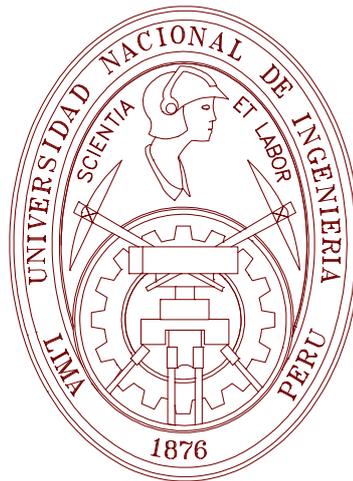


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA



**“TECNOLOGIA DE TRANSISTORES
MOLECULARES. INCIDENCIA EN LA
INGENIERIA MECATRONICA”**

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO MECATRONICO

LUIS ALBERTO AGAPITO TITO

PROMOCION 2000-I

LIMA – PERU

2007

DEDICATORIA

A mis padres: Don Luis Alberto Agapito Francia y doña Concepción Tito Ccarhuas

NOMENCLATURA

CMOS	MOS complementario
CNT	NanoTubo de Carbono
DFT	Teoría de la Funcional de la Densidad electrónica
DFT+GF	Combinación de la DFT y la GF
DOS	Densidad de estados
FPGA	Field-programmable gate array
GF	Funcion de Green
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
MO	Orbital molecular
MOS	Metal-Óxido-Semiconductor
MOSFET	Transistor de efecto de campo de tipo MOS
OPE	Oligo(phenylene ethynylene)
SRAM	La memoria de acceso aleatorio
STM	Microscópio de barrido de <i>tunneling</i> electrónico

TABLA DE CONTENIDOS

	Página
DEDICATORIA	i
NOMENCLATURA	ii
TABLA DE CONTENIDOS.....	iii
LISTADO DE FIGURAS	vi
LISTADO DE TABLAS.....	xiii
PRÓLOGO.....	1
INTRODUCCIÓN	6
1.1 Reseña de la tecnología digital actual	6
1.1.1 Ley de Moore y el problema de la miniaturización de los dispositivos electrónicos	7
1.1.2 Características del reino cuántico.....	11
1.2 Descripción del problema a estudiar.....	15
1.2.1 El enfoque “crossbar” en la electrónica molecular	16
1.2.2 La molécula de nitroOPE	19
1.2.3 Transistores moleculares	20
1.2.4 Objetivo de la presente tesis.....	23
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS MOLECULARES FINITOS, SEMI-INFINITOS, E INFINITOS.....	24
2.1 Introducción	24
2.2 Las propiedades electrónicas de las moléculas	25
2.2.1 Las funciones de base.....	25
2.2.2 La teoría de la funcional de densidad (DFT).....	28
2.3 Las propiedades electrónicas de materiales cristalinos.....	33
2.3.1 Cálculo de la densidad de estados (DOS) del cristal de oro..	36
2.3.2 Cálculo de la densidad de estados (DOS) del cristal de silicio ³⁷	
2.3.3 Cálculo de la densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono (4,4)	40

2.4 Propiedades electrónicas de moléculas conectadas a contactos macroscópicos	42
2.5 Conclusiones	49
TRANSPORTE DE ELECTRONES EN TRANSISTORES MOLECULARES	50
3.1 Introducción	50
3.2 Cálculo de la corriente a través de uniones moleculares	52
TRANSISTORES MOLECULARES DEL TIPO METAL-MOLÉCULA- METAL	59
4.1 Introducción	59
4.2 La unión metal-benceno-metal	59
4.3 La unión metal-nitroOPE-metal	62
4.4 Conclusiones	69
TRANSPORTE DE ELECTRONES EN TRANSISTORES DEL TIPO METAL-MOLÉCULA-SEMICONDUCTOR	72
5.1 Introducción	72
5.2 “Alineación del nivel de Fermi” en uniones metal-semiconductor	73
5.3 Cálculos mecánico-cuánticos para los dispositivos Au-nitroOPE- Si y CNT-nitroOPE-Si	77
5.3.1 Determinación de las geometrías	77
5.4 Cálculo de la corriente eléctrica	82
5.4.1 Estimado del potencial electro-químico de la unión	83
5.4.2 Curvas corriente-voltaje	84
5.5 Cambios en la conformación y la carga eléctrica de las uniones .	88
5.6 Distribución del potencial electro-estático en dispositivos moleculares	95
5.7 Análisis de los Orbitales Moleculares (MOs)	96
EFFECTOS EN LA INGENIERÍA MECATRÓNICA	105
6.1 Introducción	105
6.2 La nano-Planta	107
6.2.1 Modelamiento	109
6.2.2 Superposición de estados	111

6.2.3 Dinámica molecular ab initio: Trayectorias adiabáticas	112
6.3 Nano-actuadores.....	114
6.4 Nano-sensores	120
6.4.1 El problema de la medición de nano-plantas: Mediciones proyectantes.....	120
6.4.2 El entrelazamiento cuántico	122
6.4.3 Mediciones continuas.....	124
6.5 Experimentos en control cuántico de lazo cerrado	126
CONCLUSIONES	128
BIBLIOGRAFÍA	132

LISTADO DE FIGURAS

- Fig. 1.1. Corriente de fuga (I_{off}) para transistores MOSFET con diferentes longitudes de canales de puerta (L_g). Los cuadrados rojos representan transistores comercialmente disponibles y los rombos verdes indican transistores de prueba. Tomado de datos publicados en el año 2002, según la referencia [2]..... 8
- Fig. 1.2. (A) Representación pictórica de un arreglo lógico molecular del tipo “crossbar”. La intención es que en cada intersección se almacene información binaria, codificada en dos estados electrónicos de la molécula nitroOPE. (B) Amplificación de una celda de almacenamiento; las propiedades eléctricas del dispositivos contacto-molécula-contacto así formado serán evaluadas en la presente tesis para determinar la viabilidad de dicha molécula en la fabricación de dispositivos de memoria y/o lógicos. 17
- Fig. 1.3. Esquemático de una memoria SRAM comercial de 4×4 bits. La circuitería se basa en un arreglo lógico “crossbar” de 4×4 . Una celda de almacenamiento, capaz de almacenar 1 bit de información, está presente en cada intersección del arreglo lógico. Adaptado de la referencia [29]. 18
- Fig. 1.4. (A) La molécula nitroOPE aislada. (B) La molécula bajo la influencia de contactos de oro (verde); átomos de azufre (amarillo) son utilizados para hacer posible la conexión carbono-oro. (C) Seis átomos de oro se utilizan para modelar el contacto superior; la unión al contacto superior es a través de un enlace físico. (D) Modelamiento del dispositivo bajo contactos de oro y silicio

- (celeste). (F) Dos CNTs metálico (4,4) se utilizan como contactos. (F) El dispositivo bajo contactos de CNT y Si (111), superior e inferior respectivamente.....20
- Fig. 2.1. DOS para el cristal de oro, el potencial electro-químico es -5.83 eV. El cálculo es realizado utilizando la funcional B3PW91 y el conjunto de funciones de base LANL2DZ.....37
- Fig. 2.2. DOS para un cristal de silicio calculado utilizando el método B3PW91 y el conjunto de funciones de base 6-31G(d).....39
- Fig. 2.3. DOS para un cristal de silicio calculado utilizando el método DFT B3PW91 y el conjunto de funciones de base LANL2DZ. El potencial electro-químico del material (línea púrpura) se ubica en -1.85 eV. El ancho calculado de la banda prohibida es 1.11 eV.40
- Fig. 2.4. DOS para el CNT metálico (4, 4), calculado utilizando la combinación de método y conjunto de funciones de base B3PW91/6-31G. La simulación determina el potencial electro-químico (línea vertical púrpura) en -4.39 eV. ...41
- Fig. 3.1. (A) Terminología usada en nuestros cálculos del transporte de electrones. Los *contactos macroscópicos* son representaciones pictóricas de las dos puntas que se posicionan sobre la molécula para realizar una medición experimental. El término *molécula restringida* corresponde a la molécula en estudio e incluye, si los hay, a los *átomos de enlace*. El término *átomos de interfaz* se refiere a los pocos átomos incluidos para representar los contactos macroscópicos. La *molécula extendida* agrupa a la *molécula restringida* más los *átomos de interfaz*. (B) Convención utilizada para la dirección de las corrientes y la polaridad del

voltaje aplicado; mostrado de esa manera, se nota que el sistema mostrado constituye una red de dos puertos.53

Fig. 4.1. Uniones moleculares del tipo metal-benceno-metal. Los contactos localizados arriba y debajo del benceno son segmentos finitos de CNT metálico (4,4). Un anillo del CNT metálico se define como compuesto por 8 átomos de carbono. El número total de átomos que componen los segmentos de CNT se aumentan progresivamente; ambos contactos (superior e inferior) contienen el mismo número de átomos de carbono. (A) es compuesto por 5 anillos en el contacto superior y también 5 anillos en el contacto inferior, (B) por 6, (C) por 7, (D) por 8, (E) por 9, y (F) por 10.60

Fig. 4.2. Curva corriente-voltaje para las seis uniones de la forma CNT-benceno-CNT mostrados en la Fig. 4.1. En cada unión, un número diferente de átomos de carbono se utiliza para modelar el contacto de CNT; 40, 48, 56, 64, 72, y 80 átomos de carbono que corresponden a las uniones A, B, C, D, E, y F, respectivamente. La figura insertada muestra la geometría de la unión F. Las dos gráficas en la parte inferior son ampliaciones de la región óhmica.....62

Fig. 4.3. (A) Curva corriente-voltaje de la unión Au_6 -nitroOPE-S- Au_1 . Las curvas roja y azul se refieren a la unión neutral; la curva verde a la unión en su conformación coplanar. (B) Ampliación de la región de baja corriente de (A). La unión coplanar se muestra en la parte inferior de (B). Los átomos de C, H, S, N, O, y Au se presentan de color gris, blanco, amarillo, azul, rojo, y verde, respectivamente.....64

Fig. 4.4. (A) Característica corriente-voltaje del nitroOPE bajo dos puntas de oro (verde). Un átomo de azufre (amarillo) es incluido en cada contacto. Las curvas roja y azul se refiere a la unión neutral; la curva verde a la unión en su conformación coplanar. (B) Ampliación de (A). La unión molecular en su conformación coplanar se muestra en la parte inferior de (A).....65

Fig. 4.5. Izquierda: Característica corriente-voltaje para los estados coplanar, perpendicular (de la conformación neutral), y el anión (de la conformación coplanar) de la unión CNT-nitroOPE-CNT. Dicha unión, en su conformación coplanar, es mostrada en la parte inferior izquierda. Derecha: Ampliación de la región de baja corriente.....67

Fig. 5.1. (A) Diagrama esquemático del potencial electro-químico, $\mu(x)$, a lo largo del eje x . Zona I corresponde al silicio cristalino, la región V oro cristalino, las zonas II, III, y IV a la *molécula extendida*. (B) Distribución espacial del potencial electro-estático, $V_{bi}(x)$, para la unión Au-molécula-Si. (C) Potencial electro-químico efectivo, $\mu^*(x)$, a través de la unión. (D) Variación del potencial electro-químico efectivo a través de la unión debido a la aplicación de un voltaje externo V76

Fig. 5.2. (A) Geometría optimizada de la interfaz inferior de la unión. (B) Geometría optimizada representando la interfaz superior de la unión. (C) Geometría ensamblada final de la unión Au-nitroOPE-Si. Para mayor compatibilidad todos cálculos se realizan bajo el mismo método de DFT y el mismo conjunto de funciones de base (B3PW91/LANL2DZ).79

- Fig. 5.3. Conformación (A) coplanar y (B) perpendicular de la unión CNT(4,4)-nitroOPE-Si..... 82
- Fig. 5.4. Curvas corriente-voltaje para la unión Au-nitroOPE-Si (A) y para la unión CNT-nitroOPE- Si (B). 85
- Fig. 5.5. Curva corriente-voltaje para dos conformaciones geométricas de la unión Au₆-nitroOPE-Si. En la conformación coplanar (rojo) los tres anillos de benceno están contenidos en el mismo plano; en la conformación perpendicular el benceno que contiene el grupo nitro es perpendicular a los otros dos. La figura insertada muestra una ampliación de la curva corriente-voltaje para la molécula en su conformación perpendicular. 90
- Fig. 5.6. Comparación de las curvas corriente-voltaje entre la conformación coplanar y perpendicular de la unión CNT-nitroOPE-Si..... 90
- Fig. 5.7. Curva corriente-voltaje para diferentes estados de carga de la unión Au-nitroOPE-Si en su conformación coplanar (A) y en su conformación perpendicular (B). Sólo la contribución de los electrones de spin α es mostrada. 93
- Fig. 5.8. (A) Curva corriente-voltaje para diferentes estados de carga de la unión CNT-nitroOPE-Si en su conformación coplanar y (B) perpendicular. El cálculo de todos los estados de conformación y carga se realizan bajo el nivel de la teoría B3PW91 con el conjunto de funciones base 6-31G(d). Ambas figuras muestran sólo la contribución de los electrones α 94

Fig. 5.9. Distribución del potencial electro-estático para el neutral (A) y el anión (B) de la unión Au₆-nitroOPE-Si. (C) y (D) muestran el potencial electro-estático para el neutral y el anión de la unión coplanar CNT-nitroOPE-Si, respectivamente. La región espacial corresponde a un cilindro de radio 4 Å centrado en el eje principal C-C. La escala va desde -0.1 (rojo) a 0.1 (azul) V.96

Fig. 6.1. Diagrama genérico de un sistema de control de lazo cerrado..... 107

Fig. 6.2. Nano-vehículo sintetizado por nuestros colaboradores en Rice University. (A) Chasis fabricado en el 2005, los ejes se construyeron usando la molécula nitroOPE, las ruedas son hechas del fullereno (C₆₀). (B), (C), y (D) Modelo motorizado del nano-vehículo presentado en el 2007, éste incluye un motor molecular activado por luz. El movimiento del motor hace girar las paletas que producen movimiento traslacional al interactuar sobre la superficie. Figuras adoptadas de [98-100] 109

Fig. 6.3. Motor molecular basado en el movimiento de la molécula azobenceno y su interacción con radiación de diferente longitud de onda. Al lado izquierdo se muestra el nano-motor en su estado trans, en el cual ambos bloques anaranjados se encuentran diametralmente alejados. Al iluminar el sistema con una determinada longitud de onda, éste pasa a su conformación cis, mostrada en la parte derecha. Adoptado de [101] 114

Fig. 6.4. Presencia de radopsin retinal en el ojo humano. (A) Superficies de energía potencial (PES) para dicha molécula. S₀ y S₁ son las PESs de los estados bases y excitados, repectivamente. La trayectoria roja denota la dinámica de la

fotoisomerización del radopsin retinal, comenzando de su conformación cis (punto C) hasta su conformación trans (punto T); la geometría de ambas conformaciones es mostrada en B. Adaptado de la referencia [100]..... 117

Fig. 6.5 Método para realizar mediciones continuas no invasivas en plantas cuánticas. De la referencia [109]..... 125

Fig. 6.6. (A) Sistema cuántico de dos estados. Los electrones de valencia de los átomos de sodio transitan del estado 3s al 5s con la energía proveída por el pulso de láser, cuyo espectro de frecuencias es moldeado por el algoritmo de control. (B) Convergencia del algoritmo que minimiza o maximiza del número de transiciones electrónicas $3s \rightarrow 5s$. Adoptado de la referencia [112]..... 127

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Coeficientes de contracción y exponentes de los orbitales gaussianos para el orbital atómico 1s del átomo del carbono dado en la Ec. 3. Los valores corresponden al conjunto de funciones de base 6-31G(d).	28
Tabla 5.1. Equivalencia entre los diferentes nombres usados para los componentes de una unión. La <i>molécula extendida</i> está conformada por los <i>átomos de interfaz</i> y la <i>molécula restringida</i>	77
Tabla 5.2. Resumen de los cálculos para las uniones Au-nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si.	80
Tabla 5.3. Energías del HOMO y del LUMO para diferentes estados de carga y conformaciones geométricas de las uniones Au-nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si. Los cálculos se realizan utilizando el método B3PW91 y el conjunto de funciones de base LANL2DZ. La data mostrada corresponde a las estructuras electrónicas correspondientes al spin α	84
Tabla 5.4. Orbitales moleculares de la unión Au ₁ -S-nitroOPE-S-Au ₁ en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.02.	100
Tabla 5.5. Comparación entre los orbitales moleculares correspondiente a la conformación coplanar y perpendicular de la unión Au-nitroOPE-Au. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.02.	101

Tabla 5.6. Orbitales moleculares de la unión CNT-nitroOPE-CNT en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.001.	102
Tabla 5.7. Orbitales moleculares de la unión Au ₆ -nitroOPE-Si en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.001.	103
Tabla 5.8. Orbitales moleculares de la unión CNT-nitroOPE-Si en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.0001.	104

PRÓLOGO

Tecnología de Transistores Moleculares. Incidencia en la Ingeniería Mecatrónica.

La invención del microscopio electrónico de barrido (STM) nos introdujo en una nueva era tecnológica, en la que no sólo somos capaces de observar directamente los átomos que conforman los materiales, sino también manipular y construir nano-maquinaria átomo por átomo. Con el desarrollo exponencial de la nanotecnología, vemos que ideas y conceptos como nano-maquinaria o nano-robots, que alguna vez pertenecieron exclusivamente al terreno de la ciencia ficción, se vuelven una realidad cada vez más cercana.

Lo que últimamente dictaminará el grado de complejidad de los dispositivos electrónicos y maquinarias (de tamaño molecular) que se fabrique, será nuestra capacidad de poder ejercer **control automático** en el reino molecular, de la misma manera que hemos sido capaces de hacerlo en el mundo macroscópico. La primera etapa en querer controlar una planta es comprender y resolver las ecuaciones fundamentales que rigen su dinámica, lo cual que constituye el objetivo del presente trabajo.

El reino molecular, el movimiento mecánico de los electrones dictamina las características de los dispositivos electrónicos, a su vez la distribución electrónica genera las fuerzas que dictan el movimiento mecánico de la nano-maquinaria; las definiciones clásicas de electrónica o mecánica se diluyen. Es decir, no existe diferencia entre el funcionamiento de un dispositivo electrónico (por ejemplo,

transistor molecular) o de una maquinaria mecánica (por ejemplo, nano-robots); ambos constituyen el mismo problema, regidos por la misma ecuación fundamental.

En la actualidad, los dispositivos electrónicos, tanto circuitos lógicos como circuitos de almacenamiento son construidos en base a unidades biestables mínimas capaces de almacenar información binaria. La electrónica molecular propone el uso de moléculas individuales—con dos estados de conductancia eléctrica bien diferenciados—como unidades biestables en base a la cual se puedan implementar dispositivos electrónicos más complejos. La conductancia eléctrica de una molécula aislada varía sensiblemente con el tipo y forma de los contactos que se conectan a la molécula para realizar la medición eléctrica. El objetivo del presente trabajo es determinar las características eléctricas de varias uniones moleculares, las cuales han sido propuestas recientemente en la comunidad científica como solución alternativa al problema de la miniaturización del transistor. Se ha pronosticado que el fin de dicha era ocurrirá dentro de la siguiente década. Una unión molecular está conformada por la molécula y los contactos. Específicamente, el interés está puesto en determinar si información binaria (“0” o “1”) puede ser codificada en los estados de baja y alta conductancia, respectivamente, de las uniones moleculares.

Primero se determina estructura electrónica de la molécula individual usando los principios de la mecánica cuántica. Luego, los estados electrónicos continuos de los contactos, originados debido a su naturaleza semi-infinita, son obtenidos resolviendo la ecuación de Schrödinger con condiciones de frontera periódicas. El transporte de electrones a través de la unión se calcula basado en una interpretación atomística del formalismo de Landauer para el transporte coherente de electrones; en este paso se

utiliza la información obtenida de la molécula y de los contactos semi-infinitos. Uniones del tipo metal-molécula-metal y metal-molécula-semiconductor son estudiadas. La molécula utilizada es un oligo(phenylene ethynylene), la cual es compuesta por tres anillos bencénicos interconectados en serie con un grupo NO_2 dentro del anillo intermedio; esta molécula será referida en adelante como la molécula “nitroOPE”. El oro y nano tubos de carbono (CNT) metálicos son evaluados como contactos.

Los resultados demuestran que los dos estados con conductancia bien diferenciada que buscamos (“ON” y “OFF”) pueden ser obtenidos realizando cambios en la conformación geométrica de las uniones moleculares. Alternativamente, cambios en la carga eléctrica de la unión también producen cambios entre estados biestables de conductancia. El estado de alta conductancia corresponde a la conformación donde todos los anillos bencénicos del nitroOPE están coplanares. Rotando el anillo bencénico intermedio, perpendicular a los otros dos, se llega al estado de baja conductancia. Similarmente, las ensambladuras negativamente cargados (anión, dianión) exhiben mucha menor conductancia que sus contrapartes neutrales.

En el Capítulo 2 se calcula las propiedades electrónicas de sistemas moleculares genéricos. Específicamente, nos enfocamos en dos tipos de sistemas moleculares: finitos e infinitos. El estudio de sistemas finitos nos permite calcular las propiedades de la molécula nitroOPE, que está compuesta por un número finito de átomos. Los contactos que conforman la unión molecular se modelan como materiales cristalinos (infinitos) cuya distribución continua de estados electrónicos se obtiene mediante cálculos mecánico-cuánticos con condiciones de frontera periódicas

Más adelante en este capítulo se describe el formalismo matemático necesario para incorporar el efecto que producen los contactos semi-infinitos en los estados electrónicos discretos de la molécula, asentando así la teoría necesaria para describir las uniones contacto-molécula-contacto.

En el Capítulo 3 explicamos nuestra implementación atomística del “formalismo de Landauer para el transporte coherente de electrones” para calcular la corriente a través de dispositivos moleculares contacto-molécula-contacto. Luego, en el Capítulo 4 se hace uso de dicha implantación genérica para el estudio específico de la conducción eléctrica a través de uniones moleculares del tipo metal-molécula-metal. Los cambios en la conductancia de la molécula de nitroOPE debido a cambios en la conformación y carga eléctrica se analizan. Oro y el CNT (4,4) se somete a prueba como posibles contactos metálicos.

En el Capítulo 5 discutimos el transporte de electrón en uniones del tipo metal-molécula-semiconductor. El silicio es utilizado como contacto semiconductor y oro o el CNT (4,4) como contacto metálico. Estudiamos la viabilidad de obtener estados de alta y baja conductancia de estas uniones produciendo los cambios en la geometría y la carga eléctrica. Los cambios en la conductancia se explican analizando los orbitales moleculares y la distribución espacial del potencial electro-estático.

El Capítulo 6 es una presentación descriptiva de cómo la tecnología descrita en los capítulos anteriores es aplicable a la ingeniería mecatrónica, explícitamente, al control de nano-robots y nano-maquinaria.

Debido a las dimensiones atomísticas, intrínsecas al presente trabajo, se optó por el uso de unidades más apropiadas como kilocalorías ($1 \text{ kcal/mol} = 6.947698 \times 10^{-21} \text{ J}$)

y electrón-Voltions ($1 \text{ eV} = 1.602177 \times 10^{-18} \text{ J}$) para energías y Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) para longitudes.

Quiero agradecer al Ing. Freedy Sotelo Valer, mi asesor principal, por todo el tiempo y dedicación en la revisión del presente trabajo. Agradezco sus pautas, sugerencias y apoyo a través de todo mi proceso de titulación profesional.

Agradezco al Dr. Jorge M. Seminario y a la Dra. Hai-Ping Cheng, por su supervisión y los recursos brindados dentro de sus respectivos grupos de investigación en la Texas A&M University y la University of Florida. Elementos indispensables que permitieron la realización del presente trabajo.

También quiero dar gracias a los miembros del grupo de investigación del Dr. Seminario, los cuales contribuyeron a mi entendimiento de los fenómenos nanoscópicos a través de fructíferas discusiones y de sus innumerables enseñanzas, tanto en el aspecto teórico (Dr. Liuming Yan, Dr. Pedro Derosa, Dr. Juan Sotelo, y Dr. Agustín Zúñiga) como en el experimental (Dr. Francisco Zuno y Dr. Gloria Sánchez).

Quiero agradecer a todos los miembros de mi familia por su apoyo durante todos mis años de escuela.

1.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Reseña de la tecnología digital actual

El uso de ha llegado a formar parte de nuestra vida cotidiana. El incremento exponencial de su poder computacional ha sido posible principalmente debido al uso de transistores de estado sólido, inventados en 1947.

El transistor es un dispositivo electrónico fabricado de material semiconductor que puede trabajar como un amplificador de señal o como un interruptor electrónico. Todo circuito digital, incluyendo los microprocesadores, que son los cerebros dentro de cada computadora, son construidos en base a estos interruptores electrónicos. Un interruptor electrónico permite encender y apagar un circuito mediante la aplicación de un voltaje de control; a diferencia del movimiento mecánico que es necesario aplicar a un interruptor mecánico para encender y apagar las bombillas de iluminación. Todo dispositivo con dos estados estables y bien diferenciados, llamado unidad biestable, puede ser utilizado para implementar físicamente los dos valores utilizados en la lógica Booleana, “1” y “0” (también llamados “ON” y “OFF”). Circuitos digitales más complejos, que pueden llegar a ser capaces de resolver funciones booleanas, son también implementados usando unidades biestables. Los microprocesadores no son más que circuitos electrónicos capaces de resolver funciones booleanas en forma genérica.

El dispositivo biestable comúnmente usado en la actualidad para tal propósito es el transistor. Sin embargo, cualquier dispositivo biestable podría ser utilizado, en principio, para implementar un microprocesador.

El transistor comúnmente utilizado en circuitos digitales es el MOSFET. Dos tipos complementarios de MOSFETs, uno tipo n y otro tipo p , son utilizados normalmente en pares para implementar un circuito digital. Ese es el principio base de la tecnología de CMOS (Complementary MOS). Un tipo estará en su estado “ON” mientras el otro se encuentre en su estado “OFF” y viceversa.

El tiempo que un transistor toma para conmutar entre sus estados “ON” y “OFF” está relacionado con la velocidad de una computadora para realizar operaciones lógicas. La disminución del tiempo de la conmutación se logra reduciendo la longitud física del transistor.

Por lo tanto, el incremento en la velocidad y poder computacional de las computadoras o cualquier circuito lógico se relaciona íntimamente con la reducción del tamaño de los transistores MOSFETs.

1.1.1 Ley de Moore y el problema de la miniaturización de los dispositivos electrónicos

El tamaño del transistor ha sido reducido constantemente durante los últimos 42 años, siguiendo la predicción dada por el gerente de Intel, Dr. Gordon Moore, en 1965. Hacia el año 2000, la industria electrónica ingresó a la era de la nanotecnología, fabricando transistores de tamaños característicos menores que 100 nm.

El problema principal que se presenta al reducir el tamaño de los transistores del tipo MOSFET es la corriente de fuga en su estado “OFF” (I_{off}), la cual se incrementa a medida que se reduce la longitud del canal del transistor, como se observa en la Fig. 1.1. Dicha corriente depende exponencialmente del voltaje umbral del transistor (V_{th}). Incrementar el voltaje de polarización (V_{dd}) o el voltaje umbral (V_{th}) ayudaría a reducir la corriente de fuga (I_{off}); sin embargo, el voltaje de polarización (V_{dd}) necesita ser reducido a medida que se reduce el tamaño del transistor para evitar un excesivo campo eléctrico a través del canal drain-source del transistor y también para mantener manejable la potencia consumida [1]. De otro lado, el voltaje umbral (V_{th}) no puede ser incrementado arbitrariamente desde que éste tiene que ser menor que el voltaje de polarización (V_{dd}). En resumen, el reto principal al reducir el tamaño del transistor consiste en poder controlar el incremento de la corriente de fuga (I_{off}) a medida que el canal del transistor se hace más corto.

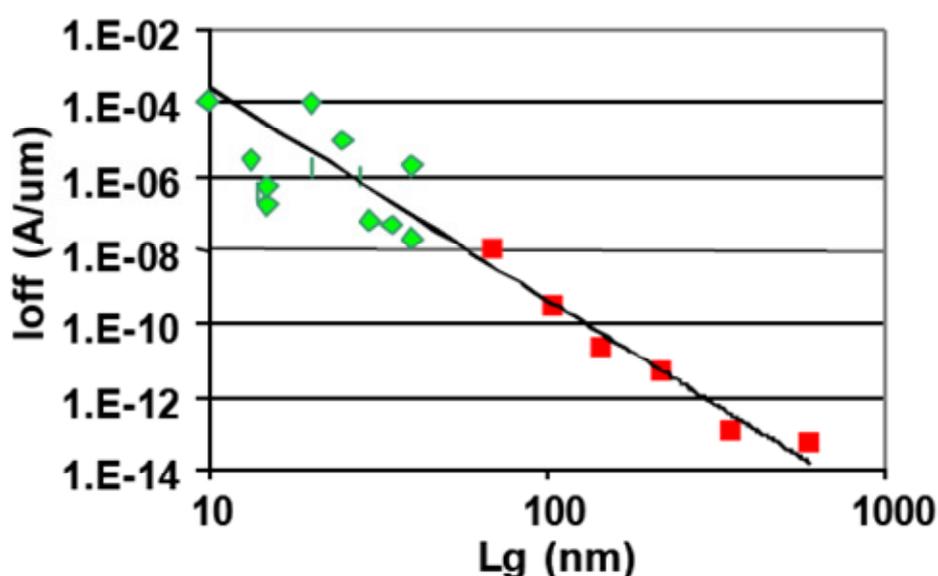


Fig. 1.1. Corriente de fuga (I_{off}) para transistores MOSFET con diferentes longitudes de canales de puerta (L_g). Los cuadrados rojos representan transistores comercialmente disponibles y los rombos verdes indican transistores de prueba. Tomado de datos publicados en el año 2002, según la referencia [2].

Doyle *et al.* han demostrado que MOSFETs con longitudes de canales de puerta de 30, 20, y 15 nm aún se comportan como interruptores; sin embargo, encontraron que para longitudes de canal de 10 nm o menores, se tiene poco control del canal y la elevada corriente fuga (I_{off}) se eleva demasiado[2]. El aumento de la corriente de fuga en transistores con canales de puerta más cortos que 10 nm está íntimamente relacionado con el predominio de la discontinuidad de los átomos donadores, con los estados de interfaz, y con efectos cuánticos. Si se considera el canal del transistor como un cubo de silicio de 10 nm de lado, un nivel de dopaje alto de 10^{18} cm^{-3} representaría un promedio de sólo un átomo donador dentro del canal. El efecto de tener una distribución discreta de átomos donadores tiene que ser abordado desde un punto de vista atómico.

Los estados de interfaz son originados por las discontinuidades de la estructura cristalina alrededor del plano donde se empalman dos materiales distintos. Dichos estados aparecen con la formación y ruptura de enlaces químicos en la interfaz, los cuales son inducidos por la termodinámica del sistema que busca de minimizar su energía. La elevada razón área/volumen en las estructuras atómicas incrementa la relevancia de los estados de interfaz, los cuales marcan el desvío con respecto a las propiedades tabuladas para los materiales que se usan en el diseño de dispositivos tradicionales. Dichas propiedades, fueron derivadas considerando al material como un cristal perfecto. Una densidad alta de estados de interfaz deforma o incluso puede aniquilar las propiedades electrónicas de los materiales. Por ejemplo, materiales semiconductores pueden ser alterados (diseño de materiales) al llenar parcial o totalmente la banda de energía prohibida.

La Corporación Semiconductora de Investigación (SRC) predice que conforme se reduce las dimensiones físicas en la tecnología CMOS, se llegará a limitaciones fundamentales que impedirán la fabricación de transistores en o más allá del nodo tecnológico de 22 nm [3]. Dicho nodo tecnológico corresponde a transistores con longitud física de puerta de 9 nm (aprox. tan sólo 50 capas atómicas de Si). Dichos transistores estarán en producción en el año 2016 [4].

Igualmente, la prestigiosa Asociación de Industrias del Semiconductor (SIA) en su estimado del 2005 [5] reconoce que “canales, hechos de película de silicio, de pocos nanómetros de longitud no pueden ser representadas exactamente sin usar (parcialmente) modelos balísticos de transporte de electrones, los cuales incluyan también los efectos cuánticos.”

Los efectos cuánticos pueden ser tan drásticos como para llegar a cambiar las propiedades electrónicas conocidas de los materiales. Por ejemplo, se ha determinado que el ancho de la banda prohibida de ciertos semiconductores se incrementa a medida que se miniaturiza la estructura [6-8]. El silicio es considerado un mal emisor de luz por tener un ancho de banda prohibida delgada e indirecta; sin embargo, se ha demostrado que este material puede emitir luz visible (rojo, anaranjado, amarillo, y verde) a temperatura ambiente en estructuras de ~5 nm de diámetro [9].

Debido a que los efectos cuánticos son prevalentes en las estructuras de dimensiones atómicas, el diseño de los dispositivos electrónicos futuros—ya sean éstos del tipo compatible con la tecnología CMOS o no—requerirá el uso obligatorio de teorías al nivel de mecánica cuántica descritas en el presente trabajo. Mecánica

cuántica es actualmente considerada como la teoría más precisa para la calcular la formación de enlaces químicos, lo cual es completamente indispensable en electrónica molecular—el estudio de dispositivos electrónicos de tamaño molecular.

1.1.2 Características del reino cuántico

Es difícil establecer una frontera bien definida entre un sistema clásico y un sistema cuántico. En principio, un sistema clásico es simplemente un caso particular de sistema cuántico, cuando la naturaleza de onda de la partícula es irrelevante. Consecuentemente, cualquier sistema clásico puede ser explicado por la física cuántica; lo cual es innecesariamente tedioso comparado con la física clásica.

Un sistema cuántico puro se caracteriza por el hecho que el sistema sólo se puede encontrar en estados discretos y predefinidos. Por ejemplo, un oscilador armónico clásico (sistema masa-resorte) puede ser encontrado oscilando en algún valor real de la frecuencia angular. Sin embargo, un oscilador armónico cuántico puede oscilar sólo en valores discretos y predefinidos de frecuencia angular; los otros valores continuos entre dos frecuencias permitidas consecutivas son físicamente prohibidos para dicho sistema. Desde que cada estado del sistema se asocia con un valor particular de energía, se afirma que un sistema cuántico tiene sólo valores cuantizados (discretos) de energía, lo que es equivalente a afirmar que los sistemas cuánticos presentan estados discretos. Los transistores moleculares analizados en este trabajo son ejemplos de sistemas cuánticos.

¿Por qué los efectos cuánticos prevalecen en estructuras de dimensiones atomísticas?

El transporte de electrones en sistemas clásicos (macroscópicos) se basa en la suposición de que los electrones son partículas diminutas gobernadas por la ecuación de transporte de Boltzmann. A causa de la capacidad actual de fabricación y la habilidad de controlar las temperaturas bajas, las suposiciones que hicieron correcta la ecuación de Boltzmann comienzan a ser inválidas. Los fenómenos que suceden en estructuras de tamaño mesoscópico y más pequeñas no pueden ser explicadas completamente por modelos clásicos, requiriendo cada vez más la inclusión de conceptos mecánico-cuánticos.

La luz presenta un comportamiento dual, actuando algunas veces como una partícula, otras más como una onda. Cualquier comportamiento intermedio entre partícula y onda también es posible, todo depende de las condiciones del experimento. Similarmente, decimos que un sistema presenta doble carácter, clásico y cuántico.

En circuitos electrónicos se usan cables para interconectar componentes. Normalmente la longitud de dichos cables es irrelevante y se asumen que la señal eléctrica que se aplica en un extremo es la misma a lo largo de todo el cable. Se trabaja en una escala donde la longitud del cable es mucho más corta que la longitud de onda de la señal eléctrica, lo cual es normalmente cierto a bajas frecuencias. Por lo tanto, el valor de la señal será la misma en cualquier punto a lo largo del cable en que se mida. En otra escala de dimensiones el problema podría variar totalmente, por ejemplo, una señal AC de 1.732 GHz viajando a través de un cable coaxial (con constante permitividad eléctrica relativa $\epsilon_r = 3$) exhibirá una longitud de onda de aproximadamente 10 cm. Luego, si hipotéticamente, utilizásemos un cable de 10

cm, sería notorio que el valor de la señal es diferente a lo largo de todo el cable. En dicha escala de longitud es mandatorio considerar totalmente la naturaleza de onda de la señal, con los problemas asociados tales como interferencia por desfase.

Similarmente, el electrón se puede comportar como una partícula, onda, o una combinación de ambas, dependiendo de la escala de la estructura. En un dispositivo fabricado en base a una estructura de tamaño atómico, el electrón se manifestará como una onda viajando a través del dispositivo, dando origen a los fenómenos cuánticos asociados con la naturaleza de onda del electrón. Hay ciertas escalas de longitudes referenciales que ayudan a una mejor predicción del comportamiento del electrón:

a. La **longitud mean-free path** (L_m), que es la distancia promedio que un electrón puede viajar dentro del material sin experimentar colisión alguna con otra partícula, ya sea colisión elástica o inelástica. En dispositivos electrónicos con longitudes más pequeñas que L_m , los electrones viajan balísticamente, con una resistencia eléctrica del material igual a cero, entre otras características que no pueden ser descritas por las teorías tradicionales del transporte de electrones (Boltzmann equation). Por ejemplo hetero-estructuras de GaAs/GaAlAs a bajas temperaturas alcanzan movilidades de $10^6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, mostrando un L_m elástico de $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ [10]. Desde que la fabricación de dispositivos de tamaño $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ es posible con la litografía actual, se puede tener dispositivos donde los electrones viajan balísticamente. Los electrones en un dispositivo de 2 terminales en el régimen balístico tienen una probabilidad de atravesar el dispositivo igual a 1, con una resistencia innata igual a G_0^{-1} . Tal

resistencia es debido a las interfaces del dispositivo, pues como se mencionó anteriormente la resistencia del material en sí, en el régimen balístico, es cero. Otra novedosa consecuencia de este régimen de transporte es que la conductancia no es más una cantidad continua sino discreta; en ese sentido, se ha determinado experimentalmente que la conductancia varía en valores enteros múltiplos de la conductancia cuántica: $G_0 = 2e^2/h$, donde e es la carga del protón y h la constante de Planck.

b. La **longitud de coherencia de fase** (L_ϕ) es la distancia que puede recorrer un electrón sin “perder su fase”, es decir mientras su fase varíe linealmente con el tiempo. En dispositivos electrónicos tradicionales (más grandes que L_ϕ), dos electrones que empezaron a viajar con la misma longitud fase en un extremo del dispositivo finalizarán en el otro con distintas fases, decimos que la fase se ha destruido y la naturaleza de onda del electrón no puede ser apreciada directamente. Por el contrario, al miniaturizar el dispositivo electrónico hasta longitudes $\leq L_\phi$, un paquete de electrones (ondas) mantendrá su fase a lo largo del tiempo; consecuentemente, la naturaleza de onda del electrón podrá manifestarse más claramente. Dispositivos electrónicos en este régimen pueden hacer uso de las propiedades de onda del electrón, las cuales no están disponibles en dispositivos tradicionales. Por ejemplo, haciendo uso del llamado efecto de Aharonov-Bohm, la corriente en el dispositivo puede ser totalmente suprimida mediante interferencia destructiva de electrones desfasados 180° entre sí.

c. La **longitud de onda de Fermi** (λ_f) es longitud de onda de un electrón con energía igual a la energía de Fermi. Electrones con energía por debajo de la energía de Fermi tienen longitudes de ondas más grandes que λ_f y no contribuyen a la conducción. A medida que un dispositivo electrónico se miniaturiza y se acerca a dimensiones comparables con λ_f , el carácter mecánico-cuántico del sistema será mayor. Una partícula clásica no puede existir en una región del espacio donde la energía potencial es más alta que la energía de la partícula. Esas regiones se consideran como barreras de potencial para la partícula; por ejemplo, una pelota no puede penetrar una pared sin tener suficiente energía para abrirse camino. Sin embargo, eso no es cierto para sistemas cuánticos donde existe una *probabilidad* diferente de cero de encontrar al electrón en regiones con energía potencial más alta que la energía del electrón. Este fenómeno, por el cual el electrón puede penetrar en regiones de mayor energía es llamado *tunneling*. Tunneling es más notable cuando la dimensión de la estructura es comparable a λ_f . Las uniones moleculares son consideradas como barreras de potenciales; por lo tanto, la corriente de electrones que circula a través de dichas uniones es una consecuencia directa del fenómeno mecánico-cuántico de *tunneling*, lo cual, junto con su probabilidad de ocurrencia, será estudiado con mayor detalle a lo largo de la presente tesis. Diodos del tipo RTD son aplicaciones comerciales de este efecto cuántico.

1.2 Descripción del problema a estudiar

Como ha indicado la Asociación de Industrias Semiconductoras de la Industria en 2005 [5], modelación y simulación a nivel mecánico-cuántico son necesarios para

estudiar e implementar nuevas soluciones para dispositivos electrónicos de tamaños atomísticos.

Hacia 1959, Richard P. Feynman visionó la manipulación de la materia a escalas de átomos y moléculas, en su conferencia “There’s plenty of room at the bottom.” El uso específico de moléculas individuales como dispositivos electrónicos fue propuesto inicialmente por Aviram y Ratner en 1974 [11]. Desde entonces, el campo de la electrónica molecular ha experimentado un crecimiento rápido y representa una alternativa para ir más allá del nodo tecnológico de 22 nm en la industria semiconductora. El diseño de circuitos electrónicos moleculares requiere la concepción de nuevas arquitecturas y los métodos de simulación que pueden capturar la naturaleza mecánico-cuántica del sistema.

Principalmente, se han propuesto dos arquitecturas para crear dispositivos electrónicos moleculares: el NanoCell [12-14] y el arreglo lógico “crossbar” [15-28]. Los dos tipos de arquitecturas se pueden utilizar tanto para aplicaciones de memoria como lógicas.

1.2.1 El enfoque “crossbar” en la electrónica molecular

La arquitectura “crossbar” consiste de dos planos paralelos con cables conductores contenidos en cada plano. Cables contenidos en el mismo plano son paralelos entre sí y perpendicular a los cables contenidos en el otro plano. Celdas electrónicas de almacenamiento son colocadas entre los dos planos paralelos conectando dos cables perpendiculares en su intersección proyectada, como se ve en la Fig. 1.2.

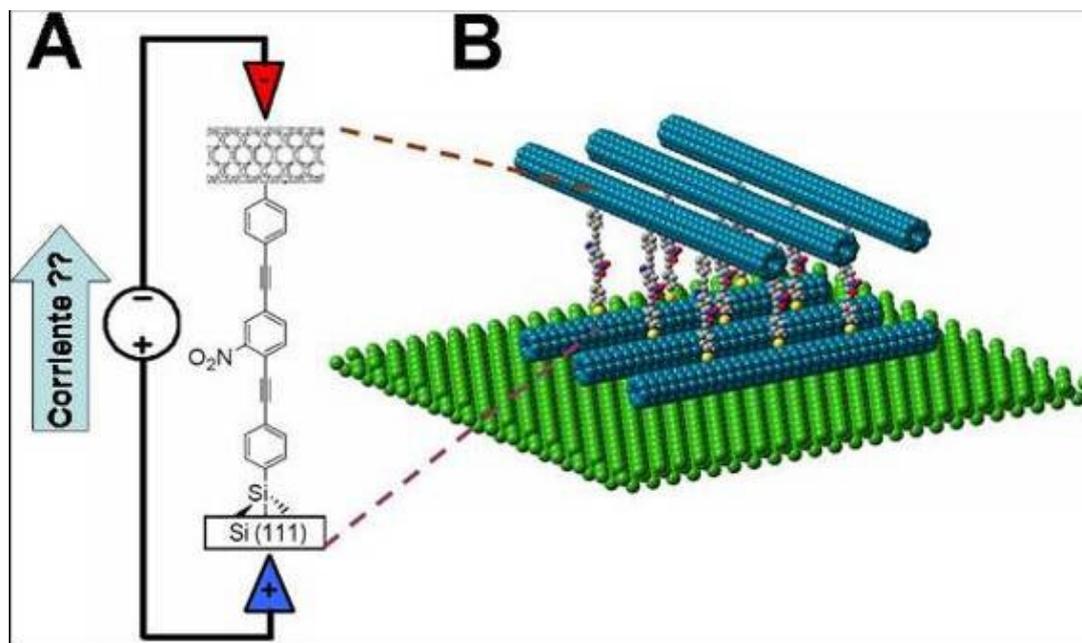


Fig. 1.2. (A) Representación pictórica de un arreglo lógico molecular del tipo “crossbar”. La intención es que en cada intersección se almacene información binaria, codificada en dos estados electrónicos de la molécula nitroOPE. (B) Amplificación de una celda de almacenamiento; las propiedades eléctricas del dispositivos contacto-molécula-contacto así formado serán evaluadas en la presente tesis para determinar la viabilidad de dicha molécula en la fabricación de dispositivos de memoria y/o lógicos.

Cada celda de almacenamiento es utilizada para almacenar 1 bit de información. La información en cada celda puede ser accesada a través de una única combinación de dos cables alabeados. El requisito principal para la implementación física de una celda de almacenamiento es los dos estados distintivos y estables, es decir “0” y “1”, que el sistema físico debe exhibir. Desde que una celda de almacenamiento fundamentalmente cambia entre dos estados diferentes, ésta será referida también como un interruptor electrónico.

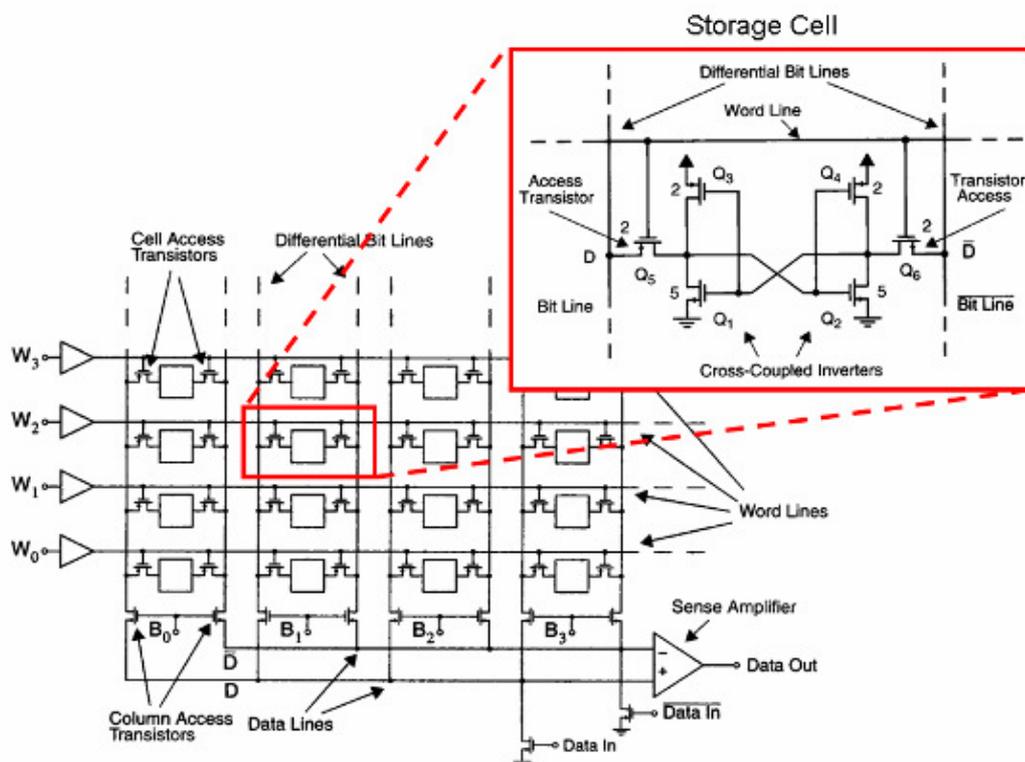


Fig. 1.3. Esquemático de una memoria SRAM comercial de 4×4 bits. La circuitería se basa en un arreglo lógico “crossbar” de 4×4 . Una celda de almacenamiento, capaz de almacenar 1 bit de información, está presente en cada intersección del arreglo lógico. Adaptado de la referencia [29].

Un diagrama esquemático de una memoria SRAM de 4×4 bits se muestra en la Fig. 1.3. Cada interruptor electrónico (celda de almacenamiento) es diseccionado a través de una combinación única de dos cables (un cable W y un cable B). En la electrónica tradicional, la celda de almacenamiento es un circuito que se construye a partir de transistores MOSFET. En el caso particular mostrado en Fig. 1.3, una combinación de seis MOSFETs (dos de tipo n y cuatro de tipo p) se utiliza para construir cada celda de almacenamiento, es decir, para almacenar 1 bit de información. La necesidad de construir seis transistores por cada bit de información es una limitación en el área física mínima requerida por bit. Además, el uso de MOSFETs de tipo complementario (tipo n y tipo p) dentro de la misma celda

aumenta el área requerida. El desempeño (la velocidad y la densidad) de los dispositivos de memoria aumentará según que tan pequeños puedan ser construidos los MOSFETs; el caso es el mismo para dispositivos lógicos.

Los arreglos lógicos “crossbar” se utilizan para construir aplicaciones de memoria y lógica. El concepto básico en ambos tipos de aplicaciones consiste en almacenar 1 bit de información en la celda de almacenamiento; en el caso de arreglos lógicos moleculares, estas celdas se implementan usando una molécula individual. El bit de información se almacena en la molécula al ponerla en uno de sus dos estados moleculares. En principio, cualquier clase de estado molecular podría ser utilizado para almacenar información; sin embargo, se prefiere usar estados moleculares que muestran diferentes conductancias desde que la conductancia puede ser “fácilmente leída” realizando una medición eléctrica. Nosotros nos referiremos a esos estados como estados de alta y baja conductancia, los cuales son asociados arbitrariamente con los valores lógicos “1” y “0.” El uso de moléculas en memorias moleculares ha sido demostrado en el laboratorio, rindiendo densidades tan altas como 6.4 Gbits/cm² [20, 25]. Además, la fabricación de arreglos lógicos “crossbar” usando cables metálico y nano-cables semiconductores con densidades de $\sim 10^{11}$ intersecciones/cm² ha sido posible [30]. La Fig. 1.2 muestra una representación pictórica de un arreglo lógico molecular de tipo “crossbar”.

1.2.2 La molécula de nitroOPE

La meta es encontrar una molécula que exhiba dos estados bien definidos para poder codificar información binaria. Varias moléculas orgánicas, desde las

comercialmente disponibles hasta las específicamente sintetizadas en laboratorio, se han examinado para determinar si pueden ser útiles como dispositivos electrónicos biestables. Varias moléculas orgánicas del tipo OPE han demostrado consistentemente ser capaces de cambiar entre alta y baja conductancia bajo la aplicación de estímulos externos [31]. El presente estudio se enfoca en una molécula OPE en particular, el “nitroOPE,” que se muestra en la Fig. 1.4A.

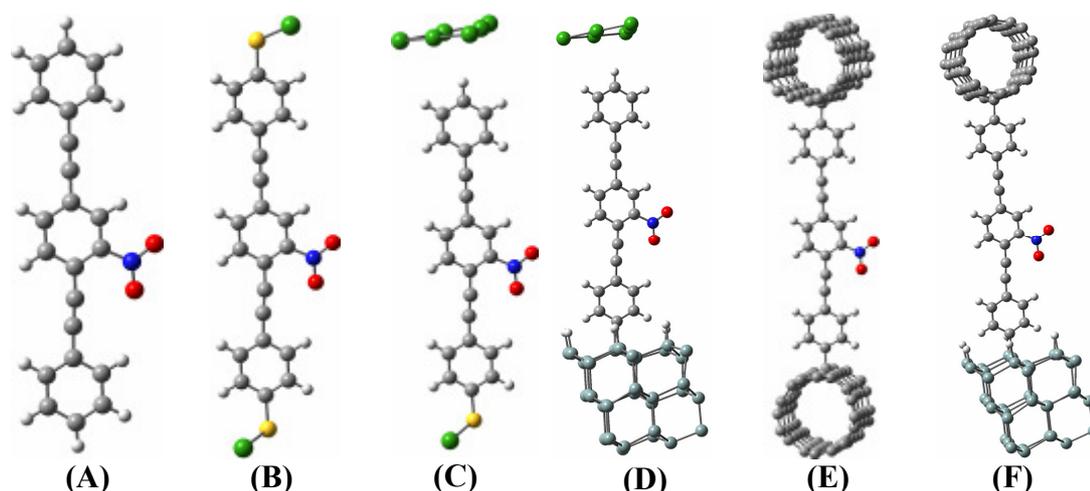


Fig. 1.4. (A) La molécula nitroOPE aislada. (B) La molécula bajo la influencia de contactos de oro (verde); átomos de azufre (amarillo) son utilizados para hacer posible la conexión carbono-oro. (C) Seis átomos de oro se utilizan para modelar el contacto superior; la unión al contacto superior es a través de un enlace físico. (D) Modelamiento del dispositivo bajo contactos de oro y silicio (celeste). (E) Dos CNTs metálico (4,4) se utilizan como contactos. (F) El dispositivo bajo contactos de CNT y Si (111), superior e inferior respectivamente.

1.2.3 Transistores moleculares

Como se discutió previamente, el diseño de dispositivos electrónicos moleculares futuros gravitará alrededor de nuestra capacidad de poder simular los cambios en propiedades moleculares, tal como la conductancia, cuando la molécula conmuta entre dos estados predefinidos.

Para nuestro objetivo de utilizar estados de conductancia en la codificación de información binaria en arreglos lógicos moleculares (Fig. 1.2B), el problema se reduce en calcular la corriente a través de una molécula que está conectada a los dos cables (contactos), dicha construcción será llamada una “unión molecular”. Se espera encontrar uniones moleculares que puedan funcionar como interruptores electrónicos, esto es, como “transistores moleculares” (Fig. 1.2A). Formalmente, una unión molecular está compuesta de dos contactos y una molécula orgánica absorbida entre ellos (Fig. 1.2A).

El transporte de electrones a través de una unión molecular depende en gran medida del tipo de absorción de la molécula en los contactos [32]. Por lo tanto, nuestro estudio tendrá que considerar no sólo la molécula aislada, sino también los contactos (cables) alabeados a los que se conecta. Eso es, la conductancia de la unión, tratada como una entidad en sí que incluye la naturaleza semi-infinita de los contactos.

El presente trabajo incluye el estudio de uniones basadas en la molécula nitroOPE con contactos de tipo metálico y semiconductor; varias uniones moleculares se muestran en Fig. 1.4B a D. Tradicionalmente, metales han utilizados como contactos en mediciones experimentales y cálculos teóricos de transporte de electrones a través de uniones moleculares [33-36]. Recientemente, se ha logrado experimentalmente enlazar moléculas orgánicas a CNTs por medio de enlaces covalentes [37-39], permitiendo de ésta manera el uso de CNTs metálicos como contactos para dispositivos moleculares.

A causa de la experiencia y la infraestructura tecnológica, los primeros dispositivos moleculares comerciales serán probablemente construidos en base a nano-estructuras de silicio. Aún más, técnicas sintéticas confiables se han desarrollado para enlazar covalentemente moléculas orgánicas a superficies pasivadas de silicio [40, 41]. El enlace carbono-silicio se caracteriza por su fortaleza y la baja polaridad [42]; eso proporciona dos efectos muy deseables en aspectos de fabricación.

Previamente, se ha encontrado que otra molécula del tipo OPE, que contiene un grupo amino y un grupo nitro, bajo contactos metálicos presenta característica óhmica en su curva de corriente-voltaje [31]. Usualmente se acepta como premisa que los contactos metálicos presentan comportamiento óhmico, y que ellos no modifican significativamente las propiedades eléctricas de la molécula bajo análisis; sin embargo, en el caso de uniones que contienen contactos semiconductores, dicha premisa no se puede aceptar de antemano, y dicho estudio es uno de los objetivos del presente trabajo. La combinación de materiales conductores (metálicos) y semiconductores introduce una nueva incógnita, la barrera de Schottky. Las barreras de Schottky son innatas a toda interfaz metal-semiconductor y dificultan la inyección de partículas portadoras de carga del contacto metálico al semiconductor.

En resumen, afirmamos que al diseñar dispositivos electrónicos moleculares no es suficiente enfocarse únicamente en las propiedades eléctricas de la molécula, sino que también se hace necesario estudiar la perturbación que provoca la presencia de los contactos semi-infinitos, esto es mandatorio para el caso de interfaces metal-semiconductor.

1.2.4 Objetivo de la presente tesis

El objetivo del presente trabajo es estimar la viabilidad de utilizar la molécula nitroOPE para almacenar información binaria, posicionando la molécula dentro del contexto de la arquitectura de arreglo lógico “crossbar”, como mostrado en la Fig. 1.2. Cualquier dispositivo electrónico de lógica y/o memoria se puede construir en base a arreglos lógicos “crossbar”. La información binaria se codifica usando la conductancia de molécula, la cual es leída realizando una medición eléctrica de la unión molecular (Fig. 1.2). El presente trabajos se enfoca en el cálculo de la conductancia eléctrica de una molécula que está conectada a dos contactos semi-infinitos, y no simplemente a la molécula aislada. Materiales tecnológicamente importantes tales como el silicio y los CNTs se estudiarán como posibles contactos; la utilización de dichos materiales se ha hecho posible recientemente gracias a avances en química sintética, tal como el enlace covalente de moléculas orgánicas directamente a CNTs y a silicio.

Una unión molecular se define como molécula conectada a dos contactos semi-infinitos. A causa del elevado costo computacional de las simulaciones mecánico-cuánticas, no es posible incluir un número infinito de átomos para representar unión molecular. En la práctica, el número de átomos está limitado a pocos centenares; por ello el modelo de las uniones moleculares incluye a la molécula y unos pocos átomos que representen cada contacto. Esta unión molecular también será referida como la *molécula extendida*.

2.

CAPÍTULO 2 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS MOLECULARES FINITOS, SEMI-INFINITOS, E INFINITOS

2.1 Introducción

Desde el punto de vista computacional, los sistemas moleculares analizados en el presente trabajo se pueden clasificar dentro de dos tipos: sistemas finitos e infinitos. Un sistema finito se refiere a cualquier molécula constituida por un número finito de átomos. Un sistema infinito se refiere a un material cristalino, el cual es periódico y presenta infinito número de átomos. Las herramientas necesarias para estudiar ambos tipos de sistemas independientemente son de uso común en el campo de la química computacional. Sin embargo, los transistores moleculares combinan ambos tipos de carácter, finito e infinito, simultáneamente. Ese es el caso cuando se estudia una molécula individual (finito) localizada entre las dos puntas de los contactos (los contactos son modelados como cristales). Consecuentemente, el diseño de transistores moleculares representa una nueva y desafiante área de investigación.

Los estados electrónicos discretos, característicos de moléculas aisladas (finito) son obtenidos resolviendo la ecuación de Schrödinger; resolveremos dicha ecuación siguiendo metodología de la teoría de la funcional de densidad (DFT).

Cuando la molécula está en presencia de la punta del contacto, los estados electrónicos continuos del contacto modifican los estados electrónicos discretos de la molécula inicial. Es decir, se produce un intercambio de electrones entre los

contactos y la molécula; tal efecto modifica las propiedades electrónicas iniciales de la molécula. Un formalismo matemático basado en la función de Green (GF) es utilizado para incluir dicho efecto dentro del modelamiento de los transistores moleculares.

2.2 Las propiedades electrónicas de las moléculas

Todas las propiedades electrónicas de un sistema molecular se calculan a partir de su correspondiente función de onda. La función de onda se construye como un determinante de los orbitales moleculares del sistema. Un orbital molecular es una función construida haciendo una combinación lineal de los orbitales atómicos de cada átomo que conforma el sistema. Es otras palabras, orbitales atómicos son utilizados como funciones de base, χ , en base a la cual se expande el MO.

2.2.1 Las funciones de base

Funciones de base son funciones matemáticas ortonormales entre sí. Dichas funciones forman un conjunto completo, es decir, cualquier función arbitraria se pueda expandir (expresar) en términos de dichas funciones de base; en tal caso. Por ejemplo, acorde con el teorema de Fourier, cualquier función se puede expandir, dentro del intervalo $[0, L]$, como una combinación lineal de infinitas funciones sinusoidales. Luego, se afirma que funciones del tipo $\sin(\frac{n\pi}{L})$ forman un conjunto completo de funciones de base.

En el presente trabajo se utilizará el conjunto de funciones de base χ_r para construir los orbitales moleculares. A su vez, las funciones χ_r son construidas en base a funciones de tipo gaussianas, g . Las funciones gaussianas g forman a su vez un conjunto completo de funciones de base y se definen en su forma cartesiana como sigue:

$$g_{ijk} = Kx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad 1$$

donde i, j , and k son enteros no negativos; α es el exponente del orbital y es un número real positivo; x_b, y_b, z_b , son las coordenadas cartesianas; y r_b es la coordenada radial. El subíndice b indica que para dicha función el origen de coordenadas se localiza en el núcleo del átomo b . K es una constante de normalización.

La suma $l = x + y + z$ es para un orbital molecular lo que el número cuántico de momento angular (usualmente también denotado por la letra l) es para un orbital atómico. Dependiendo de si l es igual a 0, 1, o 2; la función gaussiana se llama de tipo s, p , o d respectivamente. No hay una analogía directa para el número cuántico principal, n , de los orbitales atómicos.

El conjunto de funciones de base χ_r , referidas también como funciones gaussianas contraídas, son definidas como una combinación lineal normalizada de funciones gaussianas

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad 2$$

donde d_{ur} son los coeficientes de la contracción. En este trabajo se usan conjunto funciones de base (χ_r) desarrolladas especialmente para simulaciones moleculares; los valores d_{ur} (Ec. 2) y α (Ec. 1) han sido optimizados para que χ_r se asemeje a orbitales atómicos. Dichos valores son estándares y se encuentran en dominio público. Específicamente, empleamos dos conjuntos populares de funciones de base: el conjunto LANL2DZ y el conjunto 6-31G(d).

Por ejemplo en el conjunto de funciones de base 6-31G(d), el orbital atómico $1s$ atómico orbital del carbono es construido usando seis funciones gaussianas de tipo s , como sigue

$$\chi_{1s} = \sum_{u=1}^6 d_u g_s(\alpha_u) \quad 3$$

donde los coeficientes de contracción d_u y los exponentes α_u se muestran en la Tabla 2.1. Y donde, acorde con la Ec. 1, una función gaussiana de tipo s tiene la forma

$$g_s(\alpha) = e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad 4$$

La constante de normalización K , definida en la Ec. 1, es incluida dentro de los coeficientes de contracción.

Tabla 2.1. Coeficientes de contracción y exponentes de los orbitales gaussianos para el orbital atómico 1s del átomo del carbono dado en la Ec. 3. Los valores corresponden al conjunto de funciones de base 6-31G(d).

u	coeficientes de contracción d_u	Exponentes del orbital gaussiano α_u
1	0.001834700	3047.52490
2	0.014037300	457.369510
3	0.068842600	103.948690
4	0.232184400	29.2101550
5	0.467941300	9.28666300
6	0.362312000	3.16392700

2.2.2 La teoría de la funcional de densidad (DFT)

Para un sistema molecular poliatómico, su respectivo Hamiltoniano (no-relativista) es el siguiente

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^b \nabla_I^2 + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad 5$$

donde V_{nn} es la energía debida a la repulsión Coulombica de todos los núcleos.

$$V_{nn}(\mathbf{R}) = e^2 \sum_{I=1}^b \sum_{J>I}^b \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad 6$$

b es el número de átomos presentes en el sistema, Z_I , M_I , y R_I son el número atómico, la masa nuclear, y la posición del átomo I , respectivamente.

$\mathbf{R} = \{R_1, R_2, \dots, R_b\}$ y $\mathbf{r} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ son las coordenadas de los núcleos y de los

electrones que conforman el sistema. $\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ es la componente electrónica del

Hamiltoniano y está dada por

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^b \frac{Z_b}{|R_j - r_i|} \quad 7$$

N es el número de electrones presentes en el sistema. El primer término representa la energía cinética de los electrones; el segundo y el tercer términos, la repulsión Coulombica entre electrón-electrón y electrón-núcleo, respectivamente. Si el sistema contiene N electrones and b átomos, entonces la función de onda del sistema es una función de $3(N + b)$ coordenadas espaciales, aún sin considerar las coordenadas de spin. Aquello hace que el cálculo de la función de onda sea un proceso computacional extremadamente costoso en términos de recursos computacionales. En la práctica, sólo sistemas muy pequeños se pueden calcular. La función de onda es una entidad matemática que define totalmente al sistema, y para aplicaciones específicas, contiene más información que la necesaria.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn [43], dado en 1964, estableció que todas las propiedades electrónicas de un sistema molecular (en su estado base) pueden ser totalmente determinadas a partir de su densidad de probabilidad electrónica $\rho_0(r) = \rho_0(x, y, z)$, la cual es una función de sólo 3 variables (x, y, z), mucho más simple. Este teorema nos permite evitar el cálculo formal de la función de onda; en vez de eso, la función de la densidad de la probabilidad electrónica se utiliza para calcular las propiedades electrónicas del sistema. Tal teorema estableció el nacimiento de la teoría DFT, que hace posible el estudio de sistemas moleculares más grandes.

En 1965 Kohn y Sham [44] determinaron un método para calcular la densidad de probabilidad electrónica sin tener que encontrar primero la función de onda. Ellos demostraron que un sistema molecular de electrones que interactúan se puede representar como sistema equivalente de electrones que no interactúan pero están sujetos a un potencial externo efectivo v_s —el cual debe ser hallado. Por lo tanto, el problema original de tener un sistema compuesto de n electrones interactuando entre sí se descompone en n problemas de sistemas—no interactuantes— de un solo electrón. Dicho nuevo problema es gobernado por la ecuación mono-electrónica de Kohn-Sham:

$$\hat{h}^{KS}(r)\theta_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(r) \quad 8$$

donde el subíndice i indica el electrón en estudio, y toma valores de 1 a n ; el Hamiltoniano mono-electrónico de Kohn-Sham (\hat{h}^{KS}) es definido como:

$$\hat{h}^{KS}(r) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + v_s(r) \quad 9$$

y el potencial externo efectivo se define como:

$$v_s(r) = -\sum_b \frac{Z_b}{|r-r_b|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad 10$$

donde v_{xc} es el potencial de la intercambio-correlación (denotado como xc por eXchange-Correlation)

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad 11$$

El potencial externo (v_s) se halla resolviendo la Ec. 8 recursivamente. Los orbitales moleculares de Kohn (θ_i^{KS}), mostrados en la Ec. 8 se expanden en términos de las funciones de base definidas en la Ec. 2

$$\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^B c_{ri} \chi_r \quad 12$$

Donde B es el número de funciones de base del sistema molecular. Sustituyendo la Ec. 12 en la Ec. 8 y aplicando el principio variacional, se obtiene la ecuación matricial de Roothaan. Por ejemplo, la ecuación de matricial para un sistema molecular hipotético con que contiene sólo cinco funciones de base es:

$$\begin{pmatrix} h_{11}^{KS} & h_{12}^{KS} & h_{13}^{KS} & h_{14}^{KS} & h_{15}^{KS} \\ h_{21}^{KS} & h_{22}^{KS} & h_{23}^{KS} & h_{24}^{KS} & h_{25}^{KS} \\ h_{31}^{KS} & h_{32}^{KS} & h_{33}^{KS} & h_{34}^{KS} & h_{35}^{KS} \\ h_{41}^{KS} & h_{42}^{KS} & h_{43}^{KS} & h_{44}^{KS} & h_{45}^{KS} \\ h_{51}^{KS} & h_{52}^{KS} & h_{53}^{KS} & h_{54}^{KS} & h_{55}^{KS} \end{pmatrix} C = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} \end{pmatrix} E^{KS} C \quad 13$$

o en forma compacta:

$$H^{KS} C = S E^{KS} C$$

donde h_{rs}^{KS} son los elementos de la matriz asociada con el operador hamiltoniano \hat{h}^{KS}

y se definen como

$$h_{rs}^{KS} = \langle \chi_r | \hat{h}^{KS} | \chi_s \rangle \quad 14$$

S_{jk} es la integral de la superposición entre dos funciones de base y es definido de la siguiente manera

$$S_{jk} = \langle \chi_j | \chi_k \rangle \quad 15$$

Por definición, las funciones que conforman un conjunto de funciones de base son ortogonales entre sí, es decir, cualquier par diferente de ellas no presenta superposición, $S_{jk} = 0$. Sin embargo, como implica la Ec. 15, las funciones χ no son ortogonales. Dicha deficiencia es corregida en la inclusión de la matriz de superposición S en la Ec. 13.

C es la matriz de coeficientes de la expansión c_{ri} , definida en la Ec. 12. E^{KS} es una matriz diagonal compuesta de todos los eigenvalores ε_i^{KS} (energías) de la ecuación mono-electrónica de Kohn-Sham.

$$E^{KS} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{KS} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2^{KS} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3^{KS} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4^{KS} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_5^{KS} \end{pmatrix} \quad 16$$

Los coeficientes de la expansión, c_{ri} , de los orbitales moleculares son determinados resolviendo iterativamente la Ec. 13 [45]. En cada iteración, los

coeficientes de la expansión son actualizados. Consecuentemente, nuevos orbitales moleculares (Ec. 12) y densidades de probabilidad electrónica ρ (Ec. 17) son obtenidos en cada paso del proceso iterativo. Dicha densidad es usada para evaluar nuevamente la Ec. 13, cuya solución brindará una nueva densidad.

$$\rho = \sum_{i=1}^B |\theta_i^{KS}|^2 \quad 17$$

El sistema molecular es resuelto cuando el proceso iterativo alcanza un valor auto-consistente para ρ , es decir no hay mayor variación de ρ entre iteraciones. Dicho ρ es la densidad de probabilidad electrónica del estado base (ρ_0), que es la solución del sistema ya que todas las propiedades electrónicas del sistema se podrán extraer a partir de ella, según el teorema de Hohenberg-Kohn.

2.3 Las propiedades electrónicas de materiales cristalinos

Para sistemas finitos, funciones gaussianas contraídas χ (Ec. 2) son utilizadas para construir los orbitales moleculares. Para el estudio de sistemas infinitos, las funciones de Bloch, $\chi_{\mu}^{crystal}(r;k)$, son utilizadas para construir los orbitales cristalinos $\theta_i^{crystal}(r;k)$.

$$\theta_i^{crystal}(r;k) = \sum_{\mu} c_{\mu i}(k) \chi_{\mu}^{crystal}(r;k) \quad 18$$

donde r y k representan vectores en el espacio directo y recíproco, respectivamente.

Las funciones de Bloch se definen como sigue

$$\chi_{\mu}^{crystal}(r; k) = \sum_T \chi_{\mu}(r - A_{\mu} - T) e^{ik \cdot T} \quad 19$$

donde T es un vector cuenta sobre todas las celdas del látice. χ_{μ} representa una función gaussiana contraída (definida en la Ec. 2). El subíndice μ cuenta sobre todas las funciones de base utilizadas para expandir orbital molecular de la celda unitaria. A_{μ} es un vector que indica las coordenadas del átomo en el cual se centra χ_{μ} . La función de Bloch (Ec. 19) es construida de tal manera que satisface el teorema de Bloch:

$$\chi_{\mu}^{crystal}(r + T; k) = \chi_{\mu}^{crystal}(r; k) e^{ik \cdot T} \quad 20$$

Las funciones de Bloch con diferentes vectores de onda, k , no interactúan entre sí; por lo tanto, un sistema periódico se puede resolver independientemente para cada valor de k .

La forma matemática de un orbital cristalino (Ec. 18) para sistemas infinitos es análoga a la de un orbital molecular (Ec. 12) para sistemas finitos. Los coeficientes de la expansión para el de cristal orbital $c_{\mu i}$ son encontrados en forma similar que para el caso de sistemas finitos. La matriz $C(k)$ de coeficientes $c_{\mu i}$ es determinada resolviendo iterativamente la Ec. 21 para cada k .

$$H^{KS}(k)C(k) = S(k)C(k)E(k) \quad 21$$

donde $H^{KS}(k)$ es la matriz del Hamiltoniano mono-electrónico de Kohn-Sham (\hat{h}^{KS}) evaluada para un determinado vector de onda k .

$$H_{\mu\nu}^{KS}(k) = \left\langle \chi_{\mu}^{crystal}(r; k) \left| \hat{h}^{KS} \right| \chi_{\nu}^{crystal}(r; k) \right\rangle = \sum_T \left\langle \chi_{\mu}^{crystal}(r - A_{\mu} - T) \left| \hat{h}^{KS} \right| \chi_{\nu}^{crystal}(r - A_{\nu} - T) \right\rangle e^{ik \cdot T}$$

$S(k)$ es la matriz de superposición de las funciones de Bloch

$$S_{\mu\nu}(k) = \left\langle \chi_{\mu}^{crystal}(r; k) \left| \chi_{\nu}^{crystal}(r; k) \right\rangle = \sum_T \left\langle \chi_{\mu}^{crystal}(r - A_{\mu} - T) \left| \chi_{\nu}^{crystal}(r - A_{\nu} - T) \right\rangle e^{ik \cdot T}$$

$E(k)$ es una matriz diagonal que contiene los eigenvalores ε_i^k para un punto k . El número de eigenvalores por cada punto k es igual al número de funciones de base de la celda unitaria.

La densidad de estados (DOS) del sistema infinito es determinada de la siguiente manera

$$DOS(\varepsilon) = 2 \sum_{i,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^k) = \frac{2}{V_{BZ}} \sum_i \int_{BZ} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^k) d^3k \quad 22$$

donde V_{BZ} es el volumen de la primera zona de Brillouin. La evaluación del DOS (Ec. 21) para todos los materiales cristalinos estudiados en este trabajo es llevado a cabo usando el software comercial *Crystal 03* [46].

2.3.1 Cálculo de la densidad de estados (DOS) del cristal de oro

El oro se modela como un cristal cúbico de cara centrada (FCC) con número de grupo espacial 225. La constante del cristal para la celda convencional es $a = 4.078$ Å. La celda primitiva contiene un solo átomo y está definida por los siguiente vectores primitivos

$$A_1 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$A_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$A_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y}$$

El cálculo de la estructura electrónica se realiza usando DFT, específicamente el método B3PW91—el cual usa las funcionales de Axel Becke y John Perdew—combinado con el conjunto de funciones de base LANL2DZ usados para expandir los orbitales cristalinos. El DOS, calculado siguiendo la Ec. 21, se muestra en la Fig. 2.1 (curva negra). También se calculó la contribución de cada tipo de función de base (tipo s , p , o d) al DOS total. La contribución de las funciones de tipo s y p se muestra en color rojo y azul, respectivamente. Considerando la simetría de las funciones de tipo d , su contribución se divide en dos grupos: la contribución de las funciones de base de tipo d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} (las cuales presentan simetría t_{2g}) mostrada en color verde y la contribución de las funciones de base de tipo $d_{z^2}^*$, $d_{x^2-y^2}$ (las cuales presentan simetría e_g) mostrada en color anaranjado. De la Fig. 2.1 se observa que la

* La función de base de tipo d_{z^2} es más apropiadamente referida como $d_{2z^2-x^2-y^2}$

mayor parte de los electrones disponibles para la conducción (los cuales se miden en su valor de potencial electro-químico) tiene mayormente un carácter de tipo d .

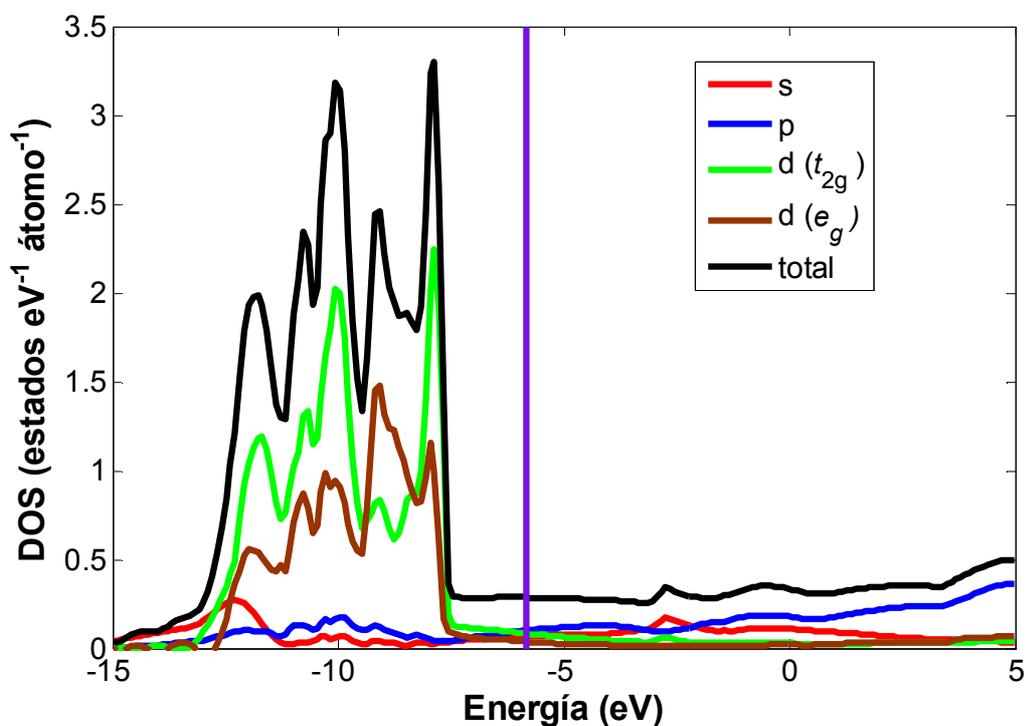


Fig. 2.1. DOS para el cristal de oro, el potencial electro-químico es -5.83 eV. El cálculo es realizado utilizando la funcional B3PW91 y el conjunto de funciones de base LANL2DZ.

2.3.2 Cálculo de la densidad de estados (DOS) del cristal de silicio

El silicio presenta la estructura cristalina del diamante (con número de grupo espacial 227). La constante del láctice es $a = 5.42 \text{ \AA}$. La celda primitiva está definida por los siguientes vectores primitivos

$$A_1 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$A_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$A_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y}$$

con dos átomos por cada celda primitiva, los vectores de base para dichos átomos son

$$B_1 = -\frac{1}{8}A_1 - \frac{1}{8}A_2 - \frac{1}{8}A_3 = -\frac{1}{8}a\hat{x} - \frac{1}{8}a\hat{y} - \frac{1}{8}a\hat{z}$$

$$B_2 = +\frac{1}{8}A_1 + \frac{1}{8}A_2 + \frac{1}{8}A_3 = +\frac{1}{8}a\hat{x} + \frac{1}{8}a\hat{y} + \frac{1}{8}a\hat{z}$$

El cristal se calcula utilizando el nivel de teoría B3PW91; dos simulaciones separadas se llevan a cabo, utilizando dos conjuntos de funciones de base diferentes: 6-31G(d) y LANL2DZ

El conjunto de funciones de base 6-31G(d) es conocido por ser de electrones completos dado que todos los electrones del átomo son tomados en consideración. El DOS total y las contribuciones de cada tipo de función de base se muestran en la Fig. 2.2. La simulación determina que los estados alrededor del potencial electroquímico tienen mayormente un carácter p . También se observa la presencia de una banda de energía prohibida, la cual es característica de los materiales semiconductores como el silicio; el cálculo determina un ancho de banda prohibida de 0.72 eV; el punto medio la banda prohibida está en -2.22 eV.

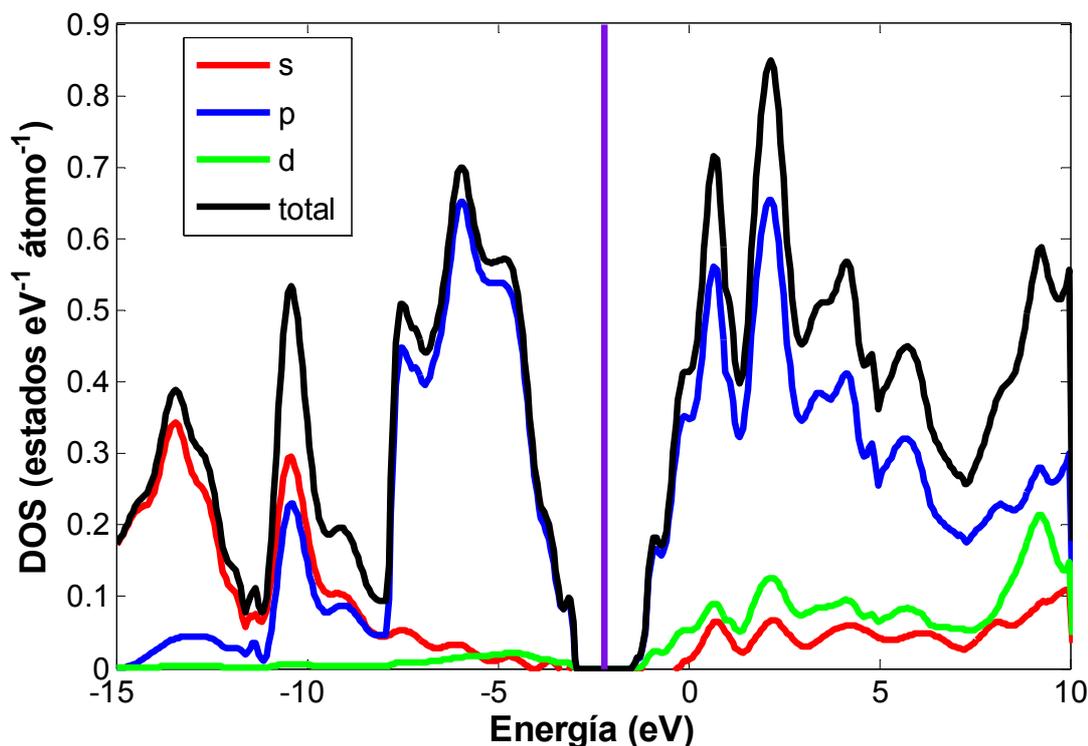


Fig. 2.2. DOS para un cristal de silicio calculado utilizando el método B3PW91 y el conjunto de funciones de base 6-31G(d).

El conjunto de funciones de base LANL2DZ soporta elementos con números atómicos altos, tal como es el caso del oro. Sin embargo, a diferencia del 6-31G(d), LANL2DZ no es un conjunto de electrones completos; sólo los electrones de valencia son modelados a través de funciones de base, mientras que el resto de electrones—los más cercanos al núcleo—son modelados por un potencial eléctrico efectivo pre-calculado.

Debido a que el 6-31G(d) no soporta elementos con alto número atómico, como el oro; siempre que átomos de oro estén presentes en un sistema, éste se calcula usando LANL2DZ. Por lo tanto, para mayor compatibilidad, también se calcula el DOS del silicio con LANL2DZ, el resultado es mostrado en la Fig. 2.3. Se hace la anotación de que no hay contribución de tipo *d* en el DOS debido a que LANL2DZ no asocia funciones de base de tipo *d* al átomo de Si.

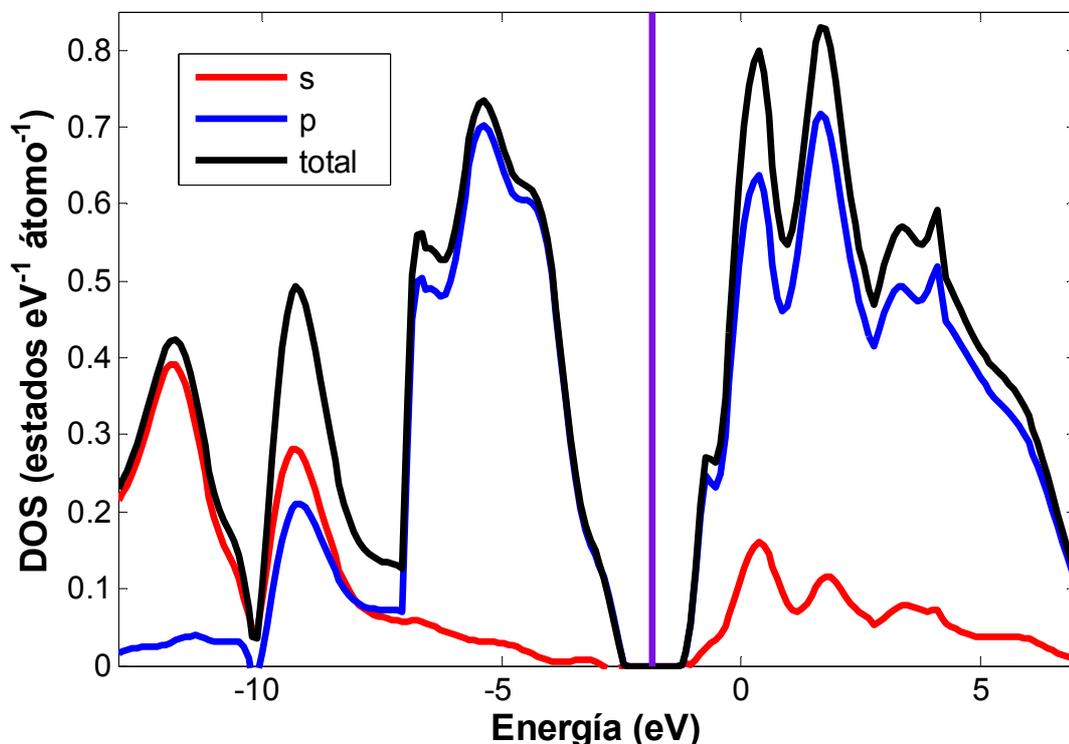


Fig. 2.3. DOS para un cristal de silicio calculado utilizando el método DFT B3PW91 y el conjunto de funciones de base LANL2DZ. El potencial electro-químico del material (línea púrpura) se ubica en -1.85 eV. El ancho calculado de la banda prohibida es 1.11 eV.

2.3.3 Cálculo de la densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono (4,4)

Los nanotubos de carbono (CNT) de una capa son cristales unidimensionales con propiedades mecánicas y eléctricas superiores. Su comportamiento eléctrico y su geometría es definida por dos números de enteros (M, N); se sabe que [47]

$$\text{si } \begin{cases} n-m=3q \\ n-m=0 \\ n-m \neq 3q \end{cases} \text{ entonces } \begin{cases} \textit{semimetálico} \\ \textit{metálico} \\ \textit{semiconductor} \end{cases} ; \textit{ ancho de banda prohibida } \begin{cases} \sim \textit{meV} \\ 0 \textit{ eV} \\ 0.5-1 \textit{ eV} \end{cases} \quad 23$$

Acorde con la regla mostrada en la Ec. 23, se espera que el CNT (4,4) se comporta como un metal. Donde q es un entero diferente de cero. Recientes adelantos en la química sintética [48] han abierto la posibilidad de utilizar CNTs metálicos como

contactos a moléculas orgánicas; por tal motivo, se quiere determinar la performance del CNT (4,4) como contactos en la fabricación de transistores moleculares.

La celda unitaria del CNT (4,4) se modela usando dieciséis átomos de carbono. El DOS del CNT (4,4), reportado en la Fig. 2.4, es calculado utilizando la funcional DFT B3PW91 y el conjunto de funciones de base 6-31G. A pesar de la presencia de una banda prohibida en el DOS a ~ 3.50 eV, la ausencia de bandas prohibidas alrededor del potencial electro-químico confirma el carácter metálico del material. El DOS calculado concuerda con valores experimentales [49, 50] y teóricos [51-54] previamente reportados.

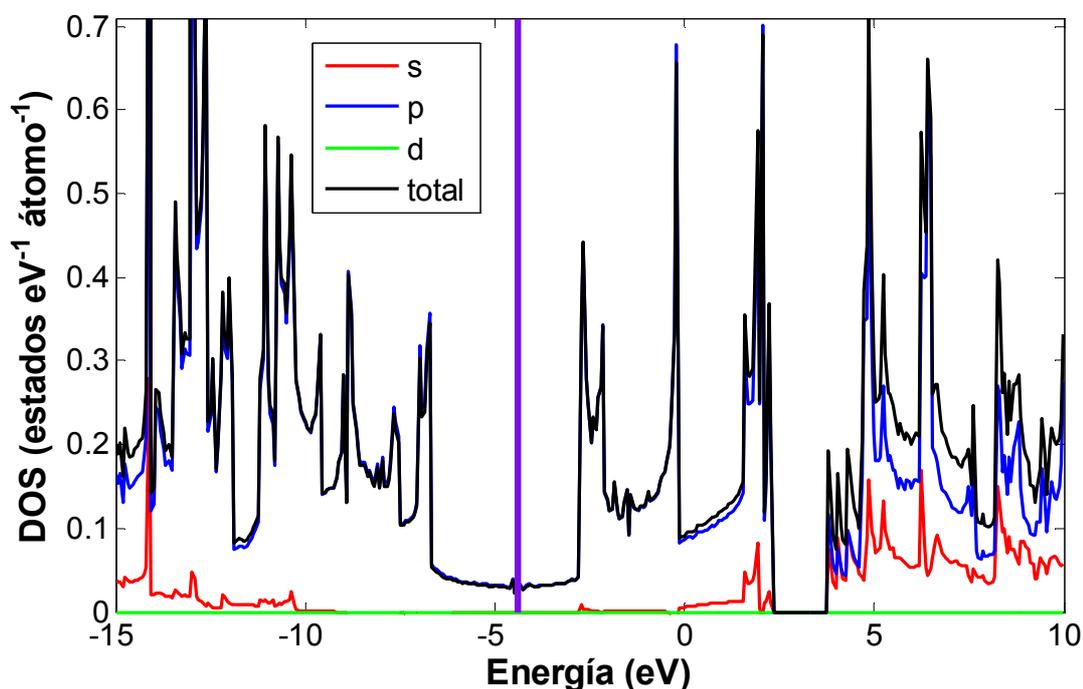


Fig. 2.4. DOS para el CNT metálico (4, 4), calculado utilizando la combinación de método y conjunto de funciones de base B3PW91/6-31G. La simulación determina el potencial electro-químico (línea vertical púrpura) en -4.39 eV.

2.4 Propiedades electrónicas de moléculas conectadas a contactos macroscópicos

Una molécula aislada presenta estados electrónicos discretos, calculados con precisión mediante la ecuación de Schrödinger. Cuando puntas macroscópicas se conectan a la molécula, los estados electrónicos continuos de los contactos modifican las propiedades electrónicas de la molécula aislada. Un nuevo formalismo matemático (DFT+GF) es desarrollado para atacar tal problema [55, 56], dicha técnica combina la teoría DFT y la función de Green (GF).

En un sistema molecular real, las moléculas están conectadas químicamente a contactos reales, constituido de átomos, y no a superficies ideales. Por lo tanto, la información acerca de la interfaz, obtenida a un nivel atómico, necesita ser proporcionada. Esto se logra a través del uso de matrices de acoplamiento obtenidas a partir de cálculos mecánico-cuánticos de la *molécula extendida* (es decir, la molécula conectada a unos pocos átomos representando los contactos). El programa comercial *Gaussian 03* [57] se utiliza para los cálculos mecánico-cuánticos de todos los sistemas finitos analizados en el presente trabajo. Luego, nuestros cálculos consideran explícitamente la química del enlace atómico de la molécula a los contactos en vez de simulaciones poco realistas de una molécula conectada a superficies perfectas o ideales.

Siguiendo con nuestro sistema molecular hipotético compuesto de sólo cinco funciones de base ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_5$), la matriz del Hamiltoniano de Kohn-Sham (H^{KS}), definida previamente en las Ecs. 13 y 14, es expresada como:

$$H^{KS} = \begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \\ \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \\ \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \\ \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \\ \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \end{pmatrix} \quad 24$$

Para nuestros sistemas moleculares, los átomos se clasifican como parte del contacto **1**, del contacto **2**, o de la molécula (**M**). Para propósitos ilustrativos, se asume que los átomos que conforman el contacto 1, el contacto 2, y la molécula son modelados por las funciones de base χ_2, χ_3, χ_4 ; y χ_1, χ_5 , respectivamente. Después de reordenar H^{KS} se tiene:

$$H^{KS} = \begin{pmatrix} \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \\ \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \\ \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \\ \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \\ \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \end{pmatrix}$$

y después de dividir H^{KS} obtenemos las siguientes submatrices:

$$H_{11} = \left(\langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle \right) \quad 25$$

$$H_{22} = \begin{pmatrix} \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \\ \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \end{pmatrix} \quad 26$$

$$H_{MM} = \begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \\ \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \end{pmatrix} \quad 27$$

$$H_{1M} = \left(\langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle \quad \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \right) \quad 28$$

$$H_{M1} = \begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle \\ \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle \end{pmatrix} \quad 29$$

$$H_{2M} = \begin{pmatrix} \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \\ \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_5 \rangle \end{pmatrix} \quad 30$$

$$H_{M2} = \begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \\ \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle & \langle \chi_5 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \end{pmatrix} \quad 31$$

$$H_{12} = \left(\langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_3 \rangle \quad \langle \chi_2 | \hat{h}^{KS} | \chi_4 \rangle \right) \quad 32$$

$$H_{21} = \begin{pmatrix} \langle \chi_3 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle \\ \langle \chi_4 | \hat{h}^{KS} | \chi_2 \rangle \end{pmatrix} \quad 33$$

donde H_{MM} es la submatriz que representa la *molécula restringida* (la molécula aislada, sin los átomos de los contactos). Las submatrices H_{jM} y H_{Mj} ($j=1,2$) contienen la información del acoplamiento entre la molécula (el subíndice M) y los átomos que forman el contacto j . Las submatrices H_{12} y H_{21} representan el acoplamiento entre los contactos 1 y 2.

En resumen, la matriz Hamiltoniana (H) re-ordenada y su respectiva matriz de superposición (S) quedan de la manera siguiente

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{1M} & H_{12} \\ H_{M1} & H_{MM} & H_{M2} \\ H_{21} & H_{2M} & H_{22} \end{pmatrix} \quad 34$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{1M} & S_{12} \\ S_{M1} & S_{MM} & S_{M2} \\ S_{21} & S_{2M} & S_{22} \end{pmatrix} \quad 35$$

En presencia de un campo electrostático externo, la matriz Hamiltoniana de la molécula extendida (H) puede ser re-calculada para tomar en cuenta la reorganización de la estructura electrónica debido a la presencia de tal campo, incluyendo entre otros los efectos de la transferencia de carga entre la molécula y los contactos. Nótese que las transferencias de la carga entre la molécula y los contactos ocurren tanto en ausencia de un voltaje de polarización como también en presencia de un campo eléctrico.

Ciertamente, la precisión en la simulación de transferencia de carga es limitada por la poca cantidad de átomos de los contactos—a los cuáles está conectada la molécula—usada; lo cual no es mayor problema desde que se ha demostrado claramente con información teórica y experimental [58-60] que la conexión de la molécula a los contactos es sólo a través de uno o dos átomos del contacto, como se concluye como en la referencia [58]. No obstante, se enfatiza que las interacciones con los átomos localizados más allá que los más cercanos son muy débiles y han sido truncadas; eso constituye la mayor aproximación que se usa en nuestro

procedimiento. Afortunadamente, hay evidencia fuerte que es una aproximación aceptable porque se está considerando con precisión la química y la física del enlace químico de la molécula a los átomos de los contactos [58, 59].

El acoplamiento entre los átomos de la molécula y de los contactos provoca una variación en la energía del sistema por un valor dado de Σ_j (llamada auto-energía). Generalmente es una disminución en la energía total de sistema, lo que significa que el sistema se vuelve más estable al formar enlaces con los contactos.

$$\Sigma_j = H_{Mj} g_j H_{jM} \quad j = 1, 2 \quad 36$$

donde Σ_j depende de la función de Green de superficie, g_j , que describe el contacto j . La función g_j puede ser calculada bajo diferentes metodologías con tal de que se exprese como una matriz con las dimensiones apropiadas. Nosotros escogemos generar la función de Green de los contactos utilizando el programa *Crystal 03*, debido a que permite obtener la estructura electrónica de sistemas cristalinos utilizando la teoría DFT y funciones de base del tipo de orbitales atómicos. La función de Green de superficie, g_j , se define como

$$g_j(E) = -\pi \sqrt{-1} \begin{pmatrix} g_j^1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & g_j^{n_j} \end{pmatrix} \quad j = 1, 2 \quad 37$$

donde cada valor de la matriz diagonal es proporcional a la densidad local de estados del contacto (el DOS del contacto, el cual ha sido calculado previamente en el capítulo 2) y está definida como:

$$g_j^k(E) = \begin{pmatrix} \text{DOS}_j s^k(E) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \text{DOS}_j p^k(E) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{DOS}_j d_{t_2g}^k(E) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \text{DOS}_j d_{e_g}^k(E) \end{pmatrix} \quad 38$$

Para mantener consistencia en las dimensiones de las matrices de la Ec. 36, el superíndice k cuenta todos los átomos usados para representar el contacto j ($k = 1, \dots, n_j$). Cada término diagonal de la Ec. 38 es a su vez otra matriz diagonal, de tal manera que la dimensión de la matriz $\text{DOS}_j s^k(E)$ sea igual al número de funciones de base de tipo s utilizados para modelar un átomo del tipo presente en el contacto j .

El acoplamiento de la molécula con los contactos se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger (las submatrices H_{jM} y H_{Mj} de la matriz Hamiltoniana de la molécula extendida, Ec. 34) que considera la naturaleza atomística de la interfaz contacto-molécula.

Las auto-energías, definidas en la Ec. 36, debido al contacto 1 (Σ_1) y al contacto 2 (Σ_2) son añadidos al Hamiltoniano de la molécula aislada (H_{MM}) para tomar en cuenta el efecto de los contactos sobre en la molécula aislada. Luego, la *matriz Hamiltoniana efectiva*, H_e , queda definida de la siguiente manera:

$$H_e = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{1M} & H_{12} \\ H_{M1} & H_{MM} + \Sigma_1 + \Sigma_2 & H_{M2} \\ H_{21} & H_{2M} & H_{22} \end{pmatrix} \quad 39$$

Seguidamente, se corrige H_e debido a la falta de ortogonalidad del conjunto de funciones de base (χ) usado. La corrección se hace a través de la matriz de superposición S . Luego, la *matriz Hamiltoniana efectiva y corregida por ortogonalización*, H'_e , queda de la siguiente manera

$$H'_e = S^{-1}H_e = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{1M} & H'_{12} \\ H'_{M1} & H'_{MM} & H'_{M2} \\ H'_{21} & H'_{2M} & H'_{22} \end{pmatrix} \quad 40$$

La matrix Hamiltoniana H'_e se utiliza para obtener la función de Green (G_M) de la *molécula restringida*—bajo la influencia de los contactos macroscópicos.

$$G_M(E) = (E1 - H'_{MM})^{-1} \quad 41$$

Finalmente, la densidad de estados (DOS) de la *molécula restringida*—bajo la influencia de dos contactos macroscópicos—se calcula como:

$$DOS = \frac{\sqrt{-1}}{2\pi} * Trace(G_M - G_M^\dagger) \quad 42$$

En resumen, el formalismo combinado DFT+GF se basa en dos tipos de cálculos separados e independientes. Primero, se calcula la estructura electrónica de la molécula de interés aumentada con unos pocos átomos de los contactos para obtener

información atomística de la forma cómo la molécula se une a los contactos. Segundo, se calcula la densidad de estados de cada contacto, dicho cálculo se puede realizar a cualquier nivel de precisión; sin embargo, es deseable escoger los métodos de *ab initio*, conocidos por proporcionar la certeza química, tal como DFT.

2.5 Conclusiones

Se presentó un método a nivel atomístico, DFT+GF, para calcular la distribución de estados electrónicos de una molécula que se halla bajo la influencia de dos contactos macroscópicos. Los contactos son modelados como cristales periódicos, considerados como sistemas moleculares infinitos; todo sistema de ese tipo presenta una distribución continua de estados electrónicos. El método DFT+GF es suficientemente preciso como para modelar la transferencia de electrones entre los contactos y la molécula.

3.

CAPÍTULO 3 TRANSPORTE DE ELECTRONES EN TRANSISTORES MOLECULARES*

3.1 Introducción

La habilidad de calcular la característica corriente-voltaje de moléculas individuales es esencial para el diseño futuro de dispositivos electrónicos moleculares [61]. Debido a que a escalas atómicas los efectos cuánticos prevalecen, las teorías tradicionales (mesoscópicas) de transporte de electrones no son aplicables a sistemas moleculares.

Para calcular la performance de moléculas individuales trabajando como dispositivos electrónicos, las moléculas necesitan ser conectadas a los equipos de medición—a través de contactos macroscópicos—para conocer sus propiedades eléctricas. La presencia de dichos contactos macroscópicos influye fuertemente en las propiedades eléctricas de molécula individuales [32]; por lo tanto, hay la necesidad de caracterizar las uniones moleculares como unidades enteras (contacto 1-molécula-contacto 2) en vez de caracterizar sólo a la molécula aislada. Hasta la fecha, la caracterización experimental de uniones moleculares, con contactos metálicos separados por una distancia de solo ~ 20 Å, ha sido desafiante. Sólo pocos experimentalistas a nivel mundial claman haber sido capaces de posicionar una

* Parte de los resultados presentados en este capítulo han sido publicados previamente y se usan con el permiso de J. M. Seminario, Y. Ma, L. A. Agapito, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**, 907 (2004). Derechos de autor 2004 American Scientific Publishers (www.aspbs.com)

molécula individual entre dos contactos macroscópicos [33] para hacer la medición de corriente.

Afortunadamente, las técnicas usadas tradicionalmente en química teórica se pueden utilizar para resolver precisamente las propiedades electrónicas de moléculas aisladas. Utilizamos la teoría DFT de la química cuántica para determinar las propiedades electrónicas de moléculas; un formalismo matemático basado en la función de Green (GF), es utilizado para tomar en consideración el efecto de los contactos.

El transporte de electrón en uniones moleculares es coherente. En el régimen coherente, los electrones viajan secuencialmente—con una probabilidad dada—uno tras otro a través de la molécula sin interacciones electrón-electrón o fonón-electrón. Esa clase de transporte es descrita por el formalismo de Landauer [62]. En este capítulo utilizamos nuestra técnica DFT+GF, descrita en el capítulo anterior, para hacer una adaptación atomística del formalismo de Landauer; la inclusión de información atomística del sistema nos permite calcular la corriente eléctrica a través de dispositivos electrónico moleculares.

Específicamente, nuestro estudio se enfoca en la molécula nitroOPE, la cual ha sido propuesta previamente como posible transistor molecular [31]. Otras moléculas del tipo OPE, conectadas a contactos de oro, han mostrado dos estados distintivos de conductancia, designados como, el estado de alta y el de baja conductancia. La presencia de dos estados biestable es indispensable para el diseño de circuitos digitales, pues dichos estados son necesarios para codificar información lógica, como “1” y “0.” La conmutación entre ambos estados de la molécula es atribuido a dos

mecanismo diferentes: cambio del estado de carga (variación de la carga eléctrica neta de la molécula) [31] y cambio del estado de conformación (cambios en la geometría de la molécula) [63]. Utilizamos el formalismo de DFT+GF para calcular la conductancia a través de uniones de tipo contacto-nitroOPE-contacto para diferentes escenarios de estados de carga y conformación de la unión. También se evalúan dos materiales metálicos como contactos: el oro, tradicionalmente usado, y el nuevo y prometedor CNT (4,4).

3.2 Cálculo de la corriente a través de uniones moleculares

Nuestro sistema molecular es modelado como una red genérica de 2 puertos, mostrado en la Fig. 3.1B. El voltaje externo aplicado se define como: $V = V_1 - V_2$. Así, el contacto 1 es considerado el electrodo positivo y el contacto 2 como el negativo. En el contacto 1, definimos i_1^- cuando la corriente[†] fluye del contacto 1 hacia la molécula y i_1^+ como la corriente de retorno, que fluye de la molécula hacia el contacto 1. Igualmente, en el contacto 2, tenemos i_2^+ fluyendo del contacto hacia la molécula, y i_2^- fluyendo de la molécula hacia el contacto.

[†] A través de todo este trabajo, el término “corriente” se refiere a la “corriente de electrones,” no a la corriente convencional de cargas positivas.

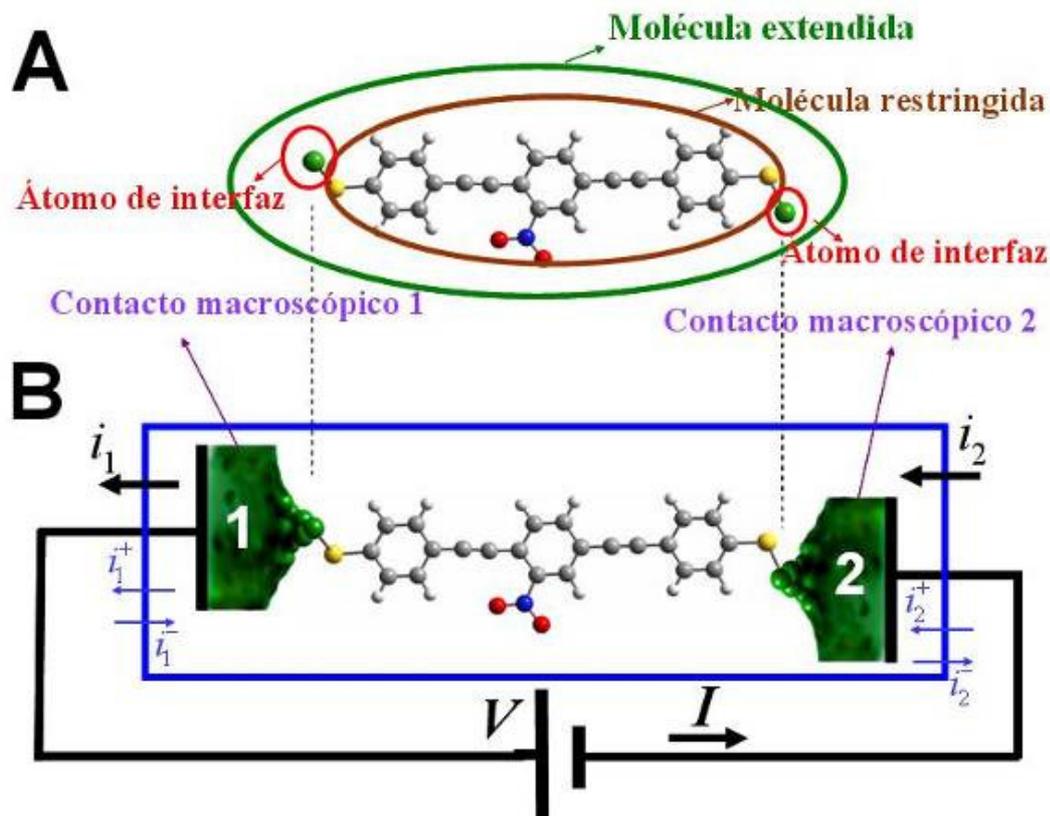


Fig. 3.1. (A) Terminología usada en nuestros cálculos del transporte de electrones. Los *contactos macroscópicos* son representaciones pictóricas de las dos puntas que se posicionan sobre la molécula para realizar una medición experimental. El término *molécula restringida* corresponde a la molécula en estudio e incluye, si los hay, a los *átomos de enlace*. El término *átomos de interfaz* se refiere a los pocos átomos incluidos para representar los contactos macroscópicos. La *molécula extendida* agrupa a la *molécula restringida* más los *átomos de interfaz*. (B) Convención utilizada para la dirección de las corrientes y la polaridad del voltaje aplicado; mostrado de esa manera, se nota que el sistema mostrado constituye una red de dos puertos.

La matriz de dispersión (matriz S , en la teoría de redes) para la red de dos puertos es

$$\begin{pmatrix} i_1^+ \\ i_2^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_1^- \\ i_2^+ \end{pmatrix} \quad 43$$

donde los elementos se definen como

$$s_{21} = \frac{i_2^-}{i_1^-} \Big|_{i_2^+ = 0} \quad 44$$

$$s_{12} = \frac{i_1^+}{i_2^+} \Big|_{i_1^- = 0} \quad 45$$

$$s_{22} = \frac{i_2^-}{i_2^+} \Big|_{i_1^- = 0} \quad 46$$

$$s_{11} = \frac{i_1^+}{i_1^-} \Big|_{i_2^+ = 0} \quad 47$$

De la Ec. 44, s_{21} es interpretado como el número de electrones que llegan a alcanzar el contacto 2 (considerando que el contacto 2 es ideal, sin reflexión, $i_2^+ = 0$) por cada electrón que se inyecta desde contacto 1. En otras palabras, es la probabilidad que tiene un electrón de cruzar la unión molecular del contacto 1 hacia el contacto 2. Análogamente, s_{12} representa la probabilidad de un electrón para cruzar la unión desde el contacto 2 al contacto 1. En el equilibrio, la probabilidad de una partícula para atravesar a través de una barrera de potencial es la misma ya sea que la cruce de izquierda a derecha o de derecha a izquierda; definimos esta cantidad como la probabilidad de transmisión, \bar{T} .

$$s_{21} = s_{12} = \bar{T} \quad 48$$

De la Ec. 46, s_{22} es el número de electrones rebotados por cada electrón que logra llegar al contacto 1 (considerando el contacto 2 como ideal, sin reflexión). Luego,

s_{22} es la probabilidad que tiene un electrón—inyectado por el puerto 2—de rebotar; lo cual es el complemento de la probabilidad de ser transmitido. Lo mismo es análogo para s_{11} .

$$s_{11} = s_{22} = 1 - \bar{T} \quad 49$$

Reemplazando la Ec. 49 en la Ec. 43, se tiene

$$\begin{pmatrix} i_1^+ \\ i_2^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \bar{T} & \bar{T} \\ \bar{T} & 1 - \bar{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_1^- \\ i_2^+ \end{pmatrix} \quad 50$$

La Ec. 50 asegura la conservación de la corriente total en nuestra red de 2 puertos, es decir, $I = i_1 = i_2$, donde

$$i_1 = i_1^+ - i_1^-$$

$$i_2 = i_2^+ - i_2^-$$

Para un nivel de energía E dada, la corriente por unidad de energía y por modo (como resultado de un electrón de un estado ocupado del contacto saltando hacia un estado disponible de la molécula) es $\frac{2e}{h} \ddagger$. A nivel atómico los estados electrónicos pueden estar desocupados u ocupados a lo más un electrón—sin considerar spin, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli; sin embargo, para una sistema macroscópico como lo son los contactos, se considera que *estadísticamente* existen estados *parcialmente* ocupados, es decir, un estado ocupado por fracciones de

electrón. El factor de distribución de Fermi (f) es introducido para corregir por la posibilidad de estados parcialmente ocupados en los contactos. Luego, la corriente total que viaja del contacto 1 hacia la molécula es dado por

$$i_1^-(E) = \frac{2e}{h} M(E) f_1(E) dE \quad 51$$

donde $M(E)$ es el número de modos de transmisión que presenta la molécula a un valor de energía E dado. Análogamente, la corriente total que fluye del contacto 2 hacia la molécula antes de alcanzar el equilibrio es

$$i_2^+(E) = \frac{2e}{h} M(E) f_2(E) dE \quad 52$$

Cuando un voltaje pequeño ($V \neq 0$) es aplicado entre los contactos de la unión, el sistema es sacado de equilibrio y los electrones empiezan a fluir como consecuencia del sistema tratando re-equilibrarse. La aplicación de un voltaje positivo entre los contactos reduce el valor del potencial electro-químico del contacto 1 e incrementa el del contacto 2. Ambas variaciones (incremento y decremento) son iguales a $0.5 \times e \times V$ alrededor del potencial electro-químico de la *molécula extendida* (μ_{ME}) [59], en la manera siguiente

$$\mu_2^* = \mu_{ME} + \frac{1}{2} eV \quad 53$$

‡ A través de este trabajo, el valor de “ e ” es igual a la carga del protón, $+1.602177 \times 10^{-19}$

$$\mu_1^* = \mu_{ME} - \frac{1}{2}eV \quad 54$$

Consecuentemente, siempre que un voltaje V es aplicado a la unión, las funciones de distribución de Fermi para ambos contactos es trasladada en la coordenada E . Eso hace el que la función de Fermi sea dependiente del voltaje aplicado.

$$f_2(E - \mu_{ME} - \frac{1}{2}eV) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu_2^*}{kT}}} \quad 55$$

$$f_1(E - \mu_{ME} + \frac{1}{2}eV) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu_1^*}{kT}}} \quad 56$$

Combinando las Ecs. 50, 51, 52, 55, y 56 obtenemos

$$i(E, V) = \frac{2e}{h} M(E) \bar{T}(E) [f_2(E - \mu_{ME} - \frac{1}{2}eV) - f_1(E - \mu_{ME} + \frac{1}{2}eV)] dE \quad 57$$

Definiendo la función de transmisión como $T(E) = M(E) \bar{T}(E)$ e integrando sobre la coordenada de energía, se tiene que la corriente total de electrones que fluye entre los contactos es:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, V) [f_2(E - \mu_{EM} - \frac{1}{2}eV) - f_1(E - \mu_{EM} + \frac{1}{2}eV)] dE \quad 58$$

La función de la transmisión, T , contiene toda la información atómica de la química de la unión molecular y es definida como [64]:

$$T(E, V) = \text{Trace}(\Gamma_2 G_M \Gamma_1 G_M^\dagger) \quad 59$$

donde V es el voltaje de la tendencia aplicado entre los contactos. La matriz de acoplamiento (Γ_j) entre la molécula y el contacto j es definido como

$$\Gamma_j = \sqrt{-1}(\Sigma_j - \Sigma_j^\dagger) \quad j = 1, 2 \quad 60$$

donde la auto-energía, Σ_j , (Ec. 36) depende de la función de Green de superficie del contacto, $g_j(E)$. Dicha función depende del potencial electro-químico del contacto (Ec. 37), el cual a su vez varía con el voltaje aplicado (Eqs. 53 y 54). Consecuentemente, las funciones de Green $g_j(E)$, las auto-energías Σ_j , las matrices de acoplamiento Γ_j , así como la función de la transmisión son funciones de la energía y el voltaje aplicado, *i.e.* $T(E, V)$.

4.

CAPÍTULO 4 TRANSISTORES MOLECULARES DEL TIPO METAL-MOLÉCULA- METAL

4.1 Introducción

Nuestro objetivo en este capítulo es estudiar la conductancia eléctrica de la molécula nitroOPE, que se compone de tres anillos de benceno (Fig. 1.4A), conectada a puntas metálicas de materiales de oro y CNT. Empezamos el análisis con un caso más simple, estudiando una molécula más pequeña, como el benceno C_6H_6 , conectada a las puntas metálicas.

Para el benceno, el caso más comúnmente estudiado es la unión Au-S-benceno-S-Au [55, 65]. En esos cálculos, la absorción del benceno a los contactos de oro es llevado a cabo mediante el uso de átomo de azufre que conecta el átomo de oro al carbono (enlace tiol). Recientes investigaciones han demostrado la factibilidad de enlazar directamente una molécula de benceno a la superficie de nanotubos del carbono [37-39, 66]; eso ha abierto la posibilidad de emplear CNTs metálicos como contactos a moléculas orgánicas.

4.2 La unión metal-benceno-metal

El primer paso en la simulación del benceno conectado a contactos de CNT infinitamente largos es la inclusión de *átomos de interfaz* de carbono, que representen los contactos de CNT dentro de la *molécula extendida* (véase la

terminología definida en la Fig. 3.1). Se sabe que un CNT (4,4) infinitamente largo exhibe una conducta metálica [47], pero segmentos cortos del mismo no necesariamente presentan carácter metálico. Por lo tanto, en este primer paso, el contacto de CNT tiene que ser modelado dentro de la molécula extendida por un número adecuado de *átomos de interfaz* de carbono de tal manera que el segmento finito de CNT usado presente comportamiento metálico.

El segundo paso en la modelación consiste en incluir la influencia de los estados electrónicos continuos provenientes del CNT (4,4) infinitamente largo. Ello es llevado a cabo mediante el uso de la técnica DFT+GF descrita en capítulo 2.

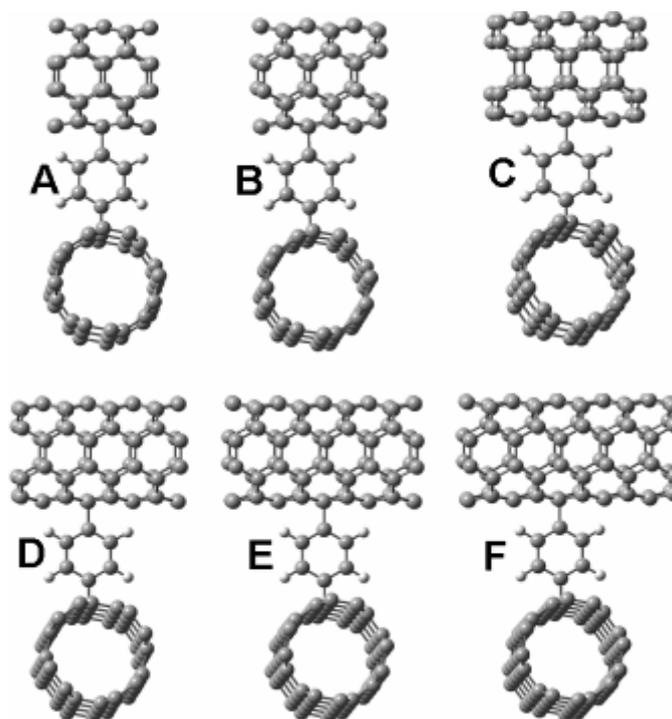


Fig. 4.1. Uniones moleculares del tipo metal-benceno-metal. Los contactos localizados arriba y debajo del benceno son segmentos finitos de CNT metálico (4,4). Un anillo del CNT metálico se define como compuesto por 8 átomos de carbono. El número total de átomos que componen los segmentos de CNT se aumentan progresivamente; ambos contactos (superior e inferior) contienen el mismo número de átomos de carbono. (A) es compuesto por 5 anillos en el contacto superior y también 5 anillos en el contacto inferior, (B) por 6, (C) por 7, (D) por 8, (E) por 9, y (F) por 10.

Se investigaron varias uniones en las cuales cada contacto es modelado por 40, 48, 56, 64, 72, y 80 átomos del carbono, correspondientes a la Fig. 4.1A, B, C, D, E, y F, respectivamente. Las estructuras electrónicas de todos los transistores se calculan utilizando el método DFT B3PW91 combinado con el conjunto de funciones de base 6-31G; para mayor compatibilidad, la densidad de estados del CNT (4,4) infinito utilizado para los cálculos de corriente en dichos transistores es calculado usando el mismo nivel de teoría y conjunto de funciones de base. Dicho DOS es mostrado en la Fig. 2.4. Los cálculos de corriente-voltaje, mostrados en la Fig. 4.2, muestran semejantes valores de corriente para todos esos dispositivos, tanto los que se modelaron con 80 carbonos como los que se modelaron con solo 40 carbonos en las interfaces. Eso indica que aún tan solo 40 átomos de carbono son suficientes para capturar la química que toma lugar en las interconexiones. Más aún, en una de nuestras publicaciones previas [67] demostramos que un segmento finito de CNT, compuesto de 80 carbonos, se comportará electrónicamente como su contraparte infinitamente larga; es decir, carácter metálico para los CNTs (4,4) y (9,0), y carácter semiconductor para el CNT (8,0).

Todos los dispositivos analizados muestran conducta óhmica, con resistencia constante de $\sim 2 \text{ M}\Omega$, para bajos voltajes ($< \sim 3 \text{ V}$). El comportamiento óhmico a bajos voltajes concuerda con los cálculos teóricos reportados por Derosa [55] y Di Ventura [65].

El oro presenta más electrones disponibles para conducción que el CNT metálico (4,4); aproximadamente 10 veces más, medidos en sus correspondientes potenciales electro-químicos, como se ve en la Fig. 2.1 y la Fig. 2.4. Eso, en principio, debería

hacer que el dispositivo Au-S-benceno-S-Au sea mejor conductor que el CNT-benceno-CNT. Sin embargo, nuestra simulación encuentra que la corriente en la unión CNT-benceno-CNT, a 2 V, es más alta que los valores reportados por Derosa [55] y Reed [33] para unión Au-S-benceno-S-Au. Atribuimos esa corriente más alta al mejor (más continuo) enlace químico entre el benceno y el CNT que el enlace de benceno al Au.

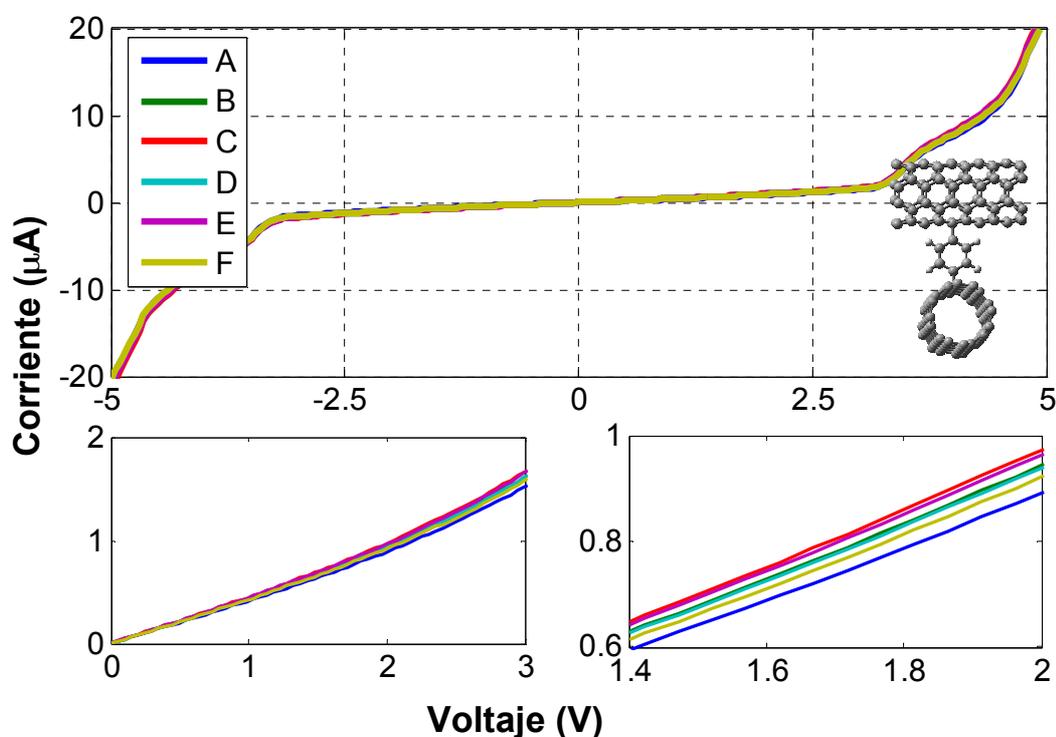


Fig. 4.2. Curva corriente-voltaje para las seis uniones de la forma CNT-benceno-CNT mostrados en la Fig. 4.1. En cada unión, un número diferente de átomos de carbono se utiliza para modelar el contacto de CNT; 40, 48, 56, 64, 72, y 80 átomos de carbono que corresponden a las uniones A, B, C, D, E, y F, respectivamente. La figura insertada muestra la geometría de la unión F. Las dos gráficas en la parte inferior son ampliaciones de la región óhmica.

4.3 La unión metal-nitroOPE-metal

Calculamos uniones que contienen la molécula de nitroOPE bajo contactos metálicos tales como Au y el CNT (4,4). Usualmente, oro es el material preferido para ser usado como contacto en experimentos de conducción molecular, ya sea

como contacto depositado a partir de átomos de oro vaporizados, tal como en los dispositivos del tipo nano-poro, o cuando se usa como la punta de un microscopio STM [68]. Estudiamos dos tipos de uniones en los cuales el nitroOPE está enlazado a contactos de oro: la unión $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$ y la unión $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$.

El contacto inferior de la unión $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$ es modelado por un átomo de oro como *átomo de interfaz*. El nitroOPE está unido a los átomos de oro por intermedio de un enlace tiol (C-S-Au). El contacto superior está modelado por seis *átomos de interfaz* de oro. Nótese que esos átomos no están enlazados químicamente al nitroOPE. Este tipo de enlace (físico) es esperado en experimentos que usan la punta del STM, posicionado sobre la molécula, como contacto superior. La geometría de la *molécula extendida* se muestra en la esquina inferior de la Fig. 4.3. Dos conformaciones diferentes de dicha unión son calculadas. En la conformación coplanar, los tres anillos de benceno del nitroOPE se mantienen en el mismo plano; en la conformación perpendicular, el anillo intermedio está rotado perpendicular a los otros dos. El cálculo establece que la conformación coplanar es más estable que la conformación perpendicular, con una diferencia de energía de -0.20 eV (-4.7 kcal/mol), la cual corresponde a la energía necesaria para rotar el anillo intermedio. Los cálculos de corriente-voltaje para el coplanar, perpendicular (ambos neutrales) y el anión (con geometría coplanar) se muestra en la Fig. 4.3A.

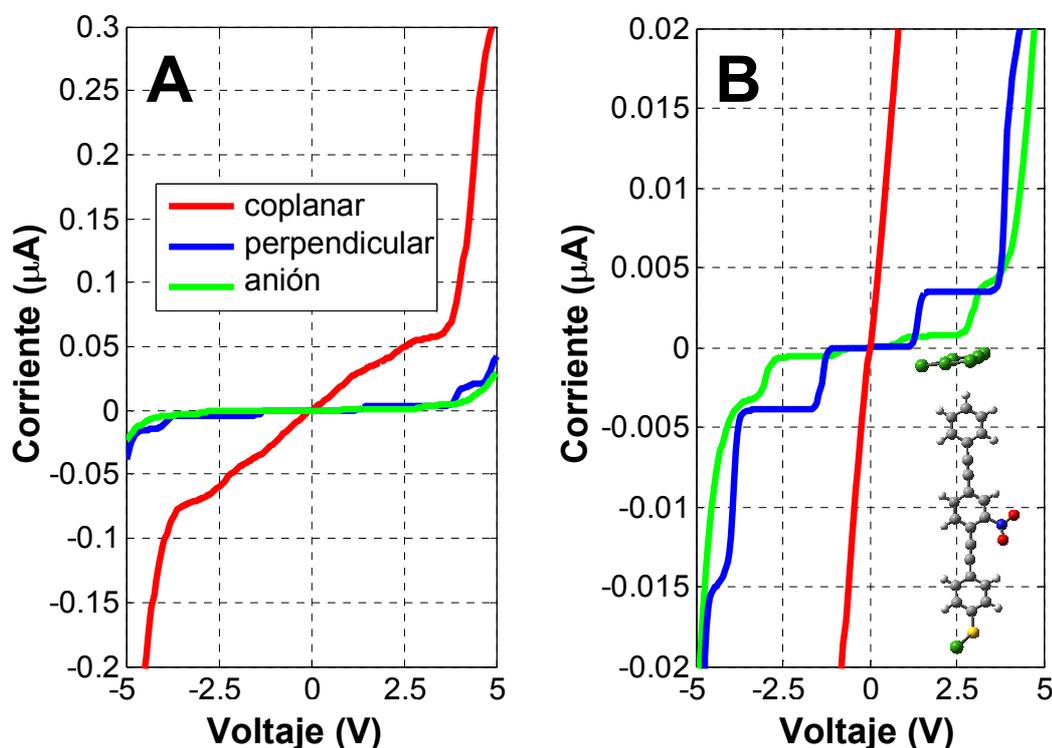


Fig. 4.3. (A) Curva corriente-voltaje de la unión $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$. Las curvas roja y azul se refieren a la unión neutral; la curva verde a la unión en su conformación coplanar. (B) Ampliación de la región de baja corriente de (A). La unión coplanar se muestra en la parte inferior de (B). Los átomos de C, H, S, N, O, y Au se presentan de color gris, blanco, amarillo, azul, rojo, y verde, respectivamente.

En el caso de la unión $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$, un átomo de oro se utiliza para representar cada contacto. Ambos enlaces del nitroOPE a los contactos está dado por enlaces tiol. Esta unión es mostrada en la esquina inferior de Fig. 4.4A. La curva corriente-voltaje para el coplanar, perpendicular (ambos con carga neutral), y el anión (con geometría coplanar) se muestran en Fig. 4.4

Ambas uniones, el $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$ y el $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$, muestran dos estados de conductancia bien distinguidos, alta conductancia (curva roja) y la baja conductancia (curvas verdes y azules). Las uniones neutrales (carga $=0 \times e$) son las que presentan la alta conductancia, los aniones (uniones con carga $= -1 \times e$) y las uniones perpendiculares presentan baja conductancia. Se hace notar, que los estados

de alta conductancia presentan comportamiento óhmico a bajos voltajes, lo cual es importante para el diseño de circuitos electrónico-moleculares. El mismo comportamiento ha sido reportado previamente en moléculas semejantes [31, 56, 63].

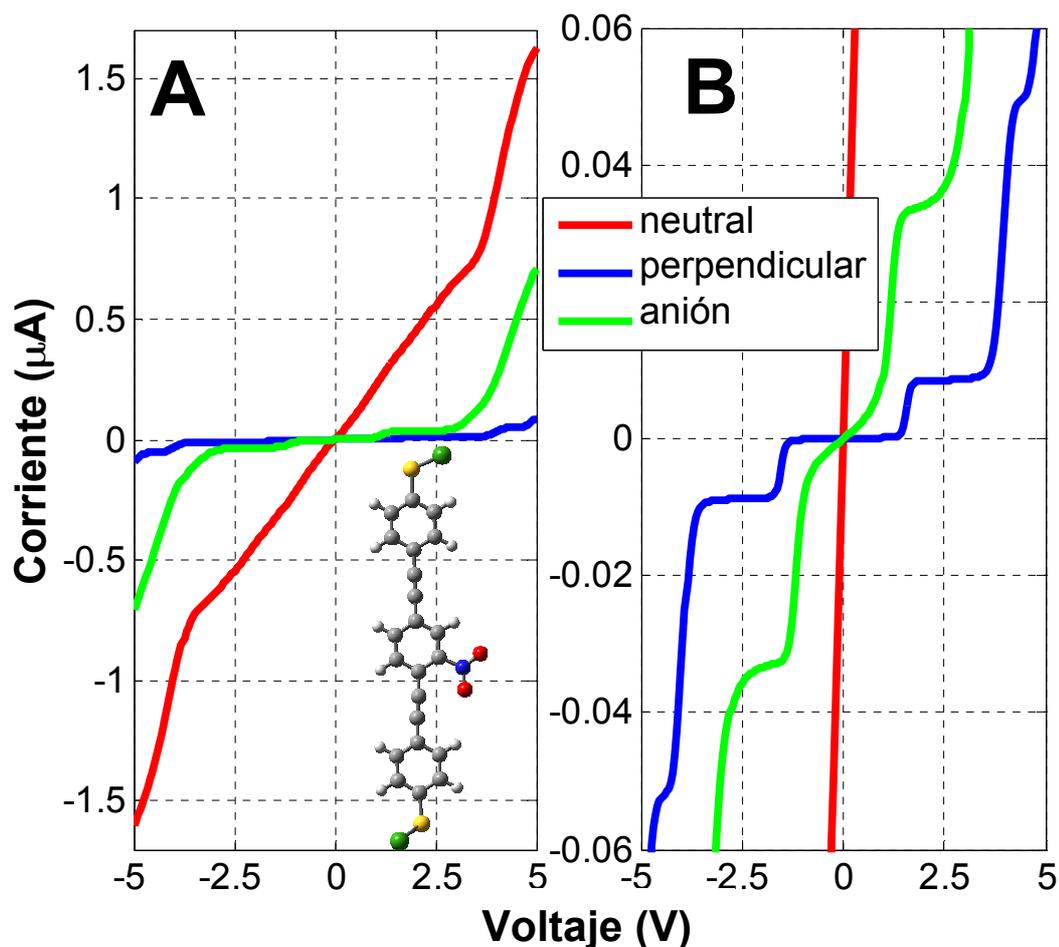


Fig. 4.4. (A) Característica corriente-voltaje del nitroOPE bajo dos puntas de oro (verde). Un átomo de azufre (amarillo) es incluido en cada contacto. Las curvas roja y azul se refiere a la unión neutral; la curva verde a la unión en su conformación coplanar. (B) Ampliación de (A). La unión molecular en su conformación coplanar se muestra en la parte inferior de (A).

La unión $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$ presenta una corriente apreciablemente más alta (~ 5 veces) que la unión $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$. Dicha diferencia es atribuida al enlace físico, presente entre el nitroOPE y los seis átomos de oro, es un vacío de tamaño atómico que obstruye el flujo de electrones. Ésta es efectivamente una

barrera de potencial delgada que los electrones tienen que vencer. El enlace químico tiol presente en el contacto superior de la unión $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$ permite una mejor transferencia de electrones que el enlace físico del $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$. En la misma línea, Cui *et al.* demostraron experimentalmente [69] la gran diferencia de hasta cuatro órdenes de magnitud entre la corriente que puede fluir a través de una unión absorbida químicamente (con enlace covalentes) y una unión absorbida físicamente (a través de enlaces físicos).

También estudiamos CNTs metálicos como posibles materiales que puedan ser usados como contactos en dispositivos moleculares futuros. Se usan ochenta átomos de carbono para modelar cada segmento finito de CNT (4,4). La geometría coplanar de la unión CNT-nitroOPE-CNT se muestra en la parte inferior de la Fig. 4.5A. Las características corriente-voltaje para los estados coplanar, perpendicular, y el anión se reportan en la Fig. 4.5

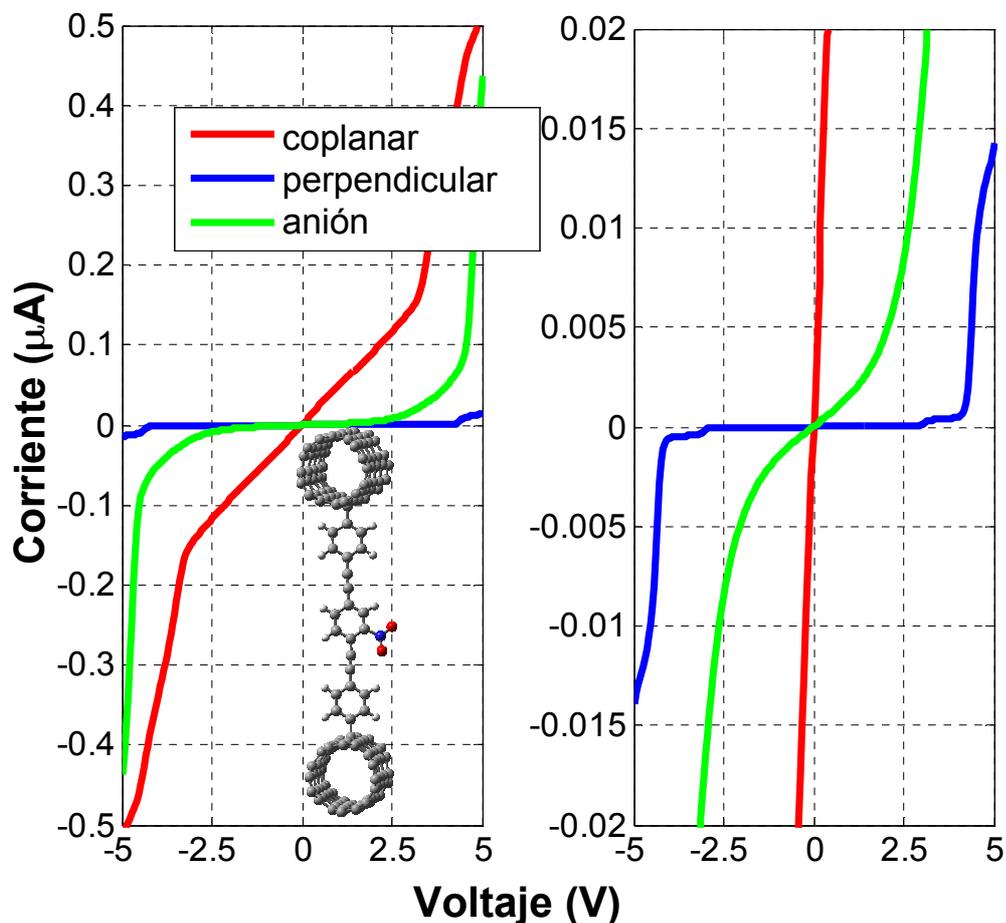


Fig. 4.5. Izquierda: Característica corriente-voltaje para los estados coplanar, perpendicular (de la conformación neutral), y el anión (de la conformación coplanar) de la unión CNT-nitroOPE-CNT. Dicha unión, en su conformación coplanar, es mostrada en la parte inferior izquierda. Derecha: Ampliación de la región de baja corriente.

Similarmente al caso en que se usan contactos de oro, la biestabilidad en la conductancia atribuida a la molécula nitroOPE aún persiste para la unión CNT-nitroOPE-CNT. La conformación coplanar (rojo) exhibe la alta conductancia mientras que la perpendicular y el anión (azul y verde, respectivamente) exhiben baja conductancia.

A pesar de que el cristal de oro está caracterizado por una mayor cantidad de electrones/átomo, disponibles para la conducción, que el CNT metálico (4,4), el CNT-nitroOPE-CNT muestra mayor corriente el Au₆-nitroOPE-S-Au. Esto es

consecuencia del vacío formado en el contacto superior del Au₆-nitroOPE-S-Au₁, el cual obstruye el libre flujo de electrones.

A pesar que los enlaces tiol son químicamente fáciles de manipular en el laboratorio, ellos presentan una desventaja del punto de vista eléctrico debido a que son enlaces sumamente polares y consecuentemente introducen efectos capacitivos indeseables que restringen el flujo de electrones. Vondrak *et al.* demostraron experimentalmente que el átomo de azufre S en medio de enlaces C-S-Cu actúa como aislante, obstruyendo el flujo de electrones [70]; en ese sentido, los enlaces tiol se deben considerar también como barreras delgadas de potencial, aunque éstos no son tan perjudiciales para el flujo de electrones como lo son los enlaces físicos. El cristal de Au se caracteriza por una densidad de estados electrónicos ~10 veces más alta que el CNT (4,4); sin embargo, la unión Au-S-nitroOPE-S-Au exhibe solamente ~3 veces más corriente que la unión de CNT-nitroOPE-CNT. Aquello es un indicativo de que el enlace C-C, entre el nitroOPE y el CNT, es eléctricamente superior a los enlaces tiol en la unión Au₁-S-nitroOPE-S-Au₁.

De otro punto de vista, las uniones Au₁-S-nitroOPE-S-Au₁ y Au₆-nitroOPE-S-Au₁ pueden ser concebidas como un nitroOPE aislado por dos barreras delgadas de potencial en cada extremo, asemejándose a problema clásico de tener una partícula aislada en una caja de potencial. Tal aislamiento da lugar a un confinamiento cuántico, el cual preserva la naturaleza discreta de los estados electrónicos de una molécula aislada. El DOS del Au₁-S-nitroOPE-S-Au₁ perpendicular muestra la presencia de un pico aislado y estrecho (un canal para la conducción) en la proximidad de su potencial electro-químico. La unión no conducirá hasta que se

aplique un voltaje (energía) suficientemente alto para que sus electrones alcancen la energía de ese canal; el transporte de electrones es principalmente debido a *tunneling* resonante a través del canal aislado. Adicionalmente, se observa que la corriente no cambia con el aumento del voltaje hasta que otro canal molecular sea alcanzado, lo cual se refleja en la forma de gradas de la curva corriente-voltaje (Fig. 4.3B). La unión perpendicular $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$ también muestra una curva corriente-voltaje en forma de gradas (Fig. 4.4B). El aumento de la corriente en forma de gradas también ha sido observada experimentalmente en sistemas moleculares [71, 72].

En resumen, se ha encontrado que las uniones metal-nitroOPE-metal presentan picos estrechos y aislados en su curva DOS, dicha característica será reflejada en la forma de gradas de su curva corriente-voltaje, siempre que se cumplan dos condiciones: primero, la unión debe estar en su estado de baja conductancia (anión coplanar o perpendicular neutral); y segundo, la unión debe exhibir barreras de *tunneling* (tales como enlaces tiol o físicos). Las uniones en su estado de alta conductancia (geometría coplanar) y las uniones que no contienen barreras de *tunneling* (*i.e.*, CNT-nitroOPE-CNT) no muestran curvas corriente-voltaje en forma de gradas.

4.4 Conclusiones

El cálculo de la corriente a través de una unión molecular comprende el estudio de un sistema molecular que presenta a la vez un carácter finito y un carácter semi-infinito. La parte finita (molécula aislada) puede ser calculada con precisión resolviendo la ecuación fundamental de Schrödinger. El efecto de contactos

macroscópicos (la parte semi-infinita) se incluye siguiendo el enfoque DFT+GF. A escalas moleculares, el transporte de electrones es coherente y es descrito por el formalismo de Landauer.

Se utiliza una implementación atómica de la teoría de Landauer para calcular la curva corriente-voltaje de las uniones metal-nitroOPE-metal en varios de sus estados de conformación y de carga. El oro y el CNT han sido evaluados como posibles contactos metálicos y en ambos casos las uniones metal-nitroOPE-metal presentan alta conductancia cuando el nitroOPE está en su conformación coplanar. Los cálculos predicen baja conductancia para la conformación perpendicular y para los estados cargados eléctricamente (anión, dianión, trianión) del nitroOPE. Las curvas corriente-voltaje para los estados de alta conductancia muestran un comportamiento de óhmico a bajos valores de voltaje.

La unión CNT-nitroOPE-CNT presenta valores de corriente similares a las uniones que contienen contactos de oro, a pesar de que el Au presenta ~ 10 veces más densidad de estados que el CNT. Este resultado alienta la introducción en la industria de los CNTs como una alternativa al oro para contactos en dispositivos moleculares; sin embargo, aún quedan pendientes muchos desafíos tecnológicos con respecto a la manipulación individual de CNTs. El estudio señala que la razón para la alta conductancia de la unión que contiene CNTs es el enlace covalente C-C directo entre el CNT y el nitroOPE; contrariamente, los enlaces tiol (Au-S-C) en la $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$ se comportan como capacitores no deseados en ambas interfaces, aislando el nitroOPE de los contactos. Además, el cálculo muestra que los átomos de oro en el contacto superior de la unión $\text{Au}_6\text{-CNT-S-Au}_1$ forman un enlace físico con

el nitroOPE. El enlace físico es efectivamente una barrera de potencial, que decrementa aún más el flujo de electrones. La corriente en la unión Au₆-CNT-S-Au₁ es más baja que en la unión CNT-nitroOPE-CNT.

5.

CAPÍTULO 5 TRANSPORTE DE ELECTRONES EN TRANSISTORES DEL TIPO METAL-MOLÉCULA-SEMICONDUCTOR

5.1 Introducción

La industria semiconductorora ingresó al régimen nanométrico de fabricación (< 100 nm) in 2000 y continúa hasta la fecha en la carrera por la miniaturización de los dispositivos electrónicos. El primer dispositivo comercial basado en moléculas individuales será muy probablemente construido alrededor de estructuras de Si.

En dimensiones donde los dispositivos se acercan al régimen de confinamiento cuántico, las propiedades electrónicas del silicio, y de cualquier otro material, se desvían de sus propiedades macroscópicas. Para ejemplo, se ha demostrado el aumento del ancho de la banda prohibida con la disminución del tamaño de nano-estructuras semiconductoras [6-8]. Para nano-cables, se han calculado teóricamente que los efectos cuánticos son substanciales a partir de diámetros por debajo de 3 nm [73-78]. Los cálculos mecánico-cuánticos del tipo presentado en este trabajo son necesarios para dispositivos electrónicos basados en nano-estructuras de Si en el régimen de confinamiento cuántico.

En el capítulo anterior, describimos la posibilidad de obtener biestabilidad en la impedancia de uniones del tipo metal-nitroOPE- metal. Recientes avances en la química sintética han permitido el enlace covalente directo de moléculas orgánicas a substratos de Si [40, 41], lo que ha abierto la posibilidad de fabricar dispositivos

híbridos orgánico-semiconductor. En este capítulo, vamos a considerar el efecto que pueda producir contactos de silicio en las propiedades biestables del nitroOPE.

El diodo de Schottky, el cual se forma al poner en contacto un metal y un semiconductor, actúa como un rectificador de corriente. Por lo tanto, es de esperar que en una unión macroscópico del tipo metal-*dispositivo*-semiconductor, el uso simultáneo de metal y semiconductor produzca cambios radicales en las propiedades electrónicas del *dispositivo*. Es decir, la acción rectificadora del contacto metal-semiconductor puede llegar a predominar sobre las características eléctricas del *dispositivo*. El desafío de la industria semiconductor consiste en poder utilizar silicio como uno de contacto a la molécula sin destruir sus características de biestabilidad. De otro lado, se ha encontrado experimentalmente que la conducta rectificadora tiende a desaparecer para uniones metal-semiconductor de tamaños nanométricos; es decir, en diodos de Schottky ultra-pequeños [79-81]. Eso nos da la esperanza de poder utilizar Si como un material legítimo para contactos. Realizamos cálculos mecánico-cuánticos para evaluar el grado de biestabilidad que presentarán las uniones de tipo metal-nitroOPE-Si en comparación con la excelente biestabilidad encontradas en las uniones del tipo metal-nitroOPE-metal. Nuestro estudio considera varios estados de carga eléctrica (neutral, anión, dianión, y trianión) así como también geometrías coplanares y perpendiculares para el nitroOPE. Ambos, el oro y el CNT (4,4) son evaluados como contactos metálicos.

5.2 “Alineación del nivel de Fermi” en uniones metal-semiconductor

Una de las características resaltantes en el estudio de uniones o juntas es el equilibrio de cargas eléctricas a través de la interfaz. Cuando sea que se pongan en

contacto dos materiales con distinto potencial electro-químico, los electrones fluyen libremente desde el material con potencial electro-químico más alto al de menor potencial electro-químico, hasta que se llegue al equilibrio. En el equilibrio, se dice que la unión posee un potencial electro-químico único a través de toda la unión, conocido como la regla de “alineación de niveles de Fermi”.

El reacomodo de cargas eléctricas produce un campo eléctrico innato a la interfaz; desde otro punto de vista, también se puede afirmar que dicho campo mantiene el equilibrio de cargas desplazadas. La distribución de cargas se expresa como un potencial electro-estático innato $V_{bi}(x)$ a través de la unión (coordenada x). Este potencial modifica el potencial electro-químico original para producir un potencial electro-químico efectivo, μ^* , de la manera siguiente

$$\mu^* = \mu + eV_{bi}(x) \quad 61$$

Luego, la “alineación de niveles de Fermi” se refiere estrictamente a la alineación de los potenciales electro-químicos efectivos de los materiales que forman la unión, no a la alineación de sus potenciales electro-químicos reales.

Nuestro método para el estudio de uniones se esquematiza en la Fig. 5.1. Las zonas I y V corresponden a la parte de la unión donde los contactos (contacto 1 y contacto 2) se comportan como materiales macroscópicos (cristalinos) y su efecto sobre el resto de la unión se toma en cuenta a través del método basado en la función de Green. La parte más crítica de la unión es la región en donde ambos materiales se encuentran en contacto directo. La formación y ruptura de enlaces químicos toma lugar en esta región, formando algo que no es ni el contacto 1 ni el contacto 2, sino

algo que podríamos llamar un “nuevo material” (material 3). Las características electrónicas de la unión dependerán fuertemente de las propiedades de este “nuevo material”; por lo tanto, esta región necesita ser modelada con la mayor precisión posible. Para tal efecto, dicha región es tratada cuando una nueva molécula, que será calculada cuánticamente, ésta es la *molécula extendida* que se define en la Fig. 3.1. La *molécula extendida* comprende las zonas II, III, y IV (Fig. 5.1). Varios átomos que pertenecen a los contactos (*átomos de interfaz*, zonas II y IV) se incluyen como parte de la *molécula prolongada*.

En resumen, nuestro modelo considera el empalme original como una unión compuesta de tres materiales diferentes, el material 1 (contacto 1), el material 3 (la *molécula extendida*), y el material 2 (el contacto 2). Luego que estos tres materiales alcanzan el equilibrio, sus potenciales electro-químicos efectivos se alinean hasta igualar el potencial electro-químico de la *molécula extendida*, como se esquematiza en la Fig. 5.1C. El potencial electro-químico de la *molécula extendida* se aproxima a la energía del HOMO de Kohn-Sham, como se muestra en la Ec. 62

$$\mu \approx \varepsilon_{HOMO} \quad 62$$

Para poder leer/escribir información de/en la molécula, se necesita aplicar un voltaje externo, V . Bajo la aplicación de voltaje externo, la unión se desvía del equilibrio. Cuando una primera aproximación, la variación del potencial electro-químico efectivo de ambos contactos debido al voltaje aplicado es mostrado en la Fig. 5.1D. Esta gradiente en el potencial electro-químico a través de la unión producirá un flujo de electrones entre los contactos, es decir, corriente.

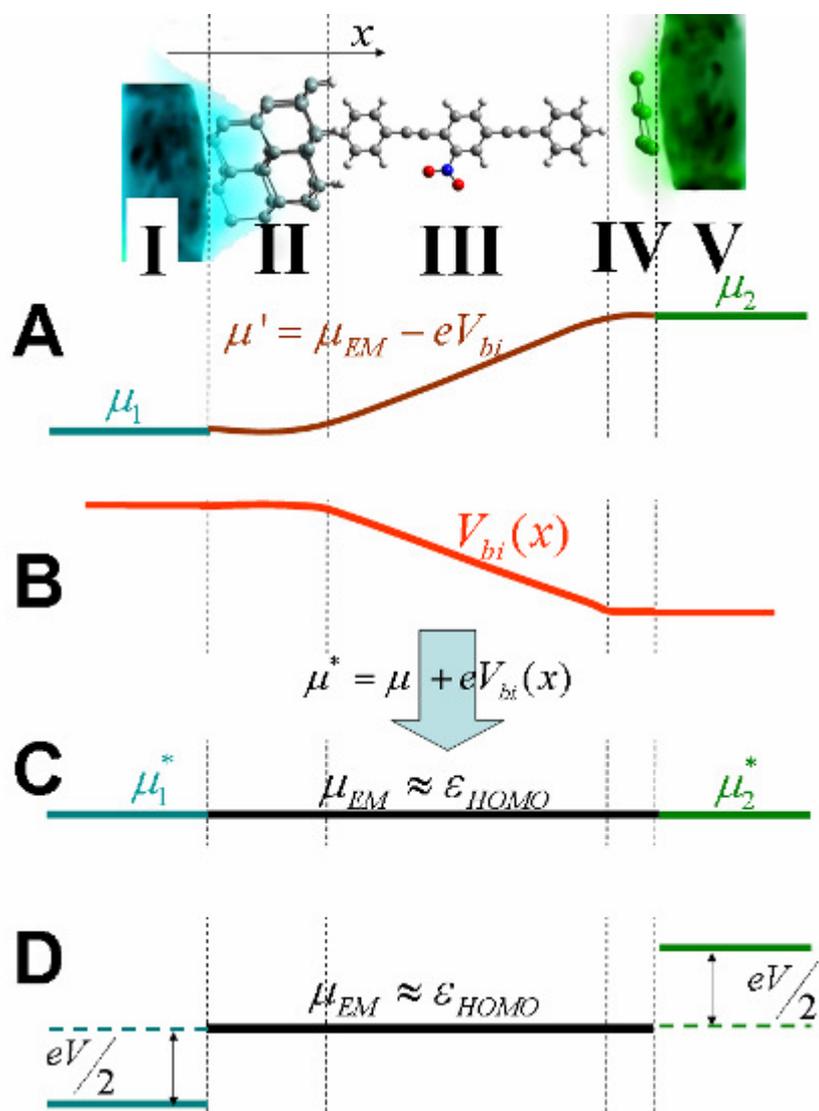


Fig. 5.1. (A) Diagrama esquemático del potencial electro-químico, $\mu(x)$, a lo largo del eje x . Zona I corresponde al silicio cristalino, la región V oro cristalino, las zonas II, III, y IV a la *molécula extendida*. (B) Distribución espacial del potencial electro-estático, $V_{bi}(x)$, para la unión Au-molécula-Si. (C) Potencial electro-químico efectivo, $\mu^*(x)$, a través de la unión. (D) Variación del potencial electro-químico efectivo a través de la unión debido a la aplicación de un voltaje externo V .

Tabla 5.1. Equivalencia entre los diferentes nombres usados para los componentes de una unión. La *molécula extendida* está conformada por los *átomos de interfaz* y la *molécula restringida*.

Componentes de la unión		Molécula	Fig. 5.1A	Fig. 3.1
Material 1	Contacto 1	Au cristalino	V	Contacto macroscópico
	Interfaz	Átomos de oro	IV	Átomos de interfaz
Material 3	Interfaz	nitroOPE	III	Molec restringido.
	Interfaz	Átomos de silicio	II	Átomos de interfaz
Material 2	Contacto 2	Silicio cristalino	I	Contacto macroscópico

5.3 Cálculos mecánico-cuánticos para los dispositivos Au-nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si

5.3.1 Determinación de las geometrías

Debido a restricciones en el tiempo de los cálculos computacionales, la geometría de las uniones se determina mediante optimizaciones geométricas parciales. Primero se optimiza las geometrías de las interfaces superior e inferior de la unión por separado, luego se ensamblan ambos resultados para producir la geometría final.

Los átomos de interfaz para la unión Au-nitroOPE-Si (Fig. 5.2C) son modelados por seis átomos de Au y 38 átomos de Si.

Para hallar una geometría para la parte inferior de la unión, se optimiza la geometría de un nitroOPE absorbido perpendicularmente en una superficie pasivada de Si (111), la cual es modelada por 52 átomos de silicio (Fig. 5.2A). Se añaden átomos del hidrógeno para saturar los átomos de silicio fronterizos. La longitud del enlace C-Si optimizado es 1.913 Å.

La geometría de la parte superior se halla optimizando el nitroOPE y seis átomos de oro (Fig. 5.2B). Se hacen varios cálculos con un número creciente de átomos de

Au (de 1 a 6); dichos cálculos muestran que los átomos de oro tienden a una conformación planar y que no hay enlace químico entre ellos y el nitro OPE. Para mayor compatibilidad, la optimización de la parte superior (Fig. 5.2B) e inferior (Fig. 5.2A) de la unión se realiza utilizando el mismo nivel de la teoría, B3PW91, y el mismo conjunto de funciones de base, LANL2DZ.

La Fig. 5.2C muestra la ensambladura de la geometría final de la unión Au-nitroOPE-Si, a partir de las optimizaciones de las interfaces superior e inferior. Debido a la naturaleza costosa de los cálculos computacionales para hacer optimizaciones geométricas, la geometría ensamblada de la unión (Fig. 5.2C) se mantiene fija (no se optimiza) para todos los cálculos subsiguientes. También, se advierte que el número de átomos de silicio es reducido a 38 con el respeto a los mostrados en la Fig. 5.2A.

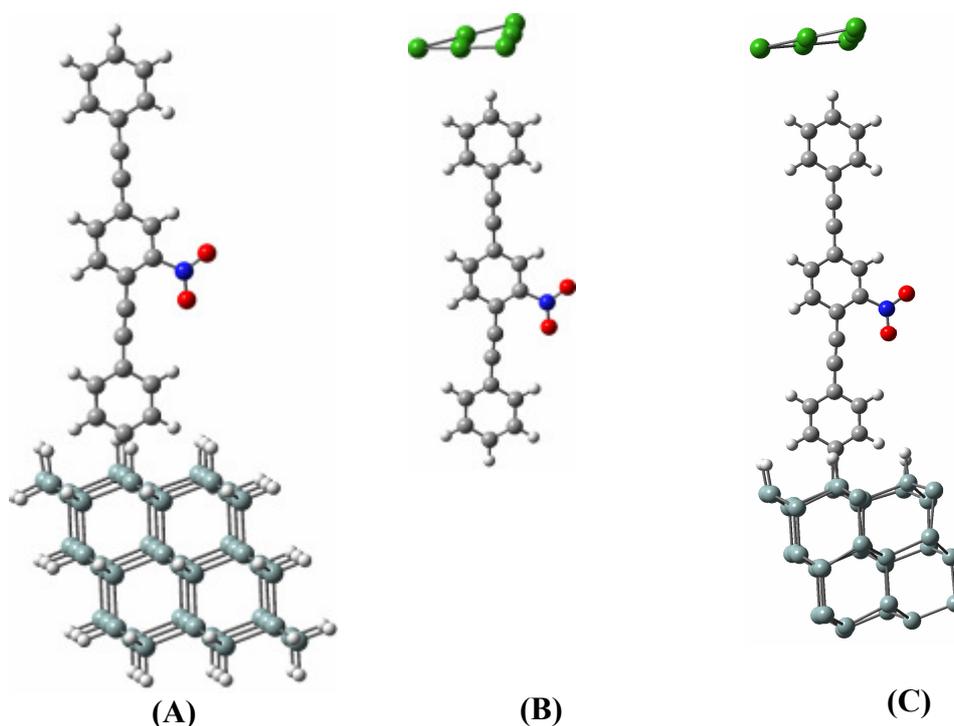


Fig. 5.2. (A) Geometría optimizada de la interfaz inferior de la unión. (B) Geometría optimizada representando la interfaz superior de la unión. (C) Geometría ensamblada final de la unión Au-nitroOPE-Si. Para mayor compatibilidad todos cálculos se realizan bajo el mismo método de DFT y el mismo conjunto de funciones de base (B3PW91/LANL2DZ).

También se calcula la conformación perpendicular de la unión. En esta conformación el anillo de benceno central, que contiene el grupo nitro se gira 90° con respecto al plano de los otros dos anillos de benceno.

Los resultados para ambas conformaciones, mostrados en la Tabla 5.2, predice que la unión Au-nitroOPE-Si es más estable en su conformación perpendicular, con una barrera energética de 0.19 eV (4.3 kcal/mol, $\sim 7 kT$) necesaria para la rotación del anillo de benceno central.

Tabla 5.2. Resumen de los cálculos para las uniones Au-nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si.

	Configuración coplanar	Configuración perpendicular
Au-nitroOPE-Si		
Tipo de cálculo	Geometría fija	Geometría fija
Método	UB3PW91	UB3PW91
Conjunto base	LANL2DZ	LANL2DZ
Energía electrónica total	-2014.57326 Ha	-2014.58015 Ha
CNT-nitroOPE-Si		
Tipo de cálculo	Geometría fija	Geometría fija
Método	UB3PW91	UB3PW91
Conjunto de base	6-31G(d)	6-31G(d)
Energía electrónica total	-15097.75352 Ha	-15097.74713 Ha

Recientemente, varios procedimientos químicos han sido reportados para conectar covalentemente hidrocarburos aromáticos (asideros) a CNTs [37-39]. Tradicionalmente, la manipulación individual de los CNTs ha sido dificultosa debido a que ellos tienden a aglomerarse al ser sintetizados, ellos presenta baja solubilidad y dispersión al ser colocados en polímeros [82]. La habilidad de conectar “asideros” a los CNTs, permitirá la manipulación directa de esta asombrosa forma de carbono, abriendo nuevas posibilidades para su utilización como dispositivos moleculares.

Además, nuevas técnicas de funcionalización que reaccionan más rápido en CNTs metálicos que en los CNTs semiconductores han sido reportadas [66, 83, 84]. Eso ha permitido la separación de CNTs basados en sus propiedades electrónicas, es decir, separar metálicos de semiconductores [66]. Estos avances han abierto la posibilidad de utilizar moléculas individuales de CNTs metálicos como contactos a moléculas orgánicas.

Por otro lado, se ha reportado la síntesis del nitroOPE perpendicular a substratos pasivados de Si (111), con el extremo superior enlazado covalentemente a un CNT

metálico, es decir, la unión CNT-nitroOPE-Si, mostrada en la Fig. 5.3A, ha sido ya construida [48]. Desde el punto de vista computacional, el uso de átomos con bajo número atómico, tal como carbono en vez de oro, presenta la ventaja de permitir un cálculo que considera todos los electrones, lo que produce resultados más precisos.

La geometría de la unión CNT-nitroOPE-Si también se halla por partes. La parte superior es obtenida optimizando un segmento de CNT (4,4) con un anillo de benceno enlazado covalentemente en él. El segmento de CNT (4,4) está compuesto de 10 anillos, cada anillo contiene 8 átomos del carbono. La parte inferior de la unión se obtuvo como ha sido descrito para la unión Au-nitroOPE-Si. La geometría ensamblada final de la unión CNT-nitroOPE-Si es mostrada en Fig. 5.3A. Debido a restricciones computacionales, esta geometría también se mantiene fija para todos los cálculos subsiguientes.

Se estudia las conformaciones coplanar (Fig. 5.3A) y el perpendicular (Fig. 5.3B). Contrariamente a cuando se usa oro como contacto superior, la conformación coplanar de la unión CNT-nitroOPE-Si resulta ser levemente más estable que la conformación perpendicular, con una barrera giratoria de 0.17 eV (4 kcal/mol).

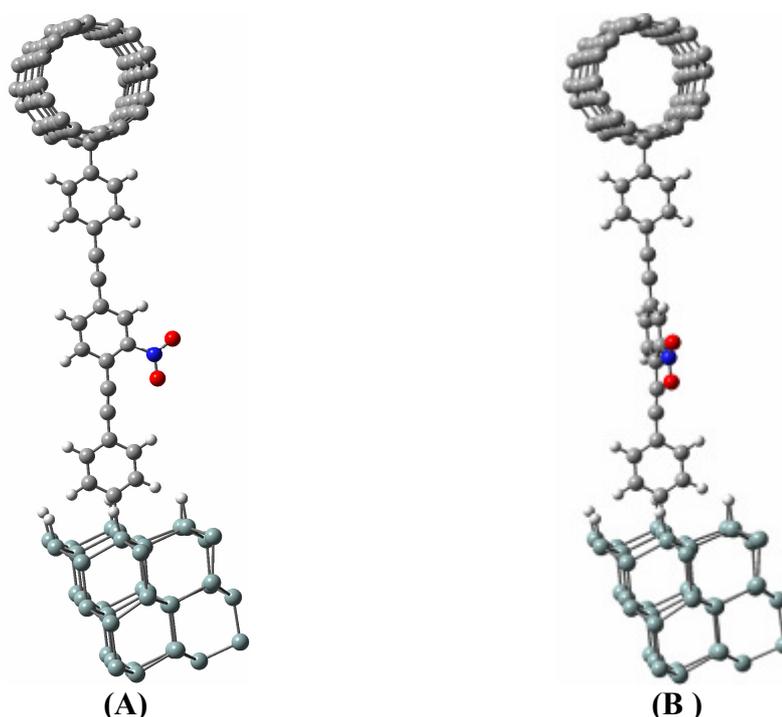


Fig. 5.3. Conformación (A) coplanar y (B) perpendicular de la unión CNT(4,4)-nitroOPE-Si.

5.4 Cálculo de la corriente eléctrica

En todos los cálculos de corriente, se toma como convención que los electrones viajan del contacto superior (electrodo negativo) al contacto inferior (electrodo positivo). En ausencia de un voltaje de polarización ($V = 0$), los electrones más energéticos en ambos contactos poseen la misma energía y se dice que la unión está en equilibrio, es decir sin flujo neto de electrones. Eso es conocido como la “alineación de los niveles de Fermi”, descrito en la sección 5.2. La parte más íntima de la unión es modelada como una *molécula extendida*, la cual contiene átomos que representan ambos contactos semi-infinitos. En principio, el potencial electroquímico de la *molécula extendida* es una primera aproximación al potencial electroquímico real de la unión macroscópica. En el límite, cuando se incluyen un número infinito de *átomos de interfaz* en la *molécula extendida*, el potencial electroquímico calculado para tal sistema tenderá al valor del potencial electroquímico de

la unión. El cálculo mecánico-cuántico de la *molécula extendida* nos permite determinar su potencial electro-químico.

La voltaje (V) es aplicado a la unión de tal manera que el contacto semiconductor está positivamente polarizado con respecto al contacto metálico, $V = V_{semic} - V_{metal}$.

La aplicación del voltaje entre los contactos causa un incremento en el potencial del metal y un decremento en el potencial del contacto semiconductor. Ambas variaciones iguales a $0.5 \times e \times V$ con respecto al potencial electro-químico de la *molécula extendida* (μ_{ME}), de la manera siguiente

$$\text{Contacto metálico:} \quad \mu_2^* = \mu_{ME} + \frac{1}{2} eV \quad 63$$

$$\text{Contacto semiconductor:} \quad \mu_1^* = \mu_{ME} - \frac{1}{2} eV \quad 64$$

Todos los valores de corriente reportados en el presente trabajo se refieren a “corriente de electrones” y se define como un número positivo cuando fluye del metal (contacto 2) al semiconductor (contacto 1).

5.4.1 Estimado del potencial electro-químico de la unión

Los potenciales electro-químicos de las uniones son aproximadas al valor del potencial electro-químico de su correspondiente *molécula extendida* (μ_{ME}) usada para modelar la unión. Específicamente, μ_{ME} es considerado igual a la energía del HOMO (ϵ_{HOMO}). Las energías del HOMO y el LUMO para las uniones Au-

nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si en todas las combinaciones de carga y conformación estudiadas son reportadas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Energías del HOMO y del LUMO para diferentes estados de carga y conformaciones geométricas de las uniones Au-nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si. Los cálculos se realizan utilizando el método B3PW91 y el conjunto de funciones de base LANL2DZ. La data mostrada corresponde a las estructuras electrónicas correspondientes al spin α .

Conformación	Carga eléctrica (e)	$\mu_{ME} = \epsilon_{HOMO}$ (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)
Au-nitroOPE-Si:			
Coplanar	0	-5.45	-4.75
	-1	-2.96	-2.86
	-2	-1.67	-1.04
	-3	0.36	0.50
Perpendicular	0	-5.37	-4.70
	-1	-3.00	-2.77
	-2	-1.47	-0.92
CNT-nitroOPE-Si:			
Coplanar	0	-4.83	-4.50
	-1	-3.06	-3.06
	-2	-1.58	-1.53
	-3	0.07	0.12
Perpendicular	0	-4.81	-4.48
	-1	-3.18	-3.01
	-2	-1.57	-1.52
	-3	-0.11	0.19

5.4.2 Curvas corriente-voltaje

Las características corriente-voltaje de las uniones coplanares Au-nitroOPE-Si y CNT-nitroOPE-Si son reportadas en la Fig. 5.4. En ambas uniones se advierte una región plana en la curva corriente-voltaje, aproximadamente de -1.4 a 1.4 V. Esta región plana de \sim cero conductancia ha sido también observada experimentalmente en este mismo tipo de uniones (metal-molécula-semiconductor) al medir la corriente que fluye desde la punta metálica de un STM hacia moléculas ensambladas en substratos semiconductores [85-88]. Esta región plana en la curva corriente-voltaje

constituye la diferencia más notoria con respecto a las uniones metal-nitroOPE-metal (Fig. 4.3 y Fig. 4.4).

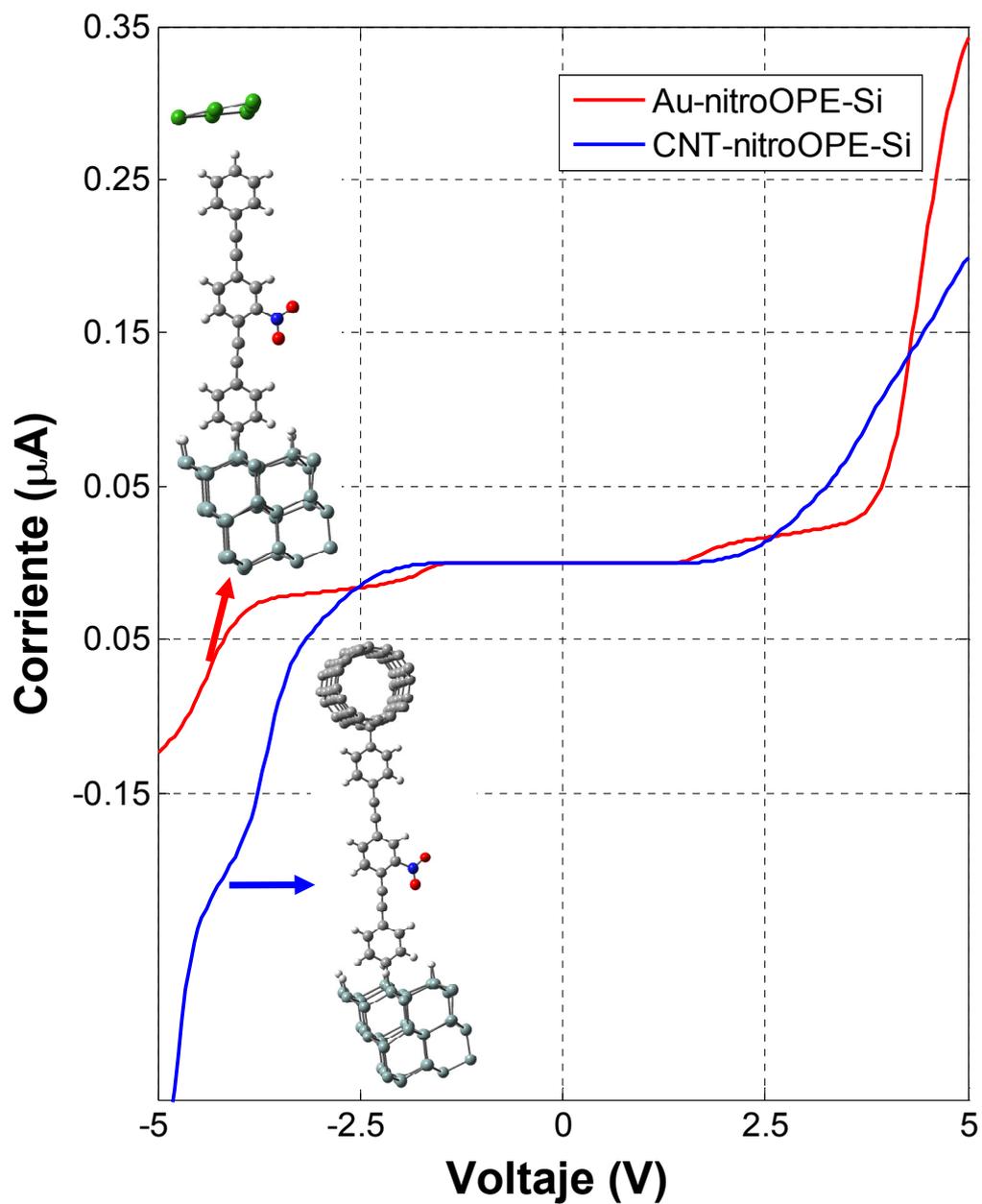


Fig. 5.4. Curvas corriente-voltaje para la unión Au-nitroOPE-Si (A) y para la unión CNT-nitroOPE-Si (B).

A pesar de que el oro tiene una densidad de estados ~ 10 veces mayor que el CNT (4,4), la corriente a través de la unión CNT-nitroOPE-Si es semejante o mayor que la

de la unión Au-nitroOPE-Si. Eso indica que el enlace químico CNT-nitroOPE es electrónicamente superior al enlace Au-nitroOPE; un mejor enlace químico entre el contacto metálico y la molécula favorece la transferencia de electrones lo cual compensa por la baja densidad de electrones del CNT (4,4).

Una unión formada por un contacto metálico y un semiconductor forma un sencillo diodo de Schottky. La interfaz entre un metal y un semiconductor ocasiona la formación de una barrera de potencial, la cual fue explicada por Schottky por primera vez. La barrera de Schottky obstruye el transporte de portadores en una sola dirección, actuando como un rectificador eléctrico. El comportamiento rectificador es la característica más típica en los diodos de Schottky, los cuales son tradicionalmente dispositivos de tamaño macroscópico; sin embargo, mediciones experimentales [79-81] han determinado la ausencia del comportamiento rectificador en diodos de Schottky de tamaños nanométricos. En la misma línea, nuestros cálculos de corriente-voltaje confirman la ausencia del comportamiento rectificador en uniones moleculares metal-molécula-semiconductor (Fig. 5.4).

Existen tres principales mecanismos para explicar el transporte de electrones en interfaces: emisión termiónica, *tunneling*, y difusión. La emisión termiónica y *tunneling* son los mecanismos predominantes en los diodos de Schottky. El transporte termiónico depende principalmente del tamaño de la barrera de Schottky mientras que *tunneling* depende de ambos, el tamaño y el ancho de la barrera. La corriente debido al mecanismo termiónico está dada por la siguiente ecuación

$$I \propto T^2 e^{-\frac{\phi_B}{kT}} \left[e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right]$$

donde ϕ_B es el tamaño de la barrera y T la temperatura. La corriente debida al *tunneling*, para una barrera triangular, está dada por

$$I \propto \Theta \quad ; \Theta = e^{-\frac{4\sqrt{2m\phi_B}}{3h}L} \quad 66$$

donde Θ es la probabilidad de tunneling, m es la masa efectiva, y L es el ancho de la barrera.

Smit *et al.* utilizó un modelo teórico basado en la ecuación de Poisson para rastrear el comportamiento de la barrera de Schottky en diodos de tamaños arbitrarios, desde macroscópicos hasta ultra-pequeños. En esa forma, él demostró que para diodos más pequeños que una cierta longitud característica (asociada con el nivel de dopaje del semiconductor), el ancho de la barrera potencial deja de depender de la concentración del dopaje del semiconductor y sólo depende del tamaño y la forma del diodo [89, 90]. De esa manera, diodos de Schottky de tamaños moleculares exhiben barreras extremadamente delgadas; por lo tanto, el mecanismo de tunneling en estos dispositivos predomina sobre el mecanismo termiónico [79, 80]. Luego, contrariamente a los diodos macroscópicos, los diodos moleculares no exhiben la conocida curva de diodo rectificador, mostrada en la Ec. 65.

Debido a la pequeña longitud de las uniones moleculares, el transporte de electrones es coherente. Nuestro método DFT+GF se construye sobre el formalismo de Landauer, el cual describe el transporte coherente. En el transporte coherente, los electrones viajan sin interactuar entre ellos desde un contacto hasta el otro en un solo proceso mecánico-cuántico cuya probabilidad se puede calcular directamente de las

ecuaciones fundamentales. El transporte de electrones en uniones moleculares se puede ver como la probabilidad para un electrón para cruzar de un lado de la molécula al otro, lo cual es un proceso de *tunneling*. La Ec. 58, utilizada en nuestro método para calcular la curva corriente-voltaje, refleja el hecho de que el mecanismo de *tunneling* es el predominante para el transporte de electrones en dispositivos moleculares.

Es interesante observar cómo Smit *et al.*, utilizando un enfoque desde macro a nanoscópico (de arriba a abajo), llegó a la conclusión de que el transporte de electrones en diodos de Schottky ultra-pequeños es predominantemente debido a *tunneling*. Dicha conclusión aparece naturalmente cuando se usa un enfoque atomístico (de abajo a arriba, tal como nuestra interpretación de DFT+GF del formalismo de Landauer).

5.5 Cambios en la conformación y la carga eléctrica de las uniones

Nuestros resultados predicen un cambio drástico entre la conductancia de la conformación coplanar y perpendicular en los dos tipos de uniones metal-molécula-metal estudiados: la unión Au-nitroOPE-Si (Fig. 5.5) y la unión CNT-nitroOPE-Si (Fig. 5.7).

El estudio del CNT metálico (4,4) como posible remplazo de los metales nobles es de especial importancia. Los cálculos confirman que el fuerte cambio en la conductancia producido debido a cambios conformacionales todavía persiste al usar el CNT metálico en vez de oro. Por ejemplo, a 3.3 V la unión CNT-nitroOPE-Si en

su conformación de coplanar conduce 53 nA, lo cual representa 496 veces la corriente que se observa para la conformación perpendicular.

Tal cambio en la conductancia ha sido atribuido a la ruptura de la red de orbitales π [91]. Cuando los tres anillos de benceno están contenidos en el mismo plano, los orbitales π forman una ruta para el flujo de electrones a través de la molécula. Sin embargo, cuando los anillos de benceno están localizados en planos mutuamente perpendiculares, tal ruta se obstruye, disminuyendo tremendamente la conductancia.

Este cambio brusco de la conductancia fue observado experimentalmente por Donhouser [68] en mediciones eléctricas a lo largo de periodos prolongados de tiempo para varios tipos de moléculas del tipo OPE, incluyendo el nitroOPE, usando el STM.

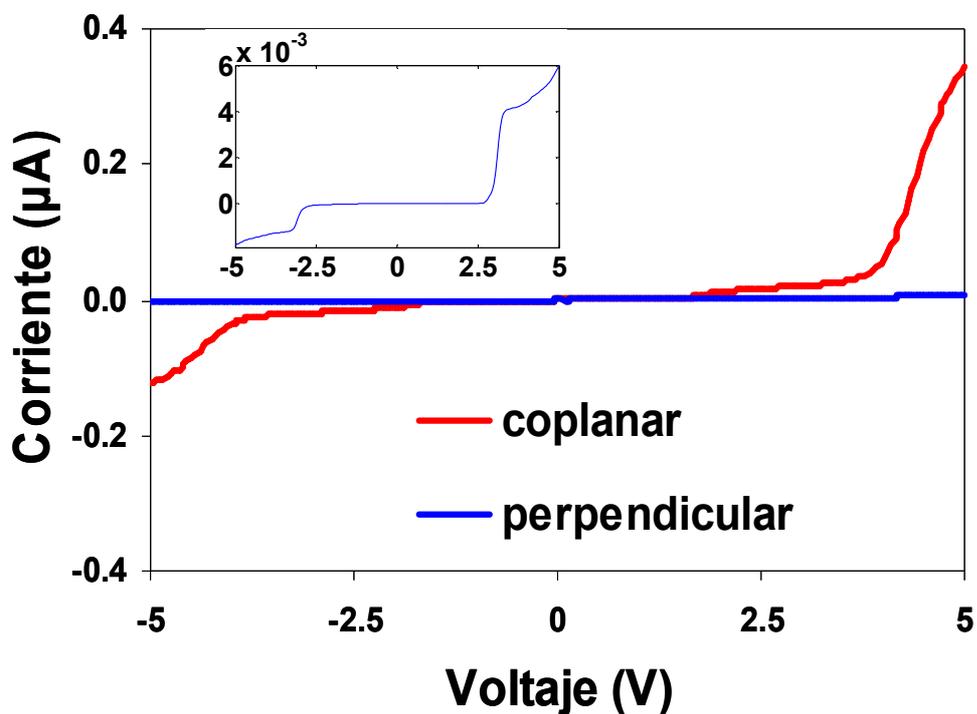


Fig. 5.5. Curva corriente-voltaje para dos conformaciones geométricas de la unión Au₆-nitroOPE-Si. En la conformación coplanar (rojo) los tres anillos de benceno están contenidos en el mismo plano; en la conformación perpendicular el benceno que contiene el grupo nitro es perpendicular a los otros dos. La figura insertada muestra una ampliación de la curva corriente-voltaje para la molécula en su conformación perpendicular.

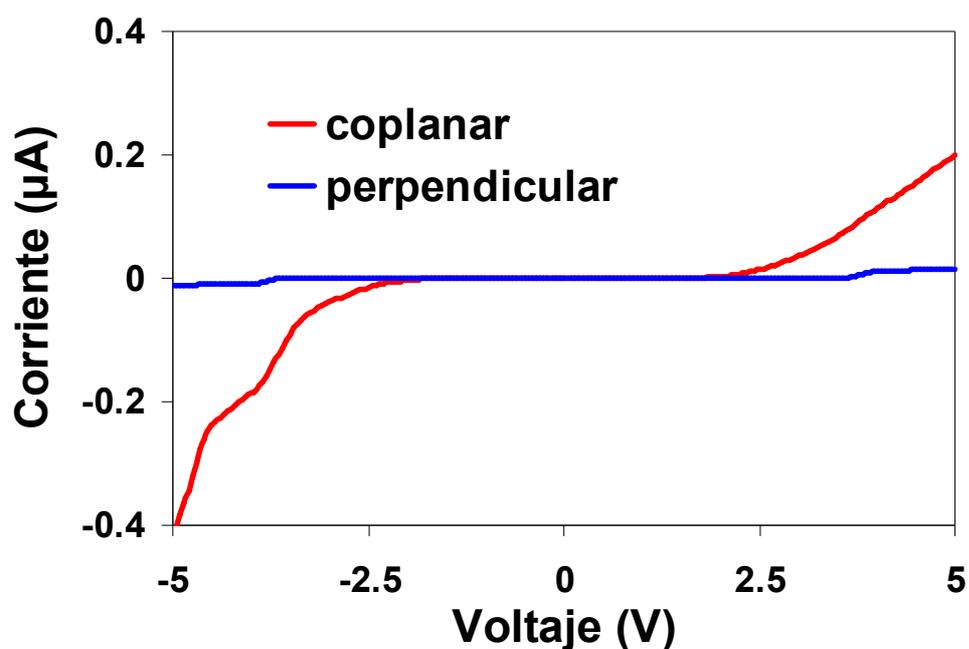


Fig. 5.6. Comparación de las curvas corriente-voltaje entre la conformación coplanar y perpendicular de la unión CNT-nitroOPE-Si.

Otro mecanismo sugerido atribuye el cambio brusco de la conductancia a la presencia de carga eléctrica que se queda atrapada en la interfaz de la unión [15, 31]. Se estudia la factibilidad de tal mecanismo calculando la curva corriente-voltaje de las uniones metal-nitroOPE-Si, cuando éstas contienen un exceso de electrones (anión, dianión, y trianión). En la conformación coplanar, se observa una fuerte disminución en la conductancia al cargar la unión negativamente (Fig. 5.7 y Fig. 5.8).

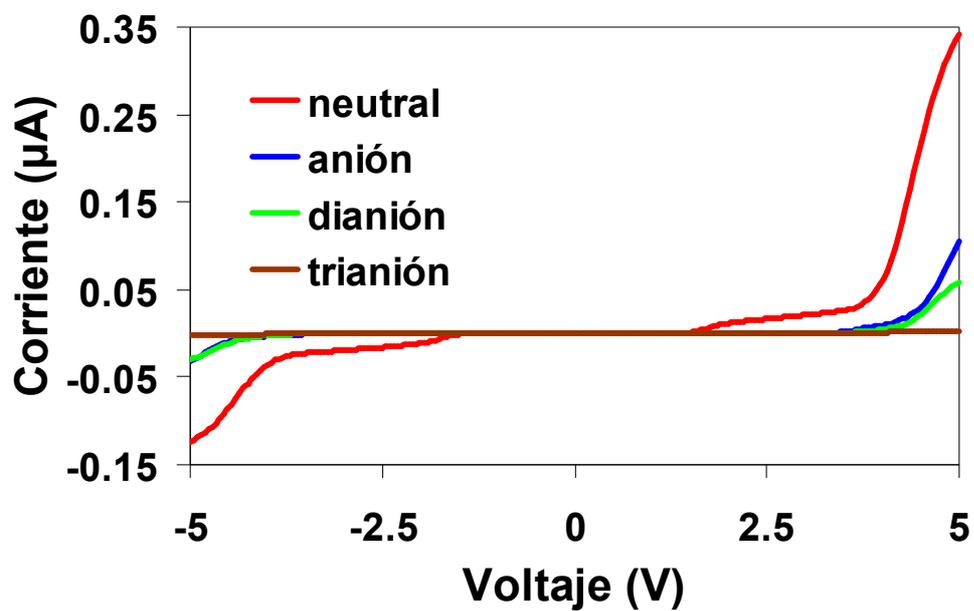
En la unión Au-nitroOPE-Si, el anión y dianión presentan semejante baja conductancia, con el trianión presentando el valor más bajo. A 3.3 V, la unión neutral conduce 23.6 nA, que es 34.6, 75.3, y 23.6 veces la corriente conducida a través del anión, el dianión, y el trianión, respectivamente. A 1.0 V las razones son aún mejores, $I_{neutral} / I_{anión} = 88.5$, $I_{neutral} / I_{dianión} = 123.4$, $I_{neutral} / I_{trianión} = 246.2$. Donde $I_{neutral} = 5.5 \times 10^{-13}$ A.

Similares resultados de disminución de la conductancia con respecto al neutral se encontraron para la unión coplanar CNT-nitroOPE-Si. En la Fig. 5.8A se puede observar que el anión, dianión, y trianión presentan valores semejantes de conductancia, la cual es claramente distinta a la del neutral. Por ejemplo, a 3.3 V, la unión neutral conduce 52.9 nA, el anión 17.4 nA, el dianión 5.9 nA, y el trianión 10 nA. La reducción en la conductancia para este tipo de unión no es tan drástico como cuando se usa oro como contacto metálico.

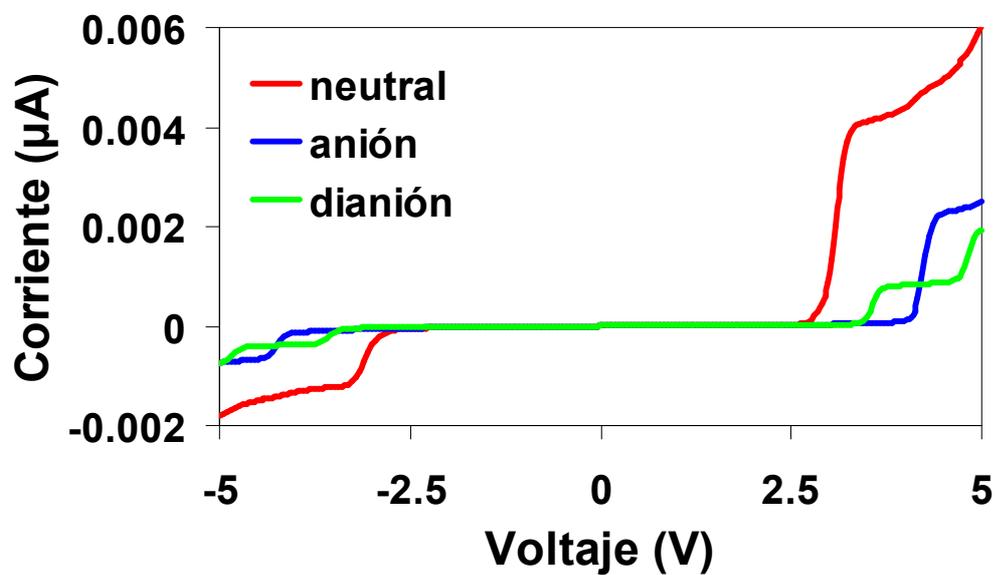
Las altas razones ($I_{neutral} / I_{cargada}$) obtenidas entre las corrientes de los sistemas neutrales y los sistemas cargados (anión, dianión, trianión) son alentadoras para el diseño de un dispositivo electrónico biestable. Mientras más altas sean las razones, el

diseñador tendrá un mayor margen de tolerancia para diferenciar el “0” del “1” lógico. Los valores absolutos de las corrientes de estas uniones ($\sim 10^{-13}$ A) están peligrosamente cerca al límite inferior del rango de tolerancia de la instrumentación actual; sin embargo, indicamos que esos valores corresponden a la conducción eléctrica a través de una sola molécula. En la realidad, se espera que millares de moléculas estén ensambladas en paralelo en cada unión, con una consiguiente corriente neta mil veces más alta ($\sim 10^{-10}$ A), la cual puede ser medida con precisión.

En la conformación perpendicular en ambos tipos de uniones presenta mucha menor corriente que la conformación coplanar. Se nota como tendencia general que la adición de carga eléctrica a las uniones perpendiculares decrementa aún más la corriente (Fig. 5.7B y Fig. 5.8B) de las uniones perpendiculares.

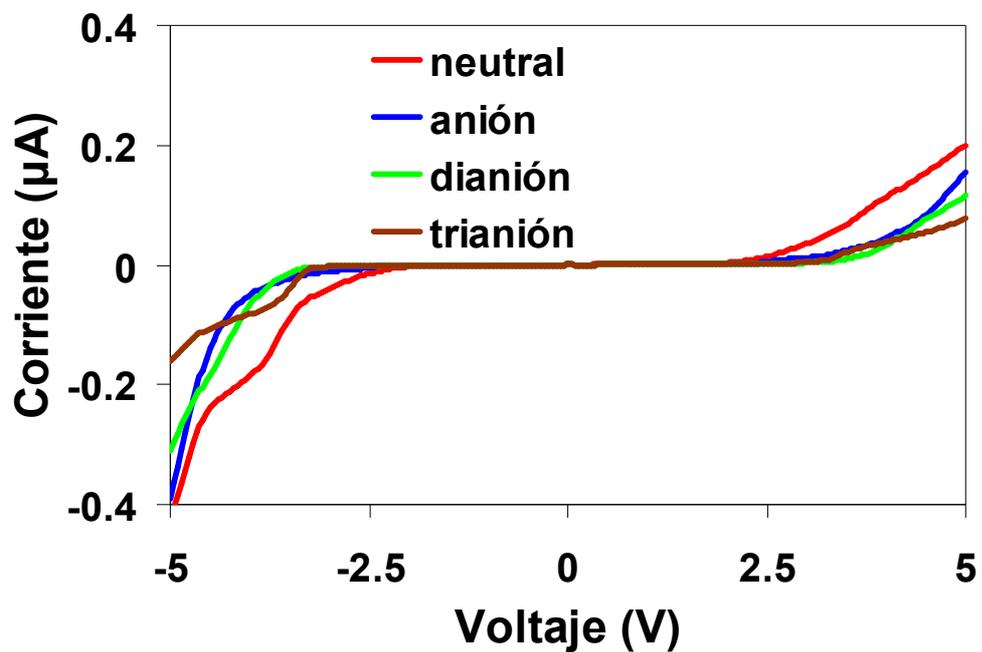


(A)

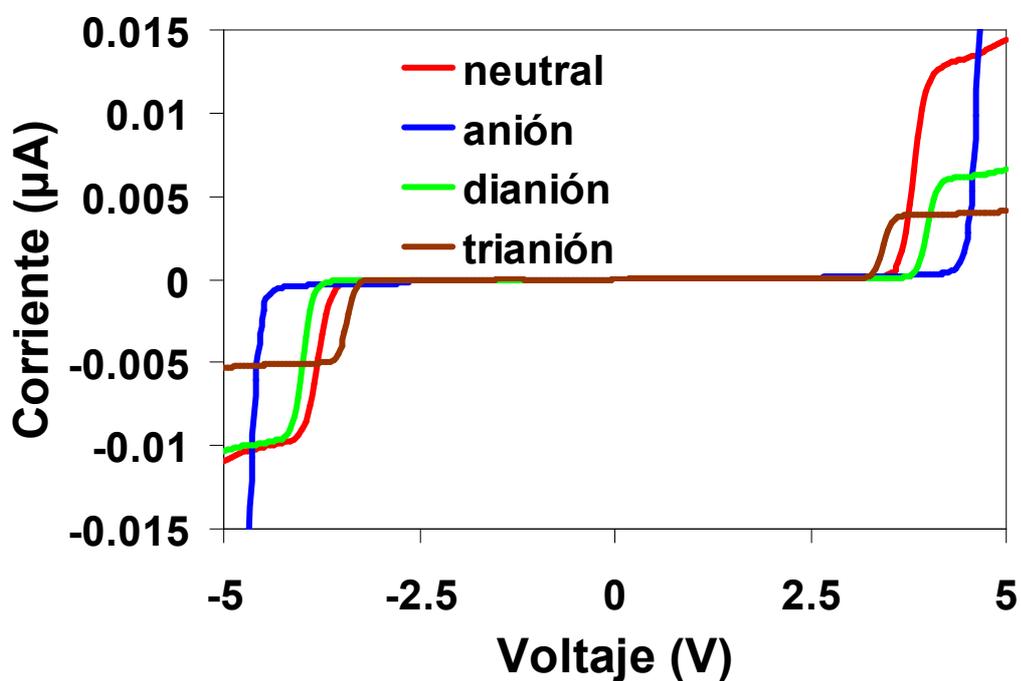


(B)

Fig. 5.7. Curva corriente-voltaje para diferentes estados de carga de la unión Au-nitroOPE-Si en su conformación coplanar (A) y en su conformación perpendicular (B). Sólo la contribución de los electrones de spin α es mostrada.



(A)



(B)

Fig. 5.8. (A) Curva corriente-voltaje para diferentes estados de carga de la unión CNT-nitroOPE-Si en su conformación coplanar y (B) perpendicular. El cálculo de todos los estados de conformación y carga se realizan bajo el nivel de la teoría B3PW91 con el conjunto de funciones base 6-31G(d). Ambas figuras muestran sólo la contribución de los electrones α .

5.6 Distribución del potencial electro-estático en dispositivos moleculares

Un sistema molecular se puede modelar como un dispositivo electrónico, en el cual toda la química del sistema es encapsulada detrás de la densidad de probabilidad electrónica ρ . El potencial electro-estático ϕ que tal dispositivo electrónico proyecta en un punto en el espacio $r = (x, y, z)$, es calculado de la siguiente manera:

$$\phi(x, y, z) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} - e \iiint \frac{\rho(x', y', z')}{|r - r'|} dx' dy' dz' \quad 67$$

donde la densidad de probabilidad electrónica, ρ , es definida en la Ec. 17

Comparamos el potencial electro-estático entre los estados neutral y negativamente cargados de las uniones coplanares. La distribución para los estados neutrales del Au-nitroOPE-Si y el CNT-nitroOPE-Si son mostrados en Fig. 5.9A y Fig. 5.9C, respectivamente. La escala de colores varía desde azul (positivo) a rojo (negativo). Para ambos aniones (Fig. 5.9B y D) se observan mayormente valores negativos de potencial electro-estático a través de la unión.

Debido a repulsión electro-estática, una partícula negativamente cargada (como los electrones) es dispersada de regiones con potencial negativo (rojo). Consecuentemente, las uniones negativamente cargadas (iones negativos) se comportan como canales cerrados que obstruyen el transporte de electrones, lo cual explica la notable reducción en la corriente corriente de las uniones cargadas en comparación a las uniones neutrales.

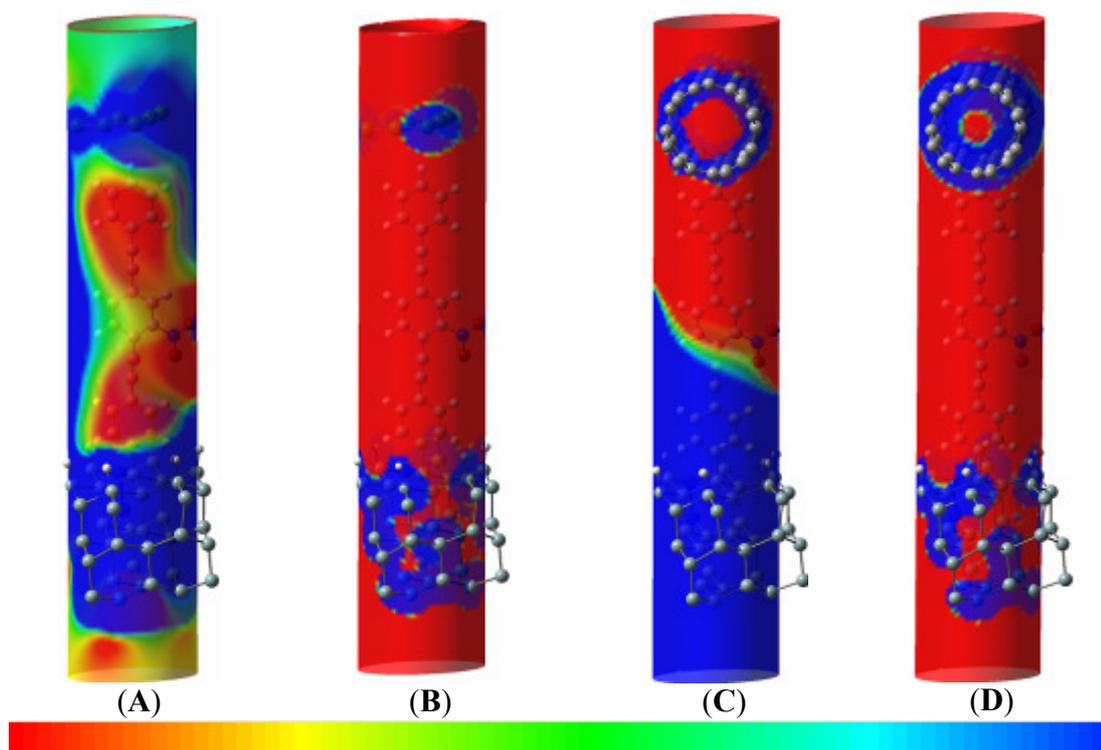


Fig. 5.9. Distribución del potencial electro-estático para el neutral (A) y el anión (B) de la unión Au₆-nitroOPE-Si. (C) y (D) muestran el potencial electro-estático para el neutral y el anión de la unión coplanar CNT-nitroOPE-Si, respectivamente. La región espacial corresponde a un cilindro de radio 4 Å centrado en el eje principal C-C. La escala va desde -0.1 (rojo) a 0.1 (azul) V.

5.7 Análisis de los Orbitales Moleculares (MOs)

Los orbitales moleculares (θ_i^{KS}) son las soluciones matemáticas de la ecuación mono-electrónica de Kohn-Sam (Ec. 8). A pesar de las controversias existentes con respecto a su realidad física, los MOs han sido extensamente utilizados como indicadores cualitativos importantes de la conductancia de sistemas moleculares [31, 63, 92]. Un MO con distribución espacial delocalizada a través de todo el dispositivo molecular, representa un buen canal conductor de electrones; análogamente, un MO localizado sólo en regiones específicas del dispositivo indica un mal canal conductor de electrones. Como regla cualitativa, mientras más delocalizado esté el MO, éste representará un mejor canal conductor.

Dentro del esquema del transporte resonante, un electrón de un contacto salta hacia un MO desocupado (HOMO, HOMO-1, ...) de la molécula y luego hacia el otro contacto, dejando el camino libre para que el siguiente electrón pueda repetir el proceso. El transporte de electrones también puede suceder haciendo uso de los MOs ocupados (LUMO, LUMO+1, ...); en dicho caso, el electrón que ocupa el MO saltará hacia el contacto derecho, y luego, un electrón del contacto izquierdo podrá saltar y volver a ocupar el MO. En ambos tipos de conducción, la probabilidad con la que un electrón fluye del contacto izquierdo al derecho no sólo depende de la forma del MO, es decir cuán localizado o delocalizado está el MO, pero también depende de la proximidad de la energía de dicho MO al potencial electro-químico de la unión molecular. Como regla cualitativa, los MOs cuyas energías sean cercanas al potencial electro-químico de la unión tienen más probabilidad de participar en el transporte de electrones que los MOs con energías más apartadas al potencial electro-químico de la unión.

Una sencilla explicación electro-estática es suficiente para entender el cambio en la conductancia debido a cambios en el estado de carga del sistema, como se discutió en la sección 5.6. Sin embargo, la explicación electro-estática no es suficiente para entender el cambio de conductancia observada entre las conformaciones coplanar y perpendicular. La explicación yace más en la naturaleza mecánica-cuántica del sistema; en ese sentido, utilizamos los MOs para explicar el cambio en la conductancia entre las conformación coplanar y perpendicular.

Dado que el potencial electro-químico de la unión es calculada como la energía del HOMO, la mayor parte del transporte de electrones sucede a través del HOMO.

Para el dispositivo $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$, el HOMO de la conformación coplanar está totalmente delocalizada sobre los contactos metálicos y el nitroOPE, como se observa en la Tabla 5.4. Eso explica la alta conductancia de la conformación coplanar y la baja conductancia de la configuración perpendicular.

Resultados similares se encuentran para el dispositivo $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-S-Au}_1$, mostrado en la Tabla 5.5. El HOMO para la conformación coplanar está delocalizado a través del nitroOPE y el átomo inferior de Au; sin embargo, no cubre el contacto Au_6 contacto, reflejando la ausencia de un enlace químico. A causa de eso, se espera que la conducción a través del HOMO no es tan alta como para el caso de la unión $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$, en el cual existe un enlace químico. Sin embargo, dicha deficiencia es compensada con la presencia de varios (3) orbitales delocalizados (HOMO, HOMO-1, y HOMO-2) con valores cercanos de energía. Los MOs fronterizos (cerca al HOMO) de la conformación perpendicular están localizados, justificando la baja conductancia calculada.

Los MOs de la unión CNT-nitroOPE-CNT se muestran en la Tabla 5.6. La densa distribución de los MOs alrededor de ambas interfaces (CNT-nitroOPE y nitroOPE-CNT) es un indicativo de la continuidad química entre la molécula orgánica y el CNT, es decir el CNT es un buen y electrónicamente superior contacto. Observamos cuatro MOs delocalizados (LUMO, HOMO, HOMO-3, HOMO-4) en la unión coplanar, lo cual explica el aumento de la conducción en dicha conformación. Contrariamente, los MOs de las interfaces perpendiculares están localizados.

Para la unión $\text{Au}_6\text{-nitroOPE-Si}$ coplanar, los MOs (Tabla 5.7) cercanos al HOMO están localizado. A valores más bajos de energía se pueden observar dos MOs

(HOMO-3, HOMO-4) delocalizados. Eso concuerda con la región plana observada en la curva corriente-voltaje de dicho dispositivo, donde conductancia es observada bajo la aplicación de voltajes más altos. La aplicación de voltaje permite que el electrón alcance esos esos MOs delocalizados. Todos los MOs de la conformación perpendicular están localizados.

Los MOs fronterizos de la unión CNT-nitroOPE-Si son reportados en la Tabla 5.8. Los MOs de la conformación perpendicular están localizados y los de la conformación coplanar están delocalizados, lo cual justifica la diferencia que se encontró en la conductancia entre ambos estados conformacionales.

Tabla 5.4. Orbitales moleculares de la unión $\text{Au}_1\text{-S-nitroOPE-S-Au}_1$ en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.02.

	<i>HOMO-4</i>	<i>HOMO-3</i>	<i>HOMO-2</i>	<i>HOMO-1</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>LUMO+1</i>	<i>LUMO+2</i>	<i>LUMO+3</i>	<i>LUMO+4</i>
neutral coplanar										
neutral perpendicular										

Tabla 5.5. Comparación entre los orbitales moleculares correspondiente a la conformación coplanar y perpendicular de la unión Au-nitroOPE-Au. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.02.

	<i>HOMO-4</i>	<i>HOMO-3</i>	<i>HOMO-2</i>	<i>HOMO-1</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>LUMO+1</i>	<i>LUMO+2</i>	<i>LUMO+3</i>	<i>LUMO+4</i>
neutral coplanar										
neutral perpendicular										

Tabla 5.6. Orbitales moleculares de la unión CNT-nitroOPE-CNT en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.001.

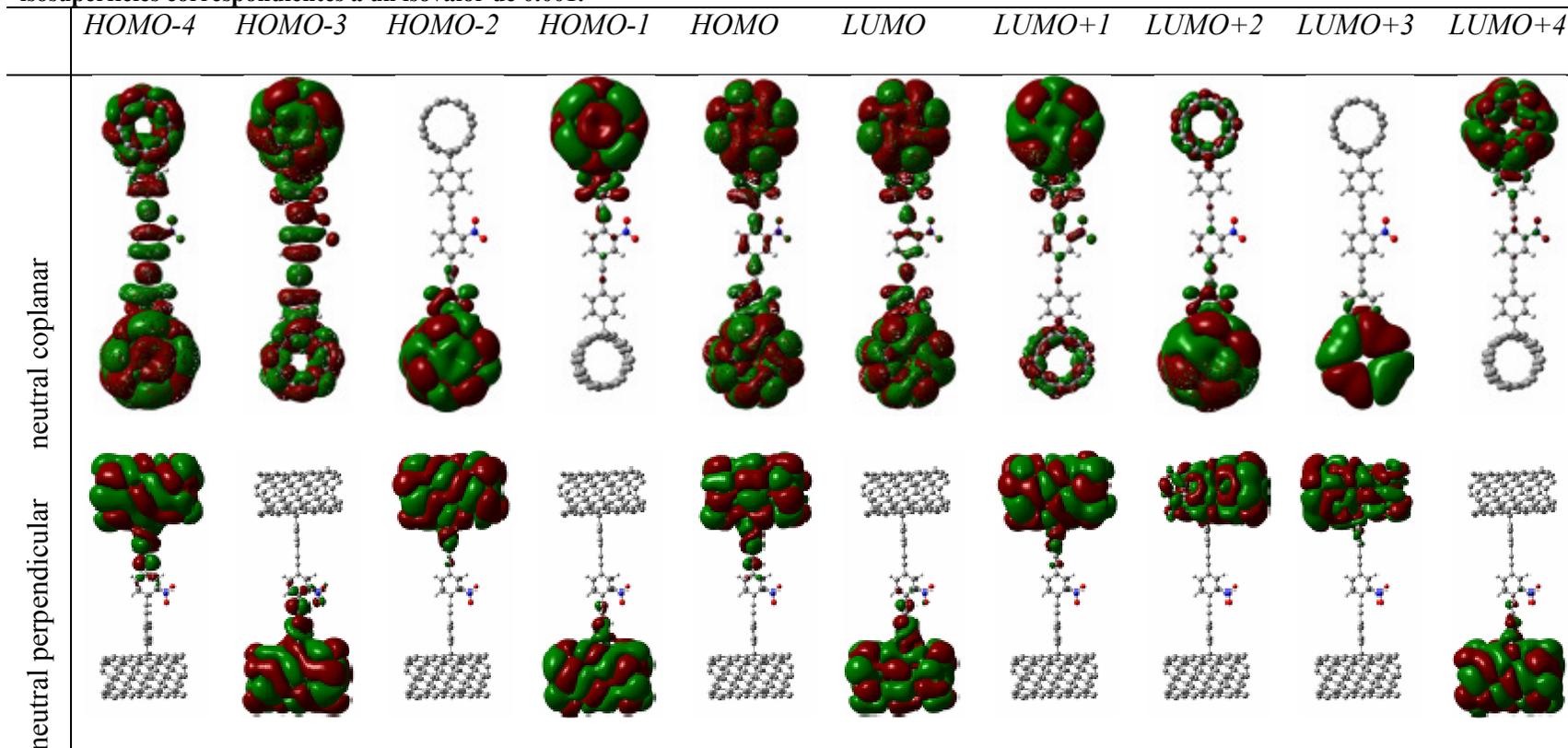


Tabla 5.7. Orbitales moleculares de la unión Au₆-nitroOPE-Si en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.001.

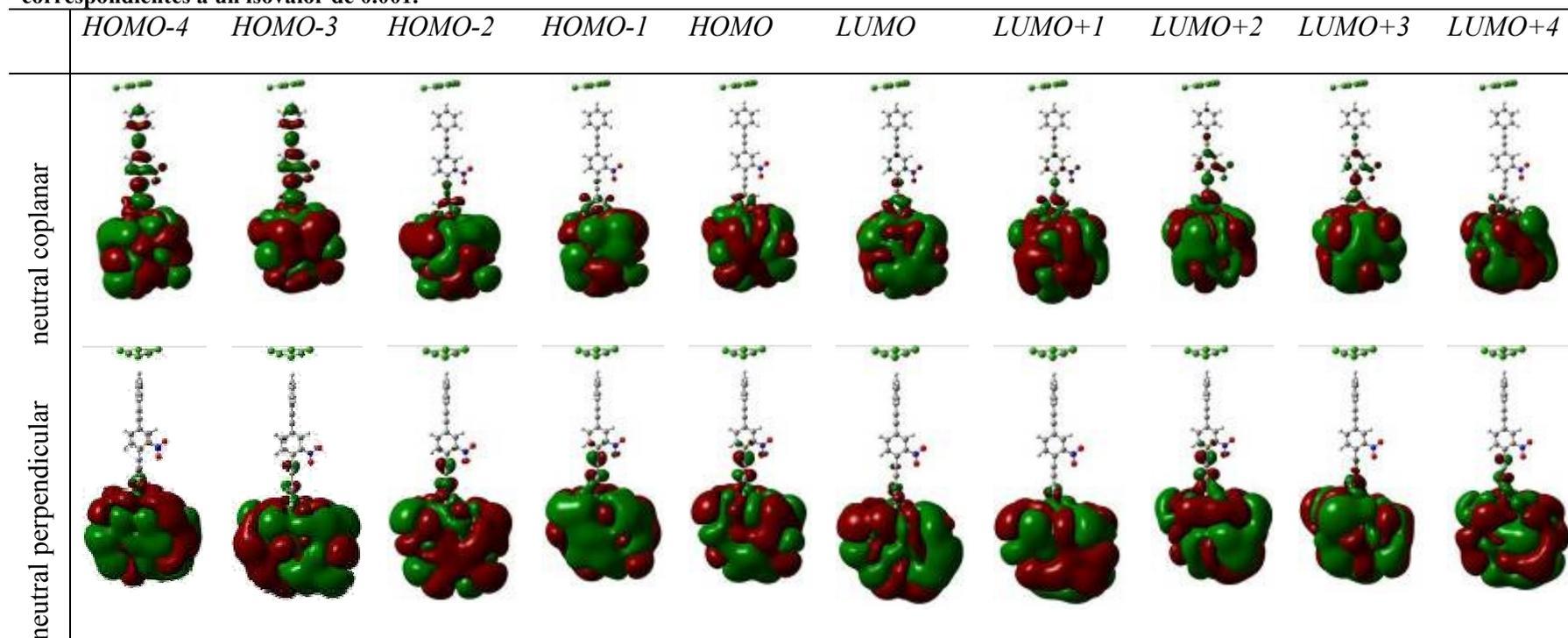
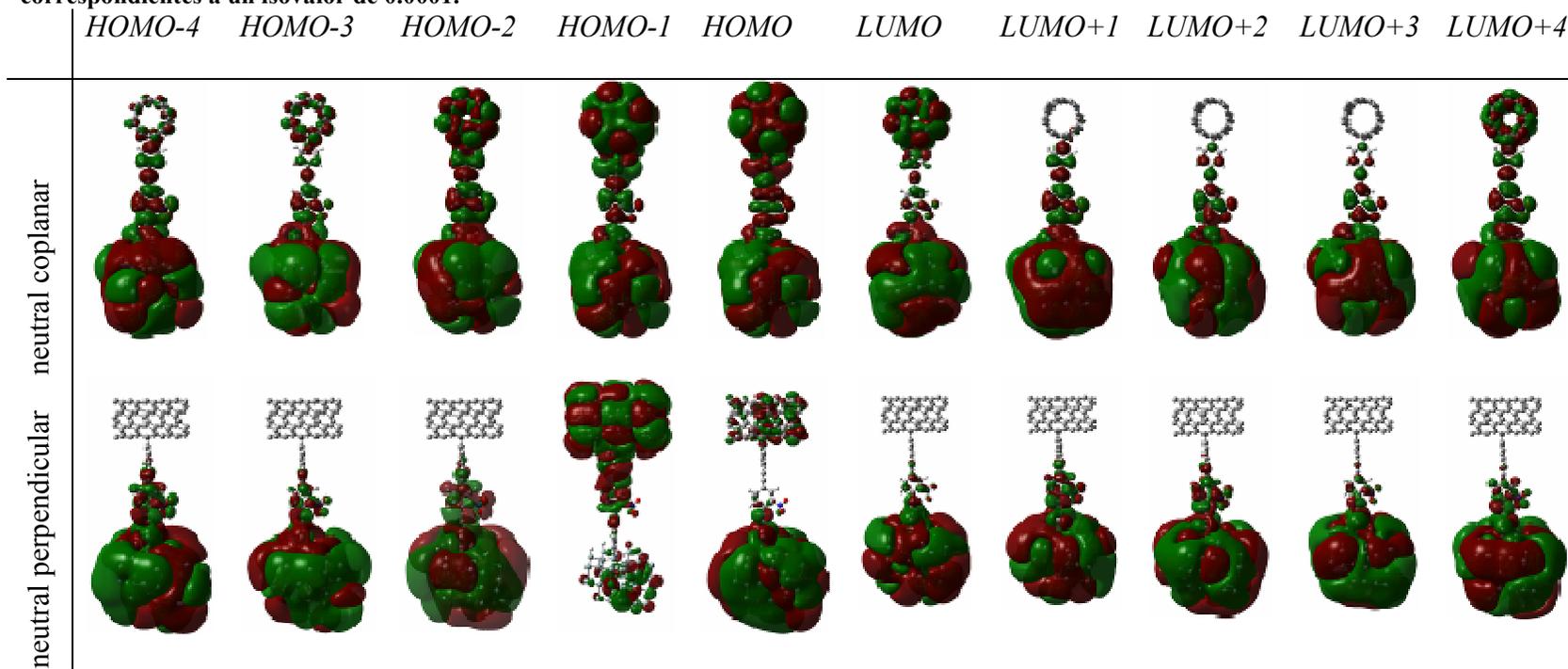


Tabla 5.8. Orbitales moleculares de la unión CNT-nitroOPE-Si en su conformación coplanar y perpendicular. Todas las figuras muestran isosuperficies correspondientes a un isovalor de 0.0001.



6.

CAPÍTULO 6 EFECTOS EN LA INGENIERÍA MECATRÓNICA

6.1 Introducción

En el presente capítulo se da una exposición descriptiva de la aplicación en la ingeniería mecatrónica de los conceptos presentados en los capítulos anteriores

La mecatrónica es la interacción sinérgica de varias ramas de la ingeniería (mecánica, electrónica, software) que ha permitido la automatización y control de procesos, con el consiguiente incremento en la productividad y el mejoramiento de la calidad de vida. Nuestra teoría de control automático es, en principio, aplicable a todos los procesos y sistemas de nuestro “mundo macroscópico”, regidos por las leyes de Newton. Sin embargo, el avance tecnológico en las dos últimas décadas ha hecho posible la construcción de maquinaria de tamaño nanoscópico o más aún, atómico, surgiendo un nuevo “mundo nanoscópico”, no del todo comprendido en el horizonte.

Como toda nueva tecnología, la habilidad para manipular la materia a dimensiones atómicas abrirá el camino a aplicaciones no antes posibles o imaginadas. Aleaciones metalúrgicas más ligeras y resistentes, materiales superconductores a temperatura ambiente, dispositivos lógicos con velocidades y poder computacional sin precedentes, producción de nuevas reacciones químicas, manufactura de nuevos pesticidas, vacunas, y drogas. Así como la posibilidad de crear nano-robots que

viajen a través de nuestro organismo destruyendo tejidos cancerígenos, manteniendo las arterias y secuencias alteradas de nuestro ADN; o el crecimiento diseñado de tejidos y órganos humanos.

Sin embargo, para que la ingeniería de los sistemas nano-mecánicos llegue algún día a tener el mismo nivel de complejidad que la ingeniería de sistemas macroscópicos como los aviones a propulsión o la Internet, se requiere poder controlar los sistemas nano-mecánicos (cuánticos) de la misma manera que es posible el control de lazo cerrado (feedback) para sistemas macroscópicos.

Los sistemas nanoscópicos tienen un comportamiento exótico y contra-intuitivo, no observado en las leyes Newtoniana; sus estados no se pueden medir con precisión conforme al principio de incertidumbre de Heisenberg, además existe la posibilidad de superposición y teletransportación de estados. El control automático de lazo cerrado en el reino cuántico representa un reto formidable; sin embargo, recientes investigaciones han demostrado su factibilidad. Históricamente, una vez demostrado la factibilidad científica de una nueva tecnología, el reto se convierte en un problema de ingeniería.

El formalismo y conceptos necesarios para determinar la dinámica de nano-sistemas ha sido mostrada en los capítulos anteriores. Aquí se recapitulan dichos conceptos dentro del marco del control de nano-maquinarias. La Fig. 6.1 muestra un esquemático de un sistema bajo control de lazo cerrado. Las partes físicas del sistema son abstraídas en tres conceptos: el controlador, la planta y el sensor. El objetivo es controlar a voluntad un grado de libertad, $Y(s)$, del sistema mecánico (Planta) conociendo o asumiendo los modelos matemáticos que describen la

dinámica de todos los componentes físicos—Controlador $C(s)$, Planta $G(s)$, y Sensor $H(s)$. Esta abstracción es genérica y aplicable tanto a sistemas macroscópicos como a los nanoscópicos.

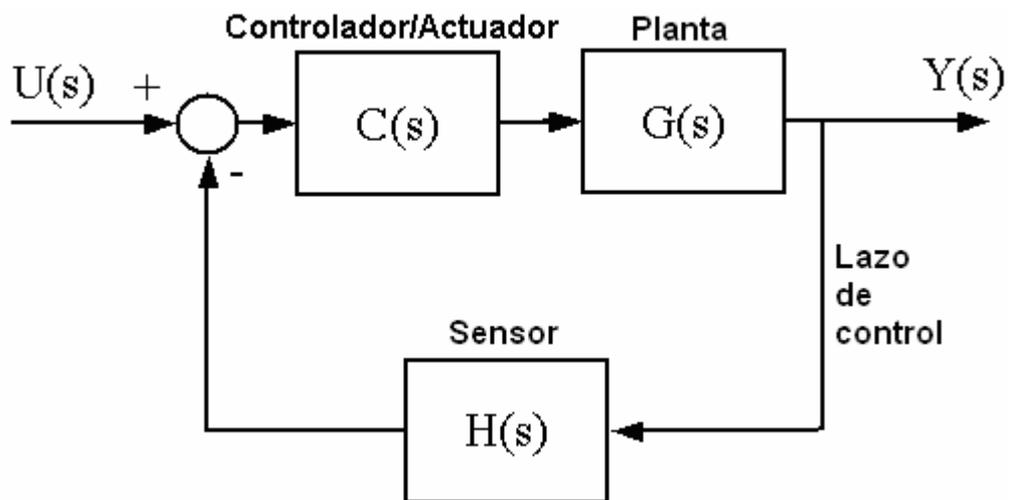


Fig. 6.1. Diagrama genérico de un sistema de control de lazo cerrado.

6.2 La nano-Planta

Hay dos filosofías prevalentes en la miniaturización de sistemas mecánicos: la filosofía “top-down”, en la cual se comienza a esculpir el material hasta formar maquinarias en miniatura. El método “top-down” está limitado a la fabricación micrométrica, debido a la incapacidad de poder esculpir dimensiones menores. Los MEMS (sistemas electro-mecánicos micrométricos) son un ejemplo de la filosofía “top-down”; y son considerados de tamaño enorme, a comparación de las dimensiones acostumbradas en nanotecnología. Su dinámica esta aún gobernada por la mecánica clásica.

La otra filosofía, “bottom-up”, consiste en imitar la manera en que la naturaleza crea la materia, átomo por átomo; por ejemplo las proteínas y supramoléculas en

base a pequeñas enzimas. El advenimiento de este tipo de manufactura se debe principalmente a la invención del microscopio STM, el cual permitió la visualización y manipulación de átomos individualmente. En la filosofía “bottom-up”, la manufactura de nano-maquinaria es equivalente a la síntesis controlada de moléculas, por lo tanto, es posible la fabricación de maquinaria de dimensiones mucho más pequeñas que siguiendo la filosofía “top-down”. Luego, se puede llegar al límite donde el sistema mecánico comienza a poseer características cuánticas.

Nuestro colaborador, Dr. James Tour, director del “Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology” en “Rice University”, utilizó la molécula nitroOPE—estudiada en los capítulos anteriores, Fig. 1.4A—para fabricar el chasis del primer nano-vehículo (3×4 nm), introducido en el 2005 [93], siguiendo la filosofía “bottom-up”. Las ruedas son fullerenos (C_{60}) que rotan perpendicularmente a los ejes, permitiendo movimiento de translación por rotación y no por deslizamiento. En Abril del 2006, la versión motorizada del nano-vehículo fue construida [94, 95]; esta nueva versión incluye un motor molecular, el cual fue diseñado por Jeringa y colaboradores [96, 97] y que produce la rotación de un subgrupo de átomos al entrar en contacto con la luz (356 nm). La rotación del motor a su vez produce translación unidireccional en el nano-vehículo.

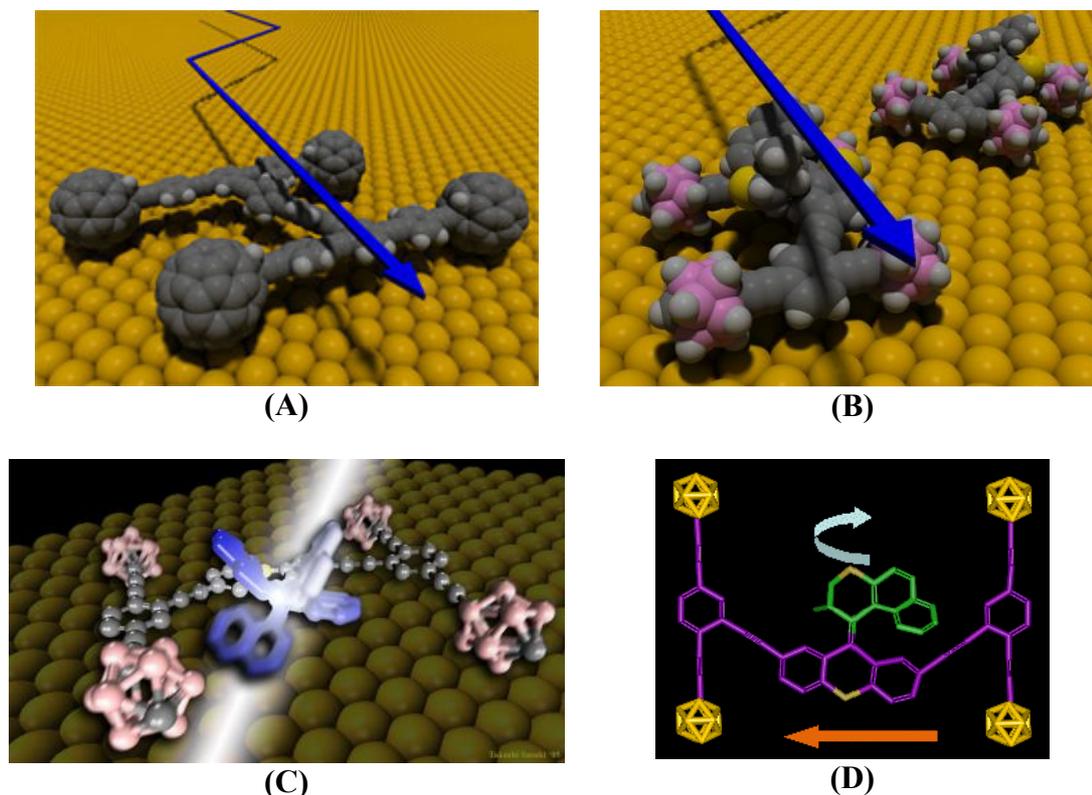


Fig. 6.2. Nano-vehículo sintetizado por nuestros colaboradores en Rice University. (A) Chasis fabricado en el 2005, los ejes se construyeron usando la molécula nitroOPE, las ruedas son hechas del fullereno (C_{60}). (B), (C), y (D) Modelo motorizado del nano-vehículo presentado en el 2007, éste incluye un motor molecular activado por luz. El movimiento del motor hace girar las paletas que producen movimiento traslacional al interactuar sobre la superficie. Figuras adoptadas de [98-100]

6.2.1 Modelamiento

Avances en la construcción de nano-maquinaria (como el nano-vehículo) nos presenta con el reto de controlar dicha planta. Para ello se necesita comprender el funcionamiento de la planta, es decir las ecuaciones físicas que gobiernan su evolución a través del tiempo (ecuaciones de estado), bajo la influencia de agentes externos (sensores, actuadores). Los modelos matemáticos usados en la mecatrónica convencional son, de una manera u otra, aplicaciones de las ecuaciones de Newton que gobiernan con precisión nuestro discurrir diario. En un futuro no muy lejano el ingeniero se verá en la necesidad de modelar sistemas como el nano-vehículo, que no se rigen bajo las ecuaciones Newtonianas. Como se ha señalado en capítulos

anteriores, los sistemas cuánticos requieren el uso de la ecuación de Schrödinger; la que en su forma dependiente del tiempo es

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r},t)=\hat{H}(\mathbf{R},\mathbf{r},t)\Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r},t) \quad 68$$

la función de onda del sistema, $\Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r},t)$, es el ente matemático que define totalmente al sistema. El operador Hamiltoniano \hat{H} , que describe la energía total del sistema, y demás parámetros fueron presentados previamente en la Ec. 5.

La dinámica de los núcleos es mucho más lenta que el movimiento de los electrones. En otras palabras, los electrones se acomodan instantáneamente para cada configuración $\{\mathbf{R}\}$ que adopten los núcleos. Dicha aproximación (conocida como de Born-Oppenheimer) permite la siguiente separación de variables de la función de onda

$$\Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r},t)=\Theta_n(\mathbf{R},t)\Phi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad 69$$

donde $\Theta_n(\mathbf{R},t)$ es otra función de onda que describe la dinámica de los núcleos para cada configuración $\{\mathbf{r}\}$ que adopten los electrones; es decir, $\Theta_n(\mathbf{R},t)$ contendrá toda la información acerca del movimiento del nano-vehículo. $\Phi_n(\mathbf{R},\mathbf{r})$ contendrá la información acerca de la configuración de todos los electrones, lo cual es independiente del tiempo pues ocurre “instantáneamente” para cada configuración $\{\mathbf{R}\}$ de los núcleos.

Se tiende a pensar erróneamente que el sistema se encuentra totalmente definido por la configuración geométrica que adopten todos los núcleos y electrones $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$; es decir, NO existe una relación unívoca entre cada posible configuración $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$ y cada estado en el espacio de estados de la planta.

6.2.2 Superposición de estados

Parte del carácter contra-intuitivo de la mecánica cuántica se refleja en el hecho de que para una geometría dada $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$, la planta aún puede asumir diferentes estados de energía (el espacio de estados de la planta es el conjunto de todos los posibles estados de energía) designados por el subíndice n en Ψ_n . Naturalmente, para cada configuración $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$, se tendrá un estado de menor energía ($n = 0$), llamado el estado base por ser el más estable; y otros estados de mayor energía, llamados estados excitados ($n \neq 0$).

Otra característica contra intuitiva de las nano-plantas es la superposición de estados; cualquier combinación lineal de las posibles soluciones $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ de la Ec. 68 constituye otra solución a su vez. Luego, la función $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$, definida como la siguiente combinación lineal

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad 70$$

es la función de onda más genérica que representa a la nano-planta. Cada Ψ_n corresponde a un estado de la planta; luego, la Ec. 70 nos indica que la nano-planta se encuentra en varios estados (Ψ_n) simultáneamente.

Nano-plantas tienen la posibilidad de presentar superposición de estados; una característica no vista en las plantas macroscópicas. Se debe comprender que a escalas nanométricas el sistema puede estar en dos estados—muchas veces estados contradictorios—al mismo tiempo. Si los cuerpos macroscópicos compartieran la propiedad de superposición, en el conocido ejemplo planteado por Schrödinger, se podría decir que un gato (el gato de Schrödinger) no está ni vivo ni muerto, sino que se encuentra en un estado de superposición en el que está vivo y muerto al mismo tiempo; o que un libro se encuentra “aquí” y “allá” al mismo tiempo. Claramente, tales situaciones no suceden en el mundo macroscópico, pero suceden en el mundo nanoscópico y constituye parte del reto en el objetivo de controlar nano-plantas. El nano-vehículo sí puede estar en dos posiciones a la vez.

6.2.3 Dinámica molecular ab initio: Trayectorias adiabáticas

En la ausencia de una perturbación externa intensa, la nano-planta tenderá a mantenerse en su estado de menor energía ($n = 0$) es decir se puede prescindir de los estados excitados (con $n \neq 0$), lo cual reduce la función de onda a

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = c_0 \Psi_0 = \Theta_0(\mathbf{R}, t) \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

En dicha circunstancia, la evolución de la nano-planta se puede determinar con “exactitud”. Aplicando las ecuaciones de Hellman-Feynman y el teorema de Ehrenfest, la ecuación de Schrödinger Ec. 68 se reduce a las siguientes dos ecuaciones acopladas

$$M_I \frac{d^2 \langle \mathbf{R}_I(t) \rangle}{dt^2} = \text{fuerza} = - \left\langle \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left| \frac{\partial \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\rangle - \frac{\partial V_{nn}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad 71$$

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_0 \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad 72$$

Todos los términos fueron definidos en las Ecs. 5, 6, y 7. Se puede ver que Ec. 71 es análoga a la ecuación de Newton y nos permite hallar la evolución en el tiempo $\langle \mathbf{R}_I(t) \rangle$ de la posición de cada núcleo I presente en la nano-planta. Adicionalmente, otra propiedad de los sistemas cuánticos es que no se puede conocer la posición exacta de una partícula, debido al principio de incertidumbre de Heisenberg, lo que quiere decir que no se puede determinar en forma definitiva la posición del núcleo $\mathbf{R}_I(t)$. El símbolo $\langle \rangle$ denota el promedio de una variable, luego, la Ec. 71 nos brinda realmente la evolución en el tiempo de la posición promedio del núcleo I . Estas trayectorias promedio $\langle \mathbf{R}_I(t) \rangle$ son el análogo a las trayectorias que se hallan con las leyes de Newton, por lo cual es también llamado trayectoria clásica, y son suficientes para nuestros propósitos de control. El primer término en la parte derecha de la Ec. 71, corresponde a las fuerzas generadas debido a la nube electrónica, el segundo término es la fuerza debido a variación de la energía potencial de los núcleos.

En resumen, el movimiento del nano-vehículo (la trayectoria clásica) puede ser hallado resolviendo las ecuaciones acopladas 71 y 72, bajo la consideración que éste evoluciona dentro de superficie de energía potencial (PES) correspondiente a los estados bases o de menor energía ($n = 0$).

6.3 Nano-actuadores

El actuador es el componente que ejecuta las acciones, determinadas por el algoritmo de control, sobre la planta. Actualmente, los láseres representan la mejor alternativa para actuar sobre las nano-plantas. Ello es parcialmente debido al avance tecnológico en los últimos años que permite tener intensidades de $\sim 10^{21}$ W/cm² que son capaces de ejercer campos eléctricos lo suficientemente intensos como para causar reorganización en la molécula. Como referencia, el campo eléctrico que experimentan los electrones en el átomo de hidrógeno correspondería a un láser de intensidad $\sim 10^{16}$ W/cm²; también es posible crear pulsos láser de corta duración (hasta $\sim 10^{-16}$ s). La amplitud y frecuencia pueden ser moduladas por computadora, permitiendo más grados de libertad para acciones de control sobre la nano-planta, se pueden producir pulsos en el rango de ultravioleta a rayos X débiles.

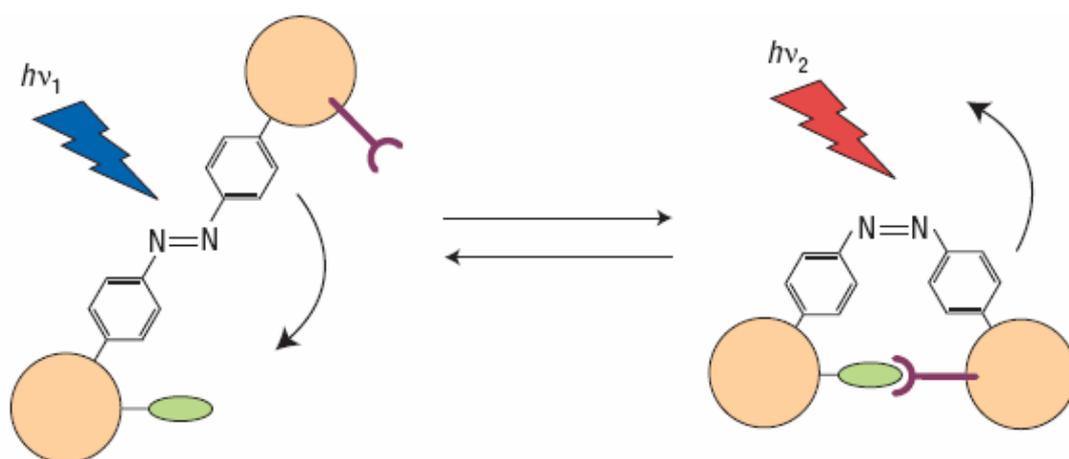


Fig. 6.3. Motor molecular basado en el movimiento de la molécula azobenceno y su interacción con radiación de diferente longitud de onda. Al lado izquierdo se muestra el nano-motor en su estado trans, en el cual ambos bloques anaranjados se encuentran diametralmente alejados. Al iluminar el sistema con una determinada longitud de onda, éste pasa a su conformación cis, mostrada en la parte derecha. Adoptado de [101]

Todas las interacciones de la nano-planta con agentes externos, se incluyen como operadores de energía adicionales dentro del Hamiltoniano. Por lo tanto, el efecto del láser sobre una planta debe ser considerado incluyendo el siguiente término dentro del Hamiltoniano electrónico $\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$

$$\hat{V}_{laser}(\mathbf{r}, t) = Ef(t)\text{seno}(\omega t) \sum_{i=1}^N r_i \cdot \alpha \quad 73$$

N es es número de electrones del sistemas. α , ω , and E son la polarización, la frecuencia, y amplitud del láser, respectivamente. $f(t)$ es la envoltura que modula la forma del pulso de láser aplicado.

El azobenceno, mostrado en la Fig. 6.3, es uno de los nano-actuadores más prometedores hasta la fecha. Al recibir radiación de una determinada longitud de onda, dicha molécula produce movimiento mecánico, cambiando su conformación geométrica entre dos conformaciones estables. En la conformación trans (mostrado en la derecha) los extremos de la molécula están totalmente extendido a ambos lados del doble enlace N=N; en la conformación cis (izquierda), la molécula se contrae.

El uso de radiación como elemento de actuación en nano-plantas, es un proceso común que sucede continuamente dentro de nuestro propio organismo. El ojo humano es un sensor que transduce radiación electromagnética visible (de 380 a 750 nm) en pulsos eléctricos a ser procesados por el cerebro. En la primera etapa del proceso de percepción de colores se tiene diferentes clases de moléculas fotorreceptoras en la retina, cada clase especializada en la transducción de radiación dentro de un rango predeterminado de frecuencias, los cuales corresponden

aproximadamente a los tres colores básicos (rojo, verde, y azul). Particularmente, una de los receptores más sensibles es la molécula radopsin retinal, la cual absorbe los colores entre verde y azul, con su pico de absorción en 498 nm. El radopsin retinal convierte la energía de dicha radiación en movimiento mecánico, alterando su geometría (fotoisomerización), es decir, la molécula pasa de su forma cis a su forma trans, como se observa en la Fig. 6.4B. Este movimiento mecánico desata una reacción fisiológica en cadena que resulta en la polarización eléctrica de las membranas de las células gangliónicas, las que son un tipo de neuronas encontradas en la parte posterior de la retina y en el nervio óptico. La polarización y depolarización de las membranas de dicho tipo de neuronas sucede en periodos de corta duración (2 ms) produciendo picos de potencial. Dichos picos de potencial, a su vez, inducen polarización de las membranas de las neuronas contiguas y constituye el mecanismo mediante el cual la señal eléctrica viaja a través del nervio óptico (Fig. 6.4C), el cual llega a la región del cerebro encargada de procesar la visión.

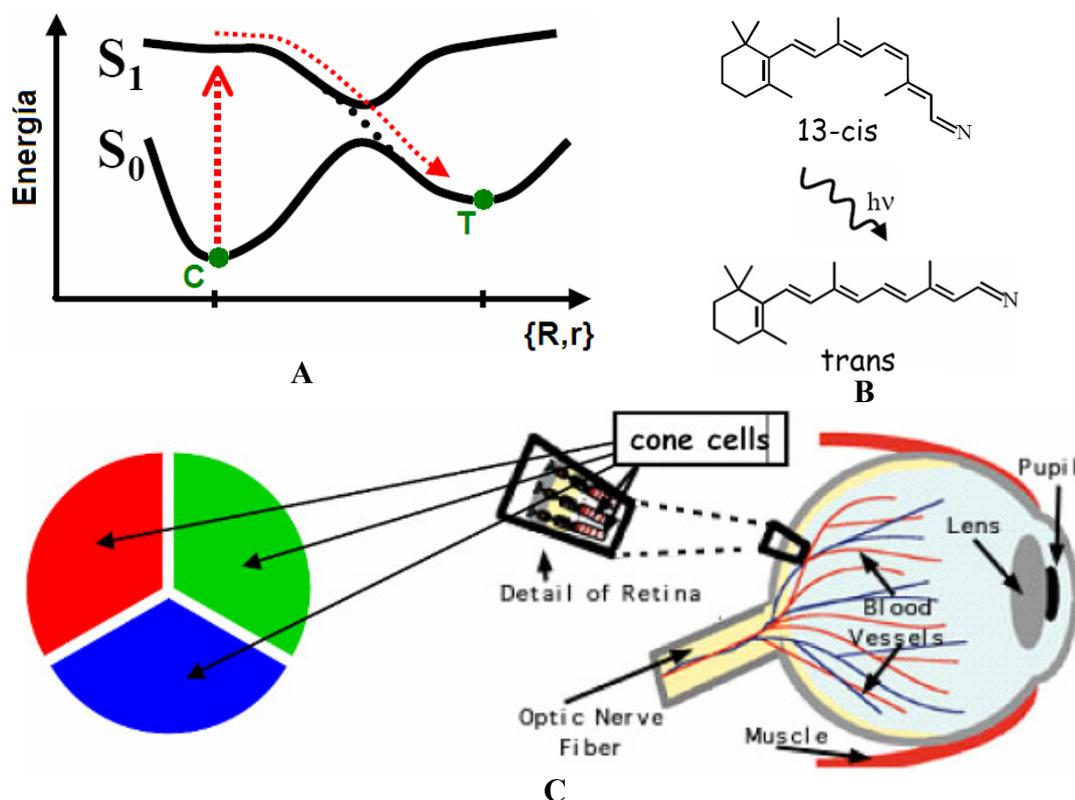


Fig. 6.4. Presencia de radopsin retinal en el ojo humano. (A) Superficies de energía potencial (PES) para dicha molécula. S_0 y S_1 son las PESs de los estados bases y excitados, respectivamente. La trayectoria roja denota la dinámica de la fotoisomerización del radopsin retinal, comenzando de su conformación cis (punto C) hasta su conformación trans (punto T); la geometría de ambas conformaciones es mostrada en B. Adaptado de la referencia [100].

Los tres ejemplos presentados (el nano-vehículo, el nano-motor azobenceno, y el fotoreceptor retinal), constituyen el mismo tipo de problema: El objetivo es usar un actuador (radiación electromagnética con intensidad y forma de pulso controlados por computadora) para alterar la nano-planta en una forma pre-establecida. Debido a la presencia del láser, el problema de hallar la evolución no adiabática de la planta (trayectoria roja en la Fig. 6.4A) es más complicado que hallar trayectorias adiabáticas mediante el uso de la dinámica molecular presentada en la sección 6.2.3.

Para cada conformación geométrica de la nano-planta (es decir una posición determinada para los núcleos y electrones, $\{\mathbf{R},\mathbf{r}\}$) la planta tendrá una determinada energía. El lugar geométrico de las energías para todas las posibles conformaciones

$\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$ es llamado superficie de energía potencial (PES). En la obtención del PES, la geometría es variada en forma infinitesimal, por lo cual la curva también es llamada la superficie adiabática. La curva S_0 en la Fig. 6.4A esquematiza una PES del radopsin retinal, se pueden observar que existen dos mínimos locales (los valles C y T), indicando la presencia de dos estados de energía estables, los cuales corresponden a la conformación cis y trans.

Como se indicó anteriormente, la dinámica molecular presentada en 6.2.3 nos permite hallar cada punto del PES, es decir, trayectorias que se encuentren dentro de la superficie adiabática (transición adiabática). Sin embargo, debido a la acción del láser, el radopsin retinal no siguió trayectoria contenida en S_0 , sino que salió de S_0 , viajó adiabáticamente a través de S_1 , y luego decayó a su conformación trans contenida dentro de S_0 (trayectoria roja).

Si la presencia del láser no causa que la planta salga de su superficie adiabática, la trayectoria de los núcleos sigue dada por la Ec. 71; sin embargo, (1) dado que el láser es una función del tiempo, la ecuación acoplada a la Ec. 71, tiene que ser la versión de la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, es decir la Ec. 74 y no la Ec.

72

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad 74$$

además (2) como se indicó en la Ec. 73, el Hamiltoniano electrónico de la planta, $\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, debe incluir la presencia del láser. Aunque aún no existen paquetes de

software comerciales para este tipo de simulaciones, la investigación teórica ya se encuentra a un nivel bastante maduro [102, 103].

A largo plazo, se necesitará herramientas que simulen/predigan la dinámica (trayectoria de estados) de nano-planta desde su conformación inicial hasta su conformación final, para el caso genérico de trayectorias no adiabáticas, esquematizada por las flechas rojas en la Fig. 6.4A. En la actualidad no se tiene alguna teoría sólidamente establecida que afronte dicho caso genérico, el cual constituye un campo científico de intenso desarrollo teórico [104].

La ecuación de Schrödinger (Ec. 68), de la cual se derivan las demás (Ecs. 71, 72, y 74 relacionadas a la trayectoria de estados) es exacta; sin embargo, su solución numérica es extremadamente difícil, sino imposible. Ésta ha sido resuelta, incluyendo la presencia del láser, sólo para sistemas pequeños con un átomo de Helio (un núcleo y 2 electrones) [105, 106], y su mayor utilidad para investigación de ciencia pura. El costo de la solución crece exponencialmente con el tamaño (número de átomos) del sistema. En la práctica no es posible, ni necesario, hallar la función de onda $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ en la Ec. 68. El método DFT es una forma alternativa y mucho más práctica de resolver la ecuación de Schrödinger (y sus ecuaciones derivadas); éste usa la densidad de probabilidad electrónica en vez de hallar directamente la función de onda. DFT constituye una herramienta potente que nos permitirá resolver sistemas nano-mecánicos de tamaño lo suficientemente “grandes” como para ser de utilidad práctica en aplicaciones de ingeniería. El método DFT fue introducido en la sección 2.2 y ha sido utilizado en todos los cálculos moleculares presentados en los capítulos anteriores.

6.4 Nano-sensores

6.4.1 El problema de la medición de nano-plantas: Mediciones proyectantes

La mayor dificultad en poder realizar control feedback de lazo cerrado en sistemas cuánticos es la medición de los estados de la nano-planta; información que es retro-alimentada al controlador. En plantas macroscópicas, el sensor puede extraer tanta información de la planta como sea necesaria “sin alterar” su estado. Sin embargo, los sistemas cuánticos poseen (nuevamente) otra restricción fundamental que impide sensar la nano-planta sin perturbarla.

En conformidad con el principio de superposición (sección 6.2.2), la función de onda de un sistema cuántico está dada por una combinación lineal de todos sus posibles estados de energía como se mostró en la Ec. 70. Dicha ecuación se expresa en una notación más corta, de la siguiente manera

$$|\psi\rangle = c_1 e^{-iE_1 t} |1\rangle + c_2 e^{-iE_2 t} |2\rangle + c_3 e^{-iE_3 t} |3\rangle + \dots \quad 75$$

donde $|n\rangle$ es la forma corta de representar un estado de energía, equivalente a $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ en la Ec. 70. Formalmente, el acto de sensar la planta (medición u observación) corresponde a aplicar un operador—correspondiente a la medición que se desea—a la función de onda. Si se quiere medir la energía del sistema, se aplicará el operador de energía, es decir el Hamiltoniano. El valor resultante de dicho proceso de medición está confinado a ser uno de los eigen-valores del operador; la posibilidad de obtener un determinado eigen-valor como resultado de la medición está dado por una determinada probabilidad $\Pr(x)$. Si se trata de medir la energía de

la planta representada por la Ec. 75, se pueden obtener cualquiera de los valores E_n , con una probabilidad dada por

$$\Pr(E_n) = \frac{|c_n|^2}{\sum_k |c_k|^2}$$

Por ejemplo, la probabilidad de obtener E_2 como resultado de la medición es

$$\Pr(E_2) = \frac{|c_2|^2}{\sum_k |c_k|^2}$$

Además, si el resultado de la medición fue E_2 , acorde con la interpretación de Copenhagen, la planta colapsará a su estado $|2\rangle$; es decir, la nueva función de onda de la planta será

$$|\psi\rangle = e^{-iE_2 t} |2\rangle$$

la cual es diferente a la función de onda inicial dada en la Ec. 75. Por lo tanto, se dice que la medición de sistemas cuánticos termina destruyendo el estado inicial, forzando a la planta a colapsar y mantenerse en el estado que se obtuvo como resultado de la medición.

Contrariamente, la destrucción (ruido) introducido por los sensores en la medición de plantas clásicas es despreciable.

6.4.2 El entrelazamiento cuántico

Es otra propiedad contra-intuitiva de los sistemas cuánticos. También llamada por Einstein como la acción “fantasmagórica” a distancia. Esta propiedad establece la posibilidad de que dos sistemas físicamente alejados interactúen entre sí. Por ejemplo, si un astronauta invierte el spin dentro de una partícula localizado en la luna, el spin de una segunda partícula, entrelazada cuánticamente con la primera, que se quedó en la tierra, también se invertirá. Esta propiedad es la base para realizar computación, teletransportación, y criptografía cuántica.

El entrelazamiento cuántico es consecuencia directa del problema de la medición, descrita en la sección anterior. Por ejemplo, suponiendo que se tienen dos átomos de rubidio, A y B, poseídos por Alicia y Bob, los cuáles están lejanamente separado. Se asume que el electrón de valencia en un átomo de rubidio puede estar en su estado base (representado por $|0\rangle$) o en su primer estado excitado (representado por $|1\rangle$). Una planta imaginaria compuesta por los dos átomos de rubidio tendrá los siguientes posibles estados $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$, y $|11\rangle$ [§]. Dado que ambos átomos están alejados, intuitiva y erróneamente se pensaría que no existe interacción entre el electrón de valencia de A y el de B.

[§] La notación $|AB\rangle$ corresponde a los estados de los electrones de valencia del átomo A y B, en ese orden. $|01\rangle$ indica que el electrón de A está en su estado base, $|0\rangle$, mientras que el electrón de B se encuentra en su estado excitado, $|1\rangle$. Similarmente, $|11\rangle$ indica que ambos electrones se encuentran en sus estados excitados.

De acuerdo al principio de superposición, cualquier combinación lineal de estados (soluciones) del sistema también será un estado (una solución) del sistema. Luego, la siguiente combinación también es un estado.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |00\rangle) \quad 76$$

Dicho estado es un estado no entrelazado, desde que se distingue claramente que el electron de A está en su estado base. El caso opuesto, un estado entrelazado, está dado por la siguiente combinación

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \quad 77$$

En el estado entrelazado no se puede distinguir claramente el estado individual de los electrones de valencia de A y B. Como se ve en la Ec. 77, ambos electrones se encuentran en su estado base $|0\rangle$ y su estado excitado $|1\rangle$ al mismo tiempo. Si Alicia quiere medir (el estado del electrón de valencia de) el átomo A, tendrá que aplicar el correspondiente operador de medición a la función de onda de A. Debido a la presencia, aunque lejana, de B, la verdadera función de onda de A está dada por la Ec. 77. Ella obtendrá $|0\rangle$ or $|1\rangle$ como resultado de su medición.

Si ella obtiene $|0\rangle$, significa que la Ec. 77 colapsará al nuevo estado $|01\rangle$, y cualquier medición subsecuente que Bob realice a su átomo retornará siempre $|1\rangle$. Si ella obtiene $|1\rangle$, la Ec. 77 colapsará al nuevo estado $|10\rangle$, y cualquier medición

subsecuente que Bob realice a su átomo retornará siempre $|0\rangle$. Se puede ver que las mediciones que Bob realiza a su átomo son alteradas o condicionadas por los resultados de la medición de Alicia, a pesar que ambas personas se encuentren lejanamente separadas y desconozcan de la existencia de la otra persona.

6.4.3 Mediciones continuas

Este método es actualmente considerado como la mejor alternativa para resolver el problema de la medición en plantas cuánticas; es también llamado teoría de la trayectoria cuántica, formulado por Howard Wiseman[107, 108]. La idea es realizar mediciones débiles, no proyectantes, es decir, medir el sistema de manera indirecta. Para ello se utiliza una planta auxiliar, generalmente un modo óptico, en forma descartable. Se hace que la planta auxiliar se entrelace cuánticamente a la planta que se quiere medir, luego se apaga el entrelazamiento entre ambas plantas y se realiza una medición proyectante (destruccion) de la planta auxiliar, dejando intacta la planta original.

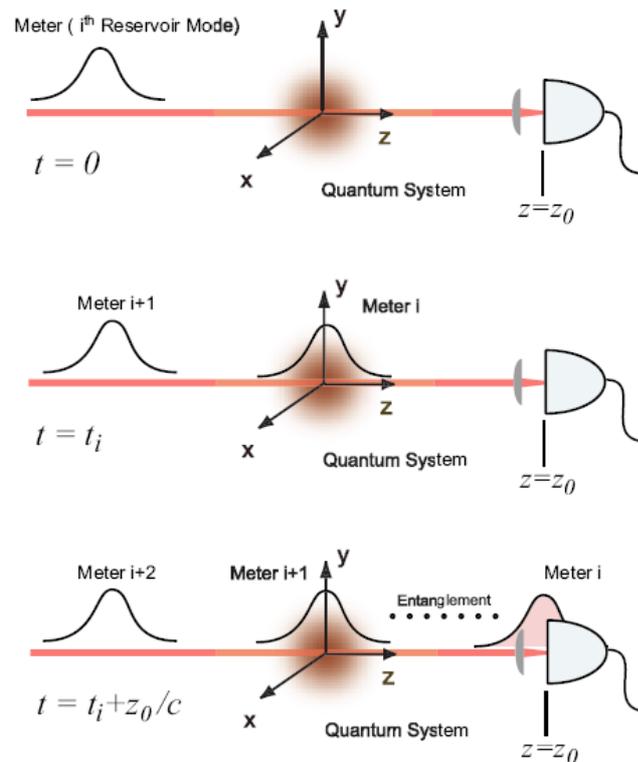


Fig. 6.5 Método para realizar mediciones continuas no invasivas en plantas cuánticas. De la referencia [109]

La Fig. 6.5 muestra un ejemplo de una medición débil. El modo óptico usado como planta auxiliar viaja a la velocidad de la luz hacia el sistema, y entra en contacto con la planta por un periodo corto de tiempo. Luego, como se ve en la parte inferior de la figura, se realiza una medición proyectante al modo óptico cuando éste llegue al punto $z = z_0$. De esta manera se tiene información de la planta sin medirla en forma directa; este tipo de medición también introduce modificación a la planta, debido al principio de retroacción, sin embargo, para un enlace moderado entre la planta y la planta auxiliar, en ruido por retroacción es mucho menos severo que una medición proyectante.

6.5 Experimentos en control cuántico de lazo cerrado

La implementación práctica de las mediciones continuas como medio para realizar control de lazo cerrado está aún en su infancia. Mabuchi y colaboradores [110] dieron el primer paso, al medir en tiempo real la energía de un átomo contenido en cavidad óptica de resonancia cuántica.

Luego, Rabitz y colaboradores [111] “controlaron” experimentalmente la transición de electrones de sodio entre dos estados de energía (3s y 5s) usando pulsos de láser como elementos de actuación. La transición de estados usando dos fotones es mostrada en la Fig. 6.6A. Después de un periodo de tiempo, el electrón de valencia en el átomo de sodio decae espontáneamente a su estado base (3s); dicha transición genera radiación detectable de 330 nm, correspondiente a la transición intermedia $4p \rightarrow 3s$. El algoritmo de control modifica la forma del pulso de láser, de manera que minimice o maximice el número de electrones transitando $3s \rightarrow 5s$, llevando la planta (el átomo de sodio) a su estado excitado 5s (maximización) o reteniéndola en su estado base 3s (minimización).

El control de la transición $3s \rightarrow 5s$ se comprueba midiendo la radiación fluorescente emitida espontáneamente después de aplicarse el pulso de láser. Como se observa en la Fig. 6.6B-izquierda, el sistema converge a un estado de máxima fluorescencia de radiación de 330 nm, lo que indica, la planta fue exitosamente llevada a su estado 5s (éxito del algoritmo de maximización de la transición $3s \rightarrow 5s$). Similarmente, la convergencia hacia no fluorescencia (Fig. 6.6. b-derecha) señala éxito del algoritmo de minimización de la transición $3s \rightarrow 5s$.

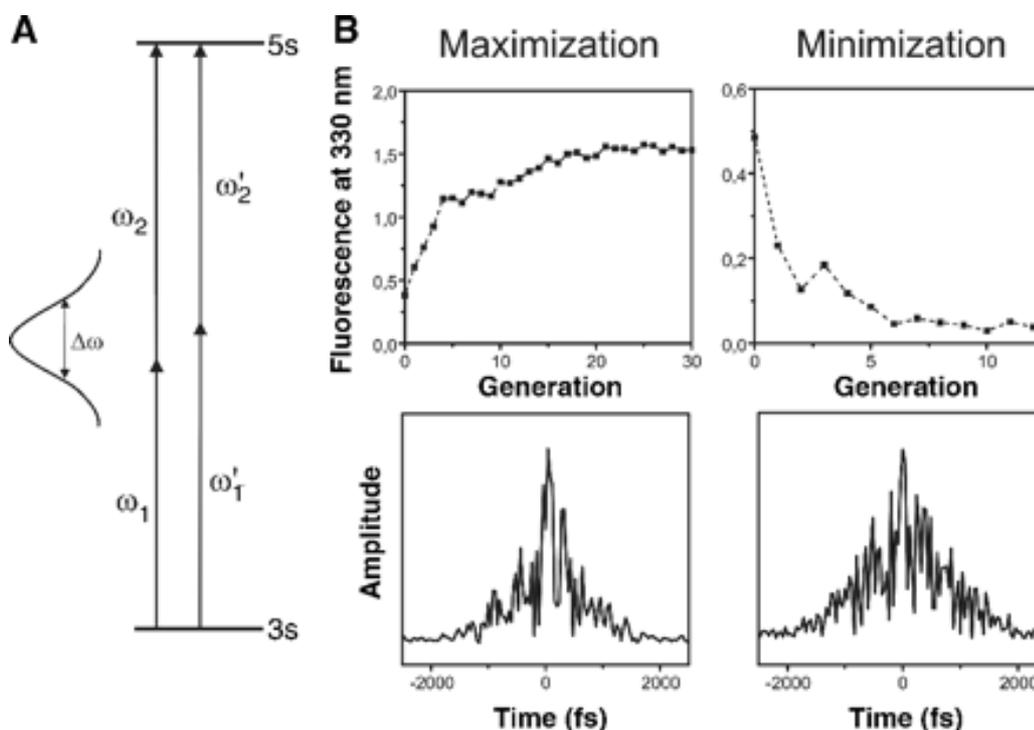


Fig. 6.6. (A) Sistema cuántico de dos estados. Los electrones de valencia de los átomos de sodio transitan del estado 3s al 5s con la energía proveída por el pulso de láser, cuyo espectro de frecuencias es moldeado por el algoritmo de control. (B) Convergencia del algoritmo que minimiza o maximiza del número de transiciones electrónicas $3s \rightarrow 5s$. Adoptado de la referencia [112].

Hasta la fecha sólo se han experimentado con sistemas de tamaños mínimos (átomos individuales o moléculas conformadas por pocos átomos) y el tipo de algoritmo de control de lazo cerrado más simple. En el algoritmo de control adaptativo, se crea una suma ponderada de las variables concernientes al sistema, el controlador modifica los pesos de las variables (similarmete a los algoritmos genéticos), para maximizar o minimizar la suma. Este tipo de control no requiere el conocimiento del modelo matemático de la planta ni del actuador; conocimiento que es necesario para objetivos de control más elaborados. A pesar de ello, los experimentos realizados hasta la fecha constituyen una verificación de los conceptos básicos de control en nano-plantas y señalan el camino hacia el control en nano-robots en un futuro no muy distante.

7 CONCLUSIONES

Moléculas individuales pueden ser usadas como circuitos electrónicos capaces de guardar información binaria codificada en uno de dos estados biestables; por ejemplo, el estado de alta y el de baja conductancia. Más aún, se especula que dichas moléculas puedan ser manipuladas para formar arreglos lógicos “crossbar” y así crear dispositivos de memoria o de lógica. En ambos casos, la deseada propiedad de biestabilidad depende no sólo de la molécula sino también del tipo de material y geometría de los contactos. Por lo tanto, nuestros cálculos consideran la molécula y algunos átomos de los contactos como una unidad, a la cual llamamos unión molecular.

Teoría de la Funcional de Densidad y el incremento en el poder computacional de las computadoras modernas nos han permitido realizar cálculos totalmente mecánico-cuánticos de uniones moleculares compuestas de unos cientos de átomos. Los estados electrónicos continuos, provenientes de la naturaleza semi-infinita de los contactos, ha sido incluida en la unión molecular a través de un formalismo matemático basado en la función de Green.

Se calculó que la conductancia de uniones moleculares compuestas de la molécula nitroOPE y dos contactos de materiales como Au, Si, y nanotubos de carbono. Dos estados de conductancia bien diferenciados, requisito para electrónica digital, son

obtenidos cambiando ya sea la conformación o la carga del nitroOPE. El nitroOPE permite mayor flujo de corriente (“1” lógico) cuando los tres anillos de benceno están coplanares que cuando el anillo intermedio está perpendicular a los otros dos (“0” lógico). Adicionalmente, estados biestables pueden ser obtenidos cargando eléctricamente la molécula; el nitroOPE conduce más corriente en su estado neutral (“1” lógico) que cuando está negativamente cargado (“0” lógico).

Se determinó que cuando se usan dos contactos de oro para direcciona la molécula, se puede obtener una pareja de estados biestables a cualquier valor de voltaje (comportamiento óhmico). Sin embargo, cuando se usa un conductor y un semiconductor como contactos, se pierde la oportunidad de obtener estados biestables a valores bajos de voltajes; por el contrario, se encuentra una región plana en la curva corriente-voltaje de las uniones metal-nitroOPE-semiconductor para bajos voltaje. En vez de presentar dos estados diferenciados, todos los estados de conformación y de carga de las uniones metal-nitroOPE-semiconductor (coplanar, perpendicular, anión, dianión, y trianión) presentan \sim cero conductancia en la región plana de la curva corriente-voltaje. Ese resultado sugiere que cuando un contacto semiconductor es usado, debemos mover el punto de operación del dispositivo a voltajes más altos.

Nuestros cálculos demostraron que la unión CNT-nitroOPE-Si, recientemente sintetizada en el laboratorio [48], tiene el mismo potencial de ser usado como dispositivo biestable que la unión Au-nitroOPE-Si. Sin embargo, en el caso del primero, cargar eléctricamente la unión no genera dos estados muy bien diferenciados; luego, para ese caso, es recomendable generar los dos estados

biestables a partir de la unión neutral coplanar (“1” lógico) y de la unión neutral perpendicular (“0” lógico).

La invención del microscopio STM (1981) nos ha introducido a la era tecnológica, pronosticada por Feynman en 1959, en la que somos capaces de observar y manipular la materia átomo por átomo. Nos encontramos en una etapa de transición, donde se desarrolla e investiga en todas direcciones, con el principal objetivo de acumular conocimiento, con un crecimiento exponencial en el número de patentes en nanotecnología y nano-maquinaria a nivel mundial. Eventualmente se llegará a un punto de maduración en el que se construyan aplicaciones que revolucionen nuestra forma de vida, tal como lo hizo el microchip.

La capacidad de hacer una ingeniería en el mundo nanoscópico tan sofisticadamente como es posible hacerla a nivel macroscópico depende fundamentalmente de nuestra capacidad de ejercer el control automático en las nano-plantas. A diferencia del caso macroscópico, el proceso de medición destruye el estado de la nano-planta; por lo tanto, se debe tener presente el balance entre la información que el sensor extrae del sistema y la destrucción de estados que produce. La perturbación/destrucción de estado de la planta tiene que ser considerado dentro del algoritmo de control. El método de medición que se escoja tiene que ser consistente con el objetivo del control.

Actualmente se han mostrado experimentos que usan pulsos de láser para forzar reacciones químicas no espontáneas [112] o para controlar la alineación y orientación de moléculas [113, 114]. El nano-control es una rama en nacimiento en el que los éxitos en los experimentos sobrepasan la comprensión real que se tiene de la

dinámica de la planta y su interacción con el láser. Como se presentó, las nano-plantas son regidas por leyes que parecerían contra-intuitivas e ilógicas desde el punto de vista de las leyes de Newton, debido a que como todo sistema cuántico, las nano-plantas son regidas por la ecuación de Schrödinger descrita en el presente trabajo.

Es muy probable que los dispositivos del futuro sean diseñados específicamente para hacer uso de los efectos cuánticos más exóticos tales como computación, teletransportación, y criptografía cuántica. Como consecuencia, herramientas de simulación derivadas de la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger, serán mandatorias.

A pesar de que el método DFT presentado, agiliza la solución de la ecuación de Schrödinger, el costo computacional en obtener la dinámica de nano-plantas, dentro de teoría disponible, es aún extremadamente elevado. Actualmente, las simulaciones moleculares consumen la mayor parte del tiempo de CPU en las supercomputadoras alrededor del mundo. Conforme a la ley de Moore, el poder computacional se ha venido incrementando exponencialmente, y nuevas tecnologías como el uso de los transistores moleculares, descritos en el presente trabajo, o la computación cuántica prometen un incremento radical en el poder computacional. Por lo tanto, es de esperar que se llegue a tener la capacidad de realizar simulaciones que permitan el control de nano-plantas con la misma flexibilidad que se es capaz de controlar la dinámica Newtoniana de las plantas macroscópicas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Leong, B. Doris, J. Kedzierski, K. Rim, and M. Yang, "Silicon device scaling to the sub-10-nm regime," *Science*, vol. 306, pp. 2057-2060, Dec 17 2004.
- [2] B. Doyle, R. Arghavani, D. Barlage, S. Datta, M. Doczy, J. Kavalieros, A. Murthy, and R. Chau, "Transistor Elements for 30nm Physical Gate Length and Beyond," *Intel Technology Journal*, vol. 06, pp. 42-54, 2002.
- [3] Semiconductor Research Corporation, "Research Needs for Device Sciences Modeling and Simulation," 2005 <http://www.src.org/>
- [4] Semiconductor Industry Association, "International Technology Roadmap for Semiconductors - Executive Summary," 2005 <http://public.itrs.net>
- [5] Semiconductor Industry Association, "International Technology Roadmap for Semiconductors - Modeling and Simulation," 2005 <http://public.itrs.net>
- [6] A. D. Yoffe, "Low-Dimensional Systems - Quantum-Size Effects and Electronic-Properties of Semiconductor Microcrystallites (Zero-Dimensional Systems) and Some Quasi-2-Dimensional Systems," *Advances in Physics*, vol. 42, pp. 173-266, Mar-Apr 1993.
- [7] A. D. Yoffe, "Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems," *Advances in Physics*, vol. 50, pp. 1-208, Jan 2001.

- [8] A. L. Efros and M. Rosen, "The electronic structure of semiconductor nanocrystals," *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 475-521, 2000.
- [9] A. G. Cullis and L. T. Canham, "Visible-Light Emission Due to Quantum Size Effects in Highly Porous Crystalline Silicon," *Nature*, vol. 353, pp. 335-338, Sep 26 1991.
- [10] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 1997.
- [11] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular Rectifiers," *Chemical Physics Letters*, vol. 29, pp. 277-283, 1974.
- [12] J. M. Tour, L. Cheng, D. P. Nackashi, Y. X. Yao, A. K. Flatt, S. K. St Angelo, T. E. Mallouk, and P. D. Franzon, "NanoCell electronic memories," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 13279-13283, OCT 29 2003.
- [13] C. P. Husband, S. M. Husband, J. S. Daniels, and J. M. Tour, "Logic and memory with nanocell circuits," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 50, pp. 1865-1875, SEP 2003.
- [14] J. M. Tour, W. L. Van Zandt, C. P. Husband, S. M. Husband, L. S. Wilson, P. D. Franzon, and D. P. Nackashi, "Nanocell logic gates for molecular computing," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 1, pp. 100-109, JUN 2002.
- [15] C. A. Richter, D. R. Stewart, D. A. A. Ohlberg, and R. S. Williams, "Electrical characterization of Al/AlOx/molecule/Ti/Al devices," *Applied*

- Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 80, pp. 1355-1362, MAR 2005.
- [16] C. J. Amsinck, N. H. Di Spigna, D. P. Nackashi, and P. D. Franzon, "Scaling constraints in nanoelectronic random-access memories," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 2251-2260, OCT 2005.
- [17] D. B. Strukov and K. K. Likharev, "CMOL FPGA: a reconfigurable architecture for hybrid digital circuits with two-terminal nanodevices," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 888-900, JUN 2005.
- [18] Y. H. Choi and Y. K. Kim, "A nanoscale scalable memory architecture for molecular electronics," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 639-644, OCT 2004.
- [19] M. H. Lee, Y. K. Kim, and Y. H. Choi, "A defect-tolerant memory architecture for molecular electronics," *Ieee Transactions on Nanotechnology*, vol. 3, pp. 152-157, MAR 2004.
- [20] G. Y. Jung, S. Ganapathiappan, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. L. Olynick, Y. Chen, W. M. Tong, and R. S. Williams, "Fabrication of molecular-electronic circuits by nanoimprint lithography at low temperatures and pressures," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 78, pp. 1169-1173, MAY 2004.
- [21] M. M. Ziegler and M. R. Stan, "CMOS/nano co-design for crossbar-based molecular electronic systems," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 2, pp. 217-230, DEC 2003.
- [22] K. Likharev, A. Mayr, I. Muckra, and O. Turel, "CrossNets - High-performance neuromorphic architectures for CMOL circuits," *Molecular Electronics III*, vol. 1006, pp. 146-163, 2003.

- [23] M. M. Ziegler, C. A. Picconatto, J. C. Ellenbogen, A. Dehon, D. Wang, Z. H. Zhong, and C. M. Lieber, "Scalability simulations for nanomemory systems integrated on the molecular scale," *Molecular Electronics III*, vol. 1006, pp. 312-330, 2003.
- [24] Z. H. Zhong, D. L. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, and C. M. Lieber, "Nanowire crossbar arrays as address decoders for integrated nanosystems," *Science*, vol. 302, pp. 1377-1379, NOV 21 2003.
- [25] Y. Chen, G. Y. Jung, D. A. A. Ohlberg, X. M. Li, D. R. Stewart, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, and R. S. Williams, "Nanoscale molecular-switch crossbar circuits," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 462-468, APR 2003.
- [26] R. J. Luyken and F. Hofmann, "Concepts for hybrid CMOS-molecular non-volatile memories," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 273-276, FEB 2003.
- [27] C. Li, D. H. Zhang, X. L. Liu, S. Han, T. Tang, C. W. Zhou, W. Fan, J. Koehne, J. Han, M. Meyyappan, A. M. Rawlett, D. W. Price, and J. M. Tour, "Fabrication approach for molecular memory arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 645-647, JAN 27 2003.
- [28] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H. R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, "Two-dimensional molecular electronics circuits," *ChemPhysChem*, vol. 3, pp. 519-525, JUN 17 2002.
- [29] K. W. Martin, *Digital Integrated Circuit Design*. New York: Oxford University Press, 2000.

- [30] N. A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. R. Heath, "Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits," *Science*, vol. 300, pp. 112-115, APR 4 2003.
- [31] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, and P. A. Derosa, "Theoretical analysis of complementary molecular memory devices," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 791-795, FEB 8 2001.
- [32] A. Nitzan and M. A. Ratner, "Electron transport in molecular wire junctions," *Science*, vol. 300, pp. 1384-1389, MAY 30 2003.
- [33] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, "Conductance of a molecular junction," *Science*, vol. 278, pp. 252-254, OCT 10 1997.
- [34] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, "Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device," *Science*, vol. 286, pp. 1550-1552, NOV 19 1999.
- [35] J. Chen, W. Wang, J. Klemic, M. A. Reed, B. W. Axelrod, D. M. Kaschak, A. M. Rawlett, D. W. Price, S. M. Dirk, J. M. Tour, D. S. Grubisha, and D. W. Bennett, "Molecular wires, switches, and memories," *Molecular Electronics II*, vol. 960, pp. 69-99, 2002.
- [36] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, and J. R. Heath, "Electronically configurable molecular-based logic gates," *Science*, vol. 285, pp. 391-394, JUL 16 1999.
- [37] C. A. Dyke and J. M. Tour, "Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, pp. 11151-11159, DEC 23 2004.

- [38] C. A. Dyke and J. M. Tour, "Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of sidewall functionalization," *Chemistry-A European Journal*, vol. 10, pp. 813-817, FEB 20 2004.
- [39] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, and J. M. Tour, "Diazonium-based functionalization of carbon nanotubes: XPS and GC-MS analysis and mechanistic implications," *Synlett*, pp. 155-160, JAN 5 2004.
- [40] J. M. Buriak, "Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces," *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 1271-1308, MAY 2002.
- [41] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuinness, D. L. Allara, and J. M. Tour, "Direct covalent grafting of conjugated molecules onto Si, GaAs, and Pd surfaces from aryldiazonium salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 370-378, JAN 14 2004.
- [42] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. New York: Wiley, 2000.
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 136, pp. 864-871, 1964.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev. A*, vol. 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [45] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1996.

- [46] C. Roetti, "The Crystal Code," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. vol. 67, C. Pisani, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [47] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Electronic-Structure of Chiral Graphene Tubules," *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 2204-2206, May 4 1992.
- [48] A. K. Flatt, B. Chen, and J. M. Tour, "Fabrication of carbon nanotube-molecule-silicon junctions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 8918-8919, JUN 29 2005.
- [49] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, "Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 292, pp. 702-705, Apr 27 2001.
- [50] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, "Atomically resolved single-walled carbon nanotube intramolecular junctions," *Science*, vol. 291, pp. 97-100, Jan 5 2001.
- [51] R. A. Jishi, J. Bragin, and L. Lou, "Electronic structure of short and long carbon nanotubes from first principles," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 9862-9865, Apr 15 1999.
- [52] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie, "Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 77402, Feb 20 2004.
- [53] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie, "Quasiparticle energies, excitonic effects and optical absorption spectra of

- small-diameter single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 78, pp. 1129-1136, May 2004.
- [54] P. V. Avramov, K. N. Kudin, and G. E. Scuseria, "Single wall carbon nanotubes density of states: comparison of experiment and theory," *Chemical Physics Letters*, vol. 370, pp. 597-601, Mar 21 2003.
- [55] P. A. Derosa and J. M. Seminario, "Electron transport through single molecules: Scattering treatment using density functional and green function theories," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 471-481, JAN 18 2001.
- [56] J. M. Seminario and P. A. Derosa, "Molecular gain in a thiotolane system," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 12418-12419, Dec 12 2001.
- [57] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven Jr, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,

- R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02," Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2003.
- [58] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, and P. A. Derosa, "Analysis of a Dinitro-Based Molecular Device," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, pp. 1671-1683, 2002.
- [59] P. A. Derosa, A. C. Zacarias, and J. M. Seminario, "Application of Density Functional Theory to the Study and Design of Molecular Electronic Devices: The Metal-Molecule Interface," in *Reviews in Modern Quantum Chemistry*, K. D. Sen, Ed. Singapore: World Scientific, 2002, pp. 1537-1567.
- [60] J. M. Seminario, C. E. De la Cruz, and P. A. Derosa, "A theoretical analysis of metal-molecule contacts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 5616-5617, Jun 13 2001.
- [61] J. C. Ellenbogen and J. C. Love, "Architectures for molecular electronic computers: 1. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes," *Proceedings of the IEEE*, vol. 88, pp. 386-426, Mar 2000.
- [62] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [63] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, and J. M. Tour, "Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 3015-3020, APR 5 2000.
- [64] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 1995.

- [65] M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, "First-principles calculation of transport properties of a molecular device," *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 979-982, JAN 31 2000.
- [66] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. W. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, and R. E. Smalley, "Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization," *Science*, vol. 301, pp. 1519-1522, SEP 12 2003.
- [67] J. M. Seminario, L. A. Agapito, and H. P. Figueroa, "Towards the Design of Programmable Self-Assembled DNA-Carbon Nanotubes: An Approach to Nanobiotronics," in *IEEE-NANO 2002*, Arlington, VA 22202, 2002.
- [68] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. Stapleton, D. W. Price, A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, "Conductance switching in single molecules through conformational changes," *Science*, vol. 292, pp. 2303-2307, JUN 22 2001.
- [69] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, and S. M. Lindsay, "Reproducible measurement of single-molecule conductivity," *Science*, vol. 294, pp. 571-574, OCT 19 2001.
- [70] T. Vondrak, H. Wang, P. Winget, C. J. Cramer, and X. Y. Zhu, "Interfacial electronic structure in thiolate self-assembled monolayers: Implication for molecular electronics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 4700-4707, MAY 17 2000.
- [71] H. Sumi, "V-I characteristics of STM processes as a probe detecting vibronic interactions at a redox state in large molecular adsorbates such as electron-

- transfer metalloproteins," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 1833-1844, Mar 5 1998.
- [72] R. Hasunuma, T. Komeda, and H. Tokumoto, "Indentation effects on atom manipulation on Si(111) surfaces investigated by STM," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 66, pp. S689-S693, Mar 1998.
- [73] A. J. Read, R. J. Needs, K. J. Nash, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, and A. Qteish, "1st-Principles Calculations of the Electronic-Properties of Silicon Quantum Wires," *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 1232-1235, Aug 24 1992.
- [74] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 11024-11036, Oct 15 1993.
- [75] J. B. Xia and K. W. Cheah, "Exciton states in isolated quantum wires," *Physical Review B*, vol. 55, pp. 1596-1601, Jan 15 1997.
- [76] J. B. Xia and K. W. Cheah, "Quantum confinement effect in thin quantum wires," *Physical Review B*, vol. 55, pp. 15688-15693, Jun 15 1997.
- [77] J. B. Xia and K. W. Cheah, "Electronic structure and optical transition of semiconductor nanocrystallites," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, pp. 9853-9862, Nov 10 1997.
- [78] B. Delley and E. F. Steigmeier, "Size Dependence of Band-Gaps in Silicon Nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 2370-2372, Oct 16 1995.
- [79] P. Avouris, I. W. Lyo, and Y. Hasegawa, "Scanning Tunneling Microscope Tip Sample Interactions - Atomic Modification of Si and Nanometer Si

- Schottky Diodes," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, vol. 11, pp. 1725-1732, Jul-Aug 1993.
- [80] G. D. J. Smit, S. Rogge, and T. M. Klapwijk, "Enhanced tunneling across nanometer-scale metal-semiconductor interfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 2568-2570, Apr 8 2002.
- [81] W. Wang, T. Lee, M. Kamdar, M. A. Reed, M. P. Stewart, J. J. Hwang, and J. M. Tour, "Electrical characterization of metal-molecule-silicon junctions," *Superlattices and Microstructures*, vol. 33, pp. 217-226, Apr 2003.
- [82] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, "Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?," *Chemical Communications*, pp. 193-194, 2001.
- [83] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, and R. C. Haddon, "Covalent bond formation to a carbon nanotube metal," *Science*, vol. 301, pp. 1501-1501, SEP 12 2003.
- [84] S. Banerjee and S. S. Wong, "Selective metallic tube reactivity in the solution-phase osmylation of single-walled carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 2073-2081, FEB 25 2004.
- [85] N. P. Guisinger, N. L. Yoder, and M. C. Hersam, "Probing charge transport at the single-molecule level on silicon by using cryogenic ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, pp. 8838-8843, JUN 21 2005.

- [86] N. P. Guisinger, R. Basu, A. S. Baluch, and M. C. Hersam, "Molecular electronics on silicon - An ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy study," *Molecular Electronics III*, vol. 1006, pp. 227-234, 2003.
- [87] N. P. Guisinger, R. Basu, M. E. Greene, A. S. Baluch, and M. C. Hersam, "Observed suppression of room temperature negative differential resistance in organic monolayers on Si(100)," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. S452-S458, JUL 2004.
- [88] N. P. Guisinger, M. E. Greene, R. Basu, A. S. Baluch, and M. C. Hersam, "Room temperature negative differential resistance through individual organic molecules on silicon surfaces," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 55-59, JAN 2004.
- [89] G. D. J. Smit, M. G. Flokstra, S. Rogge, and T. M. Klapwijk, "Scaling of micro-fabricated nanometer-sized Schottky diodes," *Microelectronic Engineering*, vol. 64, pp. 429-433, Oct 2002.
- [90] G. D. J. Smit, S. Rogge, and T. M. Klapwijk, "Scaling of nano-Schottky-diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3852-3854, Nov 11 2002.
- [91] J. M. Seminario and J. M. Tour, "Ab initio methods for the study of molecular systems for nanometer technology: Toward the first-principles design of molecular computers," *Molecular Electronics: Science and Technology*, vol. 852, pp. 68-94, 1998.
- [92] J. M. Seminario and L. M. Yan, "Ab initio analysis of electron currents in thioalkanes," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 102, pp. 711-723, Apr 20 2005.

- [93] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. M. Zhao, K. F. Kelly, and J. M. Tour, "Directional control in thermally driven single-molecule nanocars," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 2330-2334, Nov 2005.
- [94] J. F. Morin, Y. Shirai, and J. M. Tour, "En route to a motorized nanocar," *Organic Letters*, vol. 8, pp. 1713-1716, Apr 13 2006.
- [95] Y. Shirai, J. F. Morin, T. Sasaki, J. M. Guerrero, and J. M. Tour, "Recent progress on nanovehicles," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, pp. 1043-1055, 2006.
- [96] E. M. Geertsema, N. Koumura, M. K. J. ter Wiel, A. Meetsma, and B. L. Feringa, "In control of the speed of rotation in molecular motors. Unexpected retardation of rotary motion," *Chemical Communications*, pp. 2962-2963, 2002.
- [97] N. Koumura, E. M. Geertsema, M. B. van Gelder, A. Meetsma, and B. L. Feringa, "Second generation light-driven molecular motors. unidirectional rotation controlled by a single stereogenic center with near-perfect photoequilibria and acceleration of the speed of rotation by structural modification," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 5037-5051, May 8 2002.
- [98] T. Sasaki, "Rice News & Media," 2005
<http://www.media.rice.edu/media/NewsBot.asp?MODE=VIEW&ID=7850&SnID=971109686>
- [99] T. Sasaki, "Office of Media Relations," 2006
http://www.rice.edu/media/Motorized_Nanocar.html
- [100] <http://www1.accsnet.ne.jp/~kentaro/yuuki/mow/2006/nanocar2.html>

- [101] W. R. Browne and B. L. Feringa, "Making molecular machines work," *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp. 25-35, Oct 2006.
- [102] Y. Miyamoto, O. Sugino, and Y. Mochizuki, "First-principles dynamics of defect reactions triggered by electronic excitation," *Physica B*, vol. 274, pp. 991-994, Dec 1999.
- [103] Y. Miyamoto and O. Sugino, "First-principles electron-ion dynamics of excited systems: H-terminated Si(111) surfaces," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 2039-2044, Jul 15 2000.
- [104] F. Bornemann, C. Lasser, and T. Swart, "Energy level crossings in molecular dynamics," in *Analysis, Modeling, and Simulation of Multiscale Problems*, A. Mielke, Ed., 2006, pp. 577-594.
- [105] S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. D. Bandrauk, "Dissociation, Ionization, and Coulomb Explosion of H-2(+) in an Intense Laser Field by Numerical-Integration of the Time-Dependent Schrodinger-Equation," *Physical Review A*, vol. 52, pp. 2977-2983, Oct 1995.
- [106] D. Dundas, K. T. Taylor, J. S. Parker, and E. S. Smyth, "Double-ionization dynamics of laser-driven helium," *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 32, pp. L231-L238, May 14 1999.
- [107] H. M. Wiseman, "Adaptive Phase Measurements of Optical Modes - Going Beyond the Marginal Q-Distribution," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 4587-4590, DEC 18 1995.
- [108] H. M. Wiseman, "Feedback in Open Quantum-Systems," *Modern Physics Letters B*, vol. 9, pp. 629-654, May 20 1995.

- [109] J. Geremia, "An introduction to control theory from classical to quantum applications.," 2003.
- [110] H. Mabuchi, J. Ye, and H. J. Kimble, "Full observation of single-atom dynamics in cavity QED," *Applied Physics B-Lasers and Optics*, vol. 68, pp. 1095-1108, Jun 1999.
- [111] D. Meshulach and Y. Silberberg, "Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse," *Nature*, vol. 396, pp. 239-242, 1998/11/19/print 1998.
- [112] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa, "Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?," *Science*, vol. 288, pp. 824-828, May 5, 2000 2000.
- [113] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C. M. Dion, S. Guerin, and H. R. Jauslin, "Laser control for the optimal evolution of pure quantum states," *Physical Review A*, vol. 71, pp. -, JUN 2005.
- [114] C. M. Dion, A. Keller, O. Atabek, and A. D. Bandrauk, "Laser-induced alignment dynamics of HCN: Roles of the permanent dipole moment and the polarizability," *Physical Review A*, vol. 59, pp. 1382-1391, FEB 1999.