

UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO  
ODDELEK ZA FIZIKO  
FIZIKA - FIZIKA KONDENZIRANE SNOVI

Lara Ulčakar

**STABILNOST MAGIČNIH RAZMERIJ  
PREVODNOSTI MAJHNIH GRAFENSKIH  
SISTEMOV**

Magistrsko delo

MENTOR: prof. dr. Anton Ramšak  
SOMENTOR: doc. dr. Tomaž Rejec

Ljubljana, 2016



## Izjava o avtorstvu in objavi elektronske oblike

Izjavljam:

- da sem magistrsko delo z naslovom *Stabilnost magičnih razmerij prevodnosti majhnih grafenskih sistemov* izdelala samostojno pod mentorstvom prof. dr. Antona Ramšaka in somentorstvom doc. dr. Tomaža Rejca,
- da je elektronska oblika dela identična s tiskano obliko in
- da Fakulteti za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani dovoljujem objavo elektronske oblike svojega dela na spletnih straneh Repozitorija Univerze v Ljubljani.

Ljubljana, dne 8. avgusta 2016

Podpis:



## ZAHVALA

Na prvem mestu se zahvaljujem mentorju Antonu Ramšaku, ki mi je predstavil področji kvantne mehanike in nanofizike ter me nad njima navdušil. Velika zahvala gre somentorju Tomažu Rejcu, brez čigar razumljivih in intuitivnih razlag tematike dela ne bi niti približno toliko razumela. Hvaležna sem še vsem ostalim profesorjem, ki so me v študijskem obdobju naučili osnov tega področja fizike. Velika zahvala tudi Lenartu Zadniku, s čigar pomočjo sem se kočno naučila pravega urejanja znanstvenih besedil. Zahvaljujem se Juretu Kokalju, ki mi je pomagal preveriti veljavnost moje metode izračuna.

Seveda gre ogromna zahvala prijateljem iz različnih krogov, ki so se mi pomagali odklopiti od strokovnega sveta in s katerimi so bila študijska leta zelo zabavno obdobje. Na koncu se zahvaljujem najpomembnejšim, staršema Janezu in Angeliki ter sestrama Iris, Lizi in bratu Leonu. Njihova čustvena podpora in lepi trenutki so ustvarili nenadomestljivo okolje, ki je marsikdaj olajšalo moje delo.



## IZVLEČEK

V delu je obravnavana električna prevodnost skozi koščke grafena, to so molekule, sestavljene iz majhnega števila benzenovih obročev. Za omenjene molekule je značilno, da se v njihovem spektru energij pojavi energijska reža, imenovana HOMO-LUMO, ki spominja na energijsko režo polprevodnikov. V primeru, ko so molekule šibko sklopljene s prevodnimi žicami, katerih Fermijeva energija leži blizu sredine reže HOMO-LUMO, in ko je medelektronska interakcija zanemarjena, za prevodnosti sistemov veljajo zanimive lastnosti, strnjene v pravilu magičnih razmerij. To pravi, da če priključimo prevodne žiče na različna atoma molekule in si zabeležimo prevodnost skozi priključka, so razmerja prevodnosti skozi različne pare priključkov celoštevilska. Ker to velja za vsako molekulo, pravimo tem razmerjem prevodnosti magična razmerja. Pravilo magičnih razmerij je točno pri opisu molekule preko modela tesne vezi in služi kot dober opis realnih molekul. Tema je bila že raziskana v primeru neinteragirajočih elektronov in preko metode gostotnega funkcionala [1, 2]. V tem delu je raziskan vpliv odstopanj parametrov sistema od vrednosti, pri katerih velja pravilo magičnih razmerij. Poudarek je na vplivu medelektronske interakcije, ki je raziskan preko Hartree-Fockove metode. Ta metoda je dobra za opis obravnavanih sistemov, saj je, kot se v delu izkaže, efektivna interakcija med elektroni na priključenih molekulah šibka.

**Ključne besede:** magična razmerja, električna prevodnost, aromatske molekule, reža HOMO-LUMO, simetrija delec-luknja, Landauer-Büttikerjev formalizem, kvantna interferenca, model tesne vezi, Coulombska interakcija, model PPP, Hartree-Fockov približek.

**PACS:** 85.65.+h, 85.85.+j





## ABSTRACT

This work studies electrical conductance through pieces of graphene-like molecules, which are molecules, consisting of small number of benzene rings. Such molecules are similar to semiconductors, for they have in their energy spectrum an energy gap, called the HOMO-LUMO gap. It turns out, that when such molecules are weakly coupled to electrodes, which have the Fermi energy close to the centre of the HOMO-LUMO gap, and when electrons are considered as noninteracting, such systems exhibit interesting electrical properties, summarized in the magic ratio rule. It states, that if we calculate the electrical conductances through the electrodes, which are connected to different pairs of different atoms of the molecule, the ratio of conductances is equal to zero or a natural number. Because this is true for every molecule, we call these ratios the magic ratios. The magic ratio rule is exact for a tight-binding representation of a molecule and a qualitative guide for real molecules. This theme was already researched in the case of noninteracting electrons and with density functional theory [1, 2]. This work studies the effect of small deviations of system's parameters from values, which give rise to magic ratio rule. The emphasis is on the effect of interelectron interaction, which is examined through Hartree-Fock method. This method is suitable for description of such systems because as it turns out, the effective interelectron interaction can be considered as weak.

**Keywords:** magic ratios, electrical conductance, aromatic molecules, HOMO-LUMO gap, particle-hole symmetry, Landauer-Büttiker formalism, quantum interference, tight-binding model, Coulomb interaction, PPP model, Hartree-Fock approximation.

**PACS:** 85.65.+h, 85.85.+j



# KAZALO

Seznam slik	xiii
<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2 Električna prevodnost nanosistemov</b>	<b>5</b>
2.1 Landauer-Büttikerjev formalizem . . . . .	5
2.2 Mehansko nadzorovani lomljivi stiki . . . . .	8
<b>3 Formalni opis sistema</b>	<b>11</b>
3.1 Model tesne vezi in model PPP . . . . .	11
3.1.1 Model tesne vezi . . . . .	11
3.1.2 Model PPP . . . . .	12
3.1.3 Obravnavan sistem . . . . .	13
3.2 Energijski nivoji molekul, reža HOMO-LUMO . . . . .	16
3.3 Simetrija delec-luknja . . . . .	17
3.4 Skrita stanja . . . . .	19
<b>4 Električna prevodnost za sistem brez interakcije</b>	<b>21</b>
4.1 Izračun transmisivnosti . . . . .	21
4.2 Izpeljava pravila magičnih razmerij . . . . .	24
4.3 Izračun pričakovanega števila elektronov . . . . .	25
4.4 Vplivi sprememb parametrov na magična razmerja . . . . .	26
4.4.1 Vpliv končne temperature . . . . .	26
4.4.2 Vpliv spremembe enodelčne energije . . . . .	26
4.4.3 Vpliv močnejše sklopitve $\Gamma$ . . . . .	27
4.4.4 Sprememba enodelčne energije na atomih kontaktov . . . . .	28
4.4.5 Vpliv neničelne $t_2$ . . . . .	29
<b>5 Električna prevodnost: vpliv medelektronske interakcije</b>	<b>31</b>
5.1 Hartree-Fockov približek . . . . .	31
5.2 Vpliv lokalne interakcije . . . . .	34
5.2.1 Pričakovano število elektronov . . . . .	34
5.2.2 Amplituda za skok $t_2 = 0$ . . . . .	35
5.2.3 Amplituda za skok $t_2 \neq 0$ . . . . .	35
5.3 Vpliv interakcije dolgega dosega . . . . .	36
5.3.1 Pričakovano število elektronov . . . . .	37
5.3.2 Korelacije med elektroni . . . . .	38
5.3.3 Razmerja prevodnosti po modelu $U_{i,j}n_in_j$ . . . . .	39
5.3.4 Razmerja prevodnosti po modelu $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$ . . . . .	40

5.4	Primerjava modelov . . . . .	41
5.5	Veljavnost Hartree-Fockovega približka . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Zaključek</b>	<b>45</b>
	<b>Literatura</b>	<b>47</b>

## SEZNAM SLIK

1.1	Na sliki so prikazani benzen (en obroč), naftalen (dva obroča), antraceni (trije obroči) in antrantren (šest obročev). Atomi, ki jih ponazarjajo oglišča, so označeni s števkami s črtico in brez črtice tako, da so najbližji sosedi atoma brez črtice atomi s črtico in obratno. . . . .	2
2.1	Skica nanosistema, skozi katerega opazujemo električni tok. . . . .	5
2.2	Na sliki so prikazani grafi prevodnosti skozi žici v odvisnosti od razmika, če je med žicama zrak (črna), je molekula antrantrena na priključkih 2' – 7 (rdeča) in na priključkih 1 – 5' (modra). Grafa enakih barv pripadeta molekulam antrantrena, ki so raztopljene v mezitilenu oziroma v THF [1]. . . . .	8
2.3	Na sliki je prikazana skica mehansko kontroliranega lomljivega stika. Med koncema žic je vpeta molekula antrantena, skozi katero teče električni tok zaradi električne napetosti med žicama [1, 6]. . . . .	9
3.1	Na sliki je prikazana reža HOMO-LUMO na primeru benzena. . . . .	17
3.2	Na sliki so grafi gostote stanj benzena pri priključkih (a) 1 – 2 in (b) 1 – 2'. . . . .	20
4.1	Na sliki je shema benzena, priključenega na prevodni elektrodi. Sistem je obravnavan z modelom tesne vezi, zato so poleg pririsan parametri modela. . . . .	21
4.2	Električna prevodnost v odvisnosti od $\varepsilon_0$ za (a, b) benzen, (c, d) naftalen in (e, f) antraceni pri priključkih 1 – 1' in 1 – 2', za $t_2 = 0$ (črna krivulja) in $t_2 \neq 0$ (rdeča krivulja). . . . .	23
4.3	Pričakovano število elektronov na celi molekuli v odvisnosti od $\varepsilon_0$ za (a) benzen, (b) naftalen in (c) antraceni. . . . .	26
4.4	Prevodnost kot funkcija enodelčne energije $\varepsilon_0$ za benzen, naftalen in antraceni (z leve proti desni) pri priključkih 1 – 1'. Črne krivulje pripadajo prevodnostim pri $T = 0\text{K}$ , rdeče pa pri sobni temperaturi. Sklopitev z žico je $\Gamma = 0.4t_1$ [17]. . . . .	27
4.5	Magična razmerja pri $T = 0$ za benzen (a), naftalen (b) in antraceni (c) kot funkcije $\varepsilon_0$ . Mesta priključkov so označena ob vsaki krivulji. Razmerja so izračunana z deljenjem prevodnosti skozi priključka na molekuli, ki sta si na molekuli najbolj oddaljena. . . . .	27

4.6	Magična razmerja pri $T = 0$ za benzen (a), naftalen (b) in antracen (c) v sredini reže HOMO-LUMO (polne črte) in za $\varepsilon_0 = t_1/2$ (črtkane črte) kot funkcija sklopitve $\Gamma$ molekule z elektrodo. Mesta priključkov so označena ob vsaki krivulji. Razmerja so izračunana z deljenjem prevodnosti skozi priključka na molekuli, ki sta si najbolj oddaljena na molekuli. . . . .	28
4.7	Razmerja prevodnosti pri $T = 0$ za (a) benzen, (b) naftalen in (c) antracen, ko je enodelčna energija na mestih kontaktov spremenjena za $\varepsilon_1$ (črtkane črte). Za primerjavo so narisana razmerja pri $\varepsilon_1 = 0$ (polne črte). Grafi so narisani pri $V = 1$ in $\varepsilon_0 = 0$ . . . . .	29
4.8	Prevodnosti in razmerja pri $T = 0$ za (a, b) benzen, (c, d) naftalen in (e, f) antracen v odvisnosti od $t_2$ . Priključki so na grafih razmerij označeni zraven pripadajočih krivulj, na grafih prevodnosti veljajo enake zveze med barvami krivulj in priključki. Grafi so pri $V = 1$ in $\varepsilon_0 = 0$ in so kvalitativno enaki grafom za poljuben majhen $V$ . . . . .	30
5.1	Na slikah so predstavljeni grafi povprečnega števila elektronov na cellem (a) benzenu, (b) naftalenu in (c) antracenu pri različnih priključkih. Grafi so izračunani pri $V = t_1$ , za druge $V$ so podobni, le skoki so med stopnicami so manj položni. . . . .	34
5.2	Na slikah so predstavljeni grafi magičnih razmerij v odvisnosti od $U_0$ skozi (a) benzen, (b) naftalen in (c) antracen pri različnih priključkih. Razmerja so izračunana pri $V = t_1$ in $\varepsilon_0 = 0$ , za druge $V$ so grafi enaki. . . . .	35
5.3	Na sliki so predstavljeni grafi razmerij prevodnosti skozi različne priključke na (a, b, c) naftalen in (d, e, f) antracen v odvisnosti od $V$ pri različnih vrednostih interakcije $U_0$ in pri $t_2 = 0.2t_1$ . . . . .	37
5.4	Na slikah so predstavljeni grafi povprečnega števila elektronov na cellem (a) benzenu, (b) naftalenu in (c) antracenu pri različnih vrednostih $U_1$ v odvisnosti od $\varepsilon_0^{ef}$ . Grafi so izračunani pri $U_0 = t_1$ in $V = t_1$ , za druge $V$ so podobni, le hitrejši skoki so med stopnicami. . . . .	37
5.5	Na slikah so predstavljeni grafi števila elektronov na naftalenu na posameznih atomih v odvisnosti od $U_1$ pri $U_0 = t_1$ . Ker je naftalen zrcalno simetričen, je graf zasedenosti atoma 1 enak grafom za atome 3, 3' in 5', graf za atom 1' je enak grafom za 2', 4 in 5, graf za atom 2 pa grafu za atom 4'. . . . .	38
5.6	Na sliki so predstavljeni grafi korelacij med sosednjimi atomi antracena v odvisnosti od $\varepsilon_0^{ef}$ brez (črna), z lokalno (rdeča) in nelokalno interakcijo (vijolična). Ker ima dve osi zrcalne simetrije, se s hitrim razmislekom vidi, da več parom atomov pripadajo korelacije takega tipa. . . . .	39
5.7	Na sliki so predstavljeni grafi prevodnosti in njihovih razmerij skozi različne priključke na (a,b) benzenu, (c,d) naftalenu in (e,f) antracenu v odvisnosti od $U_1$ pri vrednostih $V = t_1, U_0 = t_1$ in $\varepsilon_0 = -U_0/2 - 2U_1$ . Grafi so kvalitativno enaki pri drugih vrednostih parametrov $V$ in $U_0$ . . . . .	40
5.8	Na sliki so predstavljeni grafi razmerij prevodnosti skozi različne priključke na (a) naftalen in (b) antracen v odvisnosti od $V$ pri različnih vrednostih interakcije $U_1$ in pri $U_0 = t_1$ . . . . .	41

5.9	Na sliki so predstavljeni grafi prevodnosti in njihovih razmerij skozi različne priključke na (a) benzenu, (b) naftalenu in (c) antracenu v odvisnosti od $U_1$ pri vrednostih $V = t_1$ in $U_0 = t_1$ . . . . .	42
5.10	Na sliki so predstavljeni grafi prevodnosti skozi različne priključke na (a,b) naftalenu in (c,d) antracenu v odvisnosti od $\varepsilon_0$ pri vrednostih $V = t_1$ , $U_0 = t_1$ in $U_1 = 0.6t_1$ (črtkane črte) in $U_0 = U_1 = 0$ (polne črte). Prevodnosti so izračunane po modelu $(1 - n_i)(1 - n_j)$ (b, d) in po modelu $n_i n_j$ (a,c). . . . .	43
5.11	Na sliki sta prikazana grafa gostote stanj in transmisivnosti skozi naftalen v odvisnosti od $\varepsilon/t_1$ . Modra krivulja označuje rezultate po Hartree-Fockovi metodi, rdeča črtkana pa rezultate preko točne diagonalizacije. Sklopitev z elektrodami je upoštevana perturbativno v najnižjem redu [22]. . . . .	44

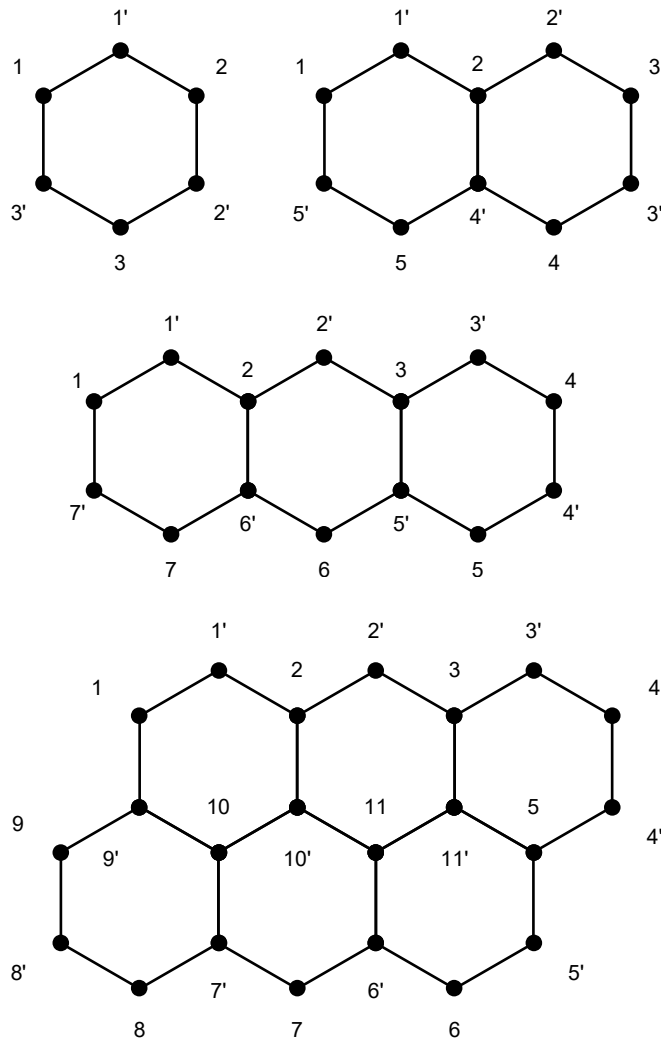




# POGLAVJE 1

## UVOD

Transport električnega naboja skozi aromatske molekule je bil v zadnjih letih deležen velike pozornosti, predvsem zaradi njihove vloge v razvoju molekularnih električnih naprav [1]. Molekule omenjenega tipa so zelo dobro definirane in brez defektov, zato se jih pogosto uporablja za razumevanje električnega transporta v grafenu, katerega si lahko predstavljamo kot neskončno mrežo aromatskih molekul, in na grafenu osnovanih nanostruktur. Ko je molekula priklopljena na prevodne žice, elektroni, ki potujejo iz ene elektrode v drugo, ostanejo med potjo koherentni tudi pri sobnih temperaturah. Zato kvantna interferenca poglobitno vpliva na lastnosti električne prevodnosti aromatskih molekul. Večina teorije in eksperimentov je bila posvečena študiji sistemov pri pogojih, ko se pojavi konstruktivna ali destruktivna interferenca. Konstruktivna se pojavi, ko energija prevodnih elektronov, to je v približku nizke temperature Fermijeva energija elektrod  $\varepsilon_F$ , sovpada z lastno energijo molekule. Destruktivna interferenca se pojavi, ko je valovni vektor prevodnih elektronov take vrednosti, da se deli valovanja, ki potujejo po različnih poteh skozi molekulo, ravno odštejejo med seboj in je tako tok skozi molekulo enak nič. Vendar se ponavadi, če energijski nivoji molekule niso uravnavani preko elektrostatskih vrat, konstruktivna interferenca ne pojavi, saj se kemijski potencial molekule nahaja v reži HOMO-LUMO, ki je molekularni ekvivalent reži med prevodnim in valenčnim pasom v polprevodnikih. Toda tudi, ko je Fermijeva energija prevodnih elektronov na sredini reže HOMO-LUMO, se destruktivna interferenca pojavi. Za predstavo pogojev, pri katerih se to zgodi, si zamislimo molekule kot mreže povezanih mest (to so ogljikovi atomi), kakor je prikazano na sliki 1.1. Mreže aromatskih molekul so *bipartitne*, kar pomeni, da lahko vsako mrežo sestavimo iz dveh podmrež. Mesta ene podmreže označimo s celimi števili s črtico ( $1', 2', 3'$ ), mesta druge pa brez črtice ( $1, 2, 3$ ). Za bipartitno mrežo velja, da je mesto ene podmreže povezano le z mesti druge podmreže in, v primeru neskončne mreže, je število sosednjih mest za vsako mesto enako. Dobro je znano [3], da če sta elektrodi priklopljeni na atoma iste podmreže, se destruktivna interferenca pojavi in električna prevodnost skozi stik je enaka 0. Čeprav elektroni z  $\varepsilon_F$  znotraj reže HOMO-LUMO ne doživijo popolne konstruktivne interference, je v primeru, ko sta elektrodi priključeni na atoma različne podmreže, prepustnost elektronov skozi molekulo neničelna. Izkaže se [1], da velja za te prevodnosti zanimivo pravilo, imenovano *pravilo magičnih razmerij*. To pravi, da so razmerja prevodnosti skozi različne pare priključkov elektrod na določeno molekulo *vedno celoštevilska*, če je v imenovalcu najmanjša neničelna prevodnost. Na primer, če izračunamo električno prevodnost skozi naftalen s priključkoma elektrod na atomih  $x$  in  $y$  in jo delimo z najnižjo neničelno prevodnostjo skozi naftalen s



Slika 1.1: Na sliki so prikazani benzen (en obroč), naftalen (dva obroča), antracen (trije obroči) in antrantren (šest obročev). Atomi, ki jih ponazarjajo ogljšča, so označeni s številkami s črtico in brez črtice tako, da so najbližji sosedi atoma brez črtice atomi s črtico in obratno.

priključkoma na  $x'$  in  $y'$ , bo to razmerje celoštevilsko. Spekter magičnih razmerij raste z velikostjo aromatske molekule in njihove vrednosti niso trivialne. Spektri magičnih razmerij za benzen, naftalen, antracen so zapisani v tabelah 1.1 in 1.2. Pravilo magičnih razmerij natančno podaja razmerja prevodnosti pri opisu sistemov z modelom tesne vezi in v limiti šibke sklopitve z elektrodami, ko se Fermijeva energija le teh nahaja v sredini reže HOMO-LUMO in ko je temperatura sistema enaka 0K. Razmerja prevodnosti so pri tej temperaturi enaka razmerjem transmisivnosti elektronov skozi molekulo pri Fermijevi energiji. Prevodnosti pri sobni temperaturi dobimo z integracijo transmisivnosti po energijah, uteženo z odvodom Fermijeve funkcije. Zaradi tega se lahko pojavijo odstopanja magičnih razmerij od eksperimentalnih meritev, ampak kakor bomo videli, ta niso velika. Pravilo je neodvisno od velikosti reže in od asimetrije kontaktov žic na molekulo. Opravljene so že bile meritve teh razmerij in kar dobro potrjujejo to pravilo. V primeru antrantrena je po pravilu razmerje prevodnosti med priključkoma  $2' - 7$  in  $1 - 5'$  enako 81, eksperiment pa da 79.

Benzen	1	2	3
1'	1	1	1
2'	1	1	1
3'	1	1	1

Naftalen	1	2	3	4	5
1'	4	1	1	1	4
2'	1	1	4	4	1
3'	1	1	1	4	1
4'	1	1	1	1	1
5'	4	1	1	1	4

Tabela 1.1: V tabelah so zapisana magična razmerja v primeru benzena in naftalena.

antraceni	1	2	3	4	5	6	7
1'	9	1	1	1	1	4	9
2'	1	4	4	4	4	16	4
3'	1	1	1	9	9	4	1
4'	1	1	1	1	9	4	1
5'	1	1	1	1	1	4	1
6'	4	1	1	1	1	4	1
7'	9	1	1	1	1	4	9

Tabela 1.2: V tabeli so zapisana magična razmerja v primeru antracena.

To delo je posvečeno študiji vplivov sprememb parametrov sistema na magična razmerja. Ogleдали si bomo, kako nanje vpliva končna temperatura, močnejša sklopitev z elektrodami, deviacija Fermijeve energije elektrod iz sredine reže HOMO-LUMO, sprememba enodelčne energije elektrona na atomu molekule, neničelna amplituda za skok elektronov med drugimi najbližjimi sosedi, poudarek pa bo na vplivu medelektronske interakcije.



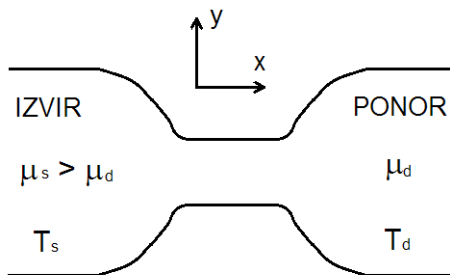
## POGLAVJE 2

# ELEKTRIČNA PREVODNOST NANOSISTEMOV

Želja po vedno večji zmogljivosti računalnikov zahteva vedno manjše komponente električnih vezij. Možna rešitev je izdelava komponent iz majhnega števila atomov. Za opis procesov in tokov v takih električnih vezjih je potreben kvantnomehanski pristop. Velika razlika med klasičnimi vezji in vezji, velikosti par atomov, je v električni prevodnosti. Ta postane pri zelo majhnih skalah sistema kvantizirana, s kvantom prevodnosti enakim  $G_0 = e^2/h = (26 \text{ k}\Omega)^{-1}$  [4], kjer je  $e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ As}$  električni naboj elektrona in  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$  Planckova konstanta. Tako majhna vezja uvrščamo pod nanoelektroniko in cilj današnjega časa je narediti tranzistorje iz majhnega števila atomov, kar bo omogočilo veliko zmogljivejše računalnike in shranjevanje ogromne količine informacije na majhnem prostoru. V tem poglavju je razložena kvantna obravnava prevodnosti nanosistemov in na koncu še opis eksperimentalne izvedbe.

### 2.1 LANDAUER-BÜTTIKERJEV FORMALIZEM

Imejmo nanosistem, ki ga priključimo na dve elektrodi, imenovani izvir in ponor. Ti dve elektrodi si lahko predstavljamo kot dva rezervoarja elektronov, napolnjena do Fermijeve energije  $\varepsilon_F^{s/d}$ . V splošnem sta lahko na različnih temperaturah in kemijski potencial na elektrodi izvir  $\mu_s$  je višji kot na elektrodi ponor  $\mu_d$ , kar določa smer toka elektronov, ki je v tem primeru  $e_x$ . Shema sistema je prikazana na sliki 2.1. Mislimo si, da območje, na katerega je omejeno gibanje elektronov, omejuje nek



Slika 2.1: Skica nanosistema, skozi katerega opazujemo električni tok.

potencial  $V(x, y, z)$ , ki je neskončen zunaj žic. Sistem opiše stacionarna Schrödinger

gerjeva enačba

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \psi(x, y, z) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + H_{yz}(x) \right) \psi(x, y, z) = \\ &= \varepsilon \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Privzemimo, da najdemo lastne rešitve  $\chi_n(y, z; x)$  in lastne energije  $E_n(x)$  Hamiltoniana  $H_{yz}(x)$ . Koordinata  $x$  tu nastopa kot nek dodatni parameter,  $n$  pa je način (kanal) lastne rešitve  $\chi_n(y, z; x)$ . Lastna stanja celotnega Hamiltoniana  $\psi(x, y, z)$  razvijemo po funkcijah  $\chi_n(y, z; x)$ , kjer so koeficienti razvoja seveda odvisni od  $x$

$$\psi(x, y, z) = \sum_n \xi_n(x) \chi_n(y, z; x). \quad (2.2)$$

Ta nastavek vstavimo v enačbo (2.1) in za poenostavitev naredimo še adiabatski približek. Da je ta približek veljaven, se morajo valovne funkcije  $\chi_n(y, z; x)$  dovolj počasi spreminjati s parametrom  $x$ , torej  $\frac{\partial}{\partial x} \chi_n(y, z; x) \approx 0$ . To velja takrat, ko je prehod iz prevodnih žic v nanosistem dovolj počasen v primerjavi z valovno dolžino elektrona. Dobimo enačbo za koeficiente  $\xi_n(x)$ ,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_n(x) \right) \xi_n(x) = \varepsilon \xi_n(x). \quad (2.3)$$

Interpretacija enačbe je ta, da elektron potuje v smeri  $x$  in občuti efektivni potencial  $V_n^{ef}(x) \equiv E_n(x)$ , ki je odvisen od koordinate  $x$  in od načina  $n$  valovne funkcije v prečni smeri. Kakšen je ta efektivni potencial? Vemo, da energija lastnih stanj elektrona, zaprtega v škatli s stranicama  $y, z$  narašča, čim ožja je škatla. V primeru enodimenzionalne potencialne jame je  $E_n \propto 1/W^2$ , kjer je  $W$  širina škatle. To pomeni, da čim ožja je žica pri nekem  $x$ , višje so lastne energije prečnih stanj  $\chi_n(y, z; x)$  in s tem efektivni potencial  $V_n^{ef}(x)$ . Problem smo prevedli na enostavni sipalni problem.

Izračunajmo sedaj električni tok skozi ta sistem. Ker so prevodne žice ravne v smeri  $x$ , velja  $V_n^{ef}(x \rightarrow \pm\infty) = \text{konst}$  in zato lahko tam zapišemo valovno funkcijo z ravnimi valovi. Kot nastavek za koeficiente razvoja  $\xi_n(x)$  zato vzamemo

$$\begin{aligned} \xi_n^s(x) &= \begin{cases} e^{ik_x x} + r_n e^{-ik_x x}, & x \rightarrow -\infty, \\ t_n e^{ik_x x}, & x \rightarrow \infty, \\ \varphi_n(x), & x \in \text{nanosistem.} \end{cases} \\ \xi_n^d(x) &= \begin{cases} e^{-ik_x x} + r'_n e^{ik_x x}, & x \rightarrow \infty, \\ t'_n e^{-ik_x x}, & x \rightarrow -\infty, \\ \varphi'_n(x), & x \in \text{nanosistem.} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\xi_n^s(x)$  opisuje elektrone, ki potujejo iz izvira,  $\xi_n^d(x)$  pa elektrone iz ponora. Koeficient transmisivnosti oz. prepustnosti  $t_n$  predstavlja amplitudo verjetnosti, da je elektron v kanalu  $n$  prepuščen skozi molekulo, koeficient reflektivnosti oz. odbojnosti  $r_n$  pa amplitudo verjetnosti, da je elektron v kanalu  $n$  odbit od molekule nazaj v elektrodo. Iz kvantnomehanskega izraza za tok verjetnostne gostote izračunamo

gostoto električnega toka, jo pointegriramo po celem preseku v ravnini  $y, z$  in dobimo izraz za električni tok, ki ga prenaša elektron z valovnim vektorjem  $k_x \equiv k$  v prečnem načinu  $n$ ,  $I_{n,k} = \frac{e\hbar k}{mL} |t_n(k)|^2 \equiv \frac{e\hbar k}{mL} T_n(k)$ .  $T_n(k)$  je prepustnost sistema. Pri izračunu celotnega toka skozi sistem seštejemo po vseh prispevkih  $I_{n,k}$ , ki pa jih pomnožimo še z verjetnostjo, da je elektron  $(n, k)$  sploh prisoten v elektrodi. Sešteti moramo tudi po spinu  $\sigma$  elektrona. Verjetnost nam podaja Fermijeva funkcija

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (2.5)$$

Seveda k toku skozi sistem prispevajo le elektroni iz elektrode izvir in elektrode ponor z valovnim vektorjem  $k > 0$ . Ta dva tokova se med sabo odštejeta, saj tečeta v nasprotnih smereh. Pri tem še upoštevamo, da je prepustnostni koeficient  $t_n(k)$  enak za elektrone, ki potujejo iz izvira in za elektrone iz ponora. To sledi kot posledica simetrije Hamiltoniana na obrat časa (v primeru odsotnosti magnetnega polja). Tok skozi molekulo je enak

$$I = \frac{e}{h} \sum_{\sigma, n} \int_{\varepsilon_n}^{\infty} d\varepsilon (f_s(\varepsilon) - f_d(\varepsilon)) T_n(\varepsilon). \quad (2.6)$$

Naj bodo kemijski potenciali elektrod

$$\begin{aligned} \mu_s &= \mu_0 + \frac{eU}{2}, \\ \mu_d &= \mu_0 - \frac{eU}{2}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

V primeru, ko sta elektrodi enakih temperatur in ko se njuna kemijska potenciala razlikujeta le za majhno potencialno razliko  $eU$ , je  $(f_s(\varepsilon) - f_d(\varepsilon)) \approx \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) eU$ . Ta funkcija je vrh širine  $4k_B T$ , pri  $T = 0$  je to torej Diracova delta  $\delta(\varepsilon - \mu_0) eU$ . V tej limiti dobimo direktno zvezo med tokom in napetostjo,  $I = GU$ , kjer je  $G$  električna prevodnost sistema,

$$G = G_0 \sum_{\sigma, n} \int_{\varepsilon_n}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) T_n(\varepsilon). \quad (2.8)$$

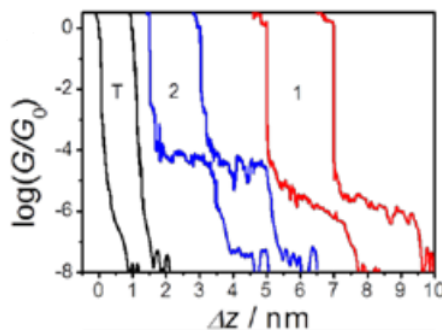
K prevodnosti torej prispevajo vsi odprti kanali  $n$ , to so kanali, ki imajo lastno energijo  $\varepsilon_n$  pod kemijskim potencialom sistema  $\mu_0$ . Obteženi so s prepustnostjo  $T_n(\varepsilon)$ . Formula se imenuje *Landauer-Büttikerjeva formula*. V primeru, da imamo na nanosistem priključenih več priključkov, postane  $G$  tenzor z elementi, ki podajajo prevodnost med dvema priključkoma  $\alpha$  in  $\beta$ ,  $I_\alpha = \sum_\beta G_{\alpha, \beta} U_\beta$ ,

$$G_{\alpha, \beta} = -G_0 \sum_{\sigma, n, m} \int_{\varepsilon_n}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) (\delta_{m, n} \delta_{\alpha, \beta} - |S_{n\alpha, m\beta}(\varepsilon)|^2). \quad (2.9)$$

$\delta_{m, n}$  je Kroneckerjeva delta,  $S_{n\alpha, m\beta}$  pa amplituda verjetnosti, da se elektron, ki potuje po žici  $\beta$  v kanalu  $m$  siplje v žico  $\alpha$  v kanal  $n$ .

## 2.2 MEHANSKO NADZOROVANI LOMLJIVI STIKI

Pri merjenju električne prevodnosti skozi molekule se najprej vprašamo, kako raziskovalcem sploh uspe pripeti molekulo na dve žici. Sledijo postopku, imenovanemu *mehansko nadzorovani lomljivi stiki* [5]. Dve prevodni zlati žici, na koncih debeline le par atomov, najprej razmaknejo na razdaljo, ki je enaka širini molekule, ki jo želijo ujeti med žice. Nato konca žice potopijo v raztopino željenih molekul. Topilo mora biti iz molekul, ki so drugačne velikosti kot željene molekule, da se ne ujamejo molekule topila med žici. Shema mehansko nadzorovanih lomljivih stikov je prikazana na sliki 2.3. Žici razmaknejo na razdaljo atomskega reda tako, da prevodno žico vlečejo toliko časa narazen, dokler se ne zlomi. Razteg žice (oziroma po zlomu žice razdaljo med koncema žic)  $\Delta z$  ves čas kontrolirajo z merjenjem električne prevodnosti žice. Prevodnost je med procesom lomljenja iz dveh režimov. Prvi režim je, ko se žica na okolici stika že tako močno stanjša, da jo obravnavamo kot kvantni točkovni stik. V tem režimu pada prevodnost po stopnicah, velikosti kvanta prevodnosti  $2G_0 = 2e^2/h$ . Prevodnost pada z raztegom  $\Delta z$ , saj se žica tanjša, zaradi česar se poveča energijska razlika med lastnimi energijami Hamiltoniana, ki opiše žico v prečni smeri glede na potek žice. Če opišemo žico v prečni smeri kot neskončno potencialno jamo, se bodo energijske razlike med nivoji večale kot  $1/W^2$  ( $\Delta z$ ), kjer je  $W$  ( $\Delta z$ ) širina žice v prečni smeri. Kot vemo iz Landauer-Büttikerjevega opisa prevodnosti, je prevodnost žice sorazmerna številu kanalov  $M$ ,  $G = G_0 M$ , ki so odprti pri določeni Fermijevi energiji prevodnih žic. Ko zaradi rastočih energij lastnih stanj zaradi tanjšanja žice postane nek kanal energijsko neugoden, se prevodnost zmanjša za  $2G_0$ . Ko pa se prevodnost stika zmanjša pod  $2G_0$ , pa to pomeni, da sta se žici prelomili. Takrat morajo elektroni tunelirati z enega konca na drugega in prevodnost sistema pada eksponentno z razmikom  $\Delta z$ . Razdaljo med žicama se ponavadi uravnava z upogibanjem substrata, na katerem ležita žici. Na tak način se da uravnava razdaljo do  $10^{-12}$  m natančno. Molekulo se na žici pripne tako, da žici na primerni razdalji potopimo v raztopino z željenimi molekulami. Na sliki 2.2 je prikazan primer merjenja električne prevodnosti v režimu, ko sta žici že prelomljeni. Črna krivulja predstavlja tipično karakteristiko tuneliranja, to je eksponentni upad z razdaljo. Pri rdečem in modrem grafu opazimo stopnico, kjer je prevodnost pri-

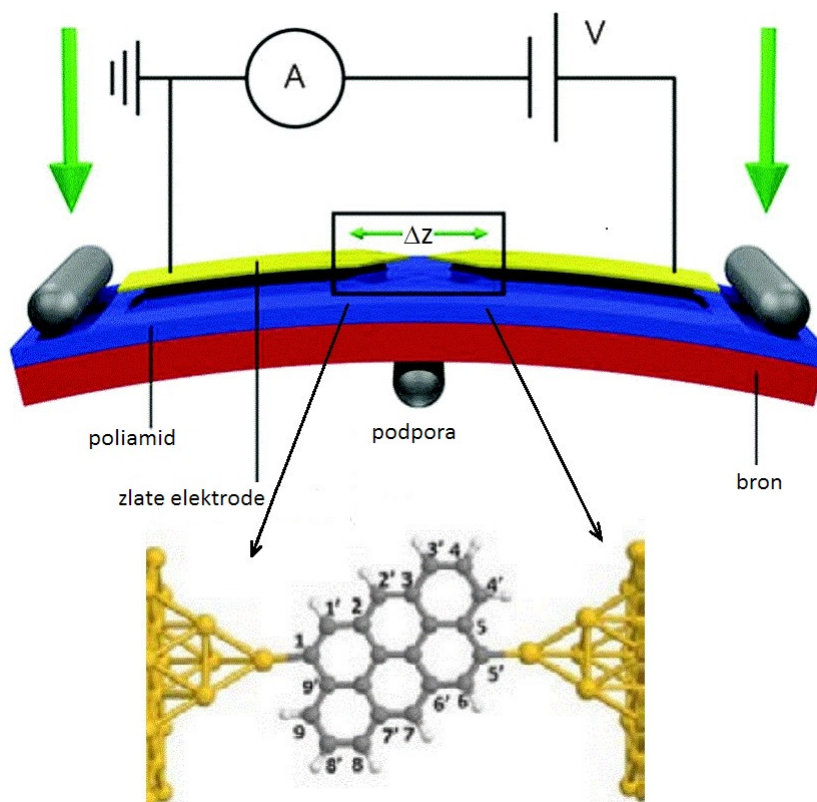


Slika 2.2: Na sliki so prikazani grafi prevodnosti skozi žici v odvisnosti od razmika, če je med žicama zrak (črna), je molekula antrantrena na priključkih 2' – 7 (rdeča) in na priključkih 1 – 5' (modra). Grafa enakih barv pripadeta molekulam antrantrena, ki so raztopljeni v meztilenu oziroma v THF [1].

bližno konstantna. Stopnica se pojavi, ker se med žici ujame molekula antrantrena, ki je pripeta na žici na širšem intervalu razmikov. Pri nižjih razmikih je molekula



upognjena, tik preden pa se stopnica konča, pa je molekula popolnoma raztegnjena. Zato se pri rdečem grafu šele pri višjih razmikih pojavi stopnica, saj je tam molekula priključena na priključka, ki sta bolj narazen kot pri modrem grafu. Pri predstavljenem primeru je bila prevodnost skozi antrantren, tik preden se molekula odcepi od žice, pri priključkih 2'–7 izmerjena  $10^{-4.8 \pm 0.6} G_0$  in pri priključkih 1–5'  $10^{-6.7 \pm 0.7} G_0$ . Tako je magično razmerje prevodnosti teh dveh priključkov približno 79, kar je zelo blizu teoretično napovedane vrednosti 81. Rezultati meritev so bili dobljeni preko statistične obdelave 1000 meritev.



Slika 2.3: Na sliki je prikazana skica mehansko kontroliranega lomljivega stika. Med koncema žic je vpeta molekula antrantena, skozi katero teče električni tok zaradi električne napetosti med žicama [1, 6].



## POGLAVJE 3

# FORMALNI OPIS SISTEMA

V tem poglavju je razloženo teoretično ozadje našega problema. Sistem je sestavljen iz molekule in dveh prevodnih žic. Obravnavamo ga z modelom tesne vezi in ko upoštevamo medelektronsko interakcijo, z modelom Pariser-Parr-Pople (PPP). Modela sta opisana v prvem delu tega poglavja.

### 3.1 MODEL TESNE VEZI IN MODEL PPP

#### 3.1.1 MODEL TESNE VEZI

Model tesne vezi je dober približen opis elektronov v periodičnem potencialu, zato se ga pogosto uporablja za kvalitativen opis sistemov. Elektroni morajo biti za opis s tem modelom močno vezani na atom, kateremu pripadajo, interakcija s stanji in potenciali okoliških atomov pa mora biti majhna. Model opisuje neinteragirajoče elektrone, ki zasedajo zunanje orbitale posameznih atomov in nato skačejo med atomi med prevajanjem. Zunanjo orbitalo opiše valovna funkcija  $\varphi(\mathbf{r})$ , ki je lastno stanje Hamiltoniana  $H_{at}$  izoliranega atoma[7]. Hamiltonian celotne mreže je izražen kot vsota Hamiltonianov izoliranih atomov

$$H(\mathbf{r}) = \sum_i H_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \Delta U. \quad (3.1)$$

$\mathbf{R}_i$  je vektor do pozicije  $i$ -tega atoma,  $\Delta U(\mathbf{r})$  pa je popravek atomskega potenciala, ki je potreben, da dobimo pravi Hamiltonian mreže. Model tesne vezi ima v drugi kvantizaciji zelo preprosto obliko

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \sum_i \varepsilon_{0,i} n_i. \quad (3.2)$$

Verjetnostno amplitudo za skok elektrona med atomoma podaja prekrivalni integral  $t_{i,j}$ <sup>1</sup>, ki ga izračunamo iz prekrivanja atomskih orbital

$$t_{i,j} = - \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d^3r. \quad (3.3)$$

$c_{i,\sigma}^\dagger$  je kreacijski,  $c_{i,\sigma}$  pa anihilacijski operator, ki ustvari oziroma uniči elektron s projekcijo spina  $\sigma$  na mestu  $\mathbf{R}_i$  v stanju  $\varphi$ .  $n_i$  je operator zasedbenega števila

---

<sup>1</sup>Brez izgube splošnosti lahko obravnavamo  $t_{i,j}$  kot realno število.

elektronov na mestu  $\mathbf{R}_i$ ,  $\varepsilon_{0,i}$  pa je enodelčna energija, ki jo ima elektron na izoliranem  $i$ -tem atomu. Znak  $\langle i, j \rangle$  pomeni, da sta  $i$  in  $j$  indeksa najbližjih sosednjih mest. Ker prekrivalni integral (3.3) zelo hitro pada z razdaljo, se ponavadi upošteva le skakanje elektronov med najbližjimi sosedi.

#### LASTNA STANJA ELEKTRONOV NA ENODIMENZIONALNI VERIGI ATOMOV

Preko modela tesne vezi je enostavno izračunati lastna stanja in lastne energije elektronov na enodimenzionalni verigi atomov. Te izračune bomo kasneje uporabili za opis prevodnih elektronov iz žice, ki jo lahko obravnavamo kot enodimenzionalno verigo atomov, in lastnih stanj elektronov na izoliranem benzenu. Hamiltonian tesne vezi enodimenzionalne verige

$$H = -t \sum_{i=1,\sigma}^N c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + \varepsilon_0 \sum_i n_i \quad (3.4)$$

je diagonalen v bazi kanoničnih operatorjev  $c_{k,\sigma}^\dagger$  in  $c_{k,\sigma}$ , ki sta Fourierovi transformaciji  $c_{j,\sigma}$  in  $c_{j,\sigma}^\dagger$  s periodičnimi robnimi pogoji v primeru končnih verig

$$c_{j,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_{k,\sigma} e^{ikj}, \quad c_{j,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_{k,\sigma}^\dagger e^{-ikj}. \quad (3.5)$$

Če vstavimo (3.5) v Hamiltonian, dobimo

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma}, \quad \varepsilon_k = -2t \cos k + \varepsilon_0, \quad (3.6)$$

lastna stanja pa so ravni valovi

$$|\phi_{k,\sigma}\rangle = c_{k,\sigma}^\dagger |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N c_{j,\sigma}^\dagger e^{ikj} |0\rangle. \quad (3.7)$$

Valovni vektor  $k$  je zaradi enoličnosti omejen na interval  $(-\pi, \pi]$  (z drugimi besedami; na prvo Brillouinovo cono) in je diskreten zaradi periodičnih robnih pogojev:  $\psi(j) = \psi(j + N)$ . Zavzema lahko vrednosti  $k \in \{\frac{2\pi}{N}i - \pi, i = 1, \dots, N\}$ . V primeru molekule mu pravimo notranji valovni vektor in ga označimo s  $k_1$ . To oznako naredimo zato, da ga ločimo od valovnega vektorja prevodnih elektronov, ki vpadajo na molekulo s prevodnih žic. Ker so prevodne žice zelo dolge, obravnavamo valovne vektorje elektronov kot zvezne.

Lastna stanja in lastne energije ostalih molekul je težje izračunati, saj nimajo translacijske simetrije. Za njihov izračun je najbolje, da si pomagamo s simboličnim izračunom z računalnikom ali numerično diagonalizacijo Hamiltoniana.

### 3.1.2 MODEL PPP

V sistemih z močno koreliranimi elektroni je potrebno upoštevati medelektronsko interakcijo. Take sisteme dobro in na preprost način opiše *Hubbardov model*. Model je zelo poenostavljen, saj je enak modelu tesne vezi z dodanim členom, ki opisuje

interakcijo med elektroni. Najosnovnejši Hubbardov model opisuje le interakcijo med elektroni, ki se nahajajo na istem atomu. Ta je opisana na zelo enostaven način in sicer tako, da če sta na atomu dva elektrona, se sistemu poviša energija za konstanto  $U_i$ , ki je enaka

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \varphi_{\sigma}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \varphi_{\sigma'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \varphi_{\sigma'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.8)$$

V primeru, ko ne moremo zanemariti interakcije dolgega dosega, pa je za obravnavo primeren *model PPP*, ki upošteva tudi interakcijo med elektroni na različnih atomih. Model vključuje le orbitale  $2p_z$  na ogljikovih atomih, ostale orbitale lahko zanemarimo, saj so ali zasedene z elektroni ali pa je njihova energija tako visoka, da je verjetnost za nahajanje v njih zelo majhna. Sistem opiše Hamiltonian PPP [8, 9]:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + \sum_i \epsilon_{0,i} n_i + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{i,j} n_i n_j. \quad (3.9)$$

$U_{i,j}$  je jakost Coulombske interakcije med elektronoma na mestih  $\mathbf{R}_i$  in  $\mathbf{R}_j$ . Obstaja tudi druga različica zadnjega interakcijskega člena,

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{i,j} (n_i - 1) (n_j - 1). \quad (3.10)$$

Tak model upošteva, da so gradniki mreže pozitivno nabiti ioni, saj so zunanji elektroni delokalizirani. Če je torej na  $i$ -tem mestu en elektron, potem celota ne bo imela električnega naboja in zato elektron na  $j$ -tem atomu ne bo čutil medelektronskega potenciala. Če pa sta na  $i$ -tem in  $j$ -tem atomu po dva elektrona, pa se ta dva sistema odbijata kot dva efektivna elektrona. Če razpišemo Hamiltonian z interakcijo (3.10), vidimo, da je ta Hamiltonian enak Hamiltonianu (3.9) s spremenjenimi enodelčnimi energijami, ki jih označimo z  $\tilde{\epsilon}_{0,i}$

$$\tilde{\epsilon}_{0,i} = \epsilon_{0,i} - \sum_r U_r Z_{i,r}. \quad (3.11)$$

Z  $r$  je označeno število mest, za koliko sta neka atoma oddaljena drug od drugega.  $Z_{i,r}$  je število atomov  $i$ -tega atoma, ki so od njega odmaknjeni za  $r$  mest. Vpliv medelektronske interakcije na razmerja prevodnosti je izračunan po obeh modelih.

### 3.1.3 OBRAVNAVAN SISTEM

Sistem je sestavljen iz aromatske molekule, to je molekule, sestavljene iz majhnega števila benzenovih obročev, in iz dveh žic, ki si ju predstavljamo kot rezervoarja elektronov. Molekule, raziskane v tem delu, so skicirane na sliki 1.1. Aromatske molekule lahko zelo dobro opišemo z modelom PPP, opisanim s (3.9) in (3.10). Elektroni, ki so bistveni za električne lastnosti teh molekul, prihajajo iz  $2p_z$  orbital izoliranega ogljika. V molekulah pa postanejo ti elektroni delokalizirani po celi molekuli. Model obravnavamo v bazi  $\phi_i(\mathbf{r}) = p_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ ,  $i \in \{1, \dots, N = \text{število atomov}\}$ .

AMPLITUDA ZA SKOK  $t_{i,j}$ 

Amplituda  $t_{i,j}$  je odvisna od tega, kateri del sistema opisuje. Povedano z drugimi besedami, upoštevati moramo, da je amplituda različna med sosednjimi atomi na žicah, med atomi na molekuli in med sosednjima atomoma na žici in molekuli. Slednjo označimo s  $t_{i,j} = V$ . Zavedati se moramo, da ko govorimo o sklopitvi sistema žic z molekulo, je prava količina, ki opiše sklopitev,

$$\Gamma = \frac{4V^2}{t_0} \quad (3.12)$$

in ne  $V$ , saj ta vsebuje razmerje amplitude za skok med atomoma na žici in med atomom žice in molekulo. Resonance v prevodnosti so pri  $T = 0$  širine  $\Gamma$ . Limita šibke sklopitve se nanaša na  $\Gamma \ll t_1$  in ne na  $V$ .  $t_{i,j}$  na različnih mestih označimo s

$$t_{i,j} = \begin{cases} t_0, & i, j \in \text{žica, najbližja sosed,} \\ t_1, & i, j \in \text{molekula, najbližja sosed,} \\ V, & i \in \text{žica, } j \in \text{molekula,} \\ t_2, & i, j \in \text{molekula, 2. najbližja sosed.} \end{cases} \quad (3.13)$$

Ker se nočemo ukvarjati s podrobnostmi energijskih pasov elektrod, jih opišemo z najbolj enostavnim modelom širokega ravnega pasu. Tak model dosežemo, če postavimo parametre  $t_1 \ll t_0$ . Tako je zato, ker ima disperzijska relacija  $\varepsilon(k)$  obliko kosinusa, vendar ker se energije prevodnih elektronov nahajajo na intervalu  $(-2t_0, 2t_0)$ , ki je veliko širši od intervala lastnih stanj na molekuli, ki je približno  $(-t_1, t_1)$ , izgleda ta za dogajanje na molekuli kot raven in neskončno širok. Pri izračunih je parameter  $t_0$  vedno nastavljen na  $t_0 = 10t_1$ , saj je tako že izpolnjena limita ravnega energijskega pasu. Pri raziskovanju vplivov spremembe parametrov sistema na razmerja prevodnosti je včasih opuščena omejitev, da lahko skačejo elektroni le med najbližjimi mesti.  $t_2$  je bil pri izračunih enak 0, razen ko je obravnavan vpliv  $t_2$  na razmerja prevodnosti. Vrednost eksperimentalno izmerjenega prekrivalnega integrala je za benzen enaka  $t_1 = 2.54 \text{ eV}$  in za grafen  $t_1 = 2.80 \text{ eV}$  [10]. Amplituda za skok med drugimi najbližjimi sosedi naj bi se nahajala na intervalu  $t_2 \in [0.02t_1, 0.2t_1]$ .

## MEDELEKTRONSKA INTERAKCIJA

Po Landauovi teoriji Fermijeve tekočine je treba upoštevati medelektronsko interakcijo med elektroni blizu Fermijeve površine le na molekuli, med elektroni na prevodnih žicah pa jo zlahka zanemarimo [11, 12]. Predstavljajmo si, da imamo  $N$  elektronov v prevodni žici, ki zapolnijo stanja do  $\varepsilon_F$ . Ta elektronska stanja pripadajo neinteragirajočemu Hamiltonianu, zato niso več lastna stanja Hamiltoniana z medelektronsko interakcijo, tako da se bodo elektroni iz teh stanj po nekem življenjskem času sipali. Recimo, da imamo le en elektron v stanju z energijo  $\varepsilon_1$  malo nad  $\varepsilon_F$ . Do sipanja bo prišlo, če bo elektron interagiral z drugim elektronom z energijo  $\varepsilon_2$ , ki je manjša od  $\varepsilon_F$ , saj so le ta stanja zasedena. Po Paulijevem izključitvenem načelu se elektrona lahko sipljeta v nezasedeni stanji, katerih energiji  $\varepsilon_3$  in  $\varepsilon_4$  sta nad  $\varepsilon_F$ . Ko je  $\varepsilon_1$  točno enak  $\varepsilon_F$ , morajo biti  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  in  $\varepsilon_4$  po prej navedenih pogojih za sipanje tudi enake  $\varepsilon_F$ . Dovoljeni valovni vektorji elektronov 2, 3 in 4 torej zasedajo območje v  $\mathbf{k}$  prostoru z volumnom nič (Fermijeve površina), zato prispevajo infinitizimalno malo k integralu, ki nam da verjetnost za sipanje. Posledično je življenjski

	Benzen	Grafen
$U_0/t_1$	3.96	3.63
$(U_1, U_2)/t_1$	2.83, 2.01	2.03, 1.45
$(U_3, U_4)/t_1$	1.80, –	1.32, 1.14
$U^*/t_1$	1.2	$1.6 \pm 0.2$

Tabela 3.1: V drugem stolpcu so navedene različne jakosti medelektronske interakcije za benzen, v tretjem pa za grafen. V spodnji vrstici je navedena efektivna lokalna Coulombska interakcija.

čas elektrona na Fermijevi površini pri  $T = 0$  neskončen, torej do interakcije med elektroni ne pride.

Poglejmo si, kako je z interakcijo med elektroni na aromatski molekuli. Jakost interakcije med elektroni na istem atomu je neodvisna od atoma,  $U_i = U_0$ . Medelektronska interakcija med atomi na različnih mestih  $U_{i,j}$  je parametrizirana tako, da se pri velikih razdaljah med atomi  $r_{i,j}$  obnaša kot  $e^2/r_{i,j}$  in da se lokalno ujema z  $U_0$ .  $r_{i,j}$  je razdalja med atomoma na mestih  $i$  in  $j$ . V *Ohnovi interpolaciji* [13] je podana z

$$U_{i,j}(\varepsilon) = \frac{U_0}{\sqrt{1 + (\alpha\varepsilon r_{i,j})^2}}, \quad (3.14)$$

kjer je  $\alpha = U_0/e^2$ . Parameter  $\varepsilon$  določa doseg interakcije; za  $\varepsilon \rightarrow \infty$  je interakcija povsem lokalna, za  $\varepsilon = 0$  pa je popolnoma nelokalna, saj sploh ne pada z razdaljo. Priporočljiva vrednost za benzen je  $\varepsilon = 1$  [14], kar lahko kot dober približek uporabimo tudi za malo večje molekule. Uveljavljene vrednosti jakosti Coulombske interakcije so zapisane v tabeli 3.1 [10]. Jakost interakcije med elektronoma na najbližjih atomih označimo z  $U_1$ , na drugem najbližjem  $U_2$ , na tretjem  $U_3$  in na četrtem  $U_4$ .

Kot lahko razberemo iz tabele 3.1, je jakost interakcije na aromatskih molekulah precej visoka, kar načeloma onemogoči dobro simulacijo preko metod v limiti šibke interakcije, kot je na primer Hartree-Fockova metoda, preko katere so dobljeni izračuni v tem delu. V limiti močne lokalne interakcije se elektroni obnašajo kot lokalni magnetni momenti in pri dovolj nizkih temperaturah lahko nastopi Kondov pojav, česar pa Hartree-Fockova metoda sploh ne more napovedati. Iz zagate nas reši dejstvo, da so efektivne jakosti interakcije v resnici precej manjše. Razloga za to sta dva:

- *Interakcija dolgega dosega efektivno zmanjša jakost lokalne interakcije:* v članku [10] je pokazano, da se za translacijsko invariantne sisteme da zelo dobro prevesti Hamiltonian sistema z interakcijo dolgega dosega na efektivni Hamiltonian z lokalno interakcijo  $U^*$ :

$$H \longrightarrow H^* = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U^* \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (3.15)$$

Efektivna lokalna interakcija je izbrana tako, da je gostotni operator  $\rho^* = 1/Z^*e^{-\beta H^*}$  nadomestnega sistema, kjer je  $Z^* = \text{tr}e^{-\beta H^*}$ , čim bolj podoben točnemu gostotnemu operatorju  $\rho$ . V precej veliki okolici polzapolnjenega režima molekule  $U^*$  znaša le polovično vrednost originalne  $U_0$ , v primeru benzena pa celo manj kot  $1/3$  vrednosti. Ta efekt si intuitivno lahko razložimo tako, da če imamo le lokalno interakcijo  $U^*$ , bo dvojna zasedenost nekega atoma povišala energijo sistema za  $U^*$ , tako da bo drugi elektron raje skočil na sosednje prazno mesto. V primeru originalnega nelokalnega Hamiltoniana dvojna zasedenost poviša energijo za  $U_0$ , vendar če drugi elektron skoči na sosednje prazno mesto, se energija sistema poviša za  $U_1$ . Od tod je jasno, da je narastek energije zaradi dvojne zasedenosti nekega atoma po nadomestnem lokalnem modelu ekvivalenten  $U^* \approx U_0 - U_1$ . To je seveda približen rezultat, saj lahko elektron z dvojnosednega atoma namesto na sosednji atom skoči tudi na bolj oddaljene atome, kjer je prirastek energije drugačen. Ta prevedba velja le za translacijsko invariantne sisteme, saj imajo v nasprotnem primeru atomi različno število najbližjih sosedov in je zato verjetnost za skok elektrona na sosednji atom različna za posamezne atome. Ker noben izmed obravnavanih sistemov razen benzena nima translacijske simetrije, ta prevedba za njih ne velja točno. Vseeno pa lahko to uporabimo kot argument, da so vrednosti efektivne interakcije manjše in je zato izračun preko Hartree-Fock metode smiselna. V izračunih večinoma upoštevamo le interakcijo med elektroni na istem mestu in na sosednjih mestih, saj s tema dvema že dobro zajamemo glavne vplive na spremembo razmerij prevodnosti.

- *Senčenje jakosti interakcije zaradi prevodnih elektrod* [15]: Ker so elektrode prevodne, se bo v skladu z nabojem, ki se nahaja na molekuli, na elektrodah inducirala zrcalni naboj. Ta zmanjša jakost električnega polja in s tem jakost Coulombske interakcije med elektronom na molekuli. Zmanjšane jakosti interakcije  $U_0, U_{i,j}$  izračunamo preko reševanja elektrostatskega problema.

#### ENODELČNA ENERGIJA $\varepsilon_{0,i}$

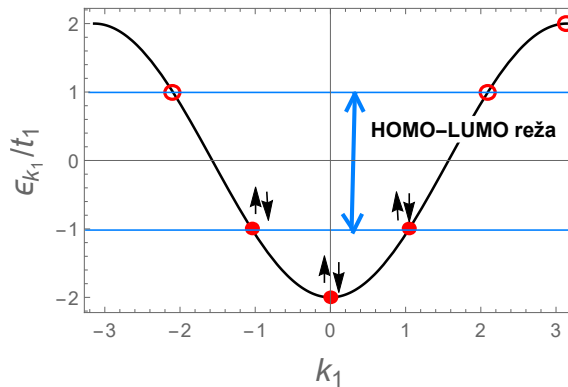
Enodelčna energija elektronov na atomih je v osnovi enaka lastni energiji elektrona v orbitali  $2p_z$   $i$ -tega atoma, enodelčno energijo na elektrodah pa postavimo na 0. Ker so v osrednjem delu naloge molekule, sestavljene iz enakih atomov, je  $\varepsilon_{0,i} \equiv \varepsilon_0$  enaka na vseh atomih. Enodelčno energijo lahko poljubno spreminjamo tako, da pod molekulo postavimo elektrodo, priključeno na napetost  $V_g$ . Enodelčna energija elektrona na atomu se spremeni za  $\Delta\varepsilon_0 \propto -e\Delta V_g$ . Na tak način seveda ne moremo spremeniti enodelčne energije na samo enem atomu, saj je eksperimentalno težko narediti tako lokalizirano električno polje, da bi vplivalo le na en atom. Energijo na enem atomu lahko spremenimo tako, da en ogljikov atom na molekuli zamenjamo z drugim atomom, recimo dušikovim [2].

## 3.2 ENERGIJSKI NIVOJI MOLEKUL, REŽA HOMO-LUMO

V izolirani aromatski molekuli imajo atomi ogljika šest elektronov, ki se v osnovnem stanju molekule nahajajo v stanjih z najnižjimi energijam. Na nekem ogljikovem atomu sta torej dva elektrona v orbitali  $1s$  in po en elektron v orbitalah  $2s, 2p_x, 2p_y$



in  $2p_z$ . Orbitala  $2p_z$  ima od teh najvišjo energijo, zaradi tega elektron, ki se nahaja v njej, prispeva k električni prevodnosti molekule. Ostale orbitale, kot na primer  $3s$ ,  $3p_x$ , ..., imajo lastno energijo precej višjo od energije orbitale  $2p_z$  in je zato zelo majhna verjetnost, da bi se elektron nahajal v eni izmed njih. Pri opisu električnih lastnosti molekule lahko zato kar pozabimo na elektrone, vezane v orbitalah z energijami pod energijo orbitale  $2p_z$ , prav tako pa lahko zanemarimo možnost nahajanja v orbitalah z višjo energijo od energije orbitale  $2p_z$ . Lastna stanja elektrona na aromatski molekuli opišemo v bazi orbital  $2p_z$  posameznih ogljikovih atomov. Lastnih stanj elektrona na molekuli je torej toliko, kolikor je atomov, saj je teh toliko kot baznih stanj. Energijskih nivojev je lahko manj kot lastnih stanj, saj so nekatera degenerirana. Molekule so v polzapolnjenem režimu, kar pomeni, da so pri nizkih temperaturah vsa lastna stanja z lastnimi energijami v nižji polovici celega energijskega območja dvojno zasedena, stanja z energijami v višji polovici pa so prazna. HOMO je okrajšava za "highest occupied molecular orbital", LUMO pa za "lowest unoccupied molecular orbital". Območje energij med njima se imenuje reža HOMO-LUMO. HOMO nivo v organskih sistemih je približno ekvivalenten maksimumu valenčnega pasu pri anorganskih polprevodnikih. Enaka analogija velja za LUMO nivo in minimum prevodnega pasu. Na sliki 3.1 so prikazani energijski nivoji na benzenu in območje reže HOMO-LUMO. V tabeli 3.2 je napisano energijsko



Slika 3.1: Na sliki je prikazana reža HOMO-LUMO na primeru benzena.

območje reže HOMO-LUMO za različne molekule.

Molekula	HOMO-LUMO, $t_2 = 0$	HOMO-LUMO, $t_2 = 0.2t_1$
benzen	$(-t_1 + \varepsilon_0, t_1 + \varepsilon_0)$	$(-t_1 + t_2 + \varepsilon_0, t_1 + t_2 + \varepsilon_0)$
naftalen	$(-0.618t_1 + \varepsilon_0, 0.618t_1 + \varepsilon_0)$	$(-0.294t_1 + \varepsilon_0, 0.942t_1 + \varepsilon_0)$
antracen	$(-0.414t_1 + \varepsilon_0, 0.414t_1 + \varepsilon_0)$	$(-0.042t_1 + \varepsilon_0, 0.786t_1 + \varepsilon_0)$

Tabela 3.2: V tabeli je zapisan interval reže HOMO-LUMO pri različnih molekulah.

### 3.3 SIMETRIJA DELEC-LUKNJA

Simetrija na transformacijo delec-luknja je zelo pomemben koncept pri razumevanju lastnosti sistemov. Pri tem delu je zelo pomemben za razumevanje sprememb

razmerij prevodnosti. Če ima sistem simetrijo delec-luknja, se obnaša enako, ne glede na to ali mu en elektron vzamemo ali pa mu enega dodamo. Simetrija delec-luknja povzroči simetričnost funkcij, ki opisujejo sistem, glede na simetrično točko delec-luknja. Posledica tega je, da je v tej točki dosežen popoln polzapolnjen režim, kar pomeni, da je na vsakem atomu v povprečju točno en elektron. To sledi iz dejstva, da je pričakovano število elektronov na  $i$ -tem atomu enako integralu spektralne funkcije:

$$\langle n_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \rho_i(\varepsilon) d\varepsilon \stackrel{k_B T \rightarrow 0}{=} \int_{-\infty}^{\mu=0} \rho_i(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.16)$$

$\mu$  je kemijski potencial na molekuli,  $f(\varepsilon)$  je Fermi-Diracova funkcija,  $\rho_i(\varepsilon)$  pa je spektralna funkcija na  $i$ -tem atomu, ki je simetrična okrog  $\mu = 0$ , če se ta nahaja na simetrični točki delec-luknja. Ker sta lahko na enem atomu največ dva elektrona, bo celoten integral spektralne funkcije enak 2. Ker pa je ta simetrična glede na  $\mu = 0$ , bo njen integral na  $(-\infty, 0]$  ravno polovica, torej točno 1. Ta koncept bo kasneje zelo pomemben za razumevanje sprememb razmerij prevodnosti.

#### POGOJI ZA SIMETRIJO DELEC-LUKNJA HAMILTONIANA PPP

Transformacija delec-luknja  $\mathcal{P}$  je definirana tako, da na fermionski operator  $c_{i,\sigma}^\dagger$  in na vakuum deluje kot

$$\begin{aligned} \mathcal{P} c_{i,\sigma}^\dagger \mathcal{P}^{-1} &= c_{i,\sigma}, \\ \mathcal{P} |0\rangle &= \prod_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger |0\rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Kreacijski operator pretvori v anihilacijskega, iz vakuuma pa stanje, polno zasedeno z elektroni. Če delujemo s transformacijo na eno mesto, zasedeno z enim elektronom, nam orbne spin na mestu:  $\mathcal{P} c_{i,\sigma}^\dagger |0\rangle = c_{i,-\sigma}^\dagger |0\rangle$ . Pogledali si bomo, kdaj ima model PPP simetrijo delec-luknja. To bomo pokazali v primeru  $U_{i,j} n_i n_j$  interakcije, dokaz za  $U_{i,j} (n_i - 1) (n_j - 1)$  je podoben. Transformiran Hamiltonian PPP je enak:

$$\begin{aligned} H' = \mathcal{P} H \mathcal{P}^{-1} &= \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U_0 \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{i,j} n_i n_j + \\ &+ \sum_i \left( \varepsilon_{0,i} + \frac{U_0}{2} + \sum_r Z_{i,r} U_r - \left[ \varepsilon_{0,i} + U_0 + 2 \sum_r Z_{i,r} U_r \right] n_i \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

$Z_{i,r}$  je število  $r$ -tih najbližjih sosedov atoma  $i$ , torej  $Z_{i,2}$  je število drugih najbližjih atomov atoma  $i$ .  $U_r$  je jakost interakcije med atomoma, oddaljena za  $r$  mest. Vidimo, da ima transformiran Hamiltonian zelo podobno obliko kot originalen, razlikuje se le v predznaku pred amplitudo za skok  $t_{i,j}$  in v četrtem členu, ki vsebuje enodelčno energijo na  $i$ -tem atomu. Predznak pred amplitudo za skok lahko spremenimo tako, da mrežo atomov razdelimo na bipartitni podmreži  $A$  in  $B$  in nato na podmreži  $A$  definiramo bazna stanja  $c_{i,\sigma}^\dagger |0\rangle$  tako kot prej, na podmreži  $B$  pa jih pomnožimo s faktorjem  $-1$ . Ker je  $t_{i,j}$  prekrivalni integral med sosednjima atomoma,

ki sta iz različnih podmrež, dobi pri tako definirani bazi predznak minus. Četrty člen v  $H'$  z enodelčno energijo pa je enak členu v  $H$  natanko tedaj, ko je

$$\varepsilon_{0,i} = -\frac{U_0}{2} - \sum_j Z_{i,j} U_{i,j}. \quad (3.19)$$

Pri taki vrednosti parametrov ima sistem torej simetrijo delec-luknja. Ko ni interakcije, je simetrična točka delec-luknja pri  $\varepsilon_{0,i} = 0$ . To pa je ravno takrat, ko Fermijeva energija prevodnih elektronov sovпада s sredino reže HOMO-LUMO. V interagirajočem primeru je simetrijo delec-luknja težje doseči. V primeru molekul, kjer atomi nimajo enakega števila sosedov, torej ko  $Z_{i,j} \neq Z_j$ , bi za simetrijo delec-luknja morali nastaviti na atomih molekule različne enodelčne energije  $\varepsilon_{0,i}$ , kar pa je eksperimentalno težko narediti. Prav tako sistem, ki ima neničeln  $t_2$ , nima simetrije delec-luknja, saj ne moremo uvesti tako razdeljene mreže, ki ima na različnih podmrežah bazna stanja pomnožena s faktorjem  $-1$ , tako da bi se dalo pretvoriti v  $H'$  hkrati  $t_1 \rightarrow -t_1$  in  $t_2 \rightarrow -t_2$ . Drugačne rezultate dobimo s podobnim dokazom pri modelu interakcije  $U_{i,j} (n_i - 1) (n_j - 1)$ . Pri tem modelu velja, da če je  $t_2 = 0$  in če je enodelčna energija  $\varepsilon_{0,i} = -U_0/2$ , je potem sistem ne glede na translacijsko invarianco simetričen na transformacijo delec-luknja.

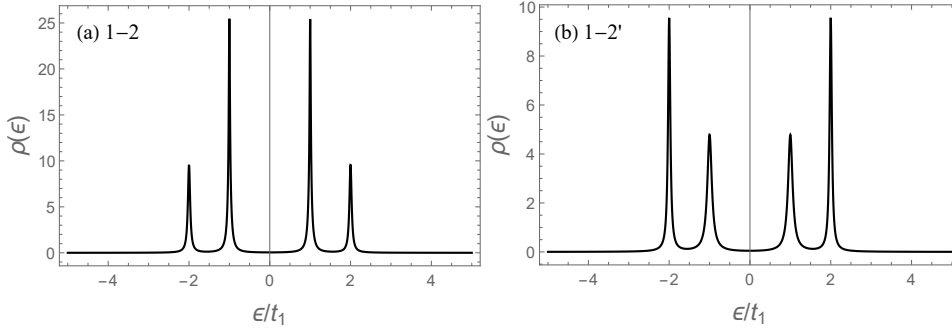
Povzemimo pogoja, pri katerih sistem ni invarianten na transformacijo delec-luknja:

- ko  $t_2 \neq 0$ ,
- pri obeh modelih pri lokalni interakciji in pri modelu  $U_{i,j} (n_i - 1) (n_j - 1)$  pri interakciji dolgega dosega, ko  $\varepsilon_{0,i} \neq -U_0/2$ ,
- pri modelu  $U_{i,j} n_i n_j$ , ko interakcija dolgega dosega ni nič  $U_{i,j} \neq 0$ , v primeru, da imajo atomi molekule različno število sosedov, torej ko  $\varepsilon_{0,i} \neq -U_0/2 - \sum_r Z_r U_r$ , kjer je  $r$  število mest od  $i$ -tega atoma.

### 3.4 SKRITA STANJA

Obravnavane molekule, opisane z modelom PPP ali modelom tesne vezi, so verige atomov brez zunanjih elektronov, ko jih priključimo na prevodne žice, pa se elektroni iz njih razporedijo po molekuli. Ko sklopimo molekulo z zunanjim sistemom, moramo biti pozorni na skrita stanja. To so lastna stanja izoliranih molekul, ki imajo verjetnostno amplitudo za nahajanje elektrona enako 0 ravno na tistih dveh atomih, si sta sklopljena s prevodnimi žicami. V primeru benzena s hitrim računom pokažimo, katera so skrita stanja. Iz formule za lastna stanja na benzenu (3.7) vidimo, da imajo lastna stanja enako verjetnost za nahajanje na kateremkoli atomu. Vendar pa lahko iz degeneriranih lastnih stanj ( $k_1 = \pm\pi/3$  in  $k_1 = \pm 2\pi/3$ ) sestavimo linearne kombinacije teh stanj, ki so še vedno lastna stanja z isto lastno energijo, verjetnost za nahajanje na posameznih atomih pa ni več enakomerna. Posebno zanimivi taki stanji sta

$$\begin{aligned} |\tilde{\phi}_{\pm\pi/3,\sigma}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{\pi/3,\sigma}\rangle - |\phi_{-\pi/3,\sigma}\rangle), \\ |\tilde{\phi}_{\pm 2\pi/3,\sigma}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{2\pi/3,\sigma}\rangle - |\phi_{-2\pi/3,\sigma}\rangle). \end{aligned} \quad (3.20)$$



Slika 3.2: Na sliki so grafi gostote stanj benzena pri priključkih (a) 1 – 2 in (b) 1 – 2'.

Amplituda teh stanj za nahajanje na  $j$ -tem atomu je enaka

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}_{\pm\pi/3,\sigma}(j) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (e^{i\pi j/3} - e^{-i\pi j/3}) = \frac{i}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\pi}{3}j\right), \\ \tilde{\psi}_{\pm 2\pi/3,\sigma}(j) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (e^{i2\pi j/3} - e^{-i2\pi j/3}) = \frac{i}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{2\pi}{3}j\right).\end{aligned}\quad (3.21)$$

Vidimo, da sta amplitudi stanj za atoma na  $j = 3$  in  $j = 6$  enaki 0. Če torej priključimo žico na dva nasprotna atoma, ti dve stanji ne bosta sklopljeni z zunanjim sistemom in se po tem poenostavljenem opisu molekule ne bosta napolnili z elektroni. Torej je maksimalno število elektronov na molekuli pri tem priključku enako 8 in ne 12. To teorijo lepo potrdijo grafi gostote stanj v odvisnosti od  $\varepsilon$  molekule pri različnih priključkih. Za primer si jih oglejmo v primeru benzena, prikazani so na sliki 3.2. Z nje vidimo degeneracijo stanj pri  $\varepsilon_0 = \pm t_1$ , saj sta resonanci pri priključkih 1 – 2 dvakrat višji od ostalih dveh. Pri priključku 1 – 2' pa tega ne opazimo, saj je eno stanje pri  $\varepsilon_0 = t_1$  in eno pri  $\varepsilon_0 = -t_1$  skrito stanje. Resonanci sta sicer za pol manjši od zunanjih dveh, vendar sta širši, tako da je njihov integral enak. Seveda v resnici, to je v ne tako poenostavljenem in idealiziranem modelu kot je model tesne vezi, so tudi skrita stanja zasedena, saj se lahko napolnijo z marsikaterim drugim mehanizmom. Že v izoliranih molekulah so v njih elektroni. Zato moramo pri izračunih povprečnega števila elektronov na molekuli izračunati skrita stanja in naknadno prišteti njihov prispevek k celotnemu številu elektronov.

## POGLAVJE 4

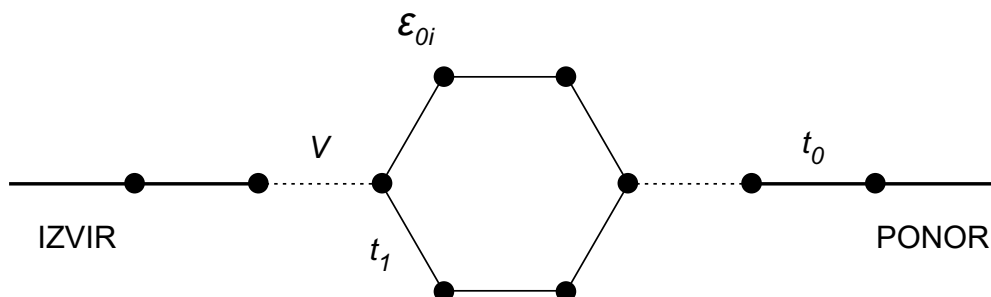
# ELEKTRIČNA PREVODNOST ZA SISTEM BREZ INTERAKCIJE

Najprej se lotimo obravnave neinteragirajočega primera ( $U_i = U_{i,j} = 0$ ). S primerjavo rezultatov pri vrednostih parametrov, ki porodijo pravilo magičnih razmerij, z napovedmi po članku [1] lahko hitro preverimo pravilnost metode. V tem poglavju bomo pregledali vplive sprememb različnih parametrov sistema na magična razmerja. Opazovali jih bomo v primeru benzena, naftalena in antracena.

### 4.1 IZRAČUN TRANSMISIVNOSTI

Transmisivnost  $T_n(\varepsilon)$  sistema se izračuna tako, da se nastavek za koeficiente razvoja (2.4) vstavi v enačbo (2.3) in se nato reši sistem enačb. Postopek za izračun transmisivnosti skozi benzen je opisan v tem podpoglavju. Postopek je veliko lažji kot za splošni sistem, opisan v razdelku 2.1, saj lahko aromatske molekule obravnavamo kot enodimenzionalne verige atomov in zato sploh ne nastopijo kanali  $n$ , ki pripadajo lastnim rešitvam v prečni smeri.

Ker obravnavamo neinteragirajoč primer, opišemo benzen, priklopljen na prevodni žici preko modela tesne vezi (3.2). Skica modela je naslikana na sliki 4.1.



Slika 4.1: Na sliki je shema benzena, priključenega na prevodni elektrodi. Sistem je obravnavan z modelom tesne vezi, zato so poleg pririsanani parametri modela.

Iščemo stacionarne rešitve elektrona z valovnim vektorjem  $k$ , ki prihaja in žice  $\alpha \in \{s, d\}$ ,

$$H |\psi_{k,\sigma,\alpha}\rangle = \varepsilon_k |\psi_{k,\sigma,\alpha}\rangle, \quad (4.1)$$

kjer je  $\varepsilon_k = -2t_0 \cos k$  lastna energija elektrona, ki pripotuje iz elektrode na benzen.  $|\psi_{k,\alpha}\rangle$  razvijemo po baznih stanjih  $c_{j,\sigma}^\dagger |0\rangle$

$$|\psi_{k,\sigma,\alpha}\rangle = \sum_j a_{k,j,\sigma,\alpha} c_{j,\sigma}^\dagger |0\rangle. \quad (4.2)$$

Koeficiente razvoja zapišemo v obliki, ki je skladna z nastavkom (2.4),

$$a_{k,j,\sigma,s} = \begin{cases} e^{ikj} + r_k e^{-ikj}, & j \in \text{izvir}, \\ t_k e^{ikj} & j \in \text{ponor}, \\ a_{k,j,s}, & j \in \text{molekula}. \end{cases} \quad (4.3)$$

$$a_{k,j,\sigma,d} = \begin{cases} e^{-ikj} + r'_k e^{ikj}, & j \in \text{ponor}, \\ t_k e^{-ikj}, & j \in \text{izvir}, \\ a_{k,j,d} & j \in \text{molekula}. \end{cases}$$

Upoštevamo še, da je Hamiltonian tesne vezi invarianten na spinske rotacije, torej bo stacionarna rešitev enaka za elektrone s projekcijo spina  $\uparrow$  in  $\downarrow$ . Absolutna vrednost koeficienta razvoja  $|a_{k,j,\sigma,\alpha}|^2$  predstavlja verjetnost, da se elektron iz žice  $\alpha$  s spinom  $\sigma$  in valovnim vektorjem  $k$  nahaja na  $j$ -tem atomu. Neznane koeficiente dobimo tako, da na enačbo (4.1) delujemo s  $\langle 0|c_{l,\sigma'}$  in s tem dobimo dva sistema  $N + 2$  enačb (za  $\alpha = s, d$ ), kjer je  $N$  število atomov na molekuli. Izrazimo še  $t_k$  in  $r_k$  iz sistema enačb in ga zapišemo v matrični obliki

$$H_{ef} \mathbf{a}_{k,\alpha} = \varepsilon_k \mathbf{I}_{n \times n} \mathbf{a}_{k,\alpha} + \mathbf{c}_{k,\alpha}. \quad (4.4)$$

Spodnje matrike in vektorji so zapisani za primer, ko sta žici priključeni na 1 in 2'. Oznake mest na molekuli so s stolpci in vrsticami matrike povezani tako, da je mesto z oznako  $x$  na mestu vrstice  $2x - 1$ , mesto z oznako  $x'$  pa je na mestu vrstice  $2x'$ ,

$$H_{ef} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \Sigma_k & -t_1 & -t_2 & 0 & -t_2 & -t_1 \\ -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 & -t_2 & 0 & -t_2 \\ -t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 & -t_2 & 0 \\ 0 & -t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 + \Sigma_k & -t_1 & -t_2 \\ -t_2 & 0 & -t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 \\ -t_1 & -t_2 & 0 & -t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

$$\Sigma_k = -\frac{V^2}{t_o} e^{ik}, \quad (4.6)$$

$$\mathbf{c}_{k,s} = \begin{pmatrix} -2iV \sin k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Matriko  $H_{ef}$  imenujemo efektivni Hamiltonian in opisuje le molekulo. Sklopitev z žicama se pojavi kot dodatni člen  $\Sigma_k$ , ki je prištet enodelčni energiji  $\varepsilon_0$  na tistih

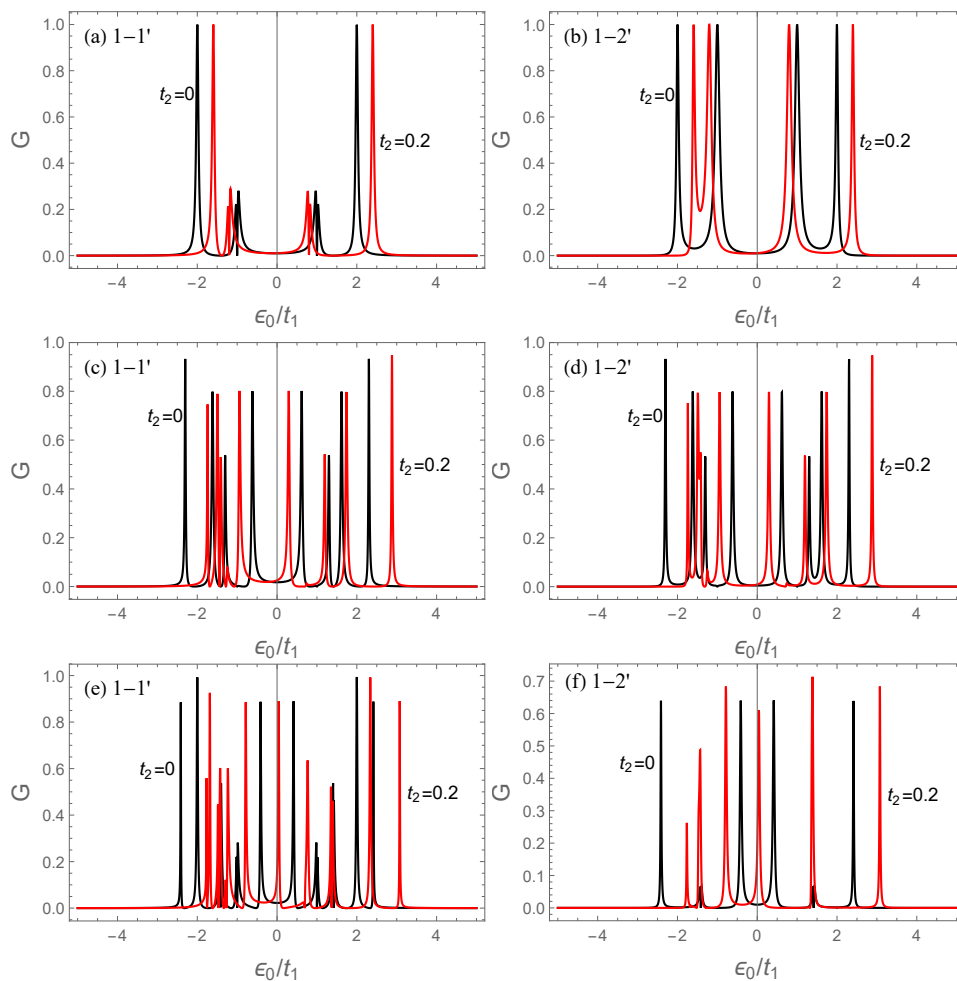
mestih, ki so sklopljeni z žicami.  $\Sigma_k$  imenujemo lastna energija (angleško: *self-energy*).  $\mathbf{c}_{k,\alpha}$  je vektor izvirov, ki ima na vseh mestih ničle, razen na mestu, ki pripada atomu, na katerega je pripeta žica  $\alpha$ , pa ima  $-2iV \sin k$ .  $\mathbf{a}_{k,\alpha}$  je vektor koeficientov  $a_{k,j,\alpha}$  na molekuli. Z rešitvijo sistema (4.4) dobimo neznane koeficiente  $\mathbf{a}_{k,\alpha}$ , iz katerih izračunamo transmisivnostni koeficient

$$t_k = \frac{V}{t_0} e^{ik} [\mathbf{a}_{k,\alpha}]_d, \quad (4.8)$$

kjer je  $d$  mesto na molekuli, na katero je priključena elektroda ponor. Električno prevodnost nato izračunamo po Landauer-Büttikerjevi formuli. V primeru, ko je temperatura sistema enaka 0, je prevodnost enaka

$$G = 2G_0 T(\mu_0). \quad (4.9)$$

$\mu_0$  je kemijski potencial prevodnih žic in ker je sistem pri  $T = 0$ , je enak Fermijevi energiji  $\varepsilon_F$ . K prevodnosti prispevajo torej le elektroni z energijo  $\varepsilon_k = \varepsilon_F = 0$ , to so elektroni v valovnem vektorjem  $k_F = \pi/2$ . Na sliki (4.2) so prikazani različni primeri prevodnosti pri  $T = 0$  skozi različne molekule pri različnih priključkih. Narisane so tudi transmisivnosti pri  $t_2 \neq 0$ . Vidimo, da grafi niso več simetrični glede na  $\varepsilon_0 = \varepsilon_F = 0$ , kar se sklada s podrtjem simetrije delec-luknja.



Slika 4.2: Električna prevodnost v odvisnosti od  $\varepsilon_0$  za (a, b) benzen, (c, d) naftalen in (e, f) antracen pri priključkih 1-1' in 1-2', za  $t_2 = 0$  (črna krivulja) in  $t_2 \neq 0$  (rdeča krivulja).

Na hitro pojasnimo grafe prevodnosti. Resonance v prevodnosti se pojavijo, ko je neka lastna energija molekule enaka  $\varepsilon_F$ , saj tedaj ta energijski nivo služi kot stopnica čez molekulo za prevodne elektrone. Resonanc je toliko, kolikor je različnih lastnih energij. Opazimo, da se nekatere resonance na sredini razcepijo. To se zgodi ravno pri tistih energijah, ki so degenerirane. Razcep se pojavi, ker je molekula sklopljena z zunanjim sistemom, zato lastna stanja izolirane molekule niso več lastna stanja sklopljenega sistema. Energije, ki pripadajo degeneriranim lastnim stanjem izolirane molekule, se malo razmaknejo in zato se resonance, ki jim pripadajo, razcepijo.

**Opomba:** Preden začnemo z obravnavo vplivov različnih parametrov na magična razmerja, se je potrebno zavedati, da so magična razmerja enaka kvocientu dveh prevodnosti za molekulo na različnih priključkih. Za prevodnost v imenovalcu velja, da ima najnižjo neničelno prevodnost (pripada priključku z magičnim razmerjem 1). Ker pa imajo prevodnosti skozi različne priključke različne odvisnosti od parametrov sistema, bo obnašanje magičnih razmerij s spreminjanjem parametrov sistema odvisno od tega, s katero prevodnostjo so magična razmerja normirana. Da smo čim bolj konsistentni, normirajmo prevodnosti s prevodnostjo skozi priključka na molekuli, ki sta si najbolj oddaljena (pri benzenu 1 – 2', naftalenu 1 – 3', antracenu 1 – 4' in antrantrenu 1 – 5'). Te prevodnosti so zmeraj najmanjše neničelne, torej primerne za normalizacijo.

## 4.2 IZPELJAVA PRAVILA MAGIČNIH RAZMERIC

Pravilo magičnih razmerij se da dokazati na enostaven način. Pravilo velja pri temperaturi  $T = 0$ , torej iščemo izraz za prepustnost  $T(\mu_0) = |t_{k=\pi/2}|^2$ . Postavimo  $\epsilon_0 = 0$  in ker je obravnavani sistem polovično zapolnjen, torej na sredini reže HOMO-LUMO, je kemijski potencial žic prav tako  $\mu_0 = 0$ . Če iz enačbe 4.4 izrazimo  $\mathbf{a}_{k,\alpha}$ , lahko formulo za koeficient prepustnosti 4.8 zapišemo kot

$$t_{k=\pi/2}^{sd} = \frac{V}{t_0} i [H_{ef}^{-1} c_{\pi/2,s}]_d = \frac{\Gamma}{2} [H_{ef}^{-1}]_{sd} \approx \frac{\Gamma}{2} [H^{-1}]_{sd}, \quad (4.10)$$

kjer smo upoštevali, da je sistem v limiti šibke sklopitve in ga zato opišemo le s členom, ki vsebuje najnižji red sklopitve  $\Gamma$ . Če zapišemo matriko Hamiltoniana tako, da so v prvih stolpcih stanja, ki opisujejo atome pod mreže  $A$ , v zadnji polovici stolpcev pa stanja, ki opisujejo atome pod mreže  $B$ , je matrika bločne oblike, saj upoštevamo le amplitude za skok med atomi na različnih pod mrežah,

$$H = \begin{pmatrix} 0 & X \\ X^\dagger & 0 \end{pmatrix}, \quad X = \begin{pmatrix} -t_1 & 0 & -t_1 \\ -t_1 & -t_1 & 0 \\ 0 & -t_1 & -t_1 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Zgornji matriki opisujeta benzen. Inverz bločne matrike je zopet bločna matrika oblike

$$H^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & X^{\dagger-1} \\ X^{-1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$



Za inverze kvadratnih  $n \times n$  matrik v splošnem velja [16]

$$X^{-1} = \frac{1}{\det(X)} \text{adj}(X), \quad (4.13)$$

$$\text{adj}(X)_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ji},$$

kjer je  $\det(X)$  determinanta,  $\text{adj}(X)$  pa je adjugirana matrika matrike  $X$ .  $M_{ij}$  je determinanta  $(n-1) \times (n-1)$  matrike, ki jo dobimo, če izberemo  $i$ -to vrstico in  $j$ -ti stolpec v matriki  $X$ . Ker matrika  $X/(-t_1)$  vsebuje cela števila, je tudi  $M_{ij}/(-t_1)^{n-1}$  pri poljubnem paru  $i, j$  celo število. Iz formule 4.10 je očitno, da velja

$$\frac{G_{ij}}{G_{kl}} = \left| \frac{M_{ij}}{M_{kl}} \right|^2. \quad (4.14)$$

Razmerja prevodnosti so celoštevilska, če je  $M_{kl} = 1$ , torej če delimo z najnižjo neničelno prevodnostjo.

### 4.3 IZRAČUN PRIČAKOVANEGA ŠTEVILA ELEKTRONOV

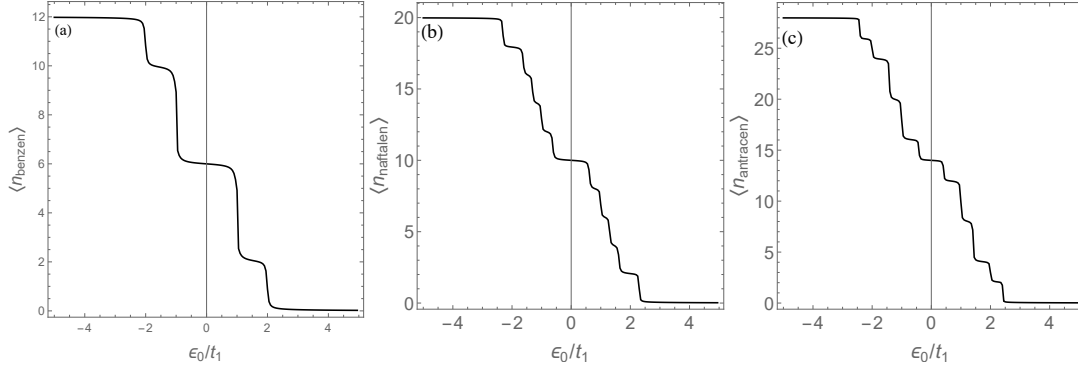
Ko priklopimo molekulo na elektrodi s Fermijevo energijo blizu sredine reže HOMO-LUMO, lahko nek zunanji elektron iz  $2p_z$  orbitale skoči z molekule na elektrode ali obratno. Zato število elektronov na molekuli malo odstopa od polovične zasedenosti in tako se kemijski potencial na molekuli malo premakne s sredine reže HOMO-LUMO. Kljub temu lahko rečemo, da obravnavamo molekulo v polzapolnjenem režimu.

Poglejmo si pričakovano število elektronov na molekuli v odvisnosti od energije  $\varepsilon_0$ . Omenili smo že, da  $|a_{k,j,\sigma,\alpha}|^2$  predstavlja verjetnost za nahajanje elektrona, ki prihaja iz žice  $\alpha$ , z valovnim vektorjem  $k$ , spinom  $\sigma$ , na mestu  $j$ . Vsota verjetnosti za vse atome je enaka spektralni funkciji molekule. Da dobimo pričakovano vrednost števila elektronov na atomu  $j$ , moramo seveda sešteti po vseh prispevkih elektronov, uteženih s Fermijevo funkcijo in ne smemo pozabiti na prispevke skritih stanj,

$$\langle n_j \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha} \int_0^{\pi} \frac{dk}{2\pi} f_{k,\alpha} |a_{k,j,\sigma,\alpha}|^2 + \sum_{\sigma, \text{skrita}} f_{\varepsilon_{\text{skrita}}} |a_{j,\sigma, \text{skrita}}|^2. \quad (4.15)$$

Pri integraciji po  $k$  moramo vzeti dovolj majhen korak po  $k$ , saj so resonance v spektralni funkciji lahko zelo ozke, širine  $\Gamma \ll t_1$ , in zelo blizu skupaj, saj so razmiki med njimi dimenzij  $t_1$ , ki pa je veliko manjši od  $t_0$ . Centrirane so seveda okrog  $k = \pi/2$ . Rezultati pričakovanega števila elektronov v odvisnosti od  $\varepsilon_0$  so za različne molekule prikazani na sliki 4.3.

S slike vidimo, da je odvisnost stopničasta funkcija  $\varepsilon_0$ . Skoki med stopnicami se pojavijo pri tistih  $\varepsilon_0$ , ki so enaki energijam lastnih stanj izolirane molekule. Tam se pojavijo zato, ker se nek energijski nivo molekule zelo hitro napolni, ko se njegova energija  $\varepsilon_{k_1} = -2t_1 \cos k_1 + \varepsilon_0$  premakne preko kemijskega potenciala na žicah. Stopnice so velikosti  $2 \times$  degeneracija, saj gresta lahko dva elektrona na posamezno lastno stanje, teh pa je enako degeneraciji nekega energijskega nivoja.



Slika 4.3: Pričakovano število elektronov na celi molekuli v odvisnosti od  $\varepsilon_0$  za (a) benzen, (b) naftalen in (c) antracen.

## 4.4 VPLIVI SPREMEMB PARAMETROV NA MAGIČNA RAZMERJA

Spremembe razmerij prevodnosti zaradi odstopanj parametrov Hamiltoniana od vrednosti, ki porodijo magična razmerja, lahko na enostaven način analitično izpeljemo. Izhajajmo iz formule za koeficient prepustnosti (4.10), kjer je Hamiltonian sedaj  $H \rightarrow H + \delta H$ .  $\delta H$  je matrika, ki vsebuje popravke zaradi odstopanj parametrov. Inverz novega Hamiltoniana razvijemo po Taylorjevem razvoju in dobimo

$$(H + \delta H)^{-1} = (1 - H^{-1}\delta H + H^{-1}\delta H H^{-1}\delta H - \dots) H^{-1}. \quad (4.16)$$

Koeficient transmisivnosti je enak

$$t_{k=\pi/2}^{sd} = \frac{\Gamma}{2} (H_{sd}^{-1} - H_{sa}^{-1}\delta H_{ab}H_{bs}^{-1} + H_{sa}^{-1}\delta H_{ab}H_{bc}^{-1}\delta H_{ce}H_{ed}^{-1} + \dots). \quad (4.17)$$

Pri tem je  $s$  mesto, na katerega je priključena žica izvir,  $d$  pa mesto z žico ponor. V formuli uporabimo Einsteinovo sumacijsko pravilo, torej seštevamo po indeksih, ki se pojavijo več kot enkrat.

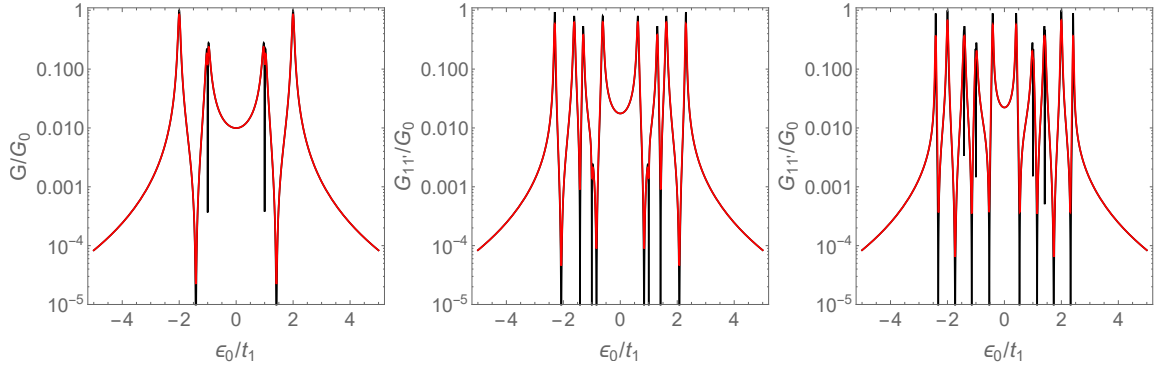
### 4.4.1 VPLIV KONČNE TEMPERATURE

Na sliki 4.4 so narisani grafi prevodnosti za priključek  $1 - 1'$  v primeru benzena, naftalena in antracena pri temperaturi 0 in pri sobni temperaturi. Kot vidimo, sobna temperatura zelo malo spremeni prevodnost v točkah resonanc in antiresonanc, v okolici  $\varepsilon_0 = 0$  (sredina reže HOMO-LUMO) pa je ne spremeni. S tem argumentom so kasnejši izračuni prevodnosti zaradi lažjega izračuna vedno izvedeni pri  $T = 0$ .

### 4.4.2 VPLIV SPREMEMBE ENODELČNE ENERGIJE

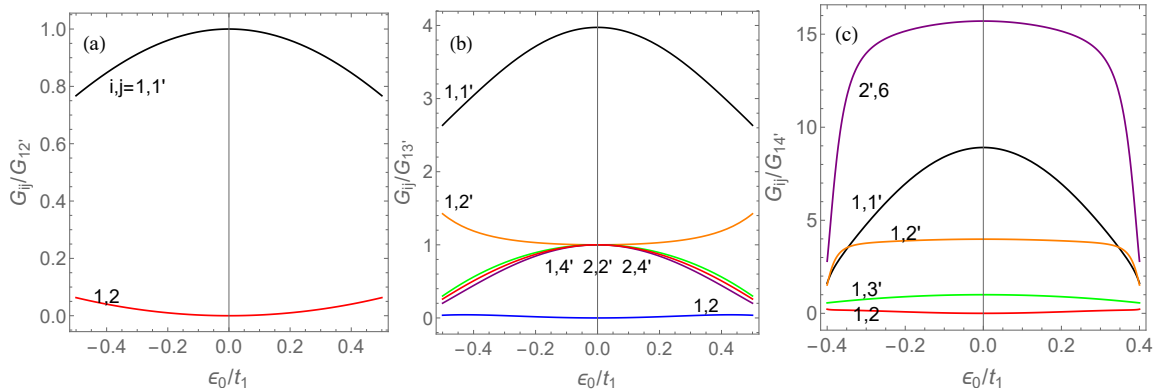
Če je sistem izven simetrične točke delec-luknja, torej ko  $\varepsilon_0 \neq 0$ , je  $\delta H$  diagonalna matrika z diagonalnimi elementi  $\varepsilon_0$ . Tedaj je izraz za prevodnost enak

$$G_{ij} = \frac{G_0\Gamma^2}{2} |H_{ij}^{-1} - \varepsilon_0 H_{ia}^{-1} H_{aj}^{-1} + \varepsilon_0^2 H_{sa}^{-1} H_{ab}^{-1} H_{bd}^{-1} + \dots|^2. \quad (4.18)$$



Slika 4.4: Prevodnost kot funkcija enodelčne energije  $\varepsilon_0$  za benzen, naftalen in antracen (z leve proti desni) pri priključkih 1 – 1'. Črne krivulje pripadajo prevodnostim pri  $T = 0\text{K}$ , rdeče pa pri sobni temperaturi. Sklopitev z žico je  $\Gamma = 0.4t_1$  [17].

Iz formule hitro vidimo, da postanejo pri neničelnem  $\varepsilon_0$  prevodnosti skozi priključke iste podreže neničelne. V limiti  $\varepsilon_0 \ll t_1$  magična razmerja odstopajo od originalnih vrednostih za  $(\varepsilon_0/t_1)^2$ . Nekaj primerov razmerij prevodnosti je prikazanih na sliki 4.5.



Slika 4.5: Magična razmerja pri  $T = 0$  za benzen (a), naftalen (b) in antracen (c) kot funkcije  $\varepsilon_0$ . Mesta priključkov so označena ob vsaki krivulji. Razmerja so izračunana z deljenjem prevodnosti skozi priključka na molekuli, ki sta si na molekuli najbolj oddaljena.

### 4.4.3 VPLIV MOČNEJŠE SKLOPITVE $\Gamma$

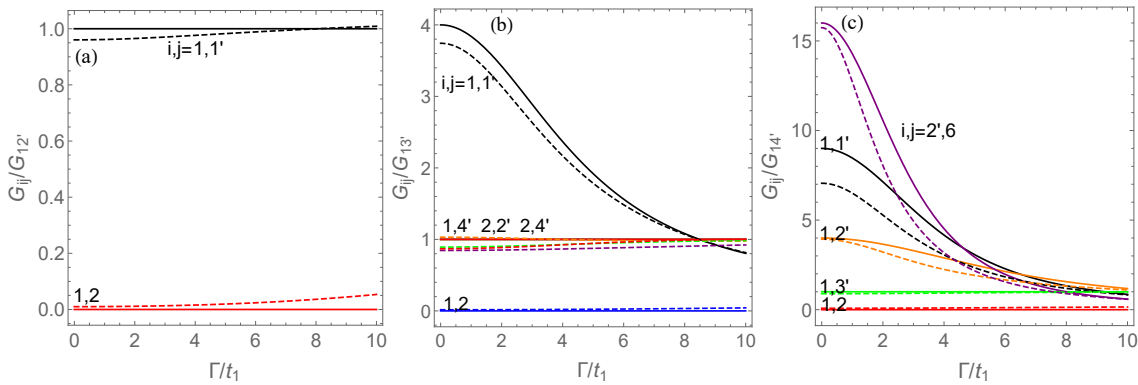
Če upoštevamo vpliv malo močnejše sklopitve  $\Gamma$ , je  $\delta H$  matrika, ki ima le elementa  $[\delta H]_{ss} = [\delta H]_{dd} = \sum_{k=\pi/2} = -i\Gamma/4$  neničelna. To upoštevamo pri (4.17) in še, da so neničelni matrični elementi  $H^{-1}$  iz izvendiagonalnih blokov. Ostanjejo le členi, ki so sode potence v  $(\delta H)_{ss/dd}$  in tako lahko zapišemo izraz za  $t_{k=\pi/2}$  kot geometrijsko vrsto.

$$t_{k=\pi/2}^{sd} = \frac{\Gamma}{2} \left( H_{sd}^{-1} + H_{sd}^{-1} \delta H_{dd} H_{ds}^{-1} \delta H_{ss} H_{sd}^{-1} + \dots \right) = \frac{\Gamma}{2} \frac{H_{sd}^{-1}}{1 + (H_{sd}^{-1} \Gamma/4)^2}. \quad (4.19)$$

Prevodnost je pri  $T = 0$  torej enaka

$$G_{ij} = 2G_0 \left( \frac{\Gamma}{2} H_{ij}^{-1} \right)^2 \frac{1}{\left( 1 + (H_{sd}^{-1} \Gamma/4)^2 \right)^2}. \quad (4.20)$$

Zadnji ulomek predstavlja popravek, členi na levi pa osnovno vrednost. Kot je pričakovano, prevodnost sistema raste s sklopitvijo pri majhnih sklopitvah. Iz formule vidimo, da ostanejo prevodnosti skozi priključke iste pod mreže še vedno nič. Razmerje prevodnosti z magično vrednostjo 1 je konstantno, ker imajo prevodnosti skozi priključke z enakimi magičnimi razmerji enako odvisnost od  $V$  tudi pri višjih vrednostih le te, razmerja pa so normirana z najmanjšo neničelno prevodnostjo. Razmerja z magično vrednostjo večjo od 1 padajo kvadratično  $(\Gamma/t_1)^2$ . Odstopanje razmerij prevodnosti od magičnih vrednosti si lahko ogledamo na sliki 4.6. S slik



Slika 4.6: Magična razmerja pri  $T = 0$  za benzen (a), naftalen (b) in antracen (c) v sredini reže HOMO-LUMO (polne črte) in za  $\varepsilon_0 = t_1/2$  (črtkane črte) kot funkcija sklopitve  $\Gamma$  molekule z elektrodo. Mesta priključkov so označena ob vsaki krivulji. Razmerja so izračunana z deljenjem prevodnosti skozi priključka na molekuli, ki sta si najbolj oddaljena na molekuli.

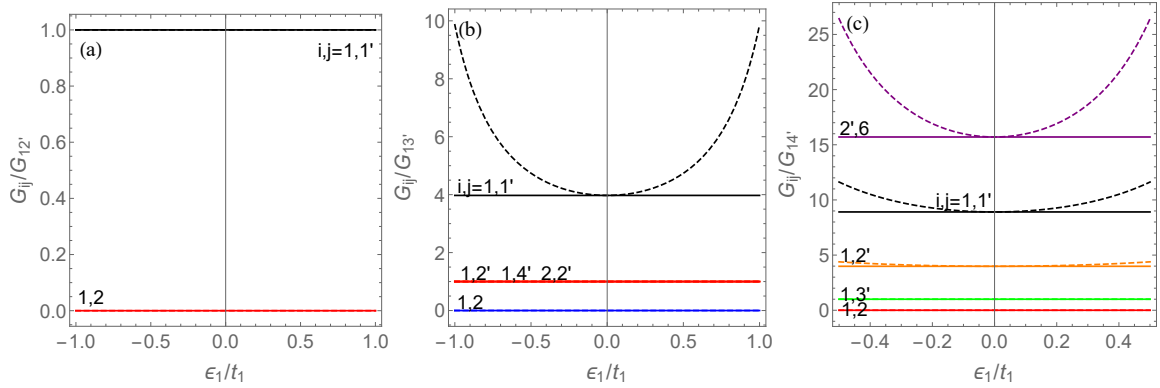
vidimo, da razmerja prevodnosti začnejo odstopati od magičnih vrednosti, ko je  $\Gamma$  reda  $t_1$  in da so naše napovedi pri  $\varepsilon_0 = 0$  pravilne. Če pa  $\varepsilon_F$  malo odstopa od sredine reže HOMO-LUMO, torej ko  $\varepsilon_0 \neq 0$ , se z  $\Gamma$  spreminjajo vsa razmerja prevodnosti: razmerja z magično vrednostjo večjo od 1 še vedno kvadratično padajo, razmerja z vrednostjo enako 0 kvadratično rastejo, razmerja z vrednostjo enako 1 pa ali padajo ali rastejo kvadratično, odvisno od tega, v katero smer se pomakne vrednost pri  $\Gamma/t_0$  ob  $\varepsilon_0 \neq 0$ .

#### 4.4.4 SPREMEMBA ENODELČNE ENERGIJE NA ATOMIH KONTAKTOV

Zaradi sklopitve z žicami se lahko zgodi, da se enodelčna energija na atomu s kontakti spremeni. Spremembo energije na mestu atoma označimo z  $\varepsilon_1$ . Odvisnost prevodnosti od  $\varepsilon_1$  lahko sklepamo iz rezultata za odvisnost od  $\Gamma$ ,

$$G_{ij} = \frac{G_{ij}|_{\varepsilon_1=0}}{\left( 1 - (\varepsilon_1 H_{ij}^{-1})^2 \right)^2}. \quad (4.21)$$

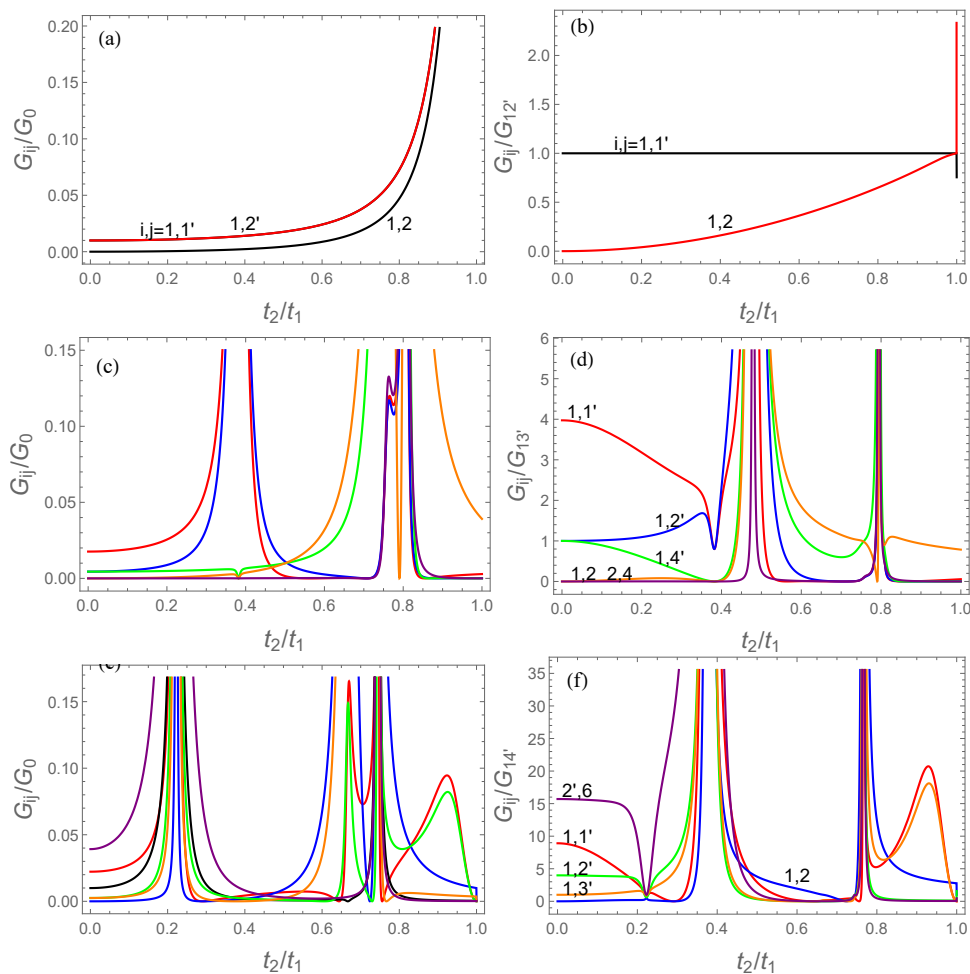
Iz izpeljave se vidi, da se prevodnosti in s tem magična razmerja, ki so pri  $\varepsilon_1 = 0$  enaka 0, ne spremenijo. Prav tako se ne spremenijo razmerja z magično vrednostjo 1, saj so razmerja prevodnosti vedno normirana z najmanjšo neničelno, ki pa ima enako odvisnost od  $\varepsilon_1$  kot ostale prevodnosti z magičnim razmerjem 1. Ostala razmerja prevodnosti rastejo kvadratično kot  $(\varepsilon_1/t_1)^2$ . Na sliki 4.7 je prikazana odvisnost magičnih razmerij od  $\varepsilon_1$  za različne molekule in priključke.



Slika 4.7: Razmerja prevodnosti pri  $T = 0$  za (a) benzen, (b) naftalen in (c) antracen, ko je enodelčna energija na mestih kontaktov spremenjena za  $\varepsilon_1$  (črtkane črte). Za primerjavo so narisana razmerja pri  $\varepsilon_1 = 0$  (polne črte). Grafi so narisani pri  $V = 1$  in  $\varepsilon_0 = 0$ .

#### 4.4.5 VPLIV NENIČELNE $t_2$

Osnovni model tesne vezi upošteva le skoke elektrona med najbližjimi sosedi in po tem modelu je tudi izpeljano pravilo o magičnih razmerjih. Bolj fizikalen opis je ta, ki upošteva tudi skoke med drugimi najbližjimi sosedi, z amplitudo  $t_2$ , ki je veliko manjša od  $t_1$ , saj sta parametra enaka prekrivalnim integralom atomskih orbital, katerih velikost pada z razdaljo med atomi. Na sliki 4.2 je z rdečo barvo označena prevodnost pri vrednosti parametra  $t_2 = 0.2$ . S slike vidimo, da je podrti simetrija delec-luknja, saj grafi prevodnosti niso več simetrični glede na  $\varepsilon_0 = 0$ . Na sliki 4.8 je predstavljena odvisnost prevodnosti in razmerij le teh od  $t_2$ . S sliko vidimo, da se razmerja in prevodnosti sorazmerna s  $(t_2/t_1)^2$ . Magična razmerja, ki so originalno enaka 0, naraščajo, razmerja, ki imajo magično vrednost več kot 1 padajo, za razmerja, z vrednostjo enako 1 pa ni pravega pravila. Opazimo še, da pri nekaterih vrednostih  $t_2$  magična razmerja in prevodnosti ponorijo in dosežejo zelo velike vrednosti. Razlog za to je, da eno od lastnih stanj na molekuli pride pri tem  $t_2$  na Fermijevo energijo žic, kar pomeni, da imamo popolnoma odprt kanal skozi molekulo in zato zelo visoko prevodnost. Ker eksperimenti takega dogajanja ne pokažejo, lahko iz tega sklepamo, da je  $t_2$  res majhen, precej pod vrednostjo prve divergence, ki se pri antracenu pojavi že pri približno  $t_2 = 0.2$ .



Slika 4.8: Prevodnosti in razmerja pri  $T = 0$  za (a, b) benzen, (c, d) naftalen in (e, f) antracen v odvisnosti od  $t_2$ . Priključki so na grafih razmerij označeni zraven pripadajočih krivulj, na grafih prevodnosti veljajo enake zveze med barvami krivulj in priključki. Grafi so pri  $V = 1$  in  $\varepsilon_0 = 0$  in so kvalitativno enaki grafom za poljuben majhen  $V$ .

## POGLAVJE 5

# ELEKTRIČNA PREVODNOST: VPLIV MEDELEKTRONSKE INTERAKCIJE

Obravnava modela, ki upošteva medelektronsko interakcijo, je zelo težka, saj gre za sklopljen večdelčni problem. Zato interakcijo obravnavamo v limitnih primerih, tako da se lahko zatečemo k približkom, ki omogočajo lažji izračun. V tem poglavju bomo obravnavali limito šibke medelektronske interakcije, kjer lahko uporabimo Hartree-Fockov približek povprečnega polja.

### 5.1 HARTREE-FOCKOV PRIBLIŽEK

Hartree-Fockov približek privzame, da se elektroni obnašajo, kot da se nahajajo v povprečnem polju, ki ga ustvarjajo ostali elektroni. Z drugimi besedami, privzame se, da so deviacije od povprečnega polja zelo majhne. S tem so popolnoma zanemarjene korelacije med elektroni z nasprotnim spinom, vendar pa jih upošteva za elektrone s paralelnim spinom (izmenjalni skakalni člen). Na začetku je privzeto neko povprečno elektronsko polje, potem pa se s samousklajenim reševanjem enačb poišče pravega. Poglejmo si sedaj algoritem. Interakcijski večdelčni člen  $n_{i,\sigma_i}n_{j,\sigma_j}$ , ki nastopa v Hamiltonianu PPP, razklopimo na enodelčnega tako, da zapišemo operator števila delcev kot prispevek povprečnega polja in deviacije od povprečnega polja, ki je majhna,

$$n_{i,\sigma_i} = \langle n_{i,\sigma_i} \rangle + \delta n_{i,\sigma_i}. \quad (5.1)$$

Nastavek vstavimo v člen z interakcijo na istem mestu  $n_{i,\uparrow}n_{i,\downarrow}$ , zanemarimo deviacijo od povprečnega polja drugega reda  $\delta n_{i,\uparrow}\delta n_{i,\downarrow}$  in dobimo

$$n_{i,\uparrow}n_{i,\downarrow} \approx \langle n_{i,\uparrow} \rangle n_{i,\downarrow} + \langle n_{i,\downarrow} \rangle n_{i,\uparrow} - \langle n_{i,\uparrow} \rangle \langle n_{i,\downarrow} \rangle. \quad (5.2)$$

Na tej točki naredimo predpostavko, imenovano *Restricted Hartree-Fock*, da je na poljubnem mestu povprečno število elektronov s spinom gor enako povprečnemu številu elektronov s spinom dol,  $\langle n_{i,\uparrow} \rangle = \langle n_{i,\downarrow} \rangle = \langle n_i \rangle / 2$ , kjer je  $\langle n_i \rangle = \langle n_{i,\uparrow} \rangle + \langle n_{i,\downarrow} \rangle$ , in dobimo

$$n_{i,\uparrow}n_{i,\downarrow} \approx \frac{\langle n_i \rangle}{2} \sum_{\sigma} n_{i,\sigma} - \frac{\langle n_i \rangle^2}{4}. \quad (5.3)$$

Poenostavimo še večdelčni operator  $n_{i,\sigma_i}n_{j,\sigma_j}$ , ki opisuje odboj med elektroni na različnih atomih,

$$\begin{aligned} n_{i,\sigma_i}n_{j,\sigma_j} &= c_{i,\sigma_i}^\dagger c_{i,\sigma_i} c_{j,\sigma_j}^\dagger c_{j,\sigma_j} \approx \\ &\approx \left\langle c_{i,\sigma_i}^\dagger c_{i,\sigma_i} \right\rangle c_{j,\sigma_j}^\dagger c_{j,\sigma_j} + \left\langle c_{j,\sigma_j}^\dagger c_{j,\sigma_j} \right\rangle c_{i,\sigma_i}^\dagger c_{i,\sigma_i} \\ &\quad - \left\langle c_{i,\sigma_i}^\dagger c_{j,\sigma_j} \right\rangle c_{j,\sigma_j}^\dagger c_{i,\sigma_i} - \left\langle c_{j,\sigma_j}^\dagger c_{i,\sigma_i} \right\rangle c_{i,\sigma_i}^\dagger c_{j,\sigma_j}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Formulo dobimo preko metode vezanega funkcionalnega ekstrema, ki je opisana v [18]. Zopet upoštevamo približek 'Restricted Hartree-Fock' in še to, da je

$$\left\langle c_{i,\uparrow}^\dagger c_{j,\uparrow} \right\rangle = \left\langle c_{i,\downarrow}^\dagger c_{j,\downarrow} \right\rangle \equiv \frac{1}{2} \left\langle c_i^\dagger c_j \right\rangle. \quad (5.5)$$

Označili smo

$$\left\langle c_i^\dagger c_j \right\rangle \equiv \sum_{\sigma} \left\langle c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} \right\rangle. \quad (5.6)$$

To si razlagamo tako, kot da je verjetnost za skok elektrona s spinom  $\uparrow$  na sosednji atom enaka verjetnosti, če skače elektron s spinom  $\downarrow$  in se spin med skokom ohranja. Ker je Hamiltonian PPP invarianten na rotacije spina, je projekcija spina dobro kvantno število. Stacionarne rešitve, ki jih iščemo, imajo torej konstantno projekcijo spina, kar pomeni, da se elektronu ohranja projekcija spina. Zato postavimo  $\left\langle c_{i,\uparrow}^\dagger c_{j,\downarrow} \right\rangle = \left\langle c_{i,\downarrow}^\dagger c_{j,\uparrow} \right\rangle = 0$ . Tako dobimo

$$\sum_{\sigma_i,\sigma_j,i,j} n_{i,\sigma_i}n_{j,\sigma_j} \approx \sum_{\sigma,i,j} \left( 2 \langle n_j \rangle n_{i,\sigma} - \left\langle c_i^\dagger c_j \right\rangle c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} \right). \quad (5.7)$$

Poenostavljena člena dvodelčnih operatorjev vstavimo v Hamiltonian PPP z interakcijo in ne pišemo konstantnih členov, saj ti ne vplivajo na fiziko sistema. Dobimo

$$H_{HF} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j}^{ef} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \sum_{i \in \text{mol}} \varepsilon_{0,i}^{ef} n_i, \quad (5.8)$$

$$t_{i,j}^{ef} = t_{i,j} + U_{i,j} \frac{\left\langle c_i^\dagger c_j \right\rangle}{2}, \quad (5.9)$$

v primeru  $U_{i,j} n_i n_j$

$$\varepsilon_{0,i}^{ef} = \varepsilon_0 + U_0 \frac{\langle n_i \rangle}{2} + \sum_r U_r \sum_{j,r.n.n.i} \langle n_j \rangle, \quad (5.10)$$

v primeru  $U_{i,j} (n_i - 1) (n_j - 1)$  pa

$$\varepsilon_{0,i}^{ef} = \varepsilon_0 - \sum_r U_r Z_{i,r} + U_0 \frac{\langle n_i \rangle}{2} + \sum_r U_r \sum_{j,r.n.n.i} \langle n_j \rangle. \quad (5.11)$$



Iz formul vidimo, da Hartree-Fockov približek poenostavi interagirajoč sistem v ne-interagirajočega s spremenjenimi amplitudami za skok in enodelčnimi energijami. Parametri se seveda spremenijo le za mesta na molekuli, saj le tam elektroni čutijo Coulombsko interakcijo, na žicah pa je ne. Hartree-Fockov Hamiltonian  $H_{HF}$  je skoraj enak Hamiltonianu modela tesne vezi, razlikuje se le v tem, da vsebuje skoke med vsemi atomi, čeprav je bila le amplituda  $t_1$  (in  $t_2$ ) originalno neničelna. Nove povezave med prej nepovezanimi atomi ustvarijo korelacije  $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$ . Enodelčne energije so v  $H_{HF}$  različne med mesti, povišajo se za povprečni električni potencial, ki ga ustvarjajo ostali elektroni. V formuli za  $\epsilon_{0,i}^{ef}$  gre vsota po  $r$ , ki je enak oddaljenosti dveh atomov, torej  $U_1$  je jakost interakcije med prvimi najbližjimi mesti,  $U_r$  pa med  $r$ -timi najbližjimi mesti. Oznaka  $\sum_{j,r,n.n.i}$  pomeni, da seštevamo po mestih  $j$ , ki so za  $r$  mest oddaljena od  $i$ -tega atoma.

Efektivna enodelčna energija in amplituda za skok sta izračunani preko samo-usklajenega reševanja enačb, kjer za začetne vrednosti vzamemo kar  $\langle n_i \rangle^0 = 1$  in  $\langle c_i^\dagger c_j \rangle^0 = 0$ . Korelacijo med  $i$ -tim in  $j$ -tim mestom izračunamo po formuli

$$\langle c_i^\dagger c_j \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \int_0^{\pi} \frac{dk}{2\pi} f_{k,\alpha} a_{k,i,\sigma,\alpha}^* a_{k,j,\sigma,\alpha} + \sum_{\sigma, \text{skrita}} f_{\text{eskrita}} a_{i,\sigma, \text{skrita}}^* a_{j,\sigma, \text{skrita}}. \quad (5.12)$$

#### SIMETRIJA DELEC-LUKNJA PO HARTREE-FOCKOVEM PRIBLIŽKU

Hartree-Fockov približek zelo poenostavi sistem, zato je potrebno pogledati, če kaj vpliva na simetrijo delec-luknja sistema. Po pogojih za zlom simetrije 3.3 oba modela interakcije izgubita simetrijo, če interakcija dolgega dosega sega dalj kot le do prvih najbližjih sosedov. To je zato, ker so tedaj efektivne amplitude za skok (5.9) med drugimi najbližjimi sosedi (in še bolj oddaljenimi) neničelne. Če upoštevamo le lokalno interakcijo  $U_0$ , sta oba modela po Hartree-Fockovem približku invariantna na delec-luknja transformacijo, saj so vse efektivne energije pri  $\varepsilon_0 = -U_0/2$  enake 0. Če pa upoštevamo  $U_0$  in  $U_1$  in izračunamo  $\langle n_i \rangle$ , model  $U_{i,j} n_i n_j$  nima več simetrije, saj so efektivne enodelčne energije različne na različnih mestih, model  $U_{i,j} (n_i - 1)(n_j - 1)$  pa jo še vedno ima, saj ima efektivne energije na vseh mestih enake. Kot bomo videli, zlom simetrije delec-luknja spremeni razmerja prevodnosti.

#### ENODELČNA ENERGIJA $\varepsilon_0$

Na tej točki se ponovno spomnimo, da opazujemo prevodnost skozi molekule v primeru, ko  $\varepsilon_F$  elektrod sovpada s sredino reže HOMO-LUMO. Ker je  $\varepsilon_F = 0$  in ker je sredina reže pri  $\varepsilon_0$ , računamo prevodnosti pri  $\varepsilon_0 = 0$ . Ko upoštevamo še medelektronsko interakcijo in naredimo Hartree-Fockov približek, igra vlogo približne sredine reže HOMO-LUMO efektivna energija  $\varepsilon_{0,i}^{ef}$ . Sredina reže HOMO-LUMO je sedaj določena z  $\varepsilon_{0,i}^{ef} = 0$  za vsak  $i$ . To je izpolnjeno, ko velja  $\varepsilon_{0,i} = -U_0 \frac{\langle n_i \rangle}{2} - \sum_r U_r \sum_{j,r,n.n.i} \langle n_j \rangle$  (v primeru  $U_{i,j} n_i n_j$ , za drug model analogno). Kot pa je bilo že omenjeno, ne moremo na enostaven način nastaviti enodelčnih energij na različnih atomih na različne vrednosti. Zato nastavimo enodelčno energijo na tako vrednost, da bosta sredina reže HOMO-LUMO in  $\varepsilon_F$  vsaj približno sovpadali

in sicer v primeru  $U_{i,j}n_in_j$

$$\varepsilon_0 = -\frac{U_0}{2} - \sum_r U_r Z_r, \quad (5.13)$$

v primeru  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  pa

$$\varepsilon_0 = -\frac{U_0}{2}. \quad (5.14)$$

$Z_r$  je najpogostejše število sosedov nekega atoma, oddaljenih za red  $r$ . V primeru najbližjih sosedov vzamemo kar  $Z_1 = 2$ . Vzeli smo torej dva približka; da velja  $\langle n_i \rangle \approx 1$ , kar ne drži pri modelu  $n_{i,\sigma_i}n_{j,\sigma_j}$ , saj v primeru interakcije dolgega dosega ne velja več simetrija delec-luknja (glej podpoglavje 3.3). Drugi približek je ta, da ima vsak atom enako število sosedov, kar pa seveda velja le v primeru benzena. Označimo

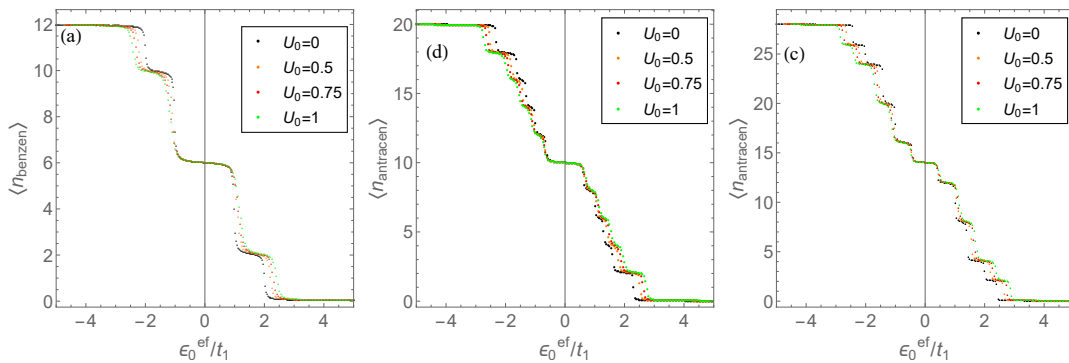
$$\varepsilon_0^{ef} = \varepsilon_0 + \frac{U_0}{2} + \sum_r U_r Z_r. \quad (5.15)$$

Ta sedaj igra približno tako vlogo kot v neinteragirajočem primeru  $\varepsilon_0$ .

## 5.2 VPLIV LOKALNE INTERAKCIJE

### 5.2.1 PRIČAKOVANO ŠTEVILO ELEKTRONOV

Interakcija ima tudi vpliv na pričakovano število elektronov na molekuli. Pričakovali bi, da bodo zaradi interakcije na molekuli stopnice s konstantnim številom elektronov širše, saj je zasedenost atoma z dvema elektronoma energijsko neugodna. Zato pričakujemo, da je potrebna nižja enodelčna energija na atomu, da bo dvojno zaseden. Vendar ni nobenega zagotovila, da to pokaže izračun preko Hartree-Fockove metode, saj ta poenostavi sistem v sistem brez interakcije z renormaliziranimi parametri. Na sliki 5.1 so prikazane pričakovane zasedenosti molekule pri različnih vrednostih interakcije  $U_0$  pri  $t_2 = 0$ . S slike razberemo, da pri višjih vrednostih inte-

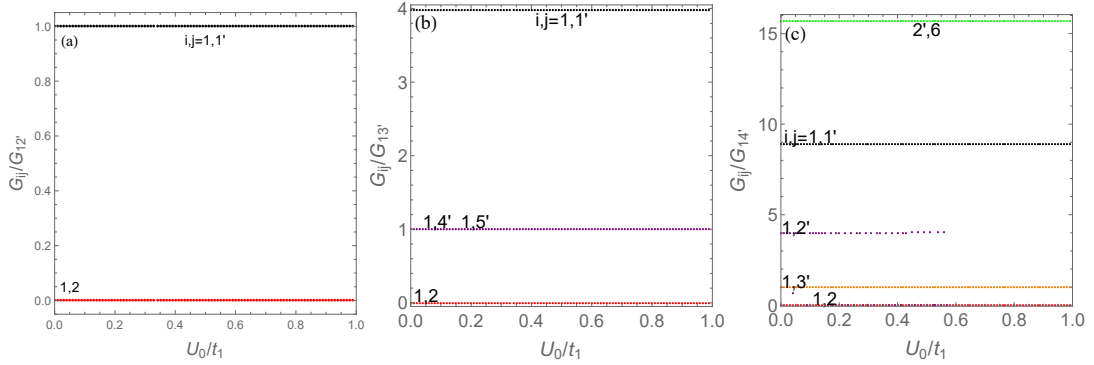


Slika 5.1: Na slikah so predstavljeni grafi povprečnega števila elektronov na celem (a) benzenu, (b) naftalenu in (c) antracenu pri različnih priključkih. Grafi so izračunani pri  $V = t_1$ , za druge  $V$  so podobni, le skoki so med stopnicami so manj položni.

rakcije postanejo skoki med stopnicami z različnim številom elektronov bolj položni, pričakovano število pri  $\varepsilon_0^{ef} = 0$  pa je še vedno polovica možnih. Če bi šli preverit število elektronov na posameznih atomih, bi videli, da je točno 1 v tej točki. Ne opazi se prej omenjenega efekta, da bi bilo na molekuli zaradi interakcije manj elektronov.

5.2.2 AMPLITUDA ZA SKOK  $t_2 = 0$ 

V primeru  $t_2 = 0$  je sistem invarianten na transformacijo delec-luknja. Posledica je, da je zasedbeno število na vseh atomih pri  $\varepsilon_0 = 0$  točno enako 1. Zato lokalna medelektronska interakcija  $U_0$  v Hartree-Fockovem približku ne vpliva na prevodnosti, saj je njen učinek le to, da spremeni efektivno enodelčno energijo na atomih molekule:  $\varepsilon^{ef} = \varepsilon_0 + U_0 \langle n_i \rangle / 2 = \varepsilon_0 + U_0/2$ . Ker so efektivne energije na vseh atomih enake, lahko z uporabo dodatnega električnega polja postavimo  $\varepsilon_0 = -U_0/2$ , tako da je zopet doseženo stanje, kot da ne bi bilo medelektronske interakcije. Iz tega sledi, da lokalna interakcija pri  $t_2 = 0$  ne spremeni magičnih razmerij. Numerični izračuni potrjujejo napoved, prikazani so na sliki 5.2.



Slika 5.2: Na slikah so predstavljeni grafi magičnih razmerij v odvisnosti od  $U_0$  skozi (a) benzen, (b) naftalen in (c) antracen pri različnih priključkih. Razmerja so izračunana pri  $V = t_1$  in  $\varepsilon_0 = 0$ , za druge  $V$  so grafi enaki.

Ker lokalna interakcija pri  $t_2 = 0$  ne spremeni sistema, lahko sklepamo, da je odvisnost razmerij prevodnosti od sklopitve  $V$  nespremenjena.

5.2.3 AMPLITUDA ZA SKOK  $t_2 \neq 0$ 

V primeru  $t_2 \neq 0$  je simetrija delec-luknja podrtja. Zato ni nobenega zagotovila, da bi bilo število delcev enako na vseh atomih. Dejanski izračun za naftalen in benzen da neenake zasedenosti atomov, zapisane so v tabeli 5.1 in 5.2.

atom benzena	1	1'	2	2'	3	3'
$\langle n_{\text{atom}} \rangle$	1.000	0.998	1.000	0.995	0.999	0.995

Tabela 5.1: V tabeli so zapisana pričakovana števila elektronov za benzen na posameznih atomih pri  $t_2 = 0.2t_1$ .

Ker je pričakovano število elektronov na posameznih atomih različno, se ob vključitvi interakcije  $U_0$  različno spremenijo efektivne energije na atomih, in zato z dodatnim električnim poljem ne moremo doseči stanja, v katerem je sistem kot pri  $U_0 = U_{i,j} = 0$ . To je tudi razlog za spremembo prevodnosti in magičnih razmerij. Neenakost v številu elektronov na posameznih atomih je pri naftalenu večja kot pri benzenu, zato je vpliv interakcije  $U_0$  bolj opazen pri naftalenu, kakor se vidi iz numeričnih izračunov. Ti niso prikazani, saj so grafi zelo nezanimivi, sprememba je

POGLAVJE 5. ELEKTRIČNA PREVODNOST: VPLIV MEDELEKTRONSKE INTERAKCIJE

naftalen	1	1'	2	2'	3
$\langle n_{\text{atom}} \rangle$	1.006	1.011	0.946	1.013	1.010

Tabela 5.2: V tabeli so zapisana pričakovana števila elektronov za naftalen na posameznih atomih pri  $t_2 = 0.2t_1$ , števila na ostalih mestih hitro sklepamo z upoštevanjem simetrije molekule.

komaj opazna. Kljub majhnim spremembam pa je ta pojav zanimiv, saj odstopanja od magičnih razmerij rastejo linearno. Do sedaj so bile opažene le kvadratične spremembe magičnih števil. Na grafe prevodnosti se zelo dobro prilega linearna funkcija  $n + kx$ . Nakloni  $k$  so za par različnih priključkov za različne molekule vpisani v tabeli 5.3 in 5.4.

benzen	1 – 1'	1 – 2	1 – 2'
$k [1/U_0]$	$-9.54 \times 10^{-6}$	$-9.43 \times 10^{-6}$	$-1.49 \times 10^{-4}$

Tabela 5.3: V tabeli so zapisani koeficienti rasti prevodnosti benzena pri različnih priključkih, povzročene zaradi interakcije  $U_0$  pri  $t_2 = 0.2t_1$ .

naftalen	1 – 1'	1 – 2	1 – 3'	1 – 4'
$k [1/U_0]$	$2.75 \times 10^{-4}$	$-2.66 \times 10^{-5}$	$5.41 \times 10^{-5}$	$-2.04 \times 10^{-5}$

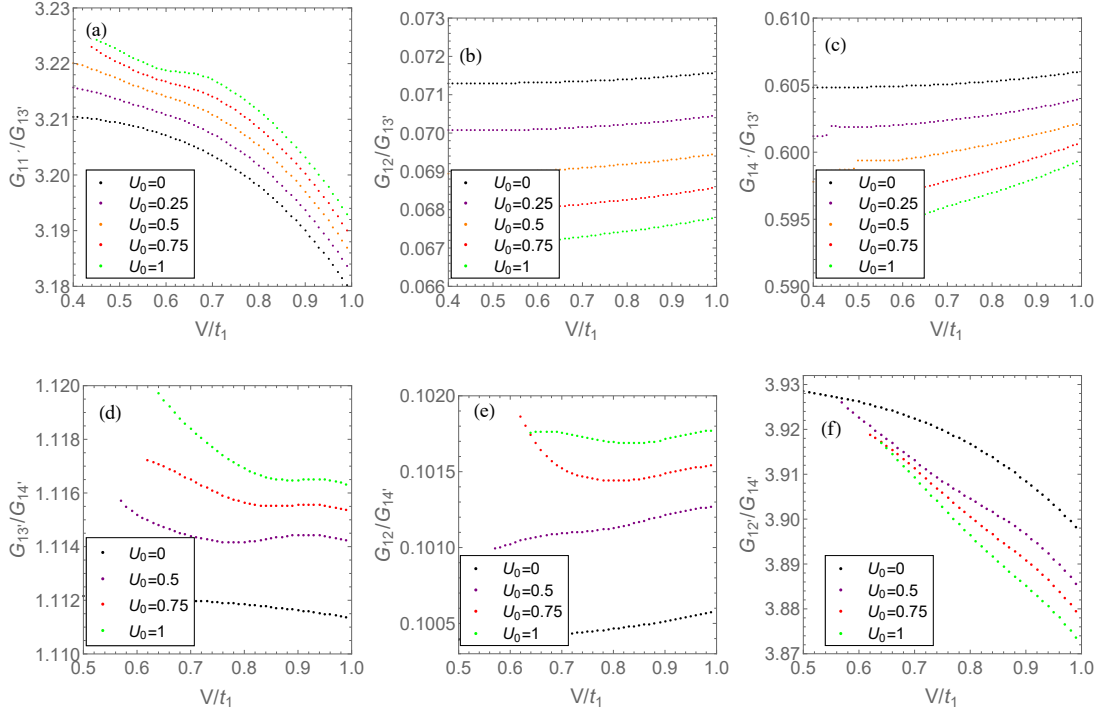
Tabela 5.4: V tabeli so zapisani koeficienti rasti prevodnosti naftalena pri različnih priključkih, povzročene zaradi interakcije  $U_0$  pri  $t_2 = 0.2t_1$ .

Preverimo še, kako se odvisnost magičnih razmerij od sklopitve  $V$  spremeni zaradi  $U_0 \neq 0$  in  $t_2 \neq 0$ . V neinteragirajočem modelu je ta odvisnost konstantna pri nizkih vrednostih sklopitve, na sliki 5.3 pa si lahko ogledamo, kakšna je pri novih pogojih.

Razmerja prevodnosti so zaradi  $t_2$  premaknjena od magičnih vrednosti. Vidimo, da je pri višjih vrednostih interakcije  $U_0$  spreminjanje magičnih števil z  $V$  hitrejše. Kljub vsemu so spremembe zelo majhne in odvisnost od  $V$  lahko pri nizkih sklopitvah še vedno obravnavamo kot konstantno.

### 5.3 VPLIV INTERAKCIJE DOLGEGA DOSEGA

Na koncu si še pogledjmo, kako vpliva interakcija dolgega dosega na razmerja prevodnosti. Kot je bilo omenjeno že na začetku tega poglavja, interakcija dolgega dosega prispeva k efektivni enodelčni energiji elektrona in k amplitudi za skok med atomi. K tej prispevajo korelacije med elektroni, ki se odbijajo. Zaradi enostavnejše obravnave sta v tem poglavju upoštevani le lokalna  $U_0$  in interakcija med najbližjimi sosedi  $U_1$ . Posledica interakcije dolgega dosega je ta, da je zaradi translacijske asimetrije ob  $U_1 \neq 0$  simetrija delec-luknja v primeru interakcije  $U_{i,j}n_in_j$  podrtja, v primeru  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  pa ne, torej tako kot pri modelu PPP.

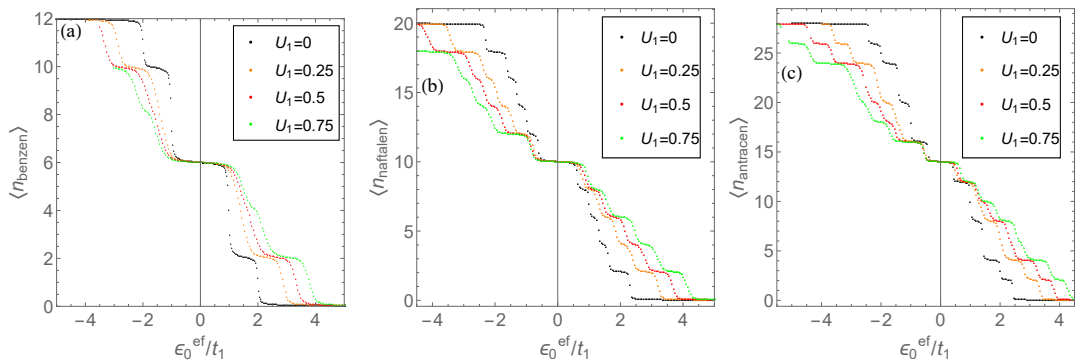


Slika 5.3: Na sliki so predstavljeni grafi razmerij prevodnosti skozi različne priključke na (a, b, c) naftalen in (d, e, f) antracenu v odvisnosti od  $V$  pri različnih vrednostih interakcije  $U_0$  in pri  $t_2 = 0.2t_1$ .

Pri vseh izračunih je parameter  $t_2 = 0$ , saj kot bomo videli, je njegov efekt zanemarljiv v primerjavi z efektom interakcije dolgega dosega.

### 5.3.1 PRIČAKOVANO ŠTEVILO ELEKTRONOV

Na sliki 5.4 so prikazane pričakovane zasedenosti pri različnih vrednostih interakcije  $U_1$ , pri  $U_0 = t_1$ , v odvisnosti od  $\varepsilon_0^{ef}$ . Izračuni so narejeni po modelu  $U_{i,j}n_i n_j$  in so podobni rezultatom po modelu  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$ .

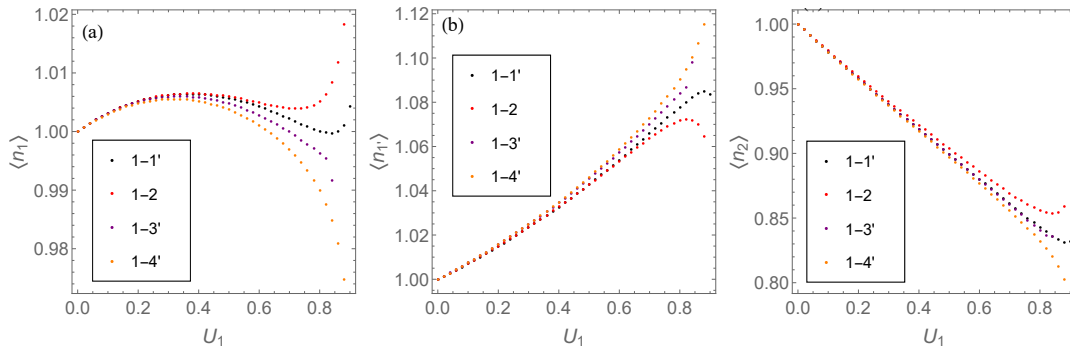


Slika 5.4: Na slikah so predstavljeni grafi povprečnega števila elektronov na celem (a) benzenu, (b) naftalenu in (c) antracenu pri različnih vrednostih  $U_1$  v odvisnosti od  $\varepsilon_0^{ef}$ . Grafi so izračunani pri  $U_0 = t_1$  in  $V = t_1$ , za druge  $V$  so podobni, le hitrejši skoki so med stopnicami.

V tem primeru opazimo veliko večji vpliv interakcije, skoki med stopnicami z

različnim številom elektronov postanejo še bolj položni kot pri lokalni interakciji. Glavna razlika je v tem, da postanejo nivoji z enakim številom elektronov širši. To je posledica večje amplitude za skok  $t_1^{ef}$ . Ta pojav si lahko razlagamo tako, da mora biti na atomu veliko nižja  $\varepsilon_0$ , da bo ugodno za elektron zaradi odboja z ostalimi elektroni, da bo skočil gor. Torej šele interakcija dolgega dolega v Hartree-Fockovem približku poskrbi za to pričakovano fizikalno lastnost.

V primeru modela  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  je molekula pri  $\varepsilon_0^{ef} = 0$  v popolnem polzapolnjenem režimu, torej da je na vsakem atomu v povprečju po en elektron. V primeru modela  $U_{i,j}n_in_j$  temu ni tako kot posledica zloma simetrije delec-luknja. Razlike med zasedenostmi so precejšnje, kar lahko v primeru naftalena vidimo s slike 5.5.

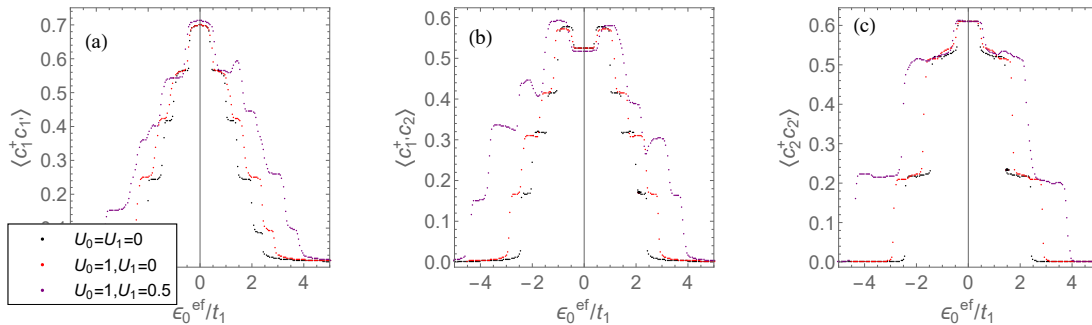


Slika 5.5: Na slikah so predstavljeni grafi števila elektronov na naftalenu na posameznih atomih v odvisnosti od  $U_1$  pri  $U_0 = t_1$ . Ker je naftalen zrcalno simetričen, je graf zasedenosti atoma 1 enak grafom za atome 3, 3' in 5', graf za atom 1' je enak grafom za 2', 4 in 5, graf za atom 2 pa grafu za atom 4'.

Število elektronov na atomu 2 linearno pada z interakcijo  $U_1$ , na sosednjih linearno narašča. To je precej smiselno, saj z višjo interakcijo  $U_1$ , raste efektivna energija na atomu 2 glede na ostale atome, saj ima atom 2 tri najbližje sosede, ki se odbijajo z elektroni na atomu 2 z jakostjo  $U_1$ .

### 5.3.2 KORELACIJE MED ELEKTRONI

Odboj med najbližjimi sosedi prispeva s členom  $U_{i,j} \frac{\langle c_i^\dagger c_j \rangle}{2}$  k amplitudi za skok med najbližjimi sosedi. Da najdemo pravo samousklajeno rešitev, moramo poleg povprečnega števila elektronov najti tudi povprečne korelacije med sosednjimi atomi. Te so kot primer za različne pare atomov antracena prikazane na sliki 5.6 v odvisnosti od  $\varepsilon_0^{ef}$ . Izračuni so narejeni po modelu  $U_{i,j}n_in_j$  in se ujemajo z rezultati po modelu  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$ . Grafi korelacij so take odvisnosti, ne glede na to, na katere atome priključimo prevodni žici. Vidimo, da so simetrični glede na  $\varepsilon_0^{ef}$  v primeru, ko ne upoštevamo nelokalne interakcije. Ko jo upoštevamo, je simetrija delec-luknja podrt in niso več simetrični. Efekt interakcije je ta, da se celotni graf razširi. Odvisnost korelacij od  $\varepsilon_0^{ef}$  je smiselna, saj ko je ta  $\varepsilon_0^{ef} = 0$ , je na vsakem atomu v povprečju po en elektron in takrat lahko najbolj skačejo med atomi. Če je  $\varepsilon_0^{ef} \ll 0$ , je potem zelo malo elektronov na molekuli in zato je malo skakanja - nizke korelacije. Če pa je  $\varepsilon_0^{ef} \gg 0$ , sta na vsakem atomu v povprečju po dva elektrona z nasprotnima



Slika 5.6: Na sliki so predstavljeni grafi korelacij med sosednjimi atomi antracena v odvisnosti od  $\epsilon_0^{ef}$  brez (črna), z lokalno (rdeča) in nelokalno interakcijo (vijolična). Ker ima dve osi zrcalne simetrije, se s hitrim razmislekom vidi, da več parom atomov pripadajo korelacije takega tipa.

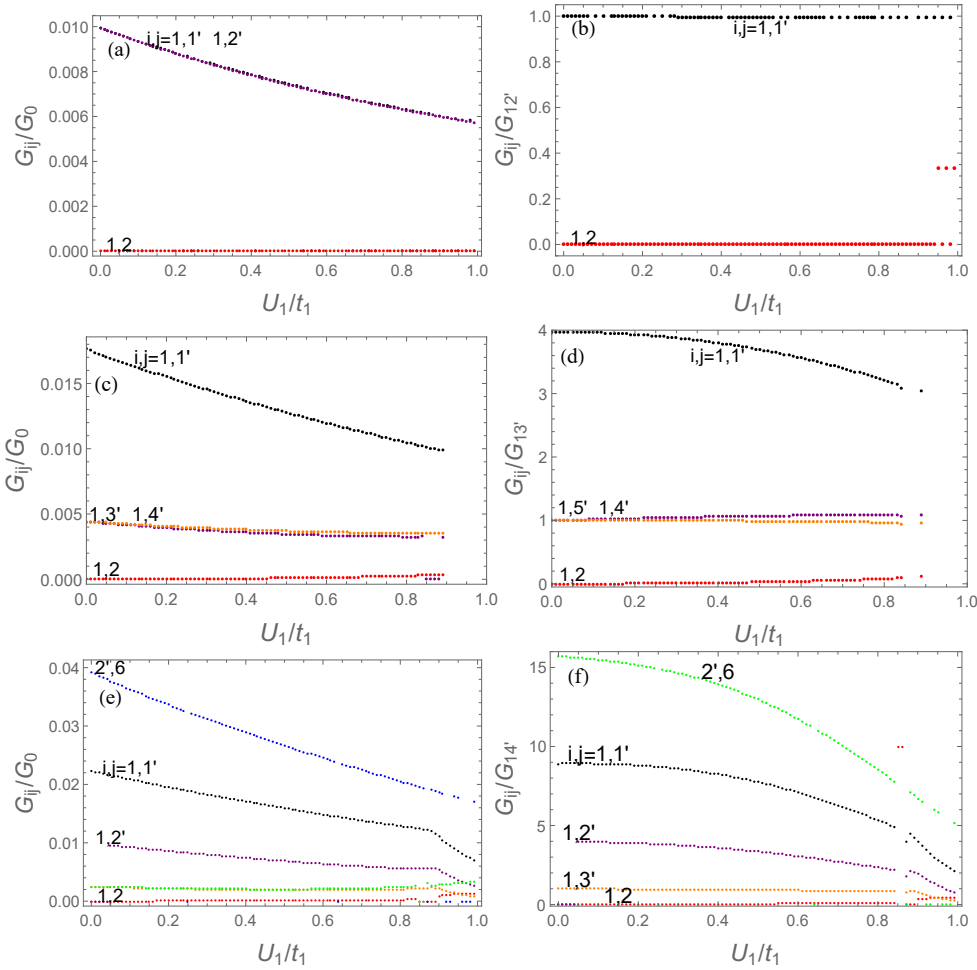
spinoma, tako da tu pa tudi niso možni skoki elektronov - nizke korelacije. Korelacije so enake med vsemi atomi na benzenu, med atomi translacijsko asimetričnih molekul pa seveda niso.

### 5.3.3 RAZMERJA PREVODNOSTI PO MODELU $U_{i,j}n_i n_j$

Končno si pogledjmo, kakšen vpliv ima interakcija dolgega dosega na prevodnost molekul in njihova razmerja. Izračuni so prikazani na sliki 5.7. Hitro vidimo, da interakcija dolgega dosega znatno spremeni magična razmerja, le v primeru benzena ne.

Razlog, da se razmerja prevodnosti v primeru benzena ne spremenijo, je ta, da ima vsak atom benzena enako število najbližjih sosedov, zato interakcija dolgega dosega ne podre simetrije delec-luknja. Na vsakem atomu se zato efektivna enodelčna energija poviša za enako vrednost,  $\epsilon_{0,i}^{ef} = \epsilon_0^{ef}$  in če postavimo  $\epsilon_0 = -U_0/2 - 2U_1$ , sredina reže HOMO-LUMO zopet sovпада s  $\epsilon_F$  prevodnih elektronov. Edini efektivni parameter, ki se spreminja z interakcijo, je  $t_1^{ef}$ , katerega ne moremo uravnjavati tako kot enodelčne energije. Na benzenu so vse korelacije med atomi enake, zato lahko vse  $t_{i,j}^{ef}$  zapišemo kot funkcije interakcije  $U_1$ ,  $t_1^{ef} \approx t_1 + 0.65U_1/2$ . Višja kot je  $U_1$ , višji je  $t_1^{ef}$ , ki je vedno enak za vse povezave. Zato se značaj sistema ne spremeni in zanj še vedno velja pravilo magičnih razmerij. Prevodnost skozi priključke na isto podmrežo ostaja enaka 0, neničelne prevodnosti pa padajo, a njihovo razmerje ostaja enako za vsako  $U_1$ . Numerični izračuni se popolnoma ujemajo z analitičnimi, kjer vzamemo analitičen izraz za prevodnost benzena in jo opazujemo v odvisnosti od  $U_1$ , če parametriziramo  $t_1$  kot je bilo prej omenjeno.

Za razliko od benzena se pri ostalih molekulah spremenijo poleg prevodnosti tudi njihova razmerja. Ta se spremenijo, saj efektivne energije na posameznih atomih niso več enake ob uvedbi interakcije dolgega dosega. Prav tako se pričakovane vrednosti korelacij med atomi razlikujejo za različne povezave, kar inducira različne efektivne amplitude za skok  $t_{i,j}^{ef}$  med atomi. Vidimo, da je sistem kvalitativno spremenjen in zato ga preko zunanega električnega polja, ki spremeni  $\epsilon_0$ , ne moremo spraviti v prvotno stanje. Prevodnosti skozi priključke na različnih podmrežah padajo z  $U_1$ , za priključke na isti podmreži pa rastejo in tako postanejo neničelne. Razmerja



Slika 5.7: Na sliki so predstavljeni grafi prevodnosti in njihovih razmerij skozi različne priključke na (a,b) benzenu, (c,d) naftalenu in (e,f) antracenu v odvisnosti od  $U_1$  pri vrednostih  $V = t_1$ ,  $U_0 = t_1$  in  $\varepsilon_0 = -U_0/2 - 2U_1$ . Grafi so kvalitativno enaki pri drugih vrednostih parametrov  $V$  in  $U_0$ .

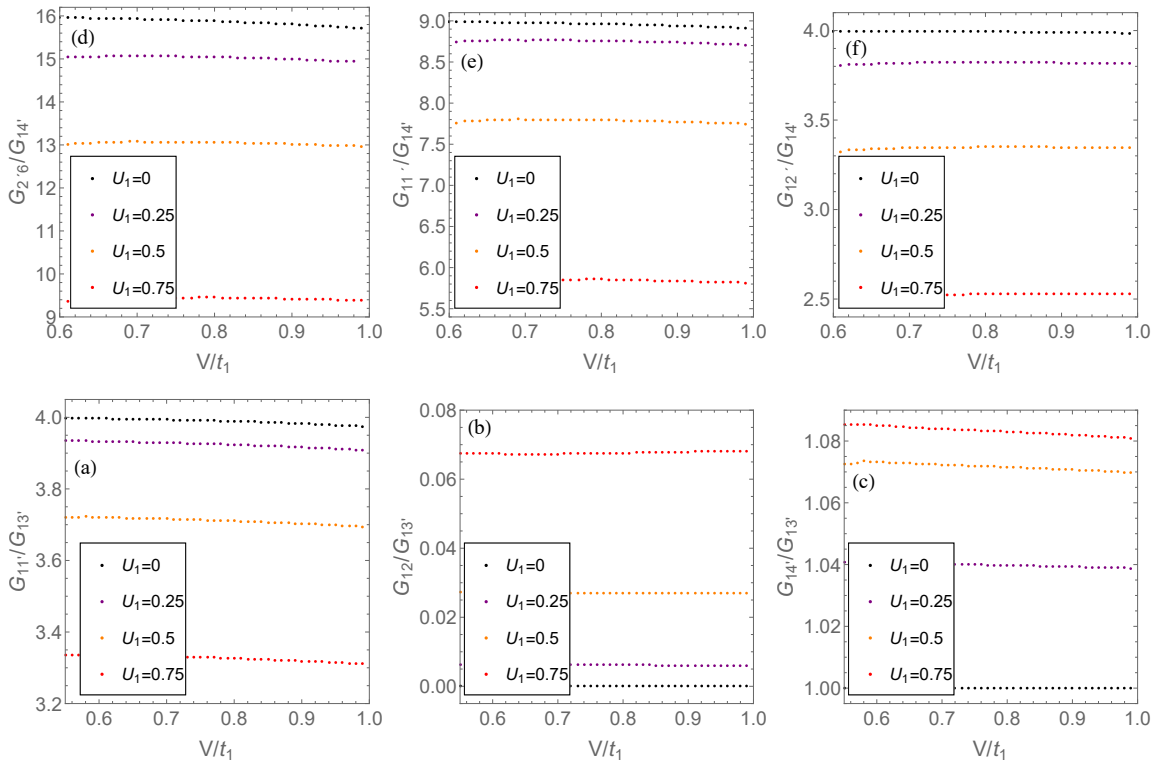
prevodnosti, ki imajo magično razmerje večje od 1, padajo z  $U_1$ , razmerja z ničelnim magičnim rastejo, za razmerja, ki imajo magično razmerje enako 1, pa neko splošno pravilo ne velja.

Preverjen je bil še vpliv interakcije dolgega dosega na odvisnost razmerij prevodnosti od sklopitve  $V$ . Ta je v neinteragirajočem primeru konstantna pri majhnih  $V$ . Rezultate si lahko v primeru antracena in naftalena ogledamo na sliki 5.8. Vidimo, da interakcija dolgega dolega ne vpliva znatno na odvisnost razmerij prevodnosti od  $V$ , odvisnost je še vedno konstantna pri nizkih  $V$ .

### 5.3.4 RAZMERJA PREVODNOSTI PO MODELU $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$

Zanimivo je še preveriti, kako se prevodnosti in njihova razmerja spremenijo po tem modelu. Čeprav je ta skoraj enak kot model  $U_{i,j}n_in_j$ , se razlikujeta v tem, da ima ta model zaradi interakcije enodelčne energije  $\varepsilon_{i,0}$  spremenjene in različne med mesti. Na mestih s tremi najbližjimi sosedi je ta za  $U_1$  manjša od ostalih enodelčnih energij, ki pripadajo atomom z dvema najbližjima sosedoma. Ker že sam model poskrbi, da so  $\varepsilon_{0,i}^{ef} = 0$ , pričakujemo, da bodo spremembe razmerij glede na magična razmerja





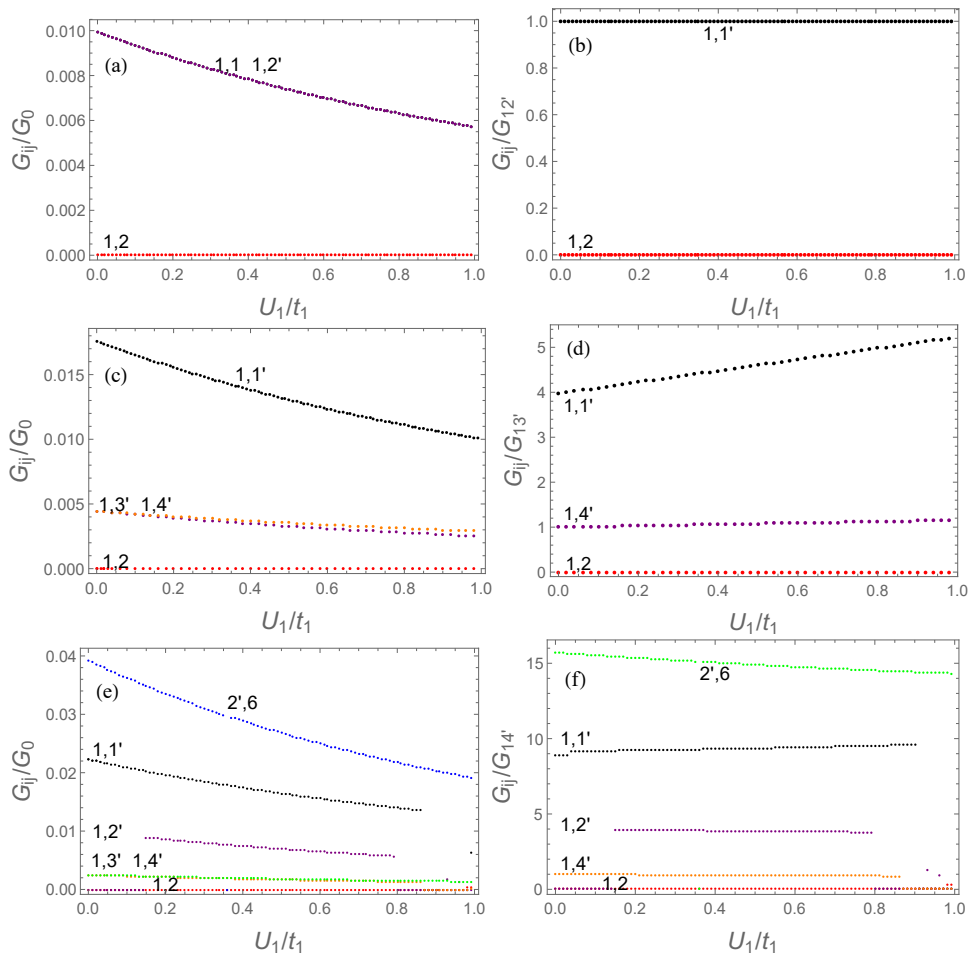
Slika 5.8: Na sliki so predstavljeni grafi razmerij prevodnosti skozi različne priključke na (a) naftalen in (b) antracen v odvisnosti od  $V$  pri različnih vrednostih interakcije  $U_1$  in pri  $U_0 = t_1$ .

zaradi interakcije dolgega dosega drugačne in manjše kot pri  $n_{i,\sigma_i}n_{j,\sigma_j}$  modelu. Spremembe razmerij prevodnosti povzročijo različne  $t_{i,j}^{ef}$  med različnimi pari najbližjih sosedov. Izračuni so prikazani na sliki 5.9.

S primerjavo rezultatov z rezultati za model  $U_{i,j}n_in_j$  vidimo, da so prevodnosti in razmerja v primeru benzena po pričakovanjih enaka kot prej, saj sta oba modela invariantna na transformacijo delec-luknja za to molekulo. Pri ostalih molekulah opazimo razlike med modeloma predvsem pri razmerjih prevodnosti, v primeru tega modela so spremembe res veliko manjše in še za razmerja, ki so originalno višja od 1 ni nujno, da bodo padala z  $U_1$  kot pri  $U_{i,j}n_in_j$  modelu. Velika, verjetno tudi glavna, razlika je v tem, da po tem modelu prevodnosti skozi priključke elektrod na atoma iste pod mreže ostanejo enake 0.

## 5.4 PRIMERJAVA MODELOV

Razliko med modeloma se dobro vidi iz odvisnosti prevodnosti od  $\epsilon_0$ . Na sliki 5.10 je prikazana ta odvisnost za oba modela, prevodnosti pri  $U_0 = 1$  in  $U_1 = 0.6$  so na vsakem grafu primerjane z neinteragirajočim primerom. Glede na to, da so po modelu  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  prevodnosti skozi atome iste pod mreže še vedno enake 0, kar veliko manj odstopa od teoretične napovedi v primeru neinteragirajočih elektronov, ki se kar dobro ujema z eksperimenti [21], lahko že tu sklepamo, da je ta model boljši opis interakcije na aromatskih molekulah kot model  $U_{i,j}n_in_j$ . Poleg tega je ta model zasnovan na fizikalno smiselni predpostavki, ki je razložena v 3.1.1. Za dodatni argument si pogledjmo še primerjavo izračunov z eksperimentalnimi

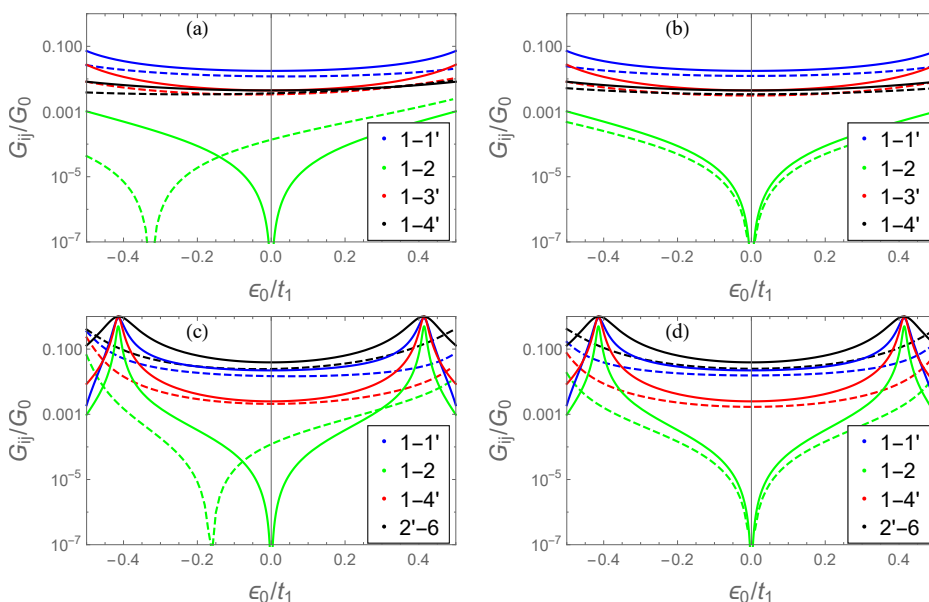


Slika 5.9: Na sliki so predstavljeni grafi prevodnosti in njihovih razmerij skozi različne priključke na (a) benzenu, (b) naftalenu in (c) antracenu v odvisnosti od  $U_1$  pri vrednostih  $V = t_1$  in  $U_0 = t_1$ .

meritvami, ki so navedene v članku [1]. Z meritvami in s teoretično napovedanimi magičnimi razmerji v primeru brez interakcije so tu primerjane numerične napovedi, ki upoštevajo šibko medelektronsko interakcijo. Napovedi so po modelih:

1. model:  $U_{i,j}n_in_j$ , upošteva le lokalno interakcijo in interakcijo med najbližjimi sosedi, za jakosti so vzete približne efektivne vrednosti :  $U_0 = 2.18t_1$  in  $U_1 = 0.58t_1$ .
2. model:  $U_{i,j}(1 - n_i)(1 - n_j)$  upošteva le lokalno interakcijo in interakcijo med najbližjimi sosedi, za jakosti so vzete približne efektivne vrednosti :  $U_0 = 2.18t_1$  in  $U_1 = 0.58t_1$ .

Za jakosti osnovnih interakcij so vzete vrednosti za grafen, ki so navedene v [10]. Amplituda za skok med drugimi najbližjimi sosedi  $t_2$  ni upoštevana, saj smo videli, da je zelo majhna. Primerjane vrednosti so zapisane v tabeli 5.5. Iz tabele lahko razberemo, da se izračuni po modelu  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  bolje ujema z eksperimentom kot po modelu  $U_{i,j}n_in_j$ , saj so odkloni od magičnih razmerij v isti smeri kot pri eksperimentu. Vrednosti se sicer ne ujema, s čemer ni nič narobe, saj je bila pri izračunih vrednost interakcije le približno nastavljena.



Slika 5.10: Na sliki so predstavljeni grafi prevodnosti skozi različne priključke na (a,b) naftalenu in (c,d) antracenu v odvisnosti od  $\epsilon_0$  pri vrednostih  $V = t_1$ ,  $U_0 = t_1$  in  $U_1 = 0.6t_1$  (črtkane črte) in  $U_0 = U_1 = 0$  (polne črte). Prevodnosti so izračunane po modelu  $(1 - n_i)(1 - n_j)$  (b, d) in po modelu  $n_i n_j$  (a, c).

atom	$U = 0$	1. model	2. model	eksperiment
naftalen, $\frac{G_{1'5}}{G_{13'}}$	4	3.49	5.71	5.1
antracen, $\frac{G_{2'6}}{G_{14'}}$	16	13.36	14.79	10.2
antrantren, $\frac{G_{2'7}}{G_{15'}}$	81	46.89	33.78	79

Tabela 5.5: V tabeli so zapisane različne napovedi in eksperimentalne meritve razmerij prevodnosti.

## 5.5 VELJAVNOST HARTREE-FOCKOVEGA PRIBLIŽKA

Po obravnavi vplivov medelektronske interakcije na razmerja prevodnosti preko Hartree-Fockove metode je pomembno, da preverimo, če je ta metoda sploh dobra za opis takih sistemov. Za kriterija vzemimo ujemanje širine reže HOMO-LUMO s pravo in ujemanje gostote stanj in transmisivnosti z izračunanimi preko točne diagonalizacije. V tabeli 5.6 so primerjane širine reže HOMO-LUMO, izračunane preko Hartree-Fockove metode za model PPP in Hubbardov model, preko točne diagonalizacije modela PPP in eksperimentalnih meritev. Izračuni preko Hartree-Fockove metode širine reže HOMO-LUMO molekule, opisane z modelom PPP, se dobro ujemajo z izračuni preko točne diagonalizacije, ki poda točno rešitev modela PPP. Te vrednosti so tudi zelo blizu meritvam, kar pomeni, da model PPP dobro opiše molekule. V nasprotnem primeru vidimo, da Hubbardov model (lokalna interakcija) v kombinaciji s Hartree-Fockovo metodo zelo slabo opiše molekulo, širina reže se namreč sploh ne spremeni. Do povečanja širine reže HOMO-LUMO pride zaradi medelektronske interakcije. Medtem, ko se v modelu PPP elektrostatski prispevki pokrajšajo, ima velik vpliv na sistem izmenjalni člen, saj poveča amplitudo za skok

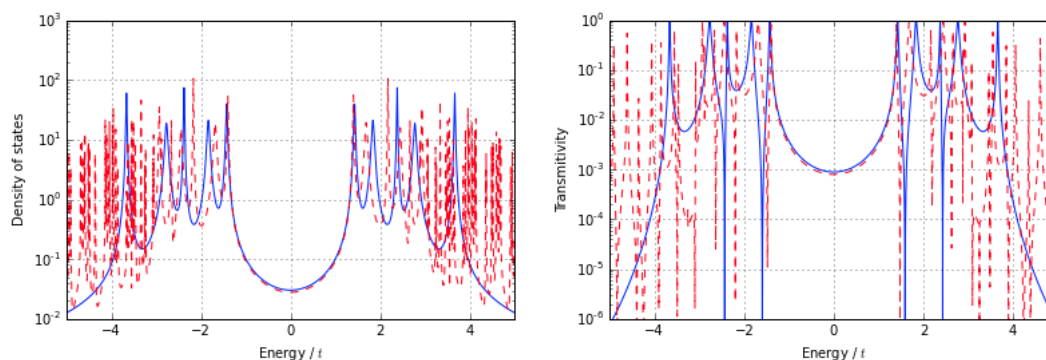
POGLAVJE 5. ELEKTRIČNA PREVODNOST: VPLIV MEDELEKTRONSKE INTERAKCIJE

atom	PPP, točno	PPP, HF	Hubbard, HF	eksperiment
benzen	11.39	11.04	4.8	10.51
naftalen	8.65	8.78	2.88	8.34
antracen	7.06	7.20	1.92	6.91

Tabela 5.6: V tabeli so zapisane različne napovedi [19] in eksperimentalne meritve [20] širine reže HOMO-LUMO v enotah  $eV$ .

elektrona med bližnjimi atomi. Ker so energijski nivoji na molekuli sorazmerno veliki s to amplitudo, se tudi razlike med njimi in s tem širina reže HOMO-LUMO povečajo.

Izračun preko točne diagonalizacije nam da točen rezultat za interagirajoč sistem, vendar je računanje preko te metode nemogoče za večje molekule zaradi eksponentnega naraščanja časovne zahtevnosti s številom atomov v molekuli. Poleg tega lahko preko nje računamo le prevodnosti zelo šibko sklopljenih molekul, saj sklopitve z žicami preko te metode ne moremo upoštevati točno. Upošteva se najnižje rede perturbativnega razvoja. Gostota stanj, izračunana preko točne diagonalizacije, opisuje šibko sklopljeno molekulo, zato transmisivnost, ki je izračunana neposredno iz nje, velja le v limiti zelo šibke sklopitve z žicami. Gostota stanj in transmisivnost skozi naftalen sta prikazani na sliki 5.11. Kot vidimo s slike, se grafi gostote stanj



Slika 5.11: Na sliki sta prikazana grafa gostote stanj in transmisivnosti skozi naftalen v odvisnosti od  $\varepsilon/t_1$ . Modra krivulja označuje rezultate po Hartree-Fockovi metodi, rdeča črtkana pa rezultate preko točne diagonalizacije. Sklopitev z elektrodami je upoštevana perturbativno v najnižjem redu [22].

in transmisivnosti zelo dobro ujemajo znotraj in v bližini reže HOMO-LUMO.

## POGLAVJE 6

### ZAKLJUČEK

V delu je bilo predstavljeno pravilo magičnih razmerij in raziskani so bili vplivi nanj zaradi sprememb različnih parametrov sistema. Pravilo magičnih razmerij obravnava prevodnosti in razmerja le-teh za različne priključke elektrod na molekulo, ki je podobna grafenu. Pravilo napove, da ko se Fermijeva energija elektrod ujema s sredino reže HOMO-LUMO molekule, in ko sta sklopitvi molekule z elektrodama identični in šibki, bodo razmerja prevodnosti celoštevilska, od kod tudi pride ime magična razmerja. Prevodnosti skozi priključke na atome iste pod mreže so enake nič, kar velja v splošnem za vse bipartitne mreže. Za razmerja neničelnih prevodnosti ne obstaja splošno pravilo in jih je treba izračunati, na primer iz sipalnih valovnih funkcij, kot v tem delu, ali pa preko teorije Greenovih funkcij. Pravilo točno velja za model tesne vezi, ki je precejšnja poenostavitev realnih snovi, med drugim ne upošteva medelektronske interakcije in možnosti preskakovanja elektronov med nesosednjimi mesti. Velik del dela je bil zato posvečen vplivom medelektronske interakcije na razmerja prevodnosti, pregledani pa so bili tudi vplivi večje sklopitve z elektrodami, povišanja enodelčne energije na atomih, na katere so priključene elektrode, odstopanja Fermijeve energije od sredine reže HOMO-LUMO, neničelne amplitude za skok elektrona med drugimi najbližjimi atomi in končne temperature.

Enostavno je bilo obravnavati spremembe magičnih razmerij zaradi odstopanj parametrov, ki jih vsebuje že model tesne vezi, saj je ta neinteragirajoč model in se ga da zato analitično obravnavati. Opaženo je bilo, da odstopanja parametrov povzročijo spremembe kvadratnega reda velikosti. Če je  $\varepsilon_0$  energijska razlika med Fermijevo energijo elektrod in sredino reže HOMO-LUMO, se razmerja spremenijo za  $(\varepsilon_0/t_1)^2$ , torej da začne molekula prevajati tudi skozi priključke na atome iste pod mreže. Zaradi sklopitve z žicami se lahko zgodi, da se enodelčna energija na mestu atoma s kontakti spremeni - spremembo energije označimo z  $\varepsilon_1$ . Izkaže se, da razmerja prevodnosti, ki jim pripadajo magična razmerja 1 in 0, niso odvisna od  $\varepsilon_1$ , medtem ko pa ostala razmerja rastejo kvadratično kot  $(\varepsilon_1/t_1)^2$ . V primeru, da se Fermijeva energija in sredina reže HOMO-LUMO ne ujemata, pa razmerja skozi atome iste pod mreže prav tako rastejo kvadratično, razmerja, ki so originalno enaka 1, pa rastejo ali padajo kvadratično. Kot je bilo že omenjeno, magična razmerja veljajo le za majhne sklopitve. V primeru višje sklopitve, označene z  $\Gamma$ , razmerja prevodnosti, ki imajo magična razmerja večja od 1, padajo kvadratično  $(\Gamma/t_1)^2$ , razmerji 1 in 0 pa ostaneta nespremenjeni. Podobno kot pri vplivu  $\varepsilon_1$  odstopanje Fermijeve energije od sredine reže HOMO-LUMO povzroči spreminjanje vseh razmerij, razmerja z magičnim razmerjem enakim 0 kvadratično rastejo, razmerja z magičnim enakim 1 pa ali padajo ali rastejo kvadratično. Model tesne vezi ponavadi zanemari skakanje

elektronov med nesosednjimi atomi, saj so amplitude za skok premajhne. Pogledali smo si, kakšne spremembe povzroči upoštevanje amplitude za skok  $t_2$  med drugimi najbližjimi sosedi. Spremeni vsa magična razmerja kot  $(t_2/t_1)^2$ . Pomemben vpliv, ki ga ima  $t_2$  na sistem, je ta, da podre simetrijo delec-luknja, ki igra pomembno vlogo, ko upoštevamo interakcijo med elektroni. Izkaže se, da sobna temperatura opazno ne spremeni prevodnosti, zato so zaradi lažjega izračuna v delu izvednotene prevodnosti pri temperaturi nič.

Coulombsko interakcijo med elektroni se da najlažje upoštevati preko Hubbardovega modela, tu pa je bil uporabljen model PPP, saj upoštevamo interakcijo dolgega dosega. Vrednosti jakosti interakcije so bile določene po Ohnovi interpolaciji. Čeprav je jakost interakcije kar velika, lahko model kljub temu obravnavamo v limiti šibke interakcije, saj senčenje interakcije zaradi prevodnih elektrod in interakcija dolgega dosega poskrbita, da so učinkovite interakcije majhne. Dvodielčne operatorje, ki opisujejo interakcijo, smo linearizirali preko Hartree-Fockove metode. Ta poenostavi interagirajoč sistem v neinteragirajočega z učinkovnimi enodelčnimi energijami in učinkovnimi amplitudami za skok. V primeru, ko so si učinkovni parametri med seboj enaki in simetrija delec-luknja še vedno velja, je ta učinkovni neinteragirajoč sistem enak osnovnemu neinteragirajočemu in zato interakcija ne spremeni razmerij prevodnosti. To se zgodi, če upoštevamo le lokalno interakcijo. V primeru, ko upoštevamo tudi skoke elektronov med nesosednjimi atomi, pa je simetrija delec-luknja podrta in sistema z lokalno interakcijo ne moremo prevesti na originalen neinteragirajoč sistem. Magična števila se spreminjajo linearno z jakostjo lokalne interakcije ( $U_0/t_1$ ), vendar so spremembe zelo majhne. Največji vpliv na razmerja prevodnosti ima interakcija dolgega dolgega, ki spremeni prevodnosti in razmerja skoraj pri vseh molekulah, z izjemo benzena, če je upoštevan le odboj na istem in med sosednjimi atomi, saj je benzen translacijsko simetričen in zato pri njem simetrija delec-luknja še vedno velja. Medelektronska interakcija je bila opisana preko dveh različnih interakcijskih členov,  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  in  $U_{i,j}n_in_j$ . Pri modelu  $U_{i,j}n_in_j$  je pri vseh ostalih molekulah simetrija delec-luknja podrta, saj imajo atomi različno število najbližjih sosedov in zato pride do sprememb razmerij prevodnosti. Pri modelu  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  simetrija delec-luknja še vedno velja, vendar pa se zaradi različnih učinkovnih amplitud za skok med različnimi pari atomov sistem kvalitativno spremeni, kar tudi povzroči spremembo razmerij prevodnosti. Pri primerjavi modelov z eksperimentalnimi vrednostmi se je model  $U_{i,j}(n_i - 1)(n_j - 1)$  izkazal za dobrega.

V prihodnje bi lahko preverili, če metode za močno medelektronsko interakcijo napovejo rezultate, ki se še boljše ujema z eksperimentom. Zanimivo bi bilo tudi poiskati razlago za smeri sprememb prevodnosti zaradi medelektronske interakcije. To bi lahko naredili tako, da bi preverili, kako teče elektronski tok skozi molekulo in kako se ta spremeni ob upoštevanju interakcije.

## LITERATURA

- [1] Y. Geng, S. Sangtarash, C. Huang, J. Am. Chem. Soc. **137** (13), 4469 (2015).
- [2] S. Sangtarash, H. Sadeghi, C. J. Lambert, Nanoscale (2016).
- [3] T. Markussen, R. Stadler, K. S. Thygesen, Nano Lett. **10** (10), 4260 (2010).
- [4] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press (1995).
- [5] J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, Phys. Rev. Lett. **99**, 026601 (2007).
- [6] L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidner, Chem. Soc. Rev. **43**, 7378 (2014).
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders College (1976).
- [8] J. Rincon, K. Hallberg, A. A. Aligia, PRL **103**, 266807 (2009).
- [9] E. San-Fabian, J. A. Verges, G. Chiappe, *Coulomb interaction and charge neutrality: Pariser, Parr and Pople Hamiltonian versus the Extended Hubbard Hamiltonian*, arXiv preprint [arXiv:1307.3875](https://arxiv.org/abs/1307.3875) (2013).
- [10] M. Schüler, M. Rösner, T. O. Wehling, PRL **111**, 036601 (2013).
- [11] A. C. Hewson, *The Kondo problem to heavy fermions*, Cambridge University Press (1993).
- [12] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers (1976).
- [13] K. Ohno, Theor. Chim. Acta **2**, 219 (1964).
- [14] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, Reviews of Modern Physics **68**, 13 (1996).
- [15] K. Kaasbjerg, K. Flensberg, Nano Lett. **8** (11), 3809 (2008).
- [16] F. R. Gantmacher, *The Theory of Matrices vol 1*, Chelsea Publishing, 76 (1960).
- [17] L. Ulčakar, T. Rejec, A. Ramšak, Acta Chem. Slov. (v tisku, 2016).
- [18] F. Schwabl, *Advanced Quantum Mechanics*, Springer (2004).
- [19] J. B. Neaton, M. S. Hybertsen, S. G. Louie, PRL **97**, 216405 (2006).

[20] K. Kaasbjerg, K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* **81**, 085102 (2010).

[21] K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **45**(9), 1612 (2012).

[22] J. Kokalj, privatna komunikacija (neobjavljeno, 2016).