

四端纳米分子桥的量子传输特征^{*}

王利光^{1)†} 李 勇²⁾ 郁鼎文²⁾ 王 军¹⁾

¹⁾ 江南大学理学院, 无锡 214064)

²⁾ 清华大学精密仪器与机械学系, 北京 100084)

(2003 年 8 月 28 日收到, 2004 年 5 月 12 日收到修改稿)

利用基于 Green function 的 Tight-binding 方法, 对由平面共轭分子连结而成的有四个端子的纳米分子桥进行了理论研究和数值模拟, 得出了入射电子通过纳米分子桥传输到各个端点的电子透射概率. 利用 Fisher-Lee 关系式和电子流密度理论, 在透射概率出现峰值的四个能量点 $E = \pm 1.2$, $E = \pm 1.49$ 处计算了分子桥内的电子流分布. 不仅得出了键电子流的最大值, 而且揭示了分子内环路电子流生成和存在是由于分子轨道波函数的位相差使电子流的大小和方向发生变化而引起的.

关键词: 纳米分子桥, 量子传输, 电子透射概率, 环路电子流

PACC: 6146, 6865, 5150, 1460

1. 引 言

分子级电子器件的理论自 1974 年诞生以来^[1], 得到了快速发展^[2,3]. 随着理论研究的不断深入和 STM (scanning tunneling microscopy) 和 AFM (atomic force microscopy) 等实验技术的进步^[4], 使纳米级分子器件的理论基础和制造方法日趋成熟^[5]. 分子线^[6]、纳米级存储器^[7]、分子开关^[8]、逻辑门^[9]、分子二极管^[10]、三极管^[11]和量子点器件^[12,13]等都已经获得成功, 而纳米级具有计算功能的分子逻辑门集成模块也已经实验完成^[14]. 在技术上, 利用有机分子自生成方法可以很好地控制分子器件的生长过程和构型^[15,16], 由此生成的分子器件的导电性已经被证实^[17-19]. 同时, 一些相关的研究也取得了很好的成果, 如单分子传导^[20], 分子耦合界面的传导特性^[21,22], 有机分子传导^[23], 对称分子传导^[24], 长分子线阻抗^[25], 单分子开关^[26], 原子的量子传输^[27]等. 但到目前为止, 多端分子桥的研究尚未见报道. 而在纳米电路中多端连接是必需的, 这自然要由多端分子器件——分子桥来实现, 因此对多端分子桥的传导特性进行研究是有意义的. 本文提出了一个四端分子桥模型, 并对电子在其中的量子传输特性进行

了理论探索. 通过数值计算, 分别得出了定量值和数值模拟结果.

本文提出的分子桥模型如图 1 所示, 由碳原子环所构成的平面共轭分子连结而成, 由原子线构成的四条引线连接着四个端点. 由于分子环中的每个碳原子有 4 个价电子, 分别处于 2S 和 2P 轨道, 其中 3 个是 σ 状态, 只有 1 个是 π 状态, 而分子导电时起主要作用的正是 π 轨道电子, 因此在研究电子传导过程中, 只需考虑每一个碳原子的 π 轨道. 另外, 该分子的 HOMO (high occupied molecular orbital) 与 LUMO (low unoccupied molecular orbital) 之间的能量差较小, 非常适合于电子传导^[28].

在理论计算和数值模拟中, 我们使用了基于 Green function 的紧束缚 (tight-binding) 方法^[29], 利用干涉边界条件^[30], 研究了该分子桥中电子传输的量子特征和电子流的分布. 我们还在电子透射概率峰值的四个能量点 $E = \pm 1.2$ 和 $E = \pm 1.49$ 处对每一个键上的电子流进行了计算和模拟. 全部结果用曲线和模拟图形给出.

2. 模 型

研究所用的纳米分子桥模型如图 1 所示, 由 4

^{*} 国家重点基础研究发展规划 (973 计划) 项目 (批准号: 2003 CB716204), 黑龙江省自然科学基金 (批准号: A200015) 及江南大学科研项目资助的课题.

[†] E-mail: liguangwang586@msn.com, 电话: 0510-5505211.

个苯环形的平面分子连结而成. 每个分子环由 6 个碳原子组成, 原子间的键长度均是 0.14nm. 4 条连接着分子桥体的引线分别由原子线构成. 整个分子桥的长度约为 0.8nm, 宽度约为 0.3nm.

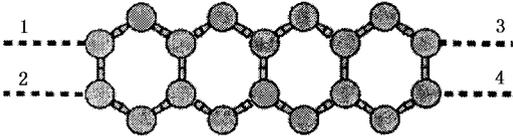


图 1 纳米分子桥模型图

在计算过程中, 分子桥被分成 3 个区域, 它们分别是分子桥体、引线、引线与分子桥体的连接界面. 入射电子通过分子桥的过程本质是电子在引线和桥体中的传输与在连接界面上的散射问题. 这一传输过程的量子特征必须通过求解系统的量子波动方程来实现. 由于只需考虑碳原子的一个 π 轨道电子, 使用基于 Green function 的 tight-binding 方法是合理的. 根据 Fisher-Lee 关系式^[31], 电子通过分子桥的透射概率 $T_{SD}(E)$ 可以表示为

$$T_{SD}(E) = \text{Tr}[\Gamma_S G^R \Gamma_D G^A], \quad (1)$$

其中 G 是从激发点到反应点的 Green function

$$G = [E - H_{op}]^{-1}, \quad (2)$$

其中 E 是电子传输能量, H_{op} 是系统的 Hamiltonian 算子, 满足以下 Schrödinger 方程式:

$$H_{op} \Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha \Psi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (3)$$

其中 $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$ 是系统的波函数. 利用该本征函数, Green function 可以表示为

$$G^{R(A)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_\alpha \frac{\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{E - \epsilon_\alpha \pm i\eta}, \quad (4)$$

其中 $\eta (\eta > 0)$ 是为了满足分子桥的干涉边界条件而加入的微小量, 由(4)式可得出满足 Green function 的波动方程

$$[E - H_{op}(\mathbf{r}) \pm i\eta] G^{R(A)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5)$$

其中

$$H_{op}(\mathbf{r}) = \frac{(i\hbar \nabla)^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (6)$$

势能 $U(\mathbf{r})$ 中已经包含了 sub-band 势能 E_s . 于是方程(5)的矩阵形式很容易被得出

$$[(E \pm i\eta)I - H] G^{R(A)} = I, \quad (7)$$

利用(7)式, 得出了可以数字求解的 Green function

$$G^{R(A)} = [(E \pm i\eta)I - H]^{-1}. \quad (8)$$

方程(1)中的 Γ_S 和 Γ_D 分别是输入线和输出线与分子桥之间的耦合, 具有如下的形式

$$\Gamma_P(i, j) = [\sum_P^R(i, j) - \sum_P^A(i, j)], \quad (9)$$

其中, \sum_P^A 和 \sum_P^R 分别是电子传输的超前自能和推迟自能, 可以分别表示为

$$\sum_P^{R(A)}(i, j) = t^2 g_P^{R(A)}(p_i, p_j), \quad (10)$$

其中 t 表示 i 到 j 点的耦合, 通常被称为跳跃积分. g^R 和 g^A 分别是输入与输出引线的 Green function, 它们具有如下的形式:

$$g_P^{R(A)}(p_i, p_j) = -\frac{1}{t} \sum_m \chi_m(p_i) \times \exp[\pm ik_m a] \chi_m(p_j), \quad (11)$$

其中的 $\chi_m(P)$ 表示传输波 m 的横向分量.

由电子流密度理论可知^[32], 每一个传导通道从 j 到 i 点的电子流密度可以由系统波函数表示出来, 参照 Naganishi 的方法^[33], 得出了每一个分子键上的电子流密度

$$I_{ij} = \frac{4e}{\hbar} \text{Im}[\psi_n^*(i) H_{ij} \psi_n(j)]. \quad (12)$$

用分子轨道 ϕ 作基函数, 将(12)式中的传输波函数展开, 即

$$\Psi_n = \sum_\mu a_\mu \phi_{\mu n}, \quad (13)$$

其中 $a_\mu = |a_\mu| e^{i\theta_\mu}$, θ_μ 是位相角. 将(13)式代入(12)式, 得出如下形式的电子流密度:

$$I_{ij} = \frac{4e}{\hbar} \sum_{\nu, \mu} t_{ij} \phi_\nu \phi_\mu |a_\nu| |a_\mu| \sin(\theta_\nu - \theta_\mu) \quad (14)$$

3. 计算与模拟

利用已经得出的关系式可以实现数值计算. 根据 tight-binding 模型对波函数本征值的要求, 设分子桥和引线中所有原子点的能量是稳定不变的. 同时设键与引线上均为弹性散射而形成普通耦合. 注意到物理模型的真实结构, 即原子线与分子桥之间的连接不会像分子键上耦合的那样紧密, 因此设原子线与分子桥的耦合 $t = 0.8$. 利用这些条件, 完成了图 1 所示分子桥模型的数值计算, 得出该分子桥的电子透射概率与能量的关系, 结果如图 2 所示. 对应电子透射概率最大的四个能量点, $E = \pm 1.2$ 和 $E = \pm 1.49$, 我们计算了分子桥内电子流的分部, 并进行了数值模拟, 其结果如图 3 和图 4 所示. 作为定量比较, 最大的分子键电子流(max bond current)数值也被分别给出. 这里给出的是 1—2, 1—3 和 1—4 端点间的传输特征. 也计算了 2—3, 2—4 和 3—4 端点间

的结果, 由于对称性, 2—3 与 1—4, 2—4 与 1—3 及 3—4 与 1—2 端点间的传输特征是完全相同的, 所以重复性的结果在这里被省略了。

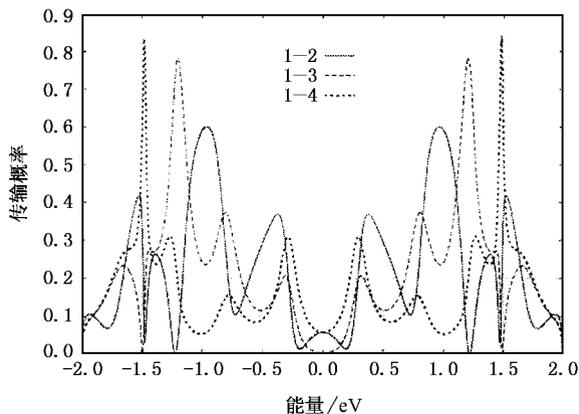


图 2 电子透射概率与能量关系 (1—2, 1—3 和 1—4 分别表示从 1 到 2 端、从 1 到 3 端和从 1 到 4 端的透射概率)

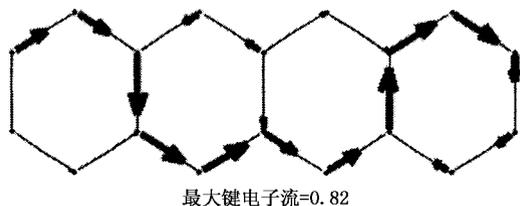


图 3 $E = \pm 1.2$ 时分子桥内的流分部和最大键电子流

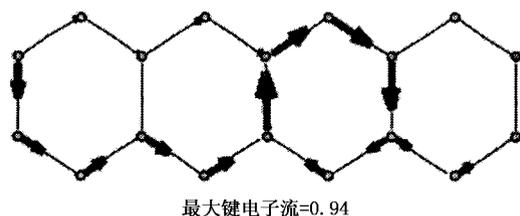


图 4 $E = \pm 1.49$ 时分子桥内的流分部和最大键电子流

4. 结 论

从图 2 可以清楚地看出, 无论对于哪一个传导通路, 在传输电子能量 $E = 0$ 的状态时, 电子通过分子桥的概率很小. 随着能量的绝对值逐渐变大, 通过

分子桥的概率也逐渐变大, 直到与碳原子的共价 π 轨道谐振而达到最大. 透射概率的峰值出现在 $E = \pm 1.49$ 附近, 这正是分子本征能量的位置, 显然这是完全符合物理实际的结果. 图 2 所显示的振荡特性与我们以前所得出的结果一致, 是电子与原子相互作用时粒子性和波动性共同存在的反映^[34]. 图 3 和图 4 分别给出了 $E = \pm 1.2$ 和 $E = \pm 1.49$ 时分子桥内的电子流分部, 其分子键上的最大电子流值分别约为 0.82 和 0.94, 其差值约 0.12. 这说明入射电子的能量越高, 分子键上的电子流就越大, 这也是符合物理实际的. 计算结果的数值显示, 在每一个原子点上电子密度流是符合 Kirchhoff 电子流动量守恒定律的^[35].

电子在分子桥中传输另一个非常重要的特征在图 3 和图 4 中也明显地表示出来. 从图 3 的第二和第四个分子环中, 及图 4 的第三个分子环中可以看到, 除了流出的部分, 还有一个沿着分子环流动的电子流, 通常被称为电子环流 (loop current), 这一现象在我们研究纳米三端分子桥时已经被发现^[36, 37]. Exner 等人指出环电子流会出现在波函数的节点 (nodal point) 附近^[38], 而本文的结果说明 (14) 式中的位相差 $(\theta_v - \theta_u)$ 的变化使电子流的方向和大小发生改变, 其叠加的结果是诱发分子环流的重要原因.

从以上讨论可以看出, 本文得出的理论结果与物理实际符合得很好. 因此这一结果对分子线和分子桥的设计构型与实验研究是有指导意义的, 也是制作其他分子器件的理论基础. 随着 STM 和 AFM 技术的发展, 本文讨论的分子桥的制作也不是遥不可及的事. 另外, 本研究使用的分子模型是构成碳纳米管和 C_{60} 分子球的部分基本单元, 因此本研究结果对碳纳米管和 C_{60} 分子的量子传输特性的研究也是有帮助的. 由于碳纳米管和 C_{60} 分子是制作各种分子器件的基本材料, 这一研究结果就显得更具有实际意义.

作者对日本东京大学大学院物理研究科和东京大学计算中心为本研究提供的方便条件, 田捷教授所给予的有益建议, 田上 规先生给予的计算机技术方面的帮助, 一并表示感谢.

- [1] Aviram A and Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 6849
- [2] Aviram a and Ratner M A 1998 *Molecular Electronics* (New York : Annals of New York Academy of Sciences) [20] Bumm L A *et al* 1996 *Science* **271** 1705
- [3] Joachim C , Gimzewski J K and Aviram A 2000 *Nature* **408** 541 [21] Reed M A *et al* 1997 *Science* **278** 252
- [4] Morita S , Wiesendanger R and Meyer E 2002 *Noncontact Atomic Force Microscopy* (Berlin ; Springer) p11—46 [22] Tagami K , Wang L G and Tsukada M 2004 *Nano Letter* **V4** 209
- [5] Mathur N 2002 *Nature* **419** 573 [23] Samanta M P *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** R7626
- [6] Smit R H M *et al* 2002 *Nature* **419** 906 [24] Datta S and Tian W 1997 *Phys. Rev. B* **55** R1914
- [7] Aviram A 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 5687 [25] Elstner M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7260
- [8] Ramachandran G K *et al* 2003 *Science* **300** 1413 [26] Chen J *et al* 1999 *Science* **286** 1550
- [9] Bachtold A , Hadley P , Nakanishi T and Dekker C 2001 *Science* **294** 1317 [27] Taylor J , Guo H and Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [10] Cui Y and Lieber C M 2001 *Science* **291** 851 [28] 加藤礼三 2001 分子の国の伝導電子(日本 : 岩波書店) p10-35
- [11] Tans S J , Verschueren A R M and Dekker C 1998 *Nature* **393** 49 [29] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*(Cambridge ; Cambridge University Press) p139-148
- [12] Zhao J G , Shao B and Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1355 (in Chinese) [30] Mujica V , Kemp M and Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6856
- [13] Zhu Y and Wang T H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 677 (in Chinese) [31] Fisher D S and Lee P A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 6851
- [竺 云、王太宏 2003 物理学报 **52** 677] [32] Tersoff J and Hamann D R 1985 *Phys. Rev. B* **31** 805
- [14] Huang Y *et al* 2001 *Science* **294** 1313 [33] Taganishi S and Tsugada M 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 3805
- [15] Wang Y L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 877 (in Chinese) [王业亮等 2004 物理学报 **53** 877] [34] Wang L G and Wang J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 66 (in Chinese) [王利光, 王 军 2003 物理学报 **52** 66]
- [16] Dou R F *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 871 (in Chinese) [窦瑞芬等 2004 物理学报 **53** 871] [35] Ruedenberg K and Scherr C W 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1565
- [17] Joachim C *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2102 [36] Wang L G , Tagami K and Tsukada M 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 785
- [18] Andres R P *et al* 1996 *Science* **272** 1323 [37] Wang L G , Tagami K and Tsukada M 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 2779
- [19] Mujica V , Kemp M and Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** [38] Exner P *et al* 1998 *Phys. Lett.* **80** 1710

Quantum transport of four-terminal nano-molecular bridge^{*}

Wang Li-Guang¹⁾ Li Yong²⁾ Yu Ding-Wen²⁾ Wang Jun¹⁾

¹⁾*College of Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214064, China*

²⁾*Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

(Received 28 August 2003 ; revised manuscript received 12 May 2004)

Abstract

The characteristics of quantum transmission through a four-terminal nano-molecular bridge are investigated theoretically by using tight-binding approach, based on the Green's function with only a π orbital per carbon atom at the site. The transmission probabilities of the electrons transported through the molecular bridge to every terminal are obtained. The electronic current distributions inside the molecular bridge are calculated and shown in graphical analogy by the current density method and Fisher-Lee formulism at the energy points $E = \pm 1.2$ and $E = \pm 1.49$ where transmission probabilities show peaks, the maximum bond currents are also presented. It is found that the loop currents in molecules are induced by the phase difference of the molecular orbitals.

Keywords : nano-molecular bridge, quantum transport, electron transmission probability, loop current

PACC : 6146, 6865, 5150, 1460

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB716204), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. A200015) and by Southern Yantze University.