ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 538.935

ДЕСТРУКТИВНАЯ КВАНТОВАЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ В БИЦИКЛИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Н. М. Шубин, А. А. Горбацевич

В работе теоретически исследуется когерентный транспорт носителей заряда в молекулярных проводниках на основе бициклических сопряженных углеводородов. В рамках модели Хюккеля (модели сильной связи) без учета электрон-электронного взаимодействия получено аналитическое выражение для числителя коэффициента пропускания, нули которого определяют энергии антирезонансов, при подключении электродов к одному из циклов. Анализ полученного выражения позволил сформулировать относительно простое и наглядное правило определения наличия/отсутствия деструктивной квантовой интерференции вблизи энергии Ферми, которое, по сути, сводится к подсчету количества атомов в циклах и их взаимного расположения, а также расположения относительно электродов. В частности, предложенная модель корректно согласуется с результатами численного моделирования и экспериментом для молекулы азулена, которая не укладывалась в предложенные ранее схематичные правила подобного типа.

Ключевые слова: молекулярная электроника, циклические сопряженные углеводороды, квантовая интерференция, модель Хюккеля.

Введение. Ключевой особенностью когерентного транспорта электронов через одиночную молекулу служит его интерференционная природа, позволяющая наблюдать

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: shubinnm@lebedev.ru.

в спектре пропускания как конструктивную (резонансы), так и деструктивную (антирезонансы) интерференцию [1]. Последняя может быть положена в основу работы высокочувствительных сенсоров [2, 3], эффективных термоэлектрических преобразователей [4, 5], активных элементов молекулярной электроники (транзисторов) [6]. Однако стоит отметить, что конструктивные резонансы теоретически позволяют добиться существенно более эффективного управления проводимостью одиночной молекулы [7, 8]. К сожалению, реализация и масштабирование схем на основе подобных элементов молекулярной электроники остаются существенно затруднены в том числе в силу низкой воспроизводимости контактов между электродами и молекулой, что может быть преодолено в результате развития методов формирования планарных структур с атомной точностью [9, 10]. Хрестоматийным примером деструктивной квантовой интерференции (ДКИ) служит антирезонанс вблизи энергии Ферми в молекуле бензола в мета-подключении к электродам [11]. Такой антирезонанс в циклической молекуле бензола можно наглядно интерпретировать как результат двулучевой интерференции по аналогии с интерферометром Маха–Цендера [12]. Физическая интерпретация возникновения ДКИ в структурно более сложных чем бензол соединениях часто оказывается затруднительной и требует отдельного рассмотрения в каждом конкретном случае.

Исчерпывающее теоретическое представление о явлениях квантовой интерференции в транспорте заряда через молекулярный проводник может дать моделирование из первых принципов. Однако исследование влияния параметров структуры осложнено большой вычислительной сложностью подобных расчетов и, как следствие, необходимым для их реализации временем. Модель Хюккеля (метод сильной связи) для подсистемы π-сопряженных электронов позволяет качественно, а иногда и количественно описать большинство наблюдаемых в эксперименте и в первопринципном расчете интерференционных явлений. К сожалению, даже в рамках простейшей модели Хюккеля расчеты могут быть достаточно сложными для физической интерпретации причины возникновения интерференционного эффекта, что важно для понимания его сути и возможности его предсказания в других структурах. В связи с этим предлагаются и обосновываются различные достаточно простые правила определения условий ДКИ как на основе энергетического спектра молекул [13, 14], так и на основе их структуры [15, 16]. Предлагаемые упрощенные правила не всегда оказываются корректно применимы. Так, например, правило, предложенное в работе [15] и верифицированное на примере бензола, антрацена и других альтернированных углеводородов, оказалось ошибочным для азулена [17].

В данной работе, рассматривается достаточно узкий, но важный класс соединений, часто используемых в качестве молекулярных проводников, демонстрирующих ДКИ – бициклические сопряженные углеводороды. Следуя развитому ранее общему подходу [18], приводится выражение для числителя коэффициента пропускания при подключении электродов к одному из циклов на основе которого обосновывается наглядное правило определения наличия/отсутствия ДКИ (нулей числителя) вблизи энергии Ферми. Предложенный подход корректно согласуется с результатами численного моделирования и экспериментом для молекулы азулена и бензоциклобутадиена.

Бициклические структуры общего вида. Бициклические сопряженные углеводороды, такие как, например, бензоциклобутадиен, азулен, нафталин, инден и др. представляют собой типичные объекты для исследования ДКИ [16, 17]. Однако простые графические правила качественного определения ДКИ [15], хорошо работающие для простейших циклических и ветвящихся молекул, оказываются неприменимы для некоторых бициклических соединений. Как следствие, требуется выработка более строгих, но тем не менее по-прежнему простых правил соответствия между структурой молекулярного проводника и наличием/отсутствием в нем ДКИ.

Рассмотрим общий вид бициклической молекулы с электродами, подключенными к одному и тому же циклу (рис. 1(а)). В такой конфигурации естественно разделить систему на три линейные подсистемы и атомы, непосредственно связанные с электродами. Гамильтониан изолированной молекулы в этом случае будет иметь вид

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \mathbf{c}_{11}^\dagger & \mathbf{c}_{12}^\dagger & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \mathbf{c}_{21}^\dagger & \mathbf{c}_{22}^\dagger & 0 \\ \mathbf{c}_{11} & \mathbf{c}_{21} & \hat{H}_1 & 0 & 0 \\ \mathbf{c}_{12} & \mathbf{c}_{22} & 0 & \hat{H}_2 & \hat{\Omega}^\dagger \\ 0 & 0 & 0 & \hat{\Omega} & \hat{H}_3 \end{pmatrix}, \tag{1}$$

где атомы с индексами 1 и 2 связаны с левым (s) и правым (r) электродами, вектора $\mathbf{c}_{ij}$ описывают туннельную связь этих атомов с соответствующими линейными участками длиной N_1 и N_2 атомов, соответственно. Связь с третьей линейной частью, состоящей из N_3 атомов углерода, описывается матрицей $\hat{\Omega}$. Гамильтонианы $\hat{H}_i$ описывают соответствующие линейные части молекулы. В рассматриваемой структуре $\mathbf{c}_{ij}$ и $\hat{\Omega}$ имеют вид

$$\begin{aligned} &(\mathbf{c}_{11})_i = u_1\delta_{i1}, && (\mathbf{c}_{12})_i = \nu_1\delta_{i1}, \\ &(\mathbf{c}_{21})_i = u_2\delta_{iN_1}, && (\mathbf{c}_{22})_i = \nu_2\delta_{iN_2}, \\ &\Omega_{ij} = w_1\delta_{im}\delta_{j1} + w_2\delta_{in}\delta_{jN_3}. \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь $u_{1,2}, \nu_{1,2}, w_{1,2}$ есть соответствующие туннельные матричные элементы, которые мы считаем действительными в отсутствие внешнего магнитного поля, $m < n$ – номера узлов во второй линейной части, которые связаны с третьей линейной частью бициклической структуры (рис. 1(а)). Туннелирование между молекулой и левым/правым электродами можно описать матрицами $\hat{\Gamma}_{s,r} = \mathbf{u}_{s,r}\mathbf{u}_{s,r}^{\dagger}$ с

$$\mathbf{u}_s = (\gamma_s, 0, 0, \ldots, 0)^{\cdot}, \; \mathbf{u}_r = (0, \gamma_r, 0, \ldots, 0)^{\cdot}. \tag{3}$$

Общая формула для коэффициента прохождения имеет вид [16]:

$$T(E) = \frac{|P(E)|^2}{|P(E)|^2 + |Q(E)|^2}, \tag{4}$$

где

$$P(E) = 2\mathbf{u}_r^{\dagger}\mathrm{adj}(\hat{I}E - \hat{H}_0)\mathbf{u}_s, \tag{5}$$

$$Q(E) = \det(\hat{I}E - \hat{H}_{\mathrm{aux}}), \tag{6}$$

$\mathrm{adj}(\hat{M})$ есть присоединенная матрица от матрицы $\hat{M}$, а $\hat{H}_{\mathrm{aux}} = \hat{H}_0 + i\hat{\Gamma}_s - i\hat{\Gamma}_r$ – неэрмитовый вспомогательный гамильтониан [18]. Подставляя (1)–(3) в (5) и используя стандартный подход для вычислений с блочными матрицами, для рассматриваемой бициклической структуры можно получить:

$$\begin{gathered}
P(E) = 2\gamma_s\gamma_r\{u_1u_2\tau_{12}^{(1)} \cdot \ldots \cdot \tau_{N_1-1,N_1}^{(1)}[D(\hat{H}_2)D(\hat{H}_3) - w_1^2 D(\hat{H}_3^{>})D(\hat{H}_2^{<m})D(\hat{H}_2^{>m}) - \\
- w_2^2 D(\hat{H}_3^{<})D(\hat{H}_2^{<n})D(\hat{H}_2^{>n}) - 2w_1w_2 D(\hat{H}_2^{<m})D(\hat{H}_2^{>n})\tau_{12}^{(3)} \cdot \ldots \cdot \tau_{N_3-1,N_3}^{(3)}\tau_{m,m+1}^{(2)} \cdot \ldots \cdot \tau_{n-1,n}^{(2)} + \\
+ w_1^2w_2^2 D(\hat{H}_2^{in})D(\hat{H}_2^{<m})D(\hat{H}_2^{>n})D(\hat{H}_3^{in})] + \\
+ \nu_1\nu_2\tau_{12}^{(2)} \cdot \ldots \cdot \tau_{m-1,m}^{(2)}\tau_{n,n+1}^{(2)} \cdot \ldots \cdot \tau_{N_2-1,N_2}^{(2)} D(\hat{H}_1)[\tau_{m,m+1}^{(2)} \cdot \ldots \cdot \tau_{n-1,n}^{(2)} D(\hat{H}_3) + \\
+ w_1w_2\tau_{12}^{(3)} \cdot \ldots \cdot \tau_{N_3-1,N_3}^{(3)} D(\hat{H}_2^{in})]\}.
\end{gathered} \tag{7}$$

Здесь $D(\hat{H}) = \det(\hat{I}E - \hat{H})$, $\tau_{i,i+1}^{(j)} \in R$ есть туннельный матричный элемент между i-ым и i+1-ым атомом в j-ой линейной части молекулы. Все гамильтонианы в (5) относятся к линейным участкам целиком или к их частям (см. определения на рис. 1(а)).

Предельный случай одноциклической молекулы (без третьего линейного участка в введенных выше обозначениях) соответствует подстановке $w_1 = w_1 = 0$ в (7) и сокращению множителя $D(\hat{H}_3)$, который, очевидно, окажется общим для функций $P(E)$ и $Q(E)$в данном случае. При этом числитель коэффициента пропускания примет вид:

$$P(E) = 2\gamma_s\gamma_r[u_1u_2\tau_{12}^{(1)} \cdot \ldots \cdot \tau_{N_1-1,N_1}^{(1)} D(\hat{H}_2) + \nu_1\nu_2\tau_{12}^{(2)} \cdot \ldots \cdot \tau_{N_2-1,N_2}^{(2)} D(\hat{H}_1)]. \tag{8}$$

Если два линейных участка идентичны: $\hat{H}_1 = \hat{H}_2$ (подключение электродов соответствует обобщенной метапозиции), то выражение (8) можно переписать в виде характеристического многочлена для неэрмитового оператора $\hat{H}_{\text{zero}} = \hat{H}_1 + i\tau_{12}\delta_{i1}\delta_{j1} - i\tau_{21}\delta_{iN_1}\delta_{jN_1}$ [18]. При этом возможно слияние (коллапс) антирезонансов с нулевой прозрачностью в ненулевые минимумы пропускания [18, 19].

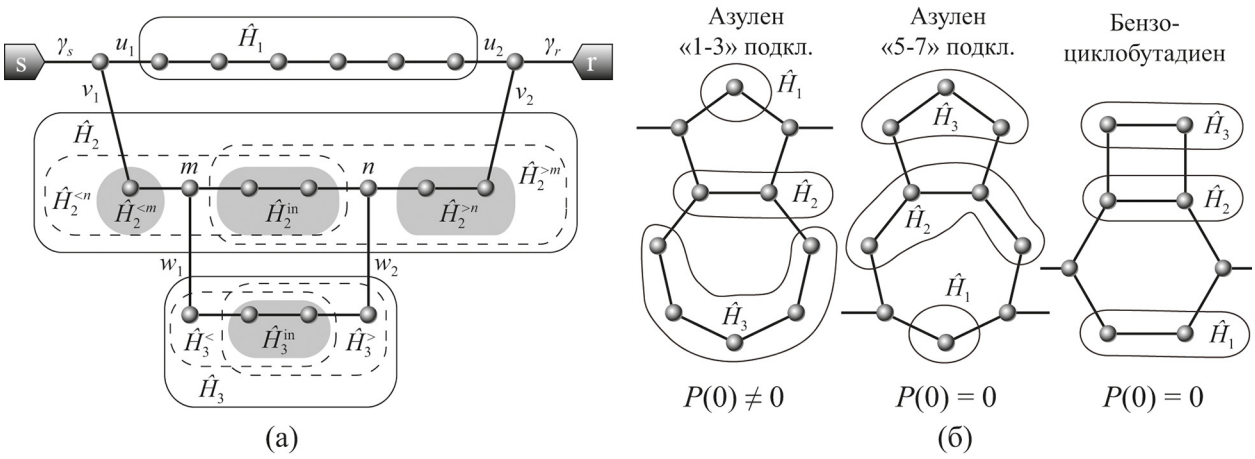


Рис. 1: *(а) общий вид рассматриваемой бициклической структуры с разделением на гамильтонианы ее частей в соответствии с выражением* (7)*; (б) примеры известных из литературы структур с различным подключением к электродам, а также результат предсказания значения числителя туннельной прозрачности. Обозначения типа подключения к азулену сделаны в соответствии с работой* [17].

Качественная оценка наличия ДКИ вблизи уровня Ферми. Считая туннельные матричные элементы во всей молекуле одинаковыми и принимая их за единицу энергии, а также считая энергии электронов на всех p_z-орбиталях атомов углерода равными и принимая их за начало отсчета энергии, выражение (7) можно существенно упростить:

$$P = 2\gamma_s\gamma_r[F_{N_1}(E)F_{N_3}(E) + F_{N_2}(E)F_{N_3}(E)N - F_{N_3-1}(E)(F_{m-1}(E)F_{N_2-m}(E)+$$

$$+F_{n-1}(E)F_{N_2-n}(E)) - 2F_{m-1}(E)F_{N_2-n}(E) + F_{m-1}(E)F_{n-m-1}(E)F_{N_2-n}(E)F_{N_3-2}(E)+$$

$$+F_{N_1}(E)F_{n-m-1}(E)], \tag{9}$$

где

$$F_k(E) = \underbrace{\begin{vmatrix} E & -1 & \dots & 0 \\ -1 & E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & -1 \\ 0 & 0 & -1 & E \end{vmatrix}}_{k} =$$

$$= \frac{1}{2^{k+1}\sqrt{E^2-4}} \left[(E+\sqrt{E^2-4})^{k+1} - (E-\sqrt{E^2-4})^{k+1} \right]. \quad (10)$$

Формула (10) описывает энергетическую зависимость числителя коэффициента прохождения. Корни функции $P(E)$ определяют энергии антирезонансов, если не совпадают с нулями $Q(E)$, что приводит к формированию связанных состояний в континууме [18]. Наиболее наглядным оказывается анализ этого выражения вблизи энергии Ферми, принятой совпадающей с энергией p_z-орбитали на отдельном атоме ($E_F = 0$). В этом случае функция F_k будет равна

$$F_k(0) = \cos\frac{k\pi}{2} \quad (11)$$

и будет принимать, соответственно, только значения 0 и ± 1 в зависимости от остатка от деления числа k на 4. Таким образом, определение наличия/отсутствия ДКИ вблизи энергии Ферми в рассматриваемой модели бициклического соединения сводится к подсчету количества атомов в циклах и их взаимного расположения, а также расположения относительно электродов. Однако в силу наличия 4-х значений функции (11) анализ полного выражения (9) даже при фиксированной энергии $E = E_F = 0$ довольно затруднителен в общем виде. Тем не менее она может быть легко применена для быстрого и наглядного определения ДКИ в конкретной бициклической структуре. На рис. 1(б) приведены структуры бициклических соединений (азулен и бензоциклобутадиен), исследованных в литературе на предмет проявления ДКИ, а также значения числителя коэффициента прохождения в соответствии с развитым в работе подходом. Предсказания простой модели качественно согласуются с результатами более точных аналитических и численных расчетов, а также эксперимента для этих соединений [17, 19] и показывают наличие ДКИ в бензоциклобутадиене при параподключении и в азулене при подключении “5-7”, а также показывают отсутствие ДКИ в азулене при подключении “1-3”.

Аналогичное приближенное рассмотрение числителя коэффициента пропускания для одноциклической структуры (8) дает

$$P(E) = 2\gamma_s\gamma_r[F_{N_1}(E) + F_{N_2}(E)]. \quad (12)$$

Из выражения (12) видно, что $P(0) = 0$, если оба линейных участка имеют нечетное число атомов (размерности $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ нечетны и они имеют собственные значения при $E = E_F = 0$), что, например, имеет место в молекуле бензола при метаподключении электродов: $N_1 = 1, N_2 = 3$. С другой стороны, если размерности $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ имеют разную четность, то $P(0) \neq 0$ и ДКИ вблизи энергии Ферми отсутствует. Подобное поведение имеет место в любой циклической молекуле с нечетным числом атомов в цикле. Если же обе линейные части имеют четное число атомов углерода, то $P(0) \sim (-1)^{N_1/2} - (-1)^{N_2/2}$ и наличие/отсутствие ДКИ зависит уже от остатка от деления чисел $N_{1,2}$ на 4. Так, например, в бензоле при пара- $(N_1 = 2, N_2 = 2)$ и ортоподключении $(N_1 = 0, N_2 = 4)$ ДКИ ожидаемо отсутствует $(P(0) \neq 0)$.

Заключение и обсуждение. В рамках метода Хюккеля в работе получены явные выражения для числителей коэффициента туннелирования через бициклические структуры при связи электродов с одним циклом. В случае одинаковых интегралов перескока и узельных энергий, полученное выражение может быть существенно упрощено, а его нулевое или ненулевое значение вблизи уровня Ферми определено исходя только лишь из количества атомов в циклах и их взаимного расположения, а также расположения относительно электродов. Также рассмотрен и случай одноциклических соединений.

Отметим, что использованный нами простой одночастичный подход (модель Хюккеля) не учитывает кулоновское взаимодействие носителей и электростатические эффекты. Тем не менее, такой подход часто оказывается способным качественно объяснить многие интерференционные явления, полученные при моделировании из первых принципов или наблюдаемые в эксперименте. В том числе и широко изученную экспериментально и численно деструктивную интерференцию в циклических (бензол, азулен) [12, 13] и кросс-сопряженных (ветвящихся) углеводородах [20]. Этот факт, а также простота (по сравнению с первопринципными расчетами) получаемых из модели Хюккеля выводов о природе и свойствах интерференции делают такой одночастичный подход полезным инструментом для формирования качественной картины и выбора молекулярных структур для дальнейших исследований.

Предложенный в настоящей работе метод основан на анализе структуры молекулярного проводника, а не его энергетического спектра [13, 14], что существенно упрощает рассмотрение и возможность дизайна молекул с требуемыми свойствами. С другой стороны, этот метод ограничен определенным классом структур, в отличие от более общего подхода, описанного в работе [16]. Однако подход из работы [16] сформулирован исключительно для единственного значения энергии – энергии Ферми. Подход, предлагаемый

в настоящей работе, конечно, также имеет простую интерпретацию именно при энергии Ферми, но, кроме того, позволяет провести анализ и при любом другом ее значении. Полученный результат представляет интерес для разработки принципиальных структурных моделей перспективных элементов молекулярной электроники.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] F. Evers, R. Korytár, S. Tewari, J. M. Van Ruitenbeek, Rev. Mod. Phys. **92**(3), 035001 (2020). DOI: 10.1103/RevModPhys.92.035001.

[2] J. Prasongkit, A. R. Rocha, RSC Adv. **6**, 59299 (2016). DOI: 10.1039/C6RA06578C.

[3] O. Sengul, J. Völkle, A. Valli, R. Stadler, Phys. Rev. B **105** (16), 165428 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.165428.

[4] P. Trocha, J. Barnas, Phys. Rev. B **85**(8), 085408 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085408.

[5] R. Miao, H. Xu, M. Skripnik, et al., Nano Lett. **18**(9), 5666 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02207.

[6] Z. Chen, I. M. Grace, S. L. Woltering, et al., Nat. Nanotechnol. **19**, 986 (2024). DOI: 10.1038/s41565-024-01633-1.

[7] А. А. Горбацевич, Н. М. Шубин, УФН **188**, 1209 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2017.12.038310.

[8] A. A. Gorbatsevich, G. Ya. Krasnikov, N. M. Shubin, Sci. Rep. **8**, 15780 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-34132-0.

[9] J. N. Randall, J. W. Lyding, S. Schmucker, et al., J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 2764 (2009). DOI: 10.1116/1.3237096.

[10] R. Achal, M. Rashidi, J. Croshaw, et al., Nat. Commun. **9**, 2778 (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-05171-y.

[11] P. Sautet, C. Joachim, Chem. Phys. Lett. **153**(6), 511 (1988). DOI: 10.1016/0009-2614(88)85252-7.

[12] C. J. Lambert, Chem. Soc. Rev. **44**(4), 875 (2015). DOI: 10.1039/c4cs00203b.

[13] Y. Tsuji, K. Yoshizawa, J. Phys. Chem. C **121**(17), 9621 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02274.

[14] S. Gunasekaran, J. E. Greenwald, L. Venkataraman, Nano Lett. **20**(4), 2843 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c00605.

[15] T. Markussen, R. Stadler, K. S. Thygesen, Nano Lett. **10**(10), 4260 (2010). DOI: 10.1021/nl101688a.

[16] Y. Tsuji, R. Hofmann, M. Strange, G. C. Solomon, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **113**(4), E413 (2016). DOI: 10.1073/pnas.1518206113.

[17] J. Xia, B. Capozzi, S. Wei, et al., Nano Lett. **14**(5), 2941 (2014). DOI: 10.1021/nl5010702.
[18] A. A. Gorbatsevich, N. M. Shubin, Phys. Rev. B **96**(20), 205441 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.205441.
[19] N. Shubin, A. Emelianov, Yu. Uspenskii, A. Gorbatsevich, Phys. Chem. Chem. Phys. **23** (37), 20854 (2021). DOI: 10.1039/d1cp02504j.
[20] D. Q. Andrews, G. C. Solomon, R. H. Goldsmith, et al., J. Phys. Chem. C **112**(43), 16991 (2008). DOI: 10.1021/jp805588m.

Поступила в редакцию 22 ноября 2024 г.
После доработки 16 декабря 2024 г.
Принята к публикации 17 декабря 2024 г.