

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ



ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ  
ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΤΑΣΗΣ ΣΕ ΕΤΕΡΟΔΟΜΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ  
(ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ) – ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ  
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥ**

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

**ΣΤΕΦΑΝΗ ΒΑΛΙΑΝΤΗ**

Επιβλέπων Καθηγητής

**ΣΠΥΡΟΣ ΣΚΟΥΡΤΗΣ**



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Εισαγωγή στη Μοριακή Ηλεκτρονική</b>                                   | <b>7</b>  |
| 1.1      | Γιατί Μοριακά Ηλεκτρονικά ;   | 8         |
| 1.2      | Ιστορία της Μοριακής Ηλεκτρονικής   | 9         |
| <b>2</b> | <b>Συνεκτική μεταφορά μέσω μονομοριακών κόμβων</b>                        | <b>15</b> |
| 2.1      | Εισαγωγή  | 15        |
| 2.2      | Από μεσοσκοπικούς αγωγούς σε κόμβους ατομικών διαστάσεων                  | 17        |
| 2.3      | Εισαγωγή στη προσέγγιση Landauer  | 17        |
| 2.4      | Η προσέγγιση Landauer σε απλά μοντέλα σήραγγας (simple tunnelling models) | 21        |
| 2.5      | Μοντέλο Σήραγγας Συντονισμού (resonant tunnelling model)                  | 25        |
| 2.6      | Σχήμα των καμπυλών I-V  | 27        |
| 2.7      | Εξάρτηση του Ρεύματος από τη Θερμοκρασία                                  | 29        |
| 2.8      | Συμμετρία στις καμπύλες I-V   | 32        |
| 2.9      | Μοντέλο Συντονισμού Σήραγγας (resonant tunnelling model) σε λειτουργία    | 34        |
| 2.10     | Εξάρτηση Αγωγιμότητας από το Μήκος  | 35        |
| <b>3</b> | <b>Μηχανισμός Θερμικής Μεταπήδησης (Hopping)</b>                          | <b>38</b> |
| 3.1      | Χαρακτηριστικά του Μηχανισμού Θερμικής Μεταπήδησης                        | 39        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.2      | Μεταφορά Θερμικής Μεταπήδησης σε μοριακούς κόμβους:<br>Πειραματικά Παραδείγματα             | 43         |
| <b>4</b> | <b>Φιλοσοφία Πειραμάτων της Ερευνητικής Ομάδας του Weismann</b>                             | <b>47</b>  |
| <b>5</b> | <b>Εξειδίκευση του μοντέλου Θερμικής Μεταπήδησης για την<br/>περίπτωση της Αζουρίνης</b>    | <b>54</b>  |
| <b>6</b> | <b>Μοντελοποίηση – Αποτελέσματα</b>   | <b>65</b>  |
| 6.1      | Πειραματικά Δεδομένα  | 65         |
| 6.2      | Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης (ΜΘΜ) – Περιγραφή  | 70         |
| 6.3      | Μοντέλο Φαινομένου Σήραγγας Συντονισμού (ΜΦΣΣ) –<br>Περιγραφή                               | 72         |
| 6.4      | Γενικά Χαρακτηριστικά Μοντέλων  | 74         |
| 6.5      | Μοντελοποίηση της ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ Ρεύματος – Θερμοκρασίας<br>(ΑΡΟ-Αz) για $V=\pm 50\text{mV}$     | 75         |
| 6.6      | Μοντελοποίηση της ΑΝΕΞΑΡΤΗΣΙΑΣ Ρεύματος – Θερμοκρασίας<br>(ΗΟΛΟ-Αz) για $V=\pm 50\text{mV}$ | 76         |
| 6.7      | Μοντελοποίηση της ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ Ρεύματος – Τάσης [J Vs V]                                       | 82         |
| 6.8      | Μοντελοποίηση της ΑΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ Τάσης [J(+V) Vs J(-V)]  | 88         |
| 6.9      | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ από τη Μοντελοποίηση   | 91         |
| <b>A</b> | <b>Θεωρία Landau – Zener για τη Μεταφορά Ηλεκτρονίων</b>                                    | <b>93</b>  |
| <b>B</b> | <b>Πληροφορίες Μοντέλων – Κώδικας MATLAB</b>  | <b>105</b> |

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

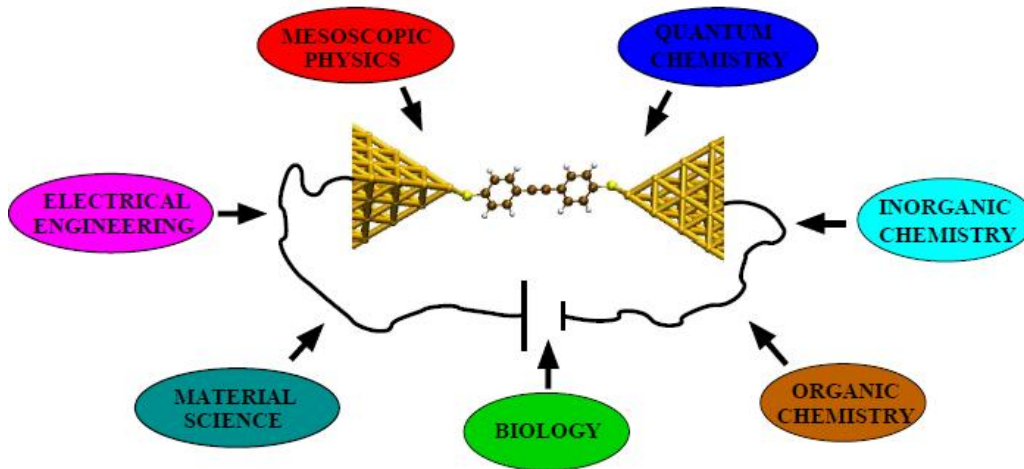
Οι βιολογικές διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι σημαντικές για πολλές βιολογικές λειτουργίες. Οι πρωτεΐνες μεταφοράς ηλεκτρονίων (ΠΜΗ) έχουν κεντρικό ρόλο σε αυτές τις διαδικασίες. Χρόνια έρευνας στη μοριακή βιοφυσική των ΠΜΗ έχει δείξει ότι οι ρυθμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων στις ΠΜΗ μπορούν να ρυθμιστούν μέσω χημικών τροποποιήσεων των ΠΜΗ. Πειραματικές ομάδες στο Ινστιτούτο Weizmann του Ισραήλ κατασκευάζουν βίο-ηλεκτρονικές διατάξεις (ετεροσυνδέσεις μετάλλου - ΠΜΗ - μετάλλου) με σκοπό τον έλεγχο της κατεύθυνσης και της αποτελεσματικότητας της ροής ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια μετάλλου/ημιαγωγού μέσω της ΠΜΗ. Στην παρούσα εργασία, η ΠΜΗ είναι η πρωτεΐνη Αζουρίνη (Azurin) στην οποία ένα άτομο χαλκού (Cu), συνδεδεμένο ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη στο εσωτερικό της, δρα ως δότης και δέκτης ηλεκτρονίων όταν η Αζουρίνη μεταφέρει ηλεκτρόνια στο κύτταρο. Στην εν λόγω εργασία διερευνάται περαιτέρω ο ρόλος του Cu όταν η Αζουρίνη είναι τοποθετημένη στην ετεροσύνδεση. Συγκρίνεται η ροή ρεύματος υπό τάση για ετεροσυνδέσεις με επιφάνειες από φυσιολογική Αζουρίνη που περιέχει το Cu (Holo-Az) σε σχέση με τη ροή ρεύματος για ετεροσυνδέσεις Αζουρίνης χωρίς το Cu (Apo-Az). Η παρούσα διατριβή, περιγράφει ένα ερευνητικό πρόγραμμα στο διεπιστημονικό τομέα της θεωρητικής βίο-ηλεκτρονικής με σκοπό να εξηγήσει για πρώτη φορά τα πειραματικά αποτελέσματα των ομάδων του Ινστιτούτου Weizmann μέσω δύο αντίθετων μοντέλων (Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης και Μοντέλο Φαινομένου Συντονισμού Σήραγγας).



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1. Εισαγωγή στη Μοριακή Ηλεκτρονική

Η μοριακή ηλεκτρονική είναι το πεδίο που ερευνά τα ηλεκτρονικά κυκλώματα στα οποία η μεταφορά φορτίων (ηλεκτρονίων ή οπών) γίνεται εν μέρει ,μέσω μορίων. Προφανώς, κάποιες από τις χαρακτηριστικές διαστάσεις αυτών των μοριακών κυκλωμάτων είναι της τάξης των νανομέτρων (ή και μικρότερων διαστάσεων) και, ως εκ τούτου, η μοριακή ηλεκτρονική θα πρέπει να θεωρηθεί ως ένα υποπεδίο των νανοεπιστημών και της νανοτεχνολογίας σε παραδοσιακούς κλάδους όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών, ηλεκτρική μηχανική και η βιολογία (βλέπε Σχ. 1.1 ) [1].



Σχ. 1.1 Μοριακή Ηλεκτρονική: Ένα διεπιστημονικό πεδίο.

Η συνεχής αναζήτηση νέων τεχνολογιών που θα μπορούσαν να συμπληρώσουν την ηλεκτρονική που έχει ως βάση το **πυρίτιο**, οδήγησαν στη μοριακή ηλεκτρονική. Φαίνεται απίθανο τα μοριακά ηλεκτρονικά να μπορέσουν ποτέ να αντικαταστήσουν τα ηλεκτρονικά που βασίζονται στο πυρίτιο, αλλά υπάρχουν καλοί λόγοι να πιστεύουμε ότι μπορεί να τα συμπληρώσουν με την παροχή, για παράδειγμα, νέων λειτουργιών εκτός του πεδίου εφαρμογής των παραδοσιακών συσκευών στερεάς κατάστασης.

Ωστόσο υπάρχουν πολλά σημαντικά ερωτήματα στον τομέα αυτό, όπως : 1) πως επιτυγχάνεται η ροή ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από ένα μόριο, 2) πως μπορεί ένα μόριο να μιμηθεί τη συμπεριφορά ενός συνηθισμένου συστατικού της μακροηλεκτρονικής ακόμα περισσότερο πως μπορεί να παρέχει μια καινούργια ηλεκτρονική ή λειτουργία, 3) πως μπορεί αυτό το μόριο να ενσωματωθεί σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Αυτά τα ερωτήματα έχουν τεθεί πολλές δεκαετίες πριν. Η διαφορά είναι ότι τώρα είμαστε σε θέση να αντιμετωπίσουμε αυτά τα ερωτήματα, τουλάχιστον με τον συνηθισμένο επιστημονικό τρόπο, δηλαδή με την παροχή ποσοτικών πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων.

Συγκεκριμένα, σε αυτό το εισαγωγικό κεφάλαιο, θα προσπαθήσουμε πρώτα να απαντήσουμε στις ερωτήσεις του γιατί αξίζει η συνέχιση της έρευνας της μοριακής ηλεκτρονικής και γιατί είναι ενδιαφέρον να εργαστούμε σε έναν τομέα όπως αυτό. Στη συνέχεια, στην Ενότητα 1.2 θα επανεξετάσουμε σύντομα τη σύνθετη ιστορία του εν λόγω τομέα.

## 1.1 Γιατί Μοριακά Ηλεκτρονικά ;

Από την άποψη της βασικής επιστήμης, η μοριακή ηλεκτρονική προσφέρει τη δυνατότητα έρευνας της ηλεκτρονικής και θερμικής αγωγιμότητας στη μικρότερη κλίμακα που μπορεί να φανταστεί κανείς, όπου η φυσική κυριαρχείται εντελώς από τις επιδράσεις της κβαντικής μηχανικής. Επίσης οι μικρές διαστάσεις των μοριακών κυκλωμάτων μαζί με την ποικιλία ηλεκτρικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων των μορίων μπορεί να οδηγήσει σε αμέτρητα νέα φυσικά φαινόμενα. Οι μοριακοί κόμβοι (molecular junctions) είναι επίσης ιδανικά συστήματα όπου μπορούν να διερευνηθούν και παράλληλα να ρίξουν φως σε θεμελιώδεις μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων που διαδραματίζουν καίριο ρόλο τόσο στη χημεία όσο και στη βιολογία.

Από τεχνολογικής απόψεως, υπάρχουν επίσης καλοί λόγοι για να διερευνηθεί η χρήση μορίων ως ηλεκτρονικά ενεργά στοιχεία για μια ποικιλία εφαρμογών. Σε σύγκριση με την ηλεκτρονική που έχει ως βάση το πυρίτιο, η οποία είναι ήδη μια νανοτεχνολογία με την έννοια ότι τα δομικά μεγέθη είναι της τάξης των nm, τα μοριακά ηλεκτρονικά θα μπορούσαν κατ' αρχήν να προσφέρουν τα ακόλουθα κύρια πλεονεκτήματα:

- **Μέγεθος.** Το μέγεθος μικρών μορίων (μεταξύ 1 και 10 nm) θα μπορούσε να οδηγήσει σε μία υψηλότερη πυκνότητα συσκευασίας των συσκευών, που θα οδηγούσε με τη σειρά του σε πλεονεκτήματα στο κόστος, στην αποτελεσματικότητα και στη κατανάλωσης ισχύος.
- **Ταχύτητα.** Αν και τα περισσότερα μόρια είναι ελάχιστα αγωγίμα, καλά μοριακά καλώδια θα μπορούσαν να μειώσουν το χρόνο διέλευσης των τυπικών transistor (~ 10-14 s), μειώνοντας έτσι το χρόνο που απαιτείται για μια λειτουργία.
- **Νέες λειτουργίες.** Ειδικές ιδιότητες των μορίων, όπως η ύπαρξη διακριτών σταθερών γεωμετρικών δομών ή ισομερών, θα μπορούσε να οδηγήσει σε νέες ηλεκτρονικές λειτουργίες που είναι αδύνατο να εφαρμοστούν σε συμβατικές συσκευές στερεάς κατάστασης.
- **Ευελιξία.** Με την επιλογή της σύνθεσης και της γεωμετρίας, υπάρχει μια ποικιλία στη μεταφορά μέσω ενός μορίου, στις οπτικές και δομικές ιδιότητες. Τα εργαλεία της μοριακής σύνθεσης είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένα.

Τα μόρια έχουν επίσης προφανή μειονεκτήματα, όπως αστάθειες σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η κατασκευή αξιόπιστων μοριακών κόμβων (molecular junctions) απαιτεί μερικές φορές τον έλεγχο σε πρωτοφανές επίπεδο, ο οποίος μπορεί να είναι όχι μόνο δύσκολος, αλλά επίσης αργός και δαπανηρός. Εν πάση περιπτώσει, τα πλεονεκτήματα που περιγράφονται παραπάνω είναι αρκετά για να δικαιολογήσουν την εξερεύνηση των μοριακών ηλεκτρονικών.

## 1.2 Ιστορία της Μοριακής Ηλεκτρονικής

Η ιστορική αναδρομή ξεκινά από την δεκαετία του 1950, μετά την επανάσταση στα ηλεκτρονικά λόγω της εφεύρεσης του transistor και την επακόλουθη εισαγωγή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Το 1956 ένας Γερμανός που εργαζόταν στο MIT, εν ονόματι Arthur von Hippel, διατύπωσε μια προσέγγιση “εκ των κάτω προς τα πάνω” όπου η ιδέα ήταν να σχηματιστούν πιο σύνθετες δομές από στοιχειώδη (μοριακά) κομμάτια. Ονόμασε αυτή την προσέγγιση *μοριακή μηχανική*.

Η έννοια της μοριακής μηχανικής που εισήγαγε ο von Hippel [2] οδήγησε στην πρώτη έννοια της «μοριακής ηλεκτρονικής», η οποία εισήχθη σε μια συνεργασία μεταξύ της εταιρείας Westinghouse και της Πολεμικής Αεροπορίας των ΗΠΑ στα τέλη της δεκαετίας του 1950. Η Πολεμική Αεροπορία εκείνη την εποχή ήταν δεκτική σε νέες ιδέες και εναλλακτικές λύσεις για πρόσφατα ολοκληρωμένα κυκλώματα.

Από μια πιο επιστημονική άποψη, μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι τα μοριακά ηλεκτρονικά, όπως τα αντιλαμβανόμαστε σήμερα, ξεκίνησαν την ύπαρξή τους στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Εκείνη την εποχή, διαφορετικές ομάδες άρχισαν να ερευνούν πειραματικά την ηλεκτρονική μεταφορά μέσω μοριακών μονοστοιβάδων (monolayers). Για παράδειγμα, ο Hans Kuhn, ένας Ελβετός χημικός, και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εποχή εκείνη νέους τρόπους κατασκευής του λεγόμενου **Langmuir-Blodgett film** [3]. Ήταν σε θέση να ελέγξουν όχι μόνο την κατασκευή των εν λόγω μοριακών ταινιών, αλλά και την τοποθέτησή τους ανάμεσα σε μεταλλικά ηλεκτρόδια για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των κόμβων που δημιουργούνται. Αυτό το είδος πειραματικών αποτελεσμάτων μπορεί να θεωρηθεί ως το σημείο εκκίνησης της μοριακής ηλεκτρονικής ως ένα σύγχρονο πεδίο της επιστήμης.

Στη συνέχεια και άλλοι επιστήμονες άρχισαν να εργάζονται πάνω σε παρόμοιες ιδέες. Ας αναφέρουμε για παράδειγμα το όνομα του Forrest Carter, χημικού στο Ναυτικό Ερευνητικό Εργαστήριο, ο οποίος εισήγαγε έννοιες όπως το **molecular computing**. Η ιδέα ήταν να χρησιμοποιηθούν τα μόρια ως ηλεκτρονικά εξαρτήματα ή ως στοιχειώδεις μονάδες όπου να αποθηκεύονται κομμάτια των πληροφοριών σε ένα υποθετικό μοριακό υπολογιστή. Αυτές οι ιδέες ήταν σε μεγάλο βαθμό καθαρά θεωρητικές αφού δεν υποστηρίζονταν από πραγματικά πειράματα. Ωστόσο, αυτές οι ιδέες ήταν το έναυσμα για την εμπλοκή περισσότερων ανθρώπων της επιστήμης σε αυτό τον τομέα.

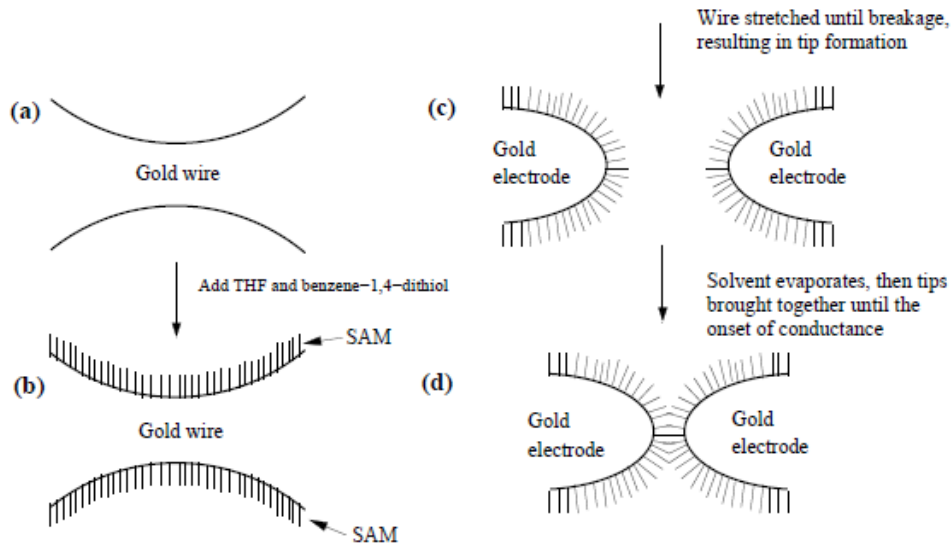
Όπως και για πολλούς άλλους τομείς των νανοεπιστημών, η εφεύρεση του **scanning tunnelling microscope (STM) (μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας)** από τον Gerd Binnig και Heinrich Rohrer το 1981 [4] [5], άλλαξε το όραμα για την μοριακή ηλεκτρονική. Το STM ήταν το πρώτο εργαλείο που παρείχε έναν πρακτικό τρόπο για να “δούμε”, να “αγγίξουμε”, και να χειριστούμε το θέμα σε ατομική κλίμακα. Λίγο μετά την εφεύρεσή του, κατέστη σαφές ότι το STM μπορούσε να

προσφέρει ένα ρεαλιστικό τρόπο για να αντιμετωπιστούν μεμονωμένα μόρια και να μελετηθούν ηλεκτρονικές ιδιότητες μεταφοράς τους.

Δεδομένων των αρχικών πειραμάτων του Kuhn και των συνεργατών του [6], πολλές διαφορετικές ομάδες μελέτησαν την ηλεκτρική αγωγιμότητα μέσω πολυστρωματικών (multilayers) και μονοστρωματικών (monolayers) Langmuir-Blodgett film (LB). Για παράδειγμα, ο Fujihira και οι συνεργάτες του παρουσίασαν μια **LB μονοστρωματική φωτοδίοδο** το 1985 [7], η οποία είναι ίσως η πρώτη μόνο-μοριακή ηλεκτρονική συσκευή.

Στο τέλος της δεκαετίας του 1980 και στις αρχές της δεκαετίας του 1990, η εμφάνιση των **μεταλλικών επαφών ατομικού μεγέθους** (*metallic atomic-sized contacts*) είχαν σημαντικό αντίκτυπο στην κοινότητα των νανοεπιστημών. Διαφορετικές ομάδες έδειξαν ότι το STM και η προσφάτως εισαχθείσα τεχνική mechanically controllable break junction (MCBJ) [8], θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή **μεταλλικών συρμάτων ατομικών διαστάσεων**. Η σημασία αυτών των συστημάτων μοριακής ηλεκτρονικής είναι διττός. Από τη μία, παρέχουν τη βάση για την επαφή με μεμονωμένα μόρια με διαστάσεις λίγων nm, το οποίο είναι έξω από το πεδίο των συμβατικών λιθογραφιών (lithographies). Από την άλλη, οι ατομικές επαφές επέτρεψαν τον καθορισμό της σύνδεσης μεταξύ των κβαντικών ιδιοτήτων των μεμονωμένων ατόμων, και των μακροσκοπικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων των κυκλωμάτων στα οποία είναι ενσωματωμένα. Αυτό αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο στη μοριακή ηλεκτρονική.

Το 1997 η συνεργασία μεταξύ των ομάδων του Mark Reed (φυσικού στο Πανεπιστήμιο του Yale) και του James Tour (χημικού στο Πανεπιστήμιο της Νότιας Καρολίνας) οδήγησε στη δημοσίευση του πρώτου πειράματος μέτρησης τάσης ρεύματος ένα μόνο-μοριακό κόμβο [9]. Χρησιμοποίησαν την τεχνική MCBJ για να φέρουν σε επαφή μόρια benzenedithiol με ηλεκτρόδια χρυσού Au (η αρχή του πειράματος αυτού απεικονίζεται σχηματικά στο Σχ. 1.2) .Η σημασία αυτού του πειράματος είναι ότι πυροδότησε την πραγματοποίηση πολλών άλλων στο ίδιο πνεύμα.



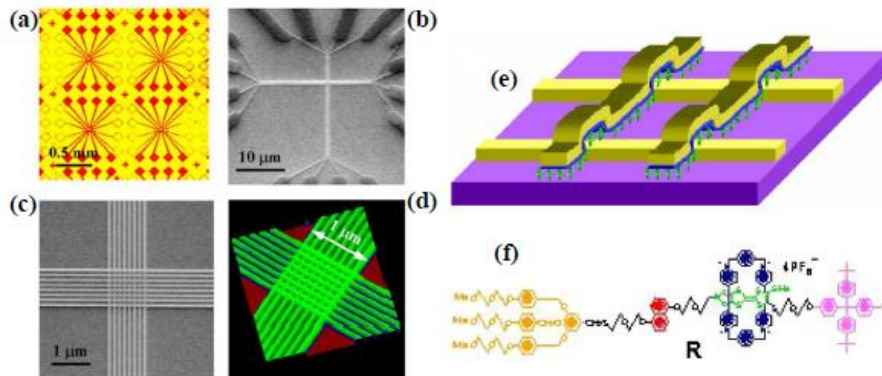
Σχ. 1.2 Σχηματική αναπαράσταση των πρώτων μετρήσεων τάσης ρεύματος μέσω κόμβων ενός μορίου, που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική MCBJ. (α) Το σύρμα χρυσού του κόμβου πριν από το σπάσιμο και το σχηματισμό του άκρου. (β) Μετά την προσθήκη του benzene -1-4-dithiol, στην επιφάνεια χρυσού σχηματίστηκαν self-assembled monolayers (SAMs) (αυτό-συναρμολογούμενες μονοστοιβάδες). (γ) Μηχανική θραύση του σύρματος σε διάλυμα παράγει δύο αντίθετες επαφές χρυσού που καλύπτονται από SAMs. (δ) Μετά ο διαλύτης εξατμίζεται, οι επαφές χρυσού κινούνται αργά μαζί μέχρι να επιτευχθεί η έναρξη της αγωγιμότητας [1].

Τεχνικές όπως το **electromigration** [10], είναι ειδικά σχεδιασμένες για την επικοινωνία με μεμονωμένα μόρια. Αυτές οι μέθοδοι έκαναν δυνατή την ενσωμάτωση ενός ηλεκτροδίου σε μόνο-μοριακούς κόμβους. Με τη μέθοδο αυτή έγινε δυνατό να εκτελεστούν μετρήσεις σε μοριακά κυκλώματα τοποθετημένα σε συσκευές στερεάς κατάστασης όπως τα transistor ή σε νανοδομές όπως οι κβαντικές κουκίδες. Με τη χρήση αυτών των τεχνικών αποδείχτηκε ότι οι μόνο-μοριακοί κόμβοι μπορούν να συμπεριφέρονται ως ένα νέο είδος μόνο-ηλεκτρικού transistor και παρουσίαζαν βασικά φυσικά φαινόμενα, όπως ο αποκλεισμός Coulomb ή το φαινόμενο Kondo effect, τα οποία είναι πολύ γνωστά στο πλαίσιο άλλων νανοσκοπικών δομών.

Τα αποτελέσματα αυτά που επιτεύχθηκαν σε ακαδημαϊκά ιδρύματα και ερευνητικά εργαστήρια προσέλκυσαν την προσοχή των παγκόσμιων εταιριών στον τομέα της τεχνολογίας των πληροφοριών, όπως της HP, της IBM και άλλων. Ορισμένες εταιρίες αποφάσισαν να δημιουργήσουν ερευνητικές ομάδες μοριακής ηλεκτρονικής. Αυτό έδωσε μια νέα ώθηση στον

ερευνητικό τομέα, παρέχοντας πολύ σημαντικές τεχνικές που έλειπαν από την προγενέστερη έρευνα του τομέα, όπως για παράδειγμα, στρατηγικές συνδέσεις μοριακών κυκλωμάτων με εξωτερικά ηλεκτρονικά συστήματα.

Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τα νανοκυκλώματα με βάση μια ρυθμιζόμενη οριζόντια ράβδο που εισήχθησαν από τον Stanley Williams και τους συνεργάτες του στα εργαστήρια της HP (βλέπε Σχ. 1.3(a-d)) [11]. Αυτή η στρατηγική χρησιμοποιήθηκε, για παράδειγμα, για να δείξει ότι τα κυκλώματα μοριακής ράβδου που κατασκευάζονται από μια μοριακή μονοστιβάδα (monolayer) από rotaxanes, μπορούν να λειτουργήσουν ως μνήμη υπέρ-υψηλής πυκνότητας (βλέπε Σχ. 1.3(e-f)) [12]. Η αρχή λειτουργίας αυτών των μοριακών μνημών υποτίθεται ότι πρέπει να βασίζεται στην ικανότητα των μορίων, όπως τα rotaxanes, για εναλλαγή μεταξύ δύο ασταθών καταστάσεων κατά την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης πόλωσης. Η πραγματική προέλευση της εναλλασσόμενης συμπεριφοράς σε αυτούς τους μοριακούς κόμβους έχει συζητηθεί σε μεγάλο βαθμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει δηχθεί ότι η εναλλασσόμενη συμπεριφορά προέρχεται από τα μεταλλικά ηλεκτρόδια ή οι διεπιφάνειες μετάλλου-μορίου και όχι από τα μόρια.



Σχ. 1.3 Νανοκυκλώματα με βάση μια ρυθμιζόμενη οριζόντια ράβδο. (a) Μια οπτική μικροσκοπική εικόνα μίας παράταξης τεσσάρων δοκιμαστικών κυκλωμάτων. Το κάθε ένα έχει 16 έδρες επαφής με συνδέσεις της κλίμακας των μικρομέτρων που οδηγούν σε νανοκυκλώματα στο κέντρο. (b) Μία εικόνα που έχει ληφθεί με scanning electron microscope (SEM) (μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίου), που δείχνει δύο κάθετες σειρές νανosuρμάτων που συνδέονται με συνδέσεις της κλίμακας των μικρομέτρων. (c) Μια εικόνα SEM που δείχνει ότι τα δύο σύνολα των νανosuρμάτων διασχίζουν το ένα το άλλο στην κεντρική περιοχή. (d) Μια 3D εικόνα της ράβδου που πάρθηκε με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (atomic force

*microscope*). (e) Σχηματική αναπαράσταση της δομής του κυκλώματος μοριακής ράβδου στην οποία η μονοστιβάδα από μόρια rotaxane βρίσκεται μεταξύ μιας παράταξης νανοσυρμάτων Pt / Ti στο κάτω μέρος και μια σειρά από νανοςύρματα Pt / Ti στο άνω μέρος. (f) Μοριακή δομή του ασταθούς rotaxane R [1].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### 2. Συνεκτική Μεταφορά μέσω μονομοριακών κόμβων

#### 2.1 Εισαγωγή

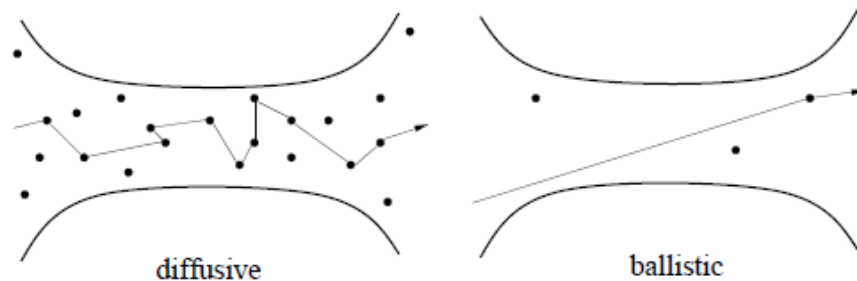
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε μακροσκοπικά μεταλλικά σύρματα περιγράφεται από το νόμο του Ohm, ο οποίος ορίζει ότι το ρεύμα  $I$  είναι ανάλογο με την εφαρμοζόμενη τάση  $V$ . Η σταθερά της αναλογικότητας είναι απλά η αγωγιμότητα,  $G$ , η οποία για ένα δεδομένο δείγμα αυξάνεται γραμμικά με την εγκάρσια περιοχή  $S$  και είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος του  $L$ , δηλαδή

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad \text{Εξ. 2.1}$$

όπου  $\sigma$  είναι η αγωγιμότητα του δείγματος. Η αγωγιμότητα θα είναι μια βασική ποσότητα στην ανάλυσή μας, για τις ιδιότητες μεταφοράς των ατομικών και μοριακών κόμβων. Ωστόσο, έννοιες όπως ο νόμος του Ohm δεν ισχύουν σε ατομική κλίμακα. Αγωγοί ατομικού μεγέθους είναι μια οριακή περίπτωση μεσοσκοπικού συστήματος στο οποίο η κβαντική συνοχή (quantum coherence) διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στις ιδιότητες μεταφοράς.

Σε μεσοσκοπικά συστήματα μπορεί κανείς να προσδιορίσει διαφορετικές περιοχές μεταφοράς σύμφωνα με το σχετικό μέγεθος των διαφόρων κλιμάκων μήκους. Αυτές οι κλίμακες καθορίζονται από διαφορετικούς μηχανισμούς σκέδασης. Μια θεμελιώδης κλίμακα μήκους είναι το μήκος συνοχής (phase-coherence),  $L_\phi$ , το οποίο μετρά την απόσταση κατά την οποία οι πληροφορίες σχετικά με τη φάση της κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων διατηρείται. Η συνοχή φάσης (phase coherence) μπορεί να καταστραφεί από μηχανισμούς μη-ελαστικής σκέδασης όπως, ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-φωνονίου. Για παράδειγμα, μία τυπική τιμή του  $L_\phi$  για το Au σε  $T = 1\text{K}$  είναι περίπου  $1 \mu\text{m}$ , ενώ σε θερμοκρασία δωματίου ( $T=300\text{K}$ ) το  $L_\phi$  είναι της τάξης των μερικών δεκάδων nm. Η μεσοσκοπική περιοχή καθορίζεται από τη συνθήκη  $L < L_\phi$ , όπου το  $L$  είναι μία τυπική κλίμακα μήκους του δείγματος.

Μια άλλη σημαντική κλίμακα μήκους είναι η ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή  $\ell$ , η οποία μετρά περίπου την απόσταση μεταξύ των ελαστικών κρούσεων με στατικές προσμίξεις (impurities). Η περιοχή όπου  $\ell \ll L$  ονομάζεται περιοχή διάχυσης (diffusive). Από την άλλη, όταν  $\ell > L$  είμαστε στη βαλλιστική (ballistic) περιοχή στην οποία η ορμή των ηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σταθερή και περιορίζεται μόνο από τη σκέδαση με τα όρια του δείγματος. Αυτές οι δύο περιοχές φαίνονται στο Σχ. 2.1.



Σχ. 2.1 Σχηματική αναπαράσταση αγωγού διάχυσης, (diffusive) (αριστερά) και βαλλιστικού (ballistic) αγωγού (δεξιά) [13].

Στα πιο πάνω, έχουμε εμμέσως υποθέσει ότι οι τυπικές διαστάσεις του δείγματος είναι πολύ μεγαλύτερες από το μήκος κύματος Fermi  $\lambda_F$  των ηλεκτρονίων στον κόμβο. Ωστόσο, όταν ασχολούμαστε με ατομικών διαστάσεων κόμβους, το πλάτος επαφής  $W$  είναι της τάξης των λίγων nm ή ακόμη μικρότερο και έτσι έχουμε  $W \sim \lambda_F$ . Σε αυτή τη περίπτωση μιλάμε για ένα κβαντικό όριο το οποίο δεν μπορεί να περιγραφεί με ημικλασσικά επιχειρήματα. Η κύρια πρόκληση για τη θεωρία αυτή είναι να προκύψει η αγωγιμότητα ενός αγωγού ατομικής κλίμακας από μικροσκοπικές αρχές.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα εισαχθεί η προσέγγιση σκέδασης (ή Landauer), η οποία είναι σήμερα ο καλύτερος θεωρητικός φορμαλισμός για να περιγράψει coherent transport (συνεκτική μεταφορά) σε νανοδιατάξεις. Η κεντρική ιδέα αυτής της προσέγγισης, είναι ότι, αν κάποιος μπορεί να αγνοήσει τις μη-ελαστικές αλληλεπιδράσεις, ένα πρόβλημα μεταφοράς μπορεί πάντα να αντιμετωπίζεται ως ένα πρόβλημα σκέδασης. Αυτό στην πράξη σημαίνει ότι οι ιδιότητες των μεταφορών, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέονται στενά με την πιθανότητα μετάδοσης ενός ηλεκτρονίου στο σύστημα. Η εισαγωγή μας στην προσέγγιση

σκέδασης χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη. Πρώτον, θα δείξουμε τη σχέση μεταξύ αγωγιμότητας και μεταφοράς, η οποία συνοψίζεται στο τύπο Landauer. Δεύτερον, θα παρουσιάσουμε κάποιες εφαρμογές του τύπου Landauer για την περιγραφή κάποιων συγκεκριμένων μοντέλων, απλά μοντέλα σήραγγας και μοντέλο σήραγγας συντονισμού (simple tunnelling models και resonant tunnelling model).

## 2.2 Από μεσοσκοπικούς αγωγούς σε κόμβους ατομικών διαστάσεων

Ο Rolf Landauer έδειξε, ήδη από τη δεκαετία του 1950, ότι η “αγωγιμότητα είναι μετάδοση (διέλευση)”. Αυτό σημαίνει ότι προκειμένου να καθοριστεί η συνολική αγωγιμότητα, πρέπει κανείς να λύσει την εξίσωση του Schrödinger, να βρει τις ιδιοκαταστάσεις που φέρει το ρεύμα, να υπολογίσει τις τιμές μεταφοράς τους και να συνοψίσει τις συνεισφορές τους. Μαθηματικά, αυτό συνοψίζεται στον **τύπο Landauer**,

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n \quad \text{Εξ. 2.2}$$

όπου το άθροισμα πραγματοποιείται επί όλων των διαθέσιμων αγώγιμων καταστάσεων και όπου  $T_n$  είναι η πιθανότητα διέλευσης για την κατάσταση  $n$ . Εάν η μεταφορά μιας κατάστασης είναι τέλεια ( $T_n=1$ ), τότε η συνεισφορά της στην αγωγιμότητα είναι ένα κβάντο αγωγιμότητας,  $G_0 = 2e^2 / h \sim (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ . Ο τύπος αυτός δείχνει ότι με την αλλαγή του μεγέθους της επαφής, μπορεί κανείς να αλλάξει τον αριθμό των καταστάσεων που συμβάλλουν στην αγωγιμότητα και ως εκ τούτου την ίδια την αγωγιμότητα.

## 2.3 Εισαγωγή στην προσέγγιση Landauer

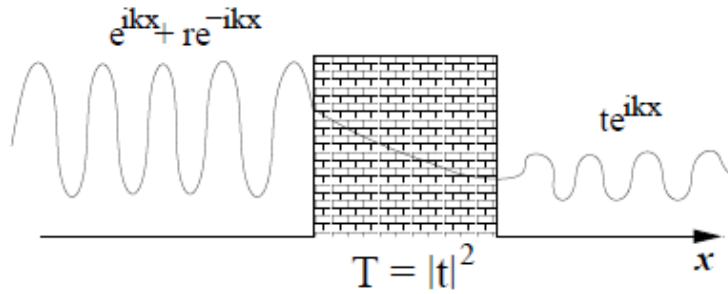
Σε ένα τυπικό πείραμα μεταφοράς σε μια νανοσυσκευή, το δείγμα συνδέεται με μακροσκοπικά ηλεκτρόδια από ένα σύνολο αγωγών (ή ηλεκτροδίων) που μας επιτρέπουν τη ροή ρεύματος από το δείγμα και τον καθορισμό της διαφοράς τάσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια δρουν ως ιδανικές δεξαμενές ηλεκτρονίων σε θερμική ισορροπία με καλά καθορισμένη θερμοκρασία και χημικό δυναμικό. Η βασική ιδέα της προσέγγισης σκέδασης είναι να συσχετιστούν οι ιδιότητες μεταφοράς με τις πιθανότητες διέλευσης και ανάκλασης. Σε αυτή την

προσέγγιση ενός ηλεκτρονίου, η συνοχή φάσης (phase-coherence) υποτίθεται ότι πρέπει να διατηρηθεί στο σύνολο των δειγμάτων και η μη-ελαστική σκέδαση να περιορίζεται μόνο στις δεξαμενές ηλεκτρονίων. Αντί να ασχολείται κανείς με σύνθετες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των δεξαμενών, ασχολείται μόνο με την περιγραφή τους ως ένα σύνολο οριακών συνθηκών. Παρά την απλότητά της, η προσέγγιση αυτή υπήρξε πολύ επιτυχής στην εξήγηση πολλών πειραμάτων σε νανοδιατάξεις.

Πριν ασχοληθούμε με την περιγραφή του γενικού φορμαλισμού σκέδασης, είναι χρήσιμο να κατανοήσουμε τη σχέση μεταξύ του ρεύματος  $I$  και της πιθανότητας διέλευσης  $T$  με ένα απλό επιχείρημα. Ας θεωρήσουμε μια μονοδιάστατη κατάσταση, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχ. 2.2. Εδώ, το δυναμικό προσομοιώνει το κεντρικό τμήμα μιας διασταύρωσης, όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά πριν φθάσουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Υποθέτουμε ότι όταν τα ηλεκτρόνια είναι μέσα στις δεξαμενές, βρίσκονται σε θερμική ισορροπία στη θερμοκρασία του αντίστοιχου ηλεκτροδίου. Ας εξετάσουμε τώρα ότι ένα επίπεδο κύμα,  $(1 / \sqrt{L})e^{ikx}$  (προσπίπτουσα κατάσταση σκέδασης ηλεκτρονίου δεξαμενής) προσκρούει στο φράγμα δυναμικού από την αριστερά ( $L$  αντιπροσωπεύει το μήκος του συστήματος). Αυτό το κύμα ανακλάται μερικώς με πλάτος πιθανότητας  $R$  και μερικώς μεταδίδεται με πιθανότητα  $T = |t|^2$ . Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε την ηλεκτρική πυκνότητα ρεύματος,  $J_k$ , που μεταφέρεται από ένα ηλεκτρόνιο και περιγράφεται από αυτήν τη κυματοσυνάρτηση. Θα δίνεται από την πιο κάτω έκφραση,

$$J_k = \frac{\hbar}{2mi} \left[ \Psi^*(x) \frac{d\Psi}{dx} - \Psi(x) \frac{d\Psi^*}{dx} \right] = \frac{e}{L} u(k) T(k) \quad \text{Εξ. 2.3}$$

όπου  $u(k) = \hbar k / m$  είναι η group velocity. Έχουμε υπολογίσει το ρεύμα στη δεξιά πλευρά του δυναμικού σκέδασης (θυμηθείτε ότι το ρεύμα διατηρείται και κατά συνέπεια η τιμή του είναι ανεξάρτητη από όποια πλευρά υπολογίζεται).



Σχ. 2.2 Κυματοσυνάρτηση σκέδασης (επίπεδο προσπίπτων κύμα) που προσκρούει σε ένα φράγμα δυναμικού. Το κύμα ανακλάται εν μέρει με πιθανότητα  $R$  και μερικώς μεταδίδεται με πιθανότητα  $T = |t|^2$ . (όπου  $t$  είναι το πλάτος πιθανότητας διέλευσης) [13].

Σε μια συσκευή στερεάς κατάστασης υπάρχουν πολλά ηλεκτρόνια που συμβάλλουν στη τιμή του ρεύματος. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να εισάγουμε ένα άθροισμα ως προς όλα τα  $k$  (για την ακρίβεια ως προς όλες τις θετικές τιμές). Επιπλέον, πρέπει να λάβουμε υπόψη την αρχή του Pauli, το οποίο στην πράξη σημαίνει ότι πρέπει να εισάγουμε έναν παράγοντα  $f_L(k) [1 - f_R(k)]$ , όπου  $f_{L,R}$  είναι η συνάρτηση Fermi της δεξαμενής ηλεκτρονίων στα αριστερά (L) και δεξιά (R) του φράγματος δυναμικού. Αυτές οι συναρτήσεις Fermi λαμβάνουν επίσης υπόψη το γεγονός ότι τα αντίστοιχα χημικά δυναμικά μπορεί να αλλάξουν από μία εφαρμοζόμενη τάση πόλωσης,  $V$ . Ο παράγοντας  $f_L(k) [1 - f_R(k)]$  εξασφαλίζει ότι μόνο οι αρχικά κατειλημμένες καταστάσεις στα αριστερά και μη-κατειλημμένες καταστάσεις στα δεξιά συμβάλουν στο ρεύμα που ρέει από αριστερά προς τα δεξιά,  $J_{L \rightarrow R}$ , που παίρνει τη μορφή,

$$J_{L \rightarrow R} = \frac{e}{L} \sum_k u(k) T(k) f_L(k) (1 - f_R(k)) \quad \text{Εξ. 2.4}$$

Τώρα, μπορούμε να μετατρέψουμε το άθροισμα σε ολοκλήρωμα με τη συνήθη αντικατάσταση

$$(1/L) \sum_k g(k) \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int g(k) dk . \text{ Έτσι έχουμε,}$$

$$J_{L \rightarrow R} = \frac{e}{2\pi} \int u(k) T(k) f_L(k) (1 - f_R(k)) dk \quad \text{Εξ. 2.5}$$

Στη συνέχεια μπορούμε να κάνουμε την μετατροπή από τη μεταβλητή  $k$  στην ενέργεια  $E$ , εισάγοντας την πυκνότητα καταστάσεων,  $dk/dE = \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} = \frac{m}{\hbar^2 k}$ , αφού  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Λόγω της ακύρωσης μεταξύ της ομαδικής ταχύτητας (group velocity)  $u(k)$  και της πυκνότητας καταστάσεων, το ρεύμα που ρέει από αριστερά προς τα δεξιά,  $J_{L \rightarrow R}$ , παίρνει τη μορφή,

$$J_{L \rightarrow R} = \frac{e}{h} \int T(E) f_L(E) (1 - f_R(E)) dE \quad \text{Εξ. 2.6}$$

Ομοίως, το ρεύμα που ρέει από δεξιά προς τα αριστερά,  $J_{R \rightarrow L}$ , παίρνει τη μορφή,

$$J_{R \rightarrow L} = \frac{e}{h} \int T(E) f_R(E) (1 - f_L(E)) dE \quad \text{Εξ. 2.7}$$

όπου έχουμε χρησιμοποιήσει το γεγονός ότι η πιθανότητα μετάδοσης είναι η ίδια, ανεξάρτητα από το σε ποια κατεύθυνση του φράγματος πέρασε η κυματοσυνάρτησή μας.

Τώρα, το ολικό ρεύμα  $I(V) = J_{L \rightarrow R} - J_{R \rightarrow L}$ , μπορεί εύκολα να εκφραστεί ως,

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad \text{Εξ. 2.8}$$

Εδώ, έχουμε εισαγάγει ένα επιπλέον παράγοντα 2 λόγω του εκφυλισμού ιδοστροφορμής (spin) που συνήθως υπάρχει στα συστήματα που αναλύουμε. Αυτή η έκφραση, είναι η απλούστερη εκδοχή του λεγόμενου **τύπου Landauer** και δείχνει τη στενή σχέση μεταξύ του ρεύματος και

της πιθανότητας διέλευσης. Σε μηδενική θερμοκρασία, τα  $f_L(E)$  και  $f_R(E)$  είναι συναρτήσεις βήματος (step functions), ίσες με 1 κάτω από  $E_F + eV/2$  και  $E_F - eV/2$  αντίστοιχα, και 0 πάνω από αυτές τις ενέργειες. Αν επιπλέον υποθέσουμε ότι έχουμε χαμηλές τάσεις (γραμμική περιοχή), η έκφραση αυτή (Εξ. 2.8) γίνεται  $I = GV$ , όπου η αγωγιμότητα είναι  $G = (2e^2/h)T$ , και όπου η  $T$  υπολογίζεται στην ενέργεια Fermi.

Αυτός ο υπολογισμός αποδεικνύει ότι αν η μετάδοση του ηλεκτρονίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι τέλεια, τότε η αγωγιμότητά μας δίνεται από την ποσότητα  $G_0 = 2e^2/h \approx (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ .

## 2.4 Η προσέγγιση Landauer σε απλά μοντέλα σήραγγας (simple tunnelling models)

Όπως προκύπτει από την τελευταία εξίσωση, η πιθανότητα διέλευσης διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στην προσέγγιση Landauer. Για το λόγο αυτό, αξίζει να υπενθυμίζουμε πως αυτή η ποσότητα στη κβαντική μηχανική μπορεί να υπολογιστεί για μερικά απλά μοντέλα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα, σε αυτή την ενότητα θα εστιάσουμε την προσοχή μας στην ανάλυση της διέλευσης της μέσω ενός ενιαίου φράγματος δυναμικού. Αυτό το απλό μοντέλο χρησιμοποιείται ευρέως για την κατανόηση των ρευμάτων σήραγγας σε μια μεγάλη ποικιλία, από κόμβους σήραγγας (tunnel junctions) όπως τα μονωτικά φράγματα, τα STM (scanning tunnelling microscope) και σε ορισμένες περιπτώσεις τους μονομοριακούς κόμβους.

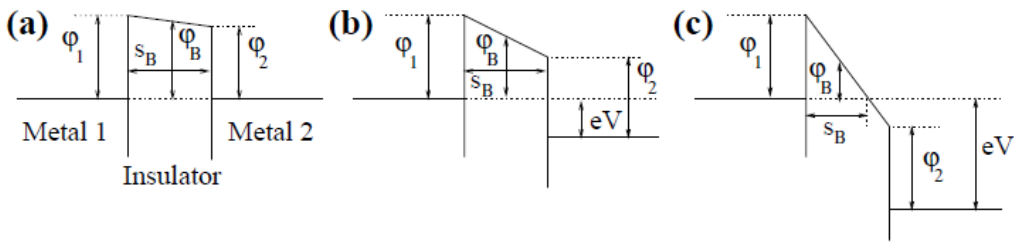
Η ανάλυση της μετάδοσης μέσω ενός δυναμικού, μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της προσέγγισης WKB (μοντέλο Simmons [14]). Ο Simmons θεώρησε το πρόβλημα του φαινομένου σήραγγας μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων που διαχωρίζονται από μια λεπτή μονωτική ταινία. Βρήκε ένα γενικό τύπο για τις καμπύλες  $I-V$  για ένα φράγμα αυθαίρετου σχήματος, και εδώ αναπαράγουμε τα αποτελέσματα του για τη περίπτωση ενός ορθογώνιου φράγματος. Ο Simmons έδειξε ότι σε μηδενική θερμοκρασία η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να γραφτεί ως,

$$J = J_o \left\{ \varphi_B \exp(-A\sqrt{\varphi_B}) - (\varphi_B + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi_B + eV}) \right\} \quad \text{Εξ. 2.9}$$

όπου  $\varphi_B$  είναι το μέσο ύψος φράγματος που συνδέεται με το αρνητικό ηλεκτρόδιο και  $s_B$  είναι το πάχος του φράγματος, (βλέπε Σχ. 2.3). Επιπρόσθετα,

$$A = \frac{2as_B}{\hbar} \sqrt{2m} \quad \text{και} \quad J_o = \frac{e}{2\pi\hbar a^2 s_B^2} \quad \text{Εξ. 2.10}$$

όπου  $a$  είναι ένας αδιάστατος συντελεστής διόρθωσης που μπορεί να απλοποιηθεί σε τρεις διαφορετικές περιπτώσεις, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση



Σχ. 2.3 Φαινόμενο σήραγγας μέσω ενός κόμβου, στον οποίο δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια χωρίζονται από μια λεπτή μονωτική ταινία, μοντελοποιείται ως ένα ορθογώνιο φράγμα δυναμικού. Τα τρία πλαίσια δείχνουν τα τρία διακριτά επίπεδα τάσης που συζητούνται στο κείμενο [13].

**Εύρος χαμηλής τάσης.** Για πολύ μικρές τάσεις ( $eV \sim 0$ ), βλέπε Σχ. 2.3(a), το μέσο ύψος φράγματος  $\varphi_B$  είναι ανεξάρτητο της εφαρμοζόμενης τάσης και ισούται με το ύψος φράγματος μηδενικής τάσης,  $\varphi_0 = (\varphi_1 + \varphi_2) / 2$ . Στη συνέχεια, η Εξ. 2.9 μπορεί να απλοποιηθεί σε,

$$J = J_L V \quad \text{με} \quad J_L = \frac{e^2 \sqrt{2m\varphi_B}}{4\pi^2 \alpha \hbar^2 s_B} \exp(-A\sqrt{\varphi_B}) \quad \text{Εξ. 2.11}$$

Εδώ,  $\alpha = 1$ . Όπως μπορεί να φανεί στην πιο πάνω εξίσωση, η πυκνότητα του ρεύματος είναι μια γραμμική συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης  $V$  (Ohmic regime).

**Εύρος Ενδιάμεσης τάσης.** Για μια εφαρμοσμένη τάση μεσαίου μεγέθους  $eV < \phi_0$ , βλέπε Σχ. 2.3(b), το μέσο ύψος φράγματος  $\phi_B$  δίνεται από τη σχέση  $(\phi_1 + \phi_2 - eV) / 2$ . Η πυκνότητα του ρεύματος μπορεί στη συνέχεια να απλοποιηθεί (υποθέτοντας ότι  $\alpha = 1$ ) σε,

$$J = J_L (V + \gamma V^3) \text{ με } \gamma = \frac{(Ae)^2}{96\phi_0} - \frac{Ae^2}{32\phi_0^{3/2}} \quad \text{Εξ. 2.12}$$

Η έκφραση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό τόσο του μέσου ύψους φράγματος  $\phi_B$ , όσο και του πλάτους φράγματος  $s_B$  από την άποψη των συντελεστών  $\gamma$  και  $J_L$ .

**Εύρος υψηλής τάσης.** Για τάσεις  $eV > \phi_0$ , βλέπε Σχ. 2.3(c), το μέσο ύψος φράγματος  $\phi_B$  μειώνεται σε  $\phi_1 / 2$  και ακόμη και το πλάτος φράγματος μειώνεται. Τελικά, η τάση είναι αρκετά υψηλή, έτσι ώστε το επίπεδο Fermi του ηλεκτροδίου 2 να είναι χαμηλότερο από τη ζώνη αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου 1. Στην περίπτωση αυτή, είναι αδύνατη η διέλευση tunnelling από το ηλεκτρόδιο 2 στο ηλεκτρόδιο 1, δεδομένου ότι υπάρχουν μη-κατειλημμένες καταστάσεις στο ηλεκτρόδιο 1. Όσο για τα ηλεκτρόνια σήραγγας από το ηλεκτρόδιο 1 σε ηλεκτρόδιο 2, όλες οι καταστάσεις στο ηλεκτρόδιο 2 είναι μη-κατειλημμένες Αυτό είναι ανάλογο με την εκπομπή πεδίου από ένα μέταλλο σε κενό. Η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να απλοποιηθεί σε,

$$J = \frac{2.2e^3}{8\pi h} \frac{F^2}{\phi_1} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}\phi_1^{3/2}}{2.96ehF}\right) \quad \text{Εξ. 2.13}$$

όπου  $F = V / s$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο μονωτή, όπου  $s$  είναι το πάχος του μονωτικού πεδίου.

Η μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς των μοριακών κόμβων (transport properties of molecular junctions) αποτελεί μία τεράστια πρόκληση. Υπάρχουν πολλά βασικά προβλήματα που πρέπει

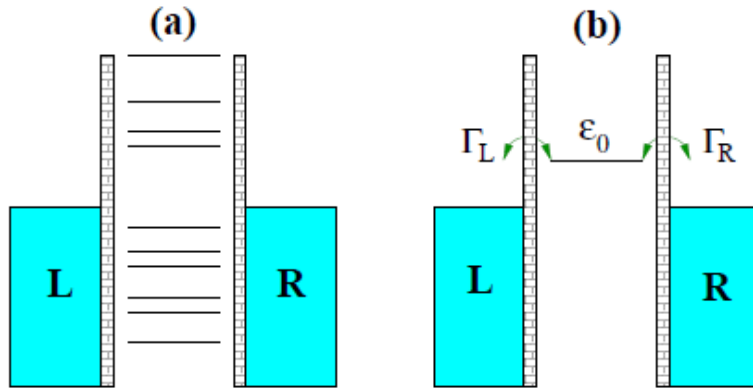
να λυθούν από την πειραματική πλευρά: αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων, η σταθερότητα των επαφών, ο εξωτερικός έλεγχος, η μαζική παραγωγή, κλπ. Από την άλλη, η θεωρητική περιγραφή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μοριακά κυκλώματα είναι, σε γενικές γραμμές, πολύ πιο περίπλοκη απ' ό τι στην περίπτωση των ατομικών καλωδίων. Πρώτον, ένα μόριο έχει μια πιο πολύπλοκη ηλεκτρονική δομή από ένα άτομο, επειδή αποτελείται από πολλά άτομα, και γενικά, διαφορετικά είδη ατόμων. Η ακριβής περιγραφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων που οδηγεί, μεταξύ άλλων, στη μεταφορά φορτίου μεταξύ τους απαιτεί εξελιγμένες μεθόδους υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής. Δεύτερον, στην περίπτωση ενός μοριακού κόμβου, ένα μόριο μπορεί να έχει μια αδύναμη χημική αλληλεπίδραση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια και έτσι οι φορείς φορτίου (charge carriers) ενδέχεται να περνούν μεγάλο χρονικό διάστημα στο μόριο. Τρίτον, τα μόρια διαθέτουν εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, ιδίως δονητικές καταστάσεις (vibrational modes), οι οποίες μπορούν να διεγερθούν από τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια (transport electrons) και να οδηγήσουν σε μια τροποποίηση των χαρακτηριστικών ρεύματος – τάσης (IV characteristics). Ανάλογα με το μήκος του μορίου, οι δονήσεις μπορούν να παράγουν ασθενή σήματα στις καμπύλες IV στην περίπτωση μικρών μορίων ή μπορούν να κυριαρχήσουν εντελώς τα χαρακτηριστικά μεταφοράς όπως σε μακρομόρια του DNA. Τέταρτον, ένα μόριο μπορεί να υποστεί αλλαγές στη διαμόρφωσή του που οφείλονται, για παράδειγμα, στα υψηλά ηλεκτρικά πεδία που εφαρμόζονται στις επαφές, σε ένα εξωτερικό πεδίο (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) ή στο τοπικό περιβάλλον (αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης, reduction – oxidation reactions).

Στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου, θα εισάγουμε απλά μοριακά μοντέλα για να περιγράψουμε τη μεταφορά σε μοριακούς κόμβους (transport in molecular junctions). Ειδικότερα, στην επόμενη ενότητα θα μελετήσουμε τα κύρια συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από το απλό μοντέλο συντονισμού σήραγγας (**resonant tunnelling model**).

## 2.5 Μοντέλο Σήραγγας Συντονισμού (resonant tunnelling model)

Όταν συζητούμε τη συνεκτική μεταφορά (coherent transport) μέσω μιας επαφής μετάλλου-μορίου-μέταλλου, πρέπει να λάβουμε υπόψη τις μοριακές ηλεκτρονικές καταστάσεις (μοριακά τροχιακά) του μορίου μέσα στον κόμβο. Αυτά τα τροχιακά είναι κατειλημμένα μέχρι το ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) (Highest occupied molecular orbital), το οποίο για ένα χαρακτηριστικό μόριο θα μπορούσε να είναι περίπου  $-7$  eV. Αυτό πρέπει να συγκριθεί με το επίπεδο Fermi του μετάλλου, το οποίο για ένα ευγενές υλικό είναι περίπου  $-5$  eV. Λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου και των μεταλλικών ηλεκτροδίων, κάποια ποσότητα ηλεκτρονικού φορτίου ανταλλάσσεται, η πυκνότητα αναδιατάσσεται και επίσης ενδεχομένως συμβαίνει γεωμετρική αναδιάταξη του μορίου. Μετά από αυτή τη διαδικασία, φτάνουμε σε μια κατάσταση που φαίνεται καλύτερα από το σύστημα του Σχ. 2.4(a). Εδώ, η ενέργεια Fermi των μεταλλικών ηλεκτροδίων βρίσκεται κάπου στο ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στο μοριακό τροχιακό HOMO και στο μοριακό τροχιακό LUMO (Lowest occupied molecular orbital). Επιπλέον, λόγω του υβριδισμού (hybridization) των μοριακών τροχιακών και των μεταλλικών καταστάσεων, τα προηγούμενα αποκτούν πεπερασμένη διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί σε πεπερασμένο εύρος της ενέργειας του κάθε μοριακού τροχιακού (το εύρος εξαρτάται την ισχύ ηλεκτρονικής σύζευξης μετάλλου – μορίου). Γενικά, διαφορετικά μοριακά τροχιακά μπορούν να συμμετέχουν στην μεταφορά ηλεκτρονίων (electron transfer) ταυτόχρονα. Ωστόσο, υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου ένα τροχιακό (μια ενεργειακή στάθμη) (HOMO ή LUMO) βρίσκεται πλησιέστερα στο επίπεδο Fermi του μετάλλου και, επομένως, μόνο ένα τροχιακό συνεισφέρει στη μεταφορά σε ένα συγκεκριμένο εύρος τάσης. Αυτή η περίπτωση φαίνεται καλύτερα από το σύστημα του Σχ. 2.4(b). Αυτή ακριβώς είναι η περίπτωση που θα εξετάσουμε και η οποία περιγράφεται με το μοντέλο συντονισμού σήραγγας μίας στάθμης (single - level). Σε αυτό το μοντέλο, η ενέργεια της στάθμης συμβολίζεται με  $\epsilon_0$  και τη μετράμε σε σχέση με την ενέργεια Fermi των ηλεκτροδίων, που θέσαμε στο μηδέν. Σε πεπερασμένη τάση, η ενέργεια της στάθμης εξαρτάται από την τάση που εφαρμόζεται σε όλο τον κόμβο (και από τον τρόπο με τον οποίο η τάση πέφτει στις διεπιφάνειες). Γι' αυτό θα γράψουμε την ενέργεια στάθμης ως συνάρτηση της τάσης,  $\epsilon_0(V)$ . Οι άλλες βασικές παράμετροι του μοντέλου αυτού είναι τα ενεργειακά εύρη  $\Gamma_{L,R}$ , που προέρχονται από τη σύζευξη της στάθμης του μορίου και των ηλεκτροδίων (L, R). Αυτές οι παράμετροι έχουν διαστάσεις ενέργειας και καθορίζουν τη διάρκεια ζωής ή τη διεύρυνση του

επιπέδου συντονισμού. Η διεύρυνση, για να είμαστε ακριβής το μισό πλάτος και το μισό μέγιστο, δίνεται από  $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$ .



Σχ. 2.4 (a) Επίπεδος μοριακός κόμβος. Το μόριο έχει μια σειρά από συντονισμένες στάθμες που αντιστοιχούν στα διαφορετικά μοριακά τροχιακά, ενώ το μέταλλο διαθέτει ένα συνεχές φάσμα καταστάσεων που είναι γεμάτο μέχρι την ενέργεια Fermi του μετάλλου. (b) Το ίδιο όπως και στο (a) για μια περίπτωση όπου η μεταφορά γίνεται από μία ενεργειακή στάθμη (single level),  $\epsilon_0$  [15].

Ακολουθώντας τη προσέγγιση Landauer, και εφαρμόζοντας τον φορμαλισμό Keldysh [16], τα I-V χαρακτηριστικά σε αυτό το μοντέλο μπορούν να υπολογιστούν από την ακόλουθη έκφραση,

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f(E - eV/2) - f(E + eV/2)] dE \quad \text{Εξ. 2.14}$$

όπου ο παράγοντας 2 οφείλεται στην ιδιοστροφομή του ηλεκτρονίου,  $f(E)$  είναι η συνάρτηση Fermi και  $T(E, V)$  είναι η πιθανότητα διέλευσης (εξαρτάται από την ενέργεια  $E$  και την τάση  $V$ ) και η οποία δίδεται από τον τύπο Breit-Wigner [16],

$$T(E, V) = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{[E - \epsilon_0(V)]^2 + [\Gamma_L + \Gamma_R]^2} \quad \text{Εξ. 2.15}$$

Εδώ, έχει υποθεθεί ότι τα ενεργειακά εύρη  $\Gamma_{L,R}$  είναι ανεξάρτητα της ενέργειας και της τάσης. Αυτή είναι συνήθως μια καλή προσέγγιση για ευγενή μέταλλα, όπως ο χρυσός με σταθερή πυκνότητα καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi. Παρατηρήστε επίσης ότι υποθέτουμε πως η τάση εφαρμόζεται συμμετρικά μεταξύ του αριστερού και δεξιού ηλεκτροδίου. Προφανώς, αυτό είναι άνευ σημασίας και το ρεύμα εξαρτάται μόνο από τη διαφορά των χημικών δυναμικών. Οι προηγούμενες εκφράσεις θα είναι η αφετηρία μας για να συζητήσουμε μερικά βασικά ζητήματα στις επόμενες ενότητες.

## 2.6 Σχήμα των καμπυλών I-V

Το πρώτο προφανές θέμα που θα συζητήσουμε είναι το σχήμα των καμπυλών I-V. Ας υποθέσουμε ότι η τάση πέφτει συμμετρικά και στις δύο διεπιφάνειες και ως εκ τούτου  $\epsilon_0(V) = \epsilon_0$ . Αυτή είναι η περίπτωση που αναμένεται όταν το μόριο είναι εξίσου συζευγμένο με τα δύο ηλεκτρόδια ( $\Gamma_L = \Gamma_R$ ). Στο όριο μηδενικής θερμοκρασίας  $T=0$  το ολοκλήρωμα της προηγούμενης εξίσωσης μπορεί να γίνει αναλυτικά και το ρεύμα υιοθετεί την παρακάτω μορφή,

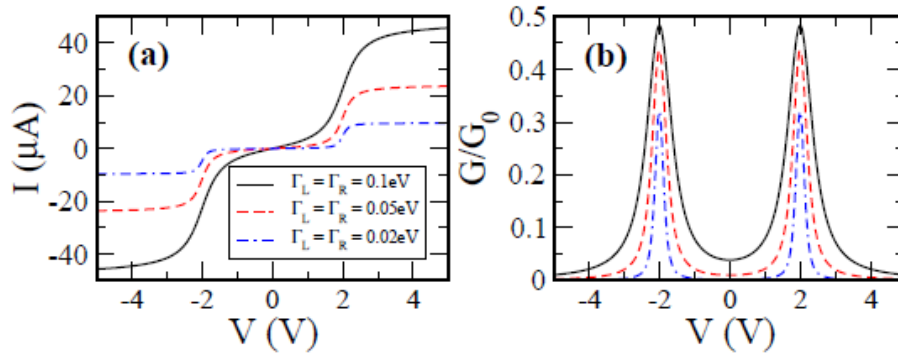
$$I(V) = \frac{2e}{h} \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{\Gamma} \left[ \arctan\left(\frac{eV/2 - \epsilon_0}{\Gamma}\right) + \right] \arctan\left(\frac{eV/2 + \epsilon_0}{\Gamma}\right) \quad \text{Εξ. 2.16}$$

όπου  $\Gamma \equiv \Gamma_L + \Gamma_R$ . Από αυτή την έκφραση μπορεί κανείς να δει ότι το ρεύμα σε αρκετά μεγάλες τάσεις έρχεται σε κορεσμό σε μια τιμή που δίνεται από  $I_{SAT} = (2e/h) 4\pi\Gamma_L\Gamma_R/\Gamma$ . Αυτό το απλό αποτέλεσμα δείχνει πως τα ενεργειακά εύρη  $\Gamma_{L,R}$  καθορίζουν την τάξη μεγέθους του ρεύματος.

Για να έχετε μια ιδέα για το πώς μοιάζουν οι καμπύλες I-V, δείχνουμε στο Σχ. 2.5 το ρεύμα I συναρτήσει της τάσης πόλωσης V και την αντίστοιχη διαφορική αγωγιμότητα ( $G = dI/dV$ ) για διαφορετικές τιμές των  $\Gamma_{L,R}$  ( $\Gamma_L = \Gamma_R$ ) και  $\epsilon_0(V) = \epsilon_0 = 1 \text{ eV}$  ( $T=300\text{K}$ ).

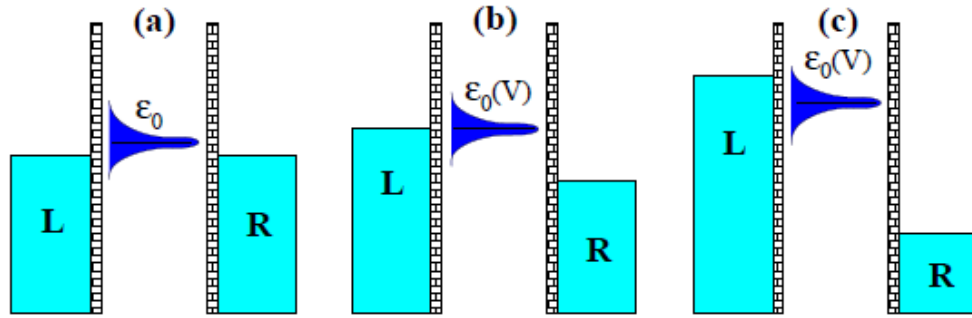
Όπως μπορεί κανείς να δει στο Σχ. 2.5(b), η αντίστοιχη διαφορική αγωγιμότητα,  $G = dI/dV$ , εμφανίζει δύο κορυφές στις συνθήκες συντονισμού  $eV = \pm 2\epsilon_0$ . Το πλάτος αυτών των κορυφών προσδιορίζεται από την μεγαλύτερη κλίμακα ενέργειας μεταξύ  $\Gamma$  και  $k_B T$ . Στο παράδειγμα του

Σχ. 2.5, το πλάτος καθορίζεται κυρίως από το  $\Gamma$  και η αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες θα φτάνει μια τιμή κοντά στο  $G_0$  σε συνθήκες συντονισμού.



Σχ. 2.5 (α) Ρεύμα  $I$  συναρτήσει της τάσης πόλωσης  $V$  στο μοντέλο συντονισμού σήραγγας (*resonant tunnelling model*) για  $\epsilon_0 = 1$  eV (μετρούμενο σε σχέση με την ενέργεια Fermi των ηλεκτροδίων) και σε θερμοκρασία δωματίου ( $k_B T = 0.025$  eV). Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές των  $\Gamma_{L,R}$  ( $\Gamma_L = \Gamma_R$ ). (β) Η αντίστοιχη διαφορική αγωγιμότητα  $G = dI / dV$  με κανονικοποίηση  $G_0 = 2e^2 / h$  [15].

Παρατηρούμε ότι το ρεύμα είναι συμμετρικό με την αναστροφή της τάσης και έχει ένα χαρακτηριστικό σχήμα, όπου μπορεί κανείς να διακρίνει τρεις διαφορετικές περιοχές. Έχουμε επικεντρωθεί στις θετικές τιμές της τάσης. **Η πρώτη περιοχή** είναι σε χαμηλές τάσεις, όταν η τάση είναι πολύ μικρότερη από το  $\epsilon_0$  (βλέπε Σχ. 2.6(a)). Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα είναι αρκετά χαμηλό, ειδικά εάν το  $\Gamma$  είναι μικρό. **Η δεύτερη περιοχή** ορίζεται από την κατάσταση συντονισμού:  $eV / 2 = \epsilon_0$  (V), δηλαδή  $eV = 2\epsilon_0$  (βλέπε Σχ. 2.6(b)), όπου το επίπεδο είναι ευθυγραμμισμένο με το χημικό δυναμικό ενός από τα δύο ηλεκτρόδια. Εδώ, όταν η τάση προσεγγίζει αυτή την κατάσταση, το ρεύμα αυξάνεται σημαντικά. Τέλος, όταν η τάση είναι μεγαλύτερη από  $2|\epsilon_0| + \Gamma$ , το ρεύμα έρχεται σε κορεσμό στη τιμή που δίδεται από το  $I_{SAT}$  όπως έχει οριστεί πιο πάνω (βλέπε Σχ. 2.6(c)).



Σχ. 2.6 Εξάρτηση της τάσης από το ευθύγραμμο επίπεδο στο μοντέλο συντονισμού σήραγγας (resonant tunnelling model) για συμμετρική σύζευξη. (α) Περιοχή Μηδενικής τάσης, (b) Κατάσταση συντονισμού όπου το επίπεδο είναι ευθυγραμμισμένο με το χημικό δυναμικό του ενός από τα δύο ηλεκτρόδια και (c) Περιοχή μεγάλης τάσης όπου το ρεύμα έρχεται σε κορεσμό. Το επίπεδο έχει μια πεπερασμένη διεύρυνση που δίνεται από το  $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$  [15].

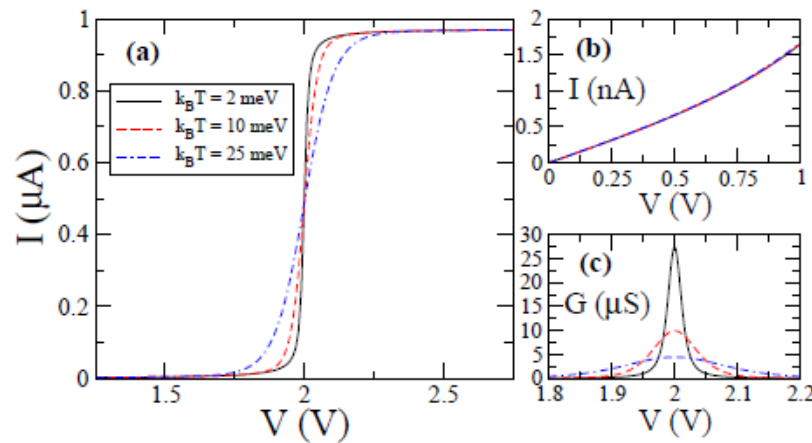
## 2.7 Εξάρτηση του Ρεύματος από τη Θερμοκρασία

Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα, η εξάρτηση του ρεύματος από τη θερμοκρασία είναι ένα βασικό ζήτημα για τον προσδιορισμό του μηχανισμού μεταφοράς. Πιο συγκεκριμένα, καταλήξαμε αρχικά στο συμπέρασμα ότι οι καμπύλες I-V που δεν εξαρτώνται από τη θερμοκρασία είναι μια υπογραφή του συνεκτικού φαινομένου σήραγγας (coherent tunnelling). Σε αυτή την ενότητα θα δείξουμε ότι το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται από το μοντέλο συντονισμού σήραγγας (resonant tunnelling model), αν και θα δείξουμε ότι το η συνεκτική μεταφορά μπορεί επίσης να οδηγήσει σε καμπύλες I-V με εξάρτηση στη θερμοκρασία.

Πολύ γενικά, αν η μεταφορά είναι συνεκτική (coherent), ο τύπος Landauer, μας λέει ότι η εξάρτηση του ρεύματος ή της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία καθορίζεται από την ενεργειακή εξάρτηση του συντελεστή μετάδοσης, η οποία συνήθως δεν είναι πολύ έντονη. Έτσι, η εξάρτηση από τη θερμοκρασία στο όριο της συνεκτικής μεταφοράς (coherent regime), εάν υπάρχει, αναμένεται να είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας σε κάποια δύναμη, (σε αντίθεση, όπως θα δούμε με την εκθετική συμπεριφορά στο μη συνεκτικό όριο (incoherent hopping regime) που λαμβάνει χώρα σε μεγάλα μόρια. Στη συγκεκριμένη περίπτωση του

μοντέλου συντονισμού σήραγγας (resonant tunnelling model), είναι εύκολο να δούμε ότι εάν η μετάδοση είναι ενεργειακά ανεξάρτητη στο ενεργειακό παράθυρο που ελέγχεται από την τάση, τότε το ρεύμα είναι ευαίσθητο στη θερμοκρασία. Αυτό είναι ακριβώς ότι συμβαίνει σε χαμηλές τιμές της τάσης, όταν το επίπεδο βρίσκεται πολύ πάνω (ή κάτω) την ενέργεια Fermi (ενέργεια ισορροπίας) του συστήματος. Ως εκ τούτου, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το ρεύμα (και επίσης η αγωγιμότητα) είναι ανεξάρτητα της θερμοκρασίας σε μια κατάσταση μη-συντονισμού (off resonant situation).

Η συμπεριφορά αλλάζει όταν η μεταφορά πραγματοποιείται σε συντονισμό. Σε αυτήν την περίπτωση, εάν η θερμοκρασία είναι συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από το  $\Gamma$ , το ρεύμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Αυτό απεικονίζεται στο Σχ. 2.7 όπου φαίνονται οι καμπύλες I-V και η αντίστοιχη διαφορική αγωγιμότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το πλάτος του συντονισμού. Όπως μπορεί κανείς να δει, το ρεύμα και η αγωγιμότητα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία για τάσεις που οδηγούν σε συντονισμό (resonant conditions), ενώ σε χαμηλές τάσεις έχουμε ανεξαρτησία από την θερμοκρασία (βλέπε Σχ. 2.7(b)).



Σχ. 2.7 (α) Χαρακτηριστικά τάσης- ρεύματος που υπολογίζονται με το μοντέλο συντονισμού σήραγγας (resonant tunnelling model) για διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι τιμές των παραμέτρων είναι:  $\Gamma_L = \Gamma_R = 2 \text{ meV}$  και  $\epsilon_0 = 1 \text{ eV}$ . (β) Περιοχή χαμηλής τάσης και μη-συντονισμού (off-resonant regime). Παρατηρούμε ότι το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία. (γ) Η αντίστοιχη διαφορική αγωγιμότητα συναρτήσει της τάσης [15].

Μπορούμε να μελετήσουμε την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία μέσα στο γραμμικό σύστημα. Από πιο πάνω εξισώσεις, μπορούμε να αποδείξουμε ότι η αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση,

$$G(T) = \left( \frac{2e^2}{h} \right) \frac{1}{4k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{4\Gamma_L \Gamma_R}{(E - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2} \right] \frac{1}{\cosh^2(\beta E / 2)} dE \quad \text{Εξ. 2.17}$$

όπου  $\beta=1/k_B T$ . Υπάρχουν δύο περιπτώσεις στις οποίες μπορούμε να πάρουμε μια αναλυτική έκφραση από την πιο πάνω σχέση. Αρχικά, αν είμαστε σε μια κατάσταση μη-συντονισμού (off-resonant situation) όπου  $|\varepsilon_0| \gg \Gamma, k_B T$ , τότε η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και δίνεται από,

$$G = \left( \frac{2e^2}{h} \right) \frac{4\Gamma_L \Gamma_R}{\varepsilon_0^2} \quad \text{Εξ. 2.18}$$

Από την άλλη, σε μια κατάσταση ασθενούς σύζευξης ( $\Gamma \ll k_B T$ ) η γραμμική αγωγιμότητα γίνεται,

$$G(T) = \left( \frac{2e^2}{h} \right) \frac{\pi \Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma} \frac{1}{k_B T \cosh^2(\beta \varepsilon_0 / 2)} \quad \text{Εξ. 2.19}$$

Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το όριο η αγωγιμότητα αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Αυτό φαίνεται και από το Σχ. 2.7(c).

## 2.8 Συμμετρία στις καμπύλες I-V

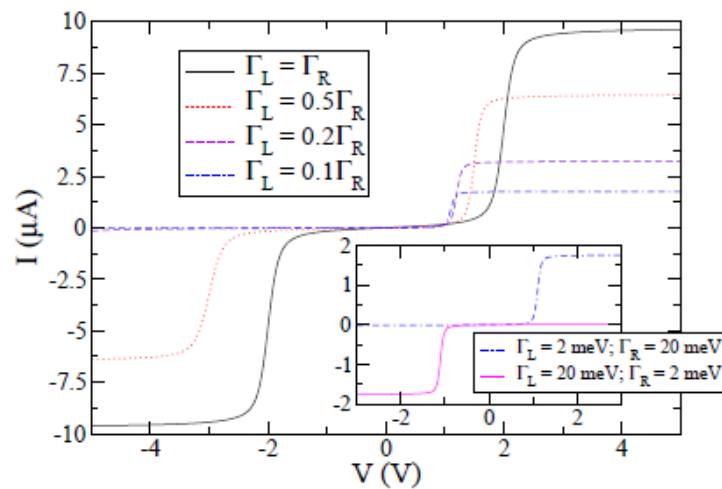
Η συμμετρία των καμπυλών I-V σε σχέση με την αναστροφή της τάσης έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ιστορία της μοριακής ηλεκτρονικής.

Τώρα, θα δούμε τι μπορεί να μας διδάξει το μοντέλο συντονισμού σήραγγας (resonant tunnelling model) για τη συμμετρία των καμπυλών I-V. Ας εξετάσουμε μια ασύμμετρη κατάσταση, όπου το μόριο είναι διαφορετικά συζευγμένο με τα αριστερά και δεξιά ηλεκτρόδια. Εάν τα  $\Gamma_L$  και  $\Gamma_R$  είναι διαφορετικά, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η τάση πέφτει στις διεπιφάνειες ανάλογα με τον λόγο των  $\Gamma_L$  και  $\Gamma_R$ . Αυτό, μπορεί να μοντελοποιηθεί αν θεωρήσουμε ότι η εξάρτηση της θέσης του επιπέδου από την τάση είναι της μορφής:  $\epsilon_0(V) = \epsilon_0 + (eV / 2) (\Gamma_L - \Gamma_R) / \Gamma$ . Αυτή η έκφραση αντανακλά το γεγονός ότι εάν μία από τις τιμές είναι πολύ μεγαλύτερη από την άλλη, τότε το επίπεδο ακολουθεί την μετατόπιση του χημικού δυναμικού του ηλεκτροδίου  $\mu_{L,R}$  το οποίο είναι καλύτερα συζευγμένο.

Με αυτό το μοντέλο, μπορούμε να υπολογίσουμε τις καμπύλες I-V. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχ. 2.8. Εδώ, οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές του λόγου  $\Gamma_L / \Gamma_R$ . Όπως μπορούμε να δούμε, όταν ο λόγος αυτός ένα διαφορετικός του 1, οι καμπύλες I-V γίνονται πολύ ασύμμετρες και εμφανίζεται μια επιθυμητή συμπεριφορά ανόρθωσης. Παρατηρούμε ότι η πολικότητα των καμπυλών μπορεί να ελέγχεται με την ανταλλαγή των τιμών των συντελεστών σκέδασης σε μια ασύμμετρη κατάσταση, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.8.

Είναι εύκολο να καταλάβουμε το σχήμα των καμπυλών I-V στο Σχ. 2.8. Για παράδειγμα, αν επικεντρωθούμε στην κατάσταση όπου  $\Gamma_L \ll \Gamma_R$ , το επίπεδο μετατοπίζεται με την τάση ως  $\epsilon_0(V) = \epsilon_0 - eV / 2$ , δηλαδή ακολουθεί το χημικό δυναμικό του δεξιού ηλεκτροδίου  $\mu_R$ . Τότε, η κατάσταση συντονισμού (resonant condition) επιτυγχάνεται για θετικές τάσεις, όταν η ενέργεια Fermi του αριστερού ηλεκτροδίου είναι ευθυγραμμισμένη με το επίπεδο, δηλαδή όταν  $eV / 2 = \epsilon_0 - eV / 2$ , πράγμα που συνεπάγεται ότι  $\epsilon_0 = eV$ . Για αρνητικές τάσεις, καθώς το επίπεδο ακολουθεί το δεξιό ηλεκτρόδιο, η κατάσταση συντονισμού δεν θα επιτευχθεί ποτέ και, στη συνέχεια, το ρεύμα είναι πολύ χαμηλότερο από ότι για τις θετικές τάσεις. Τα επιχειρήματα αυτά εξηγούν την καμπύλη στο Σχ. 2.8 για  $\Gamma_L = 0.1\Gamma_R$ . Χρησιμοποιώντας παρόμοια επιχειρήματα, μπορούμε εύκολα να εξηγήσουμε τις άλλες καμπύλες στο σχήμα αυτό.

Αξίζει να επισημανθεί ότι η ασυμμετρία στη σύζευξη μπορεί να οφείλεται σε εξωγενείς παράγοντες, όπως μια διαφορετική σύζευξη μεταξύ του αριστερού και του δεξιού ηλεκτροδίου που οφείλεται σε ασύμμετρη διαμόρφωση του μοριακού κόμβου, ή μπορεί να οφείλεται σε κάτι εγγενές, όπως η γεωμετρία του υπό διερεύνηση μορίου. Έτσι, για παράδειγμα, ένα ασύμμετρο μόριο έχει μοριακά τροχιακά με ασύμμετρη κατανομή φορτίου. Αυτό προκαλεί μια διαφορετική σύνδεση με τα ηλεκτρόδια, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε ένα ασύμμετρο προφίλ τάσης. Και στις δύο περιπτώσεις, το τελικό αποτέλεσμα είναι η παρατήρηση των ασύμμετρων καμπυλών I-V.

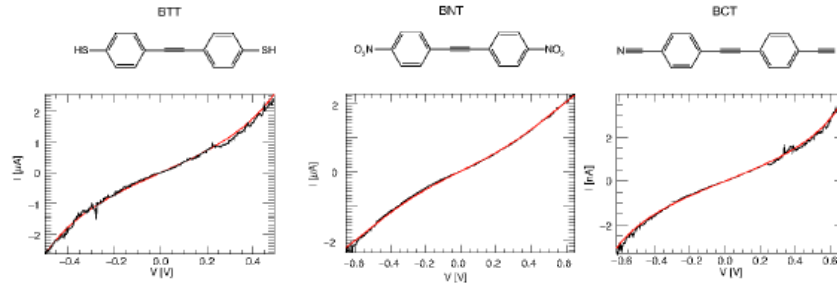


Σχ. 2.8 Χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης στο μοντέλο συντονισμού σιράγγας (*resonant tunnelling model*) για μια ασύμμετρη κατάσταση με  $\epsilon_0 = 1 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_R = 20 \text{ meV}$  και σε θερμοκρασία δωματίου ( $k_B T = 25 \text{ meV}$ ). Οι διάφορες καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές του αριστερού συντελεστή σκέδασης  $\Gamma_L$  [15].

## 2.9 Μοντέλο Συντονισμού Σήραγγας (resonant tunnelling model) σε λειτουργία

Μετά την εκτενή συζήτηση των προηγούμενων ενοτήτων σχετικά με τα χαρακτηριστικά των μεταφορών που μπορεί να εξαχθούν από το μοντέλο συντονισμού σήραγγας (resonant tunnelling model), θα πρέπει να δούμε αν το μοντέλο αυτό δουλεύει πραγματικά.

Ως παράδειγμα, οι Zotti et al [17] έδειξαν ότι οι καμπύλες I-V μεμονωμένων μορίων tolane που προσκολλώνται σε ηλεκτρόδια χρυσού μέσω διαφορετικών ομάδων αγκίστρωσης μπορεί να προσαρμοστούν με ακρίβεια σε ένα μοντέλο συντονισμού σήραγγας. Στο Σχ. 2.9 δείχνουμε τυπικά παραδείγματα αυτών των I-Vs για τρία διαφορετικά μόρια μαζί με τις αντίστοιχες προσαρμογές στο μοντέλο. Οι καμπύλες σε αυτό το σχήμα αντιστοιχούν σε συμμετρικά I-Vs, αλλά και σε ασύμμετρες καμπύλες που προσαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας τις ιδέες της προηγούμενης ενότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτές οι καμπύλες I-V δεν θα μπορούσαν να περιγραφούν τόσο καλά με άλλα μοντέλα όπως αυτό του Simmons (Ενότητα 2.4) [14]. Από την άλλη πλευρά, όπως μπορεί κανείς να δει στο σχήμα, οι τιμές του συντελεστή σκέδασης ( $\Gamma = \Gamma_L = \Gamma_R$ ) ποικίλουν ανάλογα με την ομάδα αγκίστρωσης, που χρησιμοποιείται για να δεσμεύσει τα μόρια. Αξίζει να σημειώσουμε επίσης ότι ο Zotti et al έδειξαν από υπολογισμούς (density functional Theory DFT), ότι ήταν δικαιολογημένη η χρήση του μοντέλου συντονισμού σήραγγας. Για να είμαστε ακριβείς, έδειξαν ότι η μεταφορά σε αυτά τα μόρια κυριαρχείται από ένα-μοριακό τροχιακό που προκαλεί συντονισμό Breit-Wigner (Breit-Wigner resonance) κοντά στην ενέργεια Fermi. Ειδικότερα, η μεταφορά βρέθηκε να κυριαρχείται από το HOMO στην περίπτωση του thiolated molecule, ενώ το LUMO βρέθηκε να είναι υπεύθυνο για την αγωγιμότητα σε άλλες δύο περιπτώσεις με ομάδες nitro και cyano (ή nitril).



Σχ. 2.9 Καμπύλες I-V με μοριακούς κόμβους μορίων *tolane*. Τα μόρια που διερευνήθηκαν φαίνονται στο άνω σχήμα: 4,4'-bisthiotolane (BTT), 4,4'-bisnitrotolane (BNT) και 4,4'-biscyanotolane (BCT). Οι μαύρες γραμμές στα γραφήματα αντιστοιχούν στα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ οι κόκκινες γραμμές προβλέπονται με το *resonant tunnelling model*. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στις προσαρμογές αυτών των συμμετρικών καμπυλών ( $\Gamma = \Gamma_L = \Gamma_R$ ) είναι :  $\Gamma = 42 \text{ meV}$  και  $\epsilon_0 = 404 \text{ meV}$  για BTT,  $\Gamma = 93 \text{ meV}$  και  $\epsilon_0 = 271 \text{ meV}$  για BNT και  $\Gamma = 1,8 \text{ meV}$  και  $\epsilon_0 = 558 \text{ meV}$  για BCT [15].

## 2.10 Εξάρτηση Αγωγιμότητας από το Μήκος

Ένα από τα πιο μελετημένα θέματα μοριακής ηλεκτρονικής είναι η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το μήκος των μοριακών κόμβων. Τυπικά τα πειράματα περιορίζονται σε χαμηλές τιμές της τάσης (όριο μη-συντονισμού, *off-resonant regime*), αλλά υπάρχουν επίσης μελέτες σχετικές με την επίδραση μιας πεπερασμένης τιμής της τάσης στην εξάρτηση από το μήκος. Μια σειρά από μόρια, όπως *alkanes*, *oligophenylenes*, *oligothiophenes*, κλπ, έχουν μελετηθεί εκτενώς με διαφορετικές τεχνικές [18]. Το πιο κοινό εύρημα είναι ότι η αγωγιμότητα φθίνει εκθετικά με το μήκος του μορίου,  $L$ , ως,

$$G(L) = Ae^{-\beta L} \quad \text{Εξ. 2.20}$$

όπου ο συντελεστής εξασθένησης,  $\beta$ , εξαρτάται από τον τύπο του μορίου, την παρουσία πλευρικών ομάδων και από την τάση πόλωσης (και όχι τόσο πολύ από την ομάδα αγκίστρωσης). Εδώ, το  $A$  είναι απλά μια σταθερά που καθορίζει την τάξη μεγέθους της

αγωγιμότητας. Τυπικές τιμές του  $\beta$  κυμαίνονται από  $0.2 - 0.4 \text{ A}^{-1}$  για συζευγμένα μόρια σε  $0.8 - 1.2 \text{ A}^{-1}$  για αρωματικές ενώσεις.

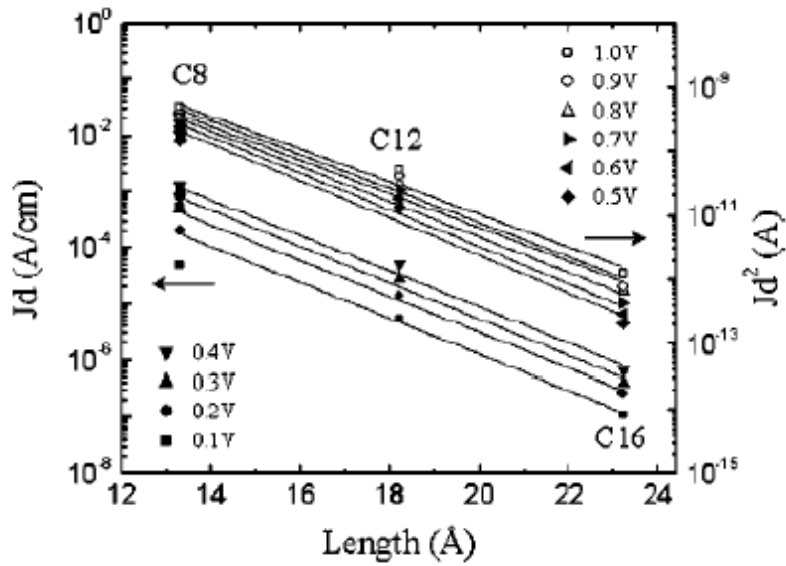
Η εκθετική εξάρτηση από το μήκος αναμένεται σχεδόν σε κάθε μοντέλο σήραγγας. Έτσι, για παράδειγμα, από το μοντέλο Simmons (Ενότητα 2.4) [14] περιμένει κανείς σε χαμηλές τάσεις (LV) εξάρτηση από το μήκος του τύπου  $G \propto (1/L) \exp(-\beta_{LV}L)$ , όπου  $\beta_{LV}$  είναι ένας συντελεστής ανεξάρτητος της τάσης που δίνεται από τον τύπο,

$$\beta_{LV} = \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \alpha \sqrt{\phi_B} \quad \text{Εξ. 2.21}$$

όπου όπως αναφέραμε και πριν το  $\phi_B$  είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού,  $m$  είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και  $\alpha$  είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από το ακριβές σχήμα του φράγματος. Για ψηλές τιμές της τάσης (HV) (π.χ.  $eV > \phi_B$ ) ο συντελεστής  $\beta$  εξαρτάται από την τάση ως,

$$\beta_{HV} = \beta_{LV} \left( 1 - \frac{eV}{2\phi_B} \right)^{1/2} \quad \text{Εξ. 2.22}$$

Έχουμε δείξει ένα τυπικό πειραματικό παράδειγμα αυτού του τύπου της εξάρτησης από το μήκος στο Σχ. 2.10. Σε αυτό το πείραμα το ρεύμα, μέσω μιας μονοεπιφάνειας (monolayer) από μόρια alkanethiols, μετρήθηκε για διαφορετικές τάσεις. Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικές αλυσίδες μορίων alkanethiols:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$  με  $n = 8, 12, 16$ , που υποδηλώνονται ως C8, C12 και C16. Η πυκνότητα ρεύματος έχει κανονικοποιηθεί σύμφωνα με το μοντέλο Simmons και όπως μπορεί να φανεί, η προσαρμογή είναι ικανοποιητική. Από την άλλη πλευρά, προκειμένου να συγκριθεί με άλλα αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, οι συγγραφείς εκτέλεσαν προσαρμογή στην Εξ. 2.20. Έλαβαν μία τιμή του  $\beta$  από  $0.83$  έως  $0.72 \text{ A}^{-1}$  στην περιοχή τάσης από  $0.1$  έως  $1.0 \text{ V}$ .



Σχ. 2.10 Εξάρτηση του ρεύματος (που περνά από μια μονοεπιφάνεια από alkanethiols) από το μήκος των μορίων της μονοεπιφάνειας. Το σχήμα δείχνει μια γραφική παράσταση  $\log$  της πυκνότητας ρεύματος σήραγγας (tunnelling current density) πολλαπλασιαζόμενη με το μοριακό μήκος, το οποίο συμβολίζεται ως  $d$  σε αυτό το γράφημα, σε χαμηλές τάσεις, και  $d^2$  σε υψηλές τάσεις. Οι γραμμές μέσω των σημείων είναι γραμμικές προσαρμογές των δεδομένων [19].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### 3. Μηχανισμός Θερμικής Μεταπήδησης (Hopping)

Ένα από τα κεντρικά θέματα του παρόντος Κεφαλαίου είναι η ανάλυση της μεταφοράς φορτίου σε καταστάσεις στις οποίες η συνοχή φάσης χάνεται εντελώς μέσα στον μοριακό κόμβο. Αυτό το μη-συνεκτική όριο περιγράφει τη μετάβαση, όταν ο χρόνος διάσχισης σήραγγας (tunnelling traversal time) είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τη χρονική κλίμακα που συνδέεται με τις μη-ελαστικές αλληλεπιδράσεις. Προφανώς, αυτό γίνεται πιο πιθανό καθώς το μήκος του μοριακού κόμβου αυξάνεται. Στην ακραία περίπτωση κατά την οποία ο μη-ελαστικός χρόνος σκέδασης (inelastic scattering time) είναι πολύ μικρότερος από τον χρόνο διάσχισης σήραγγας (tunnelling traversal time), το ρεύμα μεταφέρεται από ηλεκτρόνια που μεταπηδούν διαδοχικά από ένα τμήμα (εντοπισμένη κατάσταση) του μορίου στο άλλο με μη-συνεκτικό τρόπο. Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς αναφέρεται επίσης ως **περιοχή μεταπήδησης (hopping regime)**.

Σε μακριά μόρια, ιδίως σε βιολογικά, υπάρχουν πρόσθετα ζητήματα που πρέπει να εξεταστούν κατά την εξερεύνηση της ηλεκτρονικής μεταφοράς μέσω αυτών. Έτσι, για παράδειγμα, το περιβάλλον (διαλύτης, ατμόσφαιρα, κλπ) στο οποίο διεξάγονται τα πειράματα παίζει καθοριστικό ρόλο.

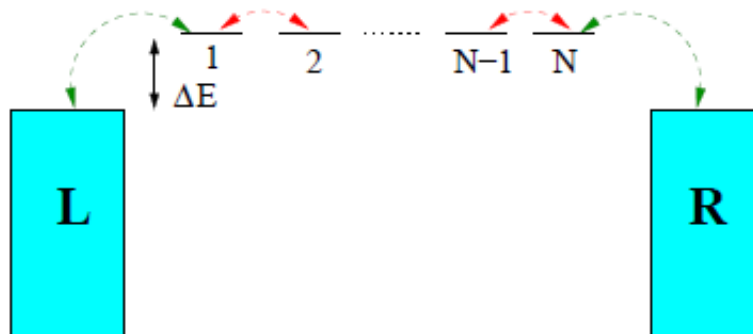
Στην Ενότητα 3.1 θα περιγράψουμε τα χαρακτηριστικά του μηχανισμού μεταφοράς μεταπήδησης. Στη συνέχεια, στην Ενότητα 3.2 θα περιγράψουμε ορισμένα αντιπροσωπευτικά παραδείγματα των πειραμάτων στα οποία μελετήθηκε ο μηχανισμός.

### 3.1 Χαρακτηριστικά του Μηχανισμού Θερμικής Μεταπήδησης

Το ερώτημα που θέλουμε να αντιμετωπίσουμε σε αυτή την ενότητα είναι: Πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε την εμφάνιση του μηχανισμού σε ένα πείραμα; Όπως είδαμε στην Ενότητα 2.10, η συνεκτική μεταφορά μέσω καταστάσεων καταστάσεις μη-συντονισμού δίνει γραμμική αγωγιμότητα που έχει μια εκθετική εξάρτηση από το μήκος του μορίου και που είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία  $G(L) = Ae^{-\beta L}$ . Η περιοχή θερμικής μεταπήδησης, ωστόσο, χαρακτηρίζεται από τα δύο εξής χαρακτηριστικά :

- Η αγωγιμότητα φθίνει αντιστρόφως ανάλογα του μήκους του μοριακού σύρματος.
- Η αγωγιμότητα εξαρτάται εκθετικά από την θερμοκρασία ως  $\exp(-\Delta E / k_B T)$ , όπου  $\Delta E$  είναι μία ενέργεια ενεργοποίησης που εξαρτάται από το υπό μελέτη σύστημα.

Τώρα, θα συζητήσουμε ένα απλό μοντέλο που δείχνει από πού προέρχονται αυτά τα δύο χαρακτηριστικά. Το μοντέλο για ένα κόμβο μετάλλου-μορίου-μέταλλο, αναπαριστάται σχηματικά στο Σχ. 3.1. Εδώ, η μοριακή γέφυρα έχει  $N$  μέρη (με εντοπισμένες καταστάσεις-στάθμες και ηλεκτρονιακές συζεύξεις ανάμεσά τους). Ο μηχανισμός μεταφοράς μέσω θερμικής μεταπήδησης περιγράφεται από ρυθμούς μεταφοράς  $k_{ij}$  (από την κατάσταση  $j$  στη κατάσταση  $i$ ). Για λόγους απλότητας, υποθέτουμε ότι όλες οι καταστάσεις έχουν την ίδια ενέργεια, η οποία διαφέρει κατά  $\Delta E$  από την ενέργεια Fermi (ενέργεια ισορροπίας) των αγωγών.



Σχ. 3.1 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου που περιγράφει στο μηχανισμό μεταφοράς με θερμική μεταπήδηση μέσω ενός μοριακού κόμβου. Εδώ, κάθε εντοπισμένη ηλεκτρονιακή

στάθμη  $j$  στην περιοχή  $j$  του μορίου (επίπεδες γραμμές) συνδέεται με την πλησιέστερες στάθμες με ρυθμό μεταφοράς  $k_{j, j \pm 1}$  (διακεκομμένες γραμμές με βέλη). Αριστερά και δεξιά φαίνονται οι μεταλλικές καταστάσεις των ηλεκτροδίων και  $\Delta E$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης [20].

Σε αυτό το μοντέλο το ρεύμα μεταξύ των καταστάσεων  $j$  και  $j + 1$  προσδιορίζεται από το ρυθμό  $k_{j, j+1}$  και τις πιθανότητες το εύρεσης του φορτίου στις αντίστοιχες στάθμες  $P_j$  και  $P_{j+1}$ :

$$I_j = e(k_{j+1,j}P_j - k_{j,j+1}P_{j+1}) \quad \text{Εξ. 3.1}$$

Οι ρυθμοί ακολουθούν τις ακόλουθες εξισώσεις,

$$\begin{aligned} \dot{P}_1 &= -(k_{0,1} + k_{2,1})P_1 + k_{1,0}P_0 + k_{1,2}P_2 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \dot{P}_j &= -(k_{j-1,j} + k_{j+1,j})P_j + k_{j,j-1}P_{j-1} + k_{j,j+1}P_{j+1} \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \dot{P}_N &= -(k_{N-1,N} + k_{N+1,N})P_N + k_{N,N-1}P_{N-1} + k_{N,N+1}P_{N+1} \end{aligned} \quad \text{Εξ. 3.2}$$

όπου  $\dot{P}_j$  σημαίνει  $dP_j / dt$ ,  $P_0 = f_L$  και  $P_{N+1} = f_R$ ,  $f_{L,R}$  είναι οι συναρτήσεις Fermi που περιγράφουν τις καταλήψεις ηλεκτρονίων στα αριστερά και δεξιά ηλεκτρόδια. Ενδιαφερόμαστε για περιπτώσεις στάσιμου ρεύματος όπου  $\dot{P}_j = 0$ . Σε αυτή την περίπτωση, οι προηγούμενες κινητικές εξισώσεις συνδυάζονται στις ακόλουθες αλγεβρικές εξισώσεις,

$$(k_{0,1} + k_{2,1})P_1 = k_{1,0}P_0 + k_{1,2}P_2$$

·  
·

$$(k_{j-1,j} + k_{j+1,j})P_j = k_{j,j-1}P_{j-1} + k_{j,j+1}P_{j+1}$$

Εξ. 3.3

·  
·

$$(k_{N-1,N} + k_{N+1,N})P_N = k_{N,N-1}P_{N-1} + k_{N,N+1}P_{N+1}$$

Ως περαιτέρω απλοποίηση, υποθέτουμε ότι όλοι οι εσωτερικοί ρυθμοί στο μόριο γέφυρα είναι ίσοι:  $k_{j,j \pm 1} = k$ . Επιπλέον, η λεπτομερής κατάσταση ισορροπίας οδηγεί στις ακόλουθες σχέσεις για τους ρυθμούς ,

$$k_{1,0} = k_L e^{-(\Delta E - eV)/k_B T}, \quad k_{0,1} = k_L$$

$$k_{N,N+1} = k_R e^{-\Delta E/k_B T}, \quad k_{N+1,N} = k_R$$

Εξ. 3.4

Εδώ, έχουμε λάβει υπόψη την επίδραση στην ενέργεια ενεργοποίησης,  $\Delta E$ , της τάσης πόλωσης,  $V$ , η οποία υποθέτουμε εφαρμόζεται στο αριστερό ηλεκτρόδιο.

Είναι εύκολο να λύσουμε τις πιο πάνω εξισώσεις και να δείξουμε ότι το ρεύμα δίνεται από,

$$I = e \frac{e^{-\Delta E/k_B T}}{[1/k_L + 1/k_R + (N-1)/k]} \left[ e^{eV/k_B T} f_L - f_R \right]$$

Εξ. 3.5

Επίσης, η αντίστοιχη γραμμικά αγωγιμότητα μπορεί να εκφραστεί ως,

$$G = \frac{e^2}{k_B T} \frac{e^{-\Delta E/k_B T}}{[1/k_L + 1/k_R + (N-1)/k]}$$

Εξ. 3.6

Εδώ, για λόγους απλότητας, έχουμε παραμελήσει την εξάρτηση από τη θερμοκρασία που προέρχεται από τις συναρτήσεις Fermi των αγωγών.

Από την προηγούμενη εξίσωση μπορεί κανείς να παρατηρήσει τα δύο χαρακτηριστικά που περιγράφονται στην αρχή της παρούσας ενότητας. Πρώτον, παρατηρούμε ότι η αγωγιμότητα φθίνει αντιστρόφως ανάλογα ως προς τον αριθμό των καταστάσεων και ως εκ τούτου ως το μήκος της μοριακής γέφυρας. Αυτό δεν είναι τίποτα άλλο παρά ο κλασικός νόμος του Ohm, ο οποίος είναι συνέπεια της απώλειας της κβαντικής συνοχής. Από την άλλη πλευρά, η αγωγιμότητα εξαρτάται εκθετικά από την θερμοκρασία, όπως και σε κάθε θερμική διαδικασία. Στο συγκεκριμένο μοντέλο, η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα στις διεπιφάνειες μετάλλου-μορίου, αλλά σε γενικές γραμμές μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε σημείο κατά μήκος της σύνδεσης (δηλ. η ρυθμοί  $k_{j,j \pm 1} = k$ ).

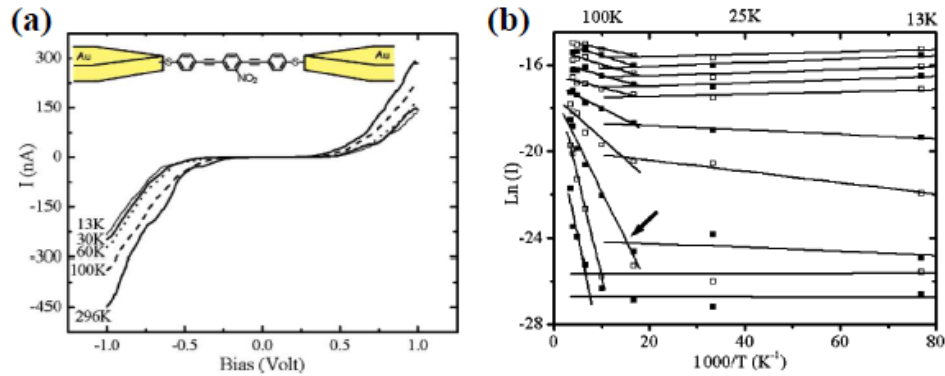
Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοντέλο αυτό παρέχει μόνο ένα απλό επιχειρήμα για να καταλάβουμε την προέλευση των κύριων χαρακτηριστικών του μηχανισμού θερμικής μεταπήδησης (hopping), αλλά δεν μπορεί κανείς να περιμένει ποσοτικές προβλέψεις από αυτό. Ένα σημαντικό ζήτημα, που αυτό το μοντέλο αποτυγχάνει να περιγράψει, είναι η μετάβαση από μια συνεκτική σε μη-συνεκτική συμπεριφορά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μήκους της μοριακής γέφυρας. Μια τέτοια μετάβαση, έχει περιγραφεί από διάφορους συγγραφείς, χρησιμοποιώντας, για παράδειγμα, τον φορμαλισμό πίνακα πυκνότητας (reduced density matrix formalism) [21].

## 3.2 Μεταφορά Θερμικής Μεταπήδησης σε μοριακούς κόμβους:

### Πειραματικά παραδείγματα

Η παρατήρηση της μεταφοράς θερμικής μεταπήδησης σε μόνο-μοριακούς κόμβους έγινε αρχικά από τον Selzer et al [22]. Οι συγγραφείς μελέτησαν τη μεταφορά μέσω μορίων 1-nitro-2,5-di (phenylethynyl -4'- mercapto) benzene (βλέπε Σχ. 3.2(a)). Σε αυτό το πείραμα, οι μετρήσεις I-V ελήφθησαν σε μία περιοχή θερμοκρασιών από 13 έως 296 K και σε ένα εύρος πόλωσης  $\pm 1$  V.

Ένα αντιπροσωπευτικό σύνολο καμπυλών I-V για διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο Σχ. 3.2(a), όπου μπορεί κανείς να δει ότι το ρεύμα είναι αρκετά ευαίσθητο στη θερμοκρασία. Ένα διάγραμμα Arrhenius ( $\ln I$  συναρτήσει του  $1/T$ ) για ένα τυπικό κόμβο φαίνεται στο Σχ. 3.2(b). Εδώ, μπορεί κανείς να δει καθαρά τη μετάβαση από μια μεταφορά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε χαμηλές T, που αναμένεται από το συνεκτικό (coherent) μηχανισμό σήραγγας, σε μια μεταφορά που εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία σε υψηλές T. Η έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία αναμένεται από το μηχανισμό θερμικής μεταπήδησης. Όπως μπορεί κανείς να δει στο Σχ. 3.2(b), η μετάβαση ανάμεσα στις δύο συμπεριφορές μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενη τάση. Όπως επισημαίνουν οι συγγραφείς, μπορεί να υπάρχουν δύο λόγοι για αυτή τη μετατόπιση. Πρώτον, η ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E$  στον όρο  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  του ρεύματος θερμικής μεταπήδησης μειώνεται ως συνάρτηση της τάσης. Επομένως η αύξηση του ρεύματος αρχίζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Δεύτερον, λόγω της θέρμανσης του μορίου από τα διερχόμενα ηλεκτρόνια, η πραγματική (εσωτερική) θερμοκρασία  $T^*$  είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος T, με αποτέλεσμα να φαίνεται ότι η μετάβαση γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία T, ενώ στην πραγματικότητα ο όρος  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  θα έπρεπε να αντικατασταθεί με  $\exp(-\Delta E/k_B T^*)$ .

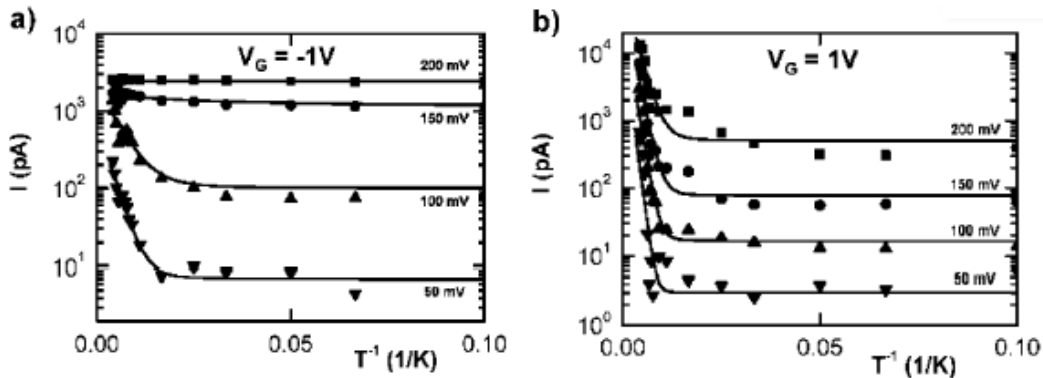


Σχ. 3.2 (α) Ένα σετ καμπυλών I-V για διαφορετικές θερμοκρασίες σε σύνδεσμο Au-μόριο-Au (το μόριο δείχνεται στο γράφημα). (β) Διαγράμματα Arrhenius του  $\ln(I)$  ως προς  $T^{-1}$  ( $K^{-1}$ ) σε διαφορετικές τάσεις. Η αύξηση της τάσης για κάθε καμπύλη είναι 0.1 V, και η χαμηλότερη τάση είναι 0.1 V. Για κάθε καμπύλη η θερμοκρασία μετάβασης από μηχανισμό σήραγγας σε χαμηλές θερμοκρασίες σε μηχανισμό θερμικής μεταπήδησης σε ψηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζεται από τη διασταύρωση μεταξύ των γραμμών (βλέπε, για παράδειγμα, το βέλος για 0.3 V) [20].

Ας αναφέρουμε επίσης ότι η ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E$  σε μηδενική τάση βρέθηκε να είναι 0.13 eV, η οποία είναι πιθανώς πολύ μικρή για να αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην ενέργεια Fermi και στην ενέργεια της κοντινότερης μοριακής στάθμης. Αυτό υποδηλώνει ότι η διαδικασία καθορισμού του ρυθμού στο μηχανισμό θερμικής μεταπήδησης δεν είναι αναγκαστικά η θερμική μεταπήδηση ηλεκτρονίων / οπών από τα ηλεκτρόδια στο μόριο, αλλά μάλλον μια ενδομοριακή διαδικασία μεταπήδησης (κατά μήκος του μορίου).

Παρά το γεγονός ότι τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στα πειράματα του Selzer et al [22] είναι πειστικά, δεν μπορεί κανείς να αποκλείσει εντελώς την ερμηνεία των δεδομένων του Σχ. 3.2 μέσω του μηχανισμού φαινομένου σήραγγας. Όπως εξηγείται στην Ενότητα 2.5, ο εν λόγω μηχανισμός μπορεί επίσης να οδηγήσει σε έντονη εξάρτηση των χαρακτηριστικών I-V από τη θερμοκρασία μέσω των συναρτήσεων Fermi:  $f(E) = [1 + \exp((E - E_F) / k_B T)]^{-1}$ . Αυτό έχει δειχθεί από τον Root et al [23], οι οποίοι ανέφεραν πειραματικά δεδομένα παρόμοια με αυτά του Σχ. 3.2(b) σε μία συσκευή τριών-τερματικών. Πιο συγκεκριμένα, αυτοί οι συγγραφείς ερεύνησαν την εξάρτηση του ρεύματος από την τάση πύλης  $V_G$  και από τη θερμοκρασία  $T$  σε μοριακούς κόμβους που περιείχαν sulphur end-functionalized teracyclohexylidenes. Στο Σχ. 3.3

αναπαράγουμε κάποια από τα αποτελέσματα του Root et al , στα οποία μπορεί κανείς να δει το ρεύμα σε ημιλογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τέσσερις διαφορετικές τάσεις με δύο διαφορετικές τάσεις πύλης  $V_G$ . Παρατηρούμε ότι σε χαμηλές τάσεις, οι καμπύλες του Σχ. 3.3 δείχνουν θερμική μεταφορά σε υψηλή θερμοκρασία και μεταφορά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε χαμηλή θερμοκρασία, δηλαδή, πολύ παρόμοια με το Σχ. 3.2(b). Η θερμοκρασία μετάβασης ανάμεσα στις δύο συμπεριφορές είναι περίπου 150 K στο Σχ. 3.3(α) και μειώνεται ελαφρώς καθώς η τάση αυξάνεται. Η κλίση του  $\ln(I)$  πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης δίνει ενέργεια ενεργοποίησης των 120 meV σε χαμηλή τάση. Η τιμή αυτή μειώνεται με την αύξηση της τάσης.



Σχ. 3.3 Μετρήσεις της εξάρτησης του ρεύματος από τη θερμοκρασία σε τρί-τερματικές μοριακές συνδέσεις με τα μόρια sulfur end-functionalized tercylohexylidenes. Οι διάφορες καμπύλες αντιστοιχούν σε τέσσερις τιμές της τάσης  $V$  όπως δηλώνεται στα σχήματα. Το σχήμα (α) αντιστοιχεί σε μια τάση πύλης  $-1,0$  V και το σχήμα (b) σε  $1,0$  V. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις καλύτερες προσαρμογές με το μοντέλο σήραγγας συντονισμού (resonant tunnelling model)(βλέπε κείμενο) [23].

Οι Root et al [23] χρησιμοποίησαν το απλό μοντέλο συντονισμού σήραγγας (το οποίο περιγράφεται αναλυτικά στις Ενότητες 2.5 - 2.10) για την ανάλυση των δεδομένων τους. Σε αυτό το μοντέλο η εξάρτηση από τη θερμοκρασία προέρχεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi στα ηλεκτρόδια, και το ρεύμα  $I$  αποκτά εξάρτηση από τη θερμοκρασία όταν η θερμική ενέργεια  $k_B T$  δεν είναι πάρα πολύ μικρή, σε σύγκριση με την ενεργειακή διαφορά (ή τη θέση του επιπέδου που μετράται σε σχέση με την ενέργεια Fermi  $E_F$ ). Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.3, οι

συγγραφείς ήταν σε θέση να προσαρμόσουν τα πειραματικά δεδομένα με αυτό το μοντέλο χρησιμοποιώντας ως ρυθμιζόμενες παραμέτρους: τη θέση του επίπεδο  $\epsilon_0$ , και τα ενεργειακά πλάτη  $\Gamma_L$  και  $\Gamma_R$ . Οι δύο τάσεις πύλης στο Σχ. 3.3 ήταν πολύ μακριά από τα σημεία εκφυλισμού, δηλαδή η μεταφορά δεν ήταν εντελώς σε συντονισμό. Σε αυτές τις προσαρμογές που έγιναν, οι τιμές που βρέθηκαν για το  $\epsilon_0$  ήταν πολύ παρόμοιες με την ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E$  που αναφέρεται παραπάνω:  $\Delta E=120$  meV. Η συνολική διεύρυνση του επιπέδου,  $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$ , βρέθηκε να είναι στην περιοχή από 0.1 έως 5 meV και αυξάνεται με την αύξηση της τάσης. Επιπλέον, η αναλογία  $\Gamma / \epsilon_0$  βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-3}$  και  $10^{-2}$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### 4. Φιλοσοφία Πειραμάτων της Ερευνητικής Ομάδας του Weismann

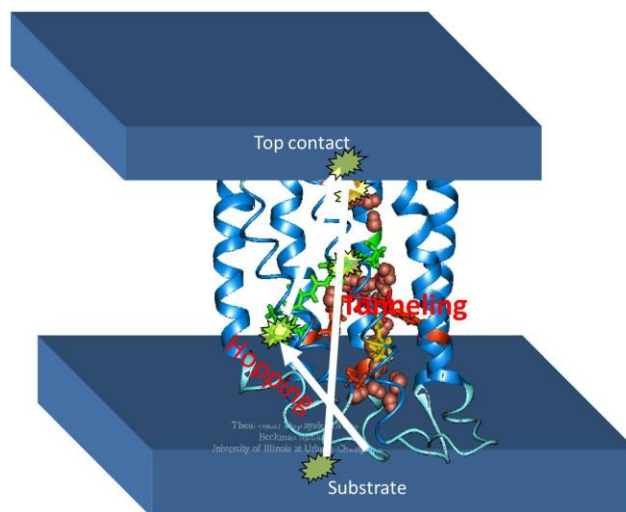
Οι βιολογικές διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι σημαντικές για πολλές βιολογικές λειτουργίες. Οι πρωτεΐνες μεταφοράς ηλεκτρονίων (ΠΜΗ) έχουν κεντρικό ρόλο σε αυτές τις διαδικασίες. Χρόνια έρευνας στη μοριακή βιοφυσική των ΠΜΗ έχει δείξει ότι οι ρυθμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων στις ΠΜΗ μπορούν να ρυθμιστούν μέσω χημικών τροποποιήσεων των ΠΜΗ. Πειραματικές ομάδες στο Ινστιτούτο Weizmann του Ισραήλ κατασκευάζουν βιοηλεκτρονικές διατάξεις (ετεροεπαφές μετάλλου - ΠΜΗ - μετάλλου) με σκοπό να εκμεταλλευτούν τις δυνατότητες ρύθμισης των ρυθμών μεταφοράς ηλεκτρονίων στις ΠΜΗ, έτσι ώστε να μπορέσουν να ρυθμίσουν και την αγωγιμότητα των ετεροεπαφών. Η διατριβή περιγράφει ένα ερευνητικό πρόγραμμα στο διεπιστημονικό τομέα της θεωρητικής βιοηλεκτρονικής με σκοπό να εξηγήσει για πρώτη φορά τα πειραματικά αποτελέσματα των ομάδων του Ινστιτούτου Weizmann. Οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων βρίσκονται στο επίκεντρο των βιολογικών λειτουργιών.

Οι ΠΜΗ είναι συχνά τα λειτουργικά μέρη εκτεταμένων κυτταρικών μοριακών συγκροτημάτων (ονομαζόμενα “αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων”, ΑΜΗ). Οι ΑΜΗ λαμβάνουν μέρος σε βιολογικές διεργασίες μεταφοράς ενέργειας (φωτοσύνθεση, οξειδωτική φωσφορύλιση [24]). Οι ΑΜΗ έχουν μεγάλα μήκη (ακόμη και της τάξης των μm) και είναι σε μεγάλο βαθμό σύμπλοκα από ΠΜΗ. Κάθε ΠΜΗ περιέχουν δότες ηλεκτρονίων (D) και δέκτες ηλεκτρονίων (A) που δρουν ως προσωρινές παγίδες των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων. Οι δότες και δέκτες μπορεί να είναι άτομα μετάλλου ή οργανικά μόρια τα οποία βρίσκονται σε συγκεκριμένες περιοχές μέσα στην ΠΜΗ. Κάθε ηλεκτρόνιο μεταφέρεται διαδοχικά από δότη σε δέκτη με μηχανισμό φαινομένου σήραγγας μέσω της πρωτεΐνης που δρα ως φράγμα δυναμικού για το ηλεκτρόνιο. Η ηλεκτρονική σύζευξη D/A που εξαρτάται από τη δομή της πρωτεΐνης καθορίζουν το ρυθμό μετάβασης από το D στο A. Πειραματικές, θεωρητικές και υπολογιστικές μελέτες των ΠΜΗ έχουν δείξει ότι είναι δυνατόν να συντονιστεί η ροή ηλεκτρονίου, τροποποιώντας: τις

θέσεις και τη φύση των D και A, της ενδιάμεσης δομής της πρωτεΐνης (δηλ. της δομής ανάμεσα στο δότη και στο δέκτη) και το περιβάλλον του διαλύτη.

Οι ΠΜΗ είναι επίσης σημαντικές στη μοριακή ηλεκτρονική. Μια ελκυστική ιδέα είναι να χρησιμοποιηθούν ΠΜΗ ως το μοριακό υλικό σε ηλεκτρονικές συσκευές που φέρουν ρεύμα, δεδομένου ότι η λειτουργία της πρωτεΐνης είναι εξαιρετικά ρυθμιζόμενη (π.χ. με χημική τροποποίηση) και υπάρχει εκτεταμένη γνώση των μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων στις ΠΜΗ. Στη βιολογική δράση τους αυτές οι πρωτεΐνες κατευθύνουν τη ροή των ηλεκτρονίων σε κυτταρικές διεργασίες μετατροπής ενέργειας. Έτσι, η χρήση των ΠΜΗ σε ηλεκτρονικές συσκευές παρέχει ευκαιρίες για τη βελτίωση της λειτουργικότητας της συσκευής.

Οι ομάδες των καθηγητών David Cahen, Israel Pecht και Mudi Sheves στο Ινστιτούτο Weizmann κατασκευάζουν σε υβριδικές ετεροσυνδέσεις μετάλλου – πρωτεΐνης ΠΜΗ - μετάλλου/ημιαγωγού [25]. Κύριος στόχος του ερευνητικού προγράμματος στο Weizmann είναι να ελέγξει την κατεύθυνση και την αποτελεσματικότητα της ροής ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια μετάλλου / ημιαγωγού μέσω της ΠΜΗ (η μέσω κατάλληλα τροποποιημένης ΠΜΗ με εισαγωγή μετάλλου-ατόμου ή οργανικού μορίου που θα δρα προσωρινά ως δότης-δέκτης για τα διερχόμενα ηλεκτρόνια).



Σχ. 4.1 Σχηματική Αναπαράσταση της διάταξης ετεροσύνδεσης μετάλλου – πρωτεΐνης ΠΜΗ - μετάλλου/ημιαγωγού που χρησιμοποιείται από την ομάδα στο Weizmann. Η πρωτεΐνη λειτουργεί ως ένα “ηλεκτρονικό εξάρτημα” για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τη ροή ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια σε μια συγκεκριμένη τιμή της τάσης [26].

**Ετεροσυνδέσεις στερεάς κατάστασης.** Πιο κάτω φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση της διάταξης [25]. Επιφάνεια ΠΜΗ φάρδους μίας ΠΜΗ τοποθετείται σε υπόστρωμα από Si / Οξείδιο Si (στη μονοεπιφάνεια κάθε πρωτεΐνη έχει την ίδια διευθέτηση και σε πολλές περιπτώσεις είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη με το υπόστρωμα). Στην ελεύθερη πλευρά της μονοεπιφάνειας ΠΜΗ τοποθετείται δισκίο χρυσού (Au) ή υδράργυρου (Hg) με τη τεχνική LOFO (lift-off, float-on) και με διάμετρο 500μm (επιφάνεια επαφής 0.2 mm<sup>2</sup>). Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν περίπου 10<sup>9</sup> πρωτεΐνες ανά επαφή υποστρώματος –ΠΜΗ– LOFO. Αυτό είναι πολύ θετικό γιατί η ροή ηλεκτρονίων γίνεται μέσω πολλών ΠΜΗ και οι επαφές δίνουν μεγάλες τιμές ρεύματος (ακόμη και σε πολύ χαμηλές εφαρμοσμένες τάσεις) οι οποίες είναι οι ίδιες για παρόμοιες επαφές υπό την ίδια τάση. Με άλλα λόγια, το δυνατό σημείο στη μέθοδο αυτή είναι η **επαναληψιμότητα** λόγω της μακροσκοπικής επαφής.

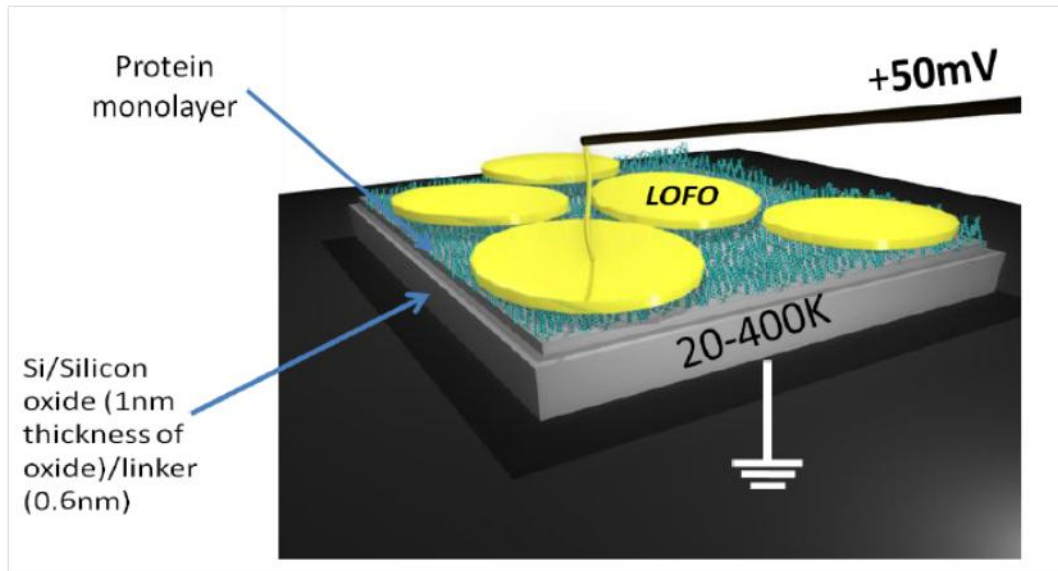
Η πυκνότητα ρεύματος  $J$  που υπολογίζεται, συνδέεται με το ρεύμα  $I_{ss}$  (ρεύμα σταθερής κατάστασης) ως :

$$J = \frac{N_{contact} I_{ss}}{A} \quad \text{Εξ. 4.1}$$

Όπου,  $J$  είναι η πυκνότητα ρεύματος,  $I_{ss}$  είναι το ρεύμα σταθερής κατάστασης,  $N_{contact}$  είναι ο αριθμός μορίων ανά επαφή ( $N_{contact}=3 \times 10^7 - 3 \times 10^{10}$ ) και  $A$  είναι η επιφάνεια επαφής ( $A=0.2 \text{mm}^2$ ).

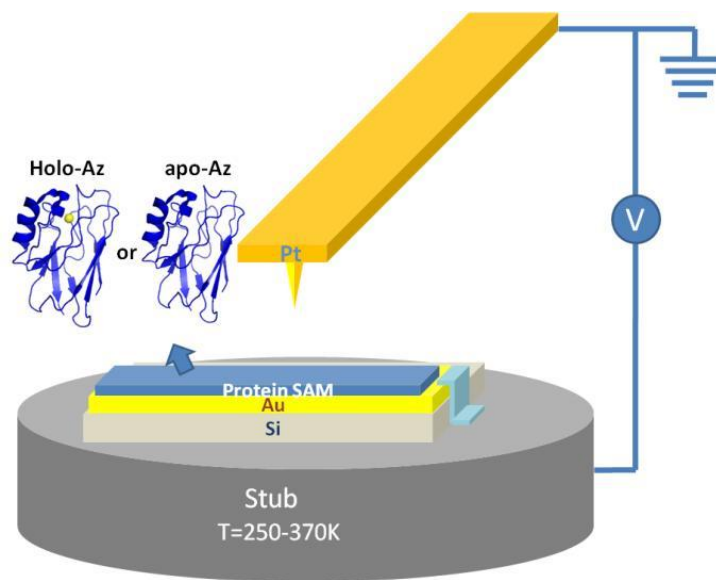
Για τις διατάξεις αυτές γίνονται μετρήσεις ρεύματος-τάσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της δομής της ΠΜΗ. Σε μια εργασία, στην οποία θα επικεντρωθούμε, η ΠΜΗ είναι η πρωτεΐνη Αζουρίνη (Azurin) στην οποία ένα άτομο χαλκού (Cu), συνδεδεμένου ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη στο εσωτερικό της, δρα ως δότης και δέκτης ηλεκτρονίων όταν η Αζουρίνη μεταφέρει ηλεκτρόνια στο κύτταρο. Στην εν λόγω εργασία διερευνάται περαιτέρω ο ρόλος του Cu όταν η Αζουρίνη είναι τοποθετημένη στην ετεροσύνδεση. Συγκρίνεται η ροή ρεύματος υπό τάση για ετεροσυνδέσεις με επιφάνειες από φυσιολογική Αζουρίνη που περιέχει το Cu (HOLLO-

Az) σε σχέση με τη ροή ρεύματος για ετεροσυνδέσεις Αζουρίνης χωρίς το Cu (APO-Az). Μελετώνται επίσης οι ρόλοι των δεσμών υδρογόνου της και του προσανατολισμού της πρωτεΐνης στην ετεροσύνδεση [26],[25].



Σχ. 4.2 Ετεροσύνδεση Si / Οξείδιο Si – ΠΜΗ - μονοστιβάδα (monolayer) - μέταλλο (Au ή Hg). Το εμβαδόν επιφάνειας των μεταλλικών δισκίων είναι  $0.2\text{mm}^2$  πράγμα που σημαίνει ότι οι μετρήσεις περιλαμβάνουν ρεύμα διαμέσου ενός πολύ μεγάλου αριθμού πρωτεϊνών (ίσως μέχρι και  $10^9$  πρωτεΐνες ανά επαφή). Υπό την έννοια αυτή ,η διαμόρφωση είναι πολύ διαφορετική από πειράματα αγωγιμότητας ενός μόνο-μορίου. Επίσης, η μονοστιβάδα διατάσσεται και παρουσιάζει ένα ξηρό περιβάλλον για τις πρωτεΐνες σε αντίθεση με τα βιολογικά (ή ηλεκτροχημικά ) περιβάλλοντα [26].

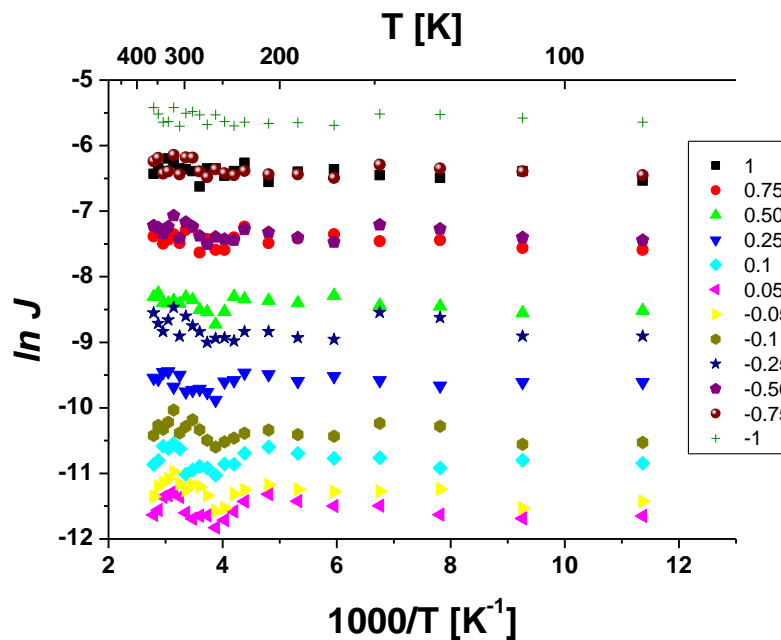
**Αγώγιμος ανιχνευτής AFM (Atomic Force Microscopy) για τη μέτρηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων.** Ένας άλλος τρόπος μέτρησης ρεύματος που χρησιμοποιείται από τη μονάδα του φαίνεται στο Σχ. 4.3. Στις μετρήσεις χρησιμοποιείται ένα αγώγιμο άκρο AFM ως ηλεκτρόδιο νανοκλίμακας το οποίο έρχεται σε επαφή με μια μονοστιβάδα ΠΜΗ που κάθεται σε υπόστρωμα Au. Μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) αυτού του είδους δίνουν το ρεύμα που διέρχεται από πολύ λίγα μόρια και γι' αυτό είναι συμπληρωματικές των μετρήσεων I-V στερεάς κατάστασης (Σχ. 4.2).



Σχ. 4.3 Διασύνδεση Si/ Οξείδιο Si – μέταλλο (Au) – protein SAM (αυτό-συναρμολογούμενη μονοστιβάδα της πρωτεΐνης) – αγώγιμο άκρο AFM [27].

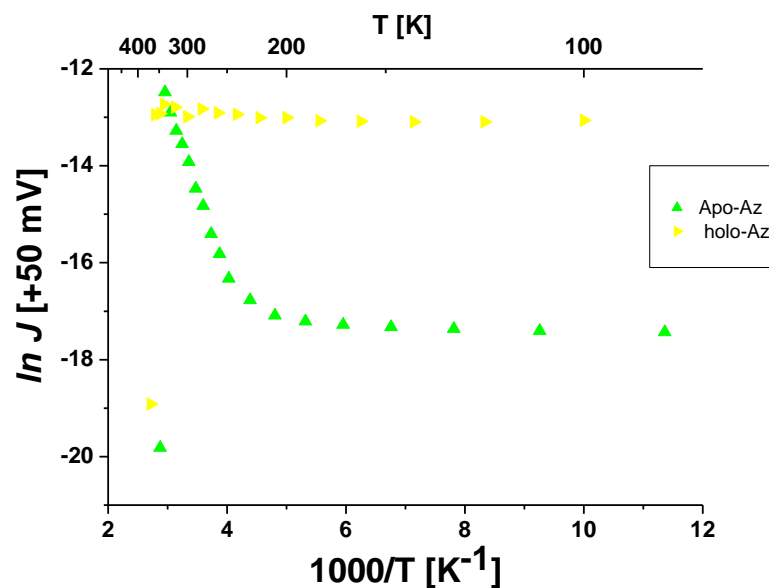
## Σύνοψη πειραματικών των πειραματικών δεδομένων που θα μελετηθούν στα επόμενα κεφάλαια

Στην εργασία [25] περιγράφονται μετρήσεις I-V συναρτήσεως της θερμοκρασίας για ετεροδομές του Σχ. 4.2 που περιέχουν μονοεπιφάνειες ΠΜΗ HOLO-Az (με Cu), ή APO-Az (χωρίς Cu). Για την περίπτωση HOLO-Az παρατηρείται ότι το ρεύμα  $I$  είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας  $T$  για κάθε τάση  $V$  (Σχ. 4.4).



Σχ. 4.4 Πειραματικά αποτελέσματα της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας,  $\ln J$  ως προς  $(1000/T)$ , όπου  $J$  είναι η τρέχουσα πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας. Τα αποτελέσματα είναι για διάφορες τιμές της τάσης  $|V| = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ . [25].

Για την περίπτωση APO-Az το ρεύμα  $I$  είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας και χαμηλό για χαμηλές θερμοκρασίες, και αυξάνεται απότομα για υψηλές θερμοκρασίες (Σχ. 4.5).



Σχ. 4.5 Εξάρτηση του ρεύματος από την θερμοκρασία ,  $\ln J$  ως προς  $(1000/T)$ , για APO-Az και HOLO-Az για τάση 50mV. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία για την περίπτωση APO-Az είναι "γενική" για πολλές πρωτεΐνες που δεν περιέχουν μόρια ή άτομα δότες αι δέκτες ηλεκτρονίων.  $J$  είναι η τρέχουσα πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας [25].

Στα ακόλουθα κεφάλαια θα επιχειρήσουμε να εξηγήσουμε αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα επικεντρώνοντας περισσότερο την προσοχή μας στην περίπτωση HOLO-Az για την οποία το ρεύμα είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### 5. Εξειδίκευση του Μοντέλου Θερμικής Μεταπήδησης για την περίπτωση της Αζουρίνης

Τα πειραματικά δεδομένα που θα μοντελοποιήσουμε αφορούν την αλλαγή στη συμπεριφορά της έντασης ρεύματος ως προς την τάση και τη θερμοκρασία όταν αφαιρείται από το εσωτερικό της Αζουρίνης το άτομο χαλκού. Θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε αυτές τις αλλαγές με δύο μοντέλα. Το πρώτο είναι μοντέλο θερμικής μεταπήδησης του ηλεκτρονίου από και προς τα ηλεκτρόδια στο άτομο χαλκού. Το δεύτερο είναι μοντέλο σήραγγας συντονισμού του ηλεκτρονίου από και προς τα ηλεκτρόδια στο άτομο χαλκού. Η μεταβάσεις του ηλεκτρονίου από τη στάθμη χαλκού στα ηλεκτρόδια (και οι αντίστροφες μεταβάσεις) γίνονται μέσω του φαινομένου σήραγγας και στα δύο μοντέλα όπου η πρωτεΐνη δρα ως φράγμα δυναμικού ανάμεσα στις στάθμες του κάθε ηλεκτροδίου και της στάθμης χαλκού. Στην περίπτωση του μοντέλου θερμικής μεταπήδησης, όταν το ηλεκτρόνιο φτάσει στο άτομο χαλκού, παραμένει εκεί για μεγάλο διάστημα σε σχέση με τον τυπικό χρόνο αντίδρασης στην παρουσία νέου φορτίου των ατόμων της πρωτεΐνης γύρω από το χαλκό. Σε αυτή την περίπτωση το πρωτεϊνικό περιβάλλον γύρω από το χαλκό αλλάζει δομή στην παρουσία του επιπρόσθετου φορτίου (πριν φύγει το ηλεκτρόνιο από το χαλκό στο άλλο ηλεκτρόδιο). Η αλλαγή δομής μειώνει την ενέργεια της ηλεκτρονιακής στάθμης του (επιπρόσθετου) ηλεκτρονίου στο άτομο χαλκού και το ηλεκτρόνιο παγιδεύεται στον χαλκό και χάνεται η συνεκτικότητα της μετάβασης (χάνεται η φάση της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου). Αυτή η διαδικασία μετάβασης του ηλεκτρονίου από το ηλεκτρόδιο στο άτομο χαλκού περιγράφεται από έναν ρυθμό μετάβασης (θερμικής μεταπήδησης) που δίνεται από τη λεγόμενη θεωρία Marcus. Η ίδια εικόνα ισχύει για τις αντίστροφες μεταβάσεις (χαλκός προς ηλεκτρόδιο). Η θερμική μεταπήδηση περιγράφει τη διαδικασία απορρόφησης ενέργειας από το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο στο χαλκό έτσι ώστε να βρεθεί σε συντονισμό με στάθμες των ηλεκτροδίων και να γίνει η μετάβαση. Στο μοντέλο συντονισμού σήραγγας το ηλεκτρόνιο παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στο χαλκό έτσι ώστε να μην υπάρχει αρκετός χρόνος αντίδρασης από το περιβάλλον και να μη χαθεί η συνεκτικότητα της διαδικασίας.

## Μοντέλο θερμικής μεταπήδησης στο άτομο χαλκού της Αζουρίνης

Σε αυτό το μοντέλο οι μεταβάσεις από τα ηλεκτρόδια στην κατάσταση χαλκού γίνεται μέσω του φαινομένου σήραγγας και περιγράφονται από ρυθμούς μετάβασης. Στα πιο κάτω το μέταλλο (Cu) γράφεται ως M και δύο φορτισμένες καταστάσεις του M, ως  $M_0$  (χωρίς επιπρόσθετο ηλεκτρόνιο) και  $M_-$  (με επιπρόσθετο ηλεκτρόνιο). Τα L και R περιγράφουν τα αριστερά (Left) και δεξιά (Right) ηλεκτρόδια.

Οι εξισώσεις πιθανότητας για κάθε κατάσταση φόρτισης του M είναι:

$$\begin{aligned}d_t p_0(t) &= -k_{M_0 \rightarrow M_-} p_0(t) + k_{M_- \rightarrow M_0} p_-(t) \\d_t p_-(t) &= k_{M_0 \rightarrow M_-} p_0(t) - k_{M_- \rightarrow M_0} p_-(t) \\p_0(t) + p_-(t) &= 1\end{aligned}\tag{Εξ. 5.1}$$

όπου οι σταθερές  $k$  είναι ρυθμοί αλλαγής στο φορτίο του M και τα  $p_i$  είναι πιθανότητες για κάθε κατάσταση φόρτισης του M.

Ο ρυθμός φόρτισης του  $M_0$ ,  $k_{M_0 \rightarrow M_-}$  είναι ένα άθροισμα δύο ρυθμών: του ρυθμού με τον οποίο προστίθεται ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση  $M_0$  από το L ηλεκτρόδιο και του ρυθμού με τον οποίο προστίθεται ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση  $M_0$  από το R ηλεκτρόδιο. Αυτό συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$k_{M_0 \rightarrow M_-} = k_{L \rightarrow M_0} + k_{R \rightarrow M_0}\tag{Εξ. 5.2}$$

Παρόμοια, ο ρυθμός αποφόρτισης του  $M_-$ ,  $k_{M_- \rightarrow M_0}$  είναι ένα άθροισμα των ρυθμών αποφόρτισης από την κατάσταση  $M_-$  στα L και R ηλεκτρόδια. Αυτό συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$k_{M_- \rightarrow M_0} = k_{M_- \rightarrow L} + k_{M_- \rightarrow R}\tag{Εξ. 5.3}$$

Τα ρεύματα ηλεκτρονίου στα L και R ηλεκτρόδια δίνονται ως

$$\begin{aligned} I^L(t) &= -e \left[ k_{M_- \rightarrow L} p_-(t) - k_{L \rightarrow M_0} p_0(t) \right] \\ I^R(t) &= e \left[ k_{M_- \rightarrow R} p_-(t) - k_{R \rightarrow M_0} p_0(t) \right] \\ p_0(t) + p_-(t) &= 1 \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.4}$$

Μας ενδιαφέρει το ρεύμα steady-state (σταθερής κατάστασης) όπου  $dp_i/dt = 0$ . Θέτοντας  $dp_i/dt = 0$  στις πιο πάνω εξισώσεις παίρνουμε:

$$\begin{aligned} p_0^{ss} &= \frac{k_{M_- \rightarrow M_0}}{k_{M_0 \rightarrow M_-} + k_{M_- \rightarrow M_0}} \\ p_-^{ss} &= \frac{k_{M_0 \rightarrow M_-}}{k_{M_0 \rightarrow M_-} + k_{M_- \rightarrow M_0}} \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.5}$$

(ss σημαίνει steady-state) και για το ρεύμα σταθερής κατάστασης έχουμε την εξίσωση:

$$I_{ss} = I_{ss}^L = I_{ss}^R = -e \left\{ \frac{k_{M_- \rightarrow L} k_{R \rightarrow M_0} - k_{L \rightarrow M_0} k_{M_- \rightarrow R}}{k_{M_0 \rightarrow M_-} + k_{M_- \rightarrow M_0}} \right\} \quad \text{Εξ. 5.6}$$

### Ρυθμοί φόρτισης $L \rightarrow M_0$ και $R \rightarrow M_0$

Ας υποθέσουμε ότι το L μεταλλικό ηλεκτρόδιο έχει  $N_L$  ηλεκτρόνια πριν από την φόρτιση της κατάστασης του  $M_0$  (το οποίο έχει  $N_M$  ηλεκτρόνια). Αν υποθέσουμε ότι οι ενέργειες του χαλκού M και του ηλεκτροδίου L είναι περίπου διαχωρίσιμες, τότε η ενέργεια φόρτισης του  $M_0$  είναι:

$$\begin{aligned} \Delta E_{final, initial}^L &= \\ &= \left( E_{final}^{molec} + E_{final}^{metal} \right) - \left( E_{initial}^{molec} + E_{initial}^{metal} \right) = \\ &= \left( E_{final}^{molec} - E_{initial}^{molec} \right) + \left( E_{final}^{metal} - E_{initial}^{metal} \right) \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.7}$$

όπου,

$$\begin{aligned} E_{initial} &= E_{M_0}^{N_M} + E_{metal}^{N_L} \\ E_{final} &= E_{M_-}^{N_M+1} + E_{metal}^{N_L-1} \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.8}$$

Όταν αντικαταστήσουμε την Εξ. 5.8 στην Εξ. 5.7 παίρνουμε:

$$\Delta E_{final,initial}^L = \Delta E_{-,0}^L = -EA^{molec} + IP^{metal} \quad \text{Εξ. 5.9}$$

Με EA συμβολίζουμε το electron affinity του M (η ενέργεια που κερδίζεται από το M με την αποδοχή ενός ηλεκτρονίου) και με IP το ionization potential του M (δυναμικό ιονισμού: η ενέργεια που απαιτείται για να μετακινήσουμε ένα ηλεκτρόνιο από το M) [28]

$$\Delta E_{final,initial}^L \equiv \Delta E_{-,0}^L (\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}) = \underbrace{-EA^{molec}}_{\approx \varepsilon_{virtual}^{molec} \{1el\}} + \underbrace{IP^{metal}}_{-\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}} \approx \underbrace{(E_{M_-}^{N_M+1} - E_{M_0}^{N_M})}_{\approx \varepsilon_{virtual}^{molec} \{1el\}} - \underbrace{(E_F^L + \varepsilon)}_{\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}} \quad \text{Εξ. 5.10}$$

Στην προσέγγιση Hartree–Fock ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις [28]:

$$\begin{aligned} EA^{molec} &= -\varepsilon_{virtual}^{molec} \{1el\} \\ IP^{metal} &= -\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\} = -(E_F^L + \varepsilon) \\ (\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\} < 0, E_F^L < 0, \varepsilon < -E_F^L) \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.11}$$

Οι  $\varepsilon_{virtual}^{molec} \{1el\}$  και  $\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}$  είναι οι ιδιοτιμές του πίνακα Fock για μη-κατειλημμένες και κατειλημμένες απομονωμένες καταστάσεις του μορίου και μεταλλικού ηλεκτροδίου, αντίστοιχα. Οι εκφράσεις στην παρένθεση στην Εξ. 5.11 δίνουν το πρόσημο όλων των ποσοτήτων καθώς η ενέργεια μετριέται σε σχέση με την ενέργεια κενού ( $E=0$ ).

Η συνολική ενέργεια φόρτισης του χαλκού μπορεί να γραφτεί και ως,

$$\Delta E_{final,initial}^L \equiv \Delta E_{-,0}^L (\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}) = \underbrace{-EA^{molec}}_{\approx \varepsilon_{virtual}^{molec} \{1el\}} + \underbrace{IP^{metal}}_{-\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}} \approx \underbrace{(E_{M_-}^{N_M+1} - E_{M_0}^{N_M})}_{\approx \varepsilon_{virtual}^{molec} \{1el\}} - \underbrace{(E_F^L + \varepsilon)}_{\varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\}} \quad \text{Εξ. 5.12}$$

Μπορούμε να προσεγγίσουμε την ενέργεια φόρτισης παίρνοντας πειραματικές πληροφορίες σχετικά με τη συνάρτηση λειτουργίας (WF) του μετάλλου ( $E_F \approx -WF$ ), και πειραματικές/υπολογιστικές πληροφορίες για το electron affinity για τη κατάσταση M (Cu) στην Αζουρίνη.

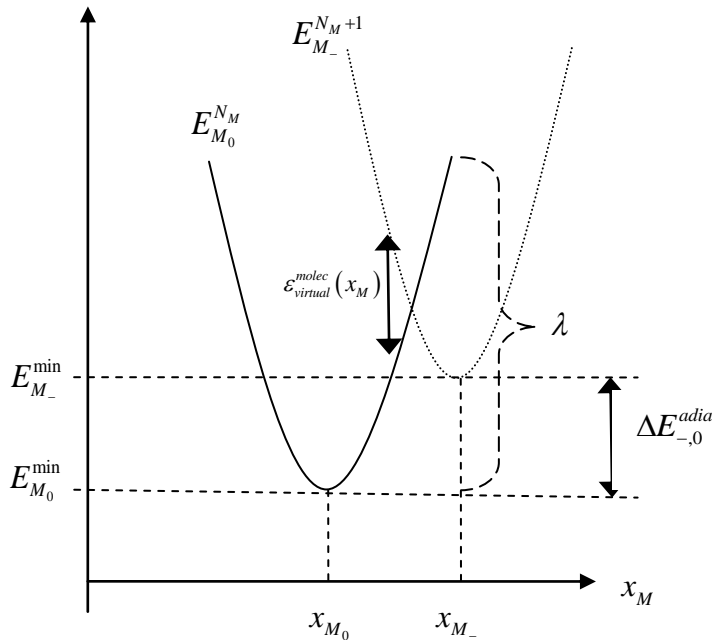
### Εφαρμογή της Θεωρίας Marcus

Τώρα, υποθέτουμε ότι υπάρχει μια εσωτερική μοριακή συντεταγμένη  $X_M$  της Αζουρίνης που ρυθμίζει τις ηλεκτρονικές ενέργειες του ατόμου χαλκού, για παράδειγμα  $E_{M_0}^{N_M} = E_{M_0}^{N_M}(x_M)$ ,  $E_{M_-}^{N_{M+1}} = E_{M_0}^{N_{M+1}}(x_M)$ . Η  $X_M$  μπορεί να είναι ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης της πρωτεΐνης εντοπισμένος στην περιοχή γύρω από το χαλκό. Με τη φόρτιση (ή αποφόρτιση του M) ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης διαταράσσεται.

Συγκεκριμένα οι ενέργειες του αφόρτιστου και φορτισμένου M συναρτήσει της  $X_M$  είναι:

$$E_{M_0}^{N_M}(x_M) = E_{M_0}^{\min} + \frac{m\omega^2}{2}(x_M - x_{M_0})^2, \quad E_{M_-}^{N_{M+1}}(x_M) = E_{M_-}^{\min} + \frac{m\omega^2}{2}(x_M - x_{M_-})^2 \quad \text{Εξ. 5.13}$$

(Σχ. 5.1). Στις εξισώσεις παραπάνω, τα  $x_{M_0}$  και  $x_{M_-}$  είναι οι τιμές της  $X_M$  για τις οποίες παίρνουμε ελάχιστες τιμές ενέργειας των  $E_{M_0}$  και  $E_{M_-}$  αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι, παρόλο που η ενέργεια φόρτισης του μορίου είναι συνάρτηση του  $X_M$  και το ίδιο ισχύει για το electron affinity,  $E_{M_0}^{N_{M+1}}(x_M) - E_{M_0}^{N_M}(x_M) \approx \varepsilon_{\text{virtual}}^{\text{molec}} \{1el\}(x_M)$ , η διαφορά μεταξύ της ελάχιστης ενέργειας της φορτισμένης και ουδέτερης κατάστασης στην Εξ. 5.13 είναι το electron affinity για μια συγκεκριμένη τιμή της μοριακής συντεταγμένης. Με άλλα λόγια το  $(E_{M_-}^{(\min)} - E_{M_0}^{(\min)}) \equiv \Delta E_{-,0}^{\text{adia}}$  δεν μπορεί να γραφτεί ως electron affinity για κάποια τιμή του  $X_M$ .



Σχ. 5.1 Σχηματική Αναπαράσταση των ενεργειών της ηλεκτρονιακής κατάστασης του  $M$  και  $M_0$  συναρτήσει της μοριακής συντεταγμένης  $x_M$

Τώρα, μπορούμε να εφαρμόσουμε την Θεωρία Marcus, όπου η κατάσταση δότη ηλεκτρονίου (D) είναι το προϊόν της αρχικής κατάστασης δώρισης ηλεκτρονίου του μετάλλου (initial electron donating metal state) και της αρχικής (ουδέτερης) κατάστασης αποδοχής ηλεκτρονίου του μορίου (με συνολική ενέργεια  $E_D = E_{initial} = E_{M_0}^{N_M} + E_{metal}^{N_L}$ ). Η κατάσταση δέκτη (A) είναι το προϊόν της τελικής κατάστασης του ηλεκτροδίου και της τελικής (φορτισμένης) κατάστασης του ατόμου χαλκού  $M$  (με συνολική ενέργεια  $E_A = E_{final} = E_{M_-}^{N_{M+1}} + E_{metal}^{N_L-1}$ ). Η μόνη διαφορά είναι ότι έχουμε ένα άθροισμα (ολοκλήρωμα) ως προς όλους τους ρυθμούς Marcus έχοντας διαφορετικές αρχικές καταστάσεις δότες ηλεκτρονίου του ηλεκτροδίου (βλέπε πιο κάτω εξισώσεις και σχήμα).

- Ο συνολικός ρυθμός φόρτισης  $L \rightarrow M$  είναι:

$$\begin{aligned}
 k_{L \rightarrow M_0} &= \int_{-\infty}^0 d\varepsilon_{occup}^{metal} f_L(\varepsilon_{occup}^{metal}) \rho_L(\varepsilon_{occup}^{metal}) k_{L \rightarrow M_0}(\varepsilon_{occup}^{metal}) \\
 &= \int_{-\infty}^{-E_F^L} d\varepsilon f_L(\varepsilon) \rho_L(\varepsilon) k_{L \rightarrow M_0}(\varepsilon)
 \end{aligned}
 \tag{Εξ. 5.14}$$

$$f_L(\varepsilon_{occup}^{metal}) = \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon_{occup}^{metal} - E_F^L\right) / K_B T\right] + 1} = f_L(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[\varepsilon / K_B T\right] + 1}$$

όπου  $f_L(\varepsilon)$ : συνάρτηση Fermi του L ηλεκτροδίου

$\rho_L(\varepsilon)$ : πυκνότητα καταστάσεων του L ηλεκτροδίου

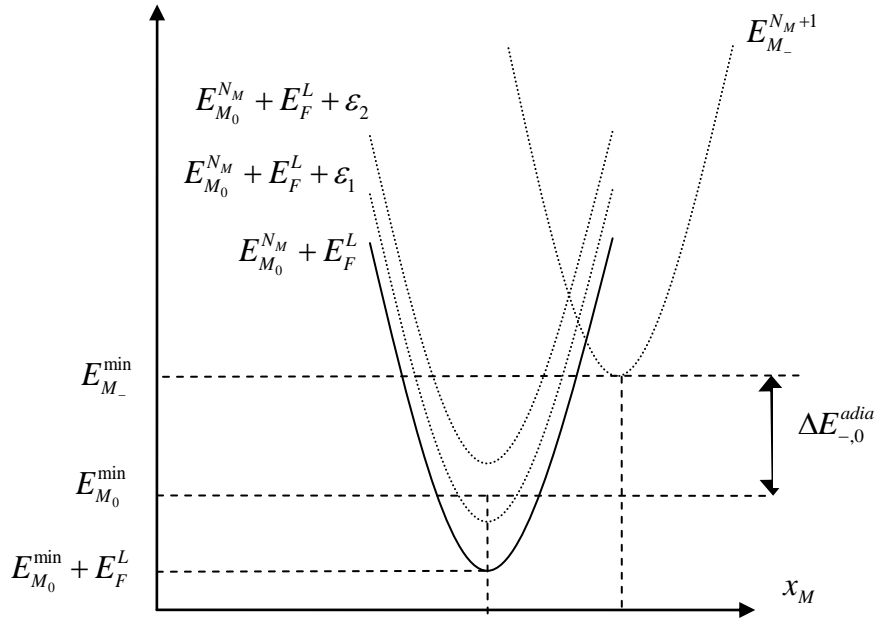
Στην πιο πάνω εξίσωση, ο ρυθμός Marcus για φόρτιση από μια κατάσταση ηλεκτροδίου είναι:

$$k_{L \rightarrow M_0}(\varepsilon_{occup}^{metal}) = \frac{2\pi}{\hbar} H_{L,M}^2 \left(\sqrt{4\pi\lambda K_B T}\right)^{-1} \exp\left[-U_{L \rightarrow M_0}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) / k_B T\right]
 \tag{Εξ. 5.15}$$

Όπου,  $H_{L,M}$  είναι η ηλεκτρονική σύζευξη σήραγγας της κατάστασης ηλεκτροδίου με την κατάσταση χαλκού. Στην Εξ. 5.16,  $\lambda$  είναι η ενέργεια αναδιοργάνωσης (βλέπε Σχ. 5.1) και

$$\begin{aligned}
 U_{L \rightarrow M_0}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) &= \left[ \left( E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min} \right) - \varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\} + \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\
 U_{L \rightarrow M_0}^{act}(\varepsilon) &= \left[ \left( E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min} \right) - \left( E_F^L + \varepsilon \right) + \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\
 &= \left[ E_{M_-}^{\min} - \left( E_{M_0}^{\min} + E_F^L + \varepsilon \right) + \lambda \right]^2 / 4\lambda
 \end{aligned}
 \tag{Εξ. 5.16}$$

$$(\lambda > 0)$$



Σχ. 5.2 Σχηματική Αναπαράσταση του αθροίσματος της ηλεκτρονικής ενέργειας του  $M$  (στην φορτισμένη ή στην ουδέτερη κατάσταση) και της ενέργειας κατειλημμένης ηλεκτρονικής κατάστασης του μεταλλικού ηλεκτροδίου  $L$ .

- Ο συνολικός ρυθμός φόρτισης  $R \rightarrow M$  ακολουθεί ακριβώς την άλγεβρα του ρυθμού  $L \rightarrow M$ :

$$\begin{aligned}
 k_{R \rightarrow M_0} &= \int_{-\infty}^0 d\varepsilon_{occup}^{metal} f_R(\varepsilon_{occup}^{metal}) \rho_R(\varepsilon_{occup}^{metal}) k_{R \rightarrow M_0}(\varepsilon_{occup}^{metal}) \\
 &= \int_{-\infty}^{-E_F^R} d\varepsilon f_R(\varepsilon) \rho_R(\varepsilon) k_{R \rightarrow M_0}(\varepsilon)
 \end{aligned}$$

Εξ. 5.17

$$f_R(\varepsilon_{occup}^{metal}) = \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon_{occup}^{metal} - E_F^R\right) / K_B T\right] + 1} = f_L(\varepsilon - seV) = \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon - seV\right) / K_B T\right] + 1}$$

$$(E_F^R = E_F^L - seV, s = \pm 1)$$

όπου,

$$k_{R \rightarrow M_0}(\varepsilon_{occup}^{metal}) = \frac{2\pi}{\hbar} V_{M,R}^2 \left( \sqrt{4\pi\lambda K_B T} \right)^{-1} \exp \left[ -U_{R \rightarrow M_0}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) / k_B T \right] \quad \text{Εξ. 5.18}$$

και

$$\begin{aligned} U_{R \rightarrow M_0}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) &= \left[ (E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min}) - \varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\} + \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\ U_{R \rightarrow M_0}^{act}(\varepsilon) &= \left[ (E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min}) - (E_F^R + \varepsilon) + \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\ &= \left[ E_{M_-}^{\min} - (E_{M_0}^{\min} + E_F^R + \varepsilon) + \lambda \right]^2 / 4\lambda \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.19}$$

### Ρυθμοί αποφόρτισης $M_- \rightarrow L$ και $M_- \rightarrow R$

- Ο συνολικός ρυθμός αποφόρτισης  $L \rightarrow M_-$  :

Εδώ, έχουμε:

$$\begin{aligned} \Delta E_{final,initial}^L &= \\ (E_{final}^{molec} + E_{final}^{metal}) - (E_{initial}^{molec} + E_{initial}^{metal}) &= \\ (E_{final}^{molec} - E_{initial}^{molec}) + (E_{final}^{metal} - E_{initial}^{metal}) & \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.20}$$

όπου,

$$\begin{aligned} E_{initial} &= E_{M_-}^{N_M+1} + E_{metal}^{N_L-1} \\ E_{final} &= E_{M_0}^{N_M} + E_{metal}^{N_L} \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.21}$$

Όταν αντικαταστήσουμε την Εξ. 5.21 στην Εξ. 5.20 παίρνουμε:

$$\Delta E_{final,initial}^L \equiv \Delta E_{0,-}^L = -\Delta E_{-,0}^L = +EA^{molec} - IP^{metal} \quad \text{Εξ. 5.22}$$

Όπως παρατηρούμε η ενέργεια αποφόρτισης  $M. \rightarrow L$  είναι η αρνητική της ενέργειας φόρτισης  $L \rightarrow M_0$  (Εξ. 5.9).

$$\Delta E_{0,-}^L(\varepsilon_{occup}^{metal}\{1el\}) \approx \underbrace{(E_{M_0}^{N_M} - E_{M_-}^{N_M+1})}_{\approx -\varepsilon_{virtual}^{molec}\{1el\}} + \underbrace{(E_F^L + \varepsilon)}_{\varepsilon_{occup}^{metal}\{1el\}} \quad \text{Εξ. 5.23}$$

Η υπόλοιπη διαδικασία είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως:

$$\begin{aligned} k_{M_- \rightarrow L} &= \int_{-\infty}^0 d\varepsilon_{occup}^{metal} [1 - f_L(\varepsilon_{occup}^{metal})] \rho_L(\varepsilon_{occup}^{metal}) k_{M_- \rightarrow L}(\varepsilon_{occup}^{metal}) \\ &= \int_{-\infty}^{-E_F^L} d\varepsilon [1 - f_L(\varepsilon)] \rho_L(\varepsilon) k_{M_- \rightarrow L}(\varepsilon) \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.24}$$

όπου,

$$k_{M_- \rightarrow L}(\varepsilon_{occup}^{metal}) = \frac{2\pi}{\hbar} V_{M,L}^2 \left( \sqrt{4\pi\lambda K_B T} \right)^{-1} \exp\left[ -U_{M_- \rightarrow L}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) / k_B T \right] \quad \text{Εξ. 5.25}$$

και

$$\begin{aligned} U_{M_- \rightarrow L}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) &= \left[ (E_{M_0}^{\min} - E_{M_-}^{\min}) + \varepsilon_{occup}^{metal}\{1el\} + \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\ &= \left[ (E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min}) - \varepsilon_{occup}^{metal}\{1el\} - \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\ U_{M_- \rightarrow L}^{act}(\varepsilon) &= \left[ (E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min}) - (E_F^L + \varepsilon) - \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\ &= \left[ E_{M_-}^{\min} - (E_{M_0}^{\min} + E_F^L + \varepsilon) - \lambda \right]^2 / 4\lambda \end{aligned} \quad \text{Εξ. 5.26}$$

Αν κάποιος συγκρίνει τα τις ενέργειες ενεργοποίησης  $U_{M_- \rightarrow L}^{act}$  (Εξ. 5.26) και  $U_{L \rightarrow M_0}^{act}$  (Εξ. 5.16), η μόνη διαφορά που θα παρατηρήσει είναι η αντικατάσταση  $+\lambda \rightarrow -\lambda$  στις παρενθέσεις που είναι υψωμένες στο τετράγωνο.

- **Ο συνολικός ρυθμός αποφόρτισης  $R \rightarrow M$ .** ακολουθεί ακριβώς την άλγεβρα του ρυθμού  $L \rightarrow M$ ·:

$$\begin{aligned}
 k_{M_- \rightarrow R} &= \int_{-\infty}^0 d\varepsilon_{occup}^{metal} [1 - f_R(\varepsilon_{occup}^{metal})] \rho_R(\varepsilon_{occup}^{metal}) k_{M_- \rightarrow R}(\varepsilon_{occup}^{metal}) \\
 &= \int_{-\infty}^{-E_F^R} d\varepsilon [1 - f_L(\varepsilon)] \rho_R(\varepsilon) k_{M_- \rightarrow R}(\varepsilon)
 \end{aligned}
 \tag{Εξ. 5.27}$$

όπου,

$$k_{M_- \rightarrow R}(\varepsilon_{occup}^{metal}) = \frac{2\pi}{\hbar} V_{M,R}^2 \left( \sqrt{4\pi\lambda K_B T} \right)^{-1} \exp \left[ -U_{M_- \rightarrow R}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) / k_B T \right]
 \tag{Εξ. 5.28}$$

και

$$\begin{aligned}
 U_{M_- \rightarrow R}^{act}(\varepsilon_{occup}^{metal}) &= \left[ (E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min}) - \varepsilon_{occup}^{metal} \{1el\} - \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\
 U_{M_- \rightarrow R}^{act}(\varepsilon) &= \left[ (E_{M_-}^{\min} - E_{M_0}^{\min}) - (E_F^R + \varepsilon) - \lambda \right]^2 / 4\lambda = \\
 &= \left[ E_{M_-}^{\min} - (E_{M_0}^{\min} + E_F^R + \varepsilon) - \lambda \right]^2 / 4\lambda
 \end{aligned}
 \tag{Εξ. 5.29}$$

Στις πιο πάνω εξισώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες πυκνότητες καταστάσεων για κατειλημμένες και μη κατειλημμένες καταστάσεις του μετάλλου.

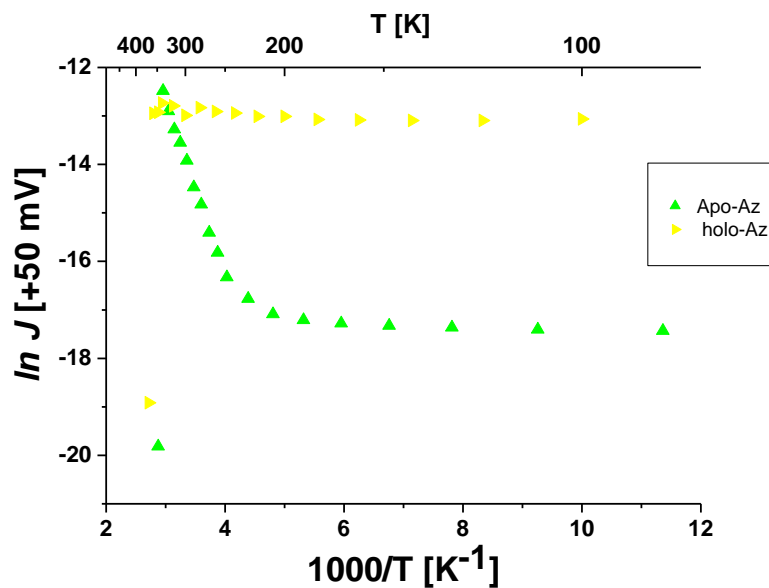
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## 6. Μοντελοποίηση - Αποτελέσματα

### 6.1 Πειραματικά Δεδομένα

- *Εξάρτηση Ρεύματος – Θερμοκρασίας [  $J=f(T)$  ]*

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, οι πειραματικοί, θέλοντας να μελετήσουν την εξάρτηση του ρεύματος από τη θερμοκρασία για τις 2 περιπτώσεις (APO-Az και HOLO-Az), ρύθμισαν την τάση σε μια σταθερή τιμή (π.χ.  $V=+50mV$ ) και κατέληξαν στο πιο κάτω γράφημα Σχ. 6.1.



Σχ. 6.1. Εξάρτηση του ρεύματος από τη θερμοκρασία για APO-Az και HOLO-Az για τάση 50mV. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία για την HOLO-Az είναι "γενική" για πολλές πρωτεΐνες χωρίς προσμίξεις μετάλλων-ατόμων. J είναι η πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας [25].

Για την περίπτωση της APO-Az (απουσία ατόμου Cu) οι πειραματικοί παρατήρησαν, γραμμική αύξηση του  $\ln(J)$  ως προς το  $1/T$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200K, πράγμα που δείχνει θερμική ενεργοποίηση τύπου  $I \propto A \exp(-E_A / k_B T)$ , όπου  $E_A$  είναι κάποια ενέργεια ενεργοποίησης και μεταφορά ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία για θερμοκρασίες μικρότερες των 160K. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι η Αζουρίνη χωρίς το άτομο του Cu (APO-Az) ίσως να δρα ως ένα φράγμα δυναμικού για τα ηλεκτρόνια, τα οποία για να υπερπηδήσουν το φράγμα να χρειάζεται να αυξήσουν την θερμοκρασία τους σε  $T=200K$ .

Για την περίπτωση του HOLO-Az (παρουσία κατάστασης Cu) οι πειραματικοί παρατήρησαν ανεξαρτησία του ρεύματος από τη θερμοκρασία. Η τεράστια αλλαγή στη συμπεριφορά του ρεύματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με την εισαγωγή του ατόμου χαλκού στην πρωτεΐνη υποδεικνύει ότι το άτομο παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά φορτίου. Για να εξηγήσουμε τον ρόλο του ατόμου χαλκού και να αναπαράγουμε τα πειραματικά αποτελέσματα θα χρησιμοποιήσουμε τα ακόλουθα μοντέλα: 1) Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης (ΜΘΜ) μέσω του ατόμου Χαλκού (μοντέλο μη συνεκτικής (incoherent) μεταφοράς), 2) Μοντέλο Φαινομένου Συντονισμού Σήραγγας (ΜΦΣΣ) μέσω του ατόμου Χαλκού (μοντέλο συνεκτικής (coherent) μεταφοράς). Έχουμε περιγράψει τις θεωρητικές βάσεις των μοντέλων στα Κεφάλαια 2, 5.

Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα του πιο πάνω γραφήματος Σχ. 6.1, κάναμε γραμμική προσαρμογή (fit linear) των αποτελεσμάτων, παίρνοντας έτσι την κλίση και κατ' επέκταση την Ενέργεια Ενεργοποίησης  $E_A$  για τις 2 περιπτώσεις (APO-Az και HOLO-Az) αφού,  $I \propto A \exp(-E_A / k_B T)$ . Η σταθερά  $1/k_B T$  (σε θερμοκρασία δωματίου 300K) είναι περίπου 25 – 26 meV. Οπότε, οποιαδήποτε διαφορά μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών (ή μεταξύ διαφορετικών θεωρητικών τιμών) που είναι μικρότερη από 20 - 25 meV δεν θεωρείται σημαντική.

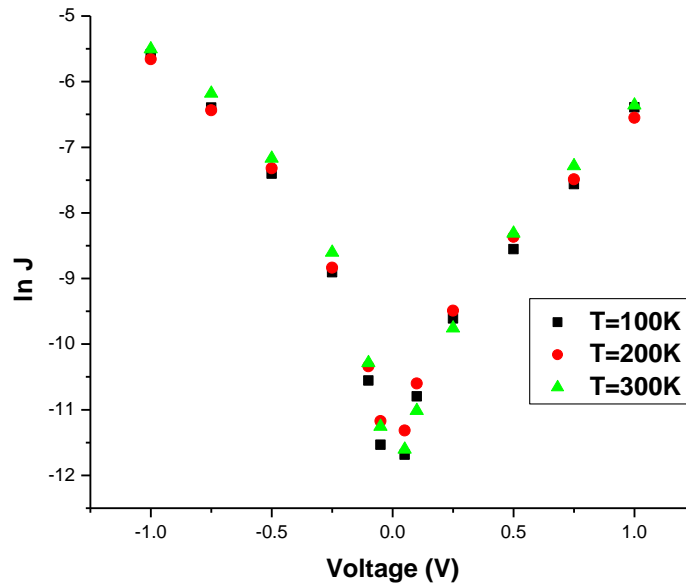
Πιο κάτω (Πιν. 6.1), φαίνονται οι ενέργειες ενεργοποίησης  $E_A$  όπως πάρθηκαν από την γραμμική προσαρμογή, αλλά και το εύρος των επιτρεπτών τιμών λόγω του σφάλματος ( $\pm 20$  meV).

Πιν. 6.1

|  | <b>APO-Az</b> | <b>HOLO-Az</b> |
|--|---------------|----------------|
| <b>Ενέργεια Ενεργοποίησης</b><br>$E_{Aexp}$ (meV)            | 320           | 0.42           |
| <b>Εύρος Επιτρεπτών Τιμών</b><br>$E_{Amin} - E_{Amax}$ (meV) | 300 – 340     | 0 - 20         |

- **Εξάρτηση Ρεύματος – Τάσης [ $J=f(V)$ ] για HOLO-Az**

Πιο κάτω παρουσιάζεται ένα τυπικό γράφημα J-V (Σχ. 6.2) όπως πάρθηκε από τους πειραματικούς για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας T.

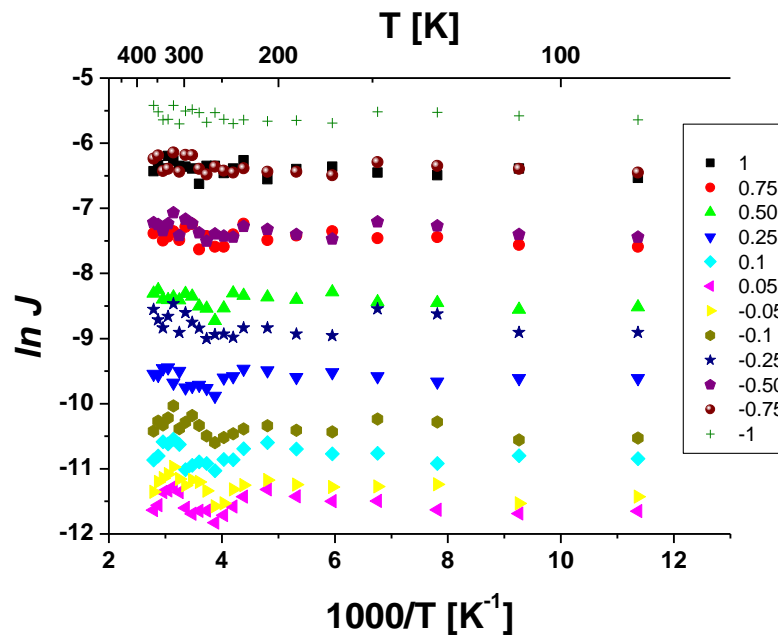


Σχ. 6.2 Γράφημα J-V που δείχνει την εξάρτηση του ρεύματος J από την εφαρμοσμένη τάση V σε διάφορες θερμοκρασίες. Παρουσιάζεται η μέση πυκνότητα ρεύματος (J) για δείγματα με HOLO Azurin. Τα ρεύματα που πήραν ήταν συνήθως μερικά mA για τάση από -1V σε +1V [25].

Στο Σχ. 6.2 παρατηρούμε μια ασυμμετρία για αρνητικές και θετικές τιμές της τάσης  $V$  (π.χ. η τάση  $V=-1.0V$  και  $V=+1.0V$  μας δίνουν διαφορετικές απόλυτες τιμές του ρεύματος  $|J|$ ). Θετικές τιμές της τάσης (π.χ.  $V=+1.0V$ ), μας δίνουν μικρότερες απόλυτες τιμές του ρεύματος  $|J|$  απ' ότι αρνητικές τιμές της τάσης (π.χ.  $V=-1.0V$ ).

- **Ασυμμετρία Τάσης [  $J=f(+V)$  Vs  $J=f(-V)$  ] για HOLO-Az**

Στο πιο κάτω γράφημα (Σχ. 6.3) παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με την εξάρτηση του ρεύματος  $\ln(J)$  από τη θερμοκρασία  $T$ , για διάφορες τιμές της τάσης  $V$  (θετικές και αρνητικές τιμές).



Σχ. 6.3 Πειραματικά αποτελέσματα της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας  $\ln J=f(1000/T)$  για διάφορες τιμές της τάσης  $|V|= 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  στην περίπτωση HOLO-Az [25].

Πιο κάτω φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα λεπτομερώς. Ο πιο κάτω πίνακας (Πιν. 6.2) περιλαμβάνει την μέση τιμή του J,  $Average [ \ln ( J(|V|) ) ]$  ως προς τη θερμοκρασία T για κάποιες σταθερές τιμές της τάσης |V|. Τα αποτελέσματα αυτά πάρθηκαν από το πιο πάνω γράφημα (Σχ. 6.3).

Πιν. 6.2 Πειραματικά αποτελέσματα για την ασυμμετρία ως προς την τάση για την περίπτωση του HOLO-Az παίρνοντας τον μέσο όρο από όλες τις θερμοκρασίες.

| V  (V) | A=<br>Average[ ln [J(+ V ) ] ] | B=<br>Average[ ln [J(- V ) ] ] | Diff=A-B            | $P = \frac{Diff}{(A+B)/2}$ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 0.05   | -11.54870182                   | -11.268525                     | <b>-0.280176818</b> | <b>2.45584</b>             |
| 0.1    | -10.80208636                   | -10.35864136                   | <b>-0.443445</b>    | <b>4.19121</b>             |
| 0.25   | -9.605310909                   | -8.783959545                   | <b>-0.821351364</b> | <b>8.93294</b>             |
| 0.5    | -8.407273182                   | -7.316738636                   | <b>-1.090534545</b> | <b>13.8709</b>             |
| 0.75   | -7.426315909                   | -6.351277727                   | <b>-1.075038182</b> | <b>15.6056</b>             |
| 1      | -6.395991364                   | -5.57998                       | <b>-0.816011364</b> | <b>13.6275</b>             |

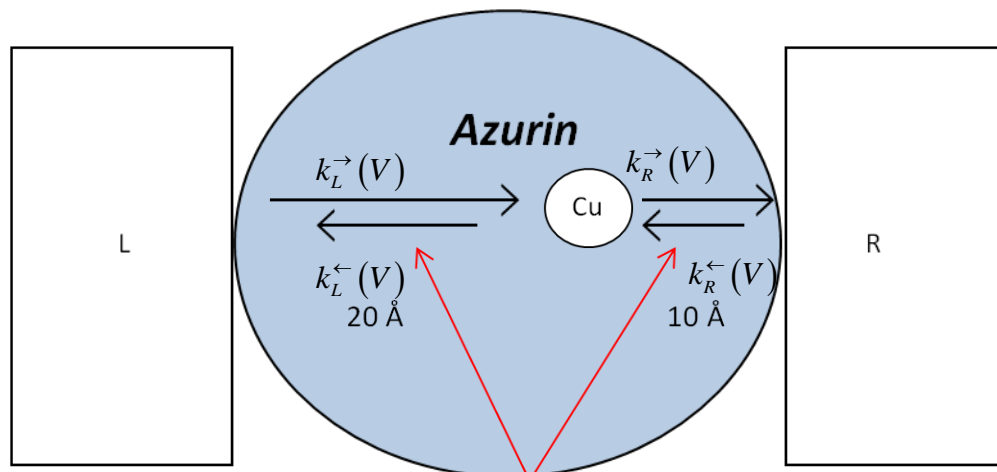
Κάναμε τους υπολογισμούς μας και εργαστήκαμε μόνο για μικρές τιμές της τάσης V, |V|= 0.05, 0.1, 0.25 V. Ξέρουμε, επίσης, ότι τα πειραματικά αποτελέσματα πάρθηκαν με ένα σφάλμα γύρω στο 20%,  $\frac{\sigma_{Av[lnJ]}}{Av[LnJ]} = 20\%$ .

Στον πιο κάτω πίνακα Πιν. 6.3 φαίνεται η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή του AVERAGE(A ,B) (όπως αυτά ορίζονται στον (Πιν. 6.2)). Τα αποτελέσματά μας θα πρέπει να είναι εντός του διαστήματος που ορίζεται από τα Average\_max και Average\_min έτσι ώστε να θεωρούνται αποδεκτά.

Πιν. 6.3 Διάστημα αποδεκτών τιμών [Average\_min, Average\_max] που καθορίζονται από το σφάλμα, το οποίο θεωρούμε ότι είναι 20%

| V  (V)      | Average (A,B)   | Error=20%*Average (A,B) | Average_max     | Average_min     |
|-------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>0.05</b> | <b>-11.4086</b> | <b>-2.28172</b>         | <b>-13.6903</b> | <b>-9.12689</b> |
| <b>0.1</b>  | <b>-10.5804</b> | <b>-2.11607</b>         | <b>-12.6964</b> | <b>-8.46429</b> |
| <b>0.25</b> | <b>-9.19464</b> | <b>-1.83893</b>         | <b>-11.0336</b> | <b>-7.35571</b> |

## 6.2 Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης (ΜΘΜ) – Περιγραφή



L(R) → Cu σύζευξη σήραγγας (μέσω αμινοξέων)

Σχ. 6.4 Σχηματική Αναπαράσταση των παραμέτρων του Μοντέλου Θερμικής Μεταπήδησης

Στο παραπάνω γράφημα, L(R) είναι το αριστερό (δεξιό) ηλεκτρόδιο,  $k_L^-(V)$ ,  $k_R^-(V)$ ,  $k_L^+(V)$ ,  $k_R^+(V)$  είναι οι ρυθμοί μετάβασης από το L (R) ηλεκτρόδιο στο Cu και προς τα πίσω. Η απόσταση L-Cu είναι 20Å, ενώ η απόσταση R-Cu είναι 10Å.

Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν στην εφαρμογή αυτού του μοντέλου επεξηγούνται ακριβώς στο Κεφάλαιο 5.

### ΡΕΥΜΑ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΥΠΟ ΤΗΝ ΤΑΣΗ ΠΟΛΩΣΗΣ V:

Σύμφωνα με την θεωρία του Κεφαλαίου 5, και συγκριμένα από την Εξ. 5.6 το ρεύμα σταθερής κατάστασης (ss : steady state) είναι:

$$I_{ss}(V) = -e \frac{k_L^-(V)k_R^-(V) - k_L^+(V)k_R^+(V)}{k_L^-(V) + k_L^+(V) + k_R^-(V) + k_R^+(V)} \quad \text{Εξ. 6.1}$$

Για να ταυτίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της Εξ. 5.16 με τις παραμέτρους του μοντέλου μας θα πρέπει να αντικαταστήσουμε, όπου:  $E_F^L \rightarrow \mu_L$ ,  $E_{M_-}^{\min} - E_{M_o}^{\min} \rightarrow \delta(V)$  και  $\varepsilon \rightarrow E$ .

Αντικαθιστώντας τότε στις Εξ. 5.14 - Εξ. 5.15 παίρνουμε, τους ρυθμούς μετάβασης που παρουσιάζονται πιο κάτω (Εξ. 6.2) :

$$k_L^{\rightarrow}(V) = \frac{\gamma_L}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} \int dE f(E - \mu_L(V)) \exp \left[ -\frac{(\{\delta(V) - (\mu_L + E)\} + \lambda)^2}{4\lambda K_B T} \right] \quad \text{Εξ. 6.2}$$

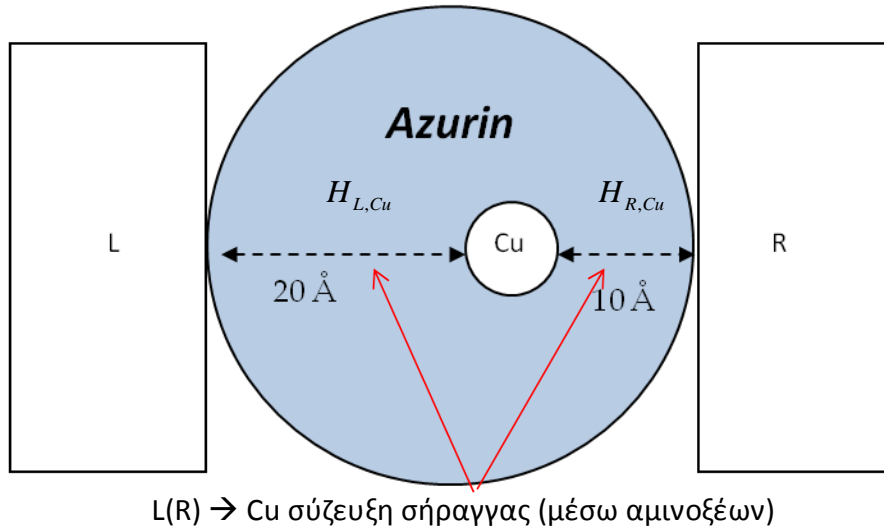
....κτλ...

Όπου,  $f(x) = \{\exp(x) + 1\}^{-1}$  είναι η συνάρτηση Fermi,  $\lambda > 0$  είναι ενέργεια αναδιοργάνωσης για οξείδωση/αναγωγή του Cu (σε μονάδες eV),  $\delta(V) = \delta + (\alpha - 1/2)eV$  είναι η ενέργεια της στάθμης του Cu (σε eV),  $\gamma_{L(R)} = \frac{1}{\tau_{L(R)}} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{L,Cu(R,Cu)}^2 \rho_{L(R)}$  είναι ο ρυθμός Fermi (σε  $ns^{-1}$ ),  $\rho_{R(L)}$  είναι η πυκνότητα καταστάσεων στο L(R) ηλεκτρόδιο (σε  $eV^{-1}$ ) και  $H_{R(L),Cu}$  είναι η σύζευξη μεταξύ του L(R) ηλεκτροδίου και της κατάστασης του Cu (σε  $eV^2$ ).

$H_{R(L),Cu}$  είναι η ηλεκτρονική σύζευξη σήραγγας της κατάστασης R(L) με την κατάσταση Cu, όπου η πρωτεύινη δρα ως φράγμα δυναμικού ανάμεσα στις στάθμες του κάθε ηλεκτροδίου και της στάθμης Cu.

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το μοντέλο, καθώς και ο κώδικας στην Matlab, αναφέρονται στο Παράρτημα Β.

### 6.3 Μοντέλου Φαινομένου Συντονισμού Σήραγγας (ΜΦΣΣ) - Περιγραφή



Σχ. 6.5 Σχηματική Αναπαράσταση των παραμέτρων του Μοντέλου Φαινομένου Συντονισμού Σήραγγας

Στο παραπάνω γράφημα, L(R) είναι το αριστερό (δεξιό) ηλεκτρόδιο,  $H_{L(R),Cu}$  είναι η σύζευξη μεταξύ του L(R) ηλεκτροδίου και του Cu. Η απόσταση L-Cu είναι 20Å, ενώ η απόσταση R-Cu είναι 10Å.

Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν στην εφαρμογή αυτού του μοντέλου επεξηγούνται ακριβώς στο Κεφάλαιο 2.

#### **ΡΕΥΜΑ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΑΣΗ ΠΟΛΩΣΗΣ V:**

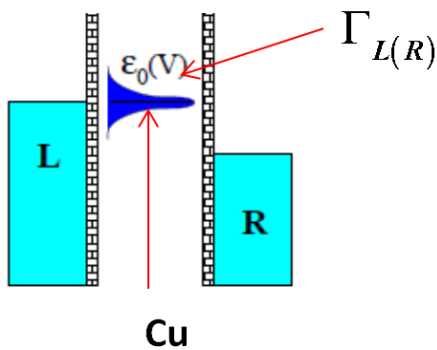
Σύμφωνα με τη θεωρία του Κεφαλαίου 2, και συγκριμένα από τις Εξ. 2.14 - Εξ. 2.15 το ρεύμα σταθερής κατάστασης (ss : steady state) είναι:

$$I_{ss}(V) = -e \int dE \frac{1}{\pi \hbar} T(E, V) [f(E - \mu_R) - f(E - \mu_L)] \quad \text{Εξ. 6.3}$$

όπου,  $T(E,V)$  είναι η ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ :

$$T(E,V) = \frac{\hbar^2 \gamma_L \gamma_R}{[E - \varepsilon_0(V)]^2 + \frac{\hbar^2}{4} [\gamma_L + \gamma_R]^2} \quad \text{Εξ. 6.4}$$

Όπου,  $f(x) = \{\exp(x) + 1\}^{-1}$  είναι η συνάρτηση Fermi ,  $\varepsilon_0(V) = \varepsilon_0 + (\alpha - 1/2)eV$  είναι η ενέργεια της στάθμης του Cu (σε μονάδες eV),  $\Gamma_{L(R)}$  είναι το πλάτος του επιπέδου (σε eV),  $\gamma_{L(R)} = \frac{1}{\tau_{L(R)}} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{L,Cu(R,Cu)}^2 \rho_{L(R)} = \frac{2}{\hbar} \Gamma_{L(R)}$  είναι ο ρυθμός Fermi (σε ns<sup>-1</sup>),  $\rho_{R(L)}$  είναι η πυκνότητα καταστάσεων στο L(R) ηλεκτρόδιο (σε eV<sup>-1</sup>),  $H_{R(L),Cu}$  είναι η σύζευξη μεταξύ του L(R) ηλεκτροδίου και της κατάστασης του Cu (σε eV<sup>2</sup>).



Σχ. 6.6 Σχηματική Αναπαράσταση της ενέργειας,  $\varepsilon_0(V)$  και του πλάτους της κατάστασης του Cu,  $\Gamma_{L(R)}$

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το μοντέλο, καθώς και ο κώδικας στην Matlab, αναφέρονται στο Παράρτημα Β.

## 6.4 Γενικά Χαρακτηριστικά Μοντέλων

Πιο κάτω, συνοψίζουμε κάποια γενικά χαρακτηριστικά των δύο μοντέλων μας, με σκοπό την μελλοντική χρήση τους από ερευνητικές ομάδες, δίνοντας παράλληλα και κάποιες προτάσεις για πειράματα.

Στο ΜΘΜ παρατηρούμε ότι έχουμε πλήρη συμμετρία κατά την αναστροφή της τάσης, όταν  $\delta=0.0eV$  (για όλα τα  $\alpha, \lambda, \gamma_R, \gamma_L$ ), δηλαδή στην περίπτωση όπου  $\delta(-V) = -\delta(+V)$ .

Ενώ, στο ΜΦΣΣ παρατηρούμε ότι έχουμε πλήρη συμμετρία κατά την ανατροφή της τάσης όταν  $\alpha=0.50$  (για όλα τα  $\epsilon_0, \gamma_R, \gamma_L$ ), δηλαδή στην περίπτωση όπου  $\epsilon_0(-V) = \epsilon_0(+V) = \epsilon_0$ .

Στο ΜΘΜ η ανεξαρτησία J-T δεν εξαρτάται από τον ρυθμό Fermi  $\gamma_L$  ούτε από τον λόγο  $\gamma_R / \gamma_L$ . Αυτό που αλλάζει την κλίση της γραφικής ( $\ln J=f(1000/T)$ ) είναι η ενέργεια αναδιοργάνωσης  $\lambda$ . Ενώ, στο ΜΦΣΣ η ανεξαρτησία J-T εξαρτάται από τον ρυθμό Fermi  $\gamma_L$  και από τον λόγο  $\gamma_R / \gamma_L$ .

Το ΜΘΜ λειτουργεί το ίδιο για κάθε τιμή της τάσης  $V$ , και συγκεκριμένα με την αύξηση της τάσης, αυξάνεται και η ασυμμετρία, σε αντίθεση με το ΜΦΣΣ όπου η λειτουργία του μοντέλου αλλάζει με την τάση  $V$ .

## 6.5 Μοντελοποίηση της ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ Ρεύματος – Θερμοκρασίας (APO-Az) για $V = \pm 50\text{mV}$

### ❖ Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης

Δεδομένου ότι για την περίπτωση του APO-Az σε θερμοκρασία πάνω από 200K παρατηρείται συμπεριφορά θερμικής ενεργοποίησης (Σχ. 6.1), χρησιμοποιούμε το μοντέλο ΜΘΜ όπου η κατάσταση μεταπήδησης δεν είναι ο χαλκός Cu αλλά ένα αμινοξύ της APO-Az. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για να μας δώσει μια πρώτη αίσθηση για την ενέργεια της κατάστασής αμινοξέων ( $\delta(V)$ ) και της ενέργειας αναδιοργάνωσης ( $\lambda$ ) που περιγράφει τη θερμική μεταπήδηση ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στη πρωτεΐνη. Το μοντέλο αυτό υποθέτει ότι οι θερμικές μεταπηδήσεις ηλεκτρονίων από αμινοξύ σε αμινοξύ εντός της πρωτεΐνης είναι πιο γρήγορες από τις θερμικές μεταπηδήσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στην πρωτεΐνη έτσι ώστε το ρεύμα να καθορίζεται από αυτές τις μεταπηδήσεις.

Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν (Κεφάλαιο 6.1, Πιν. 6.1) η πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης  $E_A$  είναι περίπου  $E_A = 320 \text{ meV}$ , οπότε θεωρητικά αποτελέσματα από 300 meV σε 340 meV θεωρούνται αποδεκτά.

Εμείς προσπαθήσαμε να βρούμε ποιές τιμές παραμέτρων  $\delta(V) = \delta + (\alpha - 1/2)eV$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma_R/\gamma_L$  δίνουν τάσεις ρεύματος εντός των πειραματικών ορίων ( $E_A = 300 - 340 \text{ meV}$ ). Στον πιο κάτω πίνακα (Πιν. 6.4), φαίνονται τα αποτελέσματα που πήραμε με όλες τις επιτρεπτές παραμέτρους, έτσι ώστε το μοντέλο να δίνει τιμές ρεύματος συμβατές με τα πειραματικά αποτελέσματα για την περίπτωση APO-Az.

Πιν. 6.4 Επιτρεπτές τιμές παραμέτρων για εξάρτηση ρεύματος – θερμοκρασίας στο ΜΘΜ για  $\gamma_R=2.0 E+6 ns^{-1}$ .

| $\delta$ [eV] | $\alpha$ | $\delta(V)$ [eV] | $\lambda$ [eV] | $\gamma_R/\gamma_L$ |
|---------------|----------|------------------|----------------|---------------------|
| 0.2           | 0.50     | 0.2              | 0.9            | 0.1 , 1             |
|               |          |                  | 1.0            | 0.1 , 1             |
| 0.3           | 0.50     | 0.3              | 0.6            | 0.1 , 1             |
|               |          |                  | 0.7            | 0.1 , 1             |

Η ενέργεια της κατάστασής μας (αμινοξέως) είναι  $\delta(V) = 0.20 - 0.30$  eV. Η ενέργεια αυτή είναι αρκετά ΕΚΤΟΣ από το Fermi window ( $-eV/2 \leq \delta(V) \leq +eV/2$ ) όπως φαίνεται στο Σχ. 6.7.

## 6.6 Μοντελοποίηση της ΑΝΕΞΑΡΤΗΣΙΑΣ Ρεύματος - Θερμοκρασίας (HOL0-Az) για $V = \pm 50$ mV

### ❖ Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης

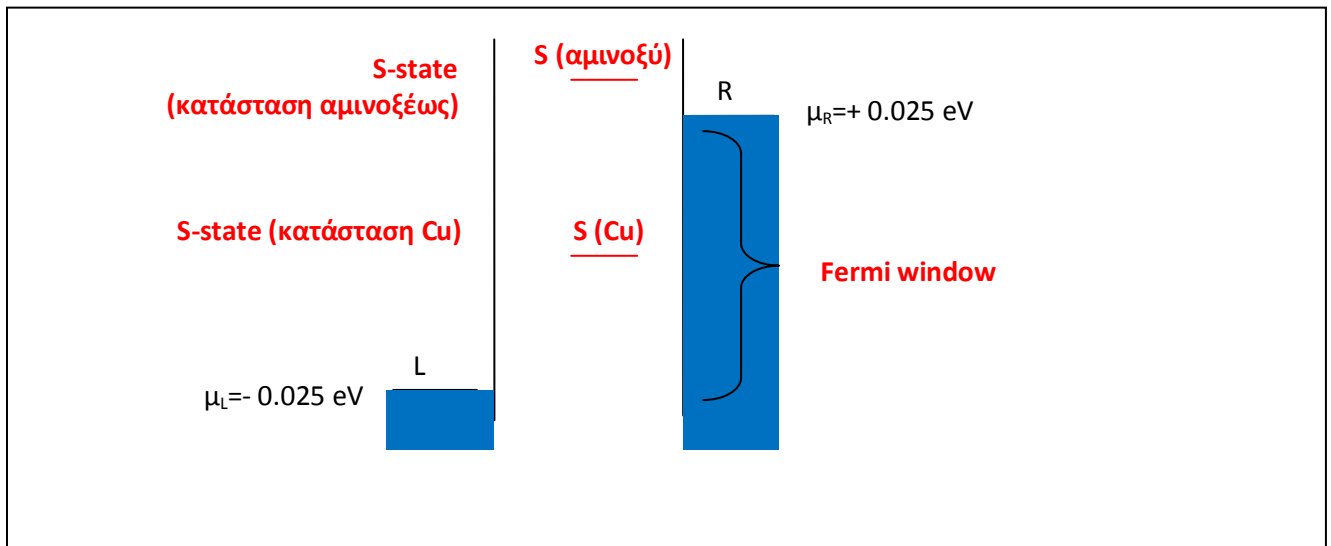
Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν (Κεφάλαιο 6.1, Πιν. 6.1) η πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης  $E_A$  για HOL0-Az είναι περίπου  $E_A = 0.4$  meV, οπότε θεωρητικά αποτελέσματα από 0 meV σε 20 meV θεωρούνται αποδεκτά.

Εμείς προσπαθήσαμε να βρούμε ποιές τιμές παραμέτρων  $\delta(V)=\delta+(\alpha-1/2)eV$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma_R/\gamma_L$  δίνουν τάσεις ρεύματος εντός των πειραματικών ορίων ( $E_A = 0 - 20$  meV). Στον πιο κάτω πίνακα (Πιν. 6.5), φαίνονται τα αποτελέσματα που πήραμε με όλες τις επιτρεπτές παραμέτρους, έτσι ώστε το μοντέλο να δίνει τιμές ρεύματος συμβατές με τα πειραματικά αποτελέσματα για την περίπτωση HOL0-Az.

Πιν. 6.5 Επιτρεπτές τιμές παραμέτρων για ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας στο ΜΘΜ για  $\gamma_L=1.0 E+2 ns^{-1}$ .

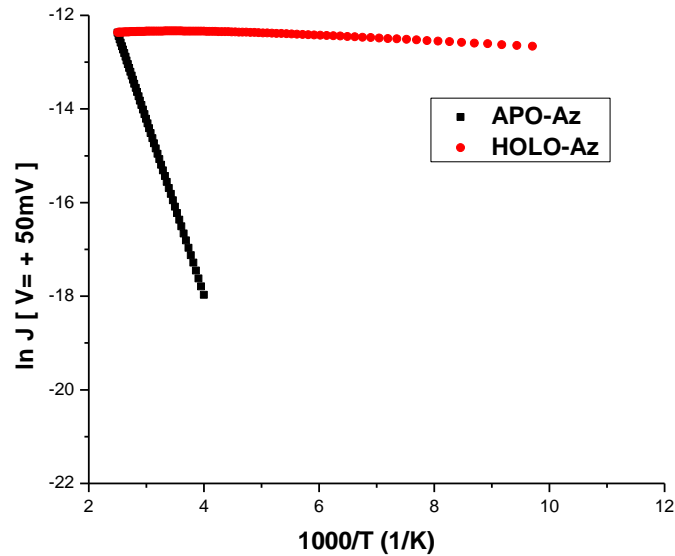
| $\delta$ [eV] | $\alpha$ | $\delta(V)$ [eV] | $\lambda$ [eV] | $\gamma_R/\gamma_L$ |
|---------------|----------|------------------|----------------|---------------------|
| 0.0           | 0.50     | 0.0              | 0.1            | 1, 10, 100, 1000    |
|               | 0.75     | -<br>0.0125 eV   |                |                     |
| 0.01          | 0.50     | 0.01             | 0.1            | 1,10,100,1000       |
|               | 0.75     | -<br>0.0225 eV   |                | 1, 10               |
| 0.02          | 0.50     | 0.02             | 0.1            | 1, 10, 100, 1000    |
|               | 0.75     | -                | 0.1            | 1, 10               |
|               |          | 0.0325 eV        | 0.2            | 100, 1000           |

Η ενέργεια της στάθμης (Cu) είναι  $\delta(V) = 0.0 - 0.0325 eV$ . Η ενέργεια αυτή είναι ως επί το πλείστον ΕΝΤΟΣ του Fermi window ( $-eV/2 \leq \delta(V) \leq +eV/2$ ) όπως φαίνεται στο Σχ. 6.7.



Σχ. 6.7 Σχηματική Αναπαράσταση της ενέργειας του επιπέδου μας (Cu ή αμινοξύ) για τις 2 περιπτώσεις (APO και HOLO-Az)

Ένα τυπικό Arrhenius γράφημα ( $\ln J$  σε συνάρτηση του  $1/T$ ) που παίρνουμε είναι το παρακάτω (Σχ. 6.8). Όπως φαίνεται έχει την ίδια μορφή με το αντίστοιχο πειραματικό γράφημα Σχ. 6.1.



Σχ. 6.8 Arrhenius γράφημα για τις περιπτώσεις APO και HOLO-Az. Τα δεδομένα πάρθηκαν από τις πιο κάτω παραμέτρους : για **APO-Az (απουσία Cu)**:  $\delta(V) = 0.30 \text{ eV}$  ,  $\lambda = 0.7 \text{ eV}$  ,  $\gamma_R = 2.0 \text{ E}+6 \text{ ns}^{-1}$  για  $\gamma_R/\gamma_I = 1$ , ενώ για **HOLO-Az**:  $\delta(V) = 0.01 \text{ eV}$  ,  $\lambda = 0.1 \text{ eV}$  ,  $\gamma_I = 1.0 \text{ E}+2 \text{ ns}^{-1}$  για  $\gamma_R/\gamma_I = 1000$

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο συγκεκριμένο μοντέλο (MOM) η περίπτωση HOLO-Az (παρουσία Cu  $\rightarrow$  ανεξαρτησία ρεύματος από τη θερμοκρασία) παρατηρείται για καταστάσεις **ΕΝΤΟΣ** του Fermi Window, ενώ για να μεταβούμε σε περιπτώσεις APO-Az (απουσία Cu  $\rightarrow$  εξάρτηση ρεύματος από τη θερμοκρασία) η κατάστασή μας αυξάνεται ενεργειακά και βγαίνει **ΕΚΤΟΣ** Fermi Window. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι πιθανόν χωρίς το άτομο χαλκού η πρωτεΐνη δρα ως φράγμα δυναμικού για το ηλεκτρόνιο το οποίο μπορεί να υπερπηδήσει το ηλεκτρόνιο μόνο σε ψηλές θερμοκρασίες ( $T > 200 \text{ K}$ ).

### ❖ Μοντέλο Φαινομένου Συντονισμού Σήραγγας

Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν (Κεφάλαιο 6.1, Πιν. 6.1) η πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης  $E_A$  για HOLO-Az είναι περίπου  $E_A = 0.4 \text{ meV}$ , οπότε θεωρητικά αποτελέσματα από 0 meV σε 20 meV θεωρούνται αποδεκτά.

Εμείς προσπαθήσαμε να βρούμε για ποιές τιμές παραμέτρων  $\epsilon_0(V) = \epsilon_0 + (\alpha - 1/2)eV$ ,  $\gamma_R/\gamma_L$  δίνουν τάσεις ρεύματος εντός των πειραματικών ορίων ( $E_A = 0 - 20 \text{ meV}$ ).

Η εφαρμοσμένη τάση παίρνει την τιμή  $V = \pm 50 \text{ mV}$ , ενώ εξετάζουμε περιπτώσεις όπου  $\alpha = 0.50 - 0.75$ . Αυτό προϋποθέτει ότι η ενεργειακή παράμετρος  $\delta$  δεν θα είναι πολύ μεγάλη  $\delta = 0.0 - 0.1 \text{ eV}$ .

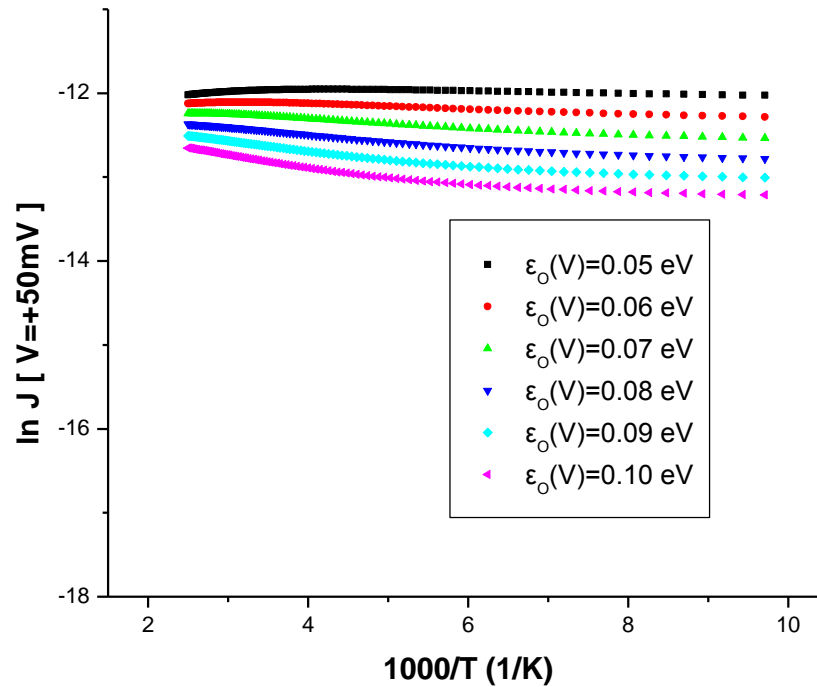
Στον πιο κάτω πίνακα (Πιν. 6.6), φαίνονται τα αποτελέσματα που πήραμε με όλες τις επιτρεπτές παραμέτρους, έτσι ώστε το μοντέλο να δίνει τιμές ρεύματος συμβατές με τα πειραματικά αποτελέσματα για την περίπτωση HOLO-Az.

Πιν. 6.6 Επιτρεπτές τιμές παραμέτρων για εξάρτηση ρεύματος – θερμοκρασίας στο ΜΦΣ για  $\gamma_L = 1.0 \text{ E}+2 \text{ ns}^{-1}$ .

| $\epsilon_0$ [eV] | $\alpha$            | $\epsilon_0(V)$ [eV]     | $\gamma_R/\gamma_L$ |
|-------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
| 0.05 – 0.10       | 0.50, 0.55          | 0.05<br>-<br>0.1025 eV   | 1, 10, 100, 1000    |
| 0.06 – 0.10       | 0.60, 0.65,<br>0.70 | 0.065<br>-<br>0.110 eV   | 1, 10, 100, 1000    |
| 0.07 – 0.10       | 0.75                | 0.0825<br>-<br>0.1125 eV | 1, 10, 100, 1000    |

Η ενέργεια της στάθμης (Cu) είναι  $\epsilon_0(V) = 0.05 - 0.1125 \text{ eV}$ . Η ενέργεια αυτή είναι **ΕΚΤΟΣ** του Fermi window ( $-eV/2 \leq \epsilon_0(V) \leq +eV/2$ ) όπως φαίνεται στο Σχ. 6.10.

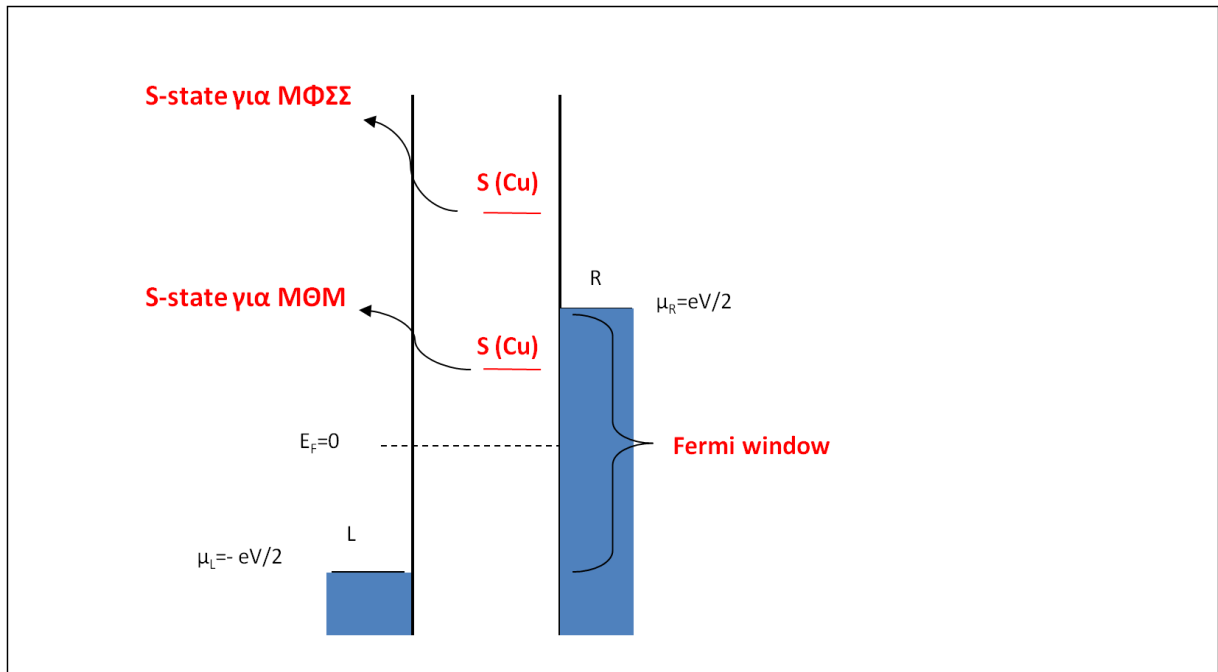
Ένα τυπικό Arrhenius γράφημα ( $\ln J$  σε συνάρτηση του  $1/T$ ) που παίρνουμε είναι το παρακάτω (Σχ. 6.9). Όπως φαίνεται έχει την ίδια μορφή με το αντίστοιχο πειραματικό γράφημα Σχ. 6.1.



Σχ. 6.9 Arrhenius γράφημα για την περίπτωση HOLO-Az. Τα δεδομένα πάρθηκαν από τις πιο κάτω παραμέτρους:  $\gamma_L = 1.0 \text{ E}+2 \text{ ns}^{-1}$ ,  $\gamma_R/\gamma_L = 1000$ ,  $\epsilon_0(V)=0.05 - 0.10 \text{ eV}$

Όπως μπορείτε να παρατηρήσετε πιο πάνω, μελετήσαμε την συμπεριφορά των δύο μοντέλων μας, βρίσκοντας τις αντίστοιχες παραμέτρους για την περίπτωση του HOLO-Az (ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας) για μια συγκεκριμένη τιμή της τάσης  $V$  ( $V=\pm 50mV$ ).

Στο παρακάτω σχήμα (Σχ. 6.10), φαίνεται η διαφορά στην ενέργεια της στάθμης (Cu) για τα δύο μοντέλα. Στο ΜΘΜ η περίπτωση HOLO-Az (παρουσία Cu → ανεξαρτησία ρεύματος από τη θερμοκρασία) παρατηρείται για καταστάσεις ΕΝΤΟΣ του Fermi Window, ενώ στο ΜΦΣΣ η περίπτωση HOLO-Az παρατηρείται για καταστάσεις ΕΚΤΟΣ του Fermi Window.



Σχ. 6.10 Σχηματική Αναπαράσταση της ενέργειας της στάθμης (Cu) για τα δύο μοντέλα.

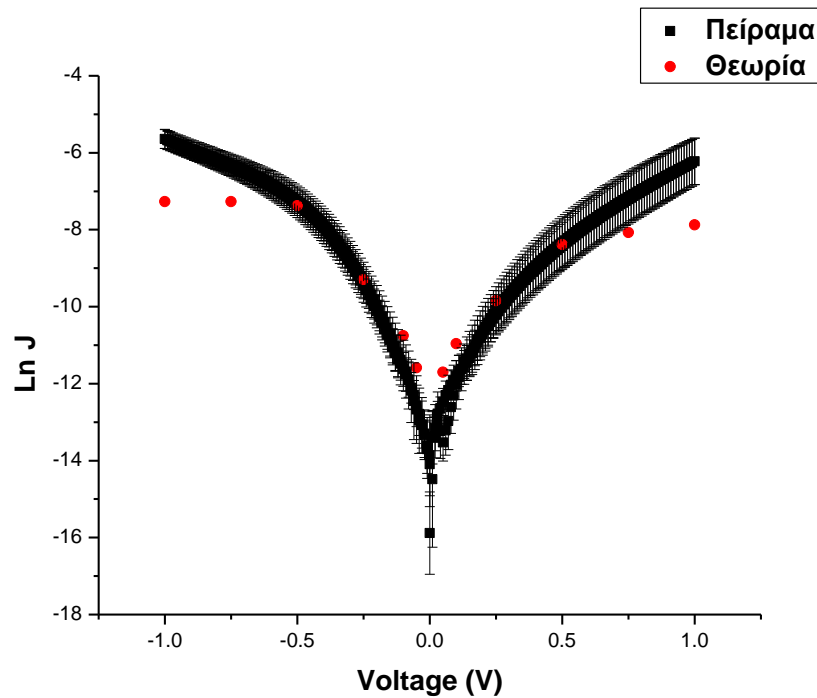
Στην επόμενη ενότητα (Ενότητα 6.7), μελετούμε την εξάρτηση του ρεύματος  $J$  από την τάση  $V$ , για τις περιπτώσεις HOLO-Az (ανεξαρτησία ρεύματος - θερμοκρασίας) που αναφέραμε πιο πριν. Εφαρμόζουμε τα δύο μοντέλα ξεχωριστά και περιοριζόμαστε στις παραμέτρους που δίνουν ανεξαρτησία ρεύματος θερμοκρασίας.

## 6.7 Μοντελοποίηση της ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ Ρεύματος - Τάσης [J Vs V]

Στο Σχ. 6.2 φαίνεται ένα τυπικό γράφημα J-V, όπως αυτά πάρθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι πειραματικοί μελέτησαν ένα εύρος τάσης από -1V σε +1V για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας T. Στα αποτελέσματά τους, παρατηρούμε μια ασυμμετρία κατά την αναστροφή της τάσης V. Θετικές τιμές της τάσης (π.χ. V=+1.0V), μας δίνουν μικρότερες απόλυτες τιμές του ρεύματος |J| απ' ό,τι αρνητικές τιμές της τάσης (π.χ. V=-1.0V). Αυτή την ασυμμετρία την μελετήσαμε με λεπτομέρεια, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα (Ενότητα 6.8).

### ❖ Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης

Ένα τυπικό γράφημα J-V που παίρνουμε είναι το παρακάτω (Σχ. 6.11). Παρατηρούμε μια ασυμμετρία στην περίπτωση του ΜΘΜ με την αναστροφή της τάσης, αφού  $\ln[J(+V)] < \ln[J(-V)]$  (όπως φαίνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα). Το ρεύμα αυξάνεται με την απόλυτη τιμή της τάσης |V|, ενώ οι τιμές του  $\ln J$  είναι συγκρίσιμες με τις πειραματικές (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος, 20%) ιδίως στην περιοχή χαμηλών τάσεων ( $V < 0.5$  V). Επικεντρώνουμε την προσοχή μας σε αποτελέσματα σε θερμοκρασία δωματίου ( $T=300K$ ) αφού το ρεύμα σε αυτή την περίπτωση είναι ανεξάρτητο από την θερμοκρασία (HOL0-Az), άρα οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας είναι αποδεκτή για το συγκεκριμένο γράφημα J-V.



Σχ. 6.11 Συγκριτικό γράφημα  $J$ - $V$  με τα αποτελέσματά μας (θεωρητικά) και τα πειραματικά σε θερμοκρασία δωματίου ( $T=300K$ )

Παρατηρούμε μια ΑΣΥΜΜΕΤΡΙΑ στην περίπτωση του ΜΘΜ με την αναστροφή της τάσης αφού  $\ln[J(+V)] < \ln[J(-V)]$ . Οι τιμές μας είναι πιο κοντά στις πειραματικές στην περιοχή χαμηλών τάσεων ( $V \leq 0.5$  V), ενώ στην περιοχή υψηλών τάσεων η τιμή του ρεύματος σταθεροποιείται και αποκλίνει σημαντικά από τις αντίστοιχες πειραματικές. Γι' αυτό και στους μετέπειτα υπολογισμούς μας θα εστιάσουμε την προσοχή μας για τιμές  $|V|=0.05, 0.10, 0.25$  V.

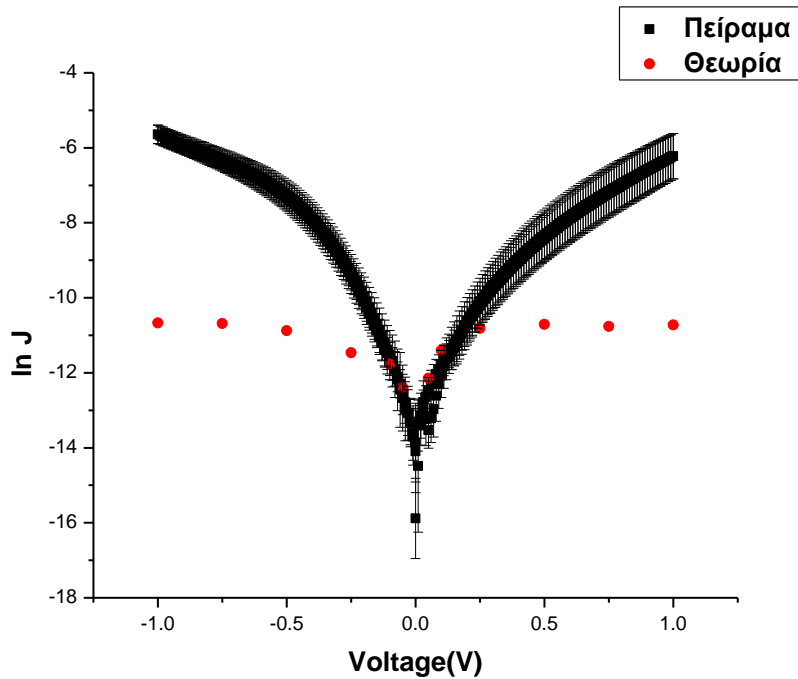
## ❖ Μοντέλο Φαινομένου Συντονισμού Σήραγγας

Την ίδια διαδικασία ακολουθούμε και για την περίπτωση του ΜΦΣΣ, δηλαδή μελετούμε την εξάρτηση του ρεύματος  $J$  από την τάση  $V$ , για τις περιπτώσεις HOLO-Az (ανεξαρτησία ρεύματος - θερμοκρασίας) που αναφέραμε πιο πριν (οι παράμετροι παραμένουν οι ίδιοι). Ένα τυπικό γράφημα  $J$ - $V$  που παίρνουμε είναι το παρακάτω (Σχ. 6.12).

Παρατηρούμε μια συμμετρία στην περίπτωση του ΜΦΣΣ ως προς την αναστροφή της τάσης, αφού  $\ln[J(+V)] \approx \ln[J(-V)]$ . Το ρεύμα αυξάνεται με την απόλυτη τιμή της τάσης  $|V|$ , ενώ οι τιμές του  $\ln J$  δεν είναι συγκρίσιμες με τις πειραματικές (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος, 20%), ιδίως στην περιοχή υψηλών τάσεων  $V > 0.50V$ . Επικεντρώνουμε την προσοχή μας σε αποτελέσματα σε θερμοκρασία δωματίου ( $T=300K$ ) αφού το ρεύμα σε αυτή την περίπτωση είναι ανεξάρτητο από την θερμοκρασία (HOLO-Az), άρα οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας είναι αποδεκτή για το συγκεκριμένο γράφημα  $J$ - $V$ .

Το γράφημα με τα αποτελέσματά μας είναι παρόμοιο με αυτό που αναμένουμε από την θεωρία, όπως αυτή αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2.

Στο πιο κάτω γράφημα επίσης παρατηρούμε ότι όσο πιο μεγάλη είναι η απόλυτη τιμή της τάσης  $|V|$  τόσο πιο πολύ έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας, αφού τότε το ρεύμα μας σταθεροποιείται σε μια τιμή  $J_{max}$ . Όσο μειώνουμε την τάση  $|V| < 0.50V$  αυτή η ανεξαρτησία αρχίζει να χάνεται και το σύστημά μας αποκτά εξάρτηση ως προς την θερμοκρασία.

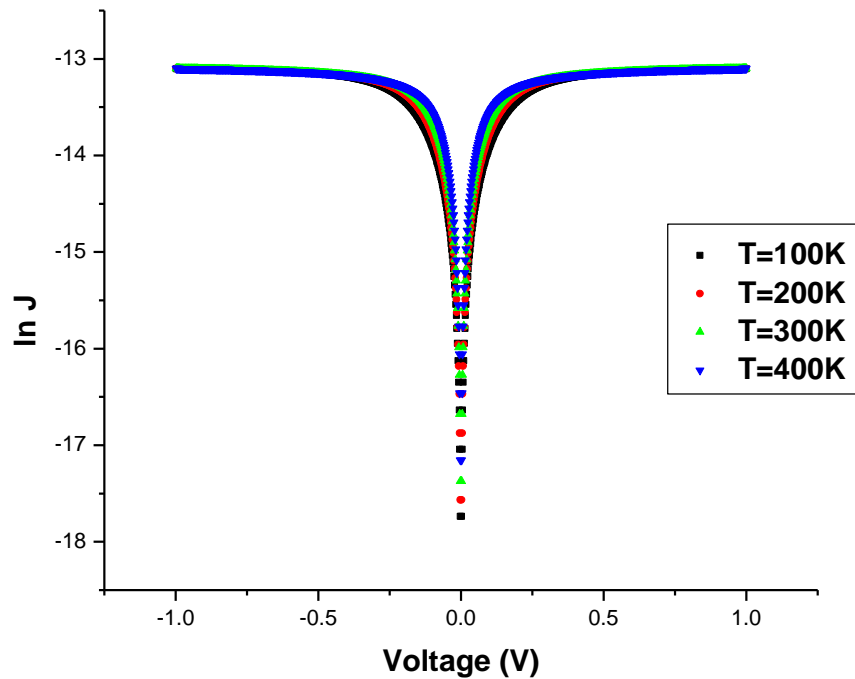


Σχ. 6.12 Συγκριτικό γράφημα  $J$ - $V$  με τα αποτελέσματά μας (θεωρητικά) και τα πειραματικά σε θερμοκρασία δωματίου ( $T=300K$ )

### Αλλαγή στη Θερμοκρασία $T$

Πιο κάτω (Σχ. 6.13) παρουσιάζεται ένα γράφημα  $J$ - $V$  του ΜΦΣΣ για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας  $T$ . Η ενέργεια της στάθμης  $Cu$  είναι  $\epsilon_0(V)=0.0$  eV (κέντρο του Fermi Window, ΕΝΤΟΣ). Σε αυτή την περίπτωση η τάση συντονισμού είναι στα  $V=0V$  (έχουμε κατάσταση συντονισμού όταν  $\epsilon_0(V)= \pm eV/2$ ). Όπως και στο πιο πάνω γράφημα, έτσι και εδώ παρατηρούμε μια συμμετρία στην περίπτωση του ΜΦΣΣ ως προς την αναστροφή της τάσης, αφού  $\ln[J(+V)] \approx \ln[J(-V)]$  για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας  $T$ . Αυτό που αλλάζει είναι η εξάρτηση ως προς την θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι όσο πιο μεγάλη είναι η τάση  $V$  τόσο πιο πολύ έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας (η κατάσταση μας πλησιάζει σε μια κατάσταση **μη - συντονισμού** ή ακόμα καλύτερα, η τιμή της τάσης απομακρύνεται από την τάση συντονισμού).

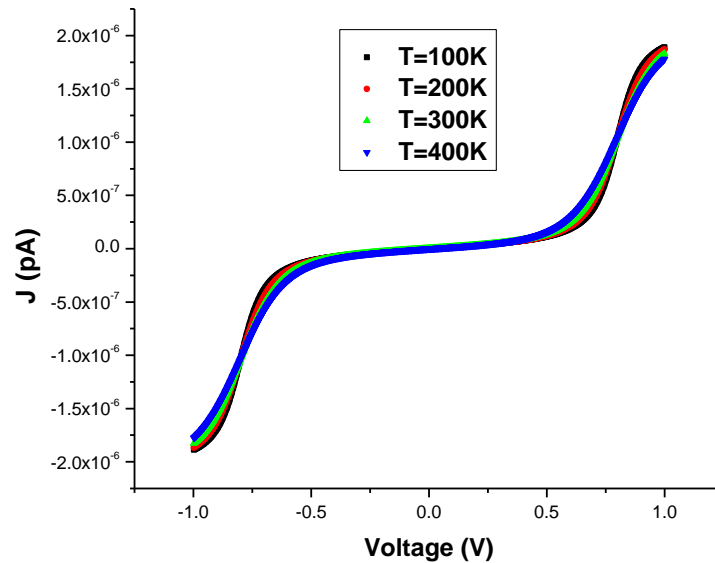
Ενώ, όσο μειώνουμε την τάση  $V < 0.50V$  αυτή η ανεξαρτησία αρχίζει να χάνεται και το σύστημά μας αποκτά εξάρτηση ως προς την θερμοκρασία (η κατάσταση μας πλησιάζει την κατάσταση **συντονισμού** ή ακόμα καλύτερα, η τιμή της τάσης πλησιάζει στην τάση συντονισμού).



Σχ. 6.13 Γράφημα  $J-V$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες ( $T=100, 200, 300, 400$  K). Τα δεδομένα πάρθηκαν από τις πιο κάτω παραμέτρους :  $\gamma_L = 1.0 E+2 ns^{-1}$  ,  $\gamma_R/\gamma_L = 1000$  ,  $\epsilon_0(V)=0.0 eV$ .

Ακριβώς την ίδια διαδικασία ακολουθήσαμε και για ενέργεια της στάθμης του Cu στα  $\epsilon_0(V)=0.40 eV$ . Σε αυτή την περίπτωση η τάση συντονισμού είναι στα  $V=\pm 0.80 V$  (έχουμε κατάσταση συντονισμού όταν  $\epsilon_0(V)= \pm eV/2$ ). Στο παρατηρούμε ότι όσο πιο μεγάλη είναι η τάση  $V$  τόσο πιο πολύ έχουμε εξάρτηση ρεύματος – θερμοκρασίας (η κατάσταση μας πλησιάζει σε μια κατάσταση **συντονισμού** ή ακόμα καλύτερα, η τιμή της τάσης πλησιάζει την τάση συντονισμού). Σε αυτή την περίπτωση η στάθμη του Cu βρίσκεται ΕΝΤΟΣ Fermi window.

Ενώ, όσο μειώνουμε την τάση  $V < 0.50V$  τότε πλησιάζουμε σε κατάσταση **μη-συντονισμού** γι' αυτό και το σύστημά μας αποκτά Ανεξαρτησία J-T. Σε αυτή την περίπτωση η στάθμη του Cu βρίσκεται ΕΚΤΟΣ Fermi window.



Σχ. 6.14 Γράφημα J-V σε διαφορετικές θερμοκρασίες ( $T=100, 200, 300, 400$  K). Τα δεδομένα πάρθηκαν από τις πιο κάτω παραμέτρους :  $\gamma_L = 1.0 E+2 \text{ ns}^{-1}$ ,  $\gamma_R/\gamma_L = 1000$ ,  $\epsilon_o(V)=0.40 \text{ eV}$ .

Όπως φαίνεται στα πιο πάνω γραφήματα (Σχ. 6.13 - Σχ. 6.14), η λειτουργία του μοντέλου μας αλλάζει με την τάση. Για Τάσεις  $< 0.5V$  έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας αν η κατάσταση του Cu είναι ΕΚΤΟΣ Fermi Window. Για Τάσεις  $\geq 0.5V$  έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας αν η κατάσταση του Cu είναι ΕΝΤΟΣ Fermi Window (περίπτωση που φαίνεται στο γράφημα).

Στην επόμενη ενότητα (Ενότητα 6.8), μελετήσαμε την ασυμμετρία τάσης ( $J(+V)$  Vs  $J(-V)$ ) που παρατηρείται στα πειραματικά αποτελέσματα (Ενότητα 6.1, Σχ. 6.3). Όπως είδαμε και πιο πάνω, ΜΟΝΟ το ΜΘΜ παρουσιάζει ασυμμετρία κατά την αναστροφή της τάσης, με τιμές του ρεύματος να είναι συγκρίσιμες με τις πειραματικές. Επίσης το μοντέλο ΜΘΜ περιγράφει καλύτερα το ρεύμα για ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Γι' αυτό τον λόγο στην επόμενη ενότητα εστιάσαμε την προσοχή μας μόνο σε αυτό το μοντέλο.

## 6.8 Μοντελοποίηση της ΑΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ Τάσης [ J(+V) Vs J(-V) ]

### ❖ Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης

Σε αυτή την ενότητα, προσπαθούμε να βρούμε για ποιες από τις τιμές των παραμέτρων  $\delta(V)=\delta+(\alpha-1/2)eV$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma_R/\gamma_L$  που προβλέπουν την ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας (Ενότητα 6.6, Πιν. 6.5), επιτυγχάνεται και η πρόβλεψη στην ασυμμετρία της τάσης (Ενότητα 6.1, Πιν. 6.2) μέσα στα πειραματικά όρια.

Στον πιο κάτω πίνακα (Πιν. 6.7), φαίνονται τα αποτελέσματά μας με όλες τις επιτρεπτές παραμέτρους, έτσι ώστε η ασυμμετρία που παρατηρούμε να είναι εντός των πειραματικών ορίων.

Πιν. 6.7 Επιτρεπτές τιμές παραμέτρων για ασυμμετρία ρεύματος – τάσης στο ΜΘΜ.

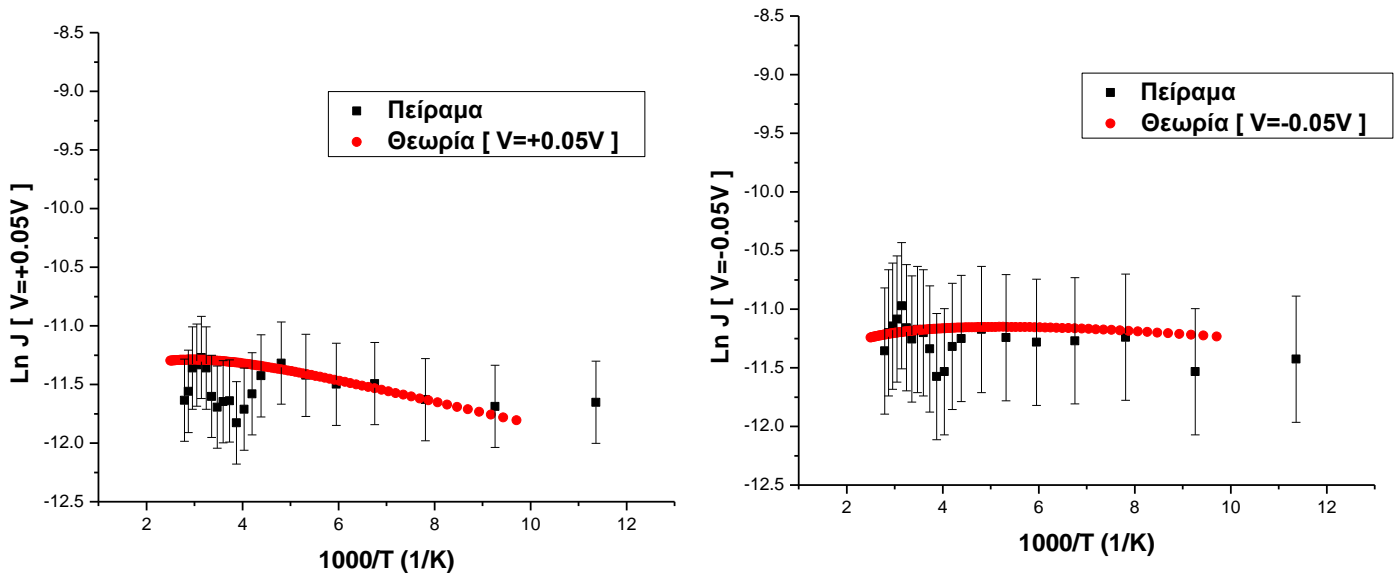
| Τάση  V <br>[V] | Ενέργεια Cu-State<br>[eV]              | Ενέργεια Αναδιοργάνωσης $\lambda$<br>[eV] |
|-----------------|--|---|
| 0.05            | $\delta(V)=0.01 - 0.0225 \text{ eV}$   | 0.1                                       |
| 0.10            | $\delta(V)=0.045 - 0.055 \text{ eV}$   | 0.1 – 0.3                                 |
| 0.25            | $\delta(V)=0.1025 - 0.1225 \text{ eV}$ | 0.2 - 0.3                                 |
| 0.50            | $\delta(V)=0.225 - 0.250 \text{ eV}$   | 0.4 – 0.5                                 |
| 0.75            | $\delta(V)=0.355 - 0.380 \text{ eV}$   | 0.4 – 0.5                                 |
| 1.00            | $\delta(V)=0.475 - 0.490 \text{ eV}$   | 0.4 – 0.5                                 |

Σε αυτές τις περιπτώσεις η παράμετρος  $\gamma_L$  κυμαίνεται από  $\gamma_L = 0.10 - 100.0 E+2 ns^{-1}$  για  $\gamma_R/\gamma_L = 100, 1000$ .

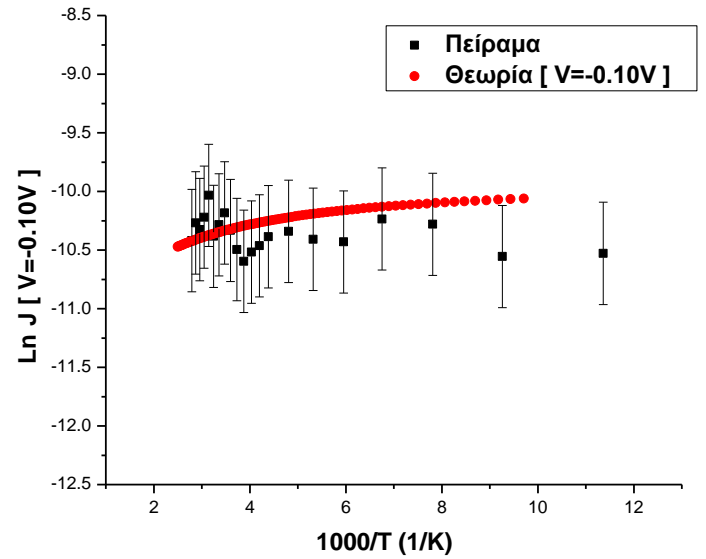
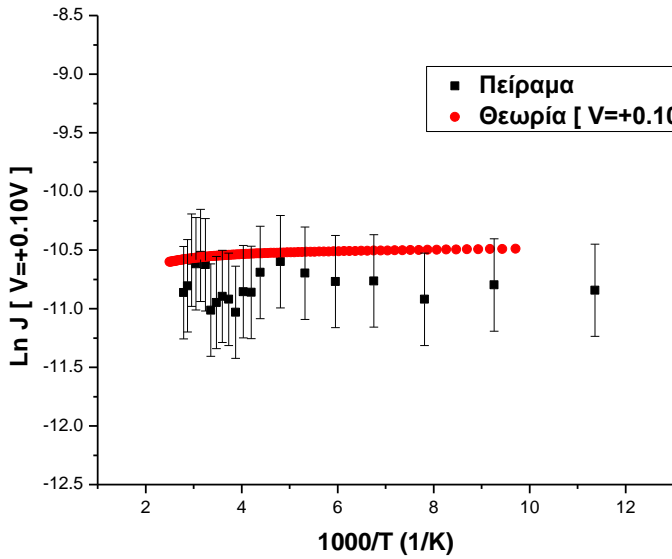
Όπως παρατηρείται, το εύρος επιτρεπτών τιμών του  $\gamma_L$  μεγαλώνει όταν λαμβάνουμε υπόψη και την ασυμμετρία, γιατί μεγαλώνει και το εύρος επιτρεπτών τιμών για το  $\ln(J)$  λόγω του αριθμού μορίων ανά επαφή, που κυμαίνεται από  $N_{contact} = 3 \times 10^7$  μέχρι  $N_{contact} = 3 \times 10^{10}$  (για περισσότερες λεπτομέρειες, βλέπε Παράρτημα Β).

Τα αποτελέσματα αυτά (Πιν. 6.7) είναι μέσα στα όρια των παραμέτρων που καθορίσαμε για να έχουμε Ανεξαρτησία Ρεύματος – Θερμοκρασίας.

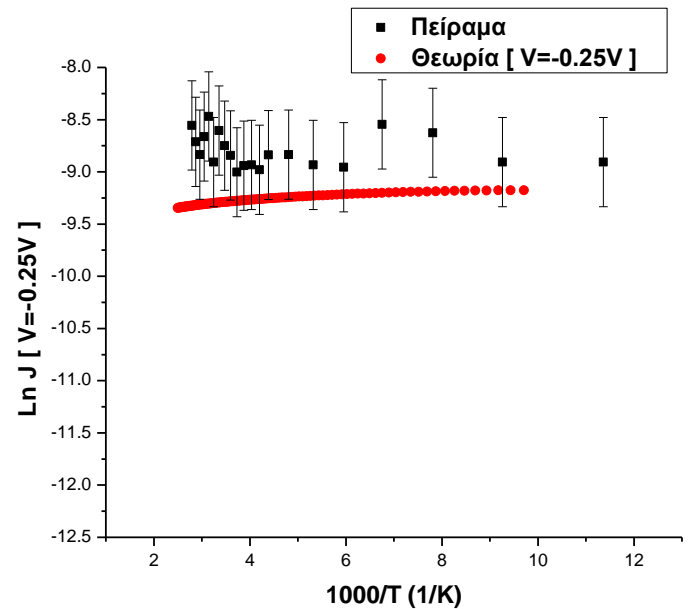
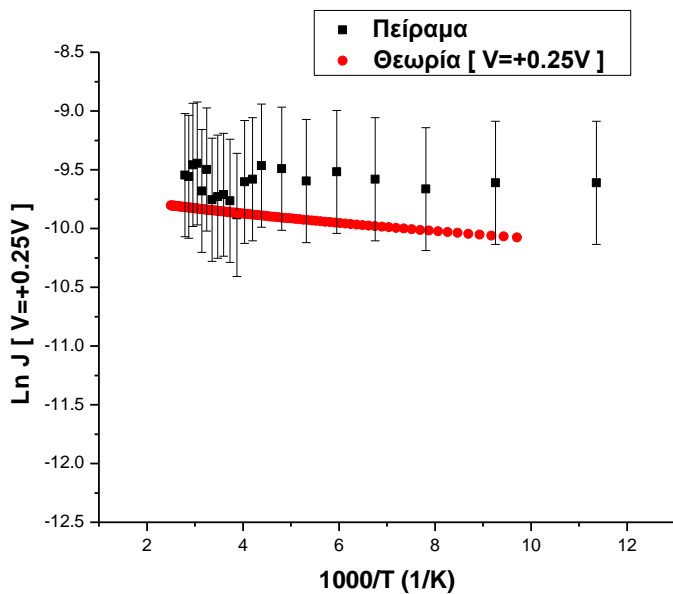
Κάποια τυπικά γραφήματα Arrhenius ( $\ln J$  σε συνάρτηση του  $1/T$ ) για κάθε τιμή της τάσης  $|V|$  που παίρνουμε είναι τα παρακάτω (Σχ. 6.15 - Σχ. 6.17). Εστίασαμε την προσοχή μας για τιμές  $|V|=0.05, 0.10, 0.25V$  που μας ενδιαφέρουν περισσότερο.



Σχ. 6.15 Arrhenius συγκριτικά γραφήματα με τα αποτελέσματά μας (θεωρητικά) και τα πειραματικά για εφαρμοσμένη τιμή της τάσης  $|V|=0.05V$ . Τα αποτελέσματα πάρθηκαν από τις παραμέτρους:  $\delta(V) = 0.0225 eV$ ,  $\lambda = 0.1$ ,  $\gamma_L = 3.0E+2 ns^{-1}$ ,  $\gamma_R/\gamma_L=1000$



Σχ. 6.16 Arhenius συγκριτικά γραφήματα με τα αποτελέσματά μας (θεωρητικά) και τα πειραματικά για εφαρμοσμένη τιμή της τάσης  $|V|=0.10V$ . Τα αποτελέσματα πάρθηκαν από τις παραμέτρους:  $\delta(V) = 0.045 eV$ ,  $\lambda = 0.1$ ,  $\gamma_L = 3.0E+2 ns^{-1}$ ,  $\gamma_R/\gamma_L=1000$



Σχ. 6.17 Arhenius συγκριτικά γραφήματα με τα αποτελέσματά μας (θεωρητικά) και τα πειραματικά για εφαρμοσμένη τιμή της τάσης  $|V|=0.25V$ . Τα αποτελέσματα πάρθηκαν από τις παραμέτρους:  $\delta(V) = 0.1125 eV$ ,  $\lambda = 0.3$ ,  $\gamma_L = 8.0E+2 ns^{-1}$ ,  $\gamma_R/\gamma_L=1000$

Όπως, παρατηρούμε τα αποτελέσματά μας είναι εντός των πειραματικών ορίων. Η ανεξαρτησία ρεύματος-θερμοκρασίας διατηρείται για όλες τις τιμές της τάσης ( $|V|=0.05, 0.10, 0.25V$ ), ενώ το ρεύμα αυξάνεται με την τάση, αλλά όχι συμμετρικά.

## 6.9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ από τη Μοντελοποίηση

- **ΑΝΕΞΑΡΤΗΣΙΑ από τη Θερμοκρασία (HOLD-Az)**

Στο ΜΘΜ παρατηρούμε ότι, για όλες τις τιμές εφαρμοσμένης τάσης  $V$ , έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος - θερμοκρασίας αν η κατάσταση του Cu είναι ΕΝΤΟΣ Fermi Window και η ενέργεια αναδιοργάνωσης είναι μικρή  $\lambda = 0.1 - 0.3$  eV .

Στο ΜΦΣΣ, για  $|V| < 0.5V$  έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας αν η κατάσταση του Cu είναι ΕΚΤΟΣ Fermi Window, ενώ για  $|V| \geq 0.5V$  έχουμε ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας αν η κατάσταση του Cu είναι ΕΝΤΟΣ Fermi Window.

Μετάβαση από  $|V| < 0.5$  σε  $|V| \geq 0.5V$  θα πρέπει να δίνει ένα μεγάλο βήμα στο ρεύμα κάτι που δεν φαίνεται Σχ. 6.2 έτσι ώστε να εξηγείται αυτή η αλλαγή στη λειτουργία του μοντέλου σε αυτή την τιμή της τάσης.

- **ΑΣΥΜΜΕΤΡΙΑ Τάσης :  $I(+V)$  Vs  $I(-V)$**

Το ΜΘΜ αναπαριστά την ασυμμετρία καλύτερα από το ΜΦΣΣ για τις ίδιες παραμέτρους που μας δίνουν ανεξαρτησία ρεύματος – θερμοκρασίας.

Σε αυτή την περίπτωση, τα προβλεπόμενα πλάτη  $\Gamma_L$  ( $\Gamma_{L(R)} = (\hbar\gamma_{L(R)})/2$ ) είναι :

**$\Gamma_L = 0.003 - 3.0$  meV για  $\Gamma_R / \Gamma_L = 100, 1000$**

Το  $\delta(V)$  τότε είναι για όλα τα  $V$  πιο κοντά στο ***R ηλεκτρόδιο*** ( $\mu_R=+eV/2$ ) άρα πιο κοντά στο LOFO (Au) του πειράματος (ηλεκτρόδιο που εφαρμόζεται το  $V$ ). Επίσης η ενέργεια αναδιοργάνωσης  $\lambda$  είναι μικρή :  $\lambda = 0.1 - 0.3 \text{ eV}$

Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια της κατάστασης (Cu)  $\delta(V)$ , καθώς και η ενέργεια αναδιοργάνωσης  $\lambda$  είναι :

Πιν. 6.8 Τελικές παράμετροι για ΜΘΜ

| <b>Τάση  V <br/>[V]</b> | <b>Ενέργεια Cu-State<br/>[eV]</b>      | <b>Ενέργεια Αναδιοργάνωσης <math>\lambda</math><br/>[eV]</b> |
|-------------------------|--|--|
| 0.05                    | $\delta(V)=0.01 - 0.0225 \text{ eV}$   | 0.1  |
| 0.10                    | $\delta(V)=0.045 - 0.055 \text{ eV}$   | 0.1 - 0.3  |
| 0.25                    | $\delta(V)=0.1025 - 0.1225 \text{ eV}$ | 0.2 - 0.3  |
| 0.50                    | $\delta(V)=0.225 - 0.250 \text{ eV}$   | 0.4 - 0.5  |
| 0.75                    | $\delta(V)=0.355 - 0.380 \text{ eV}$   | 0.4 - 0.5  |
| 1.00                    | $\delta(V)=0.475 - 0.490 \text{ eV}$   | 0.4 - 0.5  |

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματά μας, το Μοντέλο Θερμικής Μεταπήδησης μας δίνει τιμές ρεύματος συμβατές με τα πειραματικά αποτελέσματα (εντός των πειραματικών σφαλμάτων) για όλες τις περιπτώσεις που μελετήσαμε πιο πάνω. Οπότε μπορούμε να πούμε ότι το ΜΘΜ (μη-συνεκτικό μοντέλο) αναπαριστά καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα απ' ότι το ΜΦΣΣ.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

## Α. Θεωρία Landau – Zener για τη Μεταφορά Ηλεκτρονίων

Για τον χαρακτηρισμό της μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transfer - ET) σε ένα σύμπλοκο DA (Δότη – Δέκτη) θα χρησιμοποιήσουμε την κλασική θεώρηση, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως και η οποία έχει αναπτυχθεί από τον Landau και Zener. Αρχικά, ο Landau θεώρησε σκέδαση δύο ατόμων, ενώ ο Zener επικεντρώθηκε στις ηλεκτρονικές καταστάσεις ενός διατομικού μορίου. Και στις δύο περιπτώσεις, η σύζευξη των καταστάσεων έχει θεωρηθεί υπό την προϋπόθεση ότι ο διαχωρισμός των καταστάσεων έχει αλλάξει από μια εξωτερική διαταραχή. Αυτή η προσέγγιση μπορεί εύκολα να χαρτογραφηθεί στην περιγραφή του ET σε ένα σύμπλοκο DA. Το πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί κανείς να αντλήσει έναν αναλυτικό τύπο για τον ρυθμό μεταφοράς που ισχύει για οποιαδήποτε τιμή της σύζευξης  $V_{DA}$  που εκτείνεται στο εύρος μεταξύ αδιαβατικής και μη – αδιαβατικής μεταφοράς ηλεκτρονίων (adiabatic and nonadiabatic ET).

Προκειμένου να αντιμετωπίσει κανείς την αντίδραση ET σε ένα σύμπλοκο DA, σύμφωνα με τον Landau και Zener, πρέπει να επιλέξει μια κλασική περιγραφή για μια μόνο δονητική συντεταγμένη. Για να εξασφαλιστεί ο ρυθμός ET, αφήνουμε τη δονητική συντεταγμένη να αρχίσει να κινείται στη δυναμική ενέργεια επιφάνειας του δότη (donor potential energy surface – PES) μακριά από το σημείο διέλευσης  $q^*$  με την δυναμική ενέργεια επιφάνειας του δέκτη (acceptor potential energy surface). Αν η συντεταγμένη κινείται διαμέσου της περιοχής διασταύρωσης, θα καθορίσουμε την πιθανότητα με την οποία το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στο επίπεδο του δέκτη, καθώς και την πιθανότητα για την παραμονή στο επίπεδο του δότη.

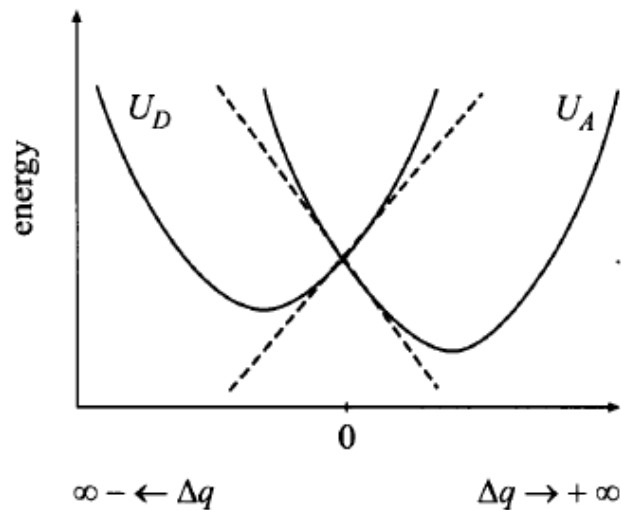
Η δονητική Χαμιλτονιανή  $H_m(q)$  ( $m = D, A$ ), περιλαμβάνει τη δυναμική ενέργεια επιφάνειας του δότη και δέκτη  $U_D(q)$  και  $U_A(q)$ , αντίστοιχα. Και οι δύο εξαρτώνται από την δονητική συντεταγμένη  $q$  και μπορεί κατ'αρχήν να έχουν ένα αυθαίρετο σχήμα. Το σημείο διέλευσης  $q^*$  μεταξύ των  $U_D(q)$  και  $U_A(q)$  παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά γι' αυτό και επεκτείνουμε τις δύο δυναμικές ενέργειες γύρω από το  $q^*$ ,

$$U_m(q) = U^* - F_m(q^*)\Delta q \quad \text{Εξ. Α.1}$$

όπου,

$$F_m(q^*) = - \left. \frac{\partial U_m(q)}{\partial q} \right|_{q=q^*} \quad \text{Εξ. A.2}$$

δηλώνει τη δύναμη με την οποία η δονητική συντεταγμένη σταθεροποιείται στο σημείο διέλευσης  $q^*$ , όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε κατάσταση  $m = D, A$ . Επιπλέον, εισαγάγαμε το  $\Delta q = q - q^*$ , και  $U^* = U_D(q^*) = U_A(q^*)$  (βλέπε Σχ. A.1).



Σχ. A.1 Η συζευγμένη δυναμική ενέργεια ενός συμπλόκου DA συναρτήσει μιας συντεταγμένης της αντίδρασης. Σύμφωνα με τη θεωρία Landau-Zener οι δυναμικές ενέργειες προσεγγίζονται από ευθείες γραμμές γύρω από το σημείο διέλευσης. Οι ασυμπτωτικές περιοχές  $\Delta q \rightarrow \pm\infty$  υποδεικνύονται επίσης.

Η χρονική εξάρτηση της συντεταγμένης  $q$  (ή  $\Delta q$ ) είναι άγνωστη μέχρι σήμερα. Δεδομένου ότι αναμένουμε την αντίδραση ΕΤ να λάβει χώρα όταν  $\Delta q \approx 0$ , θέτουμε  $\Delta q \approx u^*t$ , όπου το  $u^*$  είναι η ακόμη άγνωστη ταχύτητα στο σημείο διέλευσης. Αντιπροσωπεύει μια παράμετρο της θεωρίας που θα πρέπει να εκτιμηθεί. Βάσει αυτών των προσεγγίσεων η Χαμιλτονιανή γίνεται εξαρτώμενη από τον χρόνο,

$$H_{DA} = T_{vib} + U^* + H_o(t) + V \quad \text{Εξ. A.3}$$

Το κλασικό κομμάτι  $T_{vib} + U^*$  είναι λιγότερο ενδιαφέρον από τα επόμενα. Το χρονοεξαρτώμενο κομμάτι γράφεται και ως,

$$H_o(t) = -F_D u^* t |D\rangle \langle D| - F_A u^* t |A\rangle \langle A| \quad \text{Εξ. A.4}$$

Περαιτέρω, η σύζευξη μεταξύ των καταστάσεων γράφεται και ως,

$$V = V_{DA} |D\rangle \langle A| + h.c.. \quad \text{Εξ. A.5}$$

Η κατάσταση των αντιδρώντων της μεταφοράς αντιστοιχεί σε  $t = -\infty$  ( $\Delta q = -\infty$ ), ενώ η κατάσταση των προϊόντων χαρακτηρίζεται από  $t = \infty$  ( $\Delta q = \infty$ ) (βλέπε Σχ. A.1).

Σαν πρώτο βήμα, θα υπολογίσουμε την ασυμπτωτική τιμή της πιθανότητας τα ηλεκτρόνια να παραμείνουν στο δότη,  $P_D = P_D(t=\infty)$ . Η ποσότητα αυτή ακολουθεί ως το τετράγωνο του πλάτους μετάβασης,

$$P_D = \left| \langle D | U(\infty, -\infty) | D \rangle \right|^2 \quad \text{Εξ. A.6}$$

όπου ο τελεστής χρονικής εξέλιξης  $U(t', t)$  δίνεται από την Χαμιλτονιανή  $H_o(t) + \hat{V}$  (Εξ. A.4). Είναι ενδιαφέρον ότι, το παρόν μοντέλο επιτρέπει τον υπολογισμό αυτού του πλάτους μετάβασης ακριβώς [29]. Το αποτέλεσμα για την πιθανότητα τα ηλεκτρόνια να παραμείνουν στο δότη είναι,

$$P_D = e^{-\Gamma} \quad \text{Εξ. A.7}$$

Εξαρτάται από τη λεγόμενη παράμετρο Massey η οποία ορίζεται ως,

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar u^*} \frac{|V_{DA}|^2}{|F_D - F_A|} \quad \text{Εξ. A.8}$$

Αν και είναι ενδιαφέρον να έχουμε μια έκφραση για την πιθανότητα επιβίωσης  $P_D$ , έχουμε ως στόχο να πάρουμε τον ρυθμό ET  $k_{DA}$  με βάση τη γνώση μας για  $P_D$ . Ο ρυθμός ET μπορεί να καθοριστεί από την ανακατανομή των πιθανοτήτων μεταξύ δότη και δέκτη, κατά το χαρακτηριστικό χρονικό διάστημα  $t_{vib} = 2\pi / \omega_{vib}$ . Αυτό το χρονικό διάστημα είναι μια καλή εκτίμηση για το χρόνο που χρειάζεται η δονητική συντεταγμένη  $q$  για να πάει από την περιοχή

γύρω από το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας του δότη  $U_D$  προς το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας του δέκτη  $U_A$  και πίσω. Λαμβάνοντας υπόψη τη συντεταγμένη  $\Delta q$ , αυτή η δονητική κίνηση αντιστοιχεί στην κίνηση μεταξύ των δύο ασυμπτωτικών τιμών  $\pm\infty$ , δηλαδή, με τη μετάβαση από  $\Delta q = -\infty$  σε  $\Delta q = \infty$  και πίσω στο  $\Delta q = -\infty$  (βλέπε Σχ. Α.1). Ο καθορισμός του ρυθμού για μια μόνο μετάβαση από τον δότη στον δέκτη εντός του χρονικού διαστήματος  $t_{vib}$  μπορεί να γίνει με δύο εναλλακτικούς τρόπους : Είτε πηγαίνοντας από  $\Delta q = -\infty$  σε  $\Delta q = \infty$  και η μετάβαση λαμβάνει χώρα σε μια κατάσταση του δέκτη. Στη συνέχεια, στο δρόμο της επιστροφής για  $\Delta q = -\infty$  το σύστημα παραμένει στην κατάσταση του δέκτη. Είτε, το σύστημα παραμένει σε μια κατάσταση δότη κατά τη διάρκεια της κίνησης από  $\Delta q = -\infty$  σε  $\Delta q = \infty$ , αλλά στο δρόμο της επιστροφής, κατά τη διέλευση από την περιοχή διασταύρωσης, κινείται προς την κατάσταση του δέκτη.

Για τον υπολογισμό του ρυθμού ΕΤ για τον πρώτο τρόπο, η πιθανότητα για να πάει στο δέκτη όταν κινείται από  $\Delta q = -\infty$  σε  $\Delta q = \infty$  είναι  $1 - P_D$ . Λόγω της συμμετρίας του προβλήματος, η πιθανότητα να μην γίνεται καμία μετάβαση στο δρόμο της επιστροφής για  $\Delta q = -\infty$  είναι ταυτόσημη με  $P_D$ . Εν κατακλείδι, έχουμε επιτύχει την αλλαγή της πιθανότητας μέσα σε μία μόνο περίοδο ταλάντωσης  $(1 - P_D) P_D$ . Στη δεύτερη περίπτωση της υλοποίησης του ΕΤ, το σύστημα παραμένει με πιθανότητα  $P_D$  στην κατάσταση του δότη, καθώς κινείται από  $\Delta q = -\infty$  σε  $\Delta q = \infty$ . Στο δρόμο της επιστροφής, η πιθανότητα μεταφοράς σε κατάσταση του δέκτη είναι ίση με  $1 - P_D$ . Αυτό είναι πράγματι το ίδιο αποτέλεσμα όπως και στην πρώτη περίπτωση. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός μετάβασης είναι,

$$k_{DA} = \frac{\omega_{vib}}{2\pi} 2(1 - P_D) P_D \equiv \frac{\omega_{vib}}{\pi} e^{-\Gamma} (1 - e^{-\Gamma}) \quad \text{Εξ. Α.9}$$

Η έκφραση αυτή ισχύει για κάθε τιμή του  $V_{DA}$ , καλύπτοντας έτσι την περίπτωση τόσο της αδιαβατικής όσο και της μη-αδιαβατικής ΕΤ. Για τα μεγάλα  $\Gamma$  (και ως εκ τούτου μεγάλο  $V_{DA}$ ) παίρνουμε τον ρυθμό μετάβασης για αδιαβατική ΕΤ,

$$k_{DA}^{(adia)} = \frac{\omega_{vib}}{\pi} e^{-\Gamma} \quad \text{Εξ. Α.10}$$

ενώ για μικρά  $\Gamma$  το μη-αδιαβατικό όριο ακολουθά την σχέση,

$$k_{DA}^{(nonad)} = \frac{2\omega_{vib}}{\hbar u^*} \frac{|V_{DA}|^2}{|F_D - F_A|} \quad \text{Εξ. A.11}$$

με ένα ρυθμό ανάλογο προς το τετράγωνο της ηλεκτρονικής σύζευξης  $V_{DA}$ . Για την ενδιάμεση περιοχή, το ποσοστό μπορεί να υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξ. A.9.

Εισάγοντας το χαρακτηριστικό μήκος Landau – Zener,

$$l_{LZ} = \frac{2\pi |V_{DA}|}{|F_D - F_A|} \quad \text{Εξ. A.12}$$

η παράμετρος Massey γίνεται,

$$\Gamma = l_{LZ} \frac{|V_{DA}|}{\hbar u^*} \quad \text{Εξ. A.13}$$

Το μήκος Landau-Zener μπορεί να θεωρηθεί ως η απόσταση από το σημείο διέλευσης όπου η διαφορά  $U_D - U_A$  στη δυναμική ενέργεια φτάνει το μέγεθος της ηλεκτρονικής σύζευξης  $V_{DA}$ .

### **Μη – αδιαβατική μεταφορά ηλεκτρονίων (ET) σε ένα σύμπλοκο Δότη - Δέκτη**

Η έννοια της μη-αδιαβατικής μεταφοράς ηλεκτρονίων (ET) έχει ήδη εισαχθεί στην προηγούμενη ενότητα ως διαδικασία μεταφοράς φορτίου για την οποία η δονητική κίνηση είναι πολύ ταχύτερη από την κίνηση του μεταβιβαζόμενου ηλεκτρονίου. Ο τύπος της εξίσωσης ρυθμού που θα πρέπει να αναμένουμε μπορεί να δοθεί από μια έκφραση του συνηθισμένου τύπου Arrhenius [30].

$$k_{ET} \propto |V_{DA}|^2 e^{-E_{act}/k_B T} \quad \text{Εξ. A.14}$$

όπου  $E_{act}$  υποδηλώνει την ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται για να εισαχθεί στη περιοχή διέλευσης ξεκινώντας από την κατώτερη θέση στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του δότη. Δηλαδή  $E_{act} = U_D(q^*) - U_D(q^{(D)})$ . Στην συνέχεια θα εξετάσουμε αυτό το είδος της αντίδρασης ET με περισσότερη λεπτομέρεια. Το ενδιαφέρον για αντιδράσεις ET μη-αδιαβατικές πηγάζει από το γεγονός ότι η μεσολάβηση μεγάλου βεληνεκούς γέφυρας ET προχωρεί συνήθως στο όριο αυτό. Εδώ, θα επικεντρωθούμε σε μη-αδιαβατικές ET διαδικασίες σε ένα απλό σύμπλοκο DA.

Δεδομένου ότι για μη-αδιαβατική ET, θα πρέπει να λογαριάσουμε για τη σύζευξη της μεταφοράς μεταξύ του δότη και του δέκτη την χαμηλότερη σε τάξη θεωρία διαταραχών και να είμαστε σε θέση να γράψουμε τον γενικό τύπο ρυθμού (ισχύει σε οποιαδήποτε θερμοκρασία). Έχει δειχθεί ότι ο υπολογισμός του συντελεστή μετάβασης μπορεί να μειωθεί με τον καθορισμό μιας σωστά καθορισμένης φασματικής πυκνότητα. Μόλις ληφθεί η ποσότητα αυτή (η οποία απαιτεί προσέγγιση αρμονικού ταλαντωτή για το σχετική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας), ο ρυθμός μεταφοράς μπορεί να υπολογιστεί για όλες τις θερμοκρασίες. Έτσι, παρακάτω θα συζητήσουμε διαφορετικές οριακές περιπτώσεις της μη-αδιαβατικής ET.

### Όριο Υψηλών Θερμοκρασιών

Το όριο υψηλής θερμοκρασίας ισχύει όταν η σχέση  $k_B T \gg \hbar \omega_\xi$  ισχύει για όλους τους τρόπους ταλάντωσης  $\xi$ . Σε μια τέτοια κατάσταση, είναι δυνατόν να περιγραφούν τα δονητικά δυναμικά στο πλαίσιο της κλασικής φυσικής. Εάν η κλασική περιγραφή δεν είναι δυνατή για όλους τους τύπους των δονήσεων, πρέπει κανείς να μελετήσει το υποσύνολο των κβαντικών τρόπων ταλάντωσης υψηλής συχνότητας μέσω της κβαντομηχανικής.

Για τον προσδιορισμό της έκφρασης του ρυθμού για τη διαδικασία ET, θεωρούμε την περίπτωση της περίσσειας ηλεκτρονίων στο σύμπλοκο DA. Στη συνέχεια, η κατάλληλη Χαμιλτονιανή δίνεται από την Εξ. A.15 [31],

$$H_{DA} = H_D |D\rangle\langle D| + H_A |A\rangle\langle A| + V_{DA} |D\rangle\langle A| + V_{AD} |A\rangle\langle D| \quad \text{Εξ. A.15}$$

όπου οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας  $U_m(q)$  ( $q \equiv \{q_\xi\}$ ) για ηλεκτρόνιο στη θέση του δότη ή δέκτη ( $m = D, A$ ) προκύπτει από την Εξ. A.16 [31],

$$U_m(q) = U_m^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\xi} \omega_{m,\xi}^2 (q_{\xi} - q_{\xi}^{(m)})^2 \quad \text{Εξ. A.16}$$

Επειδή θεωρούμε κλασική δονητική δυναμική, η Χαμιλτονιανή  $H_m$ , αντικαθίσταται από τις συναρτήσεις Χαμιλτονιανής  $H_m(q(t), p(t))$  που ορίζονται μέσω της χρονοεξαρτημένης δονητικής ορμής και των χρονοεξαρτημένων συντεταγμένων. Στη συνέχεια θα μιλήσουμε για τον ρυθμό  $k_{ET} \equiv k_{DA}$  για την ET από τον δότη στον δέκτη ο οποίος εξάγεται από απλές σχέσεις.

Δεδομένου ότι οι δονητικές συντεταγμένες περιγράφονται κλασικά, το σύστημα ET μετατρέπεται σε ένα απλό ηλεκτρονικό σύστημα δύο επιπέδων (που καλύπτει την ηλεκτρονική κατάσταση δότη και δέκτη). Αλλά το σύστημα δύο επιπέδων χαρακτηρίζεται από μία χρονοεξαρτώμενη ρύθμιση της ενεργειακής θέσης των δύο επιπέδων, λόγω της κλασικής δονητικής κίνησης. Επιπλέον, σε πρότυπες πειραματικές καταστάσεις μας ενδιαφέρει μόνο ένας μέσος όρος σε σχέση με ένα μεγάλο αριθμό ταυτόσημων συμπλοκών DA. Αυτός ο μέσος όρος μπορεί να αντικατασταθεί από ένα συνολικό μέσο όρο σε σχέση με τη συνάρτηση θερμικής κατανομής ισορροπίας  $f(q, p)$  η οποία αντιπροσωπεύει την κατανομή πιθανότητας για τους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας στην κατάσταση των αντιδρώντων. Εφαρμόζοντας το συλλογισμό που οδηγεί στον Χρυσό Κανόνα του Fermi της κβαντομηχανικής θα καταλήξουμε σε μια φόρμουλα για το ρυθμό παρόμοια με την Εξ. A.14 (ωστόσο, το άθροισμα σε σχέση με τα κβαντικά επίπεδα έχει αντικατασταθεί από ένα ολοκλήρωμα επί όλων των δονητικών συντεταγμένων και ορμών). Καθώς,  $H_D(q, p)$  και  $H_A(q, p)$  εισάγουμε το κομμάτι της δ-συνάρτησης από τον Χρυσό Κανόνα του Fermi, η συνεισφορές από την κινητική ενέργεια αντισταθμίζουν ο ένας τον άλλον. Ο μέσος όρος σε σχέση με την ορμή μπορεί να οδηγήσει στη συνάρτηση  $f(q)$ ,

$$f(q) = \frac{1}{Z} e^{-U_D(q)/k_B T} \quad \text{Εξ. A.17}$$

και η ακόλουθη έκφραση για τον ρυθμό γίνεται,

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dq f(q) |V_{DA}|^2 \delta(U_D(q) - U_A(q)) \quad \text{Εξ. A.18}$$

Αυτός ο τύπος δίνει τον ρυθμό ET καθώς ο ρυθμός μετάβασης μεταξύ της αρχικής ηλεκτρονικής κατάστασης με ενέργεια  $U_D(q)$  και της τελικής κατάστασης με ενέργεια  $U_A(q)$  κατά μέσο όρο σε σχέση με όλες τις πιθανές διαμορφώσεις των δονητικών συντεταγμένων. Ο μέσος όρος σταθμίζεται από τη θερμική κατανομή (Εξ. A.17). Ως εκ τούτου, η Εξ. A.18 υπονοεί ότι δεν υπάρχει αλλαγή της δονητικής κινητικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Εάν χρησιμοποιούνται παραβολικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, μπορεί να ληφθεί μία αναλυτική έκφραση για τον ρυθμό ET. Ας ξεκινήσουμε με την απλή περίπτωση μιας μόνο συντεταγμένης  $q$  που ταλαντώνεται με συχνότητα  $\omega_{vib}$ . Σημειώστε ότι και εμείς θα αγνοήσουμε οποιαδήποτε εξάρτηση των συντεταγμένων  $q$  από το  $V_{DA}$  (προσέγγιση Condon).

$$\begin{aligned} U_D(q) - U_A(q) &= U_D^{(0)} - U_A^{(0)} + \frac{\omega_{vib}^2}{2} \left( (q - q^{(D)})^2 - (q - q^{(A)})^2 \right) \\ &= \Delta E - \omega_{vib}^2 (q^{(D)} - q^{(A)})q + \frac{\omega_{vib}^2}{2} (q^{(D)2} - q^{(A)2}) \end{aligned} \quad \text{Εξ. A.19}$$

εδώ έχουμε ορίσει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των επιφανειών δυναμικής ενέργειας του δότη και δέκτη ως,

$$\Delta E = U_D^{(0)} - U_A^{(0)} \quad \text{Εξ. A.20}$$

η οποία συχνά αποκαλείται ως κινητήρια δύναμη της αντίδρασης ET. Το όρισμα της δέλτα συνάρτησης στην Εξ. A.18 είναι γραμμικό σε σχέση με το  $q$  και εξαφανίζεται όταν,

$$q^* = \frac{\Delta E + \frac{\omega_{vib}^2}{2} (q^{(D)2} - q^{(A)2})}{\omega_{vib}^2 (q^{(D)} - q^{(A)})} \quad \text{Εξ. A.21}$$

Η συγκεκριμένη τιμή του  $q$  ορίζει το σημείο διέλευσης των επιφανειών δυναμικής ενέργειας (δότη και δέκτη) (βλέπε Σχ. A.2). Η θερμική κατανομή που εισήχθη στην Εξ. A.17 μετατρέπεται σε,

$$f(q) = \sqrt{\frac{\omega_{vib}^2}{2\pi k_B T}} \exp\left\{-\frac{\omega_{vib}^2 (q - q^{(D)})^2}{2k_B T}\right\} \quad \text{Εξ. A.22}$$

Και κάνοντας τα q-ολοκληρώματα στην Εξ. A.18, παίρνουμε,

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{DA}|^2}{\sqrt{2\pi k_B T \omega_{vib}^2 (q^{(D)} - q^{(A)})^2}} \exp\left\{-\frac{\omega_{vib}^2 (q^* - q^{(D)})^2}{2k_B T}\right\} \quad \text{Εξ. A.23}$$

Το ληφθέν τύπος του ρυθμού είναι του τύπου της Εξ. A.14. Αντιπροσωπεύει το νόμο ενεργοποίησης για την προσέγγιση του σημείου διέλευσης  $q = q^*$  μεταξύ των επιφανειών δυναμικής ενέργειας του δότη και του δέκτη. Η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από,

$$E_{act} = \frac{1}{2} \omega_{vib}^2 (q^* - q^{(D)})^2 \quad \text{Εξ. A.24}$$

Αυτή η έκφραση μπορεί να ξαναγραφτεί και να δώσει,

$$E_{act} = \frac{(\Delta E - E_\lambda)^2}{4E_\lambda} \quad \text{Εξ. A.25}$$

Η ποσότητα  $E_\lambda$  είναι ίση με

$$E_\lambda = \frac{\omega_{vib}^2}{2} (q^{(A)} - q^{(D)})^2 \quad \text{Εξ. A.26}$$

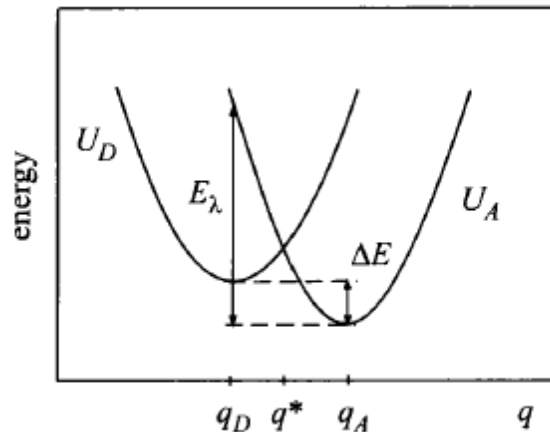
είναι η δονητική ενέργεια της δονητικής συντεταγμένης που αντιστοιχεί στην ακόλουθη κατάσταση: Αρχικά το ηλεκτρόνιο είναι στο δότη και η δονητική συντεταγμένη έχει την τιμή  $q = q^{(D)}$ . Στη συνέχεια, μια ξαφνική αλλαγή της ηλεκτρονικής κατάστασης εμφανίζεται (βλέπε Σχ.

A.2). Για την αναδιοργάνωση της δονητικής συντεταγμένης στη νέα τιμή ισορροπίας  $q$  (A) η ενέργεια  $E_\lambda$  πρέπει να αφαιρεθεί από το σύστημα. Ως εκ τούτου, αυτή η ενέργεια ονομάζεται συνήθως ενέργεια αναδιοργάνωσης. Εάν η αντίδραση ET πραγματοποιείται σε ένα διαλύτη, η μεταβολή της ηλεκτρονικής πυκνότητας φορτίου στο σύμπλοκο DA συνοδεύεται από αναδιάταξη του πεδίου πόλωσης διαλυτών. Έτσι, η ονομασία ενέργεια πόλωσης είναι επίσης κοινή για το  $E_\lambda$ .

Η έκφραση του ρυθμού εισάγοντας το  $E_\lambda$ , που έχει καθιερωθεί ευρέως με το όνομα του R.A. Marcus, ο οποίος πρωτοστάτησε στην θεωρία των αντιδράσεων ET ξεκινώντας από τη δεκαετία του 1950, παίρνει την μορφή

$$k_{ET} = |V_{DA}|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T E_\lambda}} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E - E_\lambda)^2}{4E_\lambda k_B T} \right\}$$

Εξ. A.27



Σχ. A.2 Επιφάνειες Δυναμικής ενέργειας για ένα σύμπλοκο DA σε προσέγγιση αρμονικού ταλαντωτή. Υποδεικνύονται ο ορισμός της κινητήριας δύναμης της αντίδρασης ET,  $\Delta E$  και της ενέργειας αναδιοργάνωσης  $E_\lambda$ .

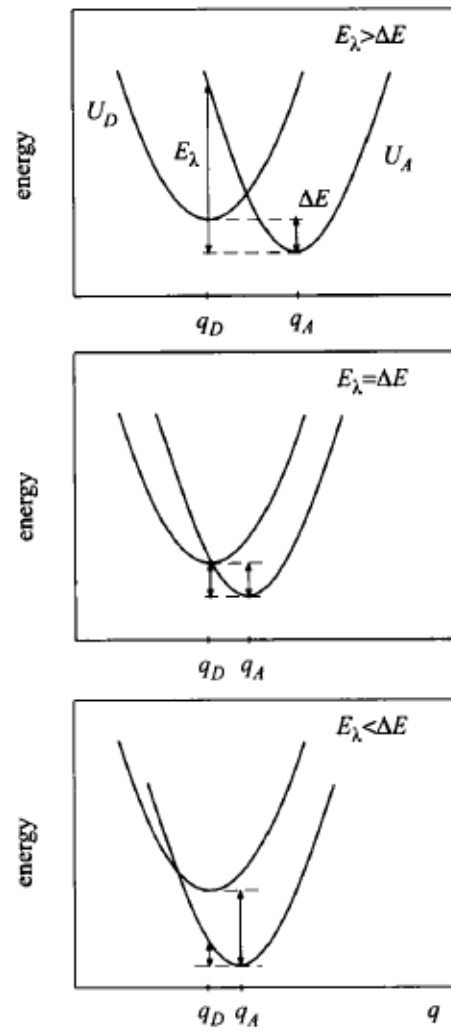
Δεδομένου ότι ο τύπος Marcus περιλαμβάνει μόνο τρεις άγνωστες ποσότητες, είναι συχνά δυνατή μια απλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ET, ιδιαίτερα εάν η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία είναι μετρήσιμη. Συνήθως κάποιος κάνει το γράφημα  $\log(k_{ET})$  συναρτήσει του  $1/T$ , το λεγόμενο γράφημα Arrhenius.

Η Εξ. A.27 περιγράφει την αντίδραση ET που πραγματοποιείται από τον δότη στον δέκτη. Ο ρυθμός για τη πίσω μεταφορά από τον δέκτη στο δότη μπορεί εύκολα να εξαχθεί στο χρησιμοποιούμενο μοντέλο με τις επιφάνειες δυναμικής ενέργειας του δότη και δέκτη να έχουν πανομοιότυπα παραβολικά σχήματα. Είναι απαραίτητη η ανταλλαγή της ένδειξης του δότη και του δέκτη που οδηγεί σε αλλαγή του πρόσημου του  $\Delta E$ . Έτσι παίρνουμε,

$$k_{AD} = k_{DA}(-\Delta E) = e^{-\Delta E/k_B T} k_{DA}(\Delta E) \quad \text{Εξ. A.28}$$

Ο λόγος του προς τα εμπρός και προς τα πίσω ρυθμού δίνεται από  $\exp\{\Delta E / k_B T\}$ , δηλαδή, η ισχύς της λεπτομερούς κατάσταση ισορροπίας είναι εγγυημένη.

Ας εξετάσουμε τον ρυθμό ET σε εξάρτηση από την κινητήρια δύναμη  $\Delta E$  της αντίδρασης σε μια δεδομένη τιμή της  $V_{DA}$  και  $E_\lambda$ . Η κατάσταση ήδη εμφανίζεται στο Σχ. A.2, καλείται κανονική περιοχή της ET. Ξεκινώντας από αυτή την περιοχή και αυξάνοντας το  $\Delta E$  μετακινείται το  $q^*$  προς τα αριστερά μέχρι η ενέργεια ενεργοποίησης γίνει μηδέν για  $\Delta E = E_\lambda$  (βλέπε Σχ. A.3). Αυτή είναι περίπτωση activationless. Αυτή η περιοχή ET παρατηρείται στο πείραμα εάν ο ρυθμός καταστεί ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία. Περαιτέρω αύξηση του  $\Delta E$ , φέρνει αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Αυτή είναι η αποκαλούμενη ανεστραμμένη περιοχή. Κοιτάζοντας το τελευταίο γράφημα του Σχ. A.3, κάποιος μπορεί να παρατηρήσει την πιθανή ισχυρή επικάλυψη των δονητικών κυματοσυναρτήσεων που αντιστοιχεί στην παρουσία του μεταβιβαζόμενου ηλεκτρονίου στο δότη και στο δέκτη.



Σχ. Α.3 Η κανονική περιοχή (άνω γράφημα), η περίπτωση activationless (μεσαίο γράφημα) και η ανεστραμμένη περιοχή (κάτω γράφημα) του ET σε ένα σύμπλοκο DA

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

### Περιορισμός Ρεύματος λόγω των ρυθμών μετάβασης

Ο χαλκός Cu, βρίσκεται 10Å μακριά από το πιο ψηλό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο με το μεγαλύτερο χημικό δυναμικό  $\mu_{L(R)}$ ) (π.χ. R) και 20Å μακριά από το πιο χαμηλό ηλεκτρόδιο (π.χ. L) προς το οποίο η Azurin είναι ομοιοπολικά δεσμευμένη. Για να είμαστε συνεπής με την υπόθεση του μοντέλου, τα παραπάνω σημαίνουν ότι περίπου,

$$\frac{H_{L,Cu}}{H_{R,Cu}} < \exp[-\beta(10\text{\AA})] \quad \text{Εξ. 6.B1}$$

όπου  $\beta$  είναι η παράμετρος φθοράς tunnelling για την Azurin στην μέση ενέργεια έγχυσης. Ως εκ τούτου, ισχύει ότι  $H_{L,Cu} \ll H_{R,Cu}$

**Στο πρόγραμμα (Matlab) χρησιμοποιήσαμε τον εξής συμβολισμό:**

$$\gamma_L = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{L,S}|^2 \rho_L(\epsilon_F) \quad , \quad \gamma_R = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{R,S}|^2 \rho_R(\epsilon_F) \quad (\text{σε μονάδες } ns^{-1}) \quad \text{Εξ. B.2}$$

$$\Rightarrow \gamma_R / \gamma_L = |H_{R,S}|^2 / |H_{L,S}|^2 \gg 1 \quad \text{Εξ. B.3}$$

**( $\gamma_R / \gamma_L = \text{σταθερά}$ , αναμένουμε ότι  $\gamma_R \gg \gamma_L$ ).**

Για την περίπτωση του APO-Az (απουσία του Cu), οι παράμετροι  $\gamma_R$  και  $\gamma_L$  δεν είναι κατ'ανάγκη πολύ διαφορετικοί.

Η μεγαλύτερη παράμετρος θα πρέπει να προέρχεται από την πλευρά όπου η πρωτεΐνη είναι συνδεδεμένη ομοιοπολικά (L).

$$\Rightarrow \gamma_R / \gamma_L \leq 1 \quad \text{Εξ. B.4}$$

Σε αυτή την περίπτωση, αν οι ρυθμοί μετάβασης μετρώνται σε  $\text{ns}^{-1}$ , τότε το επαγόμενο ρεύμα  $I_{ss}$  σε pA στο ΜΘΜ είναι :

$$I_{ss} \approx e \{1.6022 \times 10^{-19} \text{C}\} \times \overline{k_L} \{value \times 10^9 \text{s}^{-1}\} = value \times 10^{-10} \text{s}^{-1} \\ = (value \times 1.6022 \times 10^2) \text{pA} \quad \text{Εξ. B.5}$$

Παρόμοια και στο ΜΦΣ, το επαγόμενο ρεύμα  $I_{ss}$  σε pA στο ΜΘΜ είναι :

$$I_{ss} \approx e \{1.6022 \times 10^{-19} \text{C}\} \times T(E,V) \{value\} \times \{eV\} \times \hbar \{value \times 10^{-9}\} = value \times \\ 10^{-10} \text{s}^{-1} \\ = (value \times 1.6022 \times 10^2) \text{pA} \quad \text{Εξ. B.6}$$

### Πώς προσαρμόζω τα αποτελέσματά μου σε ρεύμα ανά μόριο

Τα πειράματα μετρούν τα ρεύματα μέσα από πολλά μόρια. Για κάθε επαφή που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις του ρεύματος, ο αριθμός των μορίων μπορεί να είναι

$$N_{contact} = 3 \times 10^7 - 3 \times 10^{10}$$

Όταν προσαρμόσαμε τα αποτελέσματά μας στα πειραματικά, κάναμε προσαρμογή σε

$$\ln [I_{contact}] = \ln [N_{contact} \times I_{molecule}] = \ln [N_{contact}] + \ln [I_{molecule}] \quad \text{Εξ. B.7}$$

Ως εκ τούτου, για να εξαγάγουμε τις απόλυτες τιμές των ρευμάτων και των  $\gamma_{L, (R)}$  ανά μόριο, κάναμε προσαρμογή σε

$$\ln [I_{molecule}] = \ln [I_{contact}] - \ln [N_{contact}] \quad \text{Εξ. B.8}$$

Όπως ξέρουμε,

$$\ln(3 \times 10^7) = 17.21$$

$$\ln(3 \times 10^{10}) = 24.12$$

$$\Rightarrow \ln[N_{\text{contact}}] = 17.21 - 24.12 \approx 20.66$$

Έτσι, για μπορούμε να συγκρίνουμε σωστά με τα πειραματικά αποτελέσματα, θα πρέπει να αφαιρέσουμε από το  $\ln(I_{\text{contact}})$  (που υπολογίζεται από το πρόγραμμα μας) έναν παράγοντα 20, προκειμένου να υπολογιστεί το συνολικό ρεύμα ανά μόριο  $\ln(I_{\text{molecule}})$  (πειραματικό ρεύμα).

# ΚΩΔΙΚΑΣ MATLAB

```
% This code computes the temperature dependence of the current-voltage
% characteristics of a single-level molecule using an INCOHERENT HOPPING
% MODEL

clear all; clc

Global cl cr lambda delta temp alpha_L alpha_R vv alpha

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%INPUT PARAMETERS

cl = 8.0E+2; % prefactor of the left transfer rate (in units of 1/ns)
cr = 8.0E+5; % prefactor of the right transfer rate (1/ns)
alpha=0.75;
delta=0.05; % Injection energy (in eV)
alpha_L = alpha; % portion of the voltage drop at the L interface
alpha_R = alpha; % portion of the voltage drop at the R interface
vv = -0.25; % voltage (in V)
tempi = 100*(0.026/300); % initial temperature (in eV)--> kTi
tempf = 400*(0.026/300); % final temperature (in eV)----> kTf
ntemp = 100; % number of temperature points
dtemp = (tempf-tempi)/ntemp; % temperature step
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INITIALISING VARIABLES

tempK = zeros(ntemp,1); curr = zeros(ntemp,1);
Incurr = zeros(ntemp,1);
ratelf = zeros(ntemp,1); ratelb = zeros(ntemp,1);
raterf = zeros(ntemp,1); raterb = zeros(ntemp,1);

% Temperature loop
For lambda=0.2:0.1:0.3 % reorganization energy (in eV)
data1=['curr_delta=0.05_lambda_',num2str(lambda),'.csv'];

    For i=1:ntemp
        temp = tempi + i*dtemp; tempK(i) = temp*300/0.026; % temperature (in K)

        % Calculation of the injection rates
        klfs = quadgk(@klfs_int,-Inf,Inf,'RelTol',1.e-8);
        klbs = quadgk(@klbs_int,-Inf,Inf,'RelTol',1.e-8);
        krfs = quadgk(@krfs_int,-Inf,Inf,'RelTol',1.e-8);
```

```

krbs = quadgk(@krbs_int,-Inf,Inf,'RelTol',1.e-8);

ratelf(i) = klfs; ratelb(i) = klbs; raterf(i) = krfs; raterb(i) = krbs;

% Electrical current in pA
curr(i) = -160.217*(klfs*krfs - klbs*krbs)/(klfs+klbs+krfs+krbs);
Incurr(i)=log(abs(curr(i)))-20.66;
End
dlmwrite(data1,Incurr,'precision','%1.16X');
End

% Plot the current vs. temperature
figure(1)
plot(1000./tempK,Incurr,'k')
xlabel('1000/T (1/K)', 'fontsize', 12); ylabel('ln(I) (pA)', 'fontsize', 12);
hold on;

% Plot the rates
figure(2)
subplot(2,2,1)
plot(tempK,ratelf,'k');
xlabel('T (K)', 'fontsize', 12); ylabel('k_{L,f} (10^9 s^{-1})', 'fontsize', 12);
subplot(2,2,2)
plot(tempK,ratelb,'r');
xlabel('T (K)', 'fontsize', 12); ylabel('k_{L,b} (10^9 s^{-1})', 'fontsize', 12);
subplot(2,2,3)
plot(tempK,raterf,'g');
xlabel('T (K)', 'fontsize', 12); ylabel('k_{R,f} (10^9 s^{-1})', 'fontsize', 12);
subplot(2,2,4)
plot(tempK,raterb,'b');
xlabel('T (K)', 'fontsize', 12); ylabel('k_{R,b} (10^9 s^{-1})', 'fontsize', 12);

% Plot the current vs. temperature ***semilogy***
figure(3)
semilogy(1000./tempK,curr,'k');
xlabel('1000/T (1/K)', 'fontsize', 12); ylabel('I (pA)', 'fontsize', 12);
hold on;

```

---

```

Function klbs = klbs_int(x)
% Integrand for the determination of the left backward rate

Global cl lambda delta temp alpha_L vv

klbs = (sqrt(temp./(4*pi*lambda))) * cl * exp(-(temp/(4*lambda))). * ((delta+(alpha_L+0.5)*vv-
lambda)/temp -x). * ...
((delta+(alpha_L+0.5)*vv-lambda)/temp -x)./(1+exp(-x));
End

```

---

```

Function klfs = klfs_int(x)
% Integrand for the determination of the left forward rate

Global cl lambda delta temp alpha_L vv

klbs = (sqrt(temp./(4*pi*lambda))) * cl * exp(-(temp/(4*lambda))). * ((delta+(alpha_L+0.5)*
vv+lambda)/temp -x). * ...
((delta+(alpha_L+0.5)*vv+lambda)/temp -x)./(1+exp(-x));
End

```

---

```

Function krbs = krbs_int(x)
% Integrand for the determination of the right backward rate

Global cr lambda delta temp alpha_R vv

krbs = (sqrt(temp./(4*pi*lambda))) * cr * exp(-(temp/(4*lambda))). * ((delta+(alpha_R-
0.5)*vv+lambda)/temp -x). * ...
((delta+(alpha_R-0.5)*vv+lambda)/temp -x)./(1+exp(x-(vv/temp)));
End

```

---

```

Function krfs = krfs_int(x)
% Integrand for the determination of the right forward rate

Global cr lambda delta temp alpha_R vv

krfs = (sqrt(temp./(4*pi*lambda))) * cr * exp(-(temp/(4*lambda))). * ((delta+(alpha_R-0.5)*vv-
lambda)/temp -x). * ...
((delta+(alpha_R-0.5)*vv-lambda)/temp-x)./(1+exp(-x+(vv/temp)));
End

```

```

% This code computes the current-temp characteristics of a single-level
% molecule using a COHERENT TUNNELLING MODEL .

clear all; clc
Global temp g_L g_R vv alpha delta

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INPUT PARAMETERS

g_L = 0.7E+2; % left decay rate width (in units 1/nsec)
g_R = 0.7E+5; % right decay rate width (in units 1/nsec)
alpha=0.75; % portion of the voltage drop at the RL interface
vv =-1.00; % voltage (in V)
tempi = 100*(0.026/300); % initial temperature (in K converted to KT in eV)
tempf = 400*(0.026/300); % final temperature (in K converted to KT in eV)
ntemp = 100; % number of temperature points
dtemp = (tempf-tempi)/ntemp; % temperature step
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INITIALISING VARIABLES

tempK = zeros(ntemp,1); curr = zeros(ntemp,1);
Incurr=zeros(ntemp,1);

% Temperature loop
For delta=0.12:0.01:0.15 % site energy (in eV)
    data1=['NEGATIVEcurr_alpha=0.75_delta=',num2str(delta),'.csv'];

    For i=1:ntemp
        temp = tempi + i*dtemp; tempK(i) = temp*300/0.026;

        % Calculation of the current
        tunnelling= quadgk(@tunnelling_int,-Inf,Inf,'RelTol',1.e-8);

        % Electrical current in pA
        curr(i) = -160.217*tunnelling;
        Incurr(i)=log(abs(curr(i)))-20.66;

    End

    dlmwrite(data1,Incurr,'precision', '%1.16X');
End

% Plot the current vs. 1000/T
figure(1)
plot(1000./tempK,Incurr,'r');
xlabel('1000/T (1/K)','fontsize',12); ylabel('lnI (pA)','fontsize',12);

```

```

Function tunnelling = tunnelling_int(x)
% Integrand for the determination of the rate

Global g_L g_R delta temp alpha vv

hbar=6.582e-7; % Planck Constant (in units eV*ns)

tunnelling=((hbar.*temp./pi).*g_L*g_R)/((temp.^2)*(x-((delta+(alpha-0.5).*vv)./temp)-
(vv./(2*temp))).^2+...
    ((hbar.^2)./4).*(g_L+g_R).^2.*(1./(exp(x)+1))-1./(exp(x-(vv/temp))+1));
    % Transmission (units 1/ns)
End

```

---

%This code computes the current-voltage characteristics of a single-  
 %level molecule using a COHERENT TUNNELLING MODEL

clear all; clc

Global temp g\_L g\_R vv alpha delta

%%  
 %%%  
 %INPUT PARAMETERS

g\_L = 1.0E+2; % left decay rate width (in K converted to KT in eV)  
 g\_R = 1.0E+5; % right decay rate width (in K converted to KT in eV)  
 alpha=0.50; % portion of the voltage drop at the L interface  
 temp = 1.0\*(0.026/300); % temperature (in K converted to KT in eV)  
 vi = -1.0; % initial voltage  
 vf = 1.0; % final voltage  
 nv = 1000; % number of voltage points

dv = (vf-vi)/nv; % voltage step  
 %%%  
 %%%  
 % INITIALISING VARIABLES

v = zeros(nv,1); curr = zeros(nv,1);  
 Incurr=zeros(nv,1);

% Voltage loop

For delta=0.0:0.01:0.01 % site energy (in eV)  
 data1=['curr\_temp=1\_delta\_',num2str(delta),'.csv'];

For i=1:nv

vv = vi + i\*dv; v(i)=vv;

% Calculation of the current

tunnel = quadgk(@tunnelling\_int,-Inf,Inf,'RelTol',1.e-8);

% Electrical current in pA

curr(i) = -160.217\*tunnel./(1.50E+10);

%Incrr(i)=log(abs(curr(i)))-20.66;

End

dlimwrite(data1,curr,'precision','%1.16X');

End

% Plot the current vs. bias voltage

figure(1)

semilogy(v,curr,'b');

plot(v,log(abs(curr)), 'b')

xlabel('V (V)', 'fontsize', 12); ylabel('I (pA)', 'fontsize', 12);

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.Cuevas and E.Sheer, "Chapter 1," in *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific Book, 2010, pp. 3-17.
- [2] A. v. Hippel, "Molecular Science and Molecular Engineering," Technology Press of MIT, Cambridge, USA and Wiley, New York, USA, 1959.
- [3] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge, Great Britain: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1996.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Physica B* 109-110, 2075, 1982.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57, 1982.
- [6] E. Polymeropoulos, D. Möbius and H. Kuhn, *Thin Solid Films* 68, 173, 1980.
- [7] M. Fujihira, K. Nishiyama and H. Yamada, *Thin Solid Films* 132, 77, 1985.
- [8] N. Agrait, A. L. Yeyati and J. v. Ruitenbeek, *Phys. Rep.* 377, 81, 2003.
- [9] M. Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin and J. Tour, "Conductance of a molecular junction" *Science* 278, 252, 1997.
- [10] H. Park, A. Lim, A. Alivisatos, J. Park and P. McEuen, *Appl. Phys. Lett.* 75, 301, 1999.
- [11] J. Heath, P. Kuekes, G. Snider and R. Williams, *Science* 280, 1716, 1998.
- [12] Y. Chen, G.-Y. Jung, D. Ohlberg, X. Li, D. Stewart, J. K. Nielsen, J. Stoddart and R. Williams, *Nanotechnology* 14, 462, 2003.
- [13] C.Cuevas and E.Sheer, "Chapter 4," in *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific Book, 2010, pp. 77-110.
- [14] J.G.Simmons, *J. Appl. Phys.* 34, 1793, 1963.
- [15] C.Cuevas and E.Sheer, "Chapter 13," in *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific Book, 2010, pp. 357-390.
- [16] C.Cuevas and E.Sheer, "Chapter 7.1 - 7.4," in *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific Book, 2010, pp. 180-202.
- [17] L. Zotti, T. Kirchner, J. Cuevas, F. Pauly, T. Huhn, E. Scheer and A. Erbe, *small*, 2010, 6, No. 14, 1529-1535.

- [18] H. Akkerman and B. d. Boer, *J. Phys.: Condens. Matter* 20,013001, 2008.
- [19] W. Wang, T. Lee and M. Reed, *Phys. Rev. B* 68, 035416, 2003.
- [20] C.Cuevas and E.Sheer, "Chapter 18," in *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific Book, 2010, pp. 537-552.
- [21] D. Segal, A. Nitzan, W. Davis, M. Wasielewski and M. Ratner, *J. Phys. Chem. B* 104, 3817, 2000.
- [22] Y. Selzer, M. Cabassi, T. Mayer and D. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4052, 2004.
- [23] M. Poot, E. Osorio, K. O'Neill, J. Thijssen, D. Vanmaekelbergh, C. Walree, L. Jenneskens and H. v. d. Zant, *Nano Lett.* 6, 1031, 2006.
- [24] J.M.Berg, J.L.Tymoczko and L.Stryer, *Biochemistry*, New York: W. H. Freeman and Company, 2002.
- [25] N.Amdursky, L.Sepunaru, S.Raichlin, I.Pecht, M.Sheves and D.Cahen, *Advanced Science*,11,1400026,2015.
- [26] Q. Chi, J.Zhang, J. E. T. Andersen and J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4669-4679.
- [27] W. Li, L. Sepunaru, N. Amdursky, S. R. Cohen, I. Pecht, M. Sheves and D.Cahen, *ACS Nano*, 6 (12), pp 10816–10824,2012.
- [28] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York: Dover Publications, 1998.
- [29] V. May and O. Kuhn, "Chapter 6.9.1," in *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 2003, pp. 364-366.
- [30] V. May and O. Kuhn, "Chapter 6.3," in *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 2003, pp. 305-313.
- [31] V. May and O. Kuhn, "Chapter 6.2.2," in *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* , 2003, pp. 299 - 303.