

**Электронные свойства ветвящихся
молекулярных структур**

Обзор

А.А. Горбачевич^{1,2}, М.Н. Журавлёв²

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
г.Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г.Москва,
Россия

aagor137@mail.ru

Разработка новых типов макромолекулярной архитектуры – одно из основных направлений развития современной физики полимеров. Применительно к электронике особое место занимают электропроводящие π -сопряженные молекулы. В обзоре рассмотрены отличительные особенности электронных свойств органических полупроводников по сравнению с их твердотельными аналогами. Особое внимание уделено роли электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий в образовании автолокализованных возбужденных состояний – солитонов и поляронов. Проанализированы конструктивные и деструктивные интерференционные эффекты в молекулярных структурах, содержащих узлы ветвления и кольцевые группы. Размер ветвящейся молекулы при этом должен быть мал для сохранения квантовой когерентности. В таких молекулах эффекты автолокализации несут существенный вклад в транспорт, определяемый электронами и дырками, инжектированными из контактов. Предложены два подхода к описанию квантовой интерференции в ветвящихся молекулах: на основе молекулярных орбиталей и в рамках картины локализованных атомных орбиталей. Данные подходы позволяют сформулировать правила конструирования молекулярных структур, в которых наблюдается квантовая интерференция. Представлены последние результаты по разработке квантовых молекулярных интерференционных транзисторов со сверхнизким энергопотреблением. Кратко рассмотрены несопряженные ветвящиеся полимеры с древовидной структурой – дендримеры, которые могут быть эффективны для создания систем сбора и преобразования электромагнитного излучения.

Ключевые слова: ветвящиеся сопряженные полимеры; молекулярная электроника; квантовая интерференция; аккумуляция света; дендримеры

Для цитирования: Горбачевич А.А., Журавлёв М.Н. Электронные свойства ветвящихся молекулярных структур. Обзор // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 5. – С. 439–458. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-5-439-458

Electronic Properties of Branched Molecular Structures

Review

A.A. Gorbatsevich^{1,2}, M.N. Zhuravlev²

¹*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

²*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*

aagor137@mail.ru

Abstract: The design of new types of macromolecular architecture is one of the main directions of development of modern polymer physics. With regard to electronics, a special place is occupied by electrically conductive π -conjugated molecules. The review considers the distinctive features of the electronic properties of organic semiconductors in compare with their solid-state analogs. Special attention is paid to the role of electron-electron and electron-phonon interactions in the formation of autolocalized excited states: solitons and polarons. The constructive and destructive interference effects in molecular structures containing branching nodes and ring groups are discussed. The size of a branched molecule should be not large to preserve quantum coherence. The autolocalization effects in such molecules are not pronounced and transport is provided by electrons and holes injected from electrodes. Two main approaches to the description of quantum interference in branched molecules are described in the review: on the basis of molecular orbitals and within localized atomic orbitals picture. These approaches make it possible to formulate design rules for molecular structure exhibiting quantum interference. The recent results are presented on the design of quantum interference molecular transistor with extremely low switching power. Dendrimers, tree-branching nonconjugated molecules, are briefly considered, which can become effective tools for electromagnetic radiation collection and transformation.

Keywords: branched conjugated polymers; molecular electronics; quantum interference; light harvesting; dendrimers

For citation: Gorbatsevich A.A., Zhuravlev M.N. Electronic properties of branched molecular structures. Review. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 5, pp. 439–458. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-5-439-458

Введение. Развитие элементной базы электроники и фотоники, а также современных подходов к обработке информации тесно связано с освоением новых материалов. В последние годы наблюдается интерес к изучению π -сопряженных олигомеров и полимеров благодаря фундаментальным научным результатам и успешному их внедрению в промышленность. В π -сопряженных материалах обнаружено большое разнообразие новых концепций в результате взаимодействия между π -электронной и геометрической структурами, что отмечено нобелевскими премиями по химии 2000 и 2016 гг. [1, 2].

Основной упор современных исследований делается на обеспечении возможности изготовления электронных приборов (или их частей) при значительно меньших затратах

[3] по сравнению с традиционной кремниевой технологией или на создании устройства, функциональные возможности которого сложно достижимы с использованием кремния [4]. Вместе с тем большое внимание уделяется молекулярной электронике [5, 6], которая могла бы составить конкуренцию кремниевой электронике в области предельно малых размеров элементов (порядка одного или нескольких нанометров). Существенную роль в таких структурах играют квантово-механические интерференционные эффекты, что делает их популярным объектом фундаментальных исследований. Современные исследования показывают, что наряду с высокой воспроизводимостью, присущей молекулярным структурам с фиксированной геометрией, такие элементы могут также иметь исключительно низкое энергопотребление [7, 8]. Использование отдельных молекул в качестве активных элементов СБИС может перейти в реальную практическую плоскость в случае создания методов литографии с атомной точностью, а также решения проблемы формирования воспроизводимых электрических контактов к молекулам.

Полимерные и молекулярные π -сопряженные полупроводники в некоторых применениях имеют преимущества перед твердотельными аналогами. Тонкие пленки из полимерных материалов, как правило, очень гладкие, морфологически и структурно однородные на больших площадях. Реологические свойства растворов полимеров хорошо контролируются, что является одним из условий развития печатной электроники [9]. Полимерно-кристаллические домены, как правило, намного меньше, чем характерные размеры оптоэлектронных устройств. Как следствие, транспортные характеристики изотропны, а разброс параметров от устройства к устройству небольшой [10]. Кроме того, полимерные пленки нанометровой толщины имеют высокую механическую прочность, что делает их потенциально совместимыми с прокаткой и изготовлением рулонов на гибких подложках [11].

π -Сопряженные полимеры применяются в светоизлучающих, нелинейно-оптических и фотоэлектрических устройствах, пластиковых полевых транзисторах и для электромагнитного экранирования [12]. Также они являются активными компонентами во многих биологических оптико-физических процессах, например в качестве коллекторов света при фотосинтезе и в зрительном механизме посредством фотоизомеризации [13]. При этом разветвленная структура полимера повышает эффективность сбора фотовозбуждений. Транспорт заряда в органических молекулах – важный компонент функционирования клеток.

В настоящем обзоре рассматриваются отличительные особенности электронных свойств органических полупроводников на основе сопряженных полимеров и молекулярных структур по сравнению с их твердотельными аналогами, обсуждаются интерференционные эффекты в молекулярных структурах, содержащих узлы ветвления, в том числе перспективные для транзисторных приложений, а также оптоэлектронные приложения ветвящихся сопряженных полимеров.

Электронные свойства проводящих полимеров. Электронные свойства сопряженных полимеров значительно отличаются от свойств объемных неорганических полупроводников. Во-первых, это характер процессов, вызывающих высокую проводимость материалов. При легировании неорганических полупроводников частицы легирующей примеси занимают позиции в решетке основного материала без изменения зарядового состояния. Реакция легирования в органических сопряженных полимерах является реакцией переноса заряда, приводящей к частичному окислению или восстановлению полимера [14]. Воздействие окислителя X (или восстановителя M) ведет к образованию положительно (или отрицательно) заряженного полимерного комплекса.

Поэтому «процесс легирования» в случае проводящих полимеров может быть классифицирован как окислительно-восстановительные реакции по общей схеме:

окисление (*p*-легирование): полимер + $X \leftrightarrow (\text{полимер})^{n+} + X^{n-}$;

восстановление (*n*-легирование): полимер + $M \leftrightarrow (\text{полимер})^{n-} + M^{n+}$.

Обычно $X = I_2, Br_2, AsF_5$; а $M = Na, Li$. Данные реакции наиболее вероятны в случае ненасыщенных полимеров с π -электронами, поскольку они могут быть легко удалены или добавлены к полимерным цепям с образованием многозарядных ионов. Следовательно, в этих типах полимеров возможна высокая проводимость при легировании.

Во-вторых, первоначально считалось, что увеличение проводимости при легировании органических сопряженных полимеров есть результат появления дополнительных электронов (или дырок) в энергетических зонах. Это предположение, однако, было быстро опровергнуто следующим открытием. Полиацетилен и полипарафенилен характеризуются проводимостью, которая связана не со свободными электронами, а с бесспиновыми носителями заряда [15, 16]. Обнаружено, что высокая электропроводность, получаемая при легировании, связана с образованием автолокализованных возбуждений, таких как солитоны, поляроны и биполяроны, которые могут относительно свободно перемещаться через материал. Эти квазичастицы возникают в результате сильного взаимодействия между зарядом в цепочке (электрон или дырка) в процессе легирования и молекулярной структурой, т.е. являются прямым следствием сильного электрон-фононного взаимодействия в квазиодномерных полимерах [17]. В настоящее время установлено, что в полимерах с вырожденным основным состоянием, таких как транс-полиацетилен, носители заряда – заряженные солитоны – могут существовать изначально, а в полимерах с невырожденным основным состоянием, таких как цис-полиацетилен, полипиррол, политиофен или полифенилен, носители заряда – поляроны – образуются при легировании. Поляроны затем объединяются, образуя биполяроны без спина. Появление биполярона также подтверждается расчетами, которые показывают, что образование одного биполярона термодинамически более устойчиво, чем образование двух разделенных поляронов, несмотря на кулоновское отталкивание между двумя одинаковыми зарядами.

В-третьих, электропроводящие полимеры в отличие от неорганических полупроводников не являются высокоупорядоченными кристаллами и не имеют дальнего порядка, электроны движутся квазиодномерно вдоль отдельных макромолекул [1]. На рис.1 приведены примеры молекулярных структур. Возникновение беспорядка в полимерах приводит к локализации носителей заряда, а проводимость осуществляется по активационному механизму. Следовательно, хотя органические полимеры проявляют транспортные и оптические свойства, аналогичные свойствам сетки из кристаллических полупроводников, интерпретация этих свойств [18] и конструирование материалов связаны с различными физическими явлениями. Эти необычные электронные свойства могут быть объяснены тем, что сопряженные полимеры ведут себя как квазиодномерные системы с сильными внутримолекулярными электронными взаимодействиями и относительно слабыми межмолекулярными [19]. Слабые межмолекулярные электронные взаимодействия, возникающие из-за плохого перекрытия электронных волновых функций, в сочетании с сильными механизмами диссипации (или дефазировки) означают, что квантово-механическая когерентность, как правило, ограничивается одной цепью или несколькими соседними цепями. Поэтому электронные волновые функции обычно локализованы на одиночных цепочках или на парах цепочек в случае комплексов с возбужденным состоянием. Квазиодномерность также означает,

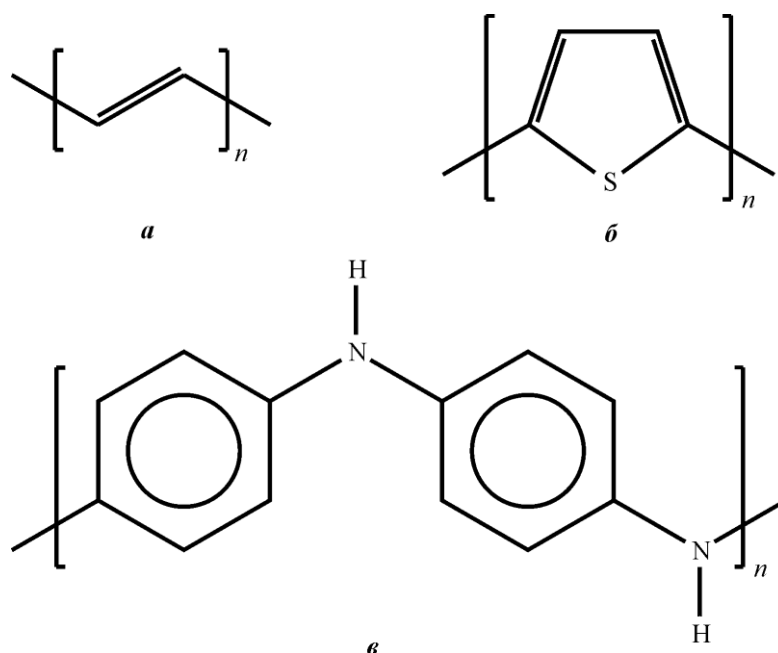


Рис.1. Примеры проводящих полимеров: а – полиацетилен;

б – политиофен; в – полианилин

Fig.1. Chemical structures of some conductive polymers: a – polyacetylene;

b – polythiophene; c – polyaniline

что электрон-электронные взаимодействия слабо экранированы. Таким образом, электронные корреляции важны для определения характера электронных состояний. Последний фактор, определяющий характер электронных состояний, состоит в том, что электроны и фононы сильно связаны. Эта связь усиливается при уменьшении размеров цепочки.

В ранних теоретических работах по сопряженным олигомерам и полимерам электрон-электронное и электрон-фононное взаимодействия рассматривались независимо. В 1950-х гг. основное внимание уделялось роли электрон-фононного взаимодействия в возникновении перехода металл – полупроводник в одномерных металлах [20, 21] и в определении чередования связей в линейных полиенах [22]. Выяснено, что нарушение симметрии основного состояния и порядка чередования химических связей приводит к появлению электронного состояния в середине запрещенной зоны [23]. Теоретические и экспериментальные исследования возбужденных состояний и связанных с ними дефектов (солитонов) стали активно развиваться после появления упрощенной модели взаимодействия электронов с фононами в транс-полиацетилене [16, 17].

Альтернативная точка зрения, которая заключается в том, что электрон-электронные взаимодействия важны при определении электронных свойств в сопряженных полимерах, развита в работе [24]. В данной работе утверждается, что электронные корреляции в основном ответственны за оптическую щель в линейных полиенах. Так, отсутствие электролюминесценции в линейных полиенах объясняется более низкой энергией диполь-запрещенного сильнокоррелированного синглетного состояния по сравнению с диполь-разрешенным [25]. Другим свидетельством важности электрон-электронных взаимодействий является то, что электролюминесценция от светоизлучающих полимеров происходит из экситона, а не из межзонных переходов. Фактически и электрон-электронное, и электрон-фононное взаимодействия должны рассматриваться вместе для правильного описания возбужденных состояний сопряженных полимеров и их электронных и оптических свойств.

Нелегированные (нейтральные) сопряженные полимеры представляют собой полупроводники с оптической щелью $\sim 2\text{--}3$ эВ, что отражает большие энергии связи экситонов в полимерах. Экранирование электронов электронами в органических системах является слабым ($\epsilon \sim 2\text{--}3$), соответственно, энергии связи экситонов велики ($\sim 0,5\text{--}1,5$ эВ), а радиус мал ($\sim 5\text{--}10$ Å). Легированные полимеры имеют «металлическую» электропроводность порядка $10^3\text{--}10^5$ См·см⁻¹. Для сравнения: проводимость меди при комнатной температуре составляет 10^6 См·см⁻¹. При сравнимых проводимостях металлов и сопряженных полимеров техническому применению последних препятствуют неупорядоченность отдельных цепочек и химическая нестабильность высоколегированных полимеров [1].

Совершенно линейная молекула полимера является идеализированным, редко встречающимся объектом. Большинство полимерных цепей имеют химические и/или структурные дефекты. Когда эти дефекты ограничены несколькими атомами в основной цепи полимера, их лучше всего рассматривать как звенья сополимеризации. Однако, когда длина висячих цепей того же порядка, что и у других цепей в полимере, можно говорить о длинноцепочечном разветвлении. Хотя в ответвлении может быть относительно небольшое количество атомов, это всегда оказывает значительное влияние на глобальные свойства полимера.

При всем разнообразии ветвящихся архитектур их общим структурным элементом является Y-разветвитель. В работе [26] показано, что в точке ветвления молекул полиацетилена происходит изменение топологии системы, сопровождающееся локальным выигрышем в кинетической энергии в соответствии с принципом неопределенности. В отличие от связанных состояний на атоме примеси данные состояния образуются парами: одно для электрона и одно для дырки, т.е. имеет место локальное сужение энергетической щели. Наличие дополнительных носителей заряда локально изменяет электростатический потенциал и реакционную способность молекулы, что способствует, например, присоединению новых функциональных групп. Также в фоновом спектре цепей, ограниченных разветвителями, могут возникать раман-активные моды, характеризующие локальные колебательные состояния [27]. Отличительная особенность Y-разветвителей – более низкая интенсивность спектральных линий по сравнению с линейными молекулами, что связано с уменьшением протяженности молекулы в одном направлении у разветвителей. Таким образом, повышая степень ветвления полимерных цепочек, можно перейти от вырожденной структуры, характеризующейся активным рамановским рассеянием, к невырожденной структуре, характеризующейся активной люминисценцией.

Квантовая интерференция в ветвящихся молекулярных структурах. В последние годы сопряженные ветвящиеся молекулы – полиены с относительно небольшим количеством атомов, обеспечивающим сохранение квантовой когерентности, и ароматические углеводороды – вызывают большой интерес в связи с возможностью реализации квантовой интерференции в транспорте [28–32]. Для возникновения эффектов автолокализации такие структуры недостаточно велики, и транспорт обеспечивается обычными носителями заряда из контактов. Конструктивная квантовая интерференция (ККИ) возникает, когда сдвиг фазы различных гармоник электронной волны равен четному числу π или, что эквивалентно, длины траекторий, по которым распространяются различные компоненты электронной волны, отличаются на целое число длин волн. В туннельной прозрачности и, соответственно, в проводимости при выполнении условия ККИ может возникнуть максимум – резонанс. Резонансное туннелирование – один из

примеров конструктивной интерференции в транспорте, когда многократно отраженные волны формируют максимум распределения электронной плотности, соответствующий метастабильному состоянию, в конфигурации подобной резонатору Фабри – Перро [5]. Отметим, что для формирования выраженного максимума электронной плотности и, соответственно, резонанса коэффициент отражения волн, формирующих резонанс, должен быть велик (близок к единице). Ширина резонанса при этом определяется взаимодействием квазистационарного состояния с непрерывным спектром, характеризующим окружение молекулы или наноструктуры. На рис.2,*а* показан пример ККИ – транспорт через молекулу бензола при пара-соединении с контактами [33, 34]. В этом случае различные интерферирующие компоненты волны распространяются по разнесенным в пространстве траекториям 1 и 2, которые сходятся в точке ветвления, и туннельная прозрачность имеет плавный минимум в интервале энергии между НОМО- и LUMO-орбиталями. Поскольку коэффициент отражения от точки ветвления невелик [35], квазистационарное состояние на участке молекулы между точками ветвления не формируется, а резкие пики соответствуют резонансному туннелированию через локализованные НОМО- и LUMO-орбитали. Если разность фаз равна нечетному числу π (разность хода волн – нечетному числу полувольт), имеет место деструктивная квантовая интерференция (ДКИ), которая проявляется в возникновении резкого минимума на фоне плавного плато в прозрачности (антирезонанса) в интервале между НОМО- и LUMO-орбиталями. Наличие пространственно разнесенных участков траекторий и точек ветвления, в которых эти траектории объединяются, принципиально для существования ДКИ. Примером молекулы, демонстрирующей ДКИ, может служить молекула бензола при мета-соединении (рис.2,*б*).

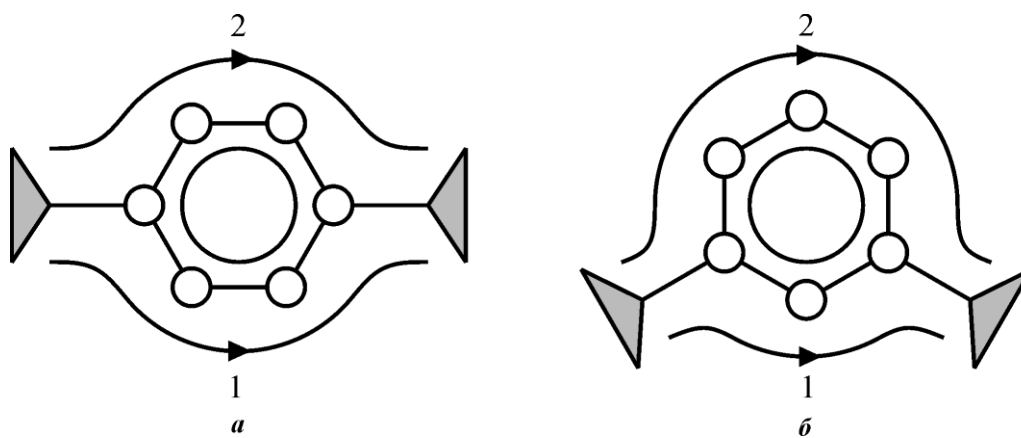


Рис.2. Пара- (а) и мета-конфигурации (б) бензола: 1 и 2 – интерферирующие траектории носителей заряда

Fig.2. Para- (a) and meta (b) configurations of benzene: 1 and 2 – the interfering trajectories of charge carriers

В работе [33] исследована ДКИ в аннуленах с различным числом атомов углерода в цикле и показано, что зависимость квантовомеханической прозрачности от положения контактов (пара-, мета-) представляет собой общее свойство циклических молекул. Сдвиг точки контакта молекулы с электродом на одно межатомное расстояние, соответствующее переходу от пара- к мета-конфигурации в бензоле, приводит к появлению нуля в прозрачности при определенной энергии. В работе [33] также показано, что нарушение периодичности в циклической молекуле, например изменением потенциала одного из атомов с помощью локального затвора, приводит к разрушению ДКИ и вос-

становлению конечной величины прозрачности, что может быть использовано для создания управляемого молекулярного ключа (транзистора). Роль воздействия, нарушающего периодичность, могут играть также функциональные группы, присоединенные к ароматическому кольцу [36]. При этом прозрачность молекулы существенно зависит не только от места присоединения контакта, но и от типа молекулярной группы (якорной), соединяющей молекулу с электродом. Тип якорной группы также в значительной степени влияет на жесткость всей структуры [28, 37], что важно для воспроизводимости результатов. Якорная группа, например на основе пиридина, может быть причиной ДКИ, связанной с различными способами подключения к электроду. В случае мета-присоединения как основной молекулы, так и якорной группы ДКИ усиливается [38].

При наличии в молекуле нескольких путей распространения электронных волн, как, например, в полициклических углеводородах, интерференция носит более сложный характер. Тем не менее удалось сформулировать правила для наблюдения конструктивной или деструктивной интерференции в зависимости от структуры молекулярных орбиталей и характера присоединения молекулы к электродам [39–41]. Математическая основа данных правил – общее выражение для квантомеханической прозрачности молекулы на языке функций Грина. Нули функции Грина определяют нули прозрачности. Выражение для функции Грина существенным образом зависит от выбранного базиса: молекулярные орбитали (МО) или атомные орбитали (АО).

Наиболее интуитивно понятный подход связан с использованием МО, которые, как правило, хорошо известны для молекулы, выбранной в качестве объекта исследований. При не слишком высокой температуре и не очень большом приложенном напряжении по сравнению с величиной энергетической щели основной вклад в проводимость вносят только уровни, наиболее близко расположенные к уровню Ферми, т.е. НОМО- и LUMO-орбитали. При этом, поскольку уровень Ферми располагается между ними, энергетические знаменатели в членах, описывающих вклады этих орбиталей в функцию Грина, имеют разный знак. Соответственно, конструктивная интерференция возможна, если числители этих членов, которые определяются амплитудами данной орбитали на узле, контактирующем с электродом, также имеют разный знак. Деструктивная интерференция возможна, если знак одинаковый [40]. В приближении Хюккеля, которое на качественном уровне описывает основные особенности электронной структуры молекул и их транспортных характеристик, эти правила могут быть сформулированы для альтернированных углеводородов. В таких молекулах все атомы углерода могут

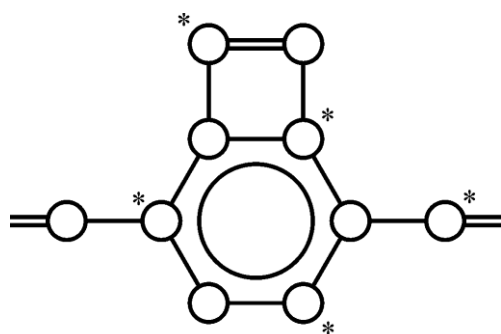


Рис.3. Альтернированный сопряженный углеводород – бензоциклобутadiен
Fig.3. Alternating conjugated hydrocarbons – benzocyclobutadiene

быть разбиты на две группы: помеченные звездочкой и непомеченные (рис.3). Таким образом, ближайшими соседями атомов одной группы могут быть только атомы другой группы [42]. Альтернированные углеводороды имеют электрон-дырочную симметрию, описываемую теоремой парности: уровни энергии молекулы симметричны относительно уровня энергии атома углерода (в рассматриваемом случае это НОМО- и LUMO-орбитали) и относительные знаки амплитуд волновой функции на атомах для симметрично расположенных уровней энергии противоположны. Для наблюдения ДКИ электроды следует подключать либо к помеченным атомам, либо к непо-

меченным, а ККИ соответствует подключение одного электрода к помеченному узлу, а другого – к непомеченному. Как показано в работе [43] на примере азулена, в неальтернированных углеводородах с несимметричным энергетическим спектром, в которые нельзя ввести две независимые подрешетки, ДКИ также наблюдается, но носит более сложный характер и простыми правилами на языке МО не описывается. Тем не менее для неальтернированных молекул, а также для ветвящихся сопряженных молекул сформулированы в терминах АО диаграммные правила для наблюдения ДКИ и ККИ, исходя из анализа прозрачности [41]. В этом случае выражение для функции Грина представляется в виде дроби, числитель которой P пропорционален минору матрицы гамильтониана молекулы с вычеркнутыми столбцом и строкой, которые соответствуют номерам атомов, соединенных с электродами. Если молекула соединяется с электродом одним атомом, этот минор содержит только параметры молекулы без учета матричных элементов взаимодействия молекулы с электродами. Таким образом, нули числителя $P(\epsilon)$ как функции энергии ϵ и, соответственно, нули прозрачности определяются только структурой изолированной молекулы. В диаграммном методе Фейнмана функция $P(\epsilon)$ представляется в виде суммы следующих диаграмм с весами: замкнутый путь, соединяющий электроды; парные петли, объединяющие два соседних атома; замкнутые петли, содержащие $n > 2$ атомов; изолированные атомы, которые имеют вес, равный энергии ϵ , отсчитанной от уровня π -электрона. Если функция $P(\epsilon)$ пропорциональна ненулевой степени ϵ , то молекула будет демонстрировать ДКИ, в противном случае – нет. Однако, как показывает анализ работы [44], использование только ДКИ в качестве механизма переключения молекулярных транзисторов, даже если при этом имеет место очень высокий контраст прозрачности, не может обеспечить достаточную величину перепада токов в открытом и закрытом состояниях, необходимую для переключения следующих каскадов, т.е. такие транзисторы малопригодны для интеграции с целью создания вычислительных логических устройств.

В случае ККИ абсолютная величина туннельной прозрачности определяется произведением амплитуд молекулярной орбитали на узлах, контактирующих с электродами. В работах [45, 46] сформулированы «магические правила» для относительного отношения прозрачностей молекулы, соответствующих различным геометриям подключения (при неизменной величине матричных элементов, связывающих молекулу с электродами). Данные правила просты в случае, если энергия электрона равна нулю в системе отсчета, связанной с энергией π -орбитали углерода, а связь молекулы с электродом можно считать слабой. Функция Грина молекулы при этом есть просто матрица, обратная матрице гамильтониана. Для альтернированных углеводородов гамильтониан может быть записан через матрицу связности S вдвое меньшей размерности, описывающей взаимодействие помеченных и непомеченных узлов, а функция Грина выражается через матрицу M , обратную матрице S . Отношение прозрачностей определяется отношением квадратов элементов матрицы M , соответствующих различным геометриям присоединения. Для молекулы бензола, например, все элементы матрицы M равны 1 (в относительных единицах). Поэтому прозрачности в пара- и ортосоединениях равны (в приближении Хюккеля). Для молекулы антрантрена минимальное и максимальное значения элементов матрицы M равны уже 1 и 9 соответственно.

В настоящее время π -сопряженные ароматические соединения стали стандартным объектом для исследования ДКИ [28, 31, 36]. Однако в работе [29] на примере молекул на основе кремния теоретически и экспериментально показано, что ДКИ имеет место также в ветвящихся молекулах, содержащих только sp^3 -гибридизованные σ -связи. Этот результат имеет важное значение, поскольку транспорт через σ -орбитали может шун-

тировать проводимость π -орбиталей. В работе [29] показано, что туннельная прозрачность молекулы может быть меньше, чем прозрачность вакуумного промежутка, который молекула заполняет, т.е. продемонстрировано существование одномолекулярных интерференционных диэлектриков.

ДКИ представляет собой внутренне присущее любой циклической молекуле свойство, которое проявляется в конфигурации, содержащей узлы ветвления, обеспечивающие присоединение молекулы к электродам [47]. Вместе с тем наличие ДКИ следует ожидать также и в молекуле, имеющей точку ветвления, соединяющую основную молекулярную цепочку с отростком конечной длины. При этом волна, ответвляющаяся в отросток, отражается обратно и интерферирует с волной в основной цепочке. Простейшей физической моделью, описывающей подобную ситуацию, является модель Фано – Андерсона [48], схематически представленная на рис.4. ДКИ в этой модели возникает при определенной энергии, при которой амплитуды волн, распространяющихся по траекториям 1 и 2, гасят друг друга. В конфигурации рис.4 это происходит при энергии налетающего электрона, равной энергии атома (узла) b . Туннельная прозрачность при этом обращается строго в ноль (идеальный антирезонанс) [49]. При изменении энергии электрона разность фаз, соответствующих различным траекториям, также меняется и возможны переход к конструктивной интерференции и возникновение резонанса с идеальной прозрачностью.

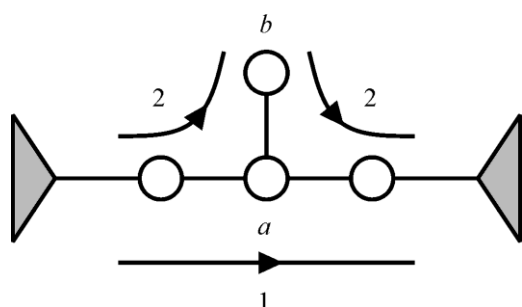


Рис.4. Модель Фано – Андерсона: 1 и 2 – интерферирующие траектории носителей заряда

Fig.4. Fano – Andersen model: 1 and 2 – the interfering trajectories of charge carriers

В модели на рис.4 резонанс имеет место при энергии электрона, равной энергии одного из уровней молекулы, образованной атомами a и b , с учетом сдвига уровней в результате взаимодействия с контактами. Если резонанс и антирезонанс расположены близко по энергии, то они образуют резонанс Фано [49], впервые описанный для сечения фотоионизации атома при наличии двух каналов: прямой ионизации и автоионизации через уровень квазистационарного состояния. Поскольку интерференция различных каналов при рассеянии носит универсальный характер, под резонансом Фано принято понимать любой резонанс с асимметричным профилем, который обеспечивается близко расположенными резонансом и антирезонансом [49]. Наличие отростка автоматически не означает наличие ДКИ. При сложной структуре отростка интерференция может носить как деструктивный, так и конструктивный характер. При этом правила идентификации типа интерференции в молекуле в терминах АО [39, 41] позволяют учесть влияние структуры бокового отростка на прозрачность. Так, например, ДКИ имеется в структуре, изображенной на рис.3, и отсутствует в структуре на рис.2,а [39]. ДКИ в разветвленных сопряженных полимерах продемонстрирована в ряде экспериментов [46, 50, 51].

ДКИ тесно связана с таким физическим явлением, как связанные состояния в континууме (ССК), или непрерывный спектр. Существование ССК было предсказано еще на заре развития квантовой механики [52]. Нетрудно показать, что одно из необходимых условий формирования ССК требует обращения в ноль функции P , т.е. совпадает с условием наблюдения ДКИ. Туннельная прозрачность T по определению неотрицательна и меньше или равна единице. Ее величина определяется параметром Γ , зависящим от квадрата модуля функции Грина и матричных элементов взаимодействия моле-

кулы с электродами. Таким образом, туннельную прозрачность можно представить в виде дроби

$$T = \Gamma^2 P^2 / D^2,$$

где D^2 – положительно определенный знаменатель.

По определению $D^2 \geq \Gamma^2 P^2$, и, следовательно, можно записать

$$D^2 = Q^2 + \Gamma^2 P^2,$$

где $Q(\epsilon)$ – некоторая функция энергии.

В случае резонанса на квазистационарном уровне ϵ_0 (формула Брейта – Вигнера [53]) $P = 1$, $Q = \epsilon - \epsilon_0$ и $T(\epsilon_0) = 1$, а параметр Γ определяет ширину квазистационарного уровня ϵ_0 и резонанса. В общем случае P зависит от энергии и, следовательно, от энергии зависит ширина резонанса. ССК возникает при одновременном обращении в ноль P и Q , т.е. ССК – это резонанс на уровне энергии с нулевой шириной. Поскольку амплитуда туннельной прозрачности представляет собой матрицу рассеяния системы S , то с формально математической точки зрения ССК соответствует полюсу матрицы рассеяния, расположенному на действительной оси энергии. При формировании ССК происходит слияние резонанса и антирезонанса, т.е. коллапс резонанса Фано. В работах [54, 55] в приближении сильной связи построена единая теория резонансов, антирезонансов и связанных состояний в континууме, на ее основе могут быть сформулированы правила дизайна молекулярных структур с заданными резонансными свойствами. Так, в работе [8] предложена новая модель интерференционного молекулярного транзистора, переключение которого происходит в результате спонтанного нарушения симметрии в открытой квантовой системе, связанного со слиянием резонансов и антирезонансов.

Наблюдение ДКИ требует высокого экспериментального искусства. Минимальное сопротивление одиночной молекулы определяется квантом сопротивления, т.е. велико. В высокоомных структурах повышается роль шумов. При этом для снижения сопротивления могут использоваться молекулярные слои, содержащие параллельно соединенные молекулы [56]. Поэтому измерение эффектов ДКИ на фоне шумов в одномолекулярных структурах с низкой проводимостью представляет собой сложную экспериментальную задачу, решить которую удалось лишь в последние годы [28, 30–32].

Оптоэлектронные свойства ветвящихся полимеров. Одно из наиболее широко обсуждаемых приложений разветвленных полимеров – системы для фотохимического преобразования солнечной энергии [57]. Антенна для сбора света представляет собой организованную многокомпонентную систему, в которой множество хромофорных молекулярных единиц поглощает падающий свет и затем направляет энергию возбуждения на общий акцепторный компонент. Большинство искусственных антенн представляет собой древовидные макромолекулы, обычно называемые дендримерами [58], которые характеризуются высокой степенью упорядоченности и возможностью содержать выбранные химические единицы в заранее определенных местах их структуры (рис.5). Улавливание света с помощью дендритного антенного устройства может быть полезно не только для преобразования солнечной энергии, но и для таких целей, как усиление сигнала в датчиках люминесценции, сенсбилизация фотоэлектрических элементов и спектральная концентрация энергии, или «молекулярная линза», [59]. В [60] сообщается, что синтезированы антенные системы из полипиридных комплексов Ru (II) и/или Os (II), содержащих до 22 металлических центров и имеющих дендритные структуры. В таких соединениях характер передачи энергии (например, от периферии к центру или от центра к периферии) можно контролировать с помощью соответствующего выбора различных металлов и лигандов.

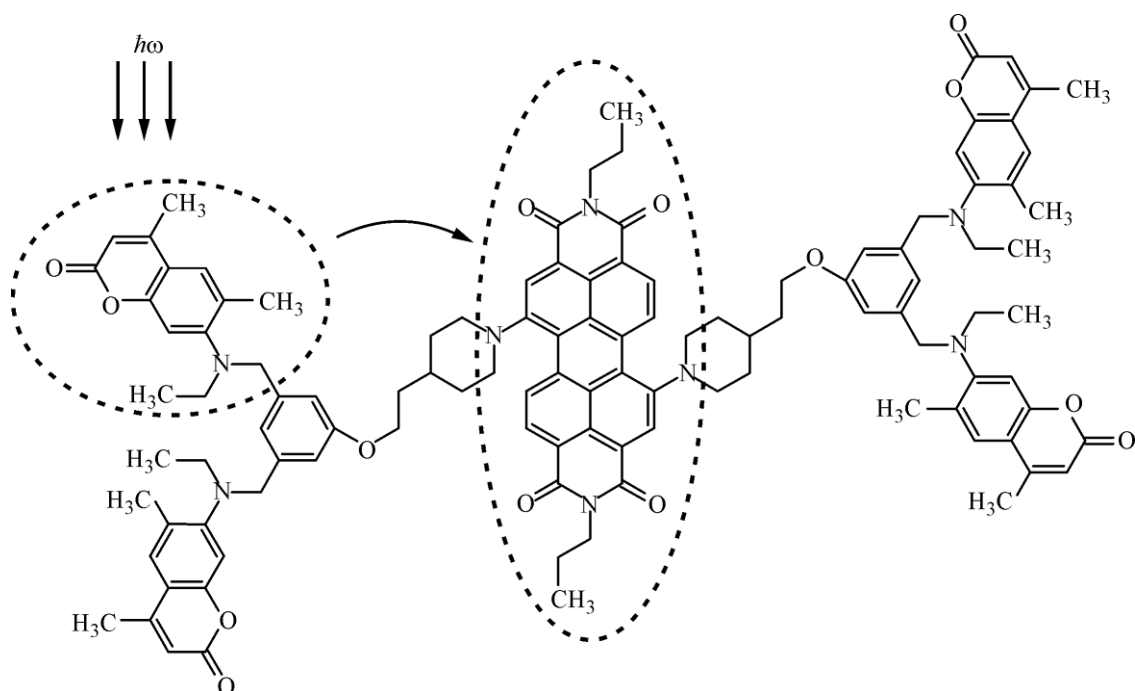


Рис.5. Схема переноса поглощенной световой энергии в дендримере с пиритеновым ядром и ветвями, содержащими кумарин-2

Fig.5. Scheme of the absorbed light energy transfer in a dendrimer with a perylene core and branches containing coumarin-2 units

Основное требование к системе сбора света – способность поглощать свет. Если систему необходимо использовать для искусственного преобразования солнечной энергии, спектр поглощения ее компонентов должен охватывать значительную часть видимой спектральной области. Другим существенным свойством светопоглощающих элементов антенной системы является их химическая и фотохимическая стабильность. В антенной системе энергия возбуждения должна доставляться общему акцепторному компоненту, обычно расположенному в ядре дендримера (см. рис.5). Это подразумевает возникновение последовательности шагов передачи энергии вдоль заранее определенных направлений [61]. Чтобы иметь высокую эффективность сбора света, каждый этап переноса энергии должен успешно конкурировать с распадом возбужденного состояния, а также с другими процессами дезактивации возбужденного состояния (например, переносом электрона, образованием эксиплекса и эксимера). Образование эксимеров и эксиплексов обратимо, и эксимеры и эксиплексы иногда имеют широкую полосу излучения, которая всегда смещается к более низкой энергии по сравнению с излучением «мономера».

Возникновение передачи энергии требует электронных взаимодействий, и, следовательно, скорость передачи энергии уменьшается с увеличением расстояния. Из-за своей близости различные составляющие единицы дендримера могут легко взаимодействовать друг с другом. Взаимодействие также может происходить между компонентами и молекулами, расположенными в дендритных полостях или связанными с поверхностью дендримера. Для слабых взаимодействий передача энергии происходит по прыжковому механизму. В зависимости от типа электронного взаимодействия зависимость от расстояния может быть r^{-6} (механизм Форстера) или e^{-r} (механизм Декстера) [62]. В обоих случаях передача энергии происходит, когда спектр излучения донора перекрывает спектр поглощения акцептора. Для сильных электронных взаимодействий

возбуждение может быть делокализовано на несколько единиц, так же как в природных антенных системах.

Преобразование частоты излучения является неотъемлемой характеристикой большинства дендримеров, собирающих свет. Однако в некоторых случаях преобразование частоты света становится важной функцией, выполняемой системой [63]. Это происходит, когда существует большая разница частот между поглощенным и испускаемым излучением и, конечно, когда испускаемый свет имеет более высокую частоту, чем поглощенный (преобразование с повышением частоты). Рассмотрим в качестве примера показанный на рис.5 дендример, содержащий пириленовое ядро, которое имеет полосы поглощения при 685 и 435 нм и полосу излучения при 770 нм. Ветви дендримера содержат звенья кумарина-2, которые показывают полосу поглощения при 345 нм и полосу излучения при 445 нм, перекрывающую полосу поглощения более высокой энергии перилена. В результате возникает эффективный (99 %) резонансный перенос энергии и наблюдается сенсibilизированное излучение перилена. Также в литературе обсуждаются системы, в которых происходят двухфотонные процессы поглощения и преобразования световой энергии.

Среди ветвящихся фотореактивных полимеров особое место занимают фотохромные материалы [64]. Эти полимеры успешно сочетают физико-химические свойства макромолекулярных соединений (способны образовывать пластмассы, эластомеры, пленки и волокна) с мезоморфными свойствами жидких кристаллов и фоточувствительностью хромофоров, химически или нековалентно включенных в состав полимера [65]. Получены разветвленные гребнеобразные макромолекулы, содержащие мезогенные группы, присоединенные к основной цепи, а также дендримеры с мезогенными группами, распределенными по всему объему макромолекул или присоединенными к периферии [66]. Большинство жидкокристаллических полимеров содержит фотоактивные группы, такие как производные фрагментов азобензола, спиропирана и циннамата. Фотохромные группы играют роль эффективных «переключателей», способных резко изменять свою конфигурацию и конформацию при фотоизомеризации, фотоциклизации и других реакциях. Несмотря на большое разнообразие органических фотохромных соединений с низкой молярной массой, количество фотохромных полимеров ограничено. Это, вероятно, связано с трудностями их синтеза и с очевидным отсутствием тесного сотрудничества между учеными, работающими в области фотохимии и науки о полимерах.

Фотохромизм обычно определяется как обратимое преобразование химического вещества, индуцированное электромагнитным излучением, между двумя состояниями *A* и *B*, дающими наблюдаемое поглощение света в различных областях спектра. Фотофизические оптически активные среды характеризуются быстрыми фотоиндуцированными изменениями электронной плотности, а именно заполнением возбужденных электронных состояний молекул. Под действием лазерного излучения можно наблюдать появление дополнительного поглощения, которое обеспечивается триплет-триплетными переходами. Однако из-за кратковременного поглощения в фотофизических средах (до 5 с) их применение в информатике ограничено. Они в основном используются для записи динамических голограмм. В фотохромных фотохимических средах под действием света происходят внутри- и межмолекулярные перегруппировки, приводящие к образованию новых стабильных или нестабильных химических соединений. Среди обратимых фотохимических реакций органических соединений следует выделить цис-транс-изомеризацию, обусловленную затрудненным вращением фрагментов вокруг двойной связи (азосоединения, олефины), изомеризацию валентности, обуслов-

ленную перераспределением p - и s -электронов в молекулах (фульгиды, фульгимиды), фотоиндуцированные гетеро- и гомолитические разрывы валентных связей (спиропираны), фотодимеризацию, фотоциклизацию и др. Выраженная способность органических соединений к самоорганизации и образованию различных упорядоченных надмолекулярных структур под действием внешних полей позволяет разрабатывать новые материалы с локальными свойствами, контролируемые оптическими методами. Эти материалы могут быть использованы в качестве эффективных сред для волноводов, лазерных дисков, переключателей света, оптических запоминающих устройств для электроники, электрооптики и голографии.

Заключение. Современная физика электронных свойств полимеров и молекулярных структур представляет собой обширную область науки и техники. Настоящий обзор следует рассматривать как краткое введение в один из разделов этого направления, связанный с электронными свойствами ветвящихся структур, которые являются неотъемлемым элементом молекулярного конструирования – аналога межсоединений в электронике. Так, узел ветвления возникает при соединении ароматичной молекулы с внешней цепью. Вместе с тем, как показано в работе [26], точка ветвления представляет собой нетривиальный топологический объект, который приводит к формированию особого типа локализованных состояний. Таким образом, ветвящиеся структуры интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в плане практических приложений в молекулярной электронике.

Квантовые интерференционные эффекты в ветвящихся молекулах – активно формирующееся направление, имеющее своей основной задачей поиск молекулярных структур, реализующих переключающие функции. В обзоре кратко представлены результаты, связанные с транзисторными приложениями, но рассмотрены основные физические идеи и механизмы. Использование квантовых интерференционных эффектов – это качественно новый этап в молекулярной электронике, выходящий за рамки традиционного подхода, описанного в работе Авирара – Ратнера и основанного на воспроизведении классических приборов электроники на молекулярном уровне [6].

За рамками обзора остался наиболее известный класс ветвящихся структур – дендримеры. Они находят все более широкое применение в катализе и технологиях наноматериалов, сенсорике, фармацевтике (адресная доставка лекарств) и др. [67]. Однако электронные свойства дендримеров, особенно связанные с π - π -взаимодействиями, в настоящее время мало исследованы [68]. В связи с этим дизайн электронной структуры в молекулах с древовидной топологией представляет значительный интерес.

Литература

1. **Heeger A.J.** Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials // *Rev. Mod. Phys.* – 2001. – Vol. 73. – Iss. 3. – P. 681–700.
2. **Feringa B.L.** The art of building small: from molecular switches to motors (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – Iss. 37 – P. 11060–11078.
3. **Petty M.C.** Molecular electronics: from principles to practice. – Wiley-Interscience, 2007. – 544 p.
4. Molecular architectonics: The third stage of single molecule electronics (Advances in atom and single molecule machines) / *Ed. by Ogawa Takuji.* – Springer, 2017. – 539 p.
5. **Cuevas J.C., Scheer E.** Molecular electronics: An introduction to theory and experiment. – World Scientific, 2010. – 724 p.
6. **Joachim C., Gimzewski J.K., Aviram A.** Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices // *Nature.* – 2000. – Vol. 408. – P. 541–548.

7. **Li Y., Mol J.A., Benjamin S.C., Briggs G.A.D.** Interference-based molecular transistors // *Sci. Reports.* – 2016. – Vol. 6. – P. 33686
8. **Gorbatsevich A.A., Krasnikov G.Y., Shubin N.M.** PT-symmetric interference transistor // *Scientific Reports.* – 2018. – Vol. 8. – P. 15780.
9. Printable electronics: flexibility for the future / **M.A. Leenen, V. Arning, H. Thiem et al.** // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2009. – Vol. 206. – P. 588–597.
10. **Botiz I., Darling S.B.** Optoelectronics using block copolymers // *Materials Today.* – 2010. – Vol. 13. – Iss. 5 – P. 42–51.
11. Large Area and Flexible Electronics / **Ed. by Caironi M., Noh Y.-Y.** – 2 ed. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. 592 p.
12. Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices / **Ed. by Sun S.-S., Dalton L.R.** – 2 ed. – CRC Press, 2016. – 1091 p.
13. **Kandori H., Shichida Y., Yoshizawa T.** Photoisomerization in rhodopsin // *Biochemistry.* – 2001. – Vol. 66. – No. 11. – P. 1197–1209.
14. **Bakhshi A.K., Bhalla G.** Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century // *Journal of Scientific & Industrial Research.* – 2004. – Vol. 63. – P. 715–728.
15. **Бразовский С.А.** Электронные возбуждения в состоянии Пайерлса – Фрелиха // *Письма в ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 28. – № 10. – С. 656–660.
16. **Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J.** Solitons in polyacetylene // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 42. – Iss. 25. – P. 1698–1701.
17. **Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P.** Solitons in conducting polymers // *Rev. Mod. Phys.* – Vol. 60. – Iss. 3. – P. 781–850.
18. **Magoga M., Joachim C.** Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – No. 24. – P. 16011–16021.
19. **Bässler H., Köhler A.** Charge transport in organic semiconductors. In: Metzger R. (eds). *Unimolecular and Supramolecular Electronics I. Topics in Current Chemistry.* – Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. – 308 p.
20. **Fröhlich H.** On the theory of superconductivity: the one-dimensional case // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1954. – Vol. 223. – P. 296.
21. **Пайерлс Р.** Квантовая теория твердых тел: пер. с англ. А.А. Абрикосова. – М.: Иностранная литература, 1956. – 259 с.
22. **Longuet-Higgins H.C., Salem L.** The alternation of bond lengths in long conjugated chain molecules // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1959. – Vol. 251. – P. 172.
23. **Pople J.A., Walmsley S.H.** Bond alternation defects in long polyene molecules // *Molec. Phys.* – 1962. – Vol. 5. – P. 15–20.
24. **Овчинников А.А., Украинский И.И., Квенцель Г.Ф.** Теория одномерных моттовских полупроводников и электронная структура длинных молекул с сопряженными связями // *УФН.* – 1972. – Т. 108. – С. 81–111.
25. **Hudson B.S., Kohler B.E.** A low-lying weak transition in the polyene α,ω -diphenyloctatetraene // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – Vol. 14. – Iss. 3. – P. 299–304.
26. **Горбачев А.А., Журавлев М.Н.** Локализованные электронные состояния в ветвящихся молекулах полиацетилена // *Письма в ЖЭТФ.* – 2014. – Т. 100. – № 9. – С. 654–658.
27. **Горбачев А.А., Журавлев М.Н., Катаева Т.С., Кобрянский В.М.** Локализованные электроны и фононы в ветвящихся молекулах полиацетилена // *Российские нанотехнологии.* – 2016. – Т. 11. – № 11–12. – С. 121–127.
28. Controlling and observing sharp-valleyed quantum interference effect in single molecular junctions / **B. Huang, X. Liu, Y. Yuan et al.** // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140. – Iss. 50. – P. 17685–17690.
29. Comprehensive suppression of single-molecule conductance using destructive sigma-interference **M.H. Garner, H. Li, Y. Chen et al.** // *Nature.* – 2018. – Vol. 558. – Iss. 7710. – P. 415–419.
30. Anti-resonance features of destructive quantum interference in single-molecule thiophene junctions achieved by electrochemical gating / **J. Bails, A. Daaoub, S. Sangtarash et al.** // *Nature Materials.* – 2019. – Vol. 18. – Iss. 4 – P. 364–369.
31. **Liu J., Huang X., Wang F., Hong W.** Quantum interference effects in charge transport through single-molecule junctions: detection, manipulation, and application // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – Vol. 52. – Iss. 1. – P. 151–160.
32. Gate controlling of quantum interference and direct observation of anti-resonances in single molecule charge transport / **Y. Li, M. Buerkle, G. Li et al.** // *Nature Materials.* – 2019. – Vol. 18. – Iss. 4. – P. 357–363.

33. **Rincon J., Hallberg K., Aligia A.A., Ramasesha S.** Quantum interference in coherent molecular conductance // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 103. – P. 266807.
34. **Lambert C.J.** Basic concepts of quantum interference and electron transport and in single-molecule electronics // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44. – Iss. 4. – P. 875–888.
35. **Горбачевич А.А., Журавлёв М.Н., Канаев В.В.** Коллапс резонансов в полупроводниковых гетероструктурах как переход с нарушением симметрии в открытой квантовой системе // *ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 134. – Вып. 2 (8). – С. 338–353.
36. **Nozaki D., Schmidt W. G.** Current density analysis of electron transport through molecular wires in open quantum systems // *Journal of Computational Chemistry.* – 2017. – Vol. 38. – Iss. 19. – P. 1685–1692.
37. Promising anchoring groups for single-molecule conductance measurements / **V. Kaliginedi, A.V. Rudnev, P. Moreno-García et al.** // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – Iss. 43. – P. 23529–23539.
38. **Liu J., Huang X., Wang F., Hong W.** Quantum interference effects in charge transport through single-molecule junctions: detection, manipulation, and application // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – Vol. 52. – Iss. 1. – P. 1151–1160.
39. Illusory Connection between cross-conjugation and quantum interference / **K.G.L. Pedersen, A. Borges, P. Hedegard et al.** // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – Iss. 48. – P. 26919–26924.
40. **Yoshizawa K., Tada T., Staykov A.** Orbital view of the electron transport in molecular devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – Iss. 29. – P. 9406–9413.
41. **Markussen T., Stadler R., Thygesen K.S.** The Relation between structure and quantum interference in single molecule junctions // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – Iss. 10. – P. 4260–4265.
42. **Dewar M.J.S.** The molecular orbital theory of organic chemistry. – N. Y., McGraw-Hill, 1969. – 484 p.
43. Breakdown of interference rules in azulene, a nonalternat hydrocarbon / **J. Xia, B. Capozzi, S. Wei et al.** // *Nano Lett.* – 2014. – Vol. 14. – P. 2941–2945.
44. **Горбачевич А.А., Шубин Н.М.** Квантовые логические вентили // *УФН.* – 2018. – Т. 188. – № 11. – С. 1209–1225.
45. Magic ratios for connectivity-driven conductance of graphene-like molecules / **Y. Geng, S. Sangtarash, C. Huang et al.** // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 4469–4476.
46. **Liu S.-X., Lambert C.J.A.** Magic ratio rule for beginners: A chemist's guide to quantum interference in molecules // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – P. 4193–4201.
47. Quantum interference in acyclic systems: conductance of cross-conjugated molecules / **G.C. Solomon, D.Q. Andrews, R.H. Goldsmith et al.** // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 17301–17308.
48. **Mahan D.** Many particle physics. – N. Y., Kluwer Academic, 2000. – 785 p.
49. **Miroshnichenko F.S., Kivshar Y.S.** Fano resonances in nanoscale structures // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – Vol. 82. – P. 2257.
50. Direct observation of large quantum interference effect in anthraquinone solid-state junctions / **A. Rabache, J. Chaste, P. Petit et al.** // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 10218–10221.
51. Large negative differential conductance in single-molecule break junctions / **M.L. Perrin, R. Frisenda, M. Koole et al.** // *Nature Nanotechnology.* – 2014. – Vol. 9. – P. 830–834.
52. Bound states in the continuum / **C.W. Hsu, B. Zhen, A.D. Stone et al.** // *Nature Review Materials.* – 2016. – Vol. 1. – Iss. 9. – P. 1–13.
53. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Квантовая механика (нерелятивистская теория). – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – Т. III. – 800 с.
54. **Gorbatsevich A.A., Shubin N.M.** Coalescence of resonances in dissipationless resonant tunneling structures and PT-symmetry breaking // *Annals of Physics.* – 2017. – Vol. 376. – P. 353–371.
55. **Gorbatsevich A.A., Shubin N.M.** Unified theory of resonances and bound states in the continuum in Hermitian tight-binding models // *Physical Review B.* – 2017. – Vol. 96. – No. 20. – P. 205441.
56. Quantum interference mediated vertical molecular tunneling transistors / **M. Carloti, Y. Liu, P. Wang et al.** // *Science Advances.* – 2018. – Vol. 4. – No. 10 – P. eaat8237.
57. **Scholes G.D., Fleming G.R., Olaya-Castro A., van Grondelle R.** Lessons from nature about solar light harvesting // *Nature Chemistry.* – 2011. – Vol. 3 – P. 763–774.
58. **Balzani V., Ceroni P., Maestri M., Vincinelli V.** Light-harvesting dendrimers // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2003. – No. 7. – P. 657–665.
59. **Hecht S., Fréchet J.M.J.** Dendritic encapsulation of function: applying nature's site isolation principle from biomimetics to material science // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2001. – Vol. 40. – P. 74–91.
60. **Archut A., Vögtle G.** Functional cascade molecules // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. 27. – P. 233–240.

61. **Bradshaw D.S., Andrews D.L.** Mechanisms of light energy harvesting in dendrimers and hyperbranched polymers // *Polymers*. – 2011. – Vol. 3. – Iss. 4. – P. 2053–2077.
62. **Olaya-Castro A., Scholes G.D.** Energy transfer from Förster–Dexter theory to quantum coherent light-harvesting // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2011. – Vol. 30. – No. 1. – P. 49–77.
63. **Serin J.M., Brousmiche D.W., Fréchet J.M.J.** A FRET-based ultraviolet to near-infrared frequency converter // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – Iss. 40. – P. 11848–11849.
64. **Marcos M., Martín-Rapún R., Omenat A., Serrano J.L.** Highly congested liquid crystal structures: dendrimers, dendrons, dendronized and hyperbranched polymers // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – Vol. 36. – P. 1889–1901.
65. **Saez I.M., Goodby J.W.** Supramolecular liquid crystals // *J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15. – P. 26–40.
66. **Lam J.W.Y., Tang B.Z.** Liquid-crystalline and light-emitting polyacetylenes // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41. – Iss. 17. – P. 2607–2629.
67. Dendrimers and other dendritic polymers / *Ed. by J.M. Frechet, D.A. Tomalia*. – N.Y.: Wiley & Sons, 2001. – 688 p.
68. **Astruc D., Boisselier E., Ornelas C.** Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, and nanomedicine // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – Iss. 4. – P. 1857–1959.

Поступил в редакцию 27.05.2019 г.; после доработки 27.05.2019 г.; принят к публикации 18.06.2019 г.

Горбачевич Александр Алексеевич – член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 53), заведующий кафедрой квантовой физики и нанoeлектроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), aagor137@mail.ru

Журавлёв Максим Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой физики и нанoeлектроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), maxim@org.miet.ru

References

1. Heeger Alan J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, vol. 73, iss. 3, pp. 681–700.
2. Feringa Ben L. The art of building small: from molecular switches to motors (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, iss. 37, pp. 11060–11078.
3. Petty Michael C. *Molecular electronics: from principles to practice*. Wiley-Interscience, 2007. 544 p.
4. *Molecular architectonics: the third stage of single molecule electronics (advances in atom and single molecule machines)*. Ed. by Ogawa Takuji. Springer, 2017. 539 p.
5. Cuevas J.C., Scheer E. *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. World Scientific, 2010. 724 p.
6. Joachim C., Gimzewski J.K., Aviram A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*. 2000, vol. 408, pp. 541–548.
7. Li Y., Mol J.A., Benjamin S.C., Briggs G.A.D. Interference-based molecular transistors. *Sci. Reports*, 2016, vol. 6, p. 33686.
8. Gorbachevich A.A., Krasnikov G.Y., Shubin N.M. PT-symmetric interference transistor. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, p. 15780.
9. Leenen M. A., Arning V., Thiem H., Steiger J., Anselmann R. Printable electronics: flexibility for the future. *Phys. Stat. Sol. A*, 2009, vol. 206, pp. 588–597.
10. Botiz I., Darling S.B. Optoelectronics using block copolymers. *Materials Today*, 2010, vol. 13, iss. 5, pp. 42–51.
11. *Large area and flexible electronics*. Ed. by Caironi M., Noh Y.-Y. 2 ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. 592 p.

12. *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*. Ed. by Sun S.-S., Dalton L.R. 2 ed. CRC Press, 2016. 1091 p.
13. Kandori H., Shichida Y., Yoshizawa T. Photoisomerization in Rhodopsin. *Biochemistry*, 2001, vol. 66, no. 11, pp. 1197–1209.
14. Bakhshi A.K., Bhalla G. Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004, vol. 63, pp. 715–728.
15. Brazovskii S.A. Electronic excitations in the Peierls – Frohlich state. *JETP Lett.*, 1978, vol. 28, iss. 10, pp. 606–610.
16. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. Solitons in Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 1979 vol. 42, iss. 25, pp. 1698–1701.
17. Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, iss. 3, pp. 781–850.
18. Magoga M., Joachim C. Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, no. 24, pp. 16011–16021.
19. Bäessler H., Köhler A. *Charge Transport in Organic Semiconductors*. In: Metzger R. (eds). *Unimolecular and Supramolecular Electronics I. Topics in Current Chemistry*. Berlin, Heidelberg. Springer, 2011. 308 p.
20. Fröhlich H. On the theory of superconductivity: the one-dimensional case. *Proc. Roy. Soc. London A*, 1954, vol. 223, p. 296.
21. Peierls R.E. *Quantum theory of solids*. Oxford Clarendon Press, 1955. 229 p.
22. Longuet-Higgins H.C., Salem L. The alternation of bond lengths in long conjugated chain molecules. *Proc. Roy. Soc. London A*, 1959, vol. 251, p. 172.
23. Pople J.A., Walmsley S.H. Bond alternation defects in long polyene molecules. *Molec. Phys.*, 1962, vol. 5, pp. 15–20.
24. Ovchinnikov A. A., Ukrainskii I. I., Kventseľ G. V. Theory of one-dimensional mott semiconductors and the electronic structure of long molecules having conjugated bonds. *Sov. Phys. Usp.*, 1973, vol. 15, pp. 575–591.
25. Hudson B.S., Kohler B.E. A low-lying weak transition in the polyene α,ω -diphenyloctatetraene. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, vol. 14, iss. 3, pp. 299–304.
26. Gorbatsevich A.A., Zhuravlev M.N. Localized electronic states in branching polyacetylene molecules. *JETP Lett.*, 2014, vol. 100, iss. 9, pp. 576–580.
27. Gorbatsevich A.A., Zhuravlev M.N., Kataeva T.S., Kobryanskii V.M. Localized electrons and phonons in branched polyacetylene molecules. *Nanotechnol. Russ.*, 2016, vol. 11, iss. 11-12, pp. 820–829.
28. Huang B., Liu X., Yuan Y., Hong Z.-W., Zheng J.-F., Pei L.-Q., Shao Y., Li J.-F., Zhou X.-S., Chen J.-Z. Controlling and observing sharp-valleyed quantum interference effect in single molecular junctions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, iss. 50, pp. 17685–17690.
29. Garner M.H., Li H., Chen Y., Su T.A., Shangguan Z., Paley D.W., Liu T., Ng F., Li H., Xiao S. Comprehensive suppression of single-molecule conductance using destructive sigma-interference. *Nature*, 2018, vol. 558, iss. 7710, pp. 415–419.
30. Bails J., Daaoub A., Sangtarash S., Li X., Tang Y., Zou Q., Sadeghi H., Liu S., Huang X., Tan, Z. Anti-resonance features of destructive quantum interference in single-molecule thiophene junctions achieved by electrochemical gating. *Nature Materials*, 2019, vol. 18, iss. 4, pp. 364–369.
31. Liu J., Huang X., Wang F., Hong W. Quantum Interference Effects in Charge Transport through Single-Molecule Junctions: Detection, Manipulation, and Application. *Acc. Chem. Res.*, 2019, vol. 52, iss. 1, pp. 151–160.
32. Li Y., Buerkle M., Li G., Rostamian A., Wang H., Wang Z., Bowler D. R., Miyazaki T., Xiang L., Asai Y. Gate controlling of quantum interference and direct observation of anti-resonances in single molecule charge transport. *Nature Materials*, 2019, vol. 18, iss. 4, pp. 357–363.
33. Rincon J., Hallberg K., Aligia A.A., Ramasesha S. Quantum interference in Coherent Molecular Conductance. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 103, p. 266807.
34. Lambert C.J. Basic concepts of quantum interference and electron transport and in single-molecule electronics. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, iss. 4, pp. 875–888.
35. Gorbatsevich A.A., Zhuravlev M.N., Kapaev V.V. Collapse of resonances in semiconductor heterostructures as a transition with symmetry breaking in an open quantum system. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2008, vol. 107, iss. 2, pp. 288–301.
36. Nozaki D., Schmidt W. G. Current density analysis of electron transport through molecular wires in open quantum systems. *Journal of Computational Chemistry*, 2017, vol. 38, iss. 9, pp. 1685–1692.

37. Kaliginedi V., Rudnev A. V., Moreno-García P., Baghernejad M., Huang C., Hong W., Wandlowskia T. Promising anchoring groups for single-molecule conductance measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, iss. 43, pp. 23529–23539.
38. Liu J., Huang X., Wang F., Hong W. Quantum Interference Effects in Charge Transport through Single-Molecule Junctions: Detection, Manipulation, and Application. *Acc. Chem. Res.*, 2019, vol. 52, iss.1, pp.1151–1160.
39. Pedersen K.G.L., Borges A., Hedegard P., Solomon G.C., Strange M. Illusory connection between cross-conjugation and quantum interference. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, iss. 48, pp. 26919–26924.
40. Yoshizawa K., Tada T., Staykov A. Orbital view of the electron transport in molecular devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, iss. 29, pp. 9406–9413.
41. Markussen T., Stadler R., Thygesen K.S. The Relation between Structure and Quantum Interference in Single Molecule Junctions. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, iss. 10, pp. 4260–4265.
42. Dewar M.J.S. *The molecular orbital theory of organic chemistry*. N.Y., McGraw-Hill, 1969. 484 p.
43. Xia J., Capozzi B., Wei S. et. al. Breakdown of interference rules in azulene, a nonalternat hydrocarbon. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 2941–2945.
44. Gorbatshevich A. A., Shubin N. M. Quantum logic gates. *Phys. Usp.*, 2018, vol. 61, pp. 1100–1115.
45. Geng Y., Sangtarash S., Huang C. et. al. Magic ratios for connectivity-driven conductance of graphene-like molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 4469–4476.
46. Liu S.-X., Lambert C. J. A Magic Ratio Rule for Beginners: A Chemist's Guide to Quantum Interference in Molecules. *Chem. Eur. J.*, 2018, vol. 24, pp. 4193–4201.
47. Solomon G.C., Andrews D.Q., Goldsmith R.H. et. al. Qunatum interference in acyclic systems: conductance of cross-conjugated molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, pp. 17301–17308.
48. Mahan D. *Many particle physics*. N.Y., Kluwer Academic, 2000. 785 p.
49. Miroshnichenko F. S., Kivshar Y. S. Fano resonances in nanoscale structures. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, vol. 82, p. 2257.
50. Rabache A., Chaste J., Petit P. et.al. Direct observation of large quantum interference effect in anthraquinone solid-state junctions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 10218–10221.
51. Perrin M. L., Frisenda R., Koole M. et. al. Large negative differential conductance in single-molecule break junctions. *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, pp. 830–834.
52. Hsu C. W., Zhen B., Stone A. D., Joannopoulos J. D., Soljacic M. Bound states in the continuum. *Nature Review Materials*, 2016, vol.1, iss. 9, pp. 1–13.
53. Landau L.D., Lifshitz L.M. *Quantum mechanics: non-relativistic theory*. 3rd Edition. Butterworth-Heinemann, 1981. 689 p.
54. Gorbatshevich A.A., Shubin N.M. Coalescence of resonances in dissipationless resonant tunneling structures and PT-symmetry breaking. *Annals of Physics*, 2017, vol. 376, pp. 353–371.
55. Gorbatshevich A.A., Shubin N.M. Unified theory of resonances and bound states in the continuum in Hermitian tight-binding models. *Physical Review B*, 2017, vol. 96, no. 20, pp. 205441.
56. Carlotti M., Liu Y., Wang P., Grace I. M., Feng Z., Wang Y., Zhao Z., Ding M., Xu X., Wang C., Lee S.-J., Huang Y., Chiechi R.C., Lambert C.J., Duan X. Quantum interference mediated vertical molecular tunneling transistor. *Science Advances*, 2018, vol. 4, no. 10, p. eaat8237.
57. Scholes G.D., Fleming G R., Olaya-Castro A., van Grondelle R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature Chemistry*, 2011, vol. 3, pp. 763–774.
58. Balzani V., Ceroni, P., Maestri M., Vincinelli V. Light-harvesting dendrimers. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2003, no. 7, pp. 657–665.
59. Hecht S., Fréchet J.M.J. Dendritic encapsulation of function: applying nature's site isolation principle from biomimetics to material science. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, vol. 40, pp. 74–91.
60. Archut A., Vögtle G. Functional cascade molecules. *Chem. Soc. Rev.*, 1998, vol. 27, pp. 233–240.
61. Bradshaw D.S., Andrews D.L. Mechanisms of light energy harvesting in dendrimers and hyperbranched polymers. *Polymers*, 2011, vol. 3, iss. 4, pp. 2053–2077.
62. Olaya-Castro A., Scholes G.D. Energy transfer from Förster–Dexter theory to quantum coherent light-harvesting. *International Reviews in Physical Chemistry*. 2011, vol. 30, no. 1, pp. 49–77.
63. Serin J.M., Brousmiche D.W., Fréchet J.M.J. A FRET-based ultraviolet to near-infrared frequency converter. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, vol. 124, iss. 40 pp. 11848–11849.
64. Marcos M., Martín-Rapún R., Omenat A., Serrano J.L. Highly congested liquid crystal structures: dendrimers, dendrons, dendronized and hyperbranched polymers. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, vol. 36, pp. 1889–1901.
65. Saez I. M., Goodby J. W. Supermolecular liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, pp. 26–40.

66. Lam J.W.Y., Tang B.Z. Liquid-crystalline and light-emitting polyacetylenes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2003, vol. 41, iss.17, pp. 2607–2629.
67. *Dendrimers and other dendritic polymers*. Ed. by J.M. Frechet, D.A. Tomalia. N.Y., Wiley & Sons, 2001. 688 p.
68. Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, and nanomedicine. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, iss. 4, pp. 1857–1959.

Received 27.05.2019; Revised 27.05.2019; Accepted 18.06.2019.

Information about the authors:

Alexander A. Gorbachevich – Correspondent Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Chief Scientist of Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy ave., 53), Head of the Quantum Physics and Nanoelectronics Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), aagor137@mail.ru

Maxim N. Zhuravlev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof. of the Quantum Physics and Nanoelectronics Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), maxim@org.miet.ru

**Вниманию читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»**

Подписку на печатную версию журнала можно оформить:

- по каталогу «Газеты, журналы» АО Агентство «Роспечать» в любом почтовом отделении. Подписной индекс 47570
- по прямой подписке в АО Агентство «Роспечать»: www.press.rospress.ru
- по объединенному каталогу «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис» в любом почтовом отделении. Подписной индекс 38934
- через редакцию - с любого номера и до конца года

**Подписку на электронную версию журнала
можно оформить на сайтах:**

- Научной электронной библиотеки: www.elibrary.ru
- ООО «Агентство «Книга-Сервис»: www.rucont.ru; www.akc.ru;
www.pressa-rf.ru
- ООО «УП Урал-Пресс»: www.delpress.ru
- ООО «ИВИС»: www.ivis.ru