری)

1 unit =	hartree	kJ mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	eV	cm ⁻¹
hartree	1	2625.50	627.51	27.212	2.1947x10 ⁵
kJ mol ⁻¹	3.8088x10 ⁻⁴	1	0.23901	1.0364x10 ⁻²	83.593
kcal mol ⁻¹	1.5936x10 ⁻³	4.1840	1	4.3363x10 ⁻²	349.75
eV	3.6749x10 ⁻²	96.485	23.061	1	8065.5
cm ⁻¹	4.5563x10 ⁻⁶	1.1963x10 ⁻²	2.8591x10 ⁻³	1.2398x10 ⁻⁴	1

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r) = E \psi(r) \quad \longleftrightarrow \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

شعاع اولین مدار بوهر $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}$
 دو برابر انرژی حالت پایه اتم هیدروژن $E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$
 طول یکای طول a_0
 یکای انرژی E_h

روش های مدل سازی مولکولی



تقریب بورن اوپنهایمز

$$\hat{H}\Psi(R_N, r_e) = E\Psi(R_N, r_e)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r)$$



Max Born
1882-1970



J. Robert
Oppenheimer
1904-1967

$$\Psi(R_N, r_e) = \Psi(R_N) \cdot \Psi(r_e)$$

پتانسیل بین الکترون و بین الکترون هسته ای و پتانسیل هسته ای هسته ای الکترون و الکترون هسته

هسته ها سنگین ← رفتار کلاسیک

قضیه تغییر

$$\boxed{\begin{matrix} \Psi ? \\ \hat{H} \checkmark \end{matrix}} \xrightarrow{\phi} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0$$

$$\Phi(r_1, r_2) = C[1 + pr_{12} + q(r_1 - r_2)^2] \exp[-\zeta(r_1 + r_2)]$$

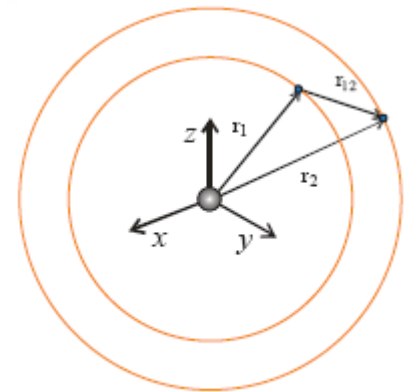
$$p = 0.3$$

$$\Phi = 0.1f_1^3 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + 2.9024f_n$$

$$\zeta = 1.816$$

$$۱۰۲۴ \text{ پارامتری} \rightarrow E = -2.9037462$$

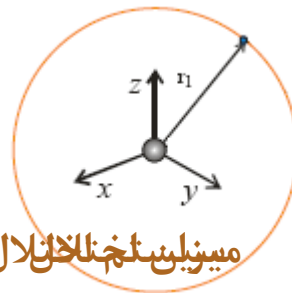
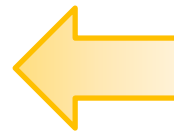
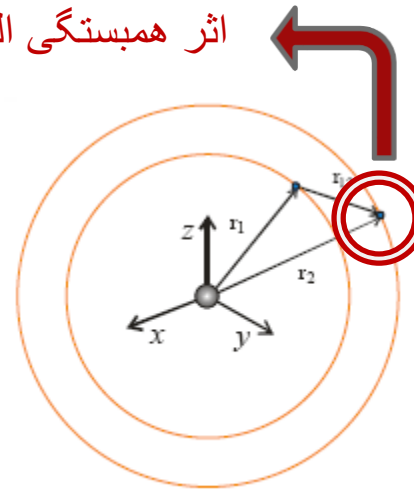
$$\text{نتایج آزمایشگاهی} \quad E = -2.9037843$$



قضیه اختلال



اثر همبستگی الکترونی



میزان اختلال نیافته

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots$$

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

روش هارتری



$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\text{هامیلتونی کل سیستم}}$$



$$\Psi_0 = \Phi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Phi_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots \Phi_n(r_n, \theta_n, \varphi_n)$$

$$V_{12} = e'^2 \int \frac{|\Phi_2|^2}{r_{12}} dv_2$$

$$V_{13} =$$

$$V_{14} =$$

$$V_{15} =$$

$$\vdots$$

$$V_{1n} =$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] \psi_1(1) = \varepsilon_1 \psi_1(1)$$

$$\psi_1 \rightarrow \Phi_1$$

روش هارتری فاک

الکترون ها قابل تشخیص نیستند

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) & \dots \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) & \dots \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) & \dots \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_n(4)\beta(4) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}$$

دو الکترون با اسپین یکسان در یک نقطه از فضا وجود ندارد

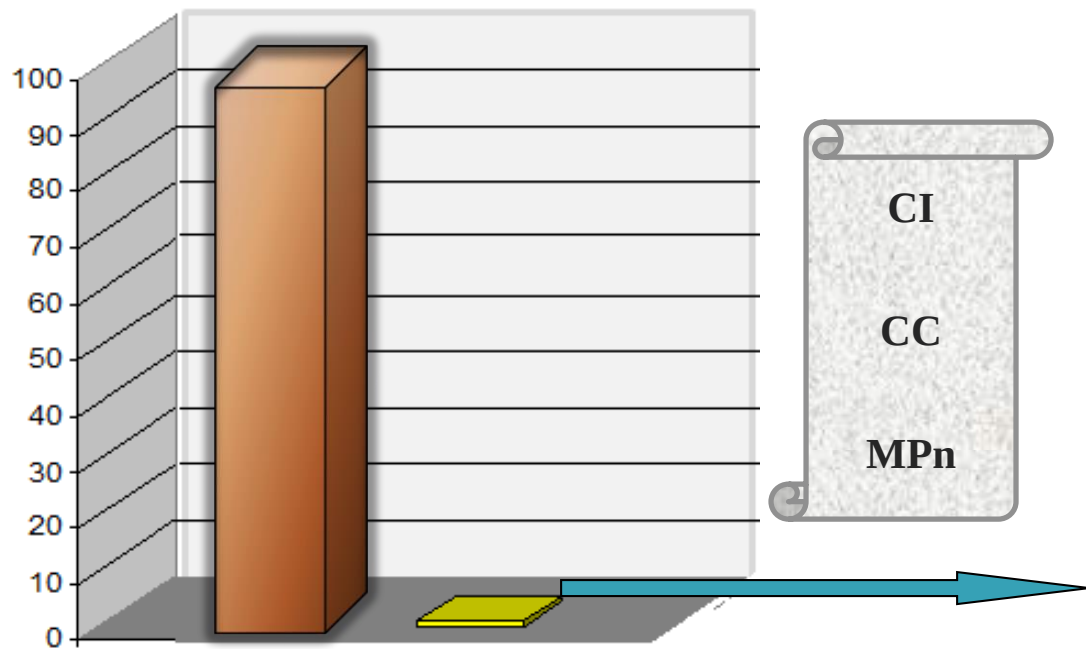
دترمینان اسلیتر ← استفاده از تابع موج اسپین-اوربیتال
 اثر مبادله الکترون (سبز) اثر کولومبی الکترون (قرمز)

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum \frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{K}_j(m)]$$

n گانه به وسیله معادله فاک به دست می آیند



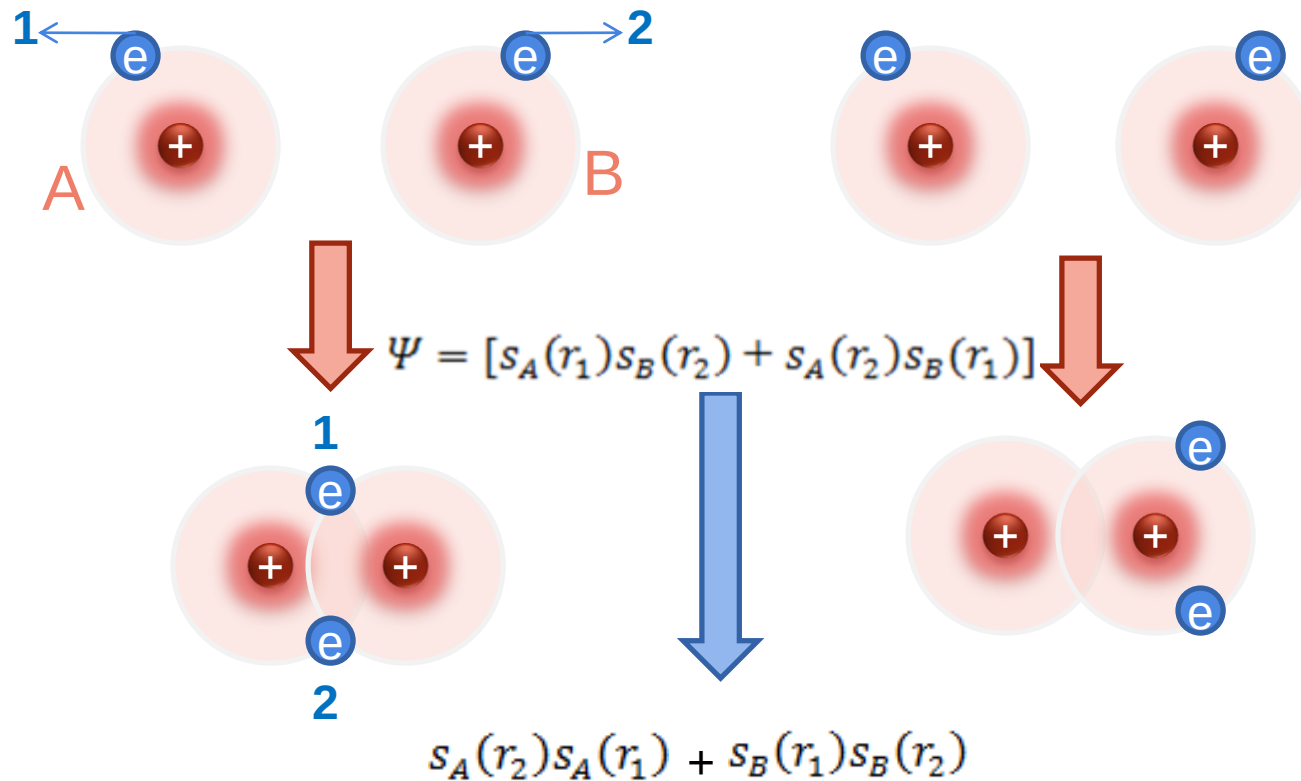
اثر همبستگی



مولکول N_2 ~ انرژی الکترون ~ انرژی همبستگی
 ~ ۵۰٪ انرژی اتصال

برهمکنش پیکربندی

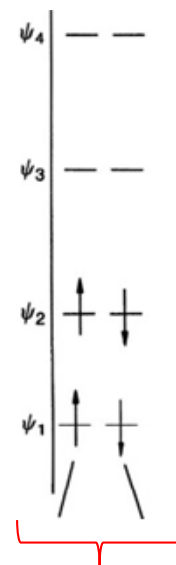
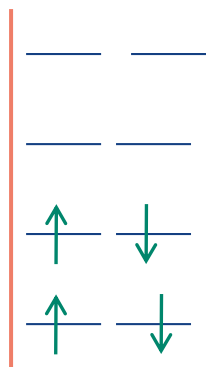
Configuration interaction



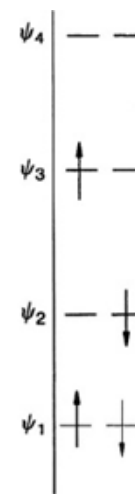
روش برهمکنش پیکربندی (CI)

ضعف استفاده از یک دترمینان اسلیتر در نمایش تابع موج

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$



حالت پایه



حالات تحریک الکترون



روش برهمکنش پیکربندی (CI)

$$\psi^{\text{FCI}} = \psi^{\text{HF}} + \sum_{i,a} C_i^a \psi_i^a + \sum_{i,j,a,b} C_{ij}^{a,b} \psi_{ij}^{a,b} + \sum_{i,j,k,a,b,c} C_{ij,k}^{a,b,c} \psi_{ij,k}^{a,b,c} + \dots$$
 FCI

$$\psi^{\text{CISD}} = \psi^{\text{HF}} + \sum_{i,a} C_i^a \psi_i^a + \sum_{i,j,a,b} C_{ij}^{a,b} \psi_{ij}^{a,b}$$
 CISD *

$$\psi^{\text{CIS}} = \psi^{\text{HF}} + \sum_{i,a} C_i^a \psi_i^a$$
 CIS

اختلال مولر - پلست

• اثر همبستگی الکترونی به صورت یک اختلال در نظر گرفته می شود.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

$$\hat{F}(m)\varphi_i(m) = \varepsilon_i(m)\varphi_i(m)$$

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum \frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \Rightarrow \hat{H}_0 = \sum_{m=1}^n \hat{F}(m)$$

اپراتور تک الکترونی فوک

انرژی مدته زفانر نظر گرفتن اثر همبستگی محاسبه

مدل	SCF	CISD	MP2	MP3	MP4
	1	17	1.5	3.6	22.5

$$MP2 = E_0 + E_1 + E_2 \quad MP3 = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \quad MP4 = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

گروه جفت شده (CC)

Coupled cluster

$$\Psi = \exp(\hat{T})\Phi_0 \quad \Rightarrow \quad \exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$$

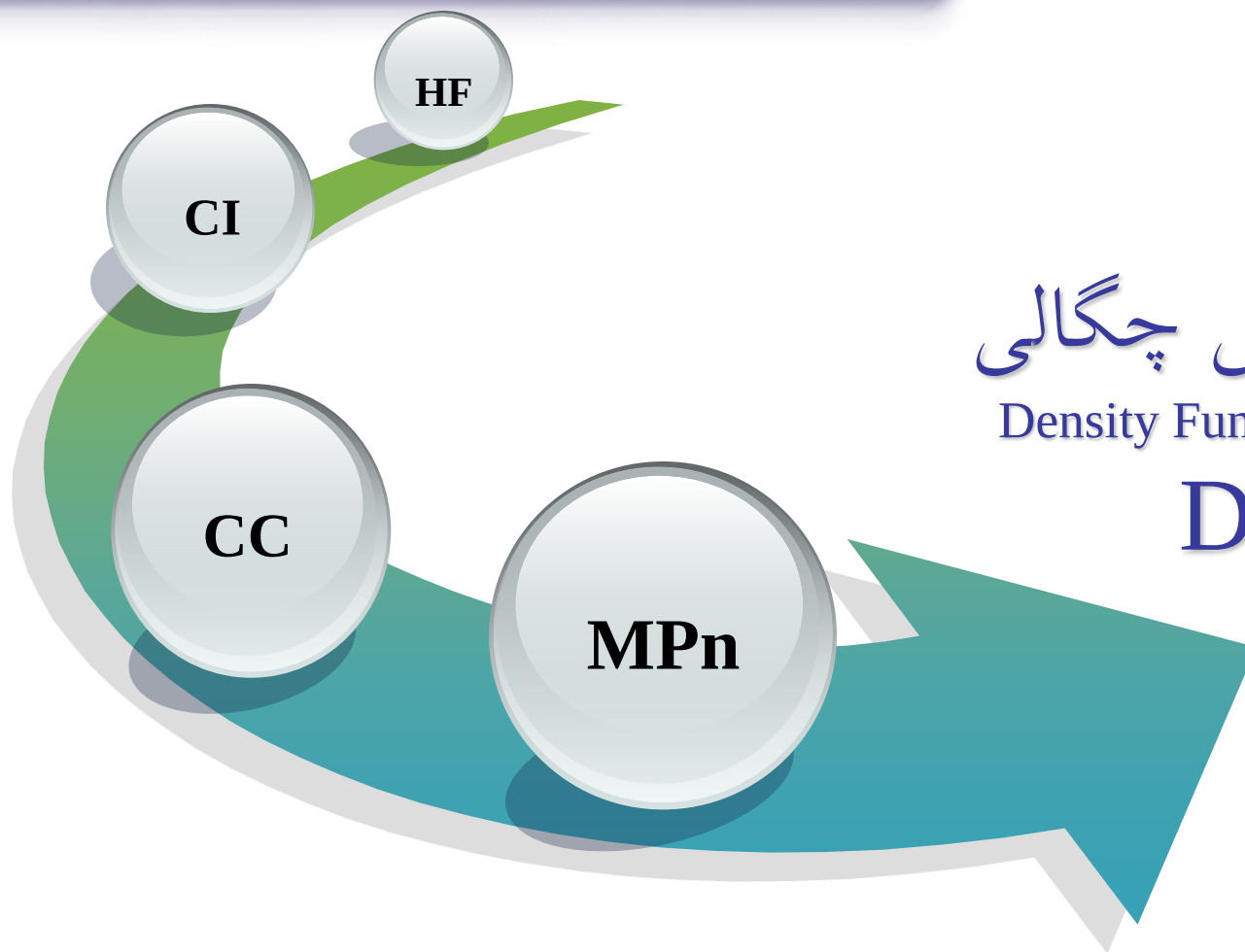
تابع موج نرمال شده هارتری فوک

$$\hat{T}_1\Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2\Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

دترمینان اسلیتر تحریک شده یگانه

دترمینان اسلیتر تحریک شده دوگانه

نظریه تابعی چگالی



نظریه تابعی چگالی

Density Functional Theory

DFT

نظریه تابعی چگالی

ایده محوری

تمام خواص (پایه و غیر پایه) از روی چگالی حالت پایه قابل دستیابی است.

$$E[n] = T[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{int}}[n]$$

↑ ↑ ↑

انرژی جنبشی برهمکنش الکترونی

برهمکنش با میدان خارجی

تابع انرژی را نسبت به چگالی کمینه کنیم تا انرژی و چگالی الکترونی حالت پایه به دست آید.

رهیافت کوهن- شم

چگالی حالت
پایه یکسان

سیستم چند ذره‌ای
غیربرهمکنشی: مجازی (کمکی)

سیستم چند ذره‌ای
برهمکنشی: اصلی

$$\hat{H}_s = -1/2 \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_s(\vec{r}_i)$$
$$\Psi_s = 1/\sqrt{N!} \det[\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N]$$

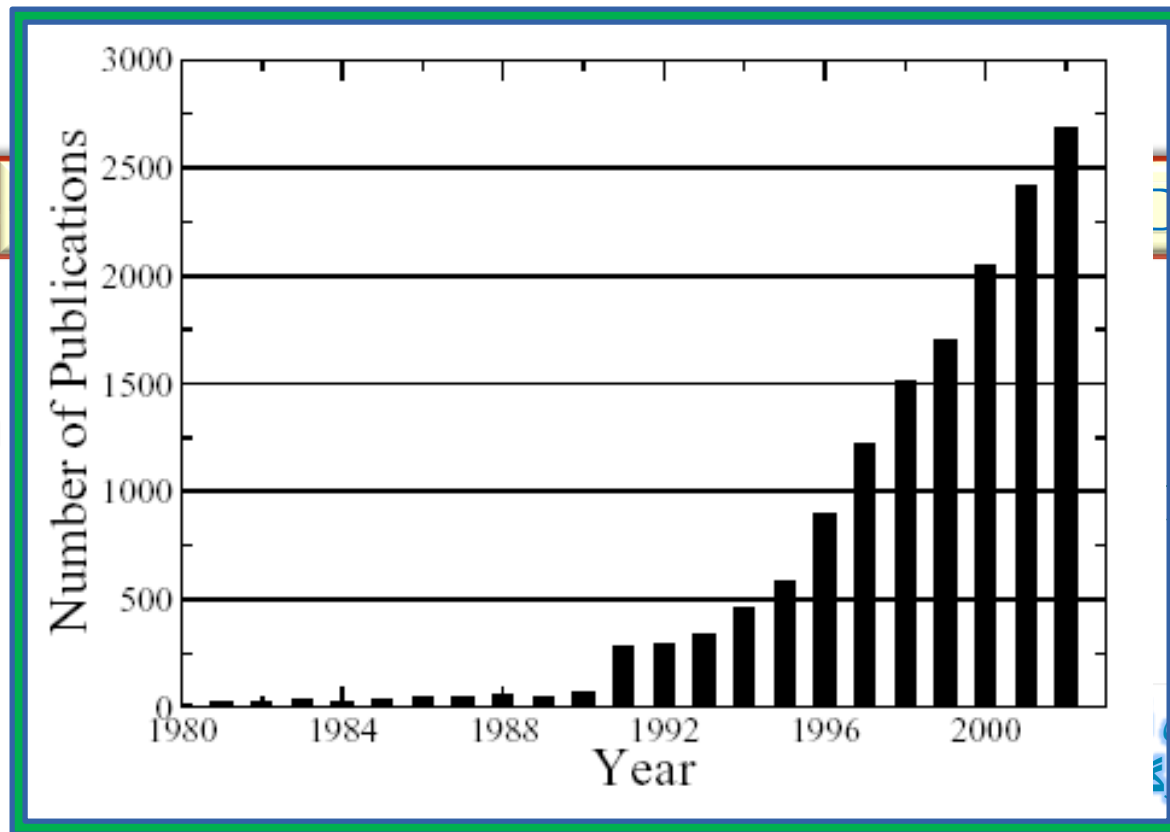
$N \leftarrow \varphi_1 \cdots \varphi_N$ جواب اول معادله تک ذره زیر

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

مقایسه میان روش ها

DFT



اطمینان

T

Post HF

به دلیل
های بزرگ

است



با تشکر

