

УДК 535.33+534.4

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ КВАРТЕТНОЙ МУЛЬТИПЛЕТНОСТИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В ЭЛЕКТРОННОМ УСТРОЙСТВЕ НА ОСНОВЕ ОДИНОЧНОЙ МОЛЕКУЛЫ

© О.Г. Хвостенко, В.Г. Лукин, Е.Е. Цеплин, Л.З. Хатымова, Е.С. Шиховцева

Зарегистрированы аномально долгоживущие отрицательные молекулярные ионы 2,3,5,6-тетраметил-1-4-бензохинона и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами в газовой фазе. Явление интерпретировано как образование ионов квартетной мультиплетности. Выдвинуто предположение о том, что отрицательные ионы-квартеты могут быть ответственны за эффект отрицательного дифференциального сопротивления, наблюдаемого для этих же молекул в эксперименте со сканирующим туннельным микроскопом.

Ключевые слова: отрицательные ионы, электроника одиночной молекулы, отрицательное дифференциальное сопротивление.

Электрический ток, проходящий через одиночную молекулу между двумя электродами в микроэлектронном устройстве, характеризуется сложной вольт-амперной кривой с переключением системы из проводящего состояния в блокирующее при некоторых значениях поданного напряжения (V). При этом блокированное состояние соответствует эффекту так называемого отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). ОДС наблюдается, в частности, с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) при исследовании различных молекул, среди которых можно назвать молекулы 2,3,5,6-тетраметил-1-4-бензохинона (дурохинона, ДХ) и хорошо известного 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (ТЦХМ) [1–2]. В экспериментах [1–2] регистрируется туннельный ток между иглой и подложкой СТМ, протекающий через одиночную

молекулу ДХ или ТЦХМ с эффектом ОДС, который авторы [1], например, соотнесли с перспективой создания наномашин на основе кластера ДХ – предшественника супермощного 16-битного нанокomпьютера и в дальнейшем – искусственного интеллекта.

ОДС представляет собой явление, играющее центральную роль в работе микроэлектронного устройства, обеспечивая саму возможность его функционирования, в связи с чем понимание механизма ОДС необходимо для дальнейшего развития технологии микроэлектроники. Поэтому эффект ОДС притягивает к себе постоянное внимание многих исследовательских групп, нацеленных на выяснение его механизма на молекулярном уровне, роли в нем различных квантово-механических явлений [3–7]. В настоящей работе представлены результаты, которые, воз-

ХВОСТЕНКО Ольга Григорьевна – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: khv@mail.ru

ЛУКИН Владимир Гаврилович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: Lukin@anrb.ru

ЦЕПЛИН Евгений Евгеньевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: tseplin@mail.ru

ХАТЫМОВА Ляйсан Зявдатовна, Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: lesya0706@yandex.ru

ШИХОВЦЕВА Елена Сергеевна – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: elshik@anrb.ru

можно, выявляют основные элементы механизма ОДС. Данные получены при использовании масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами (МСОИРЗЭ) [8], применительно к ДХ и ТЦХМ. Зарегистрировано необычное газофазное свойство ДХ и ТЦХМ, которое в газовой фазе наблюдается также и в некоторых других соединениях, среди которых первым был *para*-бензохинон [9], и которое представляет собой образование отрицательных молекулярных ионов (M^-) с аномально большим временем жизни (τ) относительно автоотщепления электрона при захвате молекулой электрона с ненулевой энергией ($E_{эл} > 0$). Эта энергия достигает значений в 2–3 эВ, а в некоторых случаях и более высоких (в фуллеренах). Большое τ при $E_{эл} > 0$ означает, что молекула, находясь в газовой фазе, проявляет свойство чрезмерно долго задерживать на себе дополнительный электрон. Поскольку ОДС также можно рассматривать как аномальную задержку электрона на молекуле в процессе его переноса между двумя электродами, есть основания предположить, что оба явления могут иметь один и тот же механизм. Механизм газофазной задержки был сравнительно недавно найден как спиновый запрет на автоотщепление электрона [10–12]. Поэтому задача данной работы (как, очевидно, и ряда предстоящих) состоит в том, чтобы выяснить, может ли аналогичный спиновый запрет реализовываться в условиях конденсированной среды, на поверхности металла, в частности, в условиях СТМ.

Газофазный спиновый запрет на автоотщепление электрона от M^- , показанный в работах [10–12], состоит в следующем. В некоторых соединениях ионы M^- , образовавшиеся первоначально как обычные ионы-дублеты (с мультиплетностью электронного состояния $M=2$), трансформируются в ионы-квартеты (${}^Q M^-$), ($M=4$), обладающие тремя неспаренными электронами с параллельными спинами. Трансформация происходит за счет дублет-квартетной интеркомбинационной конверсии с безызлучательным переходом иона в точке пересечения кривых потенциальной

энергии (КПЭ) и с инверсией спина одного из электронов иона. И именно эти ионы-квартеты ${}^Q M^-$ характеризуются большим временем жизни – до микросекунд и выше. Задержка автоотщепления от такого иона обусловлена спиновым запретом потому, что при прямом выбросе добавочного электрона из него молекула остается в триплетном состоянии. Но это может оказаться невозможным в том случае, если триплет лежит выше по энергии, чем сам ион ${}^Q M^-$. И тогда последний может распасться только в молекулу основного электронного состояния ${}^O C M^o$ с инверсией спина одного из ее электронов, на что требуется время и что, собственно, и составляет спиновый запрет.

Эксперимент МСОИРЗЭ показывает, что и ДХ, и ТЦХМ в газовой фазе образуют ионы M^- со временем жизни τ порядка микросекунд при захвате электрона в области энергий $E_{эл} = 1-3$ эВ (рис. 1, а и 2). Величина τ в данном случае аномально велика для обоих соединений, поскольку, вообще говоря, в эксперименте МСОИРЗЭ ионы M^- при $E_{эл} > 0$ обычно имеют $t \sim 10^{-10}-10^{-15}$ сек, но не 10^{-6} . Причина в том, что ионы M^- образуются здесь в глубоком вакууме и потому не могут каким-либо образом рассеять излишек энергии, полученный с захваченным электроном. В результате такие ионы M^- , сформировавшиеся при $E_{эл} > 0$, остаются по полной энергии выше своей материнской молекулы основного состояния (${}^O C M^o$) на величину $E_{эл}$ в течение всего времени своего существования, и ион легко через $10^{-10}-10^{-15}$ с выбрасывает добавочный электрон, беспрепятственно «падая вниз» в более низколежащее состояние нейтральной молекулы ${}^O C M^o$ [13]. И только появление вышеописанного иона-квартета ${}^Q M^-$ создает препятствие этому событию.

Применение концепции квартета к ДХ и ТЦХМ приводит к выводу, что долгоживущие ионы M^- , наблюдаемые в этих соединениях, также являются ионами-квартетами ${}^Q M^-$. Квантово-химические расчеты ВЗЛР/6-311+G** дают ожидаемые соотношения расчетных полных энергий ($E_{полн}$) ионов-квартетов и молекул: соотношения соответствуют

наблюдаемым энергиям резонансных состояний, характеризующихся указанными долгоживущими ионами. Оптимизация геометрии ионов ${}^{\circ}M^-$ для обоих соединений показывает, что они имеют две равновесные конформации, более стабильная из которых характеризуется структурой с сильно искаженным шестичленным циклом, значительно отличающейся от плоской структуры кольца, характерной для ${}^{\circ}M^{\circ}$ и ${}^{\circ}M^-$. В расчетах получены также вид и энергии орбиталей ${}^{\circ}M^{\circ}$, ${}^{\circ}M^-$ и ${}^{\circ}M^-$. Экспериментальные энергии занятых молекулярных орбиталей (ЗМО), которые в приближении теоремы Купманса представляют собой энергии ионизации (ЭИ), взятые с противоположным знаком, были взяты из фотоэлектронного спектра (ФЭС), полученного нами для ДХ, и из литературного ФЭС ТЦХМ [14]. Отнесение резонансных состояний к определенным механизмам и электронным конфигурациям было проведено для ДХ [15], с учетом УФ-спектра оптического поглощения, также полученного нами для этого соединения (рис. 1, b).

Центральной проблемой настоящей работы является вопрос, могут ли ионы-квартеты ${}^{\circ}M^-$, образующиеся в газовой фазе при энергиях захваченного молекулой электрона выше нулевой, образовываться на поверхности металла в условиях СТМ. Если могут, то тогда их возникновение и способность удерживать на себе электрон в течение микросекунд может оказаться той причиной, которая порождает эффект ОДС, подавляющий электронный ток между двумя электродами через молекулу. Вопрос о возможности образования ${}^{\circ}M^-$ в СТМ возникает потому, что в газовой фазе ионы-квартеты ${}^{\circ}M^-$ образуются выше своей материнской молекулы ${}^{\circ}M^{\circ}$ по полной энергии (например, на 1,7 эВ в максимуме интенсивности для ДХ). Но в СТМ любой отрицательный молекулярный ион может образоваться по энергии только ниже материнской молекулы ${}^{\circ}M^{\circ}$, поскольку в СТМ молекула захватывает добавочный электрон всегда только с отрицательной энергией. С отрицательной – потому, что в СТМ электрон приходит к молекуле туннелированием, с заведомо отрицательного по

энергии энергетического уровня металла. Это означает, что и уровень энергии, принявший на себя добавочный электрон в отрицательном ионе, также отрицателен (в силу закона, что при туннелировании энергии уровней по разные стороны барьера равны). А отрицательное значение энергии уровня с добавочным электроном в ионе, в свою очередь, означает, что по полной энергии данный ион лежит ниже своей материнской молекулы. Таким образом, отсюда можно видеть, что возможность образования ${}^{\circ}M^-$ в условиях СТМ не очевидна и имеется лишь в том случае, если существует механизм стабилизации иона в условиях СТМ. И такой механизм существует. Это иллюстрирует, в частности, случай С1-бензола, который хорошо изучен как в газовой фазе, так и с помощью СТМ. В газовой фазе ионы

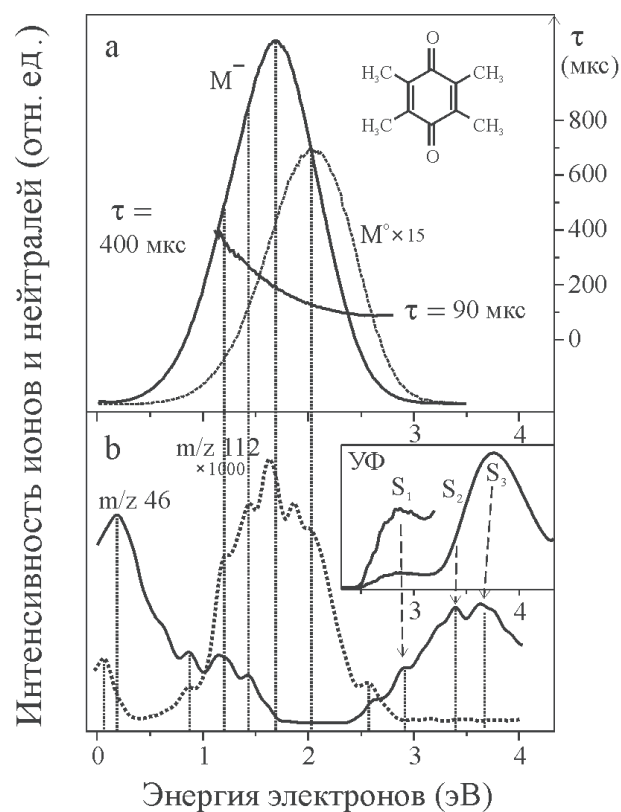


Рис. 1. Кривые эффективного выхода ионов M^- и нейтралей M° из МСОИРЗЭ дурухинона, τ – время жизни ионов M^- (a); кривые эффективного выхода отрицательных фрагментарных ионов m/z 46 и m/z 112. Вставка – УФ-спектр оптического поглощения дурухинона, полученный в *n*-гексане, $E(S_1) = 2,86$ эВ; $E(S_2) \approx 3,5$ эВ; $E(S_3) = 3,75$ эВ; пунктирные стрелки указывают на межоболочечные резонансы, для которых синглеты S_1 , S_2 и S_3 являются материнскими (b)

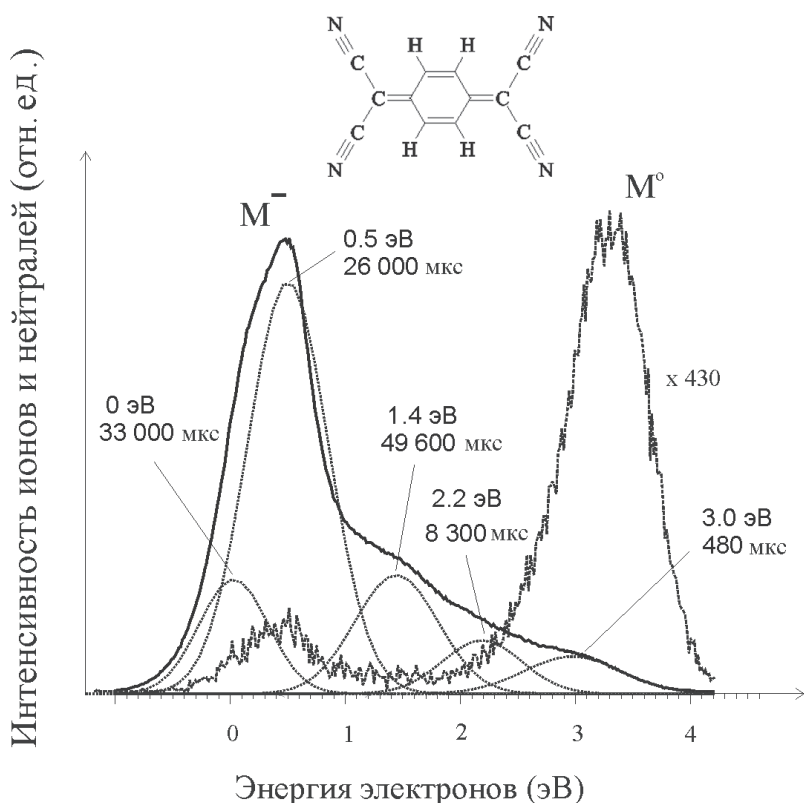


Рис. 2. Кривые эффективного выхода ионов M^- и нейтралей M^0 из МСОИРЗЭ тетрацинохинодиметана, τ – время жизни ионов M^- . Пунктирные линии – разложение кривой эффективного выхода M^- на составляющие гауссианы

основного состояния ${}^0C\bar{M}^-$ С1-бензола формируются по энергии выше молекулы на 0,73 эВ по механизму резонанса формы [16]. И в то же время ионы M^- С1-бензола образуются в условиях СТМ [17], т.е. ниже материнской молекулы по энергии. Таким образом, в случае С1-бензола налицо значительная стабилизация иона в СТМ, и, следовательно, аналогичный эффект должен иметь место и для ${}^0M^-$. Вопрос состоит лишь в величине этой стабилизации.

В условиях СТМ ионы ${}^0M^-$ могут образовываться только из ионов, подобных ионам основного электронного состояния ${}^0C\bar{M}^-$, т.е. без возбуждения электронов с ЗМО (в отличие от газовой фазы, где их первоисточником являются электронно-возбужденные фешбаховские резонансы), поскольку при туннелировании электрона с электрода на молекулу первоначально могут сформироваться только такие ионы M^- – без электронного возбуждения, с захватом добавочного электрона на какую-либо из ВМО [18]. Среди таких ионов низшим по энергии является ${}^0C\bar{M}^-$. Причина,

по которой в СТМ при туннелировании электрона с первого электрода на молекулу первоначально может образоваться только ион без электронного возбуждения, связана с двумя фундаментальными принципами, которые должны выполняться одновременно: (i) вышеупомянутое равенство энергий уровней по разные стороны барьера при туннелировании и (ii) закон сохранения энергии. И только ионы типа ${}^0C\bar{M}^-$ могут обеспечить выполнение обоих принципов одновременно, поскольку лишь в случае такого иона орбиталь, принимающая электрон, способна, участвуя, с одной стороны, в выравнивании уровней с металлом, обеспечить одновременно взаимосвязь ее энергии с изменениями полных энергий ($\Delta E_{\text{полн}}$) участников процесса: металла и молекулы. Такой орбиталью является так называемая «полузанятая молекулярная орбиталь» (ПЗМО; в англоязычной литературе «semiooccupied MO», т.е. SOMO). Для иона основного состояния это бывшая НВМО, принявшая добавочный электрон. Действитель-

но, для молекулы, захватившей электрон, т.е. для иона, можно записать:

$$E(\text{ПЗМО}) = E_{\text{полн}}(^{\circ}\text{M}^-) - E_{\text{полн}}(^{\circ}\text{M}^{\circ}) = \Delta E_{\text{полн}} = -EA, \quad (1)$$

где EA – вертикальное сродство к электрону молекулы. (Для ДХ, например, по расчетам B3LYP/6-311+G**, в газовой фазе $EA = 1,67$ эВ.) Таким образом, из (1) следует:

$$E(\text{ПЗМО}) = -EA. \quad (2)$$

Для молекулы на поверхности это же равенство примет вид:

$$E(\text{ПЗМО}^{\text{ПОВ}}) = -EA^{\text{ПОВ}}, \quad (3)$$

где индекс «ПОВ» означает «поверхность». В то же время для металла (Mt), теряющего электрон:

$$\mu_1 = -\Delta E_{\text{полн}}(\text{Mt}), \quad (4)$$

где μ_1 – энергия уровня металла, отдающего электрон на молекулу через туннелирование. Этот уровень в литературе принято называть электрохимическим потенциалом, который определяется по хорошо известной формуле:

$$\mu = E_f \pm V/2 \quad (\mu_1 = E_f + V/2, \mu_2 = E_f - V/2), \quad (5)$$

где E_f – уровень Ферми и V – разность потенциалов между металлической подложкой, на которой находится молекула в СТМ, и его иглой. При $V = +1,5$ В (когда по данным работы [1] возникает второе состояние ОДС ДХ) и $E_f(\text{Au}) = -5,52$ эВ формула (5) дает следующее значение μ_1 :

$$\mu_1 = -4,78 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Согласно закону сохранения энергии, правые части равенств (3) и (4) равны, значит, равны и левые. Тогда, учитывая еще и (6), можно записать:

$$\mu_1 = E(\text{ПЗМО}^{\text{ПОВ}}) = -4,78 \text{ эВ}. \quad (7)$$

Выражение (7), во-первых, показывает, что выравнивание уровней в СТМ, необходимое, как известно, для переноса электрона туннелированием с первого электрода на мо-

лекулу, происходит между уровнем металла и ПЗМО^{ПОВ} иона, и, во-вторых, в сочетании с (3) равенство (7) дает:

$$EA^{\text{ПОВ}} = 4,78 \text{ эВ}, \quad (8)$$

которое, в свою очередь, устанавливает, что вертикальное сродство к электрону молекулы ДХ, находящейся на поверхности золота под напряжением в 1,5 эВ в СТМ, составляет 4,78 эВ. Другими словами, ион основного состояния $^{\circ}\text{M}^-$ образуется в этих условиях ниже молекулы по полной энергии на 4,78 эВ. Поскольку в газовой фазе он образуется ниже молекулы на 1,67 эВ, очевидно, что в условиях СТМ он стабилизируется на $4,78 - 1,63 \approx 3$ эВ. Величина в 3 эВ вполне реалистична, так как полностью соответствует хорошо известному стабилизирующему эффекту, действующему на ион со стороны индуцированного заряда, возникающему в металле как ответ на присутствие иона по принципу «зеркального изображения» [10] и описанному, например, для ионов O^- , образующихся из O_2 на поверхности платины, когда этот эффект стабилизирует соответствующее резонансное состояние на 2,5 эВ [11]. Бензол демонстрирует аналогичную стабилизацию на поверхности палладия, которая составляет 2,3 эВ [12]. Ион $^{\circ}\text{M}^-$ ДХ стабилизируется в СТМ несколько больше ввиду того, что в СТМ он подвержен, во-первых, воздействию двух индуцированных зарядов от двух металлических поверхностей: подложки и иглы, и, во-вторых, ввиду того, что в СТМ молекула расположена несимметрично относительно двух электродов. Она находится ближе к подложке, чем к игле. В результате при $V > 0$ она в большей степени подвержена стабилизирующему влиянию положительного заряда подложки, чем дестабилизирующему отрицательного заряда иглы.

Проведенная оценка стабилизации иона относится только к $^{\circ}\text{M}^-$, который является материнским по отношению к $^{\circ}\text{M}^-$, и не решает проблему стабилизации в условиях СТМ самого $^{\circ}\text{M}^-$, дочернего, который, как показывают расчеты, по полной энергии

лежит выше материнского на ~ 3 эВ в обоих соединениях – ДХ и ТЦХМ. Это означает, что разделение по энергии ${}^{\text{OC}}\text{M}^-$ и ${}^{\text{QM}}^-$ требует общего выигрыша энергии в ~ 6 эВ для осуществления акта интеркомбинационной конверсии ${}^{\text{OC}}\text{M}^- \rightarrow {}^{\text{QM}}^-$, где помимо 3 эВ, создаваемых индуцированными зарядами поверхностей электродов, должна иметь место еще одна дополнительная величина также в ~ 3 эВ. Источником этой добавочной энергии в условиях СТМ может служить притяжение материнского ${}^{\text{OC}}\text{M}^-$ к положительно заряженной подложке после его образования [15]. В результате этого притяжения ион из физисорбированного состояния переходит в хемисорбированное, которое дает выигрыш энергии связи как раз примерно на эту величину. Последнее можно видеть из работы [19], где было изучено образование тех же ионов O_2^- на поверхности платины Pt (111), как и в работе [11], но для двух разных случаев: физи- и хемисорбции кислорода на поверхности металла. Было показано, что в случае хемисорбции стабилизация иона O_2^- составляет 5,75 эВ, что близко к требуемому значению в 6 эВ. Применительно к случаю СТМ такая «добавка» от хемисорбции в ~ 3 эВ перейдет в колебательное возбуждение материнского иона ${}^{\text{OC}}\text{M}^-$, сравнив его тем самым по энергии с дочерним ${}^{\text{QM}}^-$ в координатной области сближения с поверхностью, и обеспечит тем самым возможность образования ${}^{\text{QM}}^-$ «горизонтальным переходом» от ${}^{\text{OC}}\text{M}^-$. Но, с другой стороны, необходимо отметить, что переход материнского иона в хемисорбированное состояние приведет и к другим последствиям, которые также увеличат вероятность образования ${}^{\text{QM}}^-$. Более полное изучение этого вопроса будет осуществляться в дальнейшем.

И, тем не менее, проведенные оценки показывают, что отрицательные ионы в квартетных состояниях, по-видимому, действительно могут образовываться в микроэлектронном устройстве с одиночной молекулой, обеспечивая тем самым эффект ОДС за счет спинового запрета на перенос электрона между двумя электродами через эту молекулу.

И при этом вероятность интеркомбинационной конверсии ${}^{\text{OC}}\text{M}^- \rightarrow {}^{\text{QM}}^-$ в микроэлектронном устройстве, (если она разрешена по энергии) будет всегда неизмеримо выше, чем в газовой фазе, ввиду присутствия там рядом с молекулой атомов металла (или полупроводника). Причина в том, что тяжелые атомы увеличивают спин-орбитальное взаимодействие в системе, что и является, как известно, движущей силой процесса интеркомбинационной конверсии.

Работа поддержана грантами: РФФИ: 11-02-97071-р_поволжье_a, РФФИ: 11-02-97001-р_поволжье_a

ЛИТЕРАТУРА

1. Bandyopadhyay A., Miki K., Wakayama Y. // Appl. Phys. Lett. 2006, V. 89. P. 243–506.
2. Torrente I.F., Franke K.J., Pascual J.I. // Int. J. Mass Spectrom. 2008. V. 273. P. 69–77.
3. Chen J., Reed M.A., Rawlett A.M., Tour J.M. // Science. 1999. V. 286. P. 1550–1552.
4. Xue Y., Datta S., Hong S., Reifengerger R., Henderson J.I., Kubiak C.P. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 7852–7855.
5. Chen L., Hu Z., Zhao A., Wang B., Luo Y., Yang J., Hou J.G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146–803.
6. He J., Fu Q., Lindsay S., Cizek J.W., Tour J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 14828–14835.
7. Pati R., McClain M., Bandyopadhyay A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 246–801.
8. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 159 с.
9. Christophorou L.G., Carter J.G., Christodoulides A.A. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 3. P. 237–240.
10. Margenau H., Kestner N.R. Theory of Intermolecular Forces. New York: Pergamon, 1971. 215 p.
11. Sambe H., Ramaker D.E., Parenteay L., Sanche L. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 59. P. 236–239.
12. Waddill G.D., Kesmodel L.L. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 2107–2114.
13. Christophorou L.G. // Adv. Electronics and Electr. Phys. 1978. V. 46. P. 55–129.

14. Herman F., Batra I.P. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 94–97.

15. Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tseplin E.E. // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2012. V. 26. P. 2535–2547. DOI:10.1002/rcm.6372.

16. Olthoff J.K., Tossel J.A., Moore J.H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5627–5634.

17. Binnig G., Rohrer H. // IBM Journal of Research and Development. 1986. V. 30. P. 355–369.

18. Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Цеплин Е.Е., Туймедов Г.М., Шиховцева Е.С. Исследовано в России. 2011. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/056.pdf>

19. Šiller L., Wendelken J.F., Hock K.M., Palmer R.E. // Chem. Phys. Let. 1993. V. 210. P. 15–20.



QUARTET NEGATIVE IONS IN THE GAS PHASE AND IN THE SINGLE MOLECULE ELECTRONIC DEVICE

© **O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, E.E. Tseplin, L.Z. Khatymova, E.S. Shikhovtseva**

Anomalously long-lived negative molecular ions have been registered for 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzoquinone and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane by means of negative ion mass-spectrometry of the resonant electron capture by molecules in the gas phase. The phenomenon has been assigned to the ions with the multiplicity of four (ions-quartets) formation. The supposition has been put forward that the analogous negative ions-quartets may be associated with the negative differential resistance effect which is observed for the same molecules in the experiments with scanning tunneling microscope.

Key words: negative ions, single molecule electronics, negative differential resistance.