

Université de Montréal

Étude de dispositifs électroniques moléculaires à l'aide de modèles simples

par
Philippe Rocheleau

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Mai, 2014

© Philippe Rocheleau, 2014.

RÉSUMÉ

Cette thèse en électronique moléculaire porte essentiellement sur le développement d'une méthode pour le calcul de la transmission de dispositifs électroniques moléculaires (DEMs), c'est-à-dire des molécules branchées à des contacts qui forment un dispositif électronique de taille moléculaire. D'une part, la méthode développée vise à apporter un point de vue différent de celui provenant des méthodes déjà existantes pour ce type de calculs. D'autre part, elle permet d'intégrer de manière rigoureuse des outils théoriques déjà développés dans le but d'augmenter la qualité des calculs. Les exemples simples présentés dans ce travail permettent de mettre en lumière certains phénomènes, tel que l'interférence destructive dans les dispositifs électroniques moléculaires.

Les chapitres proviennent d'articles publiés dans la littérature. Au chapitre 2, nous étudions à l'aide d'un modèle fini avec la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham un point quantique moléculaire. De plus, nous calculons la conductance du point quantique moléculaire avec une implémentation de la formule de Landauer. Nous trouvons que la structure électronique et la conductance moléculaire dépendent fortement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation employée. Au chapitre 3, nous discutons de l'effet de l'ajout d'une chaîne ramifiée à des molécules conductrices sur la probabilité de transmission de dispositifs électroniques moléculaires. Nous trouvons que des interférences destructives apparaissent aux valeurs propres de l'énergie des chaînes ramifiées isolées, si ces valeurs ne correspondent pas à des états localisés éloignés du conducteur moléculaire. Au chapitre 4, nous montrons que les dispositifs électroniques moléculaires contenant une molécule aromatique présentent généralement des courants circulaires qui sont associés aux phénomènes d'interférence destructive dans ces systèmes. Au chapitre 5, nous employons l'approche « source-sink potential » (SSP) pour étudier la transmission de dispositifs électroniques moléculaires. Au lieu de considérer les potentiels de sources et de drains exactement, nous utilisons la théorie des perturbations pour trouver une expression de la probabi-

lité de transmission, $T(E) = 1 - |r(E)|^2$, où $r(E)$ est le coefficient de réflexion qui dépend de l'énergie. Cette expression dépend des propriétés de la molécule isolée, en effet nous montrons que c'est la densité orbitale sur les atomes de la molécule qui sont connectés aux contacts qui détermine principalement la transmission du dispositif à une énergie de l'électron incident donnée. Au chapitre 6, nous présentons une extension de l'approche SSP à un canal pour des dispositifs électroniques moléculaires à plusieurs canaux. La méthode à multiples canaux proposée repose sur une description des canaux propres des états conducteurs du dispositif électronique moléculaire (DEM) qui sont obtenus par un algorithme auto-cohérent. Finalement, nous utilisons le modèle développé afin d'étudier la transmission du 1-phényl-1,3-butadiène branché à deux rangées d'atomes couplées agissant comme contacts à gauche et à la droite.

Mots-Clés : Électronique moléculaire, effet de Kondo, transmission électronique, conductance moléculaire, interférence, source-sink potential.

ABSTRACT

This thesis is on molecular electronics concentrates mostly on the development of a method for the calculation of the transmission probability of molecules that are connected to contacts. On the one hand, this method aims at bringing a different point of view among the other methods for such calculations. On the other hand, it allows the integration of already developed theoretical tools in a rigorous manner, which increases the quality of the calculations. The work presented here often contains simple examples that shine some light on phenomena, such as the destructive interference, in molecular electronic devices.

The chapters are from articles already published in the literature. In chapter 2, we study a molecular quantum dot using a finite model with Kohn-Sham density functional theory. Moreover, using an implementation of the Landauer formula, we calculate the conductance of the quantum dot. We find that the electronic structure and molecular conductance depend strongly on the exchange and correlation functional employed. In chapter 3, we discuss the effect of adding a side chain to conducting molecules on the transmission probability of molecular electronic devices. We find that destructive interferences appear approximately at the energy eigenvalues of the isolated side chain, if these values do not correspond to localized states far away from the conductor. In chapter 4, we show that molecular electronic devices containing an aromatic molecule generally possess circular currents which are associated with destructive interference phenomena in these systems. In chapter 5, we use the source-sink potential (SSP) approach to study the electronic transmission of some devices. Instead of considering the source and sink potentials exactly, we use perturbation theory to find an expression for the transmission probability $T(E) = 1 - |r(E)|^2$ that depends on the properties of the bare molecule, where $r(E)$ is the energy-dependent reflection coefficient. We show that in the first-order, it is the orbital density on the atoms connected to the contacts that largely determines the transmission probability for a given incoming electron en-

ergy. In chapter 6, we present an extension of the single channel source-sink potential approach for molecular electronic devices to multiple channels. The proposed multi-channel method relies on an eigenchannel description of the conducting states of the molecular electronic device, which are obtained by a self-consistent algorithm. We use the model to study the transport of the 1-phenyl-1,3-butadiene molecule connected to two coupled rows of atoms that act as contacts on the left and right sides.

Keywords: Molecular electronics, Kondo effect, electronic transmission, molecular conductance, interference, source-sink potential.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SIGLES	xiv
REMERCIEMENTS	xv
INTRODUCTION	1
1.1 Objectifs de la thèse	1
1.2 Mise en contexte	1
1.3 Transport en électronique moléculaire	5
1.3.1 Rappel du modèle Hückel	7
1.3.2 Méthode source-sink potential (SSP) pour le calcul de la conduc- tance	10
1.3.3 Autres méthodes de calculs de la conductance	18
1.4 Pertinence des travaux	21
1.5 Contenu des chapitres	22
1.6 Bibliographie	24
 CHAPITRE 2: APPROXIMATE DENSITY FUNCTIONALS APPLIED TO MOLECULAR QUANTUM DOTS	 31
Contribution des coauteurs	32
Abstract	33
2.1 Introduction	34

2.2	Theory	36
2.3	Computational results and their interpretation	39
2.4	Conclusion	44
2.5	Bibliography	46
CHAPITRE 3: SIDE-CHAIN EFFECTS IN MOLECULAR DEVICES		48
	Contribution des coauteurs	49
	Abstract	50
3.1	Introduction	51
3.2	Summary of theoretical tools	52
3.3	Transmission through molecules with side chains	54
3.4	Kohn-Sham calculations for a molecular conductor with large side chain	59
3.5	Discussion and conclusion	60
3.6	Bibliography	63
CHAPITRE 4: ELECTRON TRANSMISSION THROUGH AROMATIC MOLECULES		65
	Contribution des coauteurs	66
	Abstract	67
4.1	Introduction	68
4.2	Summary of theoretical concepts	69
4.3	Benzene molecule	73
4.4	Coronene molecule	76
4.5	Observable consequences of the predicted circular currents	79
4.6	Discussion and conclusion	81
4.7	Bibliography	84
CHAPITRE 5: MOLECULAR CONDUCTANCE OBTAINED IN TERMS OF ORBITAL DENSITIES AND RESPONSE FUNCTIONS		86
	Contribution des coauteurs	87
	Abstract	88

5.1	Introduction	89
5.2	Perturbative approach to the transmission probability	91
5.3	Explicit expressions within the Hückel model	93
5.4	Wide band limit of the first-order approximation	96
5.5	Second-order perturbation expression	97
5.6	Applications of the perturbative approach	100
5.7	Extension to an interacting system	103
5.8	Conclusions	105
5.9	Bibliography	106
CHAPITRE 6: EXTENSION OF THE SOURCE-SINK POTENTIAL (SSP)		
APPROACH TO MULTICHANNEL QUANTUM TRANS-		
PORT 109		
	Contribution des coauteurs	110
	Abstract	111
6.1	Introduction	112
6.2	Derivation of the multichannel source-sink potential approach	114
6.3	Complex potentials for two coupled monoatomic chains in the Hückel approximation	115
6.4	Eigenchannel search algorithm	119
6.5	Multichannel transmission through phenylbutadiene	122
6.6	Conclusion	129
6.7	Bibliography	130
CONCLUSION 133		
7.1	Synthèse et discussion générale des résultats	133
7.1.1	Aperçu des limites d'applicabilité de la méthode NEGF pour la transmission de DEMs	134
7.1.2	Phénomène d'interférence destructive dans la transmission de molécules conjuguées linéaires et aromatiques	136
7.1.3	Améliorations apportées à la méthode SSP	141

7.1.4	Apport de la théorie des graphes	143
7.2	Perspectives générales	144
7.2.1	Intérêt de la méthode SSP	144
7.2.2	Limites de la méthode Hückel	145
7.2.3	Perspectives associées à la DFT dans nos travaux	146
7.2.4	Perspectives associées aux effets d'interférence et aux règles simples établies pour la transmission de DEMs	146
7.2.5	Perspectives associées à l'extension de la méthode SSP à plu- sieurs canaux	147
7.2.6	Nature statistique des expériences et spectroscopie de DEM in- dividuel	148
7.2.7	Autres types de DEMs et aspects à considérer dans leur étude .	148
7.2.8	Considérations pratiques et utilité réelle des DEMs	149
7.2.9	Mot de la fin	150
7.3	Bibliographie	151

LISTE DES TABLEAUX

2.I Spin moment and charge on the cobalt atom in the dithiolcobaltocene molecule and in the finite cluster model	40
---	----

LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma d'un dispositif électronique moléculaire	5
1.2	Schéma d'un dispositif électronique moléculaire ayant des contacts semi-infinis	11
1.3	Schéma d'un dispositif électronique moléculaire ayant des contacts finis par l'introduction de potentiels complexes	12
1.4	Transmission d'une molécule diatomique avec la méthode SSP dans l'approximation Hückel	17
2.1	Molecular quantum dot investigated experimentally	35
2.2	Finite cluster model of a molecular quantum dot	36
2.3	Parts of the gold contacts used in the conductance calculations	39
2.4	Densities of states $\rho(E)$ and transmission probabilities $T(E)$ of the cobaltocene quantum dot	42
3.1	Molecular electronic devices containing the butadiene molecule and a side chain	54
3.2	The transmission probability $T(E)$ for the butadiene with and without a hexatriene side chain	55
3.3	The transmission probability $T(E)$ for the butadiene with two ethene side chains	56
3.4	Real and imaginary part of the orbital of the di-ethene-butadiene MED at $E \approx -1$ and $E \approx -0.5$	58
3.5	The transmission probability $T(E)$ for the butadiene with and without a styrene side chain	59
3.6	Molecular electronic device containing a hexatriene main chain with a $C_{12}H_{13}$ side chain	60
3.7	The transmission probability (obtained with a Kohn-Sham DFT approach) of the hexatriene-based MED with and without a side chain	61
4.1	The transmission probability $T(E)$ of the benzene molecule with the leads attached in the para position and in the ortho position	73

4.2	Current distribution in para-connected benzene at $E = -1.03$	74
4.3	Current distribution in ortho-connected benzene at $E \approx -1$	75
4.4	The carbon backbone of coronene	76
4.5	The transmission probability $T(E)$ of the coronene molecule with the leads attached in the para position and in the ortho position	77
4.6	Intramolecular current distribution in the para-coronene for $E \approx -1.6$ and $E \approx -0.9$	77
4.7	Current distributions slightly below and above $E \approx -0.6$ for coronene connected in meta	78
4.8	Magnetic moment generated by the internal current distribution of energy E	80
4.9	Comparison of transmission probabilities obtained from the Green's function approach and from the non-Hermitian model Hamiltonian . . .	83
5.1	$T(E)$ of a diatomic within the first-order approximation for the energy .	95
5.2	Second-order contributions to $T(E)$ for the lowest energy orbital of the diatomic molecule	98
5.3	$T(E)$ of the lowest energy orbital for a diatomic within the second-order approximation	98
5.4	Model of the molecule employed in the experimental MED	100
5.5	$T(E)$ of the modeled experimental molecule in the <i>para</i> -connected and <i>meta</i> -connected form	101
5.6	HOMO of the isolated modeled experimental molecule	101
5.7	$T(E)$ of the modeled experimental molecule with contacts in positions 1 and 29	102
5.8	HOMO of the pentadienyl radical	103
5.9	First-order approximation to $T(E)$ for the pentadienyl radical	103
5.10	Plot of the difference between the infinite-order result for $T(E)$ and its first-order approximation for the pentadienyl radical	104
6.1	A sketch of a MED	114
6.2	Current distribution for two coupled monoatomic chains	123

6.3	Carbon backbone of the phenylbutadiene molecule	124
6.4	Plot of the transmission of phenylbutadiene connected to two rows of atoms on the left side and two rows on the right	125
6.5	Eigenchannels of the para-connected phenylbutadiene MED at $E =$ -1.31	126
6.6	Eigenchannels of the para-connected phenylbutadiene MED at $E =$ -0.95	127
6.7	Eigenchannels of the para-connected phenylbutadiene MED at $E =$ -0.80	127
6.8	Eigenchannels of the para-connected phenylbutadiene MED at $E = 0$.	128
6.9	Eigenchannels of the meta-connected phenylbutadiene MED at $E = 0$.	128

LISTE DES SIGLES

AFM	Microscope à force atomique
CI	Méthode d'interaction de configurations
DEM	Dispositif électronique moléculaire
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LSD	Approximation de la densité du spin locale
LUMO	Orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
NEGF	Méthode des fonctions de Green hors-équilibre
PBE	Fonctionnelle d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof
SSP	Méthode « source-sink potential »
STM	Microscope à effet tunnel
TDDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

REMERCIEMENTS

Le travail présenté ici n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je remercie. Tout d'abord, je remercie Matthias Ernzerhof pour sa patience, sa disponibilité, sa rigueur et son amitié. Je me sens privilégié d'avoir pu le côtoyer et collaborer avec lui pendant plusieurs années. Je remercie également ma famille proche : Jacinthe, Yves, André, Myriam et David. Je tiens à remercier particulièrement ma femme, Stéphanie Muir, pour sa très grande patience ainsi que son soutien moral et affectif constant. Je suis très reconnaissant pour les échanges et les discussions variées avec mes collègues du groupe, notamment Min Zhuang, Yongxi Zhou, François Goyer et Hélène Antaya. Je remercie également mes amis Benoît Deschênes-Simard, Roxane England ainsi que Valérie Martinez pour leurs encouragements et leur amitié. Je remercie aussi le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour le soutien financier.

INTRODUCTION

1.1 Objectifs de la thèse

Ce travail au sujet de l'électronique moléculaire vise à apporter une meilleure compréhension du phénomène de transport électronique dans les dispositifs électroniques moléculaires (DEMs). La thèse est constituée d'articles publiés où chacun porte sur un aspect particulier des DEMs. Dans un premier temps, nous avons développé un modèle de la transmission électronique pour faciliter l'étude de la transmission de ces dispositifs. Ensuite, à partir de ce modèle, nous avons étudié le phénomène de transport balistique dans ces dispositifs et nous avons cherché à établir des relations entre la structure des molécules constituant les DEMs et la transmission électronique de ceux-ci.

1.2 Mise en contexte

Depuis l'avènement des dispositifs électroniques, la miniaturisation de ceux-ci a été poursuivie d'une part parce que l'industrie y gagnait en réduisant les coûts et en augmentant la performance des appareils électroniques [1, 2]. D'autre part, la miniaturisation a été poursuivie dans un esprit d'exploration, de défi et pour une meilleure compréhension de la nature [3]. Comme l'a prédit Gordon Moore, depuis les années 1960, la densité des transistors sur un circuit intégré double environ chaque année ou deux et ce comportement exponentiel a été observé jusqu'à tout récemment [4, 5]. Cette miniaturisation constante au cours des années a donné lieu au domaine de la nanotechnologie, c'est-à-dire lorsque la taille des dispositifs est de l'ordre de quelques nanomètres. Richard Feynman avait en quelque sorte anticipé l'arrivée des nanotechnologies lors d'une célèbre conférence en 1959 intitulée « there is plenty of room at the bottom », où il décrit et imagine des appareils de taille jusque-là inaccessible. Il indique qu'il y a tout un espace disponible pour exploiter la structure des matériaux à l'échelle nanométrique [3]. À cette échelle, de nouveaux phénomènes apparaissent [6]

et les approximations pour étudier les dispositifs électroniques doivent être modifiées. Par exemple, le libre parcours moyen d'un électron dans un semiconducteur hétérogène de GaAs/GaAlAs peut atteindre une dizaine de microns à basse température. La phase de la fonction d'onde devient alors importante dans ces limites rendant inutilisable l'équation pour le transport de Boltzmann, c'est-à-dire l'équation classique du transport [1]. D'autres phénomènes tels que l'effet tunnel, qui apparaît à l'échelle nanométrique, nuisent au bon fonctionnement des transistors de silicium [7]. La limite à la miniaturisation des dispositifs électroniques actuellement anticipée est à l'échelle nanométrique [8]. L'électronique moléculaire est l'une des candidates pour atteindre cette limite [9], c'est-à-dire que des molécules spécialement conçues pourraient remplacer ou s'intégrer aux architectures de silicium actuelles de manière à améliorer leurs performances [2, 10]. Autrement dit, les fonctions électroniques telles que la rectification de courant, la fonction d'interrupteur, le transistor et la mémoire seraient accomplis par des molécules [7, 11, 12].

La notion d'électronique moléculaire n'est pas récente contrairement à ce que l'on pourrait penser. En effet, elle est apparue vers la fin des années 1950, où elle faisait plutôt référence à l'approche qui consiste à développer un matériau de telle sorte qu'il possède des caractéristiques électroniques préétablies au lieu de l'approche utilisée jusque-là qui consistait à réduire la taille des dispositifs déjà existants [4, 13]. La notion d'électronique moléculaire est réapparue dans les années 1970 et 1980 pour ensuite devenir plus d'actualité avec l'apparition de la notion de nanotechnologie qui est maintenant omniprésente [3]. Bien que l'article d'Aviram et Ratner paru en 1974 soit souvent mentionné comme étant le point de départ de l'électronique moléculaire [14], celui-ci a plutôt été dans l'ombre pendant plusieurs années. Ce n'est que vers la fin des années 1980 que l'engouement pour l'électronique moléculaire est revenu et c'est durant les quelques années de relative indifférence qui sépare la parution de l'article et le regain d'intérêt pour l'électronique moléculaire qu'une communauté de divers horizons s'est graduellement formée autour du sujet [4]. L'étude des dispositifs électroniques moléculaires est par nature multidisciplinaire et elle touche particulièrement les domaines de

la chimie et de la physique [8].

De nos jours, l'électronique moléculaire consiste en l'élaboration de molécules ayant des propriétés électroniques spécifiques qui les rendent utilisables comme composantes électroniques [9]. Ce domaine est en plein essor et ceci se reflète tant au niveau expérimental [15, 16] que théorique [17–19]. Au niveau expérimental, quelques dispositifs électroniques ont été réalisés, par exemple : un transistor fabriqué à partir d'une molécule organique ayant accès à plusieurs degrés d'oxydation [20]; une molécule possédant deux états stables pouvant être modifiés par une différence de potentiel électrique appliquée [21], ainsi qu'un détecteur basé sur un nanotube de carbone branché à des contacts [22]. Concernant plus spécifiquement la conductance des molécules, c'est-à-dire la capacité d'une molécule à laisser passer un courant électrique, il existe une variété d'expériences qui permettent de la mesurer. Notamment, la jonction brisée mécaniquement contrôlable [23] qui consiste à disjoindre un contact métallique de manière contrôlée et d'y insérer une molécule pour recréer la jonction et ainsi mesurer la conductance. Une autre méthode consiste à fabriquer des électrodes avec un espacement de taille nanométrique avec les méthodes de microfabrication avant d'y insérer une molécule. D'autres méthodes sont basées sur le microscope à effet tunnel (STM) ou sur le microscope à force atomique (AFM) dans lesquelles une pointe métallique est employée pour mesurer directement le courant. Dans ces méthodes, les molécules conductrices possèdent deux fonctions thiols et ces molécules sont disposées à l'intérieur d'une matrice d'alcanethiolate non conducteur dans une monocouche auto-assemblée, puis est ajoutée une solution contenant des nanoparticules d'or dans le but d'offrir un bon contact avec la pointe métallique. Ces nanoparticules vont se lier aux fonctions thiols libres des molécules conductrices [16, 24, 25].

Au niveau théorique, diverses approches de modélisations sont employées et développées dans le but de mieux comprendre les expériences et les dispositifs électroniques moléculaires [26–29]. La plupart de ces méthodes emploient la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour modéliser la structure électronique du système étudié

[30]. Dans la section 1.3.3, nous introduisons les méthodes les plus couramment utilisées pour calculer la conductance moléculaire telle que la méthode des fonctions de Green, la méthode de diffusion ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).

La recherche en électronique moléculaire est vaste et diversifiée [31]. Ceci est dû entre autres au fait qu'il existe beaucoup de défis [14] tant au niveau expérimental que théorique. Il y a plusieurs difficultés, notamment, celles qui consistent à déterminer la position des molécules sur les contacts [32] dans les expériences puisque celle-ci peut jouer un rôle important dans la probabilité de transmission. Aussi, la géométrie à l'interface de la molécule et du contact peut modifier les caractéristiques de transport significativement [7, 16, 33–39]. D'autres difficultés concernent les effets de l'environnement [40] et de la température [41] sur la conductance des molécules, sans oublier les larges fluctuations dans les mesures effectuées expérimentalement [42]. Dans le but de répondre à ces questions, un important travail a été réalisé pour caractériser la conduction de fils métalliques de tailles nanométriques [43, 44]. D'autre part, étant donné leur structure particulière qui permet le transport électronique sur de longues distances, les systèmes possédant des liaisons π conjuguées [45], dont le graphène [46, 47], sont très étudiés. Parmi les molécules étudiées dans le domaine, certaines molécules ont fait l'objet d'études dans les monocouches auto-assemblées [48]. Quelques molécules étudiées expérimentalement ont des propriétés rectificatrices [14, 49]. La rectification du courant peut être obtenue de différente manière, notamment, en changeant la nature des contacts [50] et en modifiant la conformation de la molécule [51]. Aussi, plusieurs auteurs se sont intéressés aux interactions entre les électrons et les phonons de la molécule servant de conducteur [52–55]. D'autres travaux portent sur le transport polarisé en spin [8, 26, 56–58]. Aussi, un important aspect est l'étude des relations entre la structure des molécules et la conductance [31, 59, 60]. Ce dernier aspect est d'ailleurs celui auquel nous nous intéressons particulièrement dans le présent travail.

1.3 Transport en électronique moléculaire

Avant d'aborder la partie principale de la thèse, il convient de se familiariser avec les notions du modèle de Hückel présentées à la section 1.3.1 et à celles de la méthode « source-sink potential » (SSP) présentées à la section 1.3.2. Dans le cadre de notre étude, un DEM signifie un dispositif électronique moléculaire dont la conductance nous intéresse. Celle-ci varie selon l'énergie à laquelle l'électron accède au système, c'est-à-dire que la probabilité de transmission d'un électron dans un DEM dépend de l'énergie d'insertion de celui-ci. Le système qui forme un DEM, tel que schématisé à la figure 1.1, est constitué d'une molécule connectée de part et d'autre par des contacts métalliques où les états moléculaires sont couplés aux états continus des contacts, ce qui permet le transport d'un électron d'une électrode à l'autre en présence d'une différence de potentiel. Puisque nous étudions un système avec des électrons non interagissant, la différence de potentiel ici est directement proportionnelle à l'énergie d'insertion de l'électron.

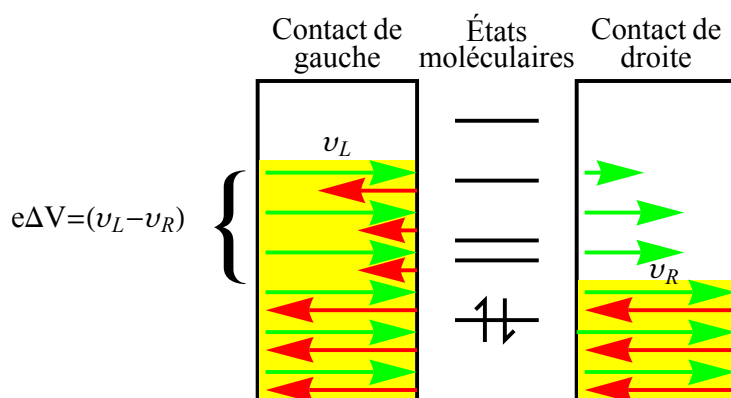


Figure 1.1 – Schéma d'un dispositif électronique moléculaire avec une différence de potentiel chimique $(v_L - v_R)$ correspondant à une différence de potentiel ΔV multipliée par e , la charge de l'électron. La molécule établit un pont entre les contacts de gauche et de droite qui permet le passage d'électrons par les états moléculaires.

La conductance d'un DEM est donnée par la formule de Landauer

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} T(E). \quad (1.1)$$

Celle-ci relie la probabilité de transmission qui dépend de l'énergie $T(E)$ à la conductance $G(E)$ où le terme e^2/h correspond au quantum de conductance [19, 61]. Dans cette équation, nous considérons qu'il y a deux canaux de conduction disponibles pour une énergie donnée, c'est-à-dire un canal pour chaque spin, d'où le facteur 2 dans l'équation 1.1. Le quantum de conductance représente la capacité maximale de transmission de courant par canal de transmission. C'est une limite fondamentale qui existe pour les conducteurs balistiques. Un conducteur est balistique quand le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la dimension du dispositif considéré. Autrement dit, l'électron n'est pas diffusé par une impureté en échangeant de l'énergie avec l'environnement dans l'intervalle considéré. Le courant est donné par

$$I = \frac{2e^2}{h} \int_{v_R}^{v_L} T(E) dE \quad (1.2)$$

où v_L et v_R représentent le potentiel chimique de gauche et de droite, respectivement. Lorsque plusieurs canaux de conduction sont disponibles pour chacun des contacts, la conductance est donnée par

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} \sum_i T_i(E), \quad (1.3)$$

où $G(E)$ est la conductance et $T_i(E)$ est la probabilité de transmission pour le canal i [1]. Dans nos travaux, nous nous intéressons au mode de transport balistique seulement. Ce choix est une bonne approximation pour l'étude de la transmission des système conjugués π et il nous permet d'identifier les phénomènes associés à ce type de transport.

1.3.1 Rappel du modèle Hückel

Dans cette section nous expliquons brièvement la théorie d'Hückel et son origine. C'est dans les années 1931-1932 que Erich Hückel a publié la théorie qui porte son nom. Elle consiste en une série de simplifications apportées à la théorie des orbitales moléculaires pour le traitement des systèmes avec liaisons π [62, 63]. Bien qu'il lui ait été difficile d'intéresser les chimistes et les physiciens de l'époque, sa contribution au problème de la liaison double et particulièrement aux systèmes aromatiques est aujourd'hui indéniable [64]. La théorie d'Hückel a connu beaucoup de succès dû à sa simplicité et a permis d'améliorer la compréhension de la structure électronique des molécules conjuguées. En particulier, elle a permis une meilleure compréhension de la réactivité des molécules aromatiques. Soulignons également que ce modèle simple a été employé avec succès pour comprendre les réactions de thermolyse, ce qui a mené aux règles de Woodward-Hoffmann [65, 66]. Cette méthode est toujours utile aujourd'hui ainsi que son extension [67], entre autres pour étudier la structure électronique des nanotubes de carbones [68] ainsi que celle du graphène [69]. Pour obtenir des résultats plus quantitatifs et améliorer la qualité des calculs, il est possible d'employer la DFT pour évaluer les paramètres de la méthode Hückel [70]. Elle fait encore partie des apprentissages de base du chimiste et une bonne partie de la compréhension actuelle des systèmes avec des liaisons π conjuguées est attribuable à cette théorie.

Un article très intéressant de Kutzelnigg [71] présente les prémisses du modèle Hückel. Ici, nous proposons une autre approche pour présenter le modèle Hückel. D'abord, pour aboutir au modèle Hückel à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, on écrit l'équation

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \quad (1.4)$$

où \mathbf{H} est l'hamiltonien du système, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ la fonction d'onde multiélectronique et E l'énergie. L'hamiltonien est d'abord approximé en négligeant la répulsion

entre les électrons, ce qui nous permet d'écrire

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^n \mathbf{H}_j. \quad (1.5)$$

Cette opération simplifie grandement le problème puisque la fonction d'onde multi-électronique $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ devient un produit des fonctions d'onde qui sont les solutions des hamiltoniens \mathbf{H}_j . Il y a autant d'hamiltoniens \mathbf{H}_j qu'il y a d'électrons et par conséquent, il y a n orbitales moléculaires. Ces solutions sont écrites $\Psi_j(\vec{r}_i)$, où j est l'indice qui distingue les différentes solutions de \mathbf{H}_j et i indique quel électron occupe l'orbitale moléculaire Ψ_j . La fonction d'onde multiélectronique est donc approximée par un déterminant de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)), \quad (1.6)$$

où chaque orbitale moléculaire est exprimée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques

$$\Psi_j = \sum_{k=1}^n c_{jk} \phi_k. \quad (1.7)$$

Ici, nous avons enlevé l'indice pour l'électron pour plus de clarté. Les coefficients c_{jk} représentent l'amplitude de l'orbitale atomique ϕ_k présente dans la fonction d'onde moléculaire Ψ_j . Ici, le nombre d'orbitales atomiques correspond au nombre d'électrons considérés, puisque nous avons un électron par orbitale atomique. En insérant la définition de la fonction d'onde 1.7 dans l'équation de Schrödinger pour un hamiltonien à un électron \mathbf{H}_j particulier et en multipliant par ϕ_m à gauche, nous obtenons

$$\begin{pmatrix} & \\ & \mathbf{H}_{mk} \\ & \\ & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} & \\ & \mathbf{S}_{mk} \\ & \\ & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

où \mathbf{H}_{mk} est l'élément $\langle \phi_m | \mathbf{H} | \phi_k \rangle$ de l'hamiltonien, E est l'énergie de l'électron dans l'orbitale moléculaire et \mathbf{S}_{mk} est l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale atomique

ϕ_m et ϕ_k . Les coefficients c_k , où k varie de 1 à n , sont regroupés sous la forme d'un vecteur de taille n . Dans le cadre de l'approximation Hückel, seulement quelques intégrales sont non nulles. Ces intégrales sont

$$\langle \phi_m | \mathbf{H}_{\text{Hückel}} | \phi_m \rangle = \alpha, \quad (1.9)$$

$$\langle \phi_m | \mathbf{H}_{\text{Hückel}} | \phi_k \rangle = \begin{cases} \beta & \text{si les atomes } m \text{ et } k \text{ sont liés,} \\ 0 & \text{si les atomes } m \text{ et } k \text{ ne sont pas liés,} \end{cases} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{S}_{mk} = \langle \phi_m | \phi_k \rangle = \begin{cases} 0 & \text{pour } m \neq k, \\ 1 & \text{pour } m = k. \end{cases} \quad (1.11)$$

Le paramètre α correspond à la valeur de l'énergie d'un électron situé sur l'atome isolé tandis que β , la valeur de l'intégrale de liaison, décrit le gain d'énergie pour un électron qui forme la liaison interatomique, c'est-à-dire la liaison π . Dans l'ensemble de notre travail, nous utilisons des orbitales orthonormées, ce qui a pour conséquence d'éliminer le terme \mathbf{S} de l'équation 1.8, puisqu'il équivaut à la matrice identité \mathbf{I} de dimension n . Ces diverses approximations sont justifiées par le succès de la méthode Hückel. Celle-ci a toutefois des limites qui sont principalement dues au fait de ne pas traiter explicitement l'interaction entre les électrons en plus de limiter l'étude aux molécules planes puisque le modèle Hückel considère seulement les électrons dans les orbitales atomiques p . Autrement dit, la méthode Hückel néglige les électrons dans les liaisons de type σ ainsi que les électrons de coeur. Notons que dans ce modèle, on peut considérer que l'interaction électronique est incluse dans les paramètres α et β . Cette méthode sert surtout à des comparaisons qualitatives lors d'études sur une série de molécules semblables, lorsque les paramètres sont calibrés avec l'expérience [62, 72, 73]. Des développements subséquents de l'approche Hückel permettent toutefois de traiter les molécules non planaires [67].

Pour une molécule comme le benzène (C_6H_6) par exemple, la matrice Hückel s'écrit

$$\mathbf{H}_{\text{benzène}} = \begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

où $\alpha = 0$. Une telle valeur de α implique qu'aucun potentiel externe n'est appliqué sur les atomes. Dans le cas où un hétéroatome serait présent tel que le soufre ou l'azote, il sert à distinguer la puissance attractive de ces noyaux par rapport au carbone. Comme les systèmes étudiés ici sont composés exclusivement de carbone, nous choisissons $\alpha = 0$ pour tous les atomes. Dans un calcul de la transmission tel que présenté dans la section 1.3.2, un paramètre $\alpha \neq 0$ influencerait seulement la position de la courbe de transmission sur l'axe de l'énergie (abscisse). Celle-ci serait simplement déplacée sans que sa forme soit altérée [74]. Comme nous nous intéressons à la forme qualitative de celle-ci, ce choix pour la valeur du paramètre α est justifié.

1.3.2 Méthode source-sink potential (SSP) pour le calcul de la conductance

La méthode SSP est développée dans l'optique de faciliter l'établissement de lien entre la structure et la transmission et ainsi aider les chimistes à employer leurs connaissances de la chimie pour prédire la transmission des molécules à l'aide des relations qu'elle permet de dégager. Elle se distingue des autres méthodologies pour le calcul de la transmission (section 1.3.3), notamment en fournissant une alternative rigoureuse en plus d'offrir un autre point de vue dans l'étude des DEMs. Par exemple, la méthode SSP peut employer les outils déjà disponibles comme la DFT sur une base théorique rigoureuse. De plus, elle emploie la notion d'orbitale moléculaire afin de préserver autant que possible l'aspect visuel du modèle pour expliquer la transmission. Ceci peut être d'une grande utilité pour simplifier l'éventuel développement de DEMs fonctionnels. De plus, la méthode SSP est développée par une démarche qui consiste à construire

un modèle à partir de la base pour ensuite le complexifier graduellement. Cette manière de faire comporte de nombreux avantages, notamment celui d'avoir un meilleur contrôle sur le développement en y intégrant des ingrédients qui permettent de traiter des problèmes de plus en plus complexes et variés. Cet aspect est particulièrement utile pour identifier l'origine fondamentale d'un phénomène que l'on tente d'expliquer. En effet, un modèle simple contenant le minimum d'ingrédients pour reproduire un phénomène permet d'identifier l'origine du phénomène par les termes inclus dans le modèle. De manière générale, différents phénomènes nécessitent divers ingrédients dans l'hamiltonien pour se manifester. Par exemple, en tenant compte de l'interaction entre les électrons, il est possible de reproduire les effets de blocage de Coulomb ou l'effet de Kondo [75, 76].

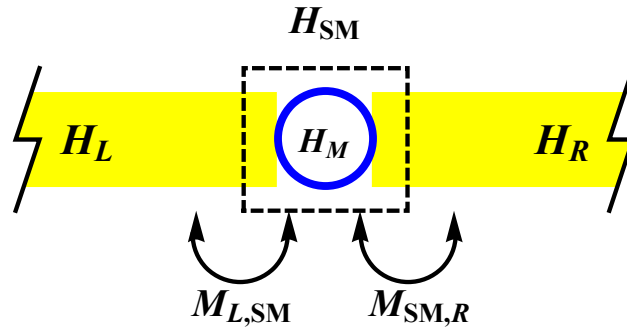


Figure 1.2 – Schéma d'un dispositif électronique moléculaire ayant des contacts semi-infinis. Les hamiltoniens H_L et H_R sont ceux des contacts (jaune). La supermolécule (encadrée par les traits pointillés) a pour hamiltonien H_{SM} et elle inclut la molécule qui a pour hamiltonien H_M (bleu) et quelques atomes des contacts. Les matrices de couplage $M_{L,SM}$ et $M_{SM,R}$ lient la supermolécule aux contacts.

Dans le cadre de la méthode SSP, l'hamiltonien pour un dispositif électronique moléculaire tel que schématisé à la fig. 1.2 est donné par

$$\mathbf{H}_{\text{systeme}} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L & \mathbf{M}_{L,SM} & \mathbf{0} \\ \mathbf{M}_{L,SM}^\dagger & \mathbf{H}_{SM} & \mathbf{M}_{SM,R} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}_{SM,R}^\dagger & \mathbf{H}_R \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

où H_L et H_R sont les matrices hamiltonien semi-infinies du contact de gauche et de

droite, respectivement. $M_{L,SM}$ et $M_{L,SM}^\dagger$ couplent la supermolécule au contact de gauche alors que $M_{R,SM}$ et $M_{R,SM}^\dagger$ la couple au contact de droite. La supermolécule contient la molécule et quelques atomes des contacts adjacents à celle-ci. Ceux-ci sont ajoutés à la supermolécule jusqu'à ce que la fonction d'onde dans le contact atteigne la forme asymptotique, c'est-à-dire jusqu'à ce que la fonction d'onde du contact ne change plus lors de l'ajout d'atomes de contacts supplémentaires. Pour un hamiltonien de type Hückel, la fonction d'onde prend la forme asymptotique dès le premier atome du contact inclus dans la supermolécule. Ainsi pour la suite du développement, ainsi qu'à la figure 1.3, la supermolécule devient la molécule et l'hamiltonien H_{SM} est remplacé par H_M .

En partitionnant la fonction d'onde en contact de gauche (C_L), molécule (C_M), contact de droite (C_R) et en l'insérant dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps, nous obtenons

$$H_{\text{systeme}} \begin{pmatrix} C_L \\ C_M \\ C_R \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_L \\ C_M \\ C_R \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

La deuxième ligne de cette équation donne

$$M_{L,M}^\dagger C_L + H_M C_M + M_{M,R} C_R = E C_M. \quad (1.15)$$

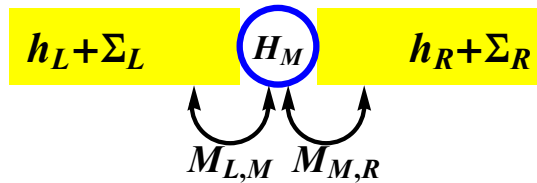


Figure 1.3 – Schéma d'un dispositif électronique moléculaire avec des contacts finis par l'introduction de potentiels complexes. L'hamiltonien de la molécule H_M est couplé aux contacts par $M_{L,M}$ et $M_{M,R}$. Les contacts (en jaune) sont constitués de quelques atomes qui sont inclus dans la supermolécule (h_L et h_R) et ont des potentiels complexes Σ_L et Σ_R .

Afin d'éliminer la partie des contacts semi-infinis C_L et C_R , nous introduisons les po-

tentiels complexes Σ_L et Σ_R (voir fig. 1.3),

$$\mathbf{M}_{L,M}^\dagger \mathbf{C}_L = \Sigma_L \mathbf{C}_M, \quad (1.16)$$

et

$$\mathbf{M}_{M,R}^\dagger \mathbf{C}_R = \Sigma_R \mathbf{C}_M. \quad (1.17)$$

Nous pouvons donc remplacer les contacts semi-infinis par des contacts finis à l'aide des potentiels complexes Σ_L et Σ_R dans la mesure où nous connaissons dès le départ les fonctions d'onde des contacts \mathbf{C}_L et \mathbf{C}_R . Autrement dit, les potentiels complexes servent à reproduire le comportement des fonctions d'onde des contacts à l'infini, c'est-à-dire à leur limite asymptotique respective. Nous imposons en quelque sorte des conditions frontières aux deux extrémités du système à l'aide de potentiels complexes. En insérant les équations 1.16 et 1.17 dans 1.15, cette dernière devient

$$\Sigma_L \mathbf{C}_M + \mathbf{H}_M \mathbf{C}_M + \Sigma_R \mathbf{C}_M = E \mathbf{C}_M. \quad (1.18)$$

Pour illustrer la méthode SSP, nous allons étudier le cas de l'éthylène branché à gauche et à droite par des chaînes monoatomiques homogènes semi-infinies qui agissent comme contacts dans le cadre de l'approximation Hückel. Afin de déterminer les potentiels complexes Σ_L et Σ_R qui seront ajoutés à la portion moléculaire de l'hamiltonien, nous devons d'abord découvrir quelles sont les fonctions d'ondes des contacts de gauche et de droite (voir fig. 1.3). Pour ce faire, nous devons résoudre l'équation séculaire suivante

$$\det(\mathbf{H}_{contact} - \mathbf{I}E) = 0, \quad (1.19)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité et

$$\mathbf{H}_{contact} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \alpha & \beta & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \beta & \alpha & \beta & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \beta & \alpha & \beta & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \beta & \alpha & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (1.20)$$

$\mathbf{H}_{contact}$ est la matrice infinie pour une chaîne homogène infinie d'atomes dans le modèle Hückel (contacts \mathbf{H}_L et \mathbf{H}_R). Les énergies propres associées au déterminant d'une matrice tridiagonale sont données par [74]

$$E(q) = \alpha + 2\beta \cos(q), \quad (1.21)$$

où q est le nombre d'onde. Comme nous fixons l'énergie de l'électron dans la méthode SSP, nous allons plutôt reformuler l'équation précédente en fonction de cette variable

$$q(E) = \arccos\left(\frac{E}{2\beta}\right), \quad (1.22)$$

où $\alpha = 0$. La fonction d'onde du contact de gauche associée à l'hamiltonien donné à l'équation 1.20 pour une énergie donnée est l'onde de Bloch donnée par

$$\Psi(E, x) = c(e^{iq(E)x} + r(E)e^{-iq(E)x}), \quad (1.23)$$

où c est le coefficient qui donne l'amplitude de l'onde et x est un nombre entier qui indique la position de départ sur la chaîne monoatomique et i est le nombre imaginaire. Nous avons introduit le coefficient complexe supplémentaire $r(E)$ dans l'équation 1.23 pour permettre la description d'une onde qui peut être réfléchiée partiellement dans le contact (voir fig. 1.1). Le coefficient de réflexion $r(E)$ est un nombre complexe dont le module varie de 0, s'il n'y a aucune réflexion, à 1, s'il y a une réflexion totale. Dans le contact de droite, nous imposons la condition que l'onde soit seulement transmise et

par conséquent, la fonction d'onde du contact s'écrit

$$\Psi(E, y) = c(e^{iq(E)y}). \quad (1.24)$$

Pour obtenir le potentiel complexe de gauche Σ_L , nous devons résoudre l'équation suivante

$$(\mathbf{H}_L - \mathbf{I}E)\Psi = 0, \quad (1.25)$$

où

$$\mathbf{H}_L = \begin{pmatrix} \Sigma_L & \beta_L & \ddots & \ddots \\ \beta_L & 0 & \beta_L & \ddots \\ \ddots & \beta_L & 0 & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

Nous y arrivons, en insérant la fonction d'onde de l'équation 1.23 dans l'équation 1.25 et nous obtenons après quelques étapes l'équation pour le potentiel complexe de gauche

$$\Sigma_L(E) = \beta_L \frac{e^{iq_L(E)} + r(E)e^{-iq_L(E)}}{1 + r(E)}. \quad (1.27)$$

Pour obtenir l'équation du potentiel complexe de droite Σ_R , nous suivons une procédure analogue et nous obtenons

$$\Sigma_R(E) = \beta_R e^{iq_R(E)}, \quad (1.28)$$

où β_R est le couplage entre les atomes du contact de droite, $q_L(E)$ et $q_R(E)$ sont les nombres d'onde associés à la fonction d'onde des contacts de gauche et de droite, respectivement. Pour l'éthylène, la matrice hamiltonien du système étudié (voir équation

1.13) a pour éléments

$$\mathbf{H}_L = \mathbf{h}_L + \Sigma_L, \quad (1.29)$$

$$\mathbf{M}_{L,M} = (\beta_{LM} \ 0), \quad (1.30)$$

$$\mathbf{M}_{L,M}^\dagger = \begin{pmatrix} \beta_{LM} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.31)$$

$$\mathbf{H}_M = \begin{pmatrix} 0 & \beta_M \\ \beta_M & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.32)$$

$$\mathbf{M}_{M,R} = \begin{pmatrix} 0 \\ \beta_{RM} \end{pmatrix}, \quad (1.33)$$

$$\mathbf{M}_{M,R}^\dagger = (0 \ \beta_{RM}), \quad (1.34)$$

$$\mathbf{H}_R = \mathbf{h}_R + \Sigma_R. \quad (1.35)$$

Les matrices \mathbf{h}_L et \mathbf{h}_R correspondent aux morceaux des contacts inclus dans la supermolécule, mais comme indiqué auparavant, seulement le premier atome du contact est nécessaire puisque la fonction d'onde atteint la forme asymptotique dès le départ. Ainsi, dans l'exemple ici, les matrices \mathbf{h}_L et \mathbf{h}_R sont réduites à un seul élément qui vaut 0, soit la valeur de α . Nous obtenons donc pour l'éthylène

$$\mathbf{H}_{\text{éthylène}} = \begin{pmatrix} \Sigma_L & \beta_{LM} & 0 & 0 \\ \beta_{LM} & 0 & \beta_M & 0 \\ 0 & \beta_M & 0 & \beta_{RM} \\ 0 & 0 & \beta_{RM} & \Sigma_R \end{pmatrix}, \quad (1.36)$$

où Σ_L et Σ_R sont les potentiels complexes de gauche et de droite respectivement, donnés par les équations 1.27 et 1.28. La transmission du système est donnée par $T(E) = 1 - |r(E)|^2$, où $r(E)$ est le coefficient de réflexion complexe. Dans le cas d'une chaîne homogène d'atomes, $T = 1$ puisque l'électron provenant du contact de gauche est déjà dans l'état propre de conduction, et ce, peu importe l'énergie choisie pourvu qu'elle se situe dans les limites permises, c'est-à-dire $\pm 2\beta_L$ [74].

Pour l'éthylène, la transmission en fonction de l'énergie d'insertion de l'électron est donnée à la figure 1.4. Nous observons deux résonances qui correspondent aux états liants (HOMO) et anti-liants (LUMO) de l'éthylène. Les résonances se déplacent selon le paramètre β_M et leur courbure varie en fonction du paramètre de couplage aux contacts β_{LM} et β_{RM} . Plus le couplage est élevé, plus les résonances sont larges et pour la limite $\beta_{LM} = \beta_L$, nous obtenons la transmission de la chaîne homogène à une dimension.

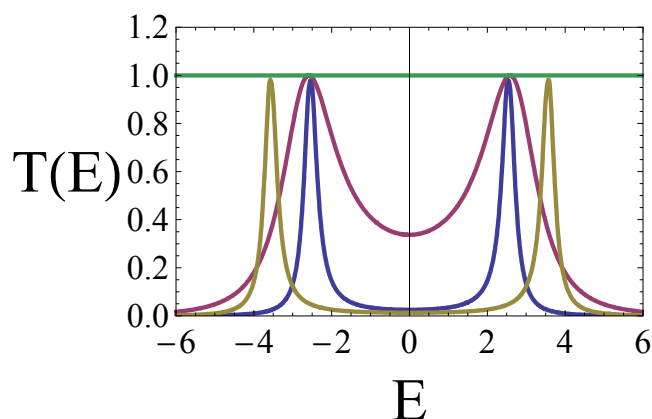


Figure 1.4 – Transmission d'une molécule diatomique pour divers paramètres de β_{LM} et β_{RM} , β_M . Pour l'ensemble des courbes présentées, les paramètres de couplage dans la chaîne qui constitue les contacts β_L et β_R valent -5 . La courbe en vert est la transmission pour une chaîne monoatomique homogène ($\beta_{LM} = \beta_{RM} = \beta_M = -5$). La courbe en bleu est la transmission pour l'éthylène avec $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -1$ et $\beta_M = -2.5$. La courbe en mauve est la transmission pour l'éthylène avec $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -2$ et $\beta_M = -2.5$. La courbe en jaune est la transmission pour l'éthylène avec $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -1$ et $\beta_M = -3.5$.

Les calculs présentés ici sont d'ordre qualitatif et visent à expliquer les tendances et portent sur des phénomènes robustes, c'est-à-dire qu'ils sont présents peu importe les paramètres choisis (raisonnablement). Malgré les approximations multiples attribuées à la méthode Hückel, les calculs de la transmission sont vérifiés par des méthodes plus sophistiquées telles que la méthode des fonctions de Green (NEGF) combinée avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [27].

1.3.3 Autres méthodes de calculs de la conductance

La méthode la plus populaire pour calculer la conductance des DEMs est la méthode des fonctions de Green (NEGF). Nous nous contenterons d'en décrire les idées principales sans entrer dans les détails. Le principe employé dans cette approche est de relier une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ à une autre $\Psi(\mathbf{r}', t')$, à une position \mathbf{r}' et à un temps t' ultérieur à l'aide d'un opérateur [6]. Cet opérateur est formé par les fonctions de Green et celles-ci donnent l'amplitude de probabilité que la particule décrite par $\Psi(\mathbf{r}, t)$ parvienne à $\Psi(\mathbf{r}', t')$. À partir de ces fonctions, nous pouvons comprendre qu'elles sont directement reliées à la transmission dans un DEM, c'est-à-dire qu'elles contiennent l'information qui donne la probabilité que la particule provenant du contact de gauche passe au travers du DEM pour se retrouver dans le contact de droite.

L'équation dérivée pour la transmission selon la méthode NEGF apparaît dans la théorie de la diffusion. Ratner a développé la formule pour la transmission en électronique moléculaire [27] alors que Seideman et Miller [77] ont dérivé cette formule dans le contexte de calculs pour la probabilité de réaction. Aussi, Meir et Wingreen [78] ont étendu la méthode pour inclure l'interaction entre les électrons. L'équation pour la transmission $T(E)$ pour des électrons non interagissant est donnée par

$$T(E) = \text{Tr}(\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)), \quad (1.37)$$

où

$$\Gamma_L(E) = i(\Sigma_L^R(E) - (\Sigma_L^R(E))^\dagger), \quad (1.38)$$

et

$$\Gamma_R(E) = i(\Sigma_R^R(E) - (\Sigma_R^R(E))^\dagger). \quad (1.39)$$

$G^R(E)$ et $G^A(E)$ sont les fonctions de Green retardée et avancée, alors que $\Gamma_L(E)$ et $\Gamma_R(E)$ représentent le couplage entre la molécule et les contacts de gauche et de droite, respectivement. Les termes $\Sigma_L^R(E)$ et $\Sigma_R^R(E)$ sont les opérateurs de « self-energy » qui décrivent l'effet du couplage des contacts à la portion moléculaire du système. La mé-

thode des fonctions de Green consiste à calculer les différentes quantités citées plus haut pour obtenir la transmission $T(E)$ à partir de l'équation 1.37. Cette méthode est applicable à partir de quantités obtenues avec des modèles simples tels que le modèle des liaisons fortes, Hückel ainsi qu'à des méthodes plus sophistiquées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [27]. Il est toutefois important de noter que cette manière de procéder n'est pas rigoureusement justifiée. Aussi, la méthode NEGF combinée à la DFT utilise la partie non interagissante de la DFT dans les calculs.

Une deuxième approche pour le calcul de la transmission des DEMs est la méthode de diffusion [27, 28, 79–81]. Elle consiste à établir la proportion de courant transmise par rapport à la portion réfléchi du DEM lorsqu'une onde provenant du contact ayant le potentiel chimique le plus élevé traverse la molécule pour atteindre l'autre contact. Le DEM est divisé en trois parties, la première est le contact d'où proviennent les électrons, la deuxième est la molécule qui contient aussi l'interface avec les contacts et la troisième est le contact qui capte les électrons transmis. Il est justifié de considérer des électrons provenant d'un seul contact puisqu'il existe une différence de potentiel ΔV entre les deux contacts. Ceux-ci sont des contacts métalliques simples ayant des ondes planes comme fonction d'onde. La molécule est située au centre du système et les contacts sont situés de part et d'autre de celle-ci comme à la figure 1.1. Dans un premier temps, les fonctions d'onde à un électron dans le contact ainsi que la densité sont obtenues de manière auto-cohérente pour le système qui comporte seulement les deux contacts, et ce, en présence d'une différence de potentiel. Les fonctions d'ondes sont obtenues dans le cadre de la DFT, c'est-à-dire que les orbitales obtenues sont monoélectroniques et la corrélation est prise en compte de manière effective avec un potentiel. Ensuite, les fonctions d'ondes de diffusion du système complet, qui comporte les contacts et la molécule, sont calculées en résolvant les équations de Lippmann-Schwinger pour chacune des fonctions d'ondes monoélectroniques calculées précédemment

$$\Psi_T(\mathbf{r}) = \Psi_E(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' \mathbf{G}_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{V}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi_T(\mathbf{r}''). \quad (1.40)$$

$\Psi_T(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde totale du système, $\Psi_E(\mathbf{r})$ est celle des contacts seulement, $\mathbf{G}_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la fonction de Green des contacts et $\mathbf{V}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ est le potentiel de diffusion. Ce dernier représente le potentiel perçu par les électrons du contact qui arrive sur la molécule. Le courant est obtenu en faisant la somme des contributions des états de diffusion qui sont occupés selon la distribution de Fermi dans les contacts. À partir du courant J , la transmission est obtenue par

$$T(E) = J_{transmis}(E)/J_{Incident}(E). \quad (1.41)$$

D'autres auteurs dont Tsukada [82, 83] et Guo [84] ont développé des approches similaires pour le calcul de la conductance d'un DEM.

Une troisième approche utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) [85] pour calculer la transmission des DEMs. Il existe deux catégories d'approche qui emploient la TDDFT pour y parvenir [86]. La première utilise les fonctions de Green dans le domaine du temps [87–90] pour déterminer le courant alors que la seconde propage la fonction d'onde dans le temps [91–93]. La seconde méthode est en principe exacte puisque la densité obtenue change en fonction du temps, ce qui mène naturellement au calcul du courant [86]. Elle consiste à prendre un DEM à l'équilibre et à lui appliquer une perturbation dépendante du temps au niveau des contacts. Cette perturbation est attribuable à l'application d'une différence de potentiel lors de l'expérience. Cette méthode a l'avantage de donner la valeur du courant en fonction du temps, ce qui permet d'étudier l'état transitoire du courant avant qu'il n'y ait stabilisation, contrairement aux approches déjà mentionnées [89, 94]. Ainsi, elle est plus proche de l'expérience puisque le potentiel est appliqué aux contacts à partir d'un certain temps t_0 [95]. Dans cette approche, la densité électronique en fonction du temps est calculée à l'aide des orbitales Kohn-Sham du DEM qui sont elles aussi propagées dans le temps. Cependant, comme la densité calculée provient de la DFT, les effets provenant de la corrélation sont approximés, c'est-à-dire que la fonctionnelle d'échange et de corrélation n'est pas exacte. De plus, il n'est pas évident que les fonctionnelles

d'échanges et de corrélation actuellement disponibles s'appliquent aux systèmes hors-équilibre puisqu'elles ont été dérivées dans des conditions d'équilibre [96]. Un autre problème potentiel vient du fait que la méthode nécessite la fonctionnelle d'échange et de corrélation appropriée qui dépend du temps t et qui n'est pas disponible.

1.4 Pertinence des travaux

Pourquoi avons-nous besoin d'une autre méthode pour le calcul de la transmission des DEMs? L'idée principale qui guide le développement de la méthode SSP est de rendre possible l'utilisation d'outils déjà disponibles afin de les utiliser dans le cadre de l'étude des DEMs, et ce, de manière rigoureuse. Par exemple, nous pouvons adapter la méthode SSP pour qu'elle fonctionne avec la DFT et ainsi calculer la transmission en incluant l'interaction entre les électrons de manière effective. Dans ce cas, les outils tels que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont utilisées dans le contexte du transport d'électrons. L'approche SSP a également été développée pour faciliter l'identification de notions pertinentes de la chimie pouvant prédire de manière qualitative la transmission des DEMs. De cette manière, il peut être envisagé, dans la mesure où de telles correspondances sont établies, que certaines règles de la chimie déjà connues comme les effets mésomères soient de bons indicateurs pour prédire la transmission de DEMs. En commençant à partir d'un modèle plus complet dès le départ, il devient difficile d'assigner les caractéristiques de conduction aux termes de l'hamiltonien. En revanche, un tel modèle donne une description plus quantitative et globale du phénomène de transport. Il peut servir de point de référence et de comparaison pour des calculs plus simples tels que ceux présentés ici. La méthode SSP part d'une description très simplifiée de DEMs pour découvrir quels ingrédients du modèle sont essentiels à l'étude de certains phénomènes. Il est particulièrement utile de débiter par des modèles simples pour ensuite les complexifier lorsqu'on s'intéresse à établir des liens de causalité. Ceci a de nombreux avantages outre la rapidité des calculs effectués. En effet, le changement de la transmission en fonction de l'ajout ou le retrait d'un terme de l'hamiltonien permet de déterminer les interactions importantes pour la caractérisation du phénomène de transport. Par exemple, les phénomènes d'interférences abordés aux cha-

pitres 3 et 4 sont déjà présents dans le modèle Hückel, ce qui laisse présager que cette caractéristique des DEMs est robuste et répandue. De plus, il devient possible dans certains cas d'obtenir un résultat analytique plutôt que numérique [97, 98], ce qui donne une meilleure idée des paramètres importants et la dépendance de la transmission par rapport à eux. En complexifiant le modèle SSP graduellement, il devient possible d'associer les propriétés conductrices des DEMs à des composantes précises incluses dans le modèle permettant ainsi une meilleure compréhension du transport dans ces dispositifs. Par exemple, en traitant la corrélation entre les électrons, il devient possible de décrire l'effet de Kondo [76, 99, 100] et le blocage de Coulomb [44]. Il est aussi utile de préciser que de notre point de vue, il n'y a pas de méthode supérieure pour obtenir la transmission puisque chacune (voir section 1.3.3) apporte un point de vue original à la compréhension du phénomène de transport dans les DEMs.

1.5 Contenu des chapitres

Chaque chapitre est le fruit d'efforts soutenus et chacun posait des défis particuliers. Par exemple, au cours d'un projet, il arrive fréquemment que l'approche préconisée initialement échoue et que de nouvelles idées et stratégies doivent être adoptées pour résoudre les problèmes rencontrés. Ceci s'est révélé particulièrement vrai pour le travail présenté au chapitre 6, où le code a dû être réécrit à quelques reprises et beaucoup d'efforts ont dus être déployés afin d'aboutir à un algorithme convenable. Autrement, la majorité du temps était consacré à l'élaboration de la théorie, au codage informatique ainsi qu'à l'interprétation des résultats obtenus.

Au chapitre 2, nous cherchons à savoir dans quelle mesure les fonctionnelles d'échange et de corrélation de la DFT permettent de décrire l'effet de Kondo observé dans un DEM expérimental. Cet effet est particulièrement associé à l'interaction entre les électrons et nous étudions à l'aide de la DFT, la transmission d'un point quantique moléculaire susceptible de présenter cet effet. Ma contribution dans ce projet est principalement d'avoir identifié une molécule susceptible de manifester l'effet de Kondo en plus

de vérifier que la charge et le spin étaient localisés sur l'atome de cobalt à l'aide de différentes méthodes disponibles dans le logiciel GAUSSIAN [101]. J'ai aussi participé à l'interprétation des résultats et à la rédaction.

Les chapitres 3 et 4 portent sur la question : quelles relations pouvons-nous établir entre la structure de la molécule qui compose un DEM et sa conductance ? Ces deux chapitres abordent cette question en ciblant les chaînes de carbone conjuguées dans le premier cas et les molécules aromatiques dans le deuxième. Toutes deux sont des structures omniprésentes dans l'étude des DEMs. Mes contributions à ces deux chapitres sont d'avoir créé des exemples et d'avoir participé de manière importante aux discussions et à l'interprétation des résultats ainsi qu'à la révision des manuscrits avant leur soumission. J'ai également rédigé la section concernant le champ magnétique généré par les courants circulaires au chapitre 4.

Au chapitre 5 nous employons la méthode des perturbations avec la méthode SSP pour répondre à la question : Y a-t-il des propriétés moléculaires qui peuvent nous aider à prédire la capacité conductrice d'une molécule dans un DEM ? J'ai produit et rédigé l'ensemble du contenu de ce chapitre.

Au chapitre 6, nous cherchons à étendre la méthode SSP à plusieurs canaux de conduction, ceci dans le but principal d'étendre le domaine d'application de la méthode en plus de chercher les conséquences de cette modification au problème de la conduction de DEM. J'ai produit et rédigé l'ensemble du contenu de ce chapitre.

1.6 Bibliographie

- [1] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*, Cambridge University Press, 1997.
- [2] D. Vuillaume, *Comptes rendus physique*, **9**, 78 (2008).
- [3] J. Ramsden, *Nanotechnology*, Elsevier, 2011.
- [4] H. Choi and C. C. M. Mody, *Social studies of science*, **39**, 11 (2009).
- [5] P. Peercy, *Nature*, **406**, 1023 (2000).
- [6] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann éditeurs des sciences et des arts, 1998.
- [7] J. Heath and M. Ratner, *Physics today*, **56**, 43 (2003).
- [8] N. A. Zimbovskaya and M. R. Pederson, *Physics reports-review section of physics letters*, **509**, 1 (2011).
- [9] J. R. Heath, *Annual review of materials research*, **39**, 1 (2009).
- [10] H. Song, M. A. Reed, and T. Lee, *Advanced materials*, **23**, 1583 (2011).
- [11] J. Del Nero, F. M. de Souza, and R. B. Capaz, *Journal of computational and theoretical nanoscience*, **7**, 503 (2010).
- [12] A. Coskun, J. M. Spruell, G. Barin, W. R. Dichtel, A. H. Flood, Y. Y. Botros and J. F. Stoddart, *Chemical society reviews*, **41**, 4827 (2012).
- [13] H. B. Akkerman and B. de Boer, *Journal of physics-condensed matter*, **20**, 013001 (2008).
- [14] A. Aviram and M. Ratner, *Chemical physics letters*, **29**, 277 (1974).
- [15] C. Joachim, J. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature*, **408**, 541 (2000).

- [16] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, and N. Tao, *Annual review of physical chemistry*, **58**, 535 (2007).
- [17] M. Brandbyge, J. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, and K. Stokbro, *Physical review B*, **65**, 165401 (2002).
- [18] M. V., M. Kemp, and M. Ratner, *The journal of chemical physics*, **101**, 6849 (1994).
- [19] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, 1995.
- [20] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Brédas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard and T. Bjornholm, *Nature*, **425**, 698 (2003).
- [21] C. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and J. R. Heath, *Science*, **289**, 1172 (2000).
- [22] A. K. Feldman, M. L. Steigerwald, X. Guo, and C. Nuckolls, *Accounts of chemical reasearch*, **41**, 1731 (2008).
- [23] M. Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin, and J. Tour, *Science*, **278**, 252 (1997).
- [24] R. J. Nichols, W. Haiss, S. J. Higgins, E. Leary, S. Martin and D. Bethell *Physical chemistry chemical physics*, **12**, 2801 (2010).
- [25] Y. Selzer and D. L. Allara, *Annual review of physical chemistry*, **57**, 593 (2006).
- [26] W. Y. Kim, Y. C. Choi, S. K. Min, Y. Cho, and K. S. Kim, *Chemical society reviews*, **38**, 2319 (2009).
- [27] Y. Xue, S. Datta, and M. Ratner, *Chemical physics*, **281**, 151 (2002).
- [28] N. Lang, *Physical review B*, **52**, 5335 (1995).
- [29] Y. Liang, Z. YX, R. Chen, H. AMD Note, H. Mizuseki, and K. Y., *The journal of chemical physics*, **129**, 024901 (2008).

- [30] M. Koentopp, C. Chang, K. Burke, and R. Car, *Journal of physics-condensed matter*, **20**, 083203 (2008).
- [31] S. V. Aradhya and L. Venkataraman, *Nature nanotechnology*, **8**, 399 (2013).
- [32] H. Kondo, H. Kino, J. Nara, T. Ozaki, and T. Ohno, *Physical review B*, **73**, 235323 (2006).
- [33] S. Yaliraki, M. Kemp, and M. Ratner, *Journal of the american chemical society*, **121**, 3428 (1999).
- [34] S. M. Lindsay and M. A. Ratner, *Advanced materials*, **19**, 23 (2007).
- [35] X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay and N. Tao, *Journal of the american chemical society*, **128**, 2135 (2006).
- [36] H. Basch, R. Cohen, and M. Ratner, *Nano letters*, **5**, 1668 (2005).
- [37] A. Nitzan and M. Ratner, *Science*, **300**, 1384 (2003).
- [38] H. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs and H. v. Löhneysen, *Chemical physics*, **281**, 113 (2002).
- [39] M. Di Ventra, S. Pantelides, and N. Lang, *Physical review letters*, **84**, 979 (2000).
- [40] Y. Selzer, L. Cai, M. A. Cabassi, Y. Yao, J. M. Tour, T. S. Mayer and D. L. Allara, *Nano letters*, **5**, 61 (2005).
- [41] Y. Selzer, M. Cabassi, T. Mayer, and D. Allara, *Nanotechnology*, **15**, S483 (2004).
- [42] M. Ratner, *Nature nanotechnology*, **8**, 378 (2013).
- [43] D. Bowler, *Journal of physics-condensed matter*, **16**, R721 (2004).
- [44] N. Agrait, A. Yeyati, and J. van Ruitenbeek, *Physics reports-review section of physics letters*, **377**, 81 (2003).
- [45] M. Kiguchi and S. Kaneko, *Chemphyschem*, **13**, 1116 (2012).

- [46] F. Schwierz, *Nature nanotechnology*, **5**, 487 (2010).
- [47] W. Pisula, X. Feng, and K. Muellen, *Chemistry of materials*, **23**, 554 (2011).
- [48] G. J. Ashwell, K. Moczko, M. Sujka, A. Chwialkowska, L. .R. Hermann High and D. J. Sandman, *Physical chemistry chemical physics*, **9**, 996 (2007).
- [49] R. Liu, S. Ke, W. Yang, and H. Baranger, *Journal of chemical physics*, **124**, 024718 (2006).
- [50] J. B. Pan, Z. H. Zhang, K. H. Ding, X. Q. Deng, and C. Guo, *Applied physics letters*, **98**, 092102 (2011).
- [51] A. Troisi and M. Ratner, *Nano letters*, **4**, 591 (2004).
- [52] M. Galperin, M. A. Ratner, and A. Nitzan, *Journal of physics-condensed matter*, **19**, 103201 (2007).
- [53] M. Galperin, M. A. Ratner, A. Nitzan, and A. Troisi, *Science*, **319**, 1056 (2008).
- [54] T. Frederiksen, M. Paulsson, M. Brandbyge, and A.-P. Jauho, *Physical review B*, **75**, 205413 (2007).
- [55] J. Hihath and N. Tao, *Progress in surface science*, **87**, 189 (2012).
- [56] M. Shiraishi and T. Ikoma, *Physica E-low-dimensional systems & nanostructures*, **43**, 1295 (2011).
- [57] J. ShangDa, K. Goss, C. Cervetti, and L. Bogani, *Science China-chemistry*, **55**, 867 (2012).
- [58] A. Rocha, V. M. Garcia-suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer and S. Sanvito, *Nature materials*, **4**, 335 (2005).
- [59] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann and M. Fischer, *Angewandte chemie int. Ed.*, **42**, 5834 (2003).
- [60] T. Markussen, R. Stadler, and T. K., *Nano letters*, **10**, 4260 (2010).

- [61] Y. Imry and R. Landauer, *Reviews of modern physics*, **71**, S306 (1999).
- [62] B. Vidal, *Chimie quantique de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson, 1993.
- [63] P. Hiberty and T. A. Nguyen, *Introduction à la chimie quantique*, Les éditions de L'école Polytechnique, 2008.
- [64] K. Gavroglu and S. Ana, *Neither Physics nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry*, The MIT Press, 2011.
- [65] R. Hoffmann and R. Woodward, *Journal of the american chemical society*, **87**, 2046 (1965).
- [66] R. Woodward and R. Hoffmann, *Journal of the american chemical society*, **87**, 395 (1965).
- [67] R. Hoffmann, *Journal of chemical physics*, **39**, 1397 (1963).
- [68] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, *Reviews of modern physics*, **79**, 677 (2007).
- [69] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Reviews of modern physics*, **81**, 109 (2009).
- [70] A. Vela and J. Gazquez, *Journal of physical chemistry*, **92**, 5688 (1988).
- [71] W. Kutzelnigg, *Journal of computational chemistry*, **28**, 25 (2006).
- [72] C. Couslon and H. Longuethiggins, *Proceedings of the royal society of london series A-mathematical and physical sciences*, **191**, 39 (1947).
- [73] C. Couslon and H. Longuethiggins, *Proceedings of the royal society of london series A-mathematical and physical sciences*, **192**, 16 (1947).
- [74] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics Third Edition*, Oxford University Press, 1997.
- [75] F. Goyer and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **134**, 174101 (2011).

- [76] G. I. Luiz, E. Vernek, L. Deng, K. Ingersent, and E. V. Anda, *Physical review B*, **87**, 075408 (2013).
- [77] T. Seideman and W. Miller, *Journal of chemical physics*, **97**, 2499 (1992).
- [78] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Physical review letters*, **68**, 2512 (1992).
- [79] A. Nitzan, *Annual review of physical chemistry*, **52**, 681 (2001).
- [80] M. Di Ventra and N. Lang, *Physical review B*, **65**, 045402 (2002).
- [81] N. Lang and P. Avouris, *Physical review B*, **64**, 125323 (2001).
- [82] K. Hirose and M. Tsukada, *Physical review B*, **51**, 5278 (1995).
- [83] K. Hirose and M. Tsukada, *Physical review letters*, **73**, 150 (1994).
- [84] C. Wan, J. Mozos, J. Wang, and H. Guo, *Physical review B*, **55**, 13393 (1997).
- [85] E. Runge and E. Gross, *Physical review letters*, **52**, 997 (1984).
- [86] K. Varga, *Physical review B*, **83**, 195130 (2011).
- [87] S.-H. Ke, R. Liu, W. Yang, and H. U. Baranger, *Journal of chemical physics*, **132**, 234105 (2010).
- [88] X. Zheng, F. Wang, C. Y. Yam, Y. Mo, and G. Chen, *Physical review B*, **75**, 195127 (2007).
- [89] L. Zhang, Y. Xing, and J. Wang, *Physical review B*, **86**, 155438 (2012).
- [90] Y. Zhang, S. Chen, and G. Chen, *Phys. Rev. B*, **87**, 085110 (2013).
- [91] N. Sai, N. Bushong, R. Hatcher, and M. Di Ventra, *Physical review B*, **75**, 115410 (2007).
- [92] C.-L. Cheng, J. S. Evans, and T. Van Voorhis, *Physical review B*, **74**, 155112 (2006).
- [93] N. Bushong, N. Sai, and M. Di Ventra, *Nano letters*, **5**, 2569 (2005).

- [94] Y. Wang, C. Y. Yam, T. Frauenheim, G. H. Chen, and N. T. A., *Chemical physics*, **391**, 69 (2011).
- [95] G. Stefanucci and C. Almladh, *Physical review B*, **69**, 195318 (2004).
- [96] S. Kurth, G. Stefanucci, C. Almladh, A. Rubio, and E. Gross, *Physical review B*, **72**, 035308 (2005).
- [97] M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **127**, 204709 (2007).
- [98] D. Mayou, Y. Zhou, and M. Ernzerhof, *Journal of physical chemistry C*, **117**, 7870 (2013).
- [99] G. D. Scott and D. Natelson, *ACS nano*, **4**, 3560 (2010).
- [100] P. Huang and E. A. Carter, *Nano letters*, **6**, 1146 (2006).
- [101] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, *GAUSSIAN 99*, Development Version, Revision 0.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

CHAPITRE 2

APPROXIMATE DENSITY FUNCTIONALS APPLIED TO MOLECULAR QUANTUM DOTS

Min Zhuang, Philippe Rocheleau, and Matthias Ernzerhof

*(Département de Chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128 Succursale A, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada)*

Reproduit avec la permission de Min Zhuang, Philippe Rocheleau, and Matthias Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **122**, 154705, (2005). Copyright 2005, American Institute of Physics.

CONTRIBUTION DES COAUTEURS

Cet article porte sur l'application de méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la méthode des fonctions de Green pour calculer la transmission électronique d'un point quantique moléculaire. Min Zhuang et Philippe Rocheleau ont contribué à part égal pour la création de cet article. Philippe Rocheleau a calculé les propriétés du cobaltocène ainsi que la distribution des charges dans cette molécule alors que Min Zhuang a calculé la conductance de la molécule avec la méthode des fonctions de Green. Les tâches d'interpréter les résultats et d'écrire l'article ont été partagées également par tous les coauteurs. Matthias Ernzerhof a supervisé les travaux, contribué à l'interprétation des résultats et à la révision du manuscrit.

ABSTRACT

Recently, molecular quantum dots (MQDs) have been investigated experimentally and found to exhibit the Kondo effect. The Kondo effect leads to an enhancement of the zero-voltage conductance. Here, we study a finite cluster model of a MQD by means of Kohn-Sham density functional theory. Furthermore, employing an implementation of Landauer's formula, we calculate the conductance of the dot. We find that the electronic structure and the molecular conductance depend strongly on the exchange-correlation functional employed. While the local spin density approximation and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation qualitatively reproduce certain features of the Kondo effect, PBE hybrid does not. Based on the MQD, we discuss the limitations of using density functional theory to model molecular electronic devices.

2.1 Introduction

Molecular electronic devices are presently studied extensively [1]. The main property of interest is the molecular conductance g . In most systems, qualitative features of g , as a function of the applied voltage, can be understood in terms of an appropriate single-particle picture. While electron correlation has a quantitative effect on the results obtained, it is usually not at their origin. Recently, however, molecular quantum dots (MQDs), exhibiting a conductance behavior typical for a system in a Kondo state [2, 3] have been reported [4, 5]. The Kondo state is solely a consequence of electron correlation. It causes an increase in the molecular conductance in the limit of zero bias voltage. We briefly summarize the prerequisites of a MQD for exhibiting the Kondo effect. The essential ingredient is a localized, singly occupied d or f orbital. Typically for d or f electrons, electron-electron repulsion is an important factor to consider. This singly occupied orbital has an energy below the Fermi surface of the adjacent macroscopic metal contacts and there has to be a certain nonzero coupling between the localized state and the continuum of contact states. One would expect that the singly occupied orbital is filled with an electron from the contacts. However, due to the large on-site electron-electron repulsion, the energy of the doubly occupied localized orbital is above the Fermi surface. A system that exhibits the described features can be found in the Kondo state at sufficiently low temperatures. In the Kondo state, the spin of the localized electron is screened by electrons around the Fermi energy of the contact, meaning that the contact electrons and the localized electron are singlet coupled [3]. This resembles a chemical bond between the localized electron and the electrons close to the Fermi edge of the contacts. As a consequence of this bond formation, the spin moment associated with the localized state is lost. The net charge transfer between contacts and localized state is often small. However, the transfer of spin density between contact and localized state eliminates the spin polarization completely.

There are many incarnations of the above described Kondo bond. For instance cobalt atoms that are deposited on gold surfaces [6, 7] exhibit this phenomenon. Here we are interested in the Kondo bond that forms when cobalt complexes are attached to

two gold contacts. Such a MQD (depicted in Fig. 2.1) has recently been investigated experimentally [4]. The polypyridyl ligands hold a cobalt atom (visible in the center of the complex) in place. The ligands in turn are attached to the gold surface with sulfur atoms. The Co atom has a singly occupied d orbital that represents the localized state.

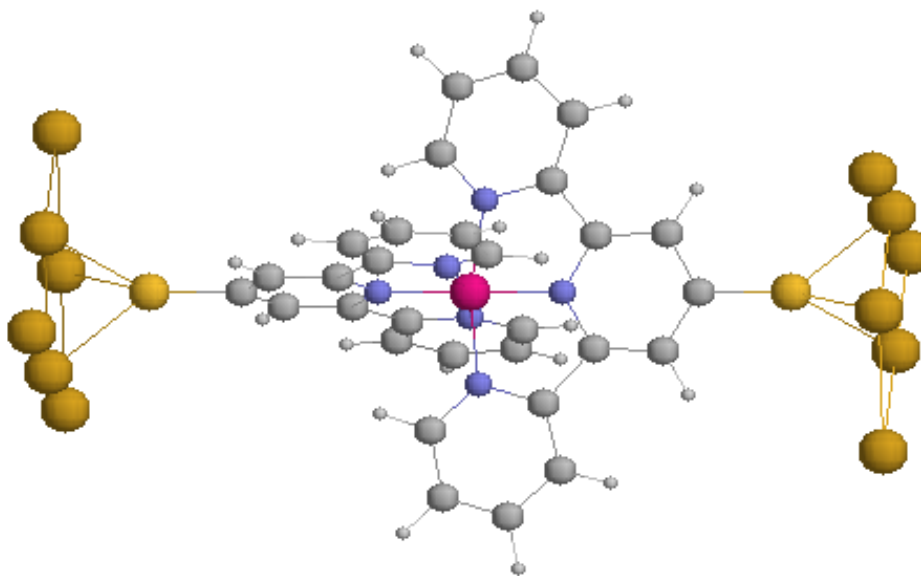


Figure 2.1: Molecular quantum dot investigated experimentally in Ref. [4]. The transition metal complex is attached to semi-infinite gold contacts via sulfur bridges. The gold contacts are represented by several atoms. The polypyridyl ligands hold a cobalt atom in place visible in the center of the complex.

The experimental results show a strong conductance enhancement at low temperatures, indicating that the system has entered the Kondo state. Here we study a somewhat simpler system (shown in Fig. 2.2) than that considered in Ref. [4]. Our model system is derived from the cobaltocene molecule. The cyclopentadienyl rings carry sulfur atoms that establish a bond to the gold surface. The cobaltocene MQD has all the ingredients necessary to produce the Kondo bond. The ligands are, however, smaller than those considered in the experimental work. The cobaltocene MQD is thus computationally simpler to deal with. In particular the convergence of the self-consistent calculations is much improved compared to the system studied in Ref. [4].

In the present work, we use Kohn-Sham density functional theory and apply it to

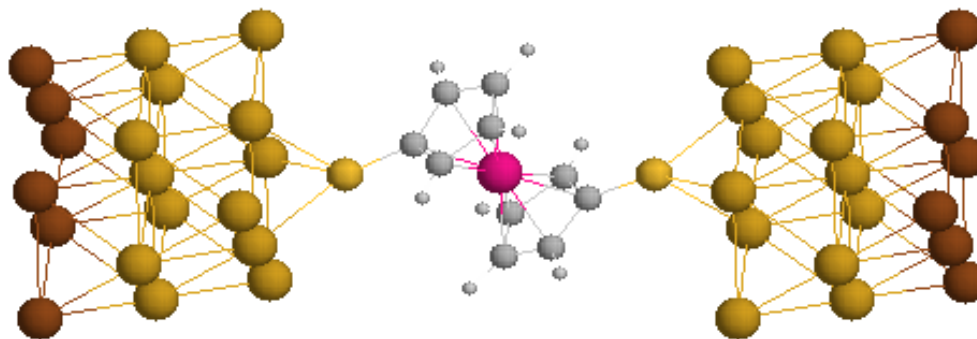


Figure 2.2: Finite cluster model of a molecular quantum dot. The cobaltocene molecule is attached to finite gold clusters via sulfur atoms. The finite gold cluster models a gold (111) surface. Elimination of the dark gold atoms, which are introduced to minimize artificial surface effects, yields the supermolecule.

the cobaltocene MQD. We stress that the Kondo state is the ground state of the system of interest. It manifests itself, among other things, in the spin density. Kohn-Sham density functional theory (DFT) (Refs. [8] and [9]) should therefore be suitable to study this problem. A crucial question is, however, whether commonly used approximations to the exchange-correlation energy, such as local, gradient-corrected, and hybrid approximations, yield a correct description of the Kondo state. It is known that local and gradient-corrected approximations sometimes fail in strongly correlated systems [10]. In the cobaltocene MQD, correlation plays the essential role and we address the question whether the approximations employed provide a correct description.

Our density functional calculations serve as input for subsequent conductance calculations that allow us to further elucidate the performance of the approximate functionals.

In Section 2.2 we describe our implementation of Landauer's formula for the conductance. Employing this method, in Section 2.3, we investigate a MQD.

2.2 Theory

The calculation of the molecular conductance is a difficult task, involving numerous approximations. Our approach has been presented in Ref. [11], here we describe

it briefly because its details depend on the system at hand. The system consists of a cobalt complex that is connected to two metal contacts. To simplify the conductance calculations, the system is divided into two semi-infinite contacts and a remaining supermolecule. The supermolecule consists of the molecule and finite clusters of contact atoms. The semi-infinite contacts are described by Hamiltonian matrices H_C ($C = L$ or R for the left or right contact, respectively). The supermolecule Hamiltonian matrix is denoted by H_M . The coupling matrix connecting H_C and H_M is given by M_{CM} . For notational simplicity, we assume that the basis functions are orthonormal, thus no overlap matrices appear in the equations. The zero-voltage conductance can now be obtained according to [12–15]

$$g(E) = (2\pi)^2 \frac{e^2}{h} \text{Tr} \left[M_{RM}^\dagger \delta(H_R - E) M_{RM} G^r(E) M_{LM}^\dagger \delta(H_L - E) M_{LM} G^a(E) \right], \quad (2.1)$$

given that the energy E is set equal to the Fermi energy E_F of the system. The term $\delta(H_C - E)$ in Eq. 2.1 gives the density of states matrix of the contact C . G^r and G^a in the same equation denote the retarded and advanced Green's function of the system, respectively. G^r and G^a are the most difficult parts of Eq. 2.1 to compute. We employ single-particle Hamiltonians (i.e., Kohn-Sham- and Hückel Hamiltonians) to simplify the calculation of the Green's functions. Furthermore, using the matrix partitioning technique [14], we introduce an effective supermolecular Hamiltonian matrix H_{eff} ,

$$H_{\text{eff}}(E) = H_M - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E), \quad (2.2)$$

where $\Sigma_L(E)$ and $\Sigma_R(E)$ are the self-energy matrices of the semi-infinite contacts, i.e.,

$$\Sigma_C(E) = M_{CM}^\dagger \frac{1}{H_C - E + i\eta} M_{CM}. \quad (2.3)$$

Note that the eigenvalues of H_{eff} are identical to those of the total Hamiltonian matrix of the MED. The contribution $M_{CM} G^{r/a}(E) M_{CM}^\dagger$, needed to evaluate Eq. 2.1, can

be expressed in terms of H_{eff} (Refs. [14] and [15]),

$$M_{CM} G^{r/a}(E) M_{C'M}^\dagger = M_{CM} \frac{1}{H_{\text{eff}}(E) - E \mp i\eta} M_{C'M}^\dagger. \quad (2.4)$$

For the retarded Green's function, the infinitesimal imaginary part $i\eta$ has a negative sign, whereas the positive sign is taken for the advanced Green's function. To obtain the supermolecular Hamiltonian H_M in Eq. 2.2, we use the self-consistent Kohn-Sham matrix of a calculation considering the supermolecule plus additional contact atoms attached to the supermolecule. For an illustration, we refer to Fig. 2.2. The light gold atoms belong to the supermolecule while the dark ones represent a surface layer that is removed later, i.e., after self-consistency is achieved, we eliminate all but the matrix elements of the supermolecule from the Kohn-Sham matrix to obtain H_M .

To get the Hamiltonian H_C of the semi-infinite contacts, we have to resort to a simple self-consistent *spd* tight-binding method [16–18]. In the separate calculations for the contacts, we in turn include parts of the supermolecule. For an illustration we refer to Fig. 2.3. Our gold contacts consist of a supercell of dimension $14 \times 15 \times 45 \text{ \AA}^3$ containing two big slabs separated by a gap of about 17 \AA . For simplicity, we only consider the Γ point in the periodic boundary condition calculation. The matrix elements of the resulting tight-binding Hamiltonian that correspond to the dark atoms in Fig. 2.3 are discarded to yield H_C . The coupling matrix between the light and dark atoms in Fig. 2.3 yields M_{CM} . We use an iterative method [19, 20] to construct the surface Green's function of a system that is semi-infinite perpendicular to its surface. This surface Green's function is then employed to calculate the self-energy matrices of the contacts in Eq. 2.3.

The Kohn-Sham calculations for the supermolecule are performed with the GAUSSIAN [21]. For the gold atoms, we use an *spd* valence orbital basis set with a corresponding pseudopotential [22] to ensure compatibility with the tight-binding Hamiltonian. The 6-31G* basis set is employed for the remaining atoms.

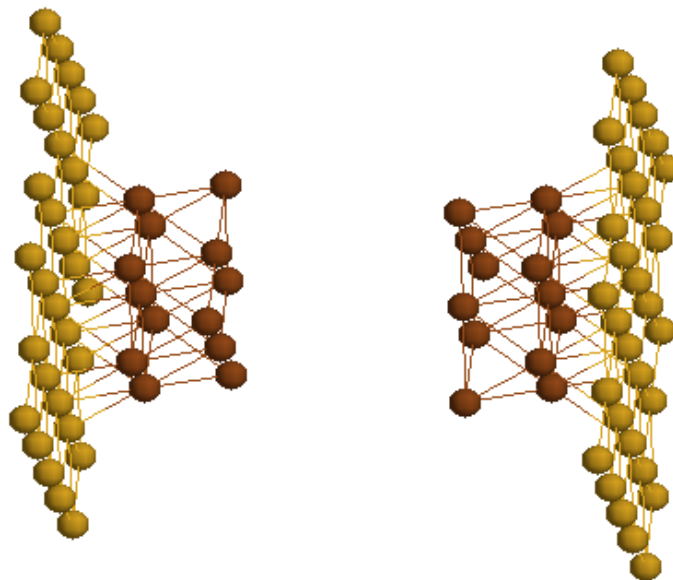


Figure 2.3: Shown are parts of the gold contacts used in the conductance calculations. Only one layer of the (111) surface is displayed. The matrix elements corresponding to the dark atoms are removed from the self-consistent tight-binding matrix to yield the contact Hamiltonian matrix.

2.3 Computational results and their interpretation

The density functionals employed in the Kohn-Sham calculations are the local spin density approximation (LSD) [23], the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Ref. [24]) generalized gradient approximation, as well as the PBE hybrid approach [25–27]. In PBE hybrid, a fraction of the approximate exchange energy is replaced by exact exchange. To examine the effects of electron correlation, we also employ the unrestricted Hartree-Fock (UHF) approximation that serves as an uncorrelated reference point.

We start with a description of the electronic structure of the isolated dithiolcobaltocene. The geometry of this transition metal complex has been optimized with the PBE functional. Using the Mulliken population analysis as implemented in the GAUSSIAN, in Table 2.I we list the spin moment on the Co atom. As expected, all the methods employed yield a localized, unpaired electron in a d orbital of the Co atom.

Figure 2.2 shows the cobaltocene molecule attached to two gold clusters. The clus-

Table 2.I: Spin moment and charge on the cobalt atom in the dithiolcobaltocene molecule and in the finite cluster model.

Method	Molecule		Finite cluster	
	spin moment	charge	spin moment	charge
UHF	0.96	0.72	0.84	0.69
PBEhyb	0.91	0.41	0.03	0.41
PBE	0.77	0.38	0.03	0.32
LSD	0.75	0.14	0.02	0.17

ters are finite representations of a gold (111) surface and they consist of 19 atoms each. The geometry parameters employed are those of the dithiolcobaltocene complex described above. The thiol hydrogens are removed and the molecule is placed on the (111) surface of the gold cluster whose structural parameters are those of the bulk. The distance between the sulfur and the gold surface is fixed at 1.95 Å, a typical value for the sulfur to gold-surface bond length [28]. The sulfur atoms occupy hollow sites on the contact surface. Already for this finite system, LSD, PBE, and also PBE hybrid predict very small spin moments on Co. The unpaired electron localized on Co in the dithiolcobaltocene is now distributed over the entire system, resulting in almost identical up-spin and down-spin orbitals and densities. While the total number of electrons on Co changes only little compared to the isolated molecule (see Table 2.I), part of the spin density is shared with the gold contacts. In return opposite-spin density is transferred from the gold contact to the Co atom. Because our system is finite and because it has an odd number of electrons, a vanishing local spin density can only be approximately obtained.

In UHF, electron correlation is not accounted for and thus the simultaneous presence of up- and down-spin density in the Co atom d -shell is energetically unfavorable. Consequently, the local moment is conserved, i.e., we find a localized up-spin electron in a d orbital of Co. Note that a single localized electron does not have a Coulomb repulsion with itself and this is correctly described by UHF.

Employing the Kohn-Sham Hamiltonians of the above calculations for the supermolecule, we perform conductance calculations along the lines described in Sec. 2.2. In Fig. 2.4 we show the projected densities of states $\rho(E)$ of the supermolecule and the

transmission probabilities $T(E)$ obtained with the various methods. $T(E)$ is related to the conductance by $g(E) = G_0 T(E)$ with $G_0 = 2e^2/h$. In the UHF calculations for the finite cluster model there is no bond formation at all between the localized electron on Co and the gold contacts. Consequently, $\rho(E)$ is flat at the Fermi energy and $T(E)$ is close to zero. Furthermore up- and down-spin curves are quite different due to the localized electron that introduces a considerable spin polarization. In the PBE and LSD calculations, we observe a strong increase in $\rho(E)$ at the Fermi energy, indicating the formation of a bond between Co and the gold contacts. In accordance with this interpretation, for PBE and LSD we find transmission probabilities approaching one (for the sum of the up- and down-spin channel), i.e., the complex becomes transparent for electrons. The localized moment is lost in PBE and LSD. Therefore, up- and down-spin curves are almost identical. The Kondo temperature is sometimes estimated from the width of the peak in $\rho(E)$ at half height. For the LSD and PBE calculations such an estimate yields a Kondo temperature of about 110 K.

A somewhat unexpected picture emerges for the PBE hybrid calculations. The localized spin moment is lost. However, the conductance at the Fermi energy is very small. A possible interpretation of this result is that the delocalized orbitals that yield the large conductance in LSD and PBE are shifted up in energy. Comparison of $\rho(E)$ and of $T(E)$ between LSD, PBE, and PBE hybrid supports this idea. There are peaks in $\rho(E)$ and in $T(E)$ above the Fermi energy for PBE hybrid that resemble the ones observed for LSD and PBE at the Fermi energy. In PBE hybrid, the localized moment of the cobaltocene molecule is distributed over the entire system by means of orbitals that are not at the Fermi energy. We should mention that, following the general practice [27], in the PBE hybrid calculations the energy is minimized with respect to the orbitals instead of the density. Thus, the one particle potential in the self-consistent equations contains a fraction of the Hartree-Fock nonlocal exchange potential. This might cause the observed differences between PBE and PBE hybrid since Hartree-Fock opens up the HOMO-LUMO gap in comparison to PBE and LSD.

The question arises how to interpret these results that differ dramatically in their physical implications. Before discussing this issue, we describe the mechanism by

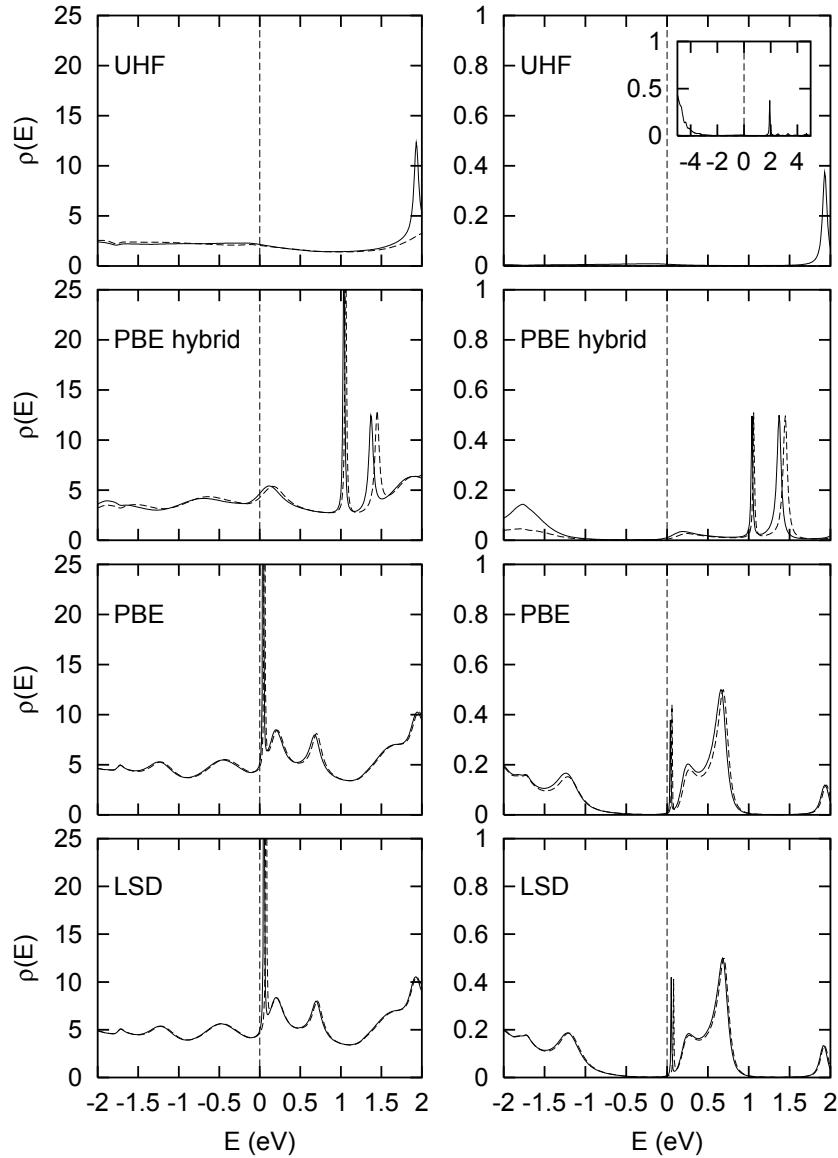


Figure 2.4: Densities of states $\rho(E)$ and transmission probabilities $T(E)$ of the cobalt-tocene quantum dot. Results obtained with UHF, PBE hybrid, PBE, and LSD are shown. The dashed lines correspond to the down-spin and the solid lines to the up-spin channel. $T(E)$ is normalized such that the sum of up- and down spin contribution cannot exceed 1.

which the Kohn-Sham method could produce a Kondo state. We want to emphasize that this mechanism has to be quite different from the mechanism obtained from the Green's function approach [3], since in Kohn-Sham DFT all the correlation effects relevant for the correct spin density are already included in the Kohn-Sham determinant (provided

that the exchange-correlation functional employed is reliable). In a Green's function treatment of the Kondo effect, one starts from an uncorrelated reference system and the correlation corrections yield the Kondo effect. The Kondo state manifests itself in the absence of spin polarization on Co. To accomplish this at the level of the Kohn-Sham determinant, the simultaneous presence of up-and down spin density has to be energetically favorable. Apparently, the correlation potential v_c present in the Kohn-Sham equations has to bring about this stabilization. After all the Kondo effect is a correlation effect. It is known that local-exchange and semilocal exchange functionals overestimate the stability of electrons in the d shell [29]. On the other hand, the stabilizing effect of the strong correlation among the d electrons might be underestimated. Thus one would expect that approximate density functionals take advantage of error cancellation, i.e., the underestimation of the correlation effects might, to some extent, be compensated by an overestimation of the exchange stabilization. Similar error cancellation is often observed for approximate functionals [26]. In fact the success of local and gradient-corrected functionals for atomization energies is largely due to a systematic error cancellation between the approximate exchange and correlation functionals. We conjecture that the formation of the Kondo bond observed with LSD and PBE is another case where local or semilocal functionals profit from a systematic error cancellation to give the right answer. For PBE hybrid, where a fraction of the PBE exchange is replaced by exact exchange, the error in the exchange functional is partially removed. Apparently, this leads to a strong suppression of the Kondo effect.

One of the most interesting features of the Kondo effect is its universal temperature dependence [3]. Usually, the Kondo bond is only stable at low temperatures. Within the finite cluster model for the MQD it is possible to introduce a finite temperature using a standard option of the GAUSSIAN. Such calculations indicate that there is essentially no temperature dependence of the electronic structure in the range between zero and 1000 Kelvin. This is maybe not surprising since the exchange correlation functionals employed here are temperature independent, whereas a consistent approach requires temperature-dependent functionals. Also, the finite cluster model has a discrete spectrum and we do not expect it to reproduce the temperature dependence of an infinite

system. Furthermore, we also added an external magnetic field in our finite cluster calculations. With increasing field strength, we observe a localization of the spin moment on the cobalt atom and the peaks in $\rho(E)$ at the Fermi energy move away. This is in qualitative agreement with the behavior of a Kondo system. Due to the discrete spectrum of our finite cluster calculation, a continuous curve of spin polarization vs. applied field cannot be obtained.

2.4 Conclusion

We address the question whether Kohn-Sham density functional theory in conjunction with popular approximations to the exchange-correlation energy can be employed to study MQDs that exhibit the Kondo bond. We argue that the success of LSD and PBE in qualitatively reproducing the Kondo bond in our example is due to error cancellation between exchange and correlation effects. This error cancellation is partially removed in PBE hybrid. Consequently, for this method, there is no Kondo bond at the Fermi energy. Clearly, a complete description of the Kondo effect, including its temperature dependence and its dependence on a magnetic field, cannot be achieved by the DFT methodology employed.

Apart from the ground-state electronic structure, we also calculated the conductance of the MQD. Here, we used the Kohn-Sham Hamiltonian matrix to construct the one-particle Green's function. This approximation to the Green's function, which is widely used in programs for the molecular conductance [30–33], has its own limitations that cannot be traced back to approximate exchange-correlation functionals. The Kondo effect offers an interesting illustration of this fact. Typically in a Kondo system there are at least three peaks in $\rho(E)$ [2]. One due to the localized singly occupied orbital, a second one due to a double occupancy of the localized orbital, and a third one at the Fermi energy due to a collective state in which the contact electrons couple to the localized electron. The Kohn-Sham $\rho(E)$, originating from a one-electron equation, cannot reproduce all the features of the exact $\rho(E)$. The peaks around the Fermi energy, visible in $\rho(E)$ for LSD and PBE (Fig. 2.4), are in fact the result of a shift of the localized up- and down-spin d orbitals to the Fermi energy. As a consequence $\rho(E)$

obtained from a Kohn-Sham Green's function is missing two of the three peaks typical for the Kondo system. However, at the Fermi energy, we believe that we obtain a qualitatively correct description. This claim is supported by the fact that in the exact theory the highest Kohn-Sham orbital energy equals minus the ionization potential [8]. In approximate DFT the validity of this theorem requires accurate functionals.

Summarizing, we find that with local and semilocal functionals we can qualitatively describe certain features of the Kondo bond in the cobaltocene MQD. A satisfactory description of the Kondo effect requires, however, a true many-particle approach to the one-particle Green's function. Similarly, an accurate description of the molecular conductance for strongly correlated systems cannot be achieved with the Kohn-Sham Green's function.

Acknowledgements

M.E. would like to acknowledge enlightening discussions with D. C. Langreth. Furthermore, the authors are thankful for the financial support provided by NSERC through grant 238404-03.

2.5 Bibliography

- [1] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Nature (London)* **300**, 1384 (2003).
- [2] L. Kouwenhoven and L. Glazman, *Phys. World* **14**(1) 33 (2001).
- [3] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum, New York, 1990).
- [4] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith *et al.*, *Nature (London)* **417**, 722 (2002).
- [5] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, *Nature (London)* **417**, 725 (2002).
- [6] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen, *Science* **280**, 567 (1998).
- [7] T. Jamneala, V. Madhavan, W. Chen, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. B* **61**, 9990 (2002).
- [8] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [9] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, and K. Burke, *Density Functional Theory I*, Topics in Current Chemistry, Vol. 180 (Springer, Berlin, 1996).
- [10] K. Held, I. Nekrasov, G. Keller *et al.*, *Psi-k Newsletter* **56**, 65 (2003).
- [11] M. Ernzerhof and M. Zhuang, *Int. J. Quantum Chem.*, **101**, 557 (2005).
- [12] Y. Meir and N. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
- [13] V. Mujica, M. Kemp, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6856 (1994).
- [14] V. Mujica, M. Kemp, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994).
- [15] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [16] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).

- [17] P. K. Schelling, N. Yu, and J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **58**, 1279 (1998).
- [18] C. Barreteau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* **58**, 9721 (1998).
- [19] M. P. López-Sancho, J. M. López-Sancho, and J. Rubio, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 1205 (1984).
- [20] J. Henk and W. Schattke, *Comput. Phys. Commun.* **77**, 69 (1993).
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 99, Development Version, Revision 0.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [22] R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, 6654 (1990).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) ; **78** , 1396(E) (1997).
- [25] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [26] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, and K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* **64**, 285 (1997).
- [27] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
- [28] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, and J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9389 (1993).
- [29] O. Gunnarsson and R. O. Jones, *Phys. Rev. B* **31**, 7588 (1985).
- [30] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, *Phys. Rev. B* **63**, 245407 (2001).
- [31] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
- [32] P. S. Damle, A. W. Ghosh, and S. Datta, *Phys. Rev. B* **64**, 201403 (2001).
- [33] Y. Xue and M. A. Ratner, *Phys. Rev. B* **68**, 115406 (2003).

CHAPITRE 3

SIDE-CHAIN EFFECTS IN MOLECULAR DEVICES

Matthias Ernzerhof, Min Zhuang, and Philippe Rocheleau

*(Département de Chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128 Succursale A, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada)*

Reproduit avec la permission de Matthias Ernzerhof, Min Zhuang, and Philippe Rocheleau, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **123**, 134704, (2005). Copyright 2005, American Institute of Physics.

CONTRIBUTION DES COAUTEURS

Cet article porte sur les effets d'interférences destructives lors de la transmission dans les systèmes moléculaires électroniques comprenant une ou plusieurs chaînes ramifiées de carbone. Min Zhuang et Philippe Rocheleau ont contribué à part égal pour la création de cet article. Philippe Rocheleau a participé de manière importante aux discussions et à l'interprétation des résultats ainsi qu'à la révision du manuscrit avant la soumission. Min Zhuang a effectué les calculs de la transmission avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et il a contribué à la rédaction de l'article. Matthias Ernzerhof a supervisé les travaux, contribué à l'interprétation des résultats et à la révision du manuscrit.

ABSTRACT

We discuss the effect of an abundant structural element of molecules on the transmission probabilities of electronic devices. We show that an attachment of side chains to a molecular conductor may lead to zero transmission probabilities. The gaps in the transmission-probability appear approximately at the eigenvalues of the isolated side chains, provided that the corresponding eigenstates are not localized away from the molecular conductor. Simple Hückel-type calculations serve to illustrate the described effect. Furthermore, we show that complex transmission-probability curves, obtained with Kohn-Sham density-functional theory, also exhibit the described side-chain effect.

3.1 Introduction

The ongoing miniaturization of solid-state electronics eventually approaches the molecular scale where the electron transport is coherent [1–3]. Up to now, mostly small and moderately sized molecules have been considered in molecular electronic devices (MEDs). Already, for molecules containing on the order of 10 atoms, the conductance observed can be difficult to rationalize. However, in the design of MEDs with specific properties, structure-conductance relationships are required. In the present work, we present such a general design principle and we perform various model calculations to illustrate the concept. In these model calculations, we employ the simple Hückel method that is ideally suited for qualitative considerations. We also use a density-functional-theory (DFT) formalism [4–6] to confirm our qualitative conclusions. All the methods for the calculation of the transmission probabilities employed in this work are effective single-electron theories. This applies also to the DFT approach, where the single-particle Kohn-Sham (KS) Hamiltonian is the relevant ingredient. Presently, there is no computationally tractable and theoretically well-justified method available that would allow the inclusion of correlation effects. While correlation affects the quantitative results reported here, we do not expect the qualitative conclusions to change.

In MEDs, the orbital energies of the isolated molecule often approximately determine the positions of conductance maxima. Exceptions are known; interference effects can result in zero transmission probabilities [7–9] despite the energetic proximity of molecular levels. It has, for instance, been shown [9] that degenerate orbitals in aromatic systems may cause large circular currents that can cancel each other, rendering the molecule impermeable. It might, however, surprise that there are molecules where the spectrum of a part of the molecule determines the energies of zero transmission probabilities. Here we present a class of molecules that exhibit this property. As an example, we consider a butadiene molecule that is attached to two contacts. If we add a side chain that extends the π system in transverse direction, zero transmission probabilities appear at the eigenvalues of the isolated side chain. Therefore, side chains offer the possibility of a controlled modification of the conductance. We provide a very simple

explanation of the observed conductance suppression in terms of the MED orbitals.

The effects of side groups attached to molecular conductors have been addressed recently; [10] however, the relation between the eigenvalues of the isolated side chain and the gaps in the transmission probability seems to have gone unnoticed.

3.2 Summary of theoretical tools

Landauer's formula [11] for the ballistic conductance $g(E)$ reads,

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} T(E). \quad (3.1)$$

(Atomic units are used unless otherwise indicated.) In an effective single-particle approach, the transmission probability $T(E)$ can be obtained according to [12]

$$T(E) = \text{Tr} \left(\hat{\Lambda}_R \hat{G}^r \hat{\Lambda}_L \hat{G}^a \right). \quad (3.2)$$

$\hat{G}^{a(r)}(E)$ is the advanced (retarded) Green's function of the MED. $\hat{\Lambda}_{L(R)}(E) = 2\pi \hat{M}_{L(R)} \delta(\hat{H}_{L(R)} - E) \hat{M}_{L(R)}^\dagger$ contains the density-of-state operator $\delta(\hat{H}_{L(R)} - E)$ of the left (right) contact multiplied by the operator $\hat{M}_{L(R)}$ that couples the left (right) contact to the molecule. In the present work, we use two different methods to evaluate Eq. 3.2. One is based on the simple Hückel model. The second one draws on the KS DFT. In the Hückel calculations, we assume that the voltage (V) applied to the system is small; therefore $T(E)$ can be evaluated at $V = 0$. We suppose that the contacts are identical, that they have a constant density of states, and that they couple to the molecule only through the terminal atom. In this case, $\hat{\Lambda}_{L(R)}(E)$ is reduced [13] to a matrix with a single element. This element is treated as a parameter and we set it equal to $(1/2)t$, where t is the hopping matrix element employed in the molecule. The assumptions made above also simplify the calculation of the Green's functions in Eq. 3.2. $\hat{G}^{a(r)}$ is obtained from the molecular Hamiltonian with imaginary potentials $i\hat{\Lambda}_R/2$ and $i\hat{\Lambda}_L/2$ added to it [13]. This simple approach enables us to describe qualitative features of MEDs. In particular it helps to establish structure-conductance relationships that might

be difficult to identify in more rigorous treatments due to the complexity of the $T(E)$ curves. A second approach to evaluate Eq. 3.2 is derived from the KS DFT. Again, we only consider the zero-voltage limit. The one-electron picture that we employ [4–6] is a combination of the KS method for the molecule plus finite clusters of contact atoms and a self-consistent tight-binding approximation for the remaining contacts. We obtain a Hamiltonian of the entire system that is then used to construct the various quantities needed in Eq. 3.2.

To completely understand the conductance of a molecule, the wave function ψ of the MED with a current passing through is needed. Recently, we presented a method [9, 14] that permits the calculation of ψ . We enclose the MED in a large but finite box. In such a closed system, the solutions of an independent-particle equation (the orbitals) are real. Inside of the system, where surface effects can be neglected, the wave function is a combination of forward (ϕ^+)- and backward (ϕ^-)-going solution. Note that $\phi^{+*} = \phi^-$. The forward-going solution (describing the electron transport from the left to the right contact) is defined such that it has only an outgoing Bloch wave (φ^+) in the right contact and no incoming one. This is the usual Landauer boundary condition [11]. In the right contact, ϕ is given by

$$\phi = \phi^+ + \phi^- = a\varphi^+ + a^*\varphi^-, \quad (3.3)$$

where φ^- is the backward-going Bloch wave and a is the coefficient of the outgoing Bloch wave. If we calculate the current density of ϕ we obtain

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \langle \phi | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \phi \rangle = |a|^2 \left(\langle \varphi^+ | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \varphi^+ \rangle + \langle \varphi^- | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \varphi^- \rangle \right), \quad (3.4)$$

where $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = 1/2 \left(|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{P}} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \right)$. $\hat{\mathbf{P}}$ is the momentum operator. Note that there are no cross terms contributing to the current density. To eliminate φ^- from ϕ , we consider a model Hamiltonian that contains a complex one-particle potential $\hat{\Sigma} = \hat{\Gamma} + i\hat{\Delta}$,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{v} + \hat{\Gamma} + i\hat{\Delta} = \hat{H}_0 + i\hat{\Delta}. \quad (3.5)$$

\hat{H}_0 is the sum of the kinetic-energy operator \hat{T} , the external local potential \hat{v} , and the artificial potential $\hat{\Gamma}$. For time-independent densities, the continuity equation of \hat{H} is reduced to [14]

$$\nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 2 \left\{ \hat{\Delta}_{\mathbf{r}'} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}, \quad (3.6)$$

where γ denotes the one-particle density matrix. The divergence of \mathbf{j} , i.e., $\nabla \mathbf{j}$ is nonzero, demonstrating that an imaginary potential generates and absorbs current density depending on the sign of $\left\{ \hat{\Delta}_{\mathbf{r}'} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$. This property of imaginary potentials can be exploited [9, 14] to eliminate the undesired contribution in Eq. 3.3.

3.3 Transmission through molecules with side chains

Using the Hückel model described above, we consider the butadiene molecule attached to two contacts (Fig. 3.1(a)). $T(E)$ obtained for this MED is plotted in Fig. 3.2 (blue curve). As expected, there are four maxima that coincide with orbital energies of the isolated molecule. Note that we only use a single value for the hopping parameter, ignoring the dimerization tendency in butadiene and similar systems. Now we attach a hexatriene side chain to the butadiene to obtain the MED sketched in Fig. 3.1(b). This

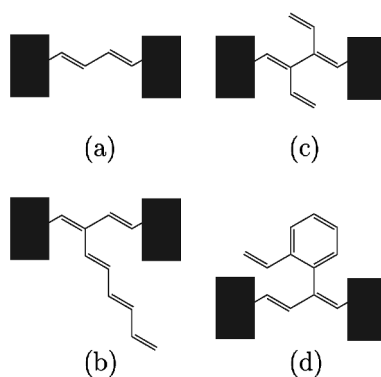


Figure 3.1: Molecular electronic devices containing the butadiene molecule (a) with a hexatriene (b), two ethene (c), and a styrene side chain (d). The rectangles represent the contacts.

device yields a dramatic change in $T(E)$ (Fig. 3.2, black curve). Each energy level of the isolated molecule correlates with a maximum in $T(E)$. The red dots in Fig. 3.2

indicate the positions of the energy levels of the molecule. The most remarkable point is, however, that $T(E)$ exhibits strong interference features that manifest themselves at numerous energies of vanishing T . The energy levels of the isolated hexatriene side chain are marked by black dots above the energy axis. They coincide with the zeros in $T(E)$ of the total system. The observed behavior can be explained with elementary

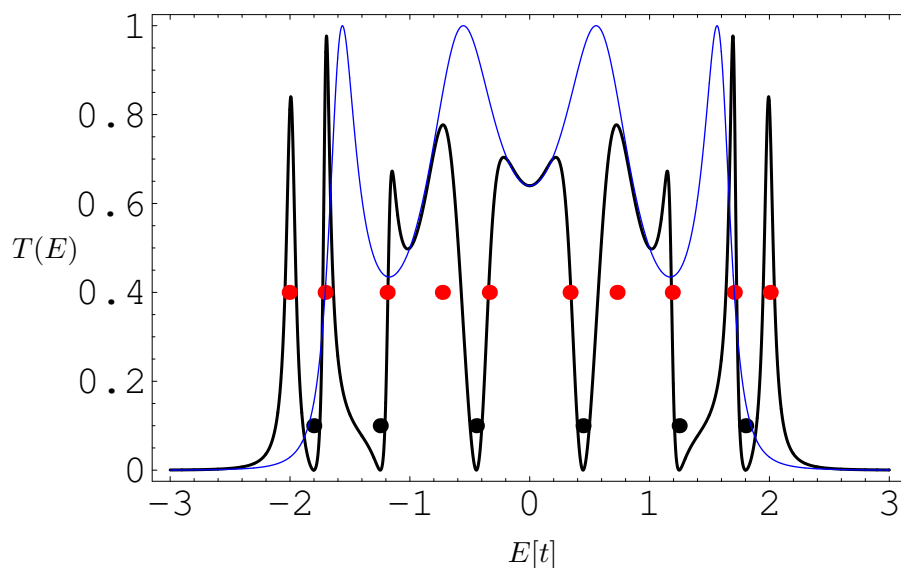


Figure 3.2: The transmission probability $T(E)$ obtained for the butadiene with (black curve) and without (blue curve) hexatriene side chain. The red dots mark the orbital energies of the entire molecule, while the black dots correspond to the energy levels of the side chain. The energy is given in units of the hopping parameter t . The Fermi energy coincides with the coordinate origin.

quantum mechanics. We consider the side chain as a one-dimensional object, at the end of which the wave function has to drop to zero. We suppose that inside the side chain, the electrons move freely. Since there cannot be a stationary current in the side chain, the wave function has to be real. This leaves us with a wave function of the form

$$\varphi(x) \propto \sin(\sqrt{2E} x). \quad (3.7)$$

The oscillation frequency depends on the energy E , since $E = 1/2k^2$, where k is the wave vector. At the end of the side chain ($x = 0$) φ vanishes and for $x = l$, the point where the side chain is attached to the main chain, we have $\varphi(l) \propto \sin(\sqrt{2E} l)$.

Clearly, if E equals an eigenvalue of a particle in a box of length l , φ vanishes at the intersection point, since then $\sqrt{2E}l = n\pi$. Because the current density is proportional to the electron density, there cannot be a current passing through the main chain at the eigenenergies of the side chain. This simple argument also shows that the effect of various different side chains is additive in the sense that all the eigenvalues of the isolated side chains yield zeros in $T(E)$. Adding several identical side chains to the molecule amplifies the effects observed for a single side chain. To demonstrate this, we consider the butadiene molecule with two ethene groups (Fig. 3.1(c)). The transmission probability of this MED is shown in Fig. 3.3. The blue curve represents the $T(E)$ of the molecule with one ethene side chain and the black curve shows the same quantity for the conductor with two side chains. Clearly, the gap in the transmission probability

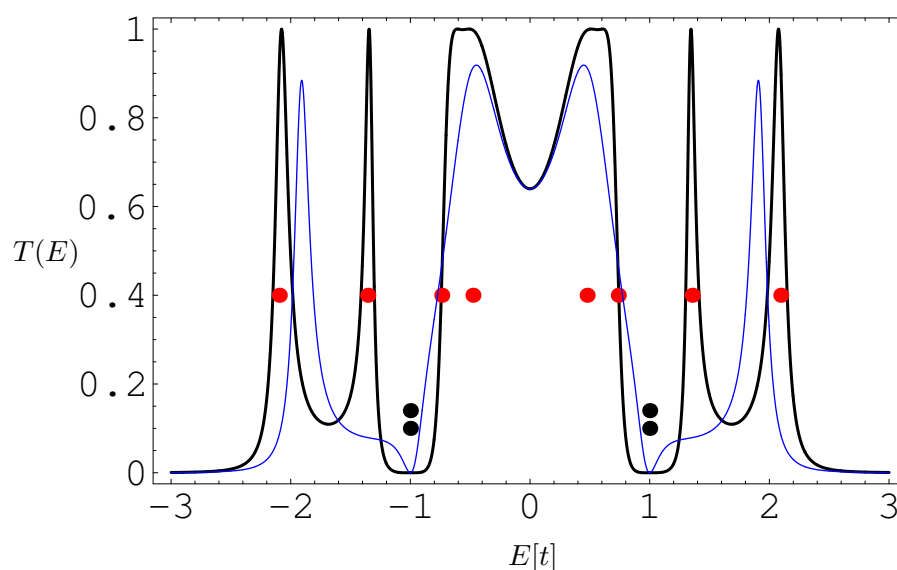


Figure 3.3: The transmission probability $T(E)$ obtained for the butadiene with one (blue curve) and with two (black curve) ethene side chains. The red dots mark the orbital energies of the entire molecule (butadiene with two ethene side chains), while the black dots correspond to the energy levels of the side chains.

is enlarged by the second side chain, while the center of the gap remains unchanged. Also, two additional maxima appear in $T(E)$ since the extra ethene side chain results in an increased number of energy levels of the total molecule.

To support the simple explanation for the gaps in $T(E)$ given above, we examine

the wave function of the di-ethene-butadiene MED. We employ the approach described in Sec. 3.2 to generate the wave functions. The contacts are simple chains of atoms that are coupled to each other by a hopping matrix elements of $2t$. The diagonal elements are set to zero. The chains contain 200 atoms each. The terminal five atoms of each chain have imaginary potentials added to their diagonal matrix elements that generate (left contact) or absorb (right contact) current density. These simple potentials are appropriate for the energies considered here, and they are optimized to eliminate the backward-going solution [9, 14]. The molecule is coupled to the contacts by a hopping parameter of $0.5t$ and the molecular hopping parameter is set to t . t is an arbitrary energy unit. In Fig. 3.4(a), we present the orbital at $E \approx -1$, where $T = 0$. (Since finite-length contacts yield discrete energy levels, we do not obtain an orbital with exactly $E = -1$.) The real and the imaginary parts of this orbital are shown separately in the upper and lower half, respectively. The imaginary part is identical to zero; thus it is immediately obvious that this is a nonconducting orbital. Furthermore, we can indeed verify that there are no contributions to the orbital on the atoms carrying the side chains. An electron, emitted from the left contact enters the first side chain, gets reflected, and returns to the contact. There is a second degenerate solution that is related to the one depicted in Fig. 3.4(a) by inversion symmetry. This orbital is not occupied if the Fermi energy of the left contact is sufficiently higher than the one of the right contact.

For comparison, we also display an orbital at $E \approx -0.5$, where T reaches 1 (Fig. 3.4(b)). The real and the imaginary parts of this orbital are nonzero. The large contributions to the real part that are localized on the molecule show that the molecule is in resonance with the contacts. The coefficients on the atoms carrying a side chain are clearly not zero.

We expect that any system that couples to a narrow molecular conductor at one point will leave its marks in the transmission probability. Here, we do not consider the case where there are multiple connections because this yields loops that have been discussed elsewhere [9]. The local density of states at the attachment site of the system connected to the molecular conductor will determine the appearance of zeros in $T(E)$. To illustrate this point, in Fig. 3.5, we show $T(E)$ for the butadiene-based MED with

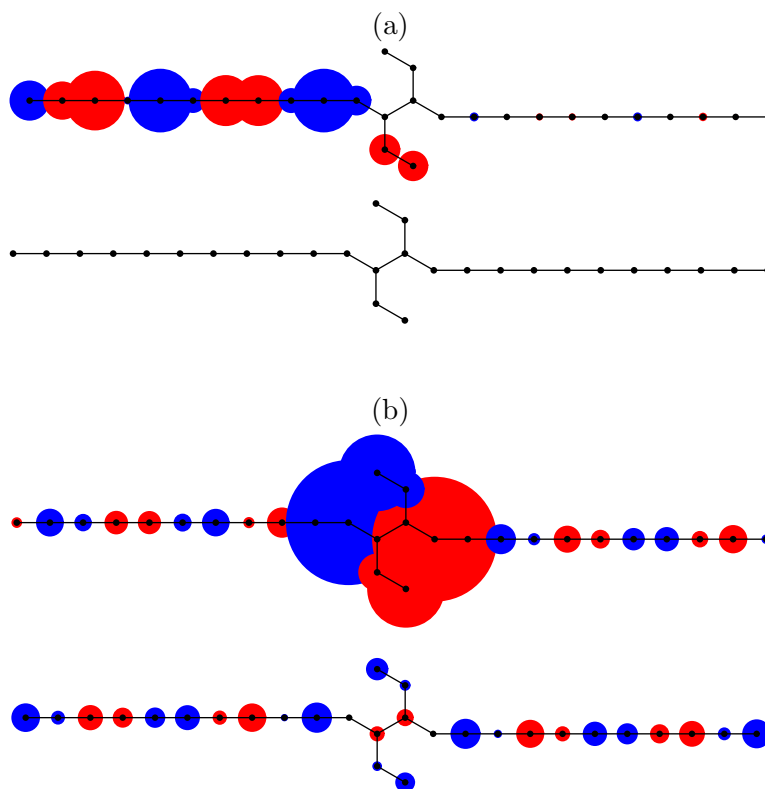


Figure 3.4: (a) The orbital of the di-ethene-butadiene MED at $E \approx -1$. The upper half shows the real part and the lower half the imaginary part of the orbital. The colors indicate the sign and the radius indicates the magnitude of the orbital coefficients. Only ten atoms of the left and right contacts are shown. Note that the two atoms carrying a side chain have vanishing coefficients, explaining why $T = 0$ at this energy. (b) The orbital at $E \approx -0.5$. Apparently, the atoms carrying the side chains have a finite coefficient. The large contributions on the di-ethene-butadiene show that there is a resonance at this energy.

styrene attached to it in the ortho position. A sketch of this MED is given in Fig. 3.1(d). Any molecular orbital of the styrene that has a nonvanishing contribution on the carbon atom linked to the butadiene yields a zero in the transmission probability. There are two eigenvalues of the side group at $E \approx \pm 1.4$ that do not cause a gap in $T(E)$. An inspection of the corresponding orbitals reveals that they have a vanishing coefficient at the styrene atom connected to the butadiene. If the coupling of the side group to the main chain is reduced (by decreasing the corresponding hopping matrix element) the gaps in T narrow but persist.

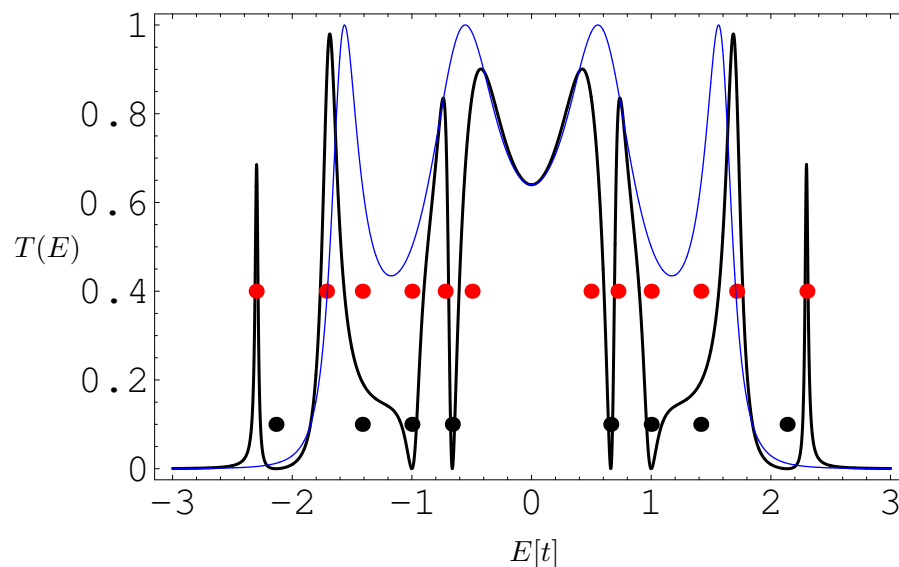


Figure 3.5: The transmission probability $T(E)$ obtained for the butadiene without (blue curve) and with (black curve) a styrene bonded to it. The red dots mark the orbital energies of the entire molecule, while the black dots correspond to the energy levels of the styrene.

3.4 Kohn-Sham calculations for a molecular conductor with large side chain

Presently, the Kohn-Sham density-functional theory is frequently employed [15–18] in the modeling of the molecular conductance. Although this approach has its limitations, [4, 5] it includes not only the π -electron system and it is free of parameters (if nonempirical exchange-correlation functionals are used). In our KS approach [4–6], the system is divided into a supermolecule, consisting of the molecule plus finite clusters for the contacts and the remaining infinite contacts. The supermolecule is described with the KS approach in conjunction with the Perdew-Burke-Ernzerhof hybrid functional [19–21] for exchange and correlation. The KS calculations are performed with the GAUSSIAN program [22]. For gold, a pseudo potential and a corresponding *spd* valance basis set is used [23]. The nongold atoms are described with a 6-31G* basis set. The infinite parts of the contacts are described with a self-consistent tight-binding approach. For further details about the methodology we refer to Refs. [4–6].

To verify if the ideas put forward above are of use in the interpretation of complex $T(E)$ curves, we consider a molecule (depicted in Fig. 3.6) with a large side chain.

In Fig. 3.7 we show $T(E)$ of the molecular conductor without (a) and with (b) side

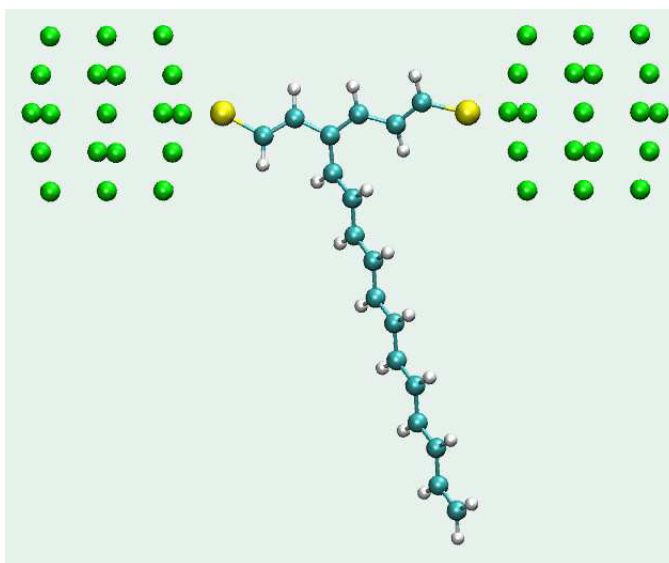


Figure 3.6: Molecular electronic device containing a hexatriene main chain with a $C_{12}H_{13}$ side chain. The hexatriene is connected to finite gold clusters (green atoms) with sulfur atoms.

chain. The addition of the transverse part introduces gaps in $T(E)$ at $E \approx -0.9eV$ and $E \approx 2.4eV$ that are clearly related to the eigenvalues of the isolated side chain. These eigenvalues, which have been obtained in a separate calculation where the dangling bond has been saturated with a hydrogen atom, are represented as black dots above the energy axis. Similarly, there is another narrow gap in $T(E)$ at $\approx -2.2eV$. $T(E)$ does not drop to zero at this point, this might be due to the finite width of the main chain not accounted for in the simple Hückel picture presented above. Due to long-range interactions of the side chain with the remaining device, the side-chain energy levels are shifted so that the positions of the gaps in $T(E)$ deviate somewhat from the eigenvalues of the isolated side chains. Nevertheless, the simple concept developed here clearly helps to interpret the $T(E)$ curve.

3.5 Discussion and conclusion

We demonstrated that side chains attached to molecular conductors offer the possibility to modify the transmission probability of MEDs in a controlled way. For example, the attachment of side chains to an ideal ballistic conductor that is sufficiently narrow

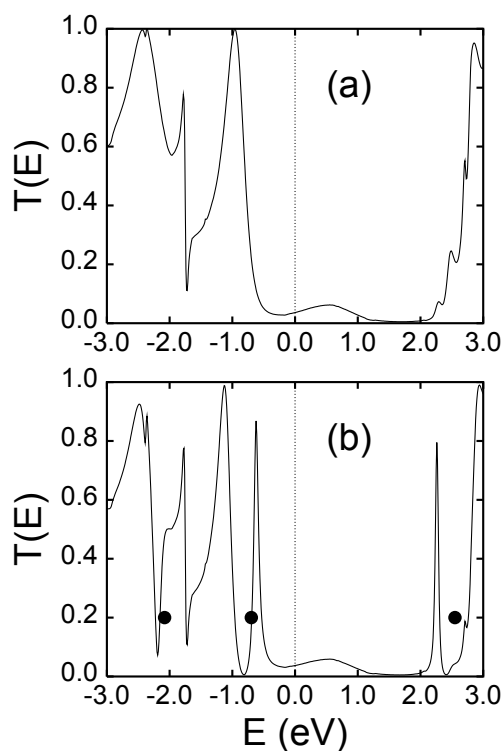


Figure 3.7: The transmission probability (obtained with a Kohn-Sham DFT approach) of the hexatriene-based MED without (a) and with (b) side chain. The dots indicate orbital energies of the isolated side chain. The energy axis is shifted such that the Fermi energy is at the coordinate origin.

introduces gaps in the transmission probabilities at predictable positions. Whereas our study is limited to the zero-voltage limit, it is clear that the phenomenon described here will also be present for finite applied voltage. Furthermore, the basic concept developed here allows for numerous variations. It appears possible, for instance, to introduce side chains that are spin polarized, such that up-spin and down-spin orbitals have different energies. This facilitates the construction of a spin valve that lets up-spin electrons pass, while blocking down-spin electrons. Another obvious application of the side-chain effect is to shift the side-chain states in energy with a control voltage. This gating could regulate the current through the main chain. (Similar MEDs have been proposed in Refs. [24] and [10].) Such a device constitutes a field effect transistor. It would be the molecular version of a mesoscopic device suggested in Ref. [25]. More generally,

MEDs with delocalized π -electron systems can be regarded as a molecular version of quantum waveguides (Ref. [26] and references therein).

Acknowledgements

We would like to acknowledge the financial support provided by NSERC through grant 238404-03.

3.6 Bibliography

- [1] *Molecular Electronics: Science and Technology*, edited by A. Aviram and M. Ratner (New York Academy of Sciences, New York, 1998).
- [2] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
- [3] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [4] M. Ernzerhof and M. Zhuang, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 557 (2005).
- [5] M. Zhuang, P. Rocheleau, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **122**, 154705 (2005).
- [6] M. Zhuang and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. B* **72**, 073104 (2005).
- [7] P. Sautet and C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 511 (1988).
- [8] D. Walter, D. Neuhauser, and R. Baer, *Chem. Phys.* **299**, 139 (2004).
- [9] M. Ernzerhof, H. Bahmann, M. Zhuang, and P. Rocheleau, *J. Chem. Phys.* (submitted).
- [10] R. Colleparado-Guevara, D. Walter, D. Neuhauser, and R. Baer, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 367 (2004).
- [11] R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
- [12] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
- [13] L. E. Hall, J. R. Reimers, N. S. Hush, and K. Silverbrook, *J. Chem. Phys.* **112**, 1510 (2000).
- [14] M. Ernzerhof and M. Zhuang, *J. Chem. Phys.* **119**, 4134 (2003).
- [15] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, *Phys. Rev. B* **63**, 245407 (2001).
- [16] P. S. Damle, A. W. Ghosh, and S. Datta, *Phys. Rev. B* **64**, 201403 (2001).
- [17] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).

- [18] Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **115**, 4292 (2001).
- [19] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [20] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
- [21] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, and K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* **64**, 285 (1997).
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 99, Development Version, Revision 0.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [23] R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, 6654 (1990).
- [24] R. Baer and D. Neuhauser, *Chem. Phys.* **281**, 353 (2002).
- [25] F. Sols, M. Macucci, U. Ravaioli, and K. Hess, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 350 (1989).
- [26] P. S. Deo and A. M. Jayannavar, *Phys. Rev. B* **50**, 11629 (1994).

CHAPITRE 4

ELECTRON TRANSMISSION THROUGH AROMATIC MOLECULES

**Matthias Ernzerhof, Hilke Bahmann, Francois Goyer, Min Zhuang, and Philippe
Rocheleau**

*(Département de Chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128 Succursale A, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada)*

Reproduit avec la permission de Matthias Ernzerhof, Hilke Bahmann, Francois Goyer,
Min Zhuang, and Philippe Rocheleau *Journal of Chemical Theory and Computation*,
Vol. 2, 1291-1297, (2006). Copyright 2006, American Chemical Society.

CONTRIBUTION DES COAUTEURS

Cet article porte sur la transmission électronique des molécules aromatiques en utilisant par exemple, les molécules de benzène et de coronène. Les caractéristiques de transport de ces molécules sont analysées à l'aide de la distribution du courant à l'intérieur des molécules. Nous notons la présence de courants circulaires importants et émettons l'hypothèse que le champ magnétique généré par ces courants pourrait être mesurable expérimentalement. Hilke Bahmann et Francois Goyer ont principalement développé la méthode pour calculer et analyser la distribution du courant. Min Zhuang a élaboré l'article et créé des exemples inclus dans l'article alors que Philippe Rocheleau a élaboré l'article, créé des exemples et rédigé la section concernant le champ magnétique généré par les courants circulaires. Matthias Ernzerhof a supervisé les travaux, contribué à l'interprétation des résultats et à la révision du manuscrit.

ABSTRACT

A prominent feature of aromatic compounds is the ring current that can be observed indirectly in nuclear magnetic resonance experiments. This current is generated by an external magnetic field. In molecular electronics, molecules serve as conductors, and they are connected to metallic contacts that act as electron sources and electron sinks. We show that ring currents can also be found in molecular electronic devices containing cyclic π -electron systems. The circular currents are related to interference phenomena that can render the molecule impenetrable to electrons. While only small currents pass through the molecule, large internal circular currents are stimulated. We conjecture that the internal currents should result in experimentally observable magnetic moments.

4.1 Introduction

To consider molecules as conductors [1–4] is a subject that has recently attracted much attention. Our understanding of electron transport through molecules is presently far from complete, and the mechanisms underlying molecular conductance are only now beginning to be explored. In this context theoretical studies of molecular conductors are a valuable tool that even allow us to conceive new experiments and predict their outcome. In fact, molecular electronic devices (MEDs) have first been suggested in a theoretical article [5]. It should, however, be noted that MEDs represent an enormous theoretical challenge and that our methods of modelling MEDs [6–13] are still in their infancy. In particular correlation effects are difficult to account for properly [14].

An interesting question that arises in molecular electronics is whether established concepts of chemistry are still useful in the analysis of MEDs. Here, we consider the notion of the ring current that is a prominent feature of aromatic systems. Employing the simple Hückel model, we investigate the conductance of benzene and coronene, and we find indeed that ring currents are crucial to rationalize the transmission of electrons through aromatic molecules. We demonstrate that benzene and coronene exhibit prominent negative interference effects that are related to ring currents. Investigations similar to ours have already been performed for related systems [15]. In Ref. [16] the electron transmission probability for the benzene molecule with wires attached to it is discussed. An analysis of the molecular orbitals is presented to explain the interference phenomena observed. Maybe the most important advance made here, in comparison to earlier work, is that we analyze the internal current distribution in the molecule. We believe that this distribution is essential to fully understand the current transport through MEDs. From the molecular current distribution, we are able to calculate the magnetic moment generated by the ring currents. We predict that coronene, with a voltage applied to it, could generate a magnetic moment of several μ_B , where $\mu_B = (e\hbar)/(2m_e)$ is Bohr's magneton. The determining feature of the molecular conductors examined here is their circular delocalized π -electron system. This type of system continues to attract attention. Recently, the behavior of circular molecular conductors in magnetic

fields has been studied (for review see ref [17]). Three-terminal circular logic gates have been proposed [18] and the dependence of the transmittance on the arrangement of the leads attached to a circular conductor has been investigated [19].

In the remainder of this paper we use atomic units ($m_e = e^2 = \hbar = 1$), unless indicated otherwise.

4.2 Summary of theoretical concepts

A basic tool of molecular electronics is Landauer's formula [20] for the ballistic conductance $g(E)$,

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} T(E) \quad (4.1)$$

(Note that the conductance quantum (e^2/h) reduces to $(1/2\pi)$ in atomic units.) If electron-electron interaction is considered through an effective single-particle approach, the transmission probability $T(E)$ can be obtained according to [6–8]

$$T(E) = \text{Tr}(\mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}^r \mathbf{\Gamma}_L \mathbf{G}^a) \quad (4.2)$$

where $\mathbf{G}^{a(r)}(E)$ is the advanced (retarded) Green's function of the entire system.

$\mathbf{\Gamma}_{L(R)}(E) = 2\pi \mathbf{M}_{L(R)} \delta(\mathbf{H}_{L(R)} - E) \mathbf{M}_{L(R)}^\dagger$ contains the density of state operator $\delta(\mathbf{H}_{L(R)} - E)$ of the left (right) contact multiplied by the operator $\mathbf{M}_{L(R)}$ that couples the left (right) contact to the molecule. Numerous strategies are available to implement (see e.g., refs [10–12] and [21–23]) this formula. Here we are interested in the properties of delocalized π systems, and it is known that the qualitative features of such systems can be reproduced with a simple Hückel model. Furthermore, we assume that the voltage applied to the system is small, such that its polarizing effect on the orbitals and thus on $T(E)$ can be neglected. Finally, we suppose that the contacts are identical, that they have a constant density of states (this is sometimes called the wide band limit), and that they couple to the molecule only through the molecular atom that is attached to the chain. In this case, $\mathbf{\Gamma}_{L(R)}(E)$ reduces [24] to a matrix with a single element. This

element is treated as a parameter in our work, and we set it equal to the hopping matrix element used in the molecule. By varying the coupling strength, we ensured that the qualitative conclusions drawn here are not sensitive to the exact value of this parameter. We stress that in the present work we do not attempt to describe quantitative but rather qualitative effects that are robust with respect to the choice of the model parameters and with respect to the choice of the theoretical method employed to calculate $T(E)$. The simple approach just described makes it possible to quickly examine $T(E)$ of numerous structures. All the T versus E curves presented here have been generated with this scheme, the exception being Figure 4.9 described in the Appendix.

One of the main aims of our work is to use the internal current distribution as a tool to understand molecular conductance. All the current distributions presented in the following have been obtained with a method that we developed recently and that will be described in detail in a forthcoming publication [25]. Here we provide a short outline. We consider a finite model of a MED, the Hamiltonian of which contains a complex one-particle potential $\hat{\Sigma}$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{v} + \hat{\Sigma} \quad (4.3)$$

The Hamiltonian operator in eq 4.3 is non-Hermitian, nevertheless it permits the development of a consistent quantum mechanics [25]. To show that the Hamiltonian in eq 4.3 enables us to describe an MED with a stationary current passing through, we consider a one-dimensional contact along the x axis that extends from $-\infty$ to 0. This contact represents the left contact of a MED, and, at $x = 0$, we attach the molecule to it. In the left contact, sufficiently far away from the molecule, the wave function φ is a combination of a forward going Bloch wave $\varphi^+(x)$ and a backward going Bloch wave $\varphi^-(x)$

$$\varphi(x) \stackrel{\text{left contact}}{=} a\varphi^+(x) + b\varphi^-(x) \quad (4.4)$$

Since we want our model system to be finite, we multiply $\varphi(x)$ by a damping factor $f^L(x)$. This function takes a value of one in the region that includes the molecule and

beyond ($x \rightarrow \infty$), and it drops to zero inside of the left contact. We define

$$\phi(x) \stackrel{\text{left contact}}{=} f^L(x)\varphi(x) \quad (4.5)$$

The damping factor $f^L(x)$ is of course not unique, but this does not pose a problem for our approach. Inserting ϕ into the stationary Schrödinger equation

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \hat{v} + \hat{\Sigma}\right)\phi \stackrel{\text{left contact}}{=} E\phi \quad (4.6)$$

and subsequent inversion of this equation yields an expression for the potential $\hat{\Sigma} = \hat{\Sigma}_L + \hat{\Sigma}_R$ in the left contact

$$\Sigma_L(x) \stackrel{\text{left contact}}{=} \frac{\Delta\phi(x)}{2\phi(x)} - v(x) + E \quad (4.7)$$

Multiplication of ϕ by a constant does not change the value of the potential $\hat{\Sigma}_L$. This allows us to eliminate the coefficient a in eq 4.4, and we are left with one unknown complex parameter $r = b/a$ in $\hat{\Sigma}_L$. Note that for $|r| = 1$ there is no net current flow since forward and backward going Bloch wave have the same weight. In this case $\hat{\Sigma}_L$ is a real potential. If the molecule is transparent ($T = 1$), then $r = 0$. For $|r| \neq 1$, $\hat{\Sigma}_L$ is complex.

In the right contact that starts at $x = l$, we only have a forward going Bloch wave (φ^+) that we damp by a function $f^R(x)$ that drops to zero at some distance from the molecule. Similar to $f^L(x)$, $f^R(x)$ is equal to one in the physical region including the molecule and beyond ($x \rightarrow -\infty$). We have

$$\phi(x) \stackrel{\text{right contact}}{=} cf^R(x)\varphi^+(x) \quad (4.8)$$

Inversion of the Schrödinger equation with the wave function in eq 4.8 yields $\hat{\Sigma}_R$. The parameter c cancels out of the equation for $\hat{\Sigma}_R$.

Equation 4.7 allows us to calculate $\hat{\Sigma}_L$ as a function of the parameter r that in turn depends on the energy E . r is directly related to $T(E)$ by

$$T(E) = 1 - |r(E)|^2 \quad (4.9)$$

The remaining question is then how to obtain r ? The condition that an eigenvalue of the model Hamiltonian in eq 4.3 is identical to the energy chosen in the potential $\hat{\Sigma}_{L(R)}$ suffices [13, 25] to determine r . Note that the energy (and the eigenvalue of \hat{H}) of interest is real. The ideas just described are readily applied to the Hückel model [25]. The contacts, represented by infinite chains of equidistant atoms, are replaced by complex potentials. From the wave function that we obtain, we calculate the current distribution (using eq 4.10, given below). We verified that our model Hamiltonian yields the exact $T(E)$ of the underlying infinite system in which the contacts have not been replaced by $\hat{\Sigma}$.

As mentioned above, the $T(E)$ curves presented are obtained from eq 4.2 in the wide band limit. The features discussed here do not depend on which method we use, however. To demonstrate this, in the Appendix, $T(E)$ obtained from our non-Hermitian model Hamiltonian is compared to $T(E)$ obtained from eq 4.2.

In the Hückel model, that we employ in the present work, there are no continuous spatial variables. Instead, all equations are formulated in a finite-dimensional vector space. While the formulas given above can be transferred in a straightforward fashion to the Hückel model, it is useful to provide the expression for the current density. We find that the current density along a bond joining atom k and l is

$$j_{k \rightarrow l} = i(c_k^* t c_l - c_l^* t c_k) \quad (4.10)$$

where the hopping matrix element between the atoms is t , and c_k is an orbital coefficient. Between two bound atoms, the Hückel model is effectively a one-dimensional model, and, in one dimension, the current density and the current are identical. The divergence of the current ($\nabla \mathbf{j}$) in the Hückel model is simply the difference between the current flowing in to and out of an atom. Apparently, $\nabla \mathbf{j}$ should be zero unless the atom in question has an imaginary matrix element. Finally, we list the Hückel parameters employed in the calculations. The on-site energies are set to zero. The hopping parameter in the contact chains is $1.4t$, where t is the hopping parameter in the molecule. The coupling matrix element between the contact and the molecule is also t .

4.3 Benzene molecule

Using the tools discussed above, we now turn to the discussion of transmission probability through the prototypical aromatic molecule, namely benzene. It is well-known that the HOMO and LUMO of this molecule are doubly degenerate. The degeneracy originates from the fact that electrons with the same absolute value of momentum circulate left or right around the ring. If leads are added in para position, the degeneracy is lifted, and we obtain two orbitals that are oriented such that one of them connects the two leads on opposite sides of the molecule and the second one is zero on the atoms connected to the leads. This behavior is isomorphic to the problem of two p orbitals: one with magnetic quantum number $m_z = 1$ (p_1) and one with magnetic quantum number $m_z = -1$ (p_{-1}). An appropriate perturbation splits the degeneracy and yields a p_x - and a p_y -type orbital. The p_y -type orbital being zero along the direction of the p_x orbital. The transmission probability of the para-benzene is displayed in Figure 4.1. The curve can easily be understood in terms of the analysis presented above. Due to

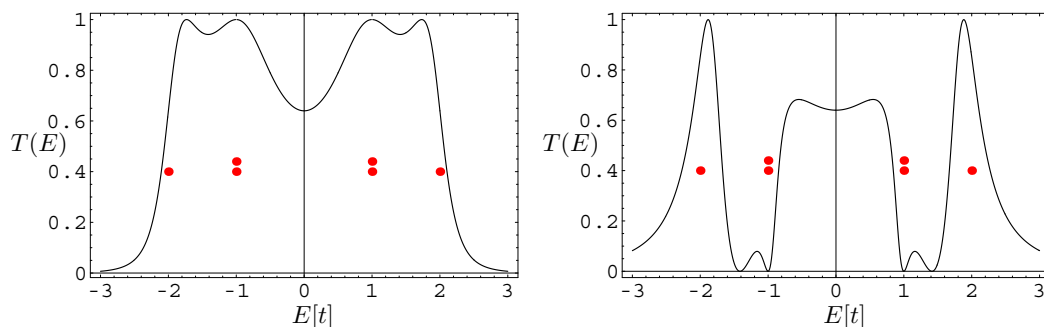


Figure 4.1: The transmission probability $T(E)$ of the benzene molecule with the leads attached in the para position (left) and in the ortho position (right). The dots indicate the positions of the orbital energies in the unperturbed molecule. The energy is given in units of the hopping parameter t .

the symmetry of the perturbation, one of the molecular HOMOs is essentially excluded from the conductance path and the other one yields a peak reaching up to one. We employ our method described above to generate a current flow through the molecule. A typical picture of the internal current distribution is shown in Figure 4.2. The arrows, indicating direction and magnitude of the current, have been normalized such that the

longest arrow in each figure has a certain fixed length. Although this current distribution has been obtained for a particular energy ($E = -1.03$), it is representative for the entire energy range. After entering the molecule, the current splits symmetrically to pass through the π system. For the para-benzene, our findings agree essentially with ref [16], with the exception that we do not obtain the drop to zero in $T(E)$ at the position of the molecular HOMO and LUMO. These gaps in $T(E)$ are of zero width [16] and they are probably eliminated by the level broadening inherent in the Green's function formalism (eq 4.2) used here to obtain $T(E)$. Features of zero width in $T(E)$ have probably no observable consequences.

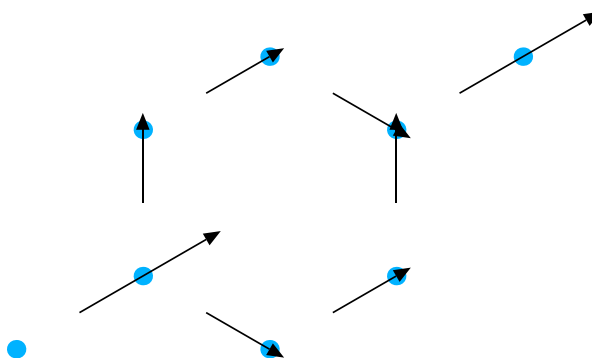


Figure 4.2: Current distribution in para-connected benzene at $E = -1.03$. At this energy, the molecule transmits well. This current distribution persists over the entire energy range except at $E = \pm 1$, where the current distribution is zero. Note that this feature at $E = \pm 1$ is not reproduced by the Green's function calculation of $T(E)$.

With the leads placed in the ortho or the meta position, the degeneracy of the molecular HOMO is also lifted, but there is no effective elimination of either resulting orbital from the conductance path. $T(E)$ touches zero when E passes through the molecular HOMO energy. This is an indication of a strong negative interference effect that calls for a detailed investigation. The intramolecular current distribution slightly below and above $E = -1$ is shown in Figure 4.3. Below $E = -1$, there is a large counter-clockwise circular current in the benzene molecule. This circular current yields only a small net transport through the molecule. Slightly above $E = -1$, we observe a similar phenomenon, but interestingly, the circular current is turning in opposite direction. As a consequence of these opposing currents, there is a certain intermediate energy at

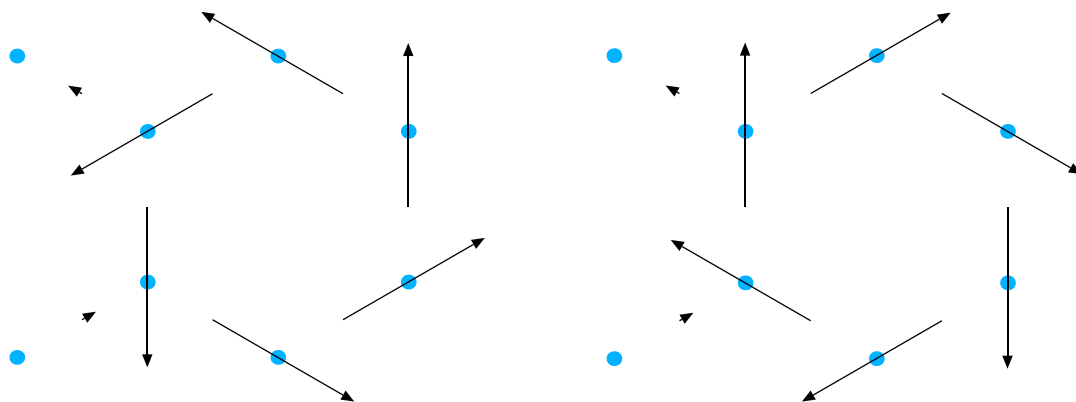


Figure 4.3: Current distribution in ortho-connected benzene. The two pictures show the current distribution slightly below (left) and above (right) $E = -1$. Note that the incoming and outgoing current is almost zero and that the direction of the current flow changes from one figure to the other.

which the circular currents cancel exactly such that no current flow through or inside of the molecule is obtained. At energies around that of the degenerate HOMOs, these orbitals essentially determine the internal current distribution. One of the HOMOs describes an electron moving clockwise and the other one describes an electron moving counterclockwise. In the MED the degeneracy of the HOMOs is split, leading to the counter rotating electrons at different energies. We were not able to identify a simple criterion that would determine the orientation of the current circulation without having to perform the full calculation of the current distribution.

For energies close to ± 1.4 there are additional zeros in $T(E)$. An inspection of the current distribution reveals that there is again a change in direction of a circular current, very similar to what is displayed in Figure 4.3. However, this interference is not associated with a resonance of a degenerate orbital, rather it is an interference between the tails of two resonances at different energies. We varied the parameters in our Hückel description, in particular the coupling between the contact and the molecule, to confirm that there are indeed additional interferences due to overlapping tails of resonances.

In the meta benzene, that we do not discuss here, we also find strong interference effects similar to ortho-benzene, yet no new features are observed.

For the ortho-benzene, our results are also in agreement with the analysis of ref [16].

These authors explain the interferences in terms of the phase and amplitude of the scattering wave function. This is a more general approach that does not bring to light the peculiar nature of the interference in the benzene, however.

4.4 Coronene molecule

In Figure 4.4 we show the carbon backbone of the coronene molecule. For the purpose of this article, we define the 1-7 position to be para. Similar to benzene, coronene has a doubly degenerate HOMO and LUMO.

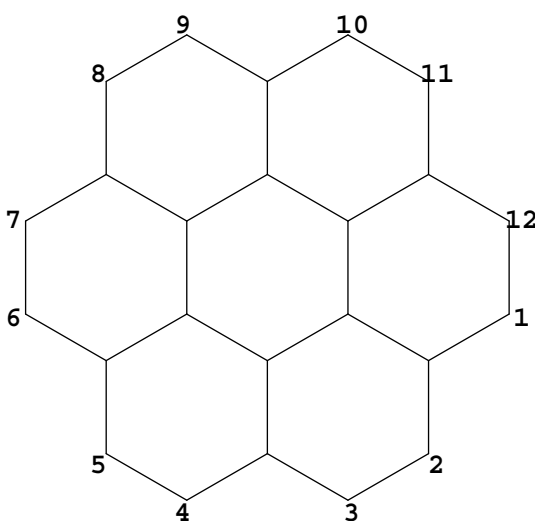


Figure 4.4: The carbon backbone of coronene. For the purpose of this article, the 1-3 position will be referred to as ortho, and the 1-7 position will be referred to as para.

Connecting the leads in the para position leads to transmission features (Figure 4.5) analogous to the ones observed for the para-benzene. The degenerate molecular HOMO is split by the interaction with the contacts, and one of the resulting orbitals is eliminated from the conductance path, i.e., its orbital coefficients are zero in 1- and 7-positions. The remaining orbital gives rise to a conductance channel that is completely open ($T(E) = 1$). The other doubly degenerate orbitals generate analogous transmission features. Interestingly, we also find transmission probabilities of zero for the para arrangement. To investigate this phenomenon, we study the current distribution at $E \approx -1.6$ (Figure 4.6). In the left panel of Figure 4.6, we see that there are two benzene-type substructures (upper right and lower left) that carry circular currents.

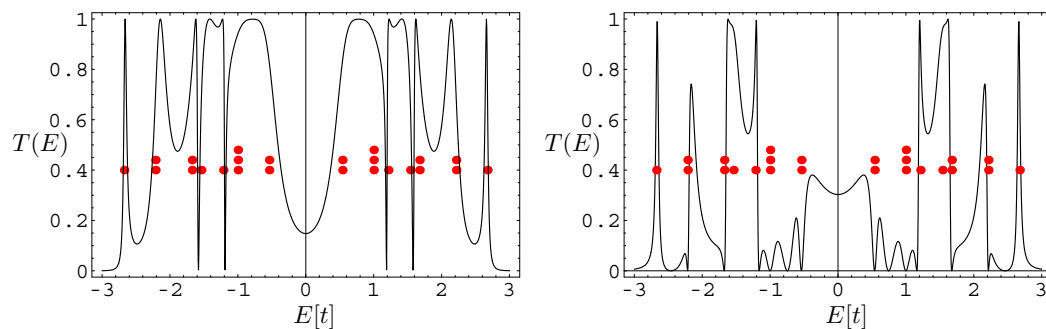


Figure 4.5: The transmission probability $T(E)$ of the coronene molecule with the leads attached in the para position (left) and in the ortho position (right). The dots indicate the positions of the orbital energies in the unperturbed molecule.

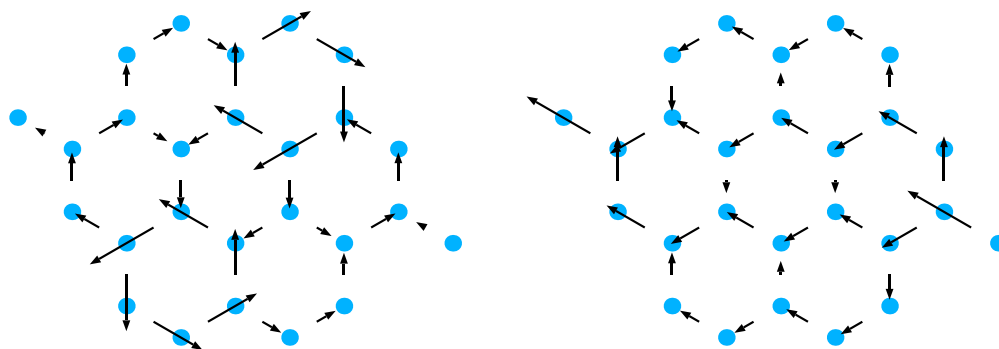


Figure 4.6: Intramolecular current distribution in the para-coronene for $E \approx -1.6$ (left) and $E \approx -0.9$ (right).

The zero in $T(E)$ is due to the fact that at this particular energy the current is localized in a fragment of the molecule that does not include the atoms attached to the leads. The same explanation applies to the narrow feature at $E \approx \pm 1.2$.

To complete the discussion of the para-coronene, in Figure 4.6 we also show the current distribution at $E = \pm 0.9$. $T(E)$ is close to one for this energy. The entire molecule makes a coherent contribution to the electron transport. There is a slight preference for the current to pass through the anthracene-type substructure joining the entry and exit point.

Similar to what we observed for the benzene molecule, there is a strong interference signature in $T(E)$ (Figure 4.5) of ortho coronene for energies around the molecular HOMO. There are again two pathways for electron transmission associated with or-

bitals slightly below and above the HOMO energy of the isolated molecule. As in the benzene, there is an intermediate energy at which the two pathways superimpose such as to annihilate each other. As a consequence, we observe complete destructive interference. To illustrate this point, in Figure 4.7 we show the current distribution at an energy

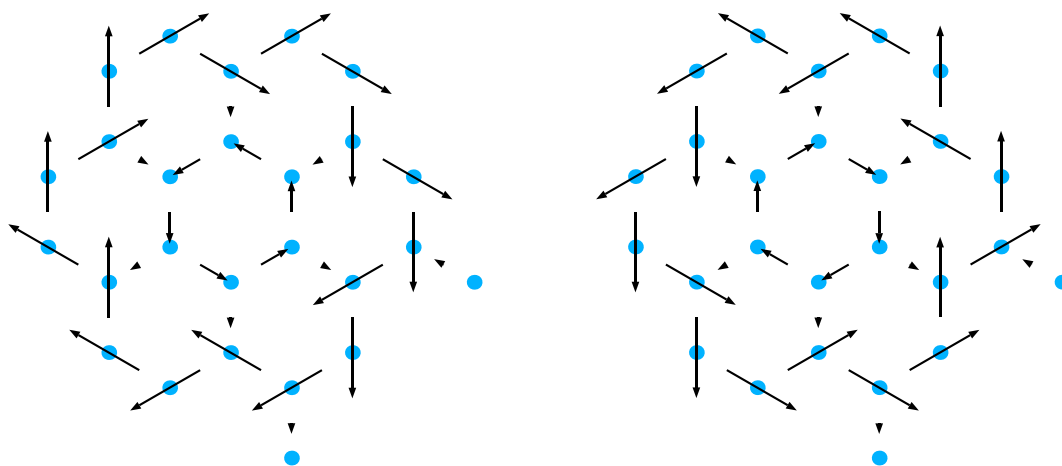


Figure 4.7: Shown are the current distributions slightly below (left) and above (right) $E \approx -0.6$. Note that the direction of the circular current changes from one figure to the other.

slightly below and above the energy of the HOMO of the isolated molecule. There is a strong clockwise current flow in the outer ring and a counterclockwise current flow in the inner ring that is reversed upon passage through the HOMO energy. In the ortho-coronene there are not only resonant but also off-resonant destructive interferences. At $E \approx \pm 1.2$ we find such a feature that is associated with a change in direction of a circular current. For $E = \pm 1$ we find three degenerate orbitals in the molecule. At this energy, we observe another zero in $T(E)$. Inspection of \mathbf{j} reveals that there is an isolated circular current localized in the center benzene ring that changes direction upon passage through $E = \pm 1$.

While we used the same Hückel parameters in the calculations for coronene and benzene, the peaks for the coronene are much narrower than the peaks for benzene. This is because the coronene is larger than the benzene, and the coronene orbitals are thus less perturbed by the addition of the contacts.

We considered all the other possible sites for wire attachments in the coronene

molecule. In all cases we find similar interference patterns as the ones described here.

4.5 Observable consequences of the predicted circular currents

In the previous sections we showed that the concept of a ring current plays an important role in the interpretation of the transmission probabilities. We saw that large circular currents may be induced by the external contacts even if little current is flowing through the molecule. These circular currents should generate a magnetic moment \mathbf{m} , normal to the molecular plane, that might be observable. To further elaborate on this issue, we calculate \mathbf{m} as a function of the energy for the coronene. We are only interested in the contribution from the molecule, and we neglect contributions to \mathbf{m} due to the contacts. The magnetic moment of a wire in a plane with current I passing through is [26]

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r} \times d\mathbf{I} \quad (4.11)$$

where $d\mathbf{I}$ is a vector that points in the direction of the wire. The length of $d\mathbf{I}$ is scaled by I . Evaluation of this formula within the Hückel model yields [27]

$$\mathbf{m}(E) = \frac{1}{2} \sum_{i>k} j_{ik}(E) (\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_k) \quad (4.12)$$

$j_{ik}(E)$ is the current flowing along the bond (ik) in an orbital with energy E . \mathbf{r}_i and \mathbf{r}_j are the positions of atom i and j , respectively. Since coronene is planar, $\mathbf{m}(E)$ is perpendicular to the molecular plane, parallel to the z -axis. A plot of $m_z(E)$ is shown in Figure 4.8. In agreement with the observation of circular currents of rapidly changing orientation, there are strong variations in $m_z(E)$. For negative energies, we observe three large oscillations. These oscillations are generated by electrons circulating in the molecule in opposing directions, depending on their energy. Note that the large circular currents, i.e., large magnetic moments are associated with doubly degenerate molecular orbitals. As mentioned earlier, the 3-fold degenerate molecular level yields a circular current in a benzene-type substructure. Correspondingly, we observe a small oscillation in m_z at $E = \pm 1$. We should point out that the calculation of m_z is only

approximately correct. Strictly speaking, the magnetic moment is only well defined for a closed charge distribution [26]. In our case, the external leads (that we neglected) also give rise to a contribution to the magnetic moment. Close to the points of destructive interference however, the current in the leads approaches zero, and thus the formula for the magnetic moment becomes correct.

If we assume that the voltage V applied to the molecule is small, such that $m_z(E)$ does not change as a function of V , then the total magnetic moment can be obtained from

$$m_z(V) = \int_{-E_1}^{E_1} dE m_z(E) \quad (4.13)$$

where $\Delta E = 2E_1 = eV$, and e is the electron charge.

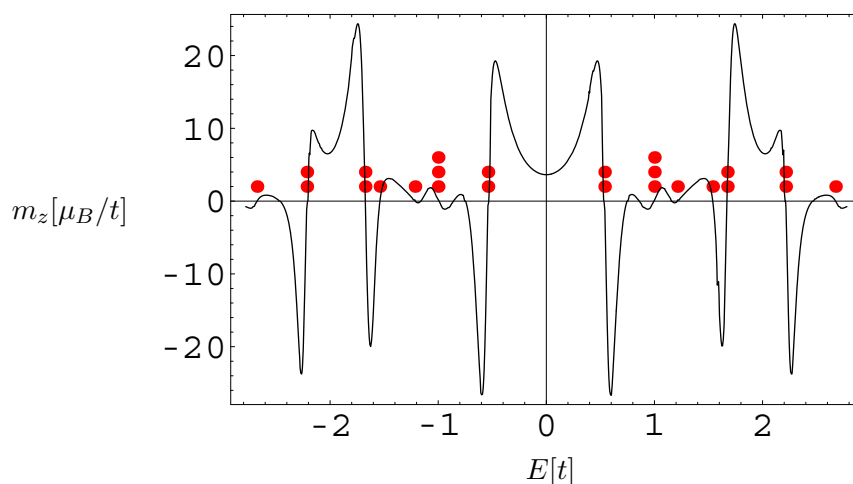


Figure 4.8: Magnetic moment generated by the internal current distribution of energy E . Three prominent oscillations are visible in each half of the figure. They are generated by circulating electrons changing direction. The corresponding states originate from doubly degenerate molecular orbitals, the position of which is indicated by red dots.

In principle it is possible to assign values to the parameters in our Hückel treatment and to calculate $m_z(V)$. Instead, we give a simple estimate. We suppose that the integral in eq 4.13 extends from the HOMO to the LUMO. The magnetic moment of a

circular current is given by

$$\mu = I A \quad (4.14)$$

where I is the current, and A the surface area encircled by the current. The current can be obtained by

$$I = \frac{eh}{2\pi m r \lambda} \quad (4.15)$$

where e is the electron charge, m the electron mass, r is the radius of the circle described by the current I , and λ the electron wavelength. λ can be determined by inspection of the coronene π -electron system. The HOMO of coronene has an alternating bonding and antibonding structure. With this in mind, the electron wavelength in the HOMO is estimated to be four bond lengths (5.6 Å). By using eqs 4.14 and 4.15, we obtain a magnetic moment of about $4.1\mu_B$ for an electron circling on the outer ring of coronene. Because of spin degeneracy, this value has to be multiplied by a factor of 2. Furthermore, to estimate $m_z(V)$ in eq 4.13, where the moment is generated by the HOMO and the LUMO, we multiply by an additional factor of 2. Altogether, we obtain $m_z \approx 16.4\mu_B$. This is a magnetic moment that might be observable experimentally.

4.6 Discussion and conclusion

For the representative aromatic molecules considered, we find that the most striking features in $T(E)$ are caused by negative interferences. By analyzing the internal current distribution, we demonstrate that often the interferences are related to opposing ring currents. Other interferences lead to localization of the current distribution in a substructure of the molecule that excludes atoms connected to the contacts.

One of the few studies of intramolecular current distributions has been performed for the C_{60} molecule [27]. Circular currents have also been observed in this system. In ref [27] and in our own studies on C_{60} , it was found that for energies around the HOMO/LUMO there are no "global" current circulations, rather vortices are observed

in five-membered rings. We conclude that the magnetic moments generated in C_{60} are much weaker than the ones reported here. (The moment is proportional to the area enclosed by the current).

There is presently a renewed interest [28] in large circular π -electron systems because of their potential to exhibit the Aharonov-Bohm effect [29]. The giant circular molecule with $\approx 12nm$ in diameter recently synthesized [28], and systems such as Kekulene [30] might produce enormous magnetic moments in molecular conductance experiments. Although only small currents will pass through the molecule at the appropriate insertion energy, we predict that there will be large intramolecular currents. Until now, it appears that only para connected aromatic molecules have been investigated experimentally. The large molecules mentioned might permit a nonpara connection to the contacts that is difficult to realize with benzene and other small systems.

In the present work, we neglected the polarizing effect that an applied external field would have on the electronic structure. A finite applied voltage might considerably distort the molecular orbitals and hinder the appearance of circular currents. Furthermore, variations in the number of π -electrons (due to the contacts) can introduce geometry changes that also reduce the π -electron delocalization. However, recent progress [31] in achieving large gate fields might help in the experimental verification of the predicted circular currents. This is because gating allows a line up of the molecular orbitals with the Fermi level of the contacts. Thus it should not be necessary to apply a large voltage to the system in order to generate the predicted ring currents.

Acknowledgements

We would like to acknowledge the financial support provided by NSERC through grant 238404-03.

Appendix: Comparison of Transmission Probabilities Obtained with Different Methods

To generate the $T(E)$ curves, we employed the Green's function method eq 4.2, describing the contacts by a single model parameter. To show that this approximation does not affect the qualitative features discussed here, we compare $T(E)$ (Figure 4.9) of a system with infinite chains of atoms as contacts (used to generate the internal current distribution) to the more approximate results.

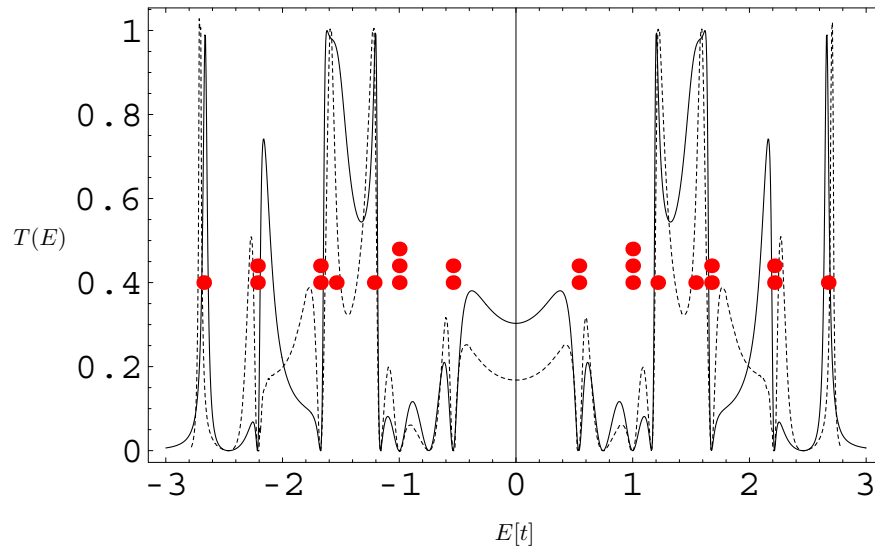


Figure 4.9: Comparison of transmission probabilities obtained from the Green's function approach (eq 4.2) with simplified contacts (solid curve) and from the non-Hermitian model Hamiltonian in eq 4.3 (dashed curve). The latter method yields results identical to those of the Green's function method with infinite one-dimensional contacts.

If infinite one-dimensional contacts are used, we have a band of states with a width of $2.8t$. The density of states of these chains is flat around the Fermi energy ($E = 0$), increases sharply towards the band edges to drop to zero precipitously beyond $E = \pm 2.8t$. This explains why the two curves deviate more in the outer left and right part of the figure. The approximate treatment of the contact used to generate the solid curve corresponds to a constant density of states. The zeros in $T(E)$ and its qualitative features are shared by both approaches.

4.7 Bibliography

- [1] Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541-548.
- [2] Nitzan, A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 681-750.
- [3] Nitzan, A.; Ratner, M. A. *Science* **2003**, *300*, 1384-1389.
- [4] Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Phys. Today* **2003**, *56*, 43-49.
- [5] Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- [6] Meir, Y.; Wingreen, N. S. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2512-2515.
- [7] Mujica, V.; Kemp, M.; Ratner, M. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6849-6855.
- [8] Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge University Press: 1995.
- [9] Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 5335-5342.
- [10] Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4292-4299.
- [11] Taylor, J.; Guo, H.; Wang, J. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 121104(R)/1-4.
- [12] Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejón, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165401/1-17.
- [13] Ernzerhof, M.; Zhuang, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4134-4140.
- [14] Zhuang, M.; Rocheleau, P.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154705/1-6.
- [15] Walter, D.; Neuhauser, D.; Baer, R. *Chem. Phys.* **2004**, *299*, 139-145.
- [16] Sautet, P.; Joachim, C. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 511-516.
- [17] Hod, O.; Rabani, E.; Baer, R. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 109-117.
- [18] Yi, J.; Cuniberti, G. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2003**, *1006*, 306-311.
- [19] Yi, J.; Cuniberti, G.; Porto, M. *Eur. Phys. J. B* **2003**, *33*, 221-225.

- [20] Landauer, R. *Philos. Mag.* **1970**, *21*, 863-867.
- [21] Cuevas, J. C.; Yeyati, A.; Martin-Rodero, A. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1066-1069.
- [22] Brandbyge, M.; Kobayashi, N.; Tsukada, M. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 17064-17070.
- [23] Ke, S. H.; Baranger, H.U; Yang, W. *Phys. Rev. B* **2003**, *70*, 085410/1-12.
- [24] Hall, L. E.; Reimers, J. R.; Hush, N. S.; Silverbrook, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1510-1521.
- [25] Goyer, F.; Ernzerhof, M. Manuscript in preparation.
- [26] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*; John Wiley & Sons, Ltd.: 1998.
- [27] Nakanishi, S.; Tsukada, M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 126801/1-4.
- [28] Mayor, M.; Didschies, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3176-3179.
- [29] Aharonov, Y.; Bohm, D. *Physical Review* **1959**, *115*, 485-491.
- [30] Diederich, F.; Staab, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 372-374.
- [31] Xu, B.; Xiao, X.; Yang, X.; Zang, L.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 2386-2387.

CHAPITRE 5

MOLECULAR CONDUCTANCE OBTAINED IN TERMS OF ORBITAL DENSITIES AND RESPONSE FUNCTIONS

Philippe Rocheleau and Matthias Ernzerhof

*(Département de Chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128 Succursale A, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada)*

Reproduit avec la permission de Philippe Rocheleau and Matthias Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **130**, 184704, (2009). Copyright 2009, American Institute of Physics.

CONTRIBUTION DES COAUTEURS

Cet article montre une application de la théorie des perturbations appliquée à l'approche « source-sink potential » (SSP) afin d'établir un lien entre certaines propriétés moléculaires (densité et polarisabilité) et la transmission électronique des dispositifs électroniques moléculaires (DEMs). Philippe Rocheleau a produit et rédigé l'ensemble du contenu de l'article alors que Matthias Ernzerhof a supervisé les travaux, contribué à l'interprétation des résultats et à la révision du manuscrit.

ABSTRACT

Using the source-sink potential (SSP) approach recently developed in our group, we study electron transmission through molecular electronic devices (MEDs). Instead of considering the source-sink potentials exactly, we use a perturbative approach to find an expression for the transmission probability $T(E) = 1 - |r(E)|^2$ that depends on the properties of the bare molecule. As a consequence, our approach is limited to weak molecule-contact coupling. Provided that the orbitals of the isolated molecule are not degenerate, we show that it is the orbital density, on the atoms that connect the molecule to the contacts, that largely determines the transmission through the device. Corrections to this leading-order contribution involve the second- and higher-order molecular response functions. An explicit expression for $T(E)$ is obtained that is correct up to first order in the molecular response function. Illustrating our approach, a qualitative explanation is provided for why orders of magnitude difference in the transmission probability are obtained [M. Mayor *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5834 (2003)] upon modification of the contact position in the molecule. An extension of the formalism to interacting systems is outlined as well.

5.1 Introduction

The property of interest in this article is the conductance $g(E)$ of molecular electronic devices (MEDs)[1–5]. In an independent-electron picture, $g(E)$ is given by the Landauer formula [6, 7]

$$g(E) = \frac{e^2}{h}T(E), \quad (5.1)$$

where the transmission probability per spin channel $T(E)$ varies between zero and one. e^2/h is the conductance quantum, i.e., the maximum conductance per spin channel. Modeling $T(E)$ poses a considerable challenge since the systems are infinite and non-periodic. Here we consider a single-particle picture and comment on the interacting case in Sec. 5.7. Furthermore, we assume that the transmission occurs in the ballistic regime. This approximation is justified if the electron mean free path is longer than the length of the molecule. In this article, we build on the source-sink potential approach (SSP) [8–10] to calculate the reflection coefficient $r(E)$ that is directly related to $T(E)$ by

$$T(E) = 1 - |r(E)|^2. \quad (5.2)$$

We model a system for which the electrons travel from the left to the right contact. The SSP approach takes advantage of the fact that the asymptotic behavior of the wave function in the contacts is known. In the left contact we find for example [8],

$$\phi(E) \stackrel{\text{asympt.}}{=} \phi_L^+(E) + r(E)\phi_L^-(E). \quad (5.3)$$

$\phi_L^+(E)$ is the right-moving Bloch wave, $\phi_L^-(E)$ the reflected left-moving one and $r(E)$ the reflection coefficient. $r(E)$ is a complex coefficient which we seek to determine. Based on Eq. 5.3, in SSP, the semi-infinite contacts are replaced by artificial complex potentials in a rigorous manner. An effective molecular Hamiltonian matrix is obtained that emphasizes the role of the molecule in the MED, making it easier to unravel the structure-conductance relationships. To advance this point of view, in the present contribution, we pursue a perturbative approach to the molecular conductance. The complex potentials derived from SSP are treated as a perturbation acting on the molecule. This

approach is justified if the complex potential is small compared to the molecular Hamiltonian. This is ensured by allowing only a weak coupling between the molecule and the contacts. In this manner, we show that the key molecular properties that determine $T(E)$ are the orbital densities of the isolated molecule. For increased coupling between contact and molecule, higher-order perturbative corrections have to be considered to properly describe $T(E)$. We derive the explicit first and second-order expressions and demonstrate that the static orbital response function of the isolated molecule determines the first-order correction to $T(E)$. By static orbital response function we mean the second derivative of the orbital energy E with respect to a perturbing one-body potential v , i.e., $\delta^2 E / \delta v \delta v' |_{v=0}$. This response function is very similar to the polarizability as defined in the work of Coulson and Longuet-Higgins [11]. Our work enables one to answer the question: knowing the response functions of an isolated molecule, what can be said about the conductance that it is going to exhibit as a part of a MED? Recently [12], another approach has been proposed by Yoshizawa *et al.* that relates the molecular orbitals to the conductance. In contrast to our method, the one by Yoshizawa *et al.* allows for a simpler account of interference effects between, for instance, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). For electron energies in the MED that are in the middle of the HOMO-LUMO gap of the isolated molecule, a superposition of HOMO and LUMO orbitals determines the conductance. We use the contributions from individual orbitals as a starting point and our approach is more appropriate in cases where the resonances are well separated on the energy axis. In fact in this limit we obtain the exact answer in terms of the orbital densities from a simple first-order approximation. The approach by Yoshizawa *et al.* and ours appear to complement each other. Pickup, Fowler, and Todorova [10, 13] found the transmission probability of a given molecule in terms of certain characteristic polynomials corresponding to molecular subgraphs. In combination with graph theory these authors unravel surprising relationships between molecular structure and conductance.

In the following Secs. 5.2-5.5, the perturbative SSP method will be discussed. As an illustration of the theory developed here, we consider in Sec. 5.6 a recently investi-

gated molecule [14] that exhibits a dramatic change in the conductance as the contact positions are changed.

5.2 Perturbative approach to the transmission probability

The system considered consists of a left contact (L) and a right contact (R) coupled to each other by a molecule (M). The corresponding SSP Hamiltonian [8] is divided into two contact parts, a molecular one and the coupling terms. Using an orthonormal atomic basis, the Hamiltonian matrix is written [8] as to reflect the partitioning of the MED into subsystems,

$$\mathbf{H}^{\text{SSP}} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L^{\text{SSP}} & \mathbf{M}_{L,M} & 0 \\ \mathbf{M}_{L,M}^\dagger & \mathbf{H}_M & \mathbf{M}_{M,R} \\ 0 & \mathbf{M}_{M,R}^\dagger & \mathbf{H}_R^{\text{SSP}} \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

where $\mathbf{M}_{C,M}$ ($C = L$ or R) is a coupling matrix between contact and molecule. $\mathbf{H}_L^{\text{SSP}}$ and $\mathbf{H}_R^{\text{SSP}}$ describe the left and right contacts, respectively, and are given by

$$\mathbf{H}_L^{\text{SSP}} = \mathbf{h}_L + \Sigma_L(E, r) \quad (5.5)$$

and

$$\mathbf{H}_R^{\text{SSP}} = \mathbf{h}_R + \Sigma_R(E). \quad (5.6)$$

$\mathbf{H}_{L(R)}^{\text{SSP}}$ contains a finite part of the contact explicitly through $\mathbf{h}_{L(R)}$, while the complex potentials $\Sigma_L(E, r)$ and $\Sigma_R(E)$ mimic the infinite parts of the contacts. Note that the diagonal potential $\Sigma_L(E, r)$ depends on r , the quantity that we seek, and E , while $\Sigma_R(E)$ depends solely on E , the energy of the incoming electron [8]. Using the Löwdin matrix partitioning technique [15, 16], we further reduce the dimensionality of the Hamiltonian to that of the isolated molecule. The new effective Hamiltonian $\mathbf{H}^{\text{eff}}(E, r)$ (Ref. [9]) contains complex potentials $\Theta_L(E, r)$ and $\Theta_R(E)$, entirely replacing L and R, respectively,

$$\mathbf{H}^{\text{eff}}(E, r) = \mathbf{H}_M - \Theta_L(E, r) - \Theta_R(E), \quad (5.7)$$

where

$$\Theta_L(E, r) = \mathbf{M}_{L,M}^\dagger [\mathbf{h}_L + \Sigma_L(E, r) - E]^{-1} \mathbf{M}_{L,M} \quad (5.8)$$

and

$$\Theta_R(E) = \mathbf{M}_{M,R} [\mathbf{h}_R + \Sigma_R(E) - E]^{-1} \mathbf{M}_{M,R}^\dagger. \quad (5.9)$$

The artificial complex potentials $\Theta_L(E, r)$ and $\Theta_R(E)$ in $\mathbf{H}^{\text{eff}}(E, r)$ are now treated as perturbations of the isolated molecule. This is justified if the complex potentials are small, i.e., if the molecule is weakly coupled to the contacts. Or alternatively, for arbitrary perturbing potentials, the electron density in the regions of the perturbing potential has to be small. The energy of a molecular orbital can be expressed in a perturbation expansion with respect to the potentials $\Theta_L(E, r)$ and $\Theta_R(E)$. Since our reference system is the isolated molecule that is described by a Hermitian Hamiltonian, the perturbation expansion is the conventional one (this would not be the case [17] for a reference Hamiltonian containing complex potentials),

$$\begin{aligned} E(\Theta_L, \Theta_R) = & \\ & E_0 - \frac{\partial E}{\partial \Theta_L} \Theta_L - \frac{\partial E}{\partial \Theta_R} \Theta_R + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \Theta_L^2} \Theta_L^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \Theta_L \partial \Theta_R} \Theta_L \Theta_R + \frac{\partial^2 E}{\partial \Theta_R^2} \Theta_R^2 \right] + \dots \\ & + \frac{(-1)^n}{n!} \sum_{a=0}^n \left[\frac{n!}{a!(n-a)!} \frac{\partial^n E}{\partial \Theta_L^a \partial \Theta_R^{(n-a)}} \Theta_L^a \Theta_R^{(n-a)} \right] + \dots \end{aligned} \quad (5.10)$$

The energy correct to first order is given by

$$\begin{aligned} E(\Theta_L, \Theta_R) \stackrel{\text{first order}}{=} & E_0 - \frac{\partial E}{\partial \Theta_L} \Theta_L - \frac{\partial E}{\partial \Theta_R} \Theta_R \\ = & E_0 - \langle \Psi | \Theta_L + \Theta_R | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (5.11)$$

here Ψ is an unperturbed orbital. The energy correct up to second order is given by

$$\begin{aligned} E(\Theta_L, \Theta_R) \stackrel{\text{second order}}{=} & E_0 - \frac{\partial E}{\partial \Theta_L} \Theta_L - \frac{\partial E}{\partial \Theta_R} \Theta_R \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \Theta_L^2} \Theta_L^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \Theta_L \partial \Theta_R} \Theta_L \Theta_R + \frac{\partial^2 E}{\partial \Theta_R^2} \Theta_R^2 \right]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

In addition to density matrix elements ($\partial E/\partial \Theta_{L(R)}$), Eq. 5.12 contains the molecular orbital response functions, i.e., $\partial^2 E/\partial \Theta_C \partial \Theta_{C'}$. C and C' can take the values L and R. Usually, one is interested in calculating the change in energy when applying a perturbation. In our case, we have a continuous energy distribution and we select an energy at which we determine r of a particular molecular orbital. Then we use the approximation that the sum of each molecular orbital contribution to $T(E)$ represent the full transmission. Equations 5.11 and 5.12 are implicit expressions for r appearing in Θ_L . In Sec. 5.3, we consider the simple Hückel model and we derive explicit expressions for r in terms of E .

5.3 Explicit expressions within the Hückel model

The contacts are represented as one-dimensional semi-infinite chains of atoms with nearest-neighbor hopping parameter $\beta_{L(R)}$. The diagonal elements are set to zero. Building on previous work [8], we know that in the Hückel model the complex potential $\Sigma_L(E, r)$ for L is given by

$$\Sigma_L(E, r) = \beta_L \frac{e^{-iq_L} + r e^{iq_L}}{1 + r} \quad (5.13)$$

and for R it is

$$\Sigma_R(E) = \beta_R e^{iq_R}. \quad (5.14)$$

The interatomic coupling parameter in the semi-infinite contact is $\beta_{L(R)}$ and the wavenumber of the electron is $q_{L(R)}$. For an infinite one-dimensional chain of atoms we can show that [18] $q_{L(R)}(E) = \arccos(E/2\beta_{L(R)})$ or alternatively $E(q_{L(R)}) = 2\beta_{L(R)} \cos(q_{L(R)})$. Within this model, Eqs. 5.8 and 5.9 reduce to

$$\theta_L(E, r) = -\frac{\beta_{LM}^2(1+r)}{\beta_L(e^{iq_L} + r e^{-iq_L})} \quad (5.15)$$

and

$$\theta_R(E) = -\frac{\beta_{RM}^2 e^{iq_R}}{\beta_R}. \quad (5.16)$$

β_{LM} and β_{RM} define the coupling of L and R with the molecule, respectively. In the context of the Hückel model we have for the first-order correction to the energy,

$$E^{(1)} = -\rho_L \theta_L(E, r) - \rho_R \theta_R(E). \quad (5.17)$$

$\rho_{L(R)}$ is the orbital density on the atom connected to the contact. Rearranging Eq. 5.11, we obtain

$$\rho_L \theta_L(E, r) = -(E - E_0) - \rho_R \theta_R(E). \quad (5.18)$$

Because $E - E_0$ in Eq. 5.18 is real, the imaginary part of $\rho_L \theta_L(E, r)$ must equal that of $-\rho_R \theta_R(E)$. As a consequence, $T(E)$ will be zero if either ρ_L or ρ_R vanishes. If ρ_R vanishes but not ρ_L , $\theta_L(E, r)$ has to be real, i.e., $|r|^2 = 1$ [9]. Furthermore, if ρ_L vanishes but not ρ_R , a real first-order energy cannot be obtained indicating that there is no stable state of the MED at this energy, i.e., $T(E) = 0$. Having a complex energy would imply that the number of particles in the system is not conserved [8]. In case ρ_L and ρ_R are zero, $T(E)$ is zero because the molecular state is isolated from the contacts. Rearranging Eqs. 5.15, 5.16, and 5.18, we get an equation for the reflection coefficient r in the first-order approximation

$$r(E) = \frac{\frac{\beta_{LM}^2 \rho_L}{(E-E_0) - \frac{\beta_{RM}^2 \rho_R e^{iq_R}}{\beta_R}} - \beta_L e^{iq_L}}{\frac{-\beta_{LM}^2 \rho_L}{(E-E_0) - \frac{\beta_{RM}^2 \rho_R e^{iq_R}}{\beta_R}} + \beta_L e^{-iq_L}}. \quad (5.19)$$

Note that this reflection coefficient is the contribution of a single orbital with energy E_0 . To be able to discuss the various orbital contributions simultaneously, we add the index i to the reflection coefficient. Furthermore, we define $T_i(E) = 1 - |r_i(E)|^2$ and approximate $T(E) \approx \sum_i T_i(E)$.

Finite-order perturbation theory is always only valid within certain limits. In the case studied here, these limits are related to the molecule-contact coupling and the spacing between the energy levels. Criteria suitable to evaluate the validity of the finite-order approach are based on constraints satisfied by the exact solution. For example, we know that the transmission probability should never rise above one since we are

concerned with single channel problems. This condition can, however, be violated since we assume that $T(E) \approx \sum_i T_i(E)$. A qualitative statement for the validity of the approximation employed is thus that piecewise $T(E)$ is given by molecular orbital contributions, i.e, there should be a minimal overlap between different $T_i(E)$. To put it differently, the width of the resonance peaks should be small compared to the energy separation between them. This energy separation coincides with the energy separation between the orbital energies. In the wide-band limit discussed below (Eq. 5.21) this condition is particularly easy to verify.

To illustrate Eq. 5.19, in Fig. 5.1 we show $T(E)$ using various sets of parameters $\beta_{L(R)}$, $\beta_{L(R)M}$, and intramolecular coupling β_M in arbitrary energy units. For all the $T(E)$ curves presented, the intramolecular hopping parameter β_M is set to -1 . The expected behavior for symmetric and asymmetric systems is reproduced, corresponding to maxima of $T = 1$ and $T < 1$, respectively. The first-order approximation is quite accurate near resonances as will be demonstrated in Sec. 5.5.

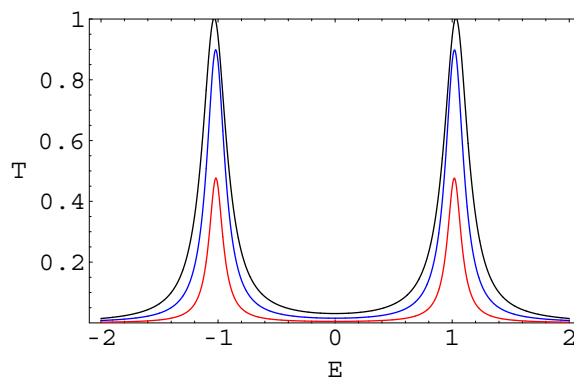


Figure 5.1: $T(E)$ of a diatomic (with each atom connected to one contact) within the first-order approximation for the energy. Using arbitrary energy units, the values of the parameters are $\beta_L = \beta_R = -2$ and $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -0.5$ (upper curve), $\beta_L = -4$, $\beta_R = -2$, and $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -0.5$ (middle curve), $\beta_L = \beta_R = -2$, $\beta_{LM} = -0.2$, and $\beta_{RM} = -0.5$ (lower curve). The intramolecular hopping parameter β_M is set equal to -1 in all the examples presented here. Note that the black curve rises slightly above one though this is not easily seen on the scale of the figure.

5.4 Wide band limit of the first-order approximation

In this section we consider the wide-band limit (WBL) in which the effect of the contacts on $T(E)$ is minimized. This is because in the WBL, the contact surface density of states (DOS) is flat. The WBL is defined by letting β_L go to infinity. This results in $q_L = q_R = \pi/2$ (Ref. [9]) since E remains finite (recall that $E(q_{L(R)}) = 2\beta_{L(R)} \cos(q_{L(R)})$). To ensure that the molecule still couples to the contacts, we also scale (β_{LM} and β_{RM}) so that $\beta_{LM}^2/\beta_L = \tilde{\beta}_{LM}$ and $\beta_{RM}^2/\beta_R = \tilde{\beta}_{RM}$ remain finite [9]. Note that in the WBL, the perturbation expansion Eq. 5.10 remains valid if the perturbing potential, being proportional to $\tilde{\beta}_{CM}$, is kept sufficiently small compared to the orbital energy spacing in the molecule. Within the WBL, the expression for the reflection coefficient $r(E)$ simplifies

$$r(E) = \frac{(E - E_0) + i(\tilde{\beta}_{LM}\rho_L - \tilde{\beta}_{RM}\rho_R)}{(E - E_0) - i(\tilde{\beta}_{LM}\rho_L + \tilde{\beta}_{RM}\rho_R)}, \quad (5.20)$$

which yields the transmission probability dependent on the zeroth-order response function (i.e., the electron density),

$$T_{\rho_L\rho_R}(E) = \frac{4\tilde{\beta}_{LM}\tilde{\beta}_{RM}\rho_L\rho_R}{(E - E_0)^2 + (\tilde{\beta}_{LM}\rho_L + \tilde{\beta}_{RM}\rho_R)^2}. \quad (5.21)$$

From Eq. 5.20 or Eq. 5.21 we can see that the maximum in $T(E)$ is less than one for asymmetric densities and/or molecule-contact couplings, as expected from the non-WBL result (Fig. 5.1). Indeed, the imaginary part of the numerator of Eq. 5.20 must cancel in order for the transmission to reach one at a given energy. A particular situation arises when an asymmetry in the density is compensated by an equivalent opposite asymmetry in the molecule-contact coupling and vice versa. This occurs when

$$\tilde{\beta}_{RM}\rho_R = \tilde{\beta}_{LM}\rho_L, \quad (5.22)$$

and we obtain a maximum of one in the transmission probability (for example, see Sec. 5.6).

$T(E)$ calculated with the WBL yields results very similar to the ones shown in Fig 5.1. The transmission probability maximum for a given orbital appears at the orbital energy as opposed to the non-WBL where the peak is shifted due to the non-uniform contact DOS.

5.5 Second-order perturbation expression

Expanding the energy to second order yields a quadratic equation in terms of the complex potentials (Eq. 5.12). In the context of the Hückel model, this equation is rearranged to give an expression for $\theta_L(E, r)$,

$$\theta_L(E, r) = -\frac{-\rho_L + p_{LR}\theta_R(E)}{p_{LL}} \pm \frac{\sqrt{(-\rho_L + p_{LR}\theta_R(E))^2 - 2p_{LL}(E_0 - E - \rho_R\theta_R(E) + \frac{1}{2}p_{RR}\theta_R^2(E))}}{p_{LL}}, \quad (5.23)$$

where ρ_L and ρ_R correspond to $\partial E/\partial\Theta_L$ and $\partial E/\partial\Theta_R$ respectively. p_{LL} , p_{LR} , and p_{RR} represent $\partial^2 E/\partial\Theta_L^2$, $\partial^2 E/\partial\Theta_L\partial\Theta_R$, and $\partial^2 E/\partial\Theta_R^2$ respectively. This expression for $\theta_L(E, r)$ can subsequently be used to find r since we know the dependence of $\theta_L(E, r)$ on r . However, since Eq. 5.23 provides two solutions for $\theta_L(E, r)$ we have to decide which root of Eq. 5.23 is the physical one. Inspection of Eq. 5.23 shows that only one solution reproduces the lowest-order result of Eq. 5.20 in the limit where the p_{LR} , p_{LL} , and p_{RR} tend to zero and it is of course this solution that we select.

For energies that are close to the energy of the reference orbital, the second-order expression yields a useful correction to the first-order result. For the diatomic molecule discussed above, the second-order correction (Fig. 5.2) is about two orders of magnitude smaller than the first-order result in the vicinity of the orbital energy (i.e., in the energy range shown in Fig. 5.2). Close to the reference energy, the higher-order corrections (≥ 3) are smaller by an order of magnitude compared to the second-order contribution. More complex molecules, such as the one shown in Sec. 5.6, give transmission curves which behave in a similar fashion.

Notice that if one is interested in calculating the second-order correction for a de-

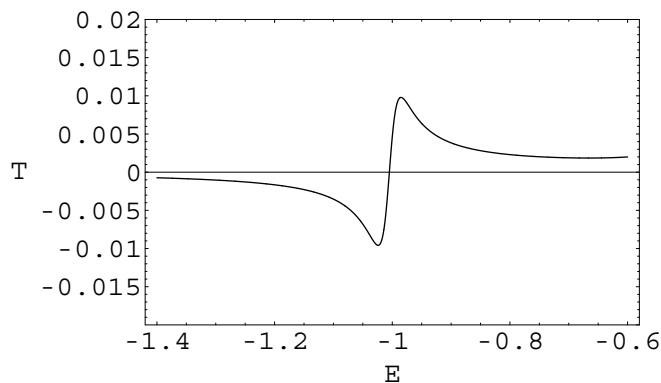


Figure 5.2: Second-order contributions to $T(E)$ for the lowest energy orbital of the diatomic molecule. ($\beta_L = \beta_R = -2$, $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -0.2$, and $\beta_M = -1$).

generate state, the orbital response function of the molecule becomes ill defined. In this case, perturbation theory for degenerate states can be applied meaning that the zeroth-order problem is redefined. By including the necessary perturbation to lift the degeneracy, interference effects [19] in $T(E)$ are obtained that are inaccessible by conventional perturbation theory. By interference effects we refer to phenomena that are due to the presence of at least two pathways (given here by the two degenerate orbitals) for the electrons to traverse the molecule.

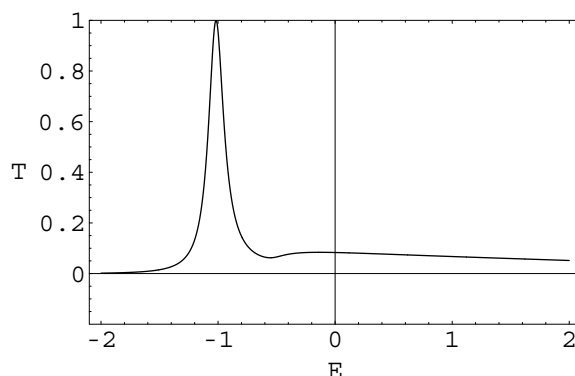


Figure 5.3: $T(E)$ of the lowest energy orbital for a diatomic within the second-order approximation ($\beta_L = \beta_R = -2$ and $\beta_{LM} = \beta_{RM} = -0.4$). A tail appears to the right of the peak starting at $E \approx -0.5$.

In Fig. 5.3 we show the second-order approximation to $T(E)$. We obtain a main peak and a tail that begins at $E \approx -0.5$. This tail appears to be an unrealistic result of the finite order of perturbation theory employed. If we would include the corrections up

to infinite order, we would recover the entire $T(E)$ curve including all the resonances due to the various orbitals. This means that starting from a given orbital and calculating $T_i(E)$ by including corrections of increasing order, we are building up the resonance peaks of the other orbitals as well. Therefore, we interpret the tail that appears in Fig. 5.3 as a crude attempt to generate the second resonance peak. Far away from the energy of the reference orbital, second-order perturbation theory does not yield realistic results.

Even though in the energy expression Eq. 5.12 the response matrix elements of the molecule appears in second order, $T(E)$ depends on them starting with the first order. This is apparent from Eq. 5.23 where the square root is taken. To discuss the dependence of $T(E)$ on p_{CC} in detail we expand $T(E)$ in a Taylor series and keep terms up to first order in p_{CC} . In doing so, we recover the expression 5.21 and in addition we obtain the corrections to first order in p_{LL} , p_{LR} , and p_{RR} ,

$$T_{p_{LL}}^{(1)}(E) = -\frac{4(E - E_0)\tilde{\beta}_{LM}^3\tilde{\beta}_{RM}\rho_L\rho_R}{\left((E - E_0)^2 + (\tilde{\beta}_{LM}\rho_L + \tilde{\beta}_{RM}\rho_R)^2\right)^2}p_{LL}, \quad (5.24)$$

$$T_{p_{LR}}^{(1)}(E) = \frac{4(E - E_0)\tilde{\beta}_{LM}\tilde{\beta}_{RM}\left((E - E_0)^2 + \tilde{\beta}_{LM}^2\rho_L^2 + \tilde{\beta}_{RM}^2\rho_R^2\right)}{\left((E - E_0)^2 + (\tilde{\beta}_{LM}\rho_L + \tilde{\beta}_{RM}\rho_R)^2\right)^2}p_{LR}, \quad (5.25)$$

$$T_{p_{RR}}^{(1)}(E) = -\frac{4(E - E_0)\tilde{\beta}_{LM}\tilde{\beta}_{RM}^3\rho_L\rho_R}{\left((E - E_0)^2 + (\tilde{\beta}_{LM}\rho_L + \tilde{\beta}_{RM}\rho_R)^2\right)^2}p_{RR}. \quad (5.26)$$

Clearly, $T_{p_{LL}}^{(1)}(E)$ and $T_{p_{RR}}^{(1)}(E)$ vanish if the electron density on either of the connecting atoms is zero. Furthermore, due to the common factor $E - E_0$ all three correction terms vanish at the resonance position, implying that $T_{\rho_L\rho_R}(E)$ in Eq. 5.21 is already quite accurate for this energy. Intuitively, for a finite $T(E)$ one might expect that p_{LR} is nonzero. This is because p_{LR} can be interpreted as a measure of the ability for the left electrode to communicate with the right one. Our result shows that this needs not be the case since $T_{\rho_L\rho_R}(E)$ depends solely on the electron density on the atomic contact points. On the other hand $T_{\rho_L\rho_R}(E)$ can be entirely suppressed by the corrections (Eqs. 5.24-5.26 plus the higher-order terms) if the corresponding response functions become very

large in absolute value, as in the case of a stretched bond.

5.6 Applications of the perturbative approach

Using the perturbative approach, in this section we explain the qualitative features of $T(E)$ obtained with the molecule shown in Fig. 5.4. This molecule is a slight modification of the one studied experimentally in Ref. [14]. The difference being that the model version has no sulfur bridges and possess double bonds (connecting 10-11 and 20-21) instead of triple bonds between the anchor groups and the anthracene subunit. We infer that these differences do not affect the conclusions drawn here.

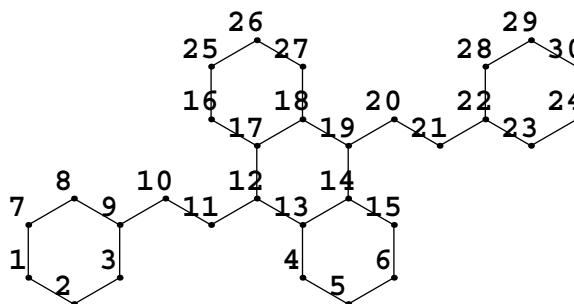


Figure 5.4: Model of the molecule employed in the MED of Ref. [14]. In the *para*-connected MED, atoms 1 and 30 are attached to the contacts, while in the *meta*-connected form, atoms 2 and 29 are connected to the contacts.

In the corresponding experiments [14], the *para*-connected molecule carries approximately two orders of magnitude more current than the *meta*-connected one. For the experimentally applied voltages ($\leq 1V$), the orbitals relevant for the conductance are the HOMO and LUMO. The experimental differences between the *para*- and *meta*-connected form are qualitatively reproduced within the first-order approximation. For the *para*-connected molecule (see Fig. 5.5), we obtain peaks in $T(E)$ of a finite width that are to be compared to the ones of vanishing width calculated for the *meta*-connected molecule. Since the current is proportional to the integral over $T(E)$, the *meta*-connected molecule is a much worse conductor than the *para*-connected one. The ratio of the integrated *para* peak to the integrated *meta* peak is ≈ 75 , which has to be compared with the experimental value of $\approx 20 - 100$. The value calculated was obtained for the HOMO and varies very little with the coupling $\tilde{\beta}_{LM} = \tilde{\beta}_{RM}$ for values chosen be-

tween -0.001 and -2. Our theory enables us to obtain a simple qualitative explanation for the observed differences. Examining the HOMO and LUMO (see Fig. 5.6) of the isolated molecule, we see that the *para*-connected form has a high density on the contacted atoms in the molecule compared to the *meta*-connected one. Recall that in

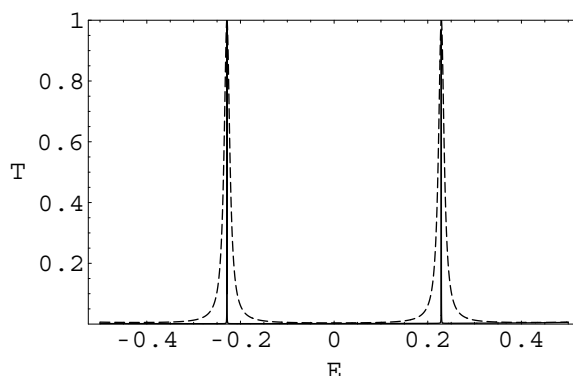


Figure 5.5: $T(E)$ of the molecule in the *para*-connected (dashed line) and *meta*-connected (solid line) form. ($\tilde{\beta}_{LM} = \tilde{\beta}_{RM} = -0.1$, in the WBL).

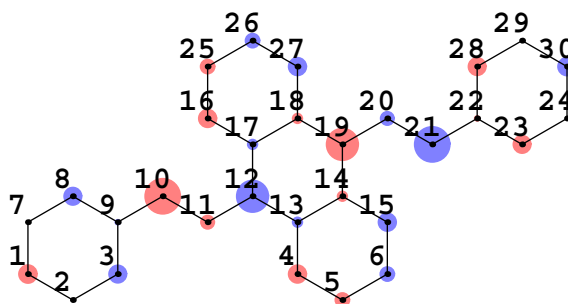


Figure 5.6: HOMO of the isolated molecule. The *para* positions (1-30) have a much higher density than the *meta* positions (e.g., 2-29). Note that the electron density at the meta positions is small but not zero. This is not visible, however, on the scale of the figure. The LUMO (not shown) has the same orbital density as the HOMO, but a different nodal structure.

the first order, the density on the contacted atoms plays the crucial part in determining $T(E)$ (Eq. 5.20). The corrections obtained by including all higher-order terms are comparable with the second-order correction to $T(E)$ for the diatomic molecule. Which means that the corrections are small and that the first-order approximation closely reproduces the infinite-order results. Furthermore, based on our theory we discuss a few simple extensions of the experiment performed. Connecting the molecule in an asymmetric fashion at positions 1 and 29 yields a drastic reduction in the maxima of $T(E)$

(Fig. 5.7). This is an obvious consequence of Eq. 5.18. The asymmetry introduced by the orbital densities can, however, be compensated by a second one that originates from the contact-molecule interfaces. In this example, $T(E)$ reaches a maximum of one if $\tilde{\beta}_{\text{LM}} = -0.05$ and $\tilde{\beta}_{\text{RM}} = -3.82$. Recently, the problem of the dependence of the conductance on the contact position has been addressed [20] with the Green's function technique building on Kohn-Sham density functional theory. These sophisticated calculations yield essentially the same qualitative explanation as the one proposed here. Of course, no quantitative results can be obtained from our simple model as opposed to the method used in Ref. [20]. The illustrations above show how molecular orbital

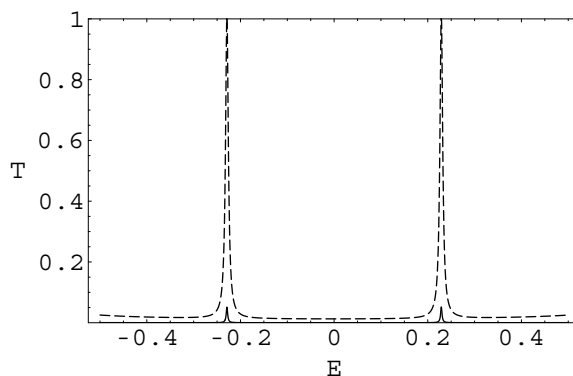


Figure 5.7: $T(E)$ of the molecule in Fig. 5.4 with contacts in positions 1 and 29. Here $\tilde{\beta}_{\text{LM}} = \tilde{\beta}_{\text{RM}} = -0.05$ (solid line) and $\tilde{\beta}_{\text{LM}} = -0.05$, $\tilde{\beta}_{\text{RM}} = -3.82$ (dashed line). The latter choice of parameters compensates for the density asymmetry. As shown, $T(E)$ rises to one when the proper contact asymmetry is applied. In this example, the coupling to R is more than an order of magnitude higher to compensate the asymmetry in the density.

theory can be applied to rationalize transport experiments and to conceive new ones.

Finally, we discuss $T(E)$ of the pentadienyl radical depicted in Figs. 5.8 and 5.9 which shows a vanishing response function for the HOMO. This is noteworthy since, in this case, the first-order approximation for the transmission is expected to be in particularly good agreement with the infinite-order result. Indeed, as shown in Fig. 5.10, the difference between the infinite and the first-order $T(E)$ of the HOMO is very small overall. At $E = 0$ the error in the first-order approach is zero, indicating that not only the second-order correction, but also all higher-order terms vanish. Note that this result holds for all single-channel linear chains consisting of an odd number of atoms.

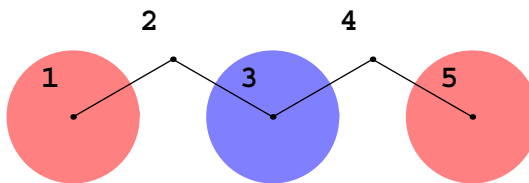


Figure 5.8: HOMO of the pentadienyl radical. This orbital has a vanishing response function if connected in the 1-5 position. Notice that both connecting atoms have a large electron density.

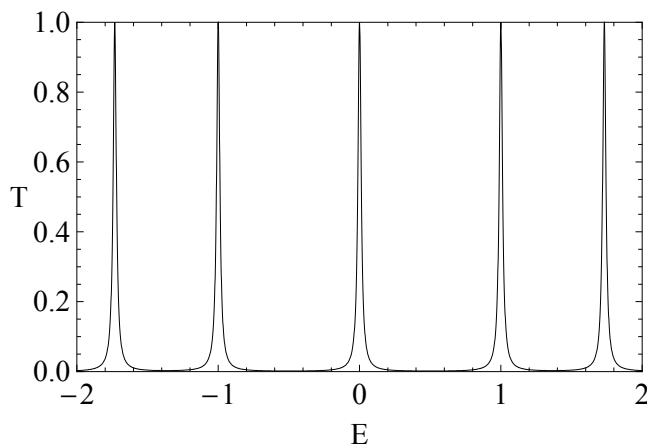


Figure 5.9: First-order approximation to $T(E)$ for the pentadienyl radical. ($\tilde{\beta}_{LM} = \tilde{\beta}_{RM} = -0.02$, in the WBL).

Conductance oscillations in linear wires are a well studied phenomenon (see, e.g. [21] and references therein) and the pentadienyl molecule is an example of a single-channel conductor with an odd number of atoms. In the zero-voltage limit these odd-numbered atomic wires show a conductance maximum of one at the Fermi energy which is zero in our example. The fact that the molecular response function in the Hückel approximation is zero indicates that the resonance at the Fermi energy is robust with respect to perturbations.

5.7 Extension to an interacting system

It is possible to extend the perturbative SSP approach to an interacting MED, permitting an account of correlation effects within the molecule. In this section, we describe how this can be accomplished. We imagine a MED in the zero-voltage limit where an electron travels through L with an energy equal to the Fermi energy. This electron

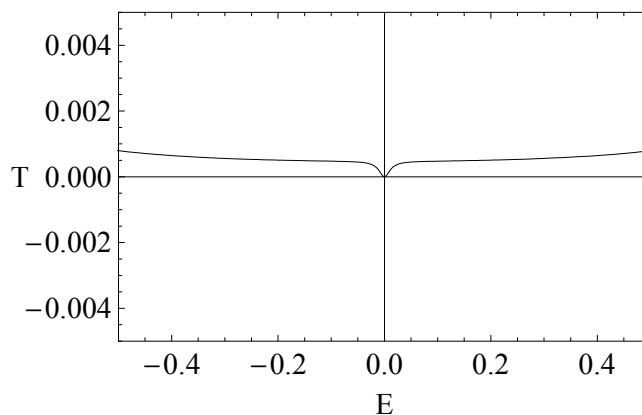


Figure 5.10: Plot of the difference between the infinite-order result for $T(E)$ and its first-order approximation for the pentadienyl radical. ($\tilde{\beta}_{\text{LM}} = \tilde{\beta}_{\text{RM}} = -0.02$, in the WBL).

reaches the molecule which is described as a many-electron, interacting subsystem. If the total system has N electrons then $N - 1$ of them are confined to the molecule. This can be achieved by constraining the wave function appropriately. Since the asymptotic wave function of the described system is a single-electron one [22], we can apply the SSP method and replace the incoming and outgoing electron waves by complex potentials. In related work [23], this recipe has been carried through to obtain insight into electron correlation effects on the molecular conductance. Here, we focus on the perturbative version of this approach. In this case the reference system is an interacting isolated molecule and the complex potential $\delta V(\epsilon, r, \vec{x}, s) = \Sigma_L(\epsilon, r, \vec{x}, s) + \Sigma_R(\epsilon, \vec{x}, s)$, representing the asymptotic wave functions, is accounted for through perturbation theory,

$$\begin{aligned}
 E = E_0 &+ \sum_s \int \rho(\vec{x}, s) \delta V(\epsilon, r, \vec{x}, s) d^3x \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{s''} \int \chi(\vec{x}', \vec{x}'', s', s'') \delta V(\epsilon, r, \vec{x}', s') \delta V(\epsilon, r, \vec{x}'', s'') d^3x' d^3x'' + \dots,
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

where $\rho(\vec{x}, s)$ represents the total electronic spin density as opposed to the orbital density in the previous sections. The spin density is required because in an interacting system the spin orientation of the incoming electron matters, whereas in a noninteracting system it does not. $\chi(\vec{x}', \vec{x}'', s, s')$ is the molecular response function, ϵ is the energy

of the inserted electron, s is the spin index and E_0 is the total energy of the system unperturbed by the complex potentials. The total energy of the interacting system E can be separated into two contributions [22],

$$E = E^{N-1} + \varepsilon, \quad (5.28)$$

where E^{N-1} is the energy of the MED with one electron removed such that $N - 1$ electrons remain at the molecule. As before, we seek r in the complex potential. Choosing a certain ε and E , we find it from Eq. 5.27. Since now, the correlated electron density and response function determine r , correlation effects in the molecule are accounted for. Other examples where the transmission probability is related to the spin density of the molecular subsystem can be found in the pioneering paper by Meir and Wingreen [24]. In their treatment of the Kondo effect, the electron density on the quantum dot determines $T(E)$ exactly. Note that the exact density and not its n th order approximation is required in the theory of Ref. [24].

It is well known that conductance calculations based on Kohn-Sham density functional theory in conjunction with local and semilocal functionals tends to overestimate $T(E)$ [25, 26]. Equation 5.27 helps to understand this tendency. Since approximate density functionals yield an electron density that is too diffuse and delocalized, the coupling to the external contacts tends to be overestimated. In the weakly coupled limit, our approach allows for a complete account of correlation effects in the molecule if the molecular response functions are available.

5.8 Conclusions

To take advantage of the intuitive understanding of molecular orbitals in the area of molecular electronics, we treat the isolated molecule as our reference system and we introduce the external contacts in a newly developed perturbative fashion. We find that the orbital densities are the deciding factor in the first-order transmission probability and furthermore, we find that the first-order contribution is the dominant one to $T(E)$ if the resonances are separated. Our first-order approach mirrors the qualitative

concept according to which each molecular orbital (assuming it is connected to the contacts) yields a resonance in $T(E)$. We also identify a clear limitation of this concept which appears for degenerate orbitals. Considering recent experiments [14], we show that our approach offers a simple, molecular-orbital-based explanation for the observed behavior. Furthermore, at least in principle, the simple molecular orbital picture can be extended in a systematic fashion to account for higher-order corrections to $T(E)$. We find that the second-order correction is determined by the orbital response function, another molecular property that is well understood. The qualitative approach presented here is intended as a conceptual tool for the interpretation and conception of experiments in molecular electronics. Clearly it has its limitations in cases where there is a strong overlap of orbital resonances. Such problems can be dealt with using another qualitative approach proposed recently [12] that is particularly useful in the cases where several orbitals contribute simultaneously to the transmission probability.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support provided by NSERC.

5.9 Bibliography

- [1] C. Joachim, J. K. Ginzewski, and A. Aviram, *Nature (London)* **408**, 541 (2000).
- [2] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
- [3] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [4] J. R. Heath and M. A. Ratner, *Phys. Today* **56**(5), 43 (2003).
- [5] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, and N. J. Tao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 535 (2007).
- [6] Y. Imry and R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S306 (1999).
- [7] R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).

- [8] F. Goyer, M. Ernzerhof, and M. Zhuang, *J. Chem. Phys.* **126**, 144104 (2007).
- [9] M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **127**, 204709 (2007).
- [10] B. T. Pickup and P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **459**, 198 (2008).
- [11] C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **191**, 39 (1947).
- [12] K. Yoshizawa, T. Tada, and A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9406 (2008).
- [13] P. W. Fowler, B. T. Pickup, and T. Todorova, *Chem. Phys. Lett.* **465**, 142 (2008).
- [14] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hanisch, D. Beckmann, and M. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5834 (2003).
- [15] P. O. Löwdin, *J. Math. Phys.* **3**, 969 (1962).
- [16] P. O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 12 (1963).
- [17] C. Buth, R. Santra, and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **69**, 032505 (2004).
- [18] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders, Philadelphia, 1976).
- [19] M. Ernzerhof, H. Bahmann, F. Goyer, M. Zhuang, and P. Rocheleau, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 1291 (2006).
- [20] Y. Y. Liang, Y. X. Zhou, H. Chen, R. Note, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **129**, 024901 (2008).
- [21] M. Zhuang and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **120**, 4921 (2004).
- [22] J. Katriel and E. R. Davidson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77**, 4403 (1980).
- [23] A. Goker, F. Goyer, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **129**, 194901 (2008).
- [24] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
- [25] M. Ernzerhof and M. Zhuang, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 557 (2005).

- [26] M. Koentopp, K. Burke, and F. Evers, *Phys. Rev. B* **73**, 121403 (2006).

CHAPITRE 6

EXTENSION OF THE SOURCE-SINK POTENTIAL (SSP) APPROACH TO MULTICHANNEL QUANTUM TRANSPORT

Philippe Rocheleau and Matthias Ernzerhof

*(Département de Chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128 Succursale A, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada)*

Reproduit avec la permission de Philippe Rocheleau and Matthias Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **137**, 174112, (2012). Copyright 2012, American Institute of Physics.

CONTRIBUTION DES COAUTEURS

Cet article présente une extension à plusieurs canaux de transmission de la méthode « source-sink potential » (SSP) pour la transmission électronique de dispositifs électroniques moléculaires (DEMs). Philippe Rocheleau a produit et rédigé l'ensemble du contenu de l'article alors que Matthias Ernzerhof a supervisé les travaux, contribué à l'interprétation des résultats et à la révision du manuscrit.

ABSTRACT

We present an extension of the single channel source-sink potential (SSP) approach [F. Goyer, M. Ernzerhof, and M. Zhuang, *J. Chem. Phys.* **126**, 144104 (2007)] for molecular electronic devices (MEDs) to multiple channels. The proposed multichannel source-sink potential method relies on an eigenchannel description of conducting states of the MED which are obtained by a self-consistent algorithm. We use the newly developed model to examine the transport of the 1-phenyl-1,3-butadiene molecule connected to two coupled rows of atoms that act as contacts on the left and right sides. With an eigenchannel description of the wave function in the contacts, we determined that one of the eigenchannels is effectively closed by the interference effects of the side chain. Furthermore, we provide an example where we observe a complete inversion (from bonding to antibonding and vice versa) of the transverse character of the wave function upon passage through the molecule.

6.1 Introduction

In molecular electronics, molecules are attached to macroscopic contacts [1–5]. Much of the theoretical work about molecular electronic devices (MEDs) involves the use of Green’s function theory [6–8] for ballistic transport. Another theory to describe MEDs is the source-sink potential (SSP) approach [9], which allows one to relate the structure of the molecule to its conducting properties by analyzing the wave functions. Most of the work involving SSP is done within the Hückel approximation [10–13] and we believe that much can be learned from such simple models. Other workers follow similar lines, Fowler, Pickup, Todorova, and co-workers [14–17] developed simple expressions for the molecular conductance within the Hückel/SSP model and presented numerous rules [18, 19] for its prediction. Recently Ratner, Reuter, Solomon, and co-workers explored various aspect of multichannel transport [20] by considering a small coupling between two single channel molecular conductors [21, 22]. Their work is based on a Green’s function approach [6, 8, 23] applied within a tight-binding model. Many articles that discuss multichannel phenomena within the Green’s function approach are based on work presented in Ref. [24]. Other authors discuss multichannel problems within scattering theory [25–28]. Furthermore, inelastic processes, involving, for example, interacting electrons and phonons, necessitate a multichannel description (see, e.g., Ref. [29]).

In this contribution, we extend the single channel SSP method to multiple channels. We provide the wave functions that correspond to the conducting eigenchannels in contrast to various other works that report the total transmission probability. Other articles that discuss eigenchannels are often based on the work presented in Refs. [24, 26] and [30]. Recently Dumont addressed the multichannel problem within SSP [31]. He proposed an elegant solution that explicitly deals with electron transfer from one channel to another. We choose a different route here by proposing an eigenchannel approach which is expected to be generalizable to the more sophisticated electronic structure theory methods, such as density functional theory (DFT) and configuration interaction (CI). Indeed, in previous publications [32, 33], DFT and CI have been combined with

SSP to calculate the conductance of MEDs. One of the main motivations for SSP and its generalizations is to take advantage of equilibrium stationary state technology in the description of the transport problem. In this sense it is related to Ref. [34] where a quantum non-equilibrium many-body problem is mapped onto an effective equilibrium problem. The quantity of primary interest is the transmission probability which is related to the reflection coefficient by $T(E) = 1 - |r(E)|^2$. In SSP we take advantage of the fact that the asymptotic wave functions in the contacts are known up to a complex reflection coefficient $r(E)$. In detail, the wave function in the asymptotic limit of the semi-infinite left contact (L) takes the form of a Bloch wave

$$\phi_{L,i}(E) \stackrel{\text{asympt.}}{=} \phi_{L,i}^+(E) + r(E)\phi_{L,i}^-(E), \quad (6.1)$$

where i is the channel index. The wave function in Eq. 6.1 is in the eigenchannel form, i.e., the reflected wave $\phi_{L,i}^-(E)$ is equal to the complex conjugate of the forward going wave $\phi_{L,i}^+(E)$. This removes the necessity to consider reflections in the other channels and it makes the method suitable for DFT and CI. In multichannel SSP (mcSSP) the forward moving Bloch wave $\phi_{L,i}^+(E)$ (and similarly the backward moving one $\phi_{L,i}^-(E)$) takes the form

$$\phi_{L,i}^+(E) = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j \theta_j(E), \quad (6.2)$$

where c_j is the coefficient of the transverse mode j , n is the number of channels, χ_j is the transverse, and $\theta_j(E)$ the longitudinal component of the wave function. In the right contact, only a forward moving Bloch wave is present.

In Sec. 6.2 we describe the derivation of mcSSP. The mcSSP complex potentials for two coupled monoatomic chains are explicitly constructed in Sec. 6.3. Section 6.4 describes the algorithm used to find the eigenchannels and in Sec. 6.5 we discuss the transmission probability of 1-phenyl-1,3-butadiene attached to multichannel contacts as well as the current distribution in a portion of a multichannel contact.

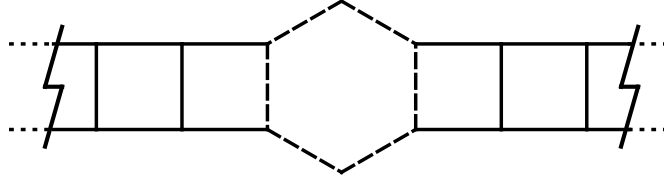


Figure 6.1: A sketch of a MED. The dotted lines represent the semi-infinite contacts and the full lines represent the finite part of the contacts explicitly considered together with the molecule. The dashed lines represent the molecule. The part of the MED drawn with dashed and full lines constitutes the supermolecule.

6.2 Derivation of the multichannel source-sink potential approach

The derivation of mcSSP is very similar to the one of SSP [11]. Figure 6.1 shows an example of a MED that requires a multichannel approach to understand its transport properties. The Hamiltonian matrix of the MED can be written as

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L & \mathbf{M}_{L,SM} & \mathbf{0} \\ \mathbf{M}_{L,SM}^\dagger & \mathbf{H}_{SM} & \mathbf{M}_{SM,R} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}_{SM,R}^\dagger & \mathbf{H}_R \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

where \mathbf{H}_L and \mathbf{H}_R are the semi-infinite left and right contact Hamiltonian matrices, respectively. $\mathbf{M}_{L,SM}$ and $\mathbf{M}_{L,SM}^\dagger$ provide the coupling between the left contact and the supermolecule. On the right side the coupling is described by $\mathbf{M}_{R,SM}$ and $\mathbf{M}_{R,SM}^\dagger$. The supermolecule contains both the molecule and finite parts of the semi-infinite contacts. Atoms of the contacts are included in the supermolecule until the wave function in the contact region is asymptotic.

By partitioning the wave function into the left contact, supermolecule and right contact and by inserting it in the eigenvalue equation, we obtain

$$\mathbf{H} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L \\ \mathbf{C}_{SM} \\ \mathbf{C}_R \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L \\ \mathbf{C}_{SM} \\ \mathbf{C}_R \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

Taking the second row of this matrix equation gives

$$\mathbf{M}_{L,SM}^\dagger \mathbf{C}_L + \mathbf{H}_{SM} \mathbf{C}_{SM} + \mathbf{M}_{SM,R} \mathbf{C}_R = E \mathbf{C}_{SM}. \quad (6.5)$$

To remove the semi-infinite contact wave functions \mathbf{C}_L and \mathbf{C}_R , we introduce the complex potential Σ_L and Σ_R ,

$$\mathbf{M}_{L,SM}^\dagger \mathbf{C}_L = \Sigma_L \mathbf{C}_{SM} \quad (6.6)$$

and

$$\mathbf{M}_{SM,R}^\dagger \mathbf{C}_R = \Sigma_R \mathbf{C}_{SM}. \quad (6.7)$$

The main difference between single channel SSP and mcSSP is that the complex potentials Σ_L and Σ_R are now matrices in mcSSP instead of numbers. These potentials depend on the wave function to be determined and thus have to be calculated self-consistently. The self-consistent procedure is required to obtain the eigenchannels. In Sec. 6.3 we explicitly construct the complex potentials for two coupled monoatomic chains [35].

6.3 Complex potentials for two coupled monoatomic chains in the Hückel approximation

To construct Σ_L and Σ_R explicitly, we consider a simple system in the Hückel approximation. The system consists of contacts attached to a molecule at two different positions each as depicted in Fig. 6.1. Note that the contact Hamiltonian matrix used here is quite general and can describe a variety of two channel systems [36]. The

Hamiltonian matrix of the MED is given by

$$\mathbf{H}_{\text{MED}} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & 0 & \beta_t & \beta_L & 0 \\ \cdots & \beta_t & 0 & 0 & \beta_L \\ \cdots & \beta_L & 0 & 0 & \beta_t \\ \cdots & 0 & \beta_L & \beta_t & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta_{\text{LM}} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta_{\text{LM}} & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{0} \\ \begin{pmatrix} \cdots & 0 & 0 & \beta_{\text{LM}} & 0 \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \beta_{\text{LM}} \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{H}_M & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \beta_{\text{RM}} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \beta_{\text{RM}} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \beta_t & \beta_R & 0 & \cdots \\ \beta_t & 0 & 0 & \beta_R & \cdots \\ \beta_R & 0 & 0 & \beta_t & \cdots \\ 0 & \beta_R & \beta_t & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \\ \mathbf{0} & \begin{pmatrix} 0 & \cdots & 0 & \beta_{\text{RM}} & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \beta_{\text{RM}} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \beta_t & \beta_R & 0 & \cdots \\ \beta_t & 0 & 0 & \beta_R & \cdots \\ \beta_R & 0 & 0 & \beta_t & \cdots \\ 0 & \beta_R & \beta_t & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (6.8)$$

where \mathbf{H}_M is the Hamiltonian matrix of the molecule, β_t is the transverse coupling between the two chains of atoms, and β_L and β_R are the longitudinal coupling parameters in the left and right contacts, respectively. β_{LM} and β_{RM} are the contact-molecule coupling parameters. The semi-infinite contacts are replaced by complex potentials and we obtain

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma_{\text{L1}} & \beta_t & \beta_L & 0 \\ \beta_t & \Sigma_{\text{L2}} & 0 & \beta_L \\ \beta_L & 0 & 0 & \beta_t \\ 0 & \beta_L & \beta_t & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta_{\text{LM}} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta_{\text{LM}} & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{0} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & \beta_{\text{LM}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{\text{LM}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{H}_M & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{\text{RM}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{\text{RM}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{0} & \begin{pmatrix} 0 & \cdots & 0 & \beta_{\text{RM}} & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \beta_{\text{RM}} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \beta_t & \beta_R & 0 \\ \beta_t & 0 & 0 & \beta_R \\ \beta_R & 0 & \Sigma_{\text{R1}} & \beta_t \\ 0 & \beta_R & \beta_t & \Sigma_{\text{R2}} \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (6.9)$$

which is an effective Hamiltonian matrix, i.e., the semi-infinite contacts are rigorously replaced by complex potentials. Σ_{L1} and Σ_{L2} are the left complex potential elements

replacing the left contact. The right complex-potential elements are Σ_{R1} and Σ_{R2} . We choose the complex potentials in Eq. 6.9 to be diagonal 2×2 matrices, however, other choices seem possible, e.g., non-diagonal 2×2 matrices. The eigenchannels we deal with are mixtures of bonding and antibonding solutions since the complex potentials are diagonal in Eq. 6.9. This leads to a periodic oscillation of the current in the contacts as we illustrate in Fig. 6.2 and discussed in detail in Sec. 6.5. Adding complex potentials to the off-diagonal elements of Eq. 6.9, instead of adding them the diagonal ones, results in different equations whose solutions are identical to the ones obtained with the diagonal complex potentials.

The wave functions in the contacts are given by

$$\psi_{L,\text{up}} = c_{Lb}e^{iq_{Lb}n_L} + c_{La}e^{iq_{La}n_L} + r(E)(c_{Lb}^*e^{-iq_{Lb}n_L} + c_{La}^*e^{-iq_{La}n_L}), \quad (6.10)$$

$$\psi_{L,\text{down}} = c_{Lb}e^{iq_{Lb}n_L} - c_{La}e^{iq_{La}n_L} + r(E)(c_{Lb}^*e^{-iq_{Lb}n_L} - c_{La}^*e^{-iq_{La}n_L}), \quad (6.11)$$

$$\psi_{R,\text{up}} = c_{Rb}e^{iq_{Rb}n_R} + c_{Ra}e^{iq_{Ra}n_R}, \quad (6.12)$$

$$\psi_{R,\text{down}} = c_{Rb}e^{iq_{Rb}n_R} - c_{Ra}e^{iq_{Ra}n_R}. \quad (6.13)$$

$\psi_{L,\text{up}}$ corresponds to the top row of atoms in the left contact and $\psi_{L,\text{down}}$ to the lower one while $\psi_{R,\text{up}}$ and $\psi_{R,\text{down}}$ are the right contact equivalents. n_L (n_R) is the index of a pair of atoms in the longitudinal direction for the left (right) contact. The complex coefficients c_{Lb} and c_{La} multiply the bonding and antibonding components in the wave function, respectively. They are related by $|c_{Lb}|^2 + |c_{La}|^2 = 1$, the same applies to c_{Rb} and c_{Ra} in the right contact. The wave vectors q_{Lb} and q_{La} are calculated according to Ref. [35],

$$q_{Lb}(E) = \arccos\left(\frac{E - \beta_t}{2\beta_L}\right) \quad (6.14)$$

and

$$q_{La}(E) = \arccos\left(\frac{E + \beta_t}{2\beta_L}\right). \quad (6.15)$$

E is the total energy of the electron, q_{Rb} and q_{Ra} are given by the same formulas, except for β_L which is replaced by its right contact equivalent β_R . In the following we assume

that β_t is the same for the left and right contacts. The wave function of Eqs. 6.10 to 6.13 is in the eigenchannel form. We found this to be the most convenient way of expressing the wave function since it eliminates one reflection coefficient, namely, the one which corresponds to the backscattering of an electron from one channel to the other. Therefore, only the reflection coefficient $r(E)$ that corresponds to the backscattering in the same channel is present.

For a two-dimensional contact that consists of two coupled monoatomic chains, the total energy of a given wave function can be decomposed into its transverse and longitudinal components. The total energy of the electron is given by $E = E_{\text{Longitudinal}} + E_{\text{Transverse}}$, where $E_{\text{Transverse}}$ is the eigenvalue of the corresponding transverse wave function, solution of the transverse Hamiltonian matrix which in the case of a diatomic with coupling β_t is $\pm\beta_t$ and $E_{\text{Longitudinal}}$ is the energy of the longitudinal component of the wave function.

Inserting the definitions for the wave functions (Eqs. 6.10-6.13) with $n_L = 0$ in the left contact in Eqs. 6.6 and 6.7 we obtain the following complex potentials for the left contacts:

$$\begin{aligned} \Sigma_{L1} = & \left(\frac{1}{r(E)(c_{La}^* + c_{Lb}^*) + c_{La} + c_{Lb}} \right) \times \\ & (c_{La}(E - \beta_L e^{iq_{La}} + \beta_t) + c_{Lb}(E - \beta_L e^{iq_{Lb}} - \beta_t) + \\ & r(E)(c_{La}^*(E - \beta_L e^{-iq_{La}} + \beta_t) + c_{Lb}^*(E - \beta_L e^{-iq_{Lb}} - \beta_t))) \end{aligned} \quad (6.16)$$

and

$$\begin{aligned} \Sigma_{L2} = & \left(\frac{1}{r(E)(c_{La}^* - c_{Lb}^*) + c_{La} - c_{Lb}} \right) \times \\ & (c_{La}(E - \beta_L e^{iq_{La}} + \beta_t) - c_{Lb}(E - \beta_L e^{iq_{Lb}} - \beta_t) + \\ & r(E)(c_{La}^*(E - \beta_L e^{-iq_{La}} + \beta_t) - c_{Lb}^*(E - \beta_L e^{-iq_{Lb}} - \beta_t))) . \end{aligned} \quad (6.17)$$

With $n_R = 0$ the right contact complex potentials are given by

$$\Sigma_{R1} = \frac{c_{Ra}(E - \beta_R e^{-iq_{Ra}} + \beta_t) + c_{Rb}(E - \beta_R e^{-iq_{Rb}} - \beta_t)}{c_{Ra} + c_{Rb}} \quad (6.18)$$

and

$$\Sigma_{R2} = \frac{c_{Ra}(E - \beta_R e^{-iq_{Ra}} + \beta_t) + c_{Rb}(-E + \beta_R e^{-iq_{Rb}} + \beta_t)}{c_{Ra} - c_{Rb}}. \quad (6.19)$$

6.4 Eigenchannel search algorithm

In this section, we explain how the transmission probability of a given eigenchannel as well as its wave function itself are obtained. We first rewrite the complex coefficients of the wave function in Eqs. 6.10 to 6.13, i.e., c_{Lb} , c_{La} , c_{Rb} , c_{Ra} in polar form. The new contact wave function reads

$$\psi_{L,up} = m_{Lb} e^{iq_{Lb} n_L} + m_{La} e^{i(q_{La} n_L + \phi_{La})} + r(E) (m_{Lb}^* e^{-iq_{Lb} n_L} + m_{La}^* e^{-i(q_{La} n_L + \phi_{La})}), \quad (6.20)$$

$$\psi_{L,down} = m_{Lb} e^{iq_{Lb} n_L} - m_{La} e^{i(q_{La} n_L + \phi_{La})} + r(E) (m_{Lb}^* e^{-iq_{Lb} n_L} - m_{La}^* e^{-i(q_{La} n_L + \phi_{La})}), \quad (6.21)$$

$$\psi_{R,up} = m_{Rb} e^{iq_{Rb} n_R} + m_{Ra} e^{i(q_{Ra} n_R + \phi_{Ra})}, \quad (6.22)$$

$$\psi_{R,down} = m_{Rb} e^{iq_{Rb} n_R} - m_{Ra} e^{i(q_{Ra} n_R + \phi_{Ra})}, \quad (6.23)$$

where m_{Lb} and m_{La} are the amplitude of the complex coefficients c_{Lb} and c_{La} , respectively. They are normalized according to $m_{Lb}^2 + m_{La}^2 = 1$. The relevant variables that entirely define the contact wave function are the amplitude coefficients m_{Lb} and m_{La} and the relative phase $\Delta\phi_{ab} = \phi_{La} - \phi_{Lb}$ between the bonding and antibonding wave function components. ϕ_{La} (ϕ_{Lb}) is the phase of c_{La} (c_{Lb}). For convenience, we work with the antibonding absolute phase ϕ_{La} and we set the bonding absolute phase ϕ_{Lb} to 0. The phases are chosen to be between 0 to 2π , and both n_L and n_R are also set to 0 for the first pair of left and right contact atoms. The algorithm finds the phase shift $\Delta\phi_{LR}$ between the left and the right contact wave functions.

The search for the eigenchannels involves making a guess on the parameters men-

tioned above and choosing a value for E . We define the parameter vector

$$\mathbf{P}^N = \begin{pmatrix} m_{\text{Lb}}^N \\ \phi_{\text{La}}^N \\ m_{\text{Rb}}^N \\ \phi_{\text{Ra}}^N \end{pmatrix}, \quad (6.24)$$

where N enumerates the iterations in the self-consistent procedure. These parameters are then used to calculate the complex potentials of the left and right contacts with Eqs. 6.16 to 6.19. Those are in turn inserted in \mathbf{H}_{eff} and we solve the resulting secular equation for r ,

$$\text{Det}[\mathbf{H}_{\text{eff}}(E, r) - \mathbf{E}] = 0. \quad (6.25)$$

Since the characteristic polynomial is quadratic in r the solution yields two different reflection coefficients r for an energy E . This, however, does not guarantee that we have a solution for the conducting eigenchannel. We have to verify that the wave function of \mathbf{H}_{eff} corresponding to the obtained r conforms with the parameters \mathbf{P}^N chosen earlier. In this regard, the contact atoms included in the supermolecule are necessary to reach self-consistency since their coefficients are required to validate our guess in the procedure given below.

The inverse procedure of going from the wave function coefficients of the contact to the input parameters requires a few steps. For the left contact parameters, we solve the linear equations for the complex coefficients $c_1^N, c_2^N, c_3^N, c_4^N$,

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ e^{iq_{\text{Lb}}} & e^{iq_{\text{La}}} & e^{-iq_{\text{Lb}}} & e^{-iq_{\text{La}}} \\ e^{iq_{\text{Lb}}} & -e^{iq_{\text{La}}} & e^{-iq_{\text{Lb}}} & -e^{-iq_{\text{La}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^N \\ c_2^N \\ c_3^N \\ c_4^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1^N \\ d_2^N \\ d_3^N \\ d_4^N \end{pmatrix}. \quad (6.26)$$

These equations originate from the definitions of the wave functions in Eqs. 6.20 to 6.23. d_1^N, d_2^N are the coefficients of the first pair of up and down atoms of the wave function in the left contact while d_3^N, d_4^N are those of the second pair. We use the normalization

condition $m_{\text{Lb}}'^{N2} + m_{\text{La}}'^{N2} = 1$ and the following relation to retrieve $m_{\text{Lb}}'^{N}$, $m_{\text{La}}'^{N}$ and $\phi_{\text{La}}'^{N}$.

$$\frac{c_1^N}{c_2^N} = \frac{m_{\text{Lb}}'^{N}}{m_{\text{La}}'^{N} e^{i\phi_{\text{La}}'^{N}}}. \quad (6.27)$$

A similar procedure involving the first pair of up and down atoms of the right contact wave function yields $m_{\text{Rb}}'^{N}$, $m_{\text{Ra}}'^{N}$ and $\phi_{\text{Ra}}'^{N}$. We define the vector of extracted parameters

$$\mathbf{P}'^N = \begin{pmatrix} m_{\text{Lb}}'^{N} \\ \phi_{\text{La}}'^{N} \\ m_{\text{Rb}}'^{N} \\ \phi_{\text{Ra}}'^{N} \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

and we introduce a new vector \mathbf{D}^N that is the difference between the guess parameters \mathbf{P}^N and the parameters \mathbf{P}'^N recovered from Eq. 6.26 and 6.27,

$$\mathbf{D}^N = \mathbf{P}'^N - \mathbf{P}^N. \quad (6.29)$$

If $\mathbf{D}^N = \mathbf{0}$, convergence is achieved. If $\mathbf{D}^N \neq \mathbf{0}$, we make a new guess based on how \mathbf{P}'^N changes with respect to each components of \mathbf{P}^N . The new \mathbf{P}^{N+1} is given by

$$\mathbf{P}^{N+1} = \mathbf{P}^N + \Delta\mathbf{P}^N, \quad (6.30)$$

where $\Delta\mathbf{P}^N$ is the change in \mathbf{P}^N that is required for the difference \mathbf{D}^N to be $\mathbf{0}$. It is calculated by solving the linear equation

$$\mathbf{K}^N \Delta\mathbf{P}^N = -\mathbf{D}^N, \quad (6.31)$$

where \mathbf{K}^N is

$$\mathbf{K}^N = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{D}_1^N}{\partial \mathbf{P}_1^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_1^N}{\partial \mathbf{P}_2^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_1^N}{\partial \mathbf{P}_3^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_1^N}{\partial \mathbf{P}_4^N} \\ \frac{\partial \mathbf{D}_2^N}{\partial \mathbf{P}_1^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_2^N}{\partial \mathbf{P}_2^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_2^N}{\partial \mathbf{P}_3^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_2^N}{\partial \mathbf{P}_4^N} \\ \frac{\partial \mathbf{D}_3^N}{\partial \mathbf{P}_1^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_3^N}{\partial \mathbf{P}_2^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_3^N}{\partial \mathbf{P}_3^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_3^N}{\partial \mathbf{P}_4^N} \\ \frac{\partial \mathbf{D}_4^N}{\partial \mathbf{P}_1^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_4^N}{\partial \mathbf{P}_2^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_4^N}{\partial \mathbf{P}_3^N} & \frac{\partial \mathbf{D}_4^N}{\partial \mathbf{P}_4^N} \end{pmatrix}. \quad (6.32)$$

Equation 6.31 is based on the assumption that when we vary any parameter of \mathbf{P}^N , the change is linear. Of course, this condition is seldom met but when \mathbf{P}^N is close to the solution this procedure converges quickly after a few iterations. $\Delta\mathbf{P}^N$ is obtained by simply inverting the \mathbf{K}^N matrix knowing the difference in parameters \mathbf{D}^N .

The whole self-consistent procedure can be sped up if we already have a solution for a nearby energy that we can use as an initial guess. $\mathbf{P}_{converged}^N$ almost always change in a continuous fashion with the energy. According to our experience, a discontinuous parameter change is characteristic for interference effects in the transmission probability. In this case we approach the discontinuity from both sides on the energy axis and obtain the complete transmission curve. When several points of the $T(E)$ curve are known, we can use first-order and higher order approximations to make better guesses for the next point.

This procedure might seem unnecessarily complicated compared to the method of simply following the gradient that minimizes the difference between the wave function that is used as a guess and the ones that we get after solving Eq. 6.25. However, we found that the proposed procedure is not plagued with convergence issues as much as in the case of the one just described.

6.5 Multichannel transmission through phenylbutadiene

To ensure that we have a multichannel problem, the parameters β_L , β_R , and β_t of the contacts, and β_M of the molecule must be chosen in such a way that the bonding and antibonding band of the contacts overlap for the whole energy range relevant to the MED, i.e., the orbital energy range of the isolated molecule. The current distribution in the contact of Fig. 6.1 for an equal mixture of bonding and antibonding wave function is shown in Fig. 6.2. The current oscillates at a frequency given by $F = q_{Lb} - q_{La}$ (in radian) in the transverse direction while traveling in the longitudinal one. This phenomenon appears because there are two distinct waves (bonding and antibonding) which travel at different velocities, and when they are combined, a beat pattern appears and the result is an oscillating current. The larger the transverse coupling, the higher the oscillation frequency F .

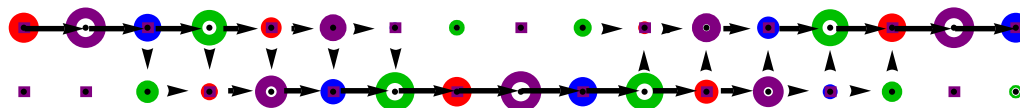


Figure 6.2: Current distribution for two coupled monoatomic chains with parameters $\beta_L = -5$ and $\beta_t = -2$ at $E = 0$. The reflectionless incoming wave function is composed of an equal mixture of the bonding and antibonding channel which are in phase at the first displayed pair of atoms. We notice an oscillation of the current from left to right in between the up and down atoms over the length of the contact. The transverse coupling β_t is higher than in the other examples discussed in this paper to render the oscillation in the current visible on the length of the contact. Each black dots represent an atom, the filled colored disk and circles show the real part and the imaginary part of the wave function, respectively. The color indicates the sign of the wave function (red and blue represent the positive and negative real part while magenta and green represent the positive and negative imaginary part). The current is visualized by black arrows which are normalized to fit into the figure. If the current is less than 10% of the largest current, no arrow is displayed.

Using the theory described above, we obtain the transmission probability of 1-phenyl-1,3-butadiene (Fig. 6.3) which we refer to as phenylbutadiene. The contacts are connected in a left-right symmetric fashion. This system can be equally viewed as a benzene molecule with a side chain attached to the carbon atom with the number 1 and connected to contacts at positions 2, 3, 5, 6. The parameters used are $\beta_L = -5$, $\beta_R = -5$, $\beta_{LM} = -1$, $\beta_{RM} = -1$, $\beta_t = -0.5$, and, for the coupling inside the molecule, $\beta_M = -0.8$. The transmission plot of this system is shown in Fig. 6.4 (black curve). Also shown is the contribution to the total transmission of both eigenchannels (dotted and dashed curve). To better appreciate the interference effect caused by the side chain, we eliminate it and plot the resulting total transmission probability (blue curve). The red dots are located at the energy of the eigenvalues of the phenylbutadiene while the blue ones are at those of the side chain, i.e., butadiene. To ensure that $T(E)$ for each eigenchannel is continuous, we impose the condition that the overlap of the wave function of adjacent energy points is maximal. The transmission probability of phenylbutadiene shows various resonances that correspond to the orbital energies of the isolated molecule. While the individual eigenchannel curves are not symmetric about $E = 0$, the cumulative transmission probabilities are. Note that the lack of symmetry for the

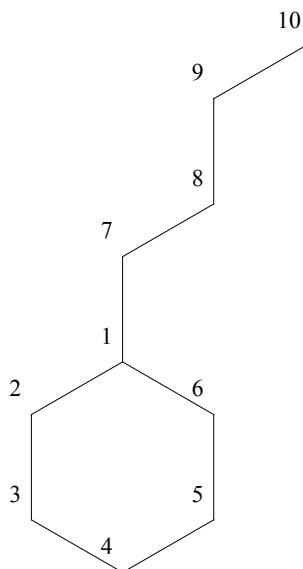


Figure 6.3: Carbon backbone of the phenylbutadiene molecule. For convenience the carbon atoms are enumerated.

individual eigenchannels is the consequence of the choice of having smoothly changing eigenchannel wave functions. Destructive interferences are visible at $E \approx -1.3$ and $E \approx -0.45$, one for each eigenchannel, and they correspond to orbital energies of the isolated side chain. The total transmission maximum of $T \approx 2$ occurs at the degenerate orbital energy $E = -0.8$ for benzene and at $E \approx -0.95$ with $T \approx 1.6$ for phenylbutadiene. This difference is caused by the side chain that breaks the degeneracy of the benzene orbitals, the orbital that couples to the butadiene moves to a lower energy while the other remain unperturbed. To verify our results, we also calculated the transmission probabilities with the Green's function approach and found agreement. If more channels are available at a given energy we expect the total transmission to be higher. However, an inspection of Fig. 6.4 near the destructive interference at $E \approx -1.3$ reveals that the first eigenchannel (dotted line) is completely shut while the second one is open with $T \approx 1$. In Fig. 6.5 we show the device orbitals (DOs) at $E = -1.31$, the first orbital describes an electron that is backscattered in the left contact to yield a standing wave whereas the second orbital carries current and is mostly bonding in character. The region between $E = -0.8$ and $E = -1$ contains two orbitals of the phenylbutadiene molecule. Those are the two degenerate orbitals of benzene, one of which moved

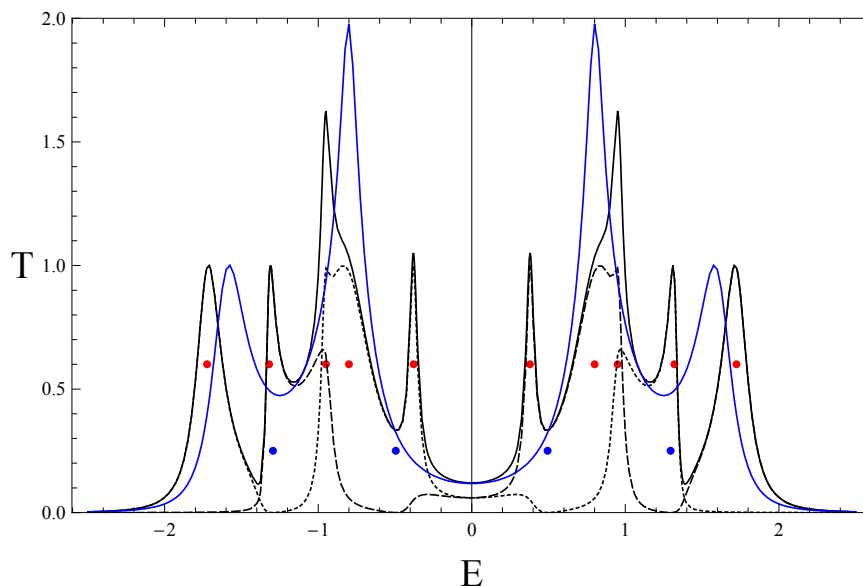


Figure 6.4: Plot of the transmission of phenylbutadiene connected to two rows of atoms on the left side (position 2 and 3) and two rows on the right (position 5 and 6) (black). Also shown is the total transmission of the benzene molecule connected in the same fashion (blue). The first (dotted) and second (dashed) eigenchannels are also shown. The red dots are located at the orbital energies of phenylbutadiene, while the blue ones are at the orbital energies of the side chain. Destructive interference effects are visible at the energies of the side chain in the individual eigenchannel curves and they occur only in one of the two eigenchannel for a given side chain eigenvalue. At $E = 0$ the eigenchannels yield the same transmission.

to lower energies ($E = -0.95$) due to the coupling with the butadiene side chain of the phenylbutadiene, the other remained unperturbed. At $E = -0.95$, $T \approx 1.6$ and the first eigenchannel (dotted) contribute $\approx 40\%$ of the total transmission and the remaining 60% comes from the second eigenchannel (dashed). As is shown in Fig. 6.6, the core benzene unit exhibit orbitals that are reminiscent of the degenerate orbitals of benzene. The difference comes from the coupling of the butadiene side chain with one of the degenerate benzene orbital which results in an energy lowering. The most contributing eigenchannel to the total transmission at this energy is 75% antibonding. This stems from the fact that the molecular orbital which extends into the side chain at this energy is antibonding at the contacts positions. In the limit of very small β_{LM} and β_{RM} , the eigenchannel would have a 100% antibonding character in the contacts, but with finite coupling β_{LM} and β_{RM} , the other molecular orbitals contribute, thus reducing this value.

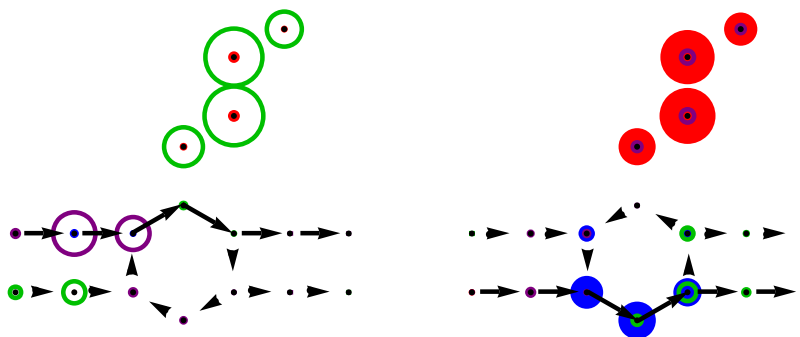


Figure 6.5: Eigenchannels at $E = -1.31$ (the left DO corresponds to the first eigenchannel (dotted line in the transmission plot) and the right DO is the second eigenchannel (dashed line in transmission plot)). These orbitals are very close in energy to the HOMO-3 of the phenylbutadiene molecule (red dot in the transmission plot) and to one orbital of the side chain (blue dot in the transmission plot) which creates a destructive interference with the first eigenchannel. The first eigenchannel has a 10% bonding and 90% antibonding character in the transverse direction whereas the second eigenchannel has a 90% bonding and 10% antibonding character. The current passing through the orbital on the left is about 200 times smaller than the one passing through the right orbital.

At $E = -0.8$, $T \approx 1$ and almost all this transmission is through the first eigenchannel as shown in Fig. 6.7. The orbital involved is the one that remained unperturbed by the addition of the side chain to the benzene molecule.

The region most accessible to experiment is near the Fermi energy at $E = 0$. As shown in Fig. 6.8, some current passes through the molecule at this energy and this is due to the tails of the resonances at $E \approx -0.4$ and $E \approx 0.4$. The eigenchannels at this energy are totally antibonding and totally bonding, respectively. Furthermore, the side chain does not bind to the benzene, therefore we recover the symmetry of benzene and we obtain the same total transmission.

In the example shown, the bonding and antibonding character of the wave function in the left and the right contact is the same. This is due to the left-right symmetry of the phenylbutadiene system. This left-right symmetric system does not show any conversion of bonding to antibonding in going from the left to the right as can be observed in other systems which lack this type of symmetry. An example with reduced symmetry

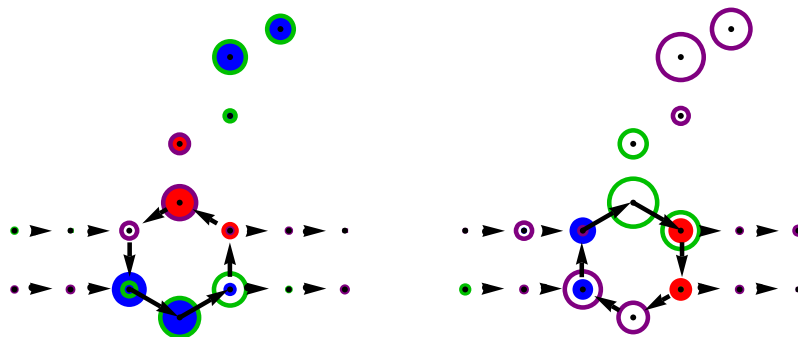


Figure 6.6: Eigenchannels at $E = -0.95$. These DOs are very close in energy to the HOMO-2 of the phenylbutadiene molecule. The benzene core of the HOMO-2 orbital of phenylbutadiene corresponds in good measure to the up-down symmetric one of the twofold degenerate benzene HOMO. The butadiene side chain lifts the degeneracy of the degenerate benzene orbitals by coupling only to the up-down symmetric benzene orbital. The first eigenchannel has a 25% bonding and 75% antibonding character. The second eigenchannel has a 75% bonding and 25% antibonding character. The current passing through the orbital on the right is about 60% higher than the one passing through the left orbital.

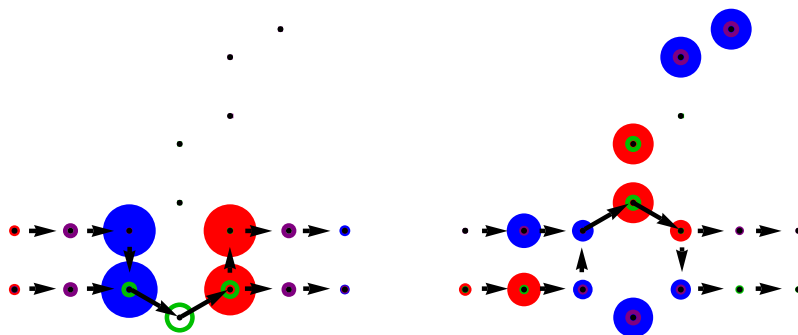


Figure 6.7: Eigenchannels at $E = -0.80$. The HOMO-1 of the phenylbutadiene molecule lies at this energy. This orbital is not perturbed by the addition of the side chain. The first eigenchannel has a 99% bonding and 1% antibonding character. The second eigenchannel has a 1% bonding and 99% antibonding character. The current passing through the orbital on the left is about 6 times higher than the one passing through the right orbital.

is shown in Fig. 6.9. In this MED at $E = 0$ the totally bonding incoming wave function in the left contact is converted to a totally antibonding one in the outgoing wave

function in the right contact. The same feature is observed for the other eigenchannel except that the bonding and antibonding labels are reversed. Multichannel systems like the one just discussed could be useful for photovoltaic applications, where local (transverse) excitations are converted into delocalized (longitudinal) ones.

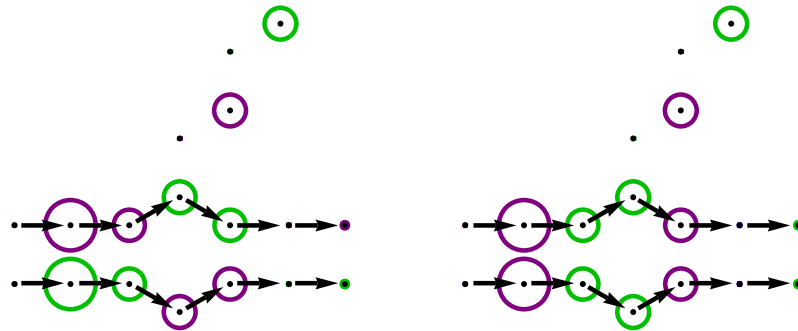


Figure 6.8: Eigenchannels at $E = 0$. At this energy, the butadiene side chain does not couple to the benzene. The transmission of both eigenchannels is the same. The first eigenchannel has a 0% bonding and 100% antibonding character. The second eigenchannel has a 100% bonding and 0% antibonding character. The arrows indicating the current are of the same scale on the left and right.

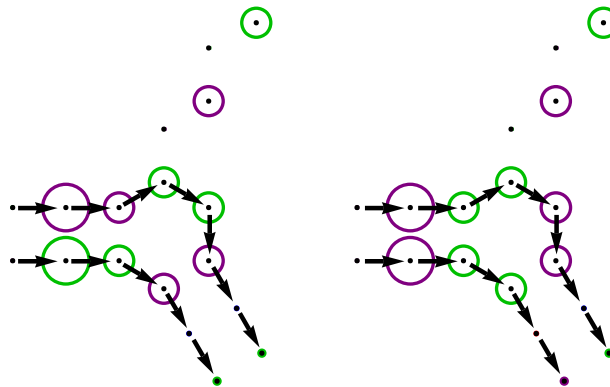


Figure 6.9: Eigenchannels at $E = 0$. The first eigenchannel has a 0% bonding character in the left contact and 100% antibonding character in the right contact. The second eigenchannel has a 100% bonding character in the left contact and 0% antibonding character in the right contact. The arrows indicating the current are of the same scale on the left and right.

6.6 Conclusion

The original version of the SSP approach is limited to single channel problems. To overcome this restriction, Dumont [31] developed an extension to the multichannel case, by extending the number of outgoing channels. Deviating from this approach, our theory reduces the multichannel problem to effective single channel ones. This means that we calculate the eigenchannels iteratively, one at a time. In the past we employed single channel SSP in conjunction with the configuration interaction method [37] and density functional theory [32]. Similarly, the state specific method developed here is expected to be compatible with CI and DFT. While Green's function theory [6–8] offers an elegant and complete solution to the non-equilibrium transport problem, fully implementing it for interacting electrons remains a formidable challenge. Therefore it appears to be useful to search for alternatives that permit the use of the existing density functional and wave function technology. Furthermore, our mcSSP approach allows for a detailed analysis of the multichannel transport problem. As the examples show, the transport mechanism can be discussed comprehensively and explained largely in terms of single channel phenomena. A new element of the multichannel theory, not present in the single channel case, is the transformation of transverse into longitudinal energy (and vice versa) upon passage through the molecule. This effect might be exploitable in photovoltaic cells where energy is transferred from localized to delocalized degrees of freedom.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support provided by NSERC.

6.7 Bibliography

- [1] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature(London)* **408**, 541 (2000).
- [2] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [3] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
- [4] J. R. Heath and M. A. Ratner, *Phys. Today* **56(5)**, 43 (2003).
- [5] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, and N. J. Tao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 535 (2007).
- [6] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
- [7] V. Mujica, M. Kemp, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994).
- [8] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [9] F. Goyer, M. Ernzerhof, and M. Zhuang, *J. Chem. Phys.* **126**, 144104 (2007).
- [10] M. Ernzerhof, M. Zhuang, and P. Rocheleau, *J. Chem. Phys.* **123**, 134704 (2005).
- [11] M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **127**, 204709 (2007).
- [12] P. Rocheleau and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **130**, 184704 (2009).
- [13] M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **135**, 014104 (2011).
- [14] P. W. Fowler, B. T. Pickup, and T. Z. Todorova, *Pure Appl. Chem.* **83**, 1515 (2011).
- [15] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, and T. Pisanski, *J. Chem. Phys.* **130**, 174708 (2009).
- [16] P. W. Fowler, B. T. Pickup, and T. Z. Todorova, *Chem. Phys. Lett.* **465**, 142 (2008).
- [17] B. T. Pickup and P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **459**, 198 (2008).

- [18] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, and W. Myrvold, *J. Chem. Phys.* **131**, 044104 (2009).
- [19] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, and W. Myrvold, *J. Chem. Phys.* **131**, 244110 (2009).
- [20] M. Buttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [21] M. G. Reuter, G. C. Solomon, T. Hansen, T. Seideman, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1667 (2011).
- [22] M. G. Reuter, M. C. Hersam, T. Seideman, and M. A. Ratner, *Nano Letters* **12**, 2243 (2012).
- [23] Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner, *Chem. Phys.* **281**, 151 (2002).
- [24] M. Paulsson and M. Brandbyge, *Phys. Rev. B* **76**, 115117 (2007).
- [25] P. J. Price, *Phys. Rev. B* **48**, 17301 (1993).
- [26] M. Brandbyge, M. R. Sorensen, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **56**, 14956 (1997).
- [27] A. Bagrets, N. Papanikolaou, and I. Mertig, *Phys. Rev. B* **75**, 235448 (2007).
- [28] D. Mencarelli, T. Rozzi, and L. Pierantoni, *Nanotechnology* **21**, 155701 (2010).
- [29] J. Bonca and S. A. Trugman, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2566 (1995).
- [30] D. Jacob and J. J. Palacios, *Phys. Rev. B* **73**, 075429 (2006).
- [31] R. S. Dumont, *J. Chem. Phys.* **134**, 044119 (2011).
- [32] Y. Zhou and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **136**, 094105 (2012).
- [33] Y. Zhou and M. Ernzerhof, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1916 (2012).
- [34] J. E. Han, *Phys. Rev. B* **73**, 125319 (2006).
- [35] R. Farchioni, G. Grosso, and G. P. Parravicini, *Eur. Phys. J. B* **84**, 227 (2011).

- [36] P. Darancet, V. Olevano, and D. Mayou, *Phys. Rev. B* **81**, 155422 (2010).
- [37] F. Goyer and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **134**, 174101 (2011).

CONCLUSION

7.1 Synthèse et discussion générale des résultats

La miniaturisation constante et l'intégration toujours de plus en plus importante des dispositifs électroniques nous rapprochent inlassablement vers la limite fondamentale de la taille de ces unités. À l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominent, ce qui nécessite un changement d'approche pour le développement et la compréhension de ces dispositifs. Étudier le phénomène de transport d'électrons à cette échelle représente un défi important [1] pour plusieurs raisons. D'une part, au niveau expérimental les équipements doivent être de plus en plus perfectionnés et précis pour caractériser les systèmes à l'échelle nanométrique [2]. De plus, il est difficile de déterminer la structure exacte des systèmes étudiés. Au niveau théorique, les méthodes doivent être adaptées et les modèles doivent inclure les composantes importantes pour décrire le système en question. Une des difficultés rencontrées dans l'étude des DEMs est que le système est composé de parties infinies comme les contacts et également d'une partie finie, la molécule. Ceci rend la modélisation plus difficile puisque les techniques habituelles qui consistent à utiliser les conditions frontière périodiques et celle qui consiste à utiliser des fonctions de base localisées sont difficilement applicables. Les travaux initiaux sur les DEMs ont porté dans un premier temps sur les nanofils [3–5] de métaux tels que l'aluminium, le sodium [6] et l'or [7–9]. Bien que l'aspect des nanofils soit toujours d'intérêt, une grande attention est portée sur les dispositifs qui intègrent un aspect moléculaire (DEM) au système afin d'en modifier les caractéristiques de transport.

Dans cette thèse, chaque chapitre traite d'un aspect particulier des DEMs. Une grande partie des travaux présentés concernent le développement de la méthode SSP [10], laquelle a été pour la première fois décrite en détail en 2007. Depuis, elle est constamment améliorée et elle nous a permis de mieux comprendre les DEMs et en particulier,

d'étudier certaines relations entre la transmission et la structure moléculaire à l'aide de méthodes simples. Au cours de son développement, la méthode et son implémentation ont été raffinées et une solution analytique, plutôt que numérique, a été établie dans le cadre du modèle de Hückel [11]. Outre SSP, il existe plusieurs autres méthodes pour calculer la conductance d'un DEM tel que présenté dans l'introduction (voir section 1.3.3). L'intérêt de la méthode SSP est qu'elle apporte un point de vue différent et parfois complémentaire à ces dernières. Dans le cadre de la méthode SSP, les potentiels complexes servent à réduire la taille du système infini à un système fini, rigoureusement [12], en remplaçant les contacts infinis par des contacts finis. Un des buts de SSP est d'utiliser les outils déjà disponibles de la DFT pour effectuer des calculs portant sur les propriétés de transmission des DEMs. Il s'agit en quelque sorte de recycler les outils déjà développés et de les rendre utilisables pour l'étude de DEMs. La méthode SSP est compatible avec la DFT puisqu'elle permet de trouver les états stationnaires qui transportent du courant, ce qui est avantageux dans la mesure où le DEM étudié nécessite l'emploi de tels outils. Pour ce faire, la DFT doit être appliquée avec des potentiels et des densités complexes [13, 14].

7.1.1 Aperçu des limites d'applicabilité de la méthode NEGF pour la transmission de DEMs

Dans un premier temps, il faut souligner que la méthode NEGF combinée à la DFT pour le calcul de la transmission est une méthode populaire qui a beaucoup de succès. Cependant, cette méthode ne repose pas sur la théorie de manière rigoureuse, c'est-à-dire que la méthode NEGF utilise des quantités obtenues à l'aide de la DFT sans justifications appropriées. D'autre part, cette méthode ne peut être appliquée à tous les DEMs comme le montrent nos travaux du chapitre 2. Dans ces travaux, nous nous sommes inspirés d'une expérience où se manifeste l'effet de Kondo [15–18] pour calculer la transmission d'un point quantique moléculaire [19] à l'aide de la méthode des fonctions de Green (NEGF) combinée à la DFT [20, 21]. Ceci, dans le but de déterminer dans quelle mesure les approximations à l'échange et à la corrélation incluses dans différentes fonctionnelles de la DFT permettent de décrire cet effet. L'effet de Kondo est

dû à l'interaction entre les électrons de conduction des contacts et un moment magnétique localisé sur le point quantique. Il est caractérisé par un état qui apparaît à l'énergie de Fermi à basse température lorsque le point quantique moléculaire est inséré entre les contacts métalliques. Lors de la formation de cet état, le spin de l'électron localisé sur le point quantique disparaît par l'effet d'écran des électrons des contacts. La présence de cet état est vérifiée expérimentalement en changeant la température ou en appliquant un champ magnétique [16]. Dans le domaine des DEMs, cet état permet la conduction et est accessible aux expériences puisqu'il se situe à l'énergie de Fermi [22]. Le type de système où apparaît cet effet est également intéressant pour le transport spin polarisé [23, 24] et les dispositifs spintroniques [25–29].

Pour notre étude, la molécule candidate du calcul théorique devait être de plus petite taille que le complexe de cobalt du système étudié expérimentalement [18, 30] afin de rendre le calcul moins long tout en préservant les caractéristiques essentielles à l'apparition de l'effet de Kondo. La molécule devait également posséder un nombre impair d'électrons où l'électron non apparié est localisé dans l'espace à proximité des contacts pour avoir un meilleur couplage avec ceux-ci. La molécule candidate choisie fut le cobaltocène, puisqu'il possède un électron célibataire dans une orbitale localisée de type *d* sur l'atome de cobalt et qu'il est composé de peu d'atomes en plus de permettre un bon couplage avec les contacts. Dans notre travail, la présence ou non d'un état à l'énergie de Fermi dans les modélisations DFT dépend de la fonctionnelle utilisée pour l'échange et la corrélation. L'état à l'énergie de Fermi se manifeste avec les fonctionnelles PBE et LSD, alors qu'il est vraisemblablement déplacé à plus hautes énergies avec PBE hybride et totalement absent avec la méthode de Hartree-Fock. Bien que l'état à l'énergie de Fermi soit présent avec certaines fonctionnelles, les fonctionnelles employées dans l'étude se montrent incapables de décrire les états de part et d'autre de l'énergie de Fermi présents expérimentalement [16]. Normalement, il devrait y avoir 3 résonances dans la transmission qui proviennent de 3 états distincts plutôt qu'une seule. L'état à plus basse énergie correspond à un état occupé par un seul électron, vient ensuite l'état de Kondo à l'énergie de Fermi et le niveau doublement occupé à plus haute

énergie. Pour décrire correctement l'effet de Kondo, une approche multiélectronique qui inclut la corrélation entre les électrons de manière explicite, telle que la méthode d'interaction de configuration [31], est nécessaire. De plus, pour s'assurer de la présence et pour mieux caractériser cet effet, il serait utile de modifier la température ou le champ magnétique et de s'intéresser au changement de cet état, puisqu'il dépend de la température et du champ magnétique de manière particulière [16, 32]. D'autres travaux s'intéressant au même phénomène montrent que la DFT reproduit le transport lorsque la température est zéro et que la différence de potentiel est faible pour une jonction d'Anderson [33] dans la mesure où la fonctionnelle d'échange et de corrélation est exacte [34]. Une jonction d'Anderson est un système où les électrons n'interagissent que sur un seul site alors qu'ils sont non interagissant dans les contacts.

7.1.2 Phénomène d'interférence destructive dans la transmission de molécules conjuguées linéaires et aromatiques

Au chapitre 3, nous nous sommes intéressés à la transmission de molécules linéaires possédant un système de liaisons π conjuguées [35] incluant des chaînes ramifiées le long de la chaîne qui relie les contacts. Pour ce faire, nous avons employé la méthode des fonctions de Green dans le cadre de la méthode Hückel. Ce travail a contribué significativement à la compréhension de ce type de DEMs, notamment en démontrant que des effets d'interférence destructive apparaissent aux énergies propres des chaînes ramifiées isolées. L'effet d'interférence décrit dans nos travaux est additif dans le sens que plus il y a de chaînes ramifiées identiques ajoutées à la chaîne principale, plus l'impact sur la transmission est prononcé. De plus, l'effet d'interférence provoqué par l'ajout de chaînes ramifiées est confirmé avec la méthode NEGF combinée à la DFT dans la mesure où la contribution au transport provient principalement du système de liaisons π . À la suite de la publication de nos travaux, le phénomène d'interférence dû aux chaînes ramifiées a été décrit par plusieurs autres auteurs [36–39]. Il est également corroboré par plusieurs travaux du groupe de Ratner [40–42]. Ces derniers emploient le terme « cross-conjugated » pour désigner les chaînes latérales ayant un nombre impair d'atomes de carbone. La conséquence principale d'avoir un nombre impair d'atomes

dans la chaîne latérale est qu'une des interférences destructives se trouve alors à l'énergie de Fermi ou tout près, ce qui rend la détection expérimentale du phénomène plus aisée. La prédiction faite dans cet article est vérifiée expérimentalement, ce qui est remarquable [43–45]. On retrouve également ce phénomène au sujet des points quantiques [46–48] discutés précédemment.

Au chapitre 4 nous nous sommes intéressés au transport dans les systèmes aromatiques. Plus particulièrement, notre travail vise à apporter un éclairage sur les phénomènes d'interférence dans ces systèmes. Pour ce faire, nous avons employé la méthode SSP pour étudier la distribution interne des courants dans les molécules de benzène et de coronène [49]. L'analyse de la distribution interne des courants que nous avons effectuée ajoute une certaine compréhension et aide à mieux décrire le phénomène de transport dans ces systèmes [25] en attribuant une partie des interférences destructives à des courants circulaires qui s'opposent à des énergies spécifiques. L'article qui découle de ce travail est cité parmi ceux qui sont liés aux phénomènes d'interférence dans les systèmes aromatiques [50, 51].

Dans le cas du benzène, on trouve par exemple que lorsque les contacts sont branchés aux positions para, le courant traverse la molécule aux énergies des orbitales moléculaires du benzène avec une transmission parfaite à l'énergie des orbitales dégénérées HOMO et LUMO. Par contre, à ces mêmes énergies lorsque les contacts sont branchés aux positions ortho et méta, on observe des effets d'interférence destructive. Le comportement est toutefois différent à l'énergie de Fermi où les contacts branchés en para et en ortho sont associés à une conduction partielle alors que ceux branchés en méta sont plutôt associés à une conduction nulle. L'absence du phénomène d'interférence destructive dans le cas du benzène branché en para est due à la symétrie des connexions. Dans ce cas, la dégénérescence des orbitales HOMO et LUMO du benzène est levée avec l'ajout des contacts. Une des orbitales obtenues contribue à une transmission de 1 alors que l'autre n'y contribue pas du tout. Dans le cas des branchements en ortho et méta, les orbitales sont également dégénérées, mais la transmission est de 0 à l'énergie

des orbitales dégénérées du benzène sans les contacts. Ces observations sont en accord avec les règles de substitution électrophile pour le benzène en chimie organique où un groupement orienteur favorise une substitution en ortho et en para ou en méta dépendamment du caractère électroattracteur ou électrodonneur du groupement orienteur [51]. Les effets d'interférences prédits et observés [43, 44, 52, 53] dans la transmission électronique de molécules aromatiques décrits ici sont intimement liés à des courants circulant dans des directions opposées de part et d'autre de l'énergie où apparaît l'interférence destructive. On observe que la direction de celui-ci (horaire et antihoraire) varie de part et d'autre de l'énergie à laquelle apparaît l'interférence destructive dans le spectre de transmission. Cependant, nous n'avons pas trouvé de règle simple pour prédire le sens horaire ou antihoraire du courant aux énergies proches de ces interférences.

Pour la molécule de coronène, on observe essentiellement les mêmes effets d'interférence destructive que pour le benzène déjà discuté. À part ces interférences qui apparaissent aux énergies des orbitales dégénérées, on observe également des interférences entre certains niveaux d'énergie du coronène isolé. Ce phénomène est également présent à l'énergie de Fermi du benzène connecté en méta discuté précédemment et il est associé au changement de direction du courant circulaire. Dans ce cas, ce sont les traînes des différentes résonances avoisinantes ayant des courants circulant dans des directions opposées qui se rejoignent pour donner une transmission nulle. Ces résultats sont d'ailleurs corroborés dans un travail plus récent [54].

Les courants circulaires [55–57] sont omniprésents dans les systèmes aromatiques à diverses énergies [58] et sont potentiellement mesurables expérimentalement [59, 60]. Ils sont similaires à ceux présents en résonance magnétique nucléaire [61] où ils sont importants à considérer pour expliquer le phénomène de blindage et déblindage dans les molécules qui possèdent des cycles aromatiques. Dans notre étude la magnitude de ces courants est totalement indépendante de la transmission totale du courant qui traverse le système [58], ce qui peut les rendre dans certains cas potentiellement mesurable expérimentalement et exploitable dans un DEM par leur champ magnétique.

Dans nos travaux, la méthode employée pour évaluer la grandeur de ce champ vient de la théorie classique des champs et un article spécifique sur la question de la mesure de champ magnétique dans des circuits moléculaires mentionne que ce n'est pas une approche qui donne une estimation quantitative [62]. Pour être quantitative, l'approche doit plutôt être quantique.

Au chapitre 5, le but est de mieux cerner les propriétés moléculaires qui gouvernent la transmission. Dans cette optique, la théorie des perturbations est appliquée à la méthode SSP pour le problème de la transmission d'un DEM. Nous trouvons des équations simples au premier et deuxième ordre pour la transmission du DEM [63] en traitant les potentiels complexes comme des perturbations à la molécule isolée.

Nous utilisons la molécule diatomique comme point de départ pour notre analyse et nous trouvons qu'au premier ordre, c'est la densité au point de branchement de la molécule qui est le principal indice d'une bonne conduction. Celle-ci étant branchée avec des contacts homogènes à une dimension où chaque contact est lié à un seul endroit sur la molécule. Les équations et la courbe de transmission obtenue sont valables dans la mesure où les densités calculées proviennent d'orbitales non-dégénérées et que le couplage entre les contacts est suffisamment faible pour que les résonances soient séparées. Dans le but d'éliminer l'influence de la structure de bande des contacts, nous utilisons l'approximation de large bande, ce qui a pour effet de simplifier davantage les équations pour le premier et deuxième ordre.

Parmi nos observations, nous trouvons entre autres que les équations pour la transmission au premier ordre capturent l'essentiel de la transmission et que les corrections apportées par le deuxième ordre sont faibles. Si nous gardons les termes jusqu'au deuxième ordre, nous trouvons que la correction est déterminée par la polarisabilité [72] (au sens de Coulson). Nous notons également que des densités symétriques avec les mêmes couplages vont produire une transmission de 1 à l'énergie de l'orbitale moléculaire. Nous déduisons aussi à partir des équations que pour que la transmission

atteigne 1 pour un diatomique hétéronucléaire, il est possible de compenser une asymétrie dans la densité aux points de branchement de la molécule par une asymétrie proportionnellement inverse à celle-ci des couplages entre la molécule et les contacts. De plus, les résultats obtenus nous permettent de proposer une explication qualitative simple concernant la transmission d'une molécule aromatique employée dans une expérience [53]. Dans ce cas particulier, les contacts sont branchés sur des groupements aromatiques de types benzène et une grande différence dans la transmission est observée selon la position para et méta du branchement des contacts. Cette situation est analogue à celle concernant le phénomène d'interférence destructive décrit précédemment et ici nous offrons un point de vue complémentaire. Nous constatons que pour l'orbitale HOMO et LUMO, la densité électronique au point de branchement est largement supérieure lorsque le branchement est en para par rapport à celui en méta. Comme la transmission dépend directement de la densité au point de contact au premier ordre, nous concluons que la transmission pour le cas para est largement supérieure à celle du cas méta. Cet exemple démontre bien que la structure moléculaire a un impact déterminant sur la transmission d'un DEM. Dans ce travail, nous avons également étudié la transmission du radical pentadiényl et au premier ordre, on obtient exactement la même transmission que celle calculée par les fonctions de Green lorsque l'orbitale moléculaire est à l'énergie de Fermi.

La contribution importante de ce travail est de relier la transmission à la densité au point de branchement de la molécule au premier ordre et à la polarisabilité au même point, au deuxième ordre. Ceci fait en sorte que l'on peut prédire la courbe de transmission en analysant la densité électronique à la position de branchement avec les contacts à l'aide des orbitales moléculaires. Ces règles qualitatives simples constituent un point de référence pour valider d'autres méthodes pour le calcul la transmission. Cependant, ceci n'est valide que dans la limite de faible couplage avec les contacts, c'est-à-dire lorsque les résonances dans le spectre de transmission sont bien séparées.

Les effets d'interférence sont communs dans les DEMs [51, 64, 65] et ils peuvent en

principe être exploités pour l'élaboration d'un DEM fonctionnel puisqu'ils affectent le spectre de transmission de manière prévisible. En choisissant soigneusement la structure du système conjugué π , il devient possible de produire de grandes variations de la transmission pour de faible changement d'énergie des niveaux à proximité de l'énergie de Fermi. Cette dernière propriété est désirable pour la conception d'un détecteur [66] par exemple. Il est toutefois important de pouvoir modifier la position des résonances pour pouvoir l'exploiter. Il existe quelques pistes en ce sens dont une qui permet de modifier l'énergie à laquelle apparaissent les résonances en employant une grille (« gate ») [67, 68]. Une autre méthode consiste à étirer ou compresser mécaniquement la jonction moléculaire [30, 69]. Alors que d'autres systèmes permettent la modulation de la transmission en ayant une portion de la molécule qui effectue une rotation, ce qui change la conjugaison du système π [70, 71]. Bref, la connaissance des relations qui relie la conductance à la structure d'un DEM est essentielle à son élaboration [50, 72].

7.1.3 Améliorations apportées à la méthode SSP

Aux chapitres 3, 4 et 5, nous avons étudié la transmission pour un seul canal de conduction dans les contacts. Par la suite, au chapitre 6 [73], la méthode SSP est étendue à plusieurs canaux pour traiter davantage de systèmes. Les contacts employés consistent en deux chaînes monoatomiques homogènes parallèles couplées entre elles. Chacune des chaînes est branchée à un point différent sur la molécule, ce qui constitue une nouveauté par rapport aux systèmes étudiés précédemment. La technique employée pour développer la méthode à plusieurs canaux est similaire à celle utilisée pour un seul canal, cependant des défis particuliers liés à l'ajout d'autres canaux et aux multiples points de branchement ont dû être relevés. En particulier, la phase relative entre les deux ondes des contacts devient importante pour obtenir les canaux propres. Nous avons donc développé un algorithme permettant de trouver les canaux propres et l'avons ensuite utilisé pour calculer la transmission électronique de divers systèmes conjugués.

Dans un premier temps, nous avons étudié le contact seul, c'est-à-dire les deux chaînes

homogènes couplées entre elles. Nous trouvons que pour ce système, il y a des oscillations spatiales dans la distribution du courant. Plus précisément, le courant dans le sens longitudinal et transversal varie le long de la chaîne pour un état de conduction donné (à une énergie fixe), mais le courant total dans le sens longitudinal reste constant. Ces oscillations sont une conséquence de la présence d'un battement qui provient de deux ondes ayant des fréquences légèrement différentes dans le sens longitudinal. L'onde à plus haute fréquence est dans l'état fondamental au niveau transversal tandis que l'autre est dans l'état transversal excité. Lang a étudié un cas similaire où deux chaînes de carbones sont approchées et il a évalué l'impact de ce couplage au moyen de la DFT [74].

Dans le but d'étudier les conséquences de ces nouveaux contacts avec plusieurs points de branchement, nous avons branché le phénylbutadiène à ces contacts de manière symétrique. On observe dans ce cas des effets d'interférence où un des deux canaux propres est bloqué alors que l'autre est ouvert, ce qui fait qu'un phénomène d'interférence destructive n'empêche pas nécessairement toute transmission comme dans le cas à un seul canal. En branchant le phénylbutadiène de manière asymétrique, en plus des interférences, on observe un transfert d'excitation transversale à longitudinal à l'énergie de Fermi.

Dans un autre ordre d'idée, la méthode SSP à plusieurs canaux est compatible avec les méthodes CI et DFT pour le calcul de la transmission électronique puisque nous avons adopté les canaux propres comme fonction d'onde dans les contacts. Dans le contact de gauche, nous avons une onde réfléchie qui est le complexe conjugué de l'onde incidente. Le défi est de trouver ces canaux propres qui ont l'avantage de nous éviter de considérer les ondes réfléchies dans d'autres canaux de conduction en plus d'être compatibles avec les méthodes CI et DFT. L'étude de l'extension de la méthode SSP à plusieurs canaux a été développée et étudiée indépendamment par Dumont [75]. Ce dernier utilise une approche différente et il trouve la transmission de systèmes dans le cadre de la méthode Hückel. Il n'est toutefois pas possible d'utiliser la version de Dumont avec la DFT ou CI.

7.1.4 Apport de la théorie des graphes

En raison de la simplicité des équations obtenues dans le modèle Hückel, la transmission de DEMs à l'aide de la méthode SSP a été étudiée de manière importante à l'aide de la théorie des graphes par Fowler, Pickup et ses collaborateurs. Entre autres, ils ont trouvé une expression simple pour la transmission $T(E)$ [76] à partir de laquelle il dérive des règles de sélection [77], c'est-à-dire des règles qui permettent de déterminer si une molécule conjuguée conduit ou non à l'énergie de Fermi selon le branchement des contacts. Leurs résultats corroborent les nôtres au chapitre 5 concernant la molécule branchée en para et en méta où la première configuration est conductrice et la seconde, non conductrice. La théorie des graphes permet également d'apporter un autre point de vue pour mieux comprendre les interférences destructives dans la molécule ayant des chaînes ramifiées [78]. Aussi, les équations pour la transmission électronique dérivées de la théorie des graphes permettent de trouver des molécules conjuguées équiconductrices, c'est-à-dire qu'elles ont la même transmission tout en ayant des structures différentes [79]. D'ailleurs, certains calculs plus sophistiqués ont été réalisés pour des molécules équiconductrices et la méthode NEGF combinée à la DFT confirme les résultats obtenus au niveau d'Hückel lorsque le couplage avec les contacts est faible [80]. Lorsque ce dernier devient plus fort, le système est moins bien décrit par l'Hamiltonien Hückel et des différences apparaissent. L'équipe de Fowler s'est également intéressée à la conduction dans le graphène en employant la théorie des graphes combinée avec la méthode SSP au niveau Hückel [81]. Ils ont également démontré que la méthode des fonctions de Green et la méthode SSP donnent une expression pour la transmission qui est équivalente dans l'approximation Hückel [82]. Un article plus récent combine la méthode SSP et la théorie des graphes pour trouver que la plupart des fullerènes sont des omniconducteurs, autrement dit, qu'ils conduisent le courant à l'énergie de Fermi peu importe où sont branchés les contacts [83]. En plus d'apporter une meilleure compréhension et description du phénomène de conduction dans les DEMs, la théorie des graphes telle que l'emploi Fowler permet le calcul efficace et rapide de nombreux DEMs différents.

7.2 Perspectives générales

L'ensemble du travail effectué vise à explorer les propriétés conductrices des molécules branchées à des contacts nanométriques. Il a aussi pour but d'expliquer les résultats d'expériences réalisées sur de tels systèmes et d'en proposer de nouvelles. Les travaux présentés ici forment la base à partir de laquelle peuvent être élaborés d'autres projets qui traitent plus profondément du problème de la transmission des DEMs.

7.2.1 Intérêt de la méthode SSP

Les méthodes plus sophistiquées pour le calcul de la transmission telles que la méthode qui emploie les fonctions de Green ou la TDDFT peuvent rendre difficile l'établissement de liens entre les propriétés conductrices calculées et les ingrédients de base de la méthode employée qui sont responsables de celles-ci. La méthode SSP vise entre autres à combler cette lacune en bâtissant un modèle très simple auquel sont ajoutés les éléments suspectés de produire certaines caractéristiques de la transmission dans le but d'identifier les éléments de la théorie qui sont directement impliqués dans les résultats expérimentaux. Par exemple, les molécules possédant un système π montrent certains patrons d'interférence dans la transmission et ceux-ci sont dus à la manière dont sont disposés les atomes dans la structure. Dans cet exemple, nous n'avons pas besoin de traiter les électrons de coeur des atomes de la structure pour en arriver à observer les interférences dans la transmission. Nous pouvons donc conclure que les effets d'interférence observés ne proviennent pas de cet élément et que celui-ci joue un rôle tout à fait secondaire dans l'apparition de ce phénomène. Aussi, les différentes méthodes de calcul de la transmission telles que mentionnées ci-haut peuvent être validées entre elles en comparant les résultats pour un même système. C'est en comparant les méthodes qui incluent différents aspects de la théorie entre elles qui nous permet de renforcer la confiance que nous avons en ces méthodes. La méthode SSP contribue donc à ajouter une certaine confiance dans l'application des autres méthodes.

Un des nombreux avantages à travailler avec une méthode simple comme la méthode

SSP combinée avec Hückel, est qu'elle permet d'effectuer un grand nombre de calculs rapidement [83] pour découvrir de potentiels DEMs aux propriétés intéressantes qui peuvent ensuite être étudié à l'aide de méthodes plus sophistiquées. De plus, la méthode Hückel se prête particulièrement bien au traitement des systèmes π [84] et donc de la structure du graphène, un matériau aux propriétés électroniques intéressantes [85, 86]. D'ailleurs, un article récent démontre que la transmission à zéro voltage pour des morceaux finis de graphène (quelques unités hexagonales) peut être calculée analytiquement sans ordinateur [87].

7.2.2 Limites de la méthode Hückel

La majorité des travaux présentés ici utilisent le modèle Hückel. Il est toutefois important d'indiquer quelques limites de cette approche. Par exemple, si l'on veut étudier l'effet du champ électrique sur la conduction des DEMs, on doit avoir une description plus détaillée des champs et de la réorganisation des électrons dans la molécule en présence d'un champ. L'approche Hückel est totalement inappropriée dans ce cas, car les valeurs des intégrales de résonance β et celles qui correspondent à l'attraction des électrons avec les noyaux α sont fixés (voir section 1.3.1 de l'introduction). Ces paramètres ne tiennent pas compte de la réorganisation des électrons à la suite d'une perturbation de l'environnement par un champ électrique. Mis à part l'emploi d'approximations à l'échange et à la corrélation dans les fonctionnelles utilisées au chapitre 2, dans les travaux présentés ici nous avons largement exclu ces éléments. Ceux-ci peuvent être importants pour les calculs quantitatifs de la transmission [88]. La corrélation devient notamment importante lorsque l'énergie cinétique des électrons est faible. Aussi, il a été démontré que les effets de corrélation entre les électrons de la molécule et ceux des contacts sont importants et affectent la transmission en modifiant l'énergie à laquelle les résonances apparaissent [89]. La réorganisation des électrons due aux champs électriques et l'échange et la corrélation sont pris en compte avec la méthode Hartree-Fock et la méthode d'interaction de configuration (CI), respectivement. Il est également possible d'inclure l'interaction entre les électrons en utilisant l'hamiltonien Hubbard dans le calcul de la transmission d'un DEM [23, 90].

Aussi, le modèle Hückel ne traite pas les autres orbitales atomiques telles que les s et les d qui sont très présentes dans beaucoup de systèmes. On doit donc généralement utiliser des méthodes plus sophistiquées qui incluent suffisamment de fonctions de bases pour décrire de manière plus détaillée et complète les DEMs étudiés expérimentalement. Toutefois, il est utile de garder à l'esprit que l'utilisation de méthodes plus complètes a pour conséquence de complexifier le modèle, ce qui peut nuire à l'établissement de lien entre les ingrédients essentiels à la description d'un DEM et ceux qui le sont moins. Il devient donc important de bien cibler ce que l'on cherche à découvrir pour sélectionner l'approche la plus convenable.

7.2.3 Perspectives associées à la DFT dans nos travaux

Le chapitre 2, nous invite à améliorer les fonctionnelles de la densité pour mieux décrire le phénomène de transport au niveau de la DFT. Plus particulièrement, la description de la corrélation qui est une composante essentielle à la reproduction de l'effet de Kondo dans les simulations doit être améliorée. Il y a aussi des améliorations à apporter au niveau de l'implémentation de la DFT, puisqu'il a été observé que le changement des fonctions de base peut faire varier la transmission d'un ordre de magnitude pour un DEM donné [91]. Un article mentionne toutefois qu'il est possible que cette grande différence provienne d'erreurs commises dans la partition des fonctions de base lors de la procédure de découpage du système en sections [92]. Un autre article propose l'explication que cet excès de transmission provient de la symétrie des densités dans les contacts de gauche et de droite ainsi que d'un couplage artificiel dû au spin des électrons des contacts [93].

7.2.4 Perspectives associées aux effets d'interférence et aux règles simples établies pour la transmission de DEMs

Les chapitres 3 et 4 décrivent les effets d'interférence dans la transmission dus à l'ajout d'une chaîne ramifiée dans les systèmes π linéaires et les molécules aromatiques, respectivement. Nous pensons qu'avec la connaissance des impacts sur la transmission

de ces éléments structuraux sur la molécule, nous sommes plus en mesure de concevoir des DEMs avec une courbe de transmission souhaitée. D'une manière plus pratique, il serait utile d'établir une liste de chaînes ramifiées qui ont des énergies proches du niveau de Fermi pour être en mesure d'exploiter pleinement cet effet dans l'élaboration de DEMs fonctionnels. En raison de la nature des effets produits par les chaînes ramifiées et l'ampleur de leurs impacts sur la transmission, il ne serait pas étonnant de voir cet élément structurel dans de futurs DEMs.

Au chapitre 5, nous avons établi des règles simples qui permettent de prédire la transmission à l'aide de propriétés moléculaires. Nous pensons que ces règles vont s'avérer utiles pour mieux comprendre la transmission dans les DEMs et nous aident à valider d'autres modèles plus complets dans la limite de faible couplage entre la molécule et les contacts.

7.2.5 Perspectives associées à l'extension de la méthode SSP à plusieurs canaux

Au chapitre 6, la méthode peut être améliorée de sorte que les canaux soient trouvés plus efficacement et pour plus de deux canaux. Il serait aussi intéressant de vérifier comment l'approche de Dumont peut être employée pour simplifier l'algorithme que nous avons développé. D'autre part, il y a certainement des rapprochements à faire avec les articles qui traitent de multiples connexions avec des contacts sur une molécule [94–96]. En principe, dans la limite où le couplage transversal β_t dans le contact tend vers 0, on retrouve des chaînes d'atomes homogènes branchées à plusieurs endroits sur la molécule, ce qui est tout à fait équivalent à ce qui se fait dans beaucoup d'autres travaux [97–101]. On peut imaginer également que des informations complémentaires peuvent être extraites dans les expériences STM s'il y a plusieurs points de branchement avec le système étudié sur la surface. Ces nouvelles informations proviendraient essentiellement des nouveaux phénomènes tels que les interférences présentent lorsqu'il existe plusieurs parcours différents entre les électrodes. Par contre, ceci requiert du côté expérimental, une très bonne connaissance de la pointe utilisée puisque la transmission est grandement affectée par de petits changements dans la position des électrodes. Les

expériences visant à caractériser au niveau atomique la pointe employée lors des expériences de STM et d'AFM constituent un pas dans la bonne direction afin d'améliorer nos connaissances de la géométrie des DEMs étudiés [102–104].

7.2.6 Nature statistique des expériences et spectroscopie de DEM individuel

La géométrie des contacts est largement inconnue dans les expériences avec les DEMs, étant donné la difficulté de créer deux DEMs ayant la même géométrie. Ceci est un obstacle à l'amélioration de notre compréhension de ces systèmes et il a pour conséquence que plusieurs expériences sur les DEMs sont de nature statistique [1]. Une manière de contourner ce problème est de faire une analyse statistique de plusieurs DEMs préparés de la même manière [37]. Toutefois, on gagne peu de nouvelles connaissances sur chaque DEM individuel de cette façon. Malgré tout, certains systèmes sont moins sensibles aux fluctuations statistiques comme les molécules avec le groupement amine aux extrémités d'une série de molécules de type alcane [105]. Il serait intéressant de voir si cette propriété se transpose aussi pour les molécules conjuguées. Pour l'étude de DEM individuel, il existe des expériences de spectroscopie qui s'intéressent aux changements d'énergies dus aux interactions avec les vibrations lorsque le DEM est mis sous tension [26, 106–108]. Dans nos travaux sur la transmission des DEMs, les interactions entre les vibrations moléculaires et les électrons, qui donnent lieu à des effets inélastiques [37], n'ont pas été étudiées. Ces dernières peuvent parfois jouer un rôle important dans la conduction d'un DEM [109, 110].

7.2.7 Autres types de DEMs et aspects à considérer dans leur étude

Les études à propos des DEMs sont variées et ne se limitent pas à ce qui est présenté ici. Il existe entre autres une certaine classe de molécule, les interrupteurs photosensibles, qui sont étudiés avec intérêt parce qu'ils ont la propriété de changer de structure par excitation photonique et ce changement peut grandement affecter la conductance [111] comme nous l'avons mentionné. De plus pour certains de ces interrupteurs, la géométrie des contacts et de l'interface a un impact significatif sur la transmission de ces DEMs, de telle sorte qu'ils doivent être décrits adéquatement par le modèle

[112]. Une autre classe intéressante est les points quantiques moléculaires [19] avec un nombre impair d'électrons qui pourraient éventuellement servir de filtre polarisant pour le spin.

Dans un autre ordre d'idée, de faibles changements dans le niveau d'énergie de la molécule peuvent modifier la transmission significativement. Il devient donc important pour avoir des calculs quantitatifs de bien comprendre l'effet de l'interaction entre l'électrode et la molécule pour décrire la transmission d'un DEM [7, 26]. De plus, il a été démontré que la description de l'interface contact-molécule est importante pour la transmission, particulièrement lorsqu'il s'agit de petites molécules [113]. Afin de tenir compte de l'effet de l'interface entre la molécule et les contacts, quelques atomes des contacts sont généralement inclus dans la molécule, ce qui constitue la supermolécule comme indiqué au chapitre 2. Dans les autres chapitres, la supermolécule est toutefois équivalente à la molécule, puisque nous nous intéressons particulièrement à l'impact de la molécule sur la transmission. Dans le cas où l'interface molécule-contact nous aurait intéressés, nous aurions inclus quelques atomes du contact dans la supermolécule. Bien que nous ayons employé des contacts simples dans le cadre de notre travail, les effets trouvés ici sont robustes, ce qui nous laisse croire que le niveau de description des contacts dans nos travaux ne remet pas en doute nos conclusions. Par contre, pour obtenir des résultats plus quantitatifs, d'autres méthodes plus sophistiquées doivent être employées en plus d'effectuer un traitement adéquat des contacts et de l'interface contacts-molécule.

7.2.8 Considérations pratiques et utilité réelle des DEMs

Il existe un grand défi technique à la réalisation d'un appareil électronique basé sur les DEMs même si nous possédons une molécule aux propriétés intéressantes. Un tel appareil contient généralement des millions, voire des milliards de ces éléments électroniques de base. Le défi devient alors d'arriver à les agencer de manière contrôlée pour en faire un appareil. Une approche ascendante (« bottom-up ») risque fortement d'être plus appropriée dans la construction de ce type d'appareils contrairement à l'ap-

proche descendante (« top-down ») présentement privilégié dans le domaine des semi-conducteurs. Dans cette optique, de nouveaux développements devront être réalisés pour faciliter l'agencement de nombreux dispositifs.

Mise à part la fabrication éventuelle d'un DEM fonctionnel pour un usage pratique, les DEMs sont utiles pour étudier la physique à l'échelle nanométrique comme l'effet Kondo dû à la corrélation forte entre les électrons [16] et aussi le blocage de Coulomb [22]. Ce dernier apparaît lorsqu'un électron d'un contact ne peut pas se déplacer sur le point quantique à cause de la répulsion électronique. Il se manifeste par une série de saut dans la conductance lorsque le voltage est graduellement augmenté.

7.2.9 Mot de la fin

Le domaine de l'électronique moléculaire se situe aux frontières de la chimie et de la physique et par conséquent, il est particulièrement intéressant pour la compréhension fondamentale du comportement quantique des particules dans les systèmes confinés ainsi que pour de futures applications électroniques. Dans notre étude, nous avons réussi à construire un modèle pour l'étude bien spécifique des DEMs. Nous avons montré que la méthode SSP est utile malgré les approximations employées. Nous pensons également qu'il reste beaucoup d'opportunité de développement pour la méthode SSP, notamment son extension avec la DFT pour effectuer des calculs plus quantitatifs.

De manière générale, les modèles servent à améliorer notre compréhension des divers phénomènes de la nature. Il sera donc toujours pertinent et utile d'avoir des modèles simples puisque notre compréhension est, somme toute, directement reliée à notre capacité à interpréter les modèles que nous construisons et ce peu importe le domaine d'étude.

7.3 Bibliographie

- [1] M. Ratner, *Nature nanotechnology*, **8**, 378 (2013).
- [2] S. V. Aradhya and L. Venkataraman, *Nature nanotechnology*, **8**, 399 (2013).
- [3] F. Leonard and A. A. Talin, *Nature nanotechnology*, **6**, 773 (2011).
- [4] S. Tsukamoto, Y. Egami, and T. Ono, *Journal of computational and theoretical nanoscience*, **6**, 2521 (2009).
- [5] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Advanced materials*, **15**, 353 (2003).
- [6] N. Kobayashi, M. Brandbyge, and M. Tsukada, *Physical review B*, **62**, 8430 (2000).
- [7] M. Zhuang and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **120**, 4921 (2004).
- [8] M. Ernzerhof and M. Zhuang, *International journal of quantum chemistry*, **101**, 557 (2005).
- [9] E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Nanoscale research letters*, **1**, 91 (2006).
- [10] F. Goyer, M. Ernzerhof and M. Zhuang, *Journal of chemical physics*, **126**, 144104 (2007).
- [11] M. Ernzerhof, *Journal of computational physics*, **127**, 204709 (2007).
- [12] M. Ernzerhof and M. Zhuang, *Journal of chemical physics*, **119**, 4134 (2003).
- [13] M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **125**, 124104 (2006).
- [14] Y. Zhou and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **136**, 094105 (2012).
- [15] G. I. Luiz, E. Vernek, L. Deng, K. Ingersent, and E. V. Anda, *Physical review B*, **87**, 075408 (2013).

- [16] G. D. Scott and D. Natelson, *ACS nano*, **4**, 3560 (2010).
- [17] W. Liang, M. Shores, M. Bockrath, J. Long, and H. Park, *Nature*, **417**, 725 (2002).
- [18] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Nature*, **417**, 722 (2002).
- [19] M. Zhuang, P. Rocheleau, and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **122**, 154705 (2005).
- [20] Y. Meir and N. Wingreen, *Physical review letters*, **68**, 2512 (1992).
- [21] Y. Xue, S. Datta, and M. Ratner, *Chemical physics*, **281**, 151 (2002).
- [22] N. Agrait, A. Yeyati, and J. van Ruitenbeek, *Physics reports-review section of physics letters*, **377**, 81 (2003).
- [23] A. Goker, F. Goyer, and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **129**, 194901 (2008).
- [24] R. Liu, S.-H. Ke, W. Yang, and H. U. Baranger, *Journal of chemical physics*, **127**, 141104 (2007).
- [25] C. Herrmann, G. C. Solomon, and M. A. Ratner, *Journal of chemical physics*, **134**, 224306 (2011).
- [26] M. Shiraishi and T. Ikoma, *Physica E-low-dimensional systems & nanostructures*, **43**, 1295 (2011).
- [27] S. Sanvito, *Chemical society reviews*, **40**, 3336 (2011).
- [28] J. ShangDa, K. Goss, C. Cervetti, and L. Bogani, *Science China-chemistry*, **55**, 867 (2012).
- [29] A. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Nature materials*, **4**, 335 (2005).

- [30] J. J. Parks, A. R. Champagne, T. A. Costi, W. W. Shum, A. N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P. S. Cornaglia, A. A. Aligia, C. A. Balseiro, G. K.-L. Chan, H. D. Abruna, and D. C. Ralph, *Science*, **328**, 1370 (2010).
- [31] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models 2nd Ed.*, Wiley, 2004.
- [32] Y. Zhang, S. Kahle, T. Herden, C. Stroh, M. Mayor, U. Schlickum, M. Ternes, P. Wahl, and K. Kern, *Nature Communications*, **4**, 2110 (2013).
- [33] P. W. Anderson, *Physical review*, **124**, 41 (1961).
- [34] J. P. Bergfield, Z.-F. Liu, K. Burke, and C. A. Stafford, *Physical review letters*, **108**, 066801 (2012).
- [35] M. Ernzerhof, M. Zhuang, and P. Rocheleau, *Journal of chemical physics*, **123**, 134704 (2005).
- [36] D. Brisker, I. Cherkes, C. Gnodtke, D. Jarukanont, S. Klaiman, W. Koch, S. Weissman, R. Volkovich, M. C. Toroker, and U. Peskin, *Molecular physics*, **106**, 281 (2008).
- [37] T. Markussen, R. Stadler, and T. K., *Nano letters*, **10**, 4260 (2010).
- [38] R. Colleparado-Guevara, D. Walter, D. Neuhauser, and R. Baer, *Chemical physics letters*, **393**, 367 (2004).
- [39] Z. Z. Sun, R. Q. Zhang, W. Fan, and X. R. Wang, *Journal of applied physics*, **105**, 043706 (2009).
- [40] D. Q. Andrews, G. C. Solomon, R. H. Goldsmith, T. Hansen, M. R. Wasielewski, R. P. Van Duyne, M. A. Ratner, *Journal of physical chemistry C*, **112**, 16991 (2008).
- [41] G. C. Solomon, D. Q. Andrews, R. H. Goldsmith, T. Hansen, M. R. Wasielewski, R. P. Van Duyne, M. A. Ratner, *Journal of the american chemical society*, **130**, 17301 (2008).

- [42] G. C. Solomon, D. Q. Andrews, T. Hansen, R. H. Goldsmith, M. R. Wasielewski, R. P. Van Duyne, M. A. Ratner, *Journal of chemical physics*, **129**, 054701 (2008).
- [43] C. M. Guedon, H. Valkenier, T. Markussen, K. S. Thygesen, J. C. Hummelen, and S. J. van der Molen, *Nature nanotechnology*, **7**, 304 (2012).
- [44] C. R. Arroyo, S. Tarkuc, R. Frisenda, J. S. Seldenthuis, C. H. M. Woerde, R. Eelkema, F. C. Grozema, and S. J. van der Zant, *Angewandte chemie-international edition*, **52**, 3152 (2013).
- [45] H. Valkenier, C. M. Guedon, T. Markussen, K. S. Thygesen, S. Kristian, S. J. van der Molen, and J. C. Hummelen, *Physical chemistry chemical physics*, **16**, 653 (2014).
- [46] P. Orellana, F. Dominguez-Adame, I. Gomez, and M. de Guevara, *Physical review B*, **67**, 085321 (2003).
- [47] P. Orellana, M. de Guevara, and F. Dominguez-Adame, *Physica E-low-dimensional systems & nanostructures*, **25**, 384 (2005).
- [48] K. Kobayashi, H. Aikawa, A. Sano, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Physical review B*, **70**, 035319 (2004).
- [49] M. Ernzerhof, H. Bahmann, F. Goyer, M. Zhuang, and P. Rocheleau, *Journal of chemical theory and computation*, **2**, 1291 (2006).
- [50] S. K. Maiti, *Physics letters A*, **366**, 114 (2007).
- [51] T. Hansen, G. C. Solomon, D. Q. Andrews, and M. A. Ratner, *Journal of chemical physics*, **131**, 194704 (2009).
- [52] S. Ballmann, R. Haertle, P. B. Coto, M. Elbing, M. Mayor, M. R. Bryce, M. Thoss, and H. B. Weber, *Physical review letters*, **109**, 056801 (2012).
- [53] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hanisch, D. Beckmann, and M. Fischer *Angewandte chemie-international edition*, **42**, 5834 (2003).

- [54] G. C. Solomon, C. Herrmann, T. Hansen, V. Mujica, and M. A. Ratner, *Nature chemistry*, **2**, 223 (2010).
- [55] P. Lazzeretti, *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, **36**, 1 (2000).
- [56] M. Randić, M. Nović, M. Vracko, D. Vukicević, and D. Plavšić, *International journal of quantum chemistry*, **112**, 972 (2012).
- [57] J. Gomes and R. Mallion, *Chemical reviews*, **101**, 1349 (2001).
- [58] D. Rai, O. Hod, and A. Nitzan, *Journal of physical chemistry C*, **114**, 20583 (2010).
- [59] D. Rai, O. Hod, and A. Nitzan, *Journal of physical chemistry letters*, **2**, 2118 (2011).
- [60] D. Rai, O. Hod, and A. Nitzan, *Physical review B*, **85**, 155440 (2012).
- [61] Friebolin. H., *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, WILEY-VCH, 1998.
- [62] M. Cini, E. Perfetto, and G. Stefanucci, *Physical review B*, **81**, 165202 (2010).
- [63] P. Rocheleau and M. Ernzerhof, *Journal of computational physics*, **130**, 184704 (2009).
- [64] S. K. Maiti, *Organic electronics*, **8**, 575 (2007).
- [65] S. Wohlthat, G. C. Solomon, N. S. Hush, and J. R. Reimers, *Theoretical chemistry accounts*, **130**, 815 (2011).
- [66] D. R. Kauffman and A. Star, *Angewandte chemie-international edition*, **47**, 6550 (2008).
- [67] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee, *Nature*, **462**, 1039 (2009).
- [68] A. Ghosh, T. Rakshit, and S. Datta, *Nano letters*, **4**, 565 (2004).

- [69] C. Bruot, J. Hihath, and N. Tao, *Nature nanotechnology*, **7**, 35 (2012).
- [70] K. Dou, A. De Sarkar, C. Wang, and R. Zhang, *Journal of physical chemistry C*, **115**, 13911 (2011).
- [71] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nature*, **442**, 904 (2006).
- [72] Z. H. Zhang, Z. Yang, J. H. Yuan, H. Zhang, X. Q. Ding, and M. Qiu, *Journal of chemical physics*, **129**, 094702 (2008).
- [73] P. Rocheleau and M. Ernzerhof, *Journal of computational physics*, **137**, 174112 (2012).
- [74] N. Lang and P. Avouris, *Physical review B*, **62**, 7325 (2000).
- [75] R. S. Dumont, *Journal of chemical physics*, **134**, 044119 (2011).
- [76] B. T. Pickup and P. W. Fowler, *Chemical physics letters*, **459**, 198 (2008).
- [77] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, and W. Myrvold, *Journal of chemical physics*, **131**, 044104 (2009).
- [78] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, and T. Pisanski, *Journal of chemical physics*, **130**, 174708 (2009).
- [79] P. W. Fowler, B. T. Pickup, and T. Z. Todorova, *Chemical physics letters*, **465**, 142 (2008).
- [80] Y. X. Zhou and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **132**, 104706 (2010).
- [81] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, and W. Myrvold, *Journal of chemical physics*, **131**, 244110 (2009).
- [82] P. W. Fowler, B. T. Pickup, and T. Z. Todorova, *Pure and applied chemistry*, **83**, 1515 (2011).

- [83] P. W. Fowler, B. T. Pickup, T. Z. Todorova, R. De Los Reyes, and I. Sciriha, *Chemical physics letters*, **568-569**, 33 (2008).
- [84] M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **135**, 014104 (2011).
- [85] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Reviews of modern physics*, **81**, 109 (2009).
- [86] M. Ernzerhof and F. Goyer, *Journal of chemical theory and Computation*, **6**, 1818 (2010).
- [87] D. Mayou, Y. Zhou, and M. Ernzerhof, *Journal of physical chemistry C*, **117**, 7870 (2013).
- [88] J. S. Evans, O. A. Vydrov, and T. Van Voorhis, *Journal of chemical physics*, **131**, 034106 (2009).
- [89] M. Szeplieniec, I. Yeriskin, and J. C. Greer, *Journal of chemical physics*, **138**, 144105 (2013).
- [90] F. Goyer and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **134**, 174101 (2011).
- [91] C. Herrmann, G. C. Solomon, J. E. Subotnik, V. Mujica, and M. A. Ratner, *Journal of chemical physics*, **132**, 024103 (2010).
- [92] M. G. Reuter and R. J. Harrison, *Journal of chemical physics*, **139**, 114104 (2013).
- [93] P. P. Pal and B. D. Dunietz, *Journal of chemical physics*, **137**, 194104 (2012).
- [94] D. B. Wibking and K. Varga, *Physics letters A*, **376**, 365 (2012).
- [95] E.-J. Ye, J. Lan, W.-Q. Sui, C. Q. Sun, and X. Zhao, *Physics letters A*, **376**, 2555 (2012).
- [96] Y. Okuno and T. Ozaki, *Journal of physical chemistry C*, **117**, 100 (2013).
- [97] A. Onipko and L. Malysheva, *Physical review B*, **86**, 045457 (2012).

- [98] A. Onipko and L. Malysheva, *Physical review B*, **86**, 085413 (2012).
- [99] B. G. Cook, P. Dignard, and K. Varga, *Physical review B*, **83**, 205105 (2011).
- [100] S. K. Maiti, *Solid state communications*, **150**, 1269 (2010).
- [101] P. Dutta, S. K. Maiti, and S. N. Karmakar, *Organic electronics*, **11**, 1120 (2010).
- [102] W. Paul, Y. Miyahara, and P. Gruetter, *Nanotechnology*, **23**, 335702 (2012).
- [103] T. Hagedorn, M. El Ouali, W. Paul, D. Oliver, Y. Miyahara, and P. Gruetter, *Review of scientific instruments*, **82**, 113903 (2011).
- [104] J. Falter, G. Langewisch, H. Hoelscher, H. Fuchs, and A. Schirmeisen, *Physical review B*, **87**, 115412 (2013).
- [105] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nano letters*, **6**, 458 (2006).
- [106] M. A. Reed, *Materials today*, **11**, 46 (2008).
- [107] J. Hihath and N. Tao, *Progress in surface science*, **87**, 189 (2012).
- [108] T. Frederiksen, M. Paulsson, M. Brandbyge, and A.-P. Jauho, *Physical review B*, **75**, 205413 (2007).
- [109] D. Secker, S. Wagner, S. Ballmann, R. Härtle, M. Thoss and H. B. Weber, *Physical review letters*, **106**, 136807 (2011).
- [110] R. Haertle, M. Butzin, O. Rubio-Pons, and M. Thoss, *Physical review letters*, **107**, 046802 (2011).
- [111] M. Zhuang and M. Ernzerhof, *Journal of chemical physics*, **130**, 114704 (2009).
- [112] W.-K. Zhao, C.-L. Yang, M.-S. Wang, and X.-G. Ma, *Solid state communications*, **153**, 1 (2013).
- [113] C. J. O. Verzijl, J. S. Seldenthuis, and J. M. Thijssen, *Journal of chemical physics*, **138**, 094102 (2013).