

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Soluciones analíticas y simulación de
transporte espintrónico de dos
terminales en L y D-cisteína**

Miguel Francisco Mena Larrea

Física

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de

Licenciado en Física

19 de diciembre de 2022

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE
CARRERA**

Miguel Francisco Mena Larrea

Nombre del profesor, Título académico: Ernesto Medina Dagger, PhD

19 de diciembre de 2022

© Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Miguel Francisco Mena Larrea

Código: 00203742

Cédula de Identidad: 1105233777

Lugar y fecha: 19 de diciembre de 2022

ACLARACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>

Agradecimientos

A mi familia, por su apoyo incansable en todos estos años.

A mis amigos, por motivarme siempre a ser mejor

A los profesores de la carrera de Física, a quienes les debo todo lo que sé.

A Ernesto Medina, mi tutor y apoyo incondicional desde el primer minuto en este trabajo.

Resumen

Recientemente se ha descubierto el efecto “Chiral-Induced Spin Selectivity” o CISS que reporta selección de espín en una aparente combinación de la estructura quiral de la molécula y la interacción de espín-orbita atómica del C/N/O. El poder polarizador de estas moléculas quirales, de importancia biológica, supera la eficiencia de ferromagnetos, con polarización de hasta un 60% de una inyección inicialmente despolarizada. En la literatura, hasta ahora, solo contempla estructuras moleculares con quiralidad global e.g. hélices. En este trabajo proponemos analizar la efectividad de la quiralidad puntual para producir selectividad de espín. Se analiza el caso especial de una molécula quiral: L y D-cisteína. El modelo es suficientemente simple para calcular analíticamente con reservorios ideales y comparar con resultado más detallados con reservorios más reales con metales de referencia.

Palabras clave: *CISS, polarización de espín, quiralidad puntual, L y D-cisteína*

Abstract

Recently discovered effect “Chiral-Induced Spin Selectivity” or CISS reports spin selection due to a combination of chiral molecular structure and C/N/O atomic spin-orbit interaction. The polarizing capacity of these chiral molecules, of biological relevance, surpasses that of ferromagnets, with polarization up to 60% from an initially unpolarized sample. Literature, until now, contemplates only molecular structures of global chirality e.g. helix. On this paper we analyze the effectivity of punctual chirality to produce spin selectivity. We analyze a special case for a chiral molecule: L and D-Cysteine. The model is simple enough to calculate analitically with ideal reservoirs to compare with more realistic reservoirs with reference metals.

Keywords: *CISS, spin polarization, punctual chirality, L and D-Cysteine*

Índice general

1. Introducción	16
1.1. Transporte en dispositivos moleculares	17
1.2. Quiralidad y acople espín-órbita	18
1.3. Caso especial: Cisteína	20
2. Modelo Analítico de Transporte	22
2.1. Caso de referencia: modelo unidimensional	22
2.1.1. Decimación de un sistema finito	23
2.1.2. Reservorios ideales semi-infinitos	25
2.2. Funciones de Green y transporte	26
2.2.1. Densidad Local de Estados	27

	8
2.2.2. Espectro de Transmisión	28
2.2.3. Ejemplo: cadena infinita unidimensional	29
2.3. Modelaje de acople orbital	30
2.3.1. Superposiciones Slater-Koster	31
2.3.2. Interacción espín-órbita	32
2.3.3. Ejemplo: cadena con caminos espín activos	35
2.4. Simulación de transporte	38
2.4.1. Dispositivo	38
2.4.2. Calculadora, Espectro de Transmisión y DDOS	40
3. Resultados	42
3.1. Transporte	42
3.2. Transporte espín-activo	45
3.3. Simulación	49
3.4. Conclusiones	52
Bibliografía	53

Índice de cuadros

- 2.1. Tabla de valores ajustados para el coeficiente κ dependiendo del tipo de interacción entre orbitales para la fórmula de Harrison 2.16 [6]. 32
- 2.2. Tabla de elementos de interacción intra-atómicos para un sitio A entre orbitales p_x, p_y, p_z y espín arriba y abajo 34

Índice de figuras

- 1.1. Representación de Landauer de un experimento generalizado de transporte electrónico. Reservorios izquierdo (L) y derecho (R) inyectan y drenan corriente. Sondeas de voltaje A y B débilmente acopladas a la muestra (sample) [12]. 17
- 1.2. Relajación de espín en dirección al campo magnético \mathbf{B} debido al efecto túnel en una barrera de longitud a . $\langle s_x \rangle$, $\langle s_y \rangle$ y $\langle s_z \rangle$ son los promedios de las componentes de espín en dirección $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ y $\hat{\mathbf{z}}$. Para barreras suficientemente largas el espín se polariza completamente en dirección al campo magnético [3]. 19

- 1.3. Representación esquelética del aminoácido quiral L-cisteína (izquierda) y D-cisteína (derecha). Los grupos funcionales de izquierda a derecha son tiol ($-SH$), amino ($-NH_2$) y carboxilo ($-COOH$). La quiralidad se representa en el grupo amino donde el enlace continuo (L-cisteína) significa en la dirección que sale de la pantalla y el enlace discontinuo (D-cisteína) significa en dirección que entra a la pantalla. 20
- 1.4. Representación del dispositivo break-junction con unión de cisteína ditiol conectada a dos reservorios metálicos, izquierda (L) y derecha (R), con distinto potencial químico μ . El centro quiral del aminoácido está marcado por * 21
- 2.1. Decimación de dos sitios E_1 , E_2 y sus acoples a primeros vecinos $V_{1,2}$, $V_{2,1}$ a una autoenergía efectiva \tilde{E}_1 . [12] 23
- 2.2. Representación de tres sitios E_1 , E_2 y E_3 y sus acoples a primeros vecinos $V_{1,2}$, $V_{2,1}$ y $V_{2,3}$, $V_{3,2}$ (arriba). Decimación de tres sitios en Hamiltoniano efectivo con una interacción efectiva de segundos vecinos (abajo)[12] 24
- 2.3. Sistema de cadena infinita unidimensional compuesto de dos cadenas semi-infinitas con energía de sitio ϵ_C y elemento e interacción de onda s V_{SS} unidas a un sitio con energía U 28

- 2.4. Espectros de transmisión para un sistema de de dos cadenas semi-infinitas con interacción de onda s unidas a un sitio con energía un sitio U tomando $\epsilon_c = 2$ y $V_{ss} = 1$ 29
- 2.5. Densidad de estados local en la punta de una cadena para un sistema de de dos cadenas semi-infinitas con interacción de onda s unidas a un sitio con energía un sitio U tomando $\epsilon_c = 2$ y $V_{ss} = 1$ 30
- 2.6. Visualización de acoples σ y π para componentes colineales (enlace σ) y paralelos (enlace π) entre orbitales p de vecinos más cercanos. 32
- 2.7. Diagrama de acople cinético interatómico tipo π entre orbitales p_z - p_z de dos sitios vecinos más cercanos. Las flechas indican la dirección invariante en la que apunta el espín de un electrón antes y después del “salto”. [16] 33
- 2.8. Diagrama de interacción orbital p_z - p_x intra-atómica en el mismo sitio y acople cinético interatómico tipo π entre orbitales p_x - p_z de dos sitios vecinos más cercanos. Las flechas indican el cambio en la dirección de espín debido a la interacción espín-órbita en el doble “salto”. [16]. 35

- 2.9. Espectro de transmisión de un sistema de un solo sitio con cadenas semi-infinitas en cada extremo 2.3 para interacción de onda p (línea entrecortada). Mismo espectro de transmisión con la contribución del término de interacción espín-órbita (línea continua). Energía de sitio $\epsilon_c = -10$, $E_{ij} = -2$ y $\xi_p \sim E_{ij}$ sin unidades específicas de energía. 36
- 2.10. Espectros de transmisión cuando se inyecta un solo tipo de espín (espín arriba) para caminos que voltean espín (rojo) y caminos que no (azul) con energía de sitio $\epsilon_c = -10$, $E_{ij} = -2$ y $\xi_p \sim E_{ij}$ sin unidades específicas de energía. 37
- 2.11. Espectros de transmisión cuando se inyecta un solo tipo de espín (espín abajo) para caminos que voltean espín (azul) y caminos que no (rojo) con energía de sitio $\epsilon_c = -10$, $E_{ij} = -2$ y $\xi_p \sim E_{ij}$ sin unidades específicas de energía. 37
- 2.12. Cisteína e imagen quiral de la base de datos de Quantum ATK en su constructor. Representación de hidrógenos (blanco), carbonos (gris), oxígenos (rojo), nitrógeno (azul) y azufre (amarillo) [14]. . . 38
- 2.13. Cisteína e imagen quiral con un segundo grupo tiol (adición[8]) en el constructor de QuantumATK. Representación de hidrógenos (blanco), carbonos (gris), oxígenos (rojo), nitrógeno (azul) y azufre (amarillo) [14]. 39

2.14. L-cisteína en configuración de dispositivo. A la izquierda y derecha una cadena unidimensional de átomos de oro como reservorio. En el centro una molécula de L-cisteína doble tiol.	40
2.15. Calculadora semi-empírica y análisis del espectro de transmisión y densidad de estados de dispositivo para ejecutar en QuantumATK .	41
2.16. Autoestado de autoenergía -6 [eV] con mayor probabilidad de transmisión de L-Cysteina con la visualización de la combinación lineal de orbitales.	41
3.1. Espectros de transmisión de dispositivos con el esquema 1.4 según el modelo analítico con acople orbital p y reservorio ideal de oro. . .	43
3.2. Espectro de transmisión para el dispositivo 1.4 entre -6 y -5 [eV] y líneas verticales que indican los autovalores del Hamiltoniano sin reservorios en -5.1,-5.4,-5.9 [eV]	44
3.3. Densidad local de estados en el extremo del reservorio, cadena de oro, para el modelo 1.4 del dispositivo con acople orbital p	45
3.4. Comparación del espectro de transmisión para el sistema 1.4 con acople orbital p con contribuciones espín-órbita H_{SO} (línea continua) y sin contribuciones (línea entrecortada).	46
3.5. Espectro de transmisión para un sistema 1.4 con contribuciones espín-órbita H_{SO} que no voltean espín a) y sí voltean espín b).	47

- 3.6. Espectro de transmisión al inyectar un solo tipo de espín arriba para caminos que voltean espín (rojo) y caminos que no voltean espín (azul) con $\xi_p = 6$ meV. 48
- 3.7. Espectro de transmisión al inyectar un solo tipo de espín abajo para caminos que voltean espín (azul) y caminos que no voltean espín (rojo) con $\xi_p = 6$ meV. 48
- 3.8. Espectro de transmisión del dispositivo 2.14 con reservorios unidimensionales semi-infinitos y Cisteína break-junction en QuantumATK. 49
- 3.9. Autoestado del dispositivo 2.14 en la autoenergía de mayor transmisión, al rededor de -6 [eV]. 50
- 3.10. Densidad de estados del dispositivo 2.14 con reservorios unidimensionales semi-infinitos y Cisteína break-junction en QuantumATK . . 51

Capítulo 1

Introducción

El descubrimiento del efecto CISS “Chiral-Induced Spin Selectivity” abrió la posibilidad a emplear moléculas quirales en aplicaciones espintrónicas, eliminando la necesidad de campos magnéticos externos y ferromagnetos [9], [1]. De especial relevancia en la creación de nuevos dispositivos de informática cuántica para el control de espín. Además, el efecto CISS puede proveer un marco para un mejor entendimiento de los procesos biológicos selectivos de espín en la naturaleza a través de moléculas orgánicas quirales.

Ya se ha demostrado varias veces de forma experimental el robusto efecto polarizador de CISS con películas orgánicas de polímeros quirales [15], secuencias helicoidales de aminoácidos quirales [10]. Más recientemente, con materiales CMIS “Chiral Molecular Intercalation Superlattices”, que son cristales con capas de aminas quirales [13]. En muchos de estos experimentos la polarización de espín encontrada es del 60-80 % en condiciones ambientales [10], [13].

Estos resultados son prometedores para el futuro de los dispositivos espintrónicos y son la motivación para analizar el efecto puntual de la quiralidad en la selectividad de espín. Para esto se modela el transporte espintrónico en un solo aminoácido quiral.

1.1. Transporte en dispositivos moleculares

El régimen atómico requiere un tratamiento cuántico para el flujo de corriente. La resistencia eléctrica de los dispositivos macroscópicos se convierte en un complejo problema de dispersión para escalas menores al nanómetro. Esto hace necesario diferenciar la muestra de los contactos en el análisis de transporte. Rolf Landauer incorpora reservorios unidimensional en cada extremo de la muestra, izquierdo (L) derecho (R), fuente y drenaje, que funcionan como reservorios infinitos de electrones a cierto potencial químico (figura 1.1).

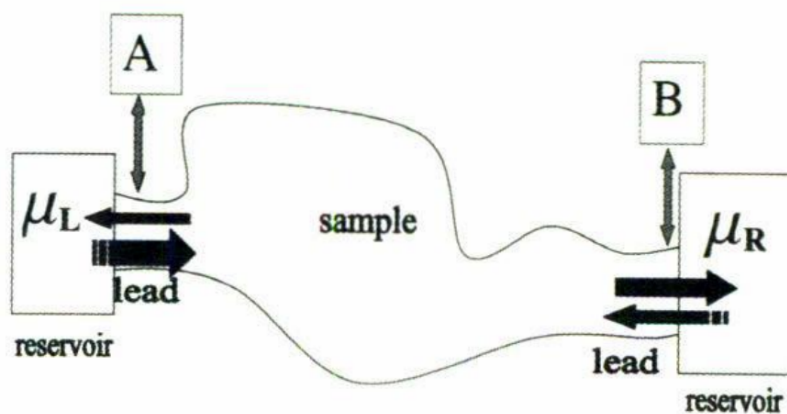


Figura 1.1: Representación de Landauer de un experimento generalizado de transporte electrónico. Reservorios izquierdo (L) y derecho (R) inyectan y drenan corriente. Sondas de voltaje A y B débilmente acopladas a la muestra (sample) [12].

El software de modelado a escala atómica QuantumATK (Atomistic Simulation Software) de la tecnológica Synopsys, Inc. permite la construcción de estructuras atómicas tipo de dispositivos moleculares como la figura 1.1 para análisis break-junction de transmisión y densidad de estados.

1.2. Quiralidad y acople espín-órbita

La quiralidad es la propiedad geométrica de un objeto de no ser superponible con su imagen especular (figura 1.3). Varias moléculas en la naturaleza, especialmente aminoácidos, son quirales y de uso extendido en experimentos CISS.

Diversas propuestas analíticas y numéricas de modelos CISS helicoidales incorporan la selectividad de espín mediante el acople espín-órbita [16], [4]. Esto se debe principalmente a que el acople y la geometría del sistema están relacionados en el transporte espintrónico. Si los acoples entre orbitales p son puramente tipo π , como sucede en el grafeno plano, los caminos espín-órbita se cancelan a primeros vecinos y no hay interacción activa de espín. Por otra parte, un sistema corrugado como el siliceno, por ejemplo, o una capa de grafeno perturbada, doblada como un nanotubo de carbono [2], fullerenos [5] tienen acoples π y σ con interacciones espín-órbita en el orden de meV en contraste a los μeV de una estructura plana.

El transporte de electrones depende de la probabilidad de transmisión entre los reservorios. Bajo una perspectiva continua de la estructura se puede pensar en la muestra como una barrera de potencial para una función de onda con una cierta probabilidad de ser transmitida o reflejada. Si se introduce además un campo

magnético como fuente de rompimiento de reversión temporal a la barrera, se tiene que dar cuenta de la precesión de espín y del decaimiento diferencial de la amplitud de ambas especies de espín por efectos de la interacción Zeeman [3]. Esto produce una polarización de espín neta en la dirección del campo (figura 1.2). Para este trabajo se considera el campo magnético generado por los orbitales del carbono quiral de la cisteína 1.3.

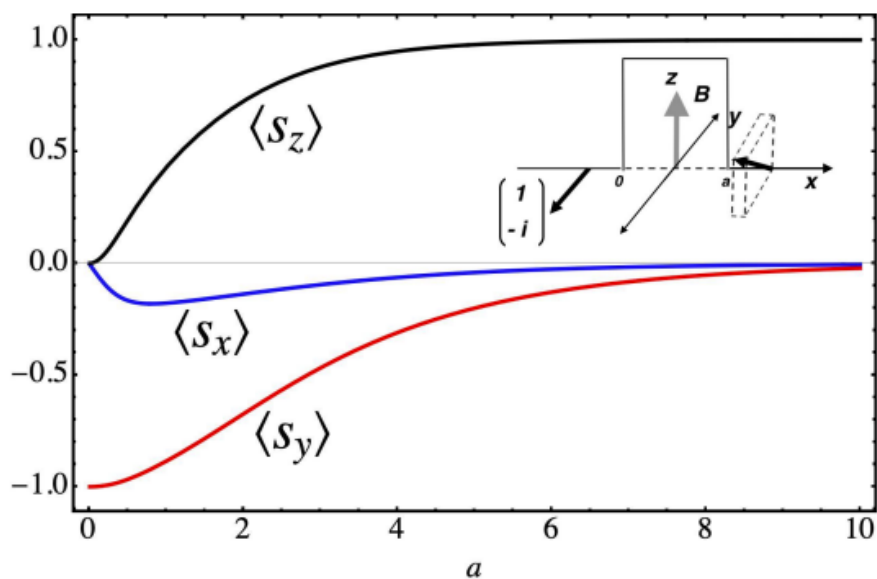


Figura 1.2: Relajación de espín en dirección al campo magnético \mathbf{B} debido al efecto túnel en una barrera de longitud a . $\langle s_x \rangle$, $\langle s_y \rangle$ y $\langle s_z \rangle$ son los promedios de las componentes de espín en dirección $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ y $\hat{\mathbf{z}}$. Para barreras suficientemente largas el espín se polariza completamente en dirección al campo magnético [3].

Buttiker fue el primero en darse cuenta que la precesión de espín en un campo está modulado por el decaimiento espín-dependiente de las funciones de onda bajo una barrera de potencial generando polarización en la dirección del campo magnético [3].

1.3. Caso especial: Cisteína

El aminoácido de elección es la cisteína. La cisteína ($C_3H_7NO_2S$) es un aminoácido no esencial con un grupo tiol. Se encuentra en la mayoría de alimentos con alto contenido proteico y es una importante fuente de azufre en el metabolismo humano. El monómero tiene precedente en experimentos de CISS [15] y su grupo tiol ($-SH$), con conocida capacidad de formar enlaces fuertes con electrodos metálicos, facilita su acople con los reservorios. Además, la cisteína es quiral porque tiene un átomo de carbono tetraédrico con hibridación sp^3 unido a cuatro grupos diferentes (figura 1.3).

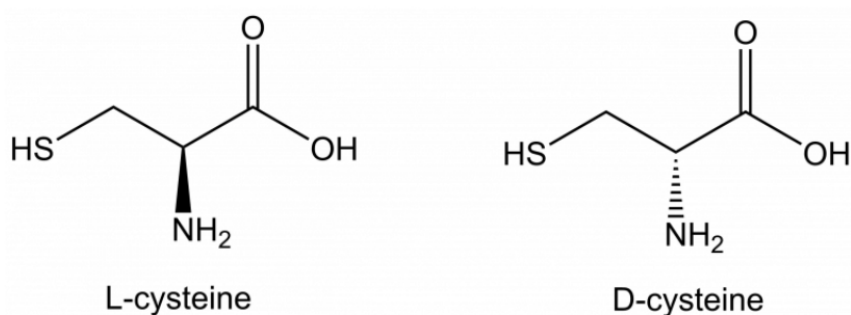


Figura 1.3: Representación esquelética del aminoácido quiral L-cisteína (izquierda) y D-cisteína (derecha). Los grupos funcionales de izquierda a derecha son tiol ($-SH$), amino ($-NH_2$) y carboxilo ($-COOH$). La quiralidad se representa en el grupo amino donde el enlace continuo (L-cisteína) significa en la dirección que sale de la pantalla y el enlace discontinuo (D-cisteína) significa en dirección que entra a la pantalla.

Para conectarlo a dos reservorios metálicos de forma segura es necesario agregar un segundo grupo tiol. La manera más sencilla de conseguirlo es agregando una cadena en el grupo carboxilo ($-COOH$) [8]. El azufre se une al hidróxido ($-OH$) (en el extremo derecho de la figura 1.3) por una cadena de dos carbonos y un

azufre como se muestra en el esquema 1.4 para reducir el pH y facilitar la síntesis química del compuesto quiral ditiol [8].

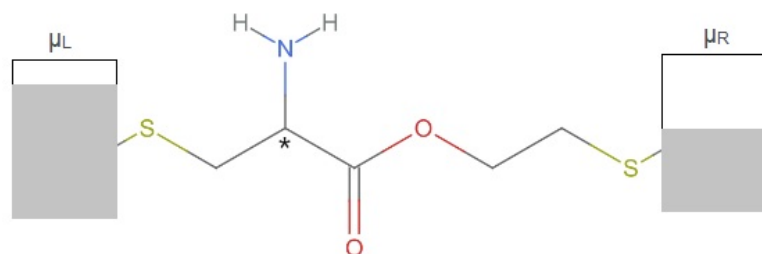


Figura 1.4: Representación del dispositivo break-junction con unión de cisteína ditiol conectada a dos reservorios metálicos, izquierda (L) y derecha (R), con distinto potencial químico μ . El centro quiral del aminoácido está marcado por *

Capítulo 2

Modelo Analítico de Transporte

2.1. Caso de referencia: modelo unidimensional

Mediante la aproximación tight-binding se puede expresar el potencial como una superposición de potenciales atómicos. Esto simplifica mucho el problema ya que, a primeros vecinos, el Hamiltoniano tight-binding es [12]

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_n E_n c_n^\dagger c_n + \sum_n V_{n,n+1} c_n^\dagger c_{n+1} + \sum_n V_{n+1,n} c_{n+1}^\dagger c_n, \quad (2.1)$$

que es una matriz tridiagonal a primeros vecinos donde E_n son las energías de sitio de cada átomo en la molécula y $V_{n,n+1}$, $V_{n+1,n}$ los elementos de matriz de los potenciales atómicos a primeros vecinos.

2.1.1. Decimación de un sistema finito

La cisteína ditiol del esquema 1.4 tiene 16 átomos o sitios que considerar. Se puede simplificar el problema decimando sitios. La presencia de otros sitios varía la energía del sitio que se observa. Esto nos permite, por ejemplo, pasar de un problema de dos orbitales con energías de sitio E_1 , E_2 y potenciales de interacción $V_{1,2}$, $V_{2,1}$ a uno de un solo potencial efectivo con una energía efectiva (dressed energy) \tilde{E}_1 [12].

$$\tilde{E}_1 = E_1 + V_{1,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,1}. \quad (2.2)$$

Donde \tilde{E}_1 es la autoenergía efectiva y el procedimiento se ilustra en la figura 2.1. Para la molécula se deciman los hidrógenos ya que para ondas la interacción espín-órbita se anula por la simetría del orbital [7].

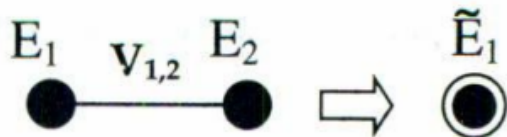


Figura 2.1: Decimación de dos sitios E_1 , E_2 y sus acoples a primeros vecinos $V_{1,2}$, $V_{2,1}$ a una autoenergía efectiva \tilde{E}_1 . [12]

Para un Hamiltoniano de tres sitios E_1 , E_2 y E_3 con potenciales de interacción de segundos vecinos $V_{1,3}$, $V_{3,1}$, la decimación se vuelve un proceso recursivo

$$\tilde{E}_1 = E_1 + V_{1,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2 + V_{2,3} \frac{1}{\varepsilon - E_3} V_{3,2}} V_{2,1} + V_{1,3} \frac{1}{\varepsilon - E_3} V_{3,1}, \quad (2.3)$$

que, con las definiciones apropiadas [12], nos permite pasar a un Hamiltoniano

efectivo de dos sitios \tilde{E}_1 y \tilde{E}_3 con potenciales de interacción efectivos $\tilde{V}_{1,3}$, $\tilde{V}_{3,1}$ y volver al problema de dos sitios 2.2 como se ilustra la ecuación 2.4

$$\tilde{E}_1 = \tilde{E}'_1 - \tilde{V}_{1,3} \frac{1}{\varepsilon - \tilde{E}_3} \tilde{V}_{3,1} \quad (2.4)$$

La imagen 2.2 muestra el proceso de decimación para tres sitios en el que se transiciona a un problema efectivo de dos sitios. El proceso de decimación se puede generalizar a cualquier dimensión en tanto se proceda capa por capa [12].

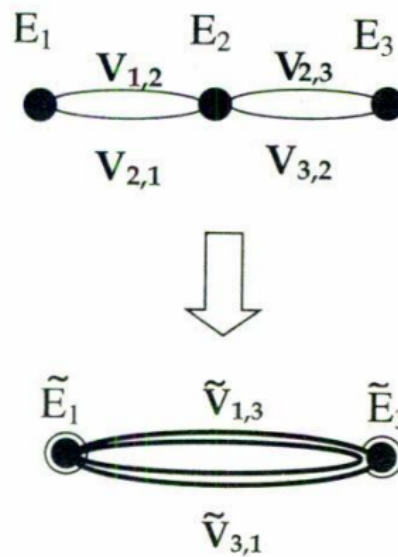


Figura 2.2: Representación de tres sitios E_1 , E_2 y E_3 y sus acoples a primeros vecinos $V_{1,2}$, $V_{2,1}$ y $V_{2,3}$, $V_{3,2}$ (arriba). Decimación de tres sitios en Hamiltoniano efectivo con una interacción efectiva de segundos vecinos (abajo)[12]

2.1.2. Reservorios ideales semi-infinitos

El problema de transporte se puede resolver fácil analíticamente para reservorios ideales, infinitos y unidimensionales llevando el proceso de decimación a infinitos sitios. Para una cadena semi-infinita con $V_{n,n+1} = V$ y $E_n = E_0$ la ecuación de Dyson es [12]

$$\Sigma_n = V \frac{1}{\varepsilon - E_0 - \Sigma_{n+1}} V, \quad (2.5)$$

por periodicidad en la cadena semi-infinita se incluye el hecho de que cada sitio ve una cadena semi-infinita. Entonces se impone que $\Sigma_n = \Sigma$ y se obtiene [12]

$$\Sigma = V \frac{1}{\varepsilon - E_0 - \Sigma} V = \Delta \mp i\Gamma. \quad (2.6)$$

Resolviendo 2.6 para Σ , la autoenergía de un reservorio ideal, una cadena semi-infinita unidimensional, es compleja. Para la parte real Δ

$$\Delta = \begin{cases} \frac{\varepsilon - E_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V^2} & \text{if } \varepsilon - E_0 > 2|V|, \\ \frac{\varepsilon - E_0}{2} & \text{if } |\varepsilon - E_0| \leq 2|V|, \\ \frac{\varepsilon - E_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V^2} & \text{if } \varepsilon - E_0 < -2|V|, \end{cases} \quad (2.7)$$

donde Δ provoca un corrimiento en los niveles de energía del sistema. La parte imaginaria Γ , por otra parte, ensancha la densidad de estados del sistema discreto. Γ es no nula en la región espectral $|\varepsilon - E_0| \leq 2|V|$ donde sucede la solución de Bloch, con un espectro continuo de energías. Esto asegura una tasa de escape

constante de portadores de carga que caracteriza a la cadena como reservorio.

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & \text{if } |\varepsilon - E_0| > 2|V|, \\ \sqrt{V^2 - \left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2} & \text{if } |\varepsilon - E_0| \leq 2|V|, \end{cases} \quad (2.8)$$

Además, Γ provoca que los autoestados tengan un tiempo de vida finito por un decaimiento exponencial de probabilidad tras el “impulso” de los reservorios, lo que hace posible el transporte.

2.2. Funciones de Green y transporte

Las funciones de Green retardada (causal) y avanzada (acausal) tienen el significado físico de impulsos como respuesta a la ecuación de Schrödinger [11]. Son funciones que, por lo tanto, tienen una clara conexión con propiedades de transporte. La matriz de funciones de Green retardada $\mathbf{G}^{\mathbf{R}}$ y avanzada $\mathbf{G}^{\mathbf{A}}$

$$\mathbf{G}^{R(A)}(\varepsilon) = [(\varepsilon \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1}, \quad (2.9)$$

donde \mathbf{H} es el Hamiltoniano tight-binding, \mathbf{I} la matriz identidad y $\mathbf{G}^{R(A)}$ son funciones de variable compleja ($\varepsilon \pm i\eta$). Un sistema compuesto es la unión de sistemas (finito + infinito) como se requiere en el elemento de matriz (s,s) del Hamiltoniano 2.1. Siendo este uno de los dos sitios en la molécula donde se conecta

y se decima el reservorio, cadena semi-infinita con energía de revestimiento 2.6 [12]

$$G_{s,s}^R = \frac{1}{\varepsilon - E_s - \left| \frac{V_s}{V} \right|^2 \frac{(\varepsilon - E_0) - i\sqrt{4V^2 - (\varepsilon - E_0)^2}}{2}}, \quad (2.10)$$

donde E_0 y V corresponden a la energía de sitio y potencial de enlace del reservorio, mientras E_s energía del sitio s y V_s el elemento de matriz del potencial entre orbitales s en la superficie. Consistentemente con el planteamiento, si $V_s \rightarrow 0$ implica un sistema aislado y desconectado de electrodos donde el espectro de transmisión diverge y se da el transporte.

2.2.1. Densidad Local de Estados

La densidad local de estados (LDOS) es una cantidad física que describe la densidad de estados, pero con resolución espacial. Con este método se puede obtener imágenes de las densidades electrónicas de los estados con resolución atómica. Además, es sencillo calcularla para un sitio i con la función de Green del Hamiltoniano 2.10. La densidad local de estados para el sitio i está dada por 2.11 [12]

$$N_i(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} G_{i,i}^R(\varepsilon + i\eta). \quad (2.11)$$

Por ejemplo, la densidad local de estados en la superficie, i.e. $i = s$ que resulta de aplicar la ecuación 2.11 a 2.10 es de la forma 2.12

$$N_s(\varepsilon) = \frac{1}{\pi V} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon - E_0}{2V} \right)^2}, \quad (2.12)$$

donde N_s es la densidad local de estados para la superficie de la cadena y su contraste con el espectro de transmisión da una imagen más completa al problema de transporte.

2.2.2. Espectro de Transmisión

Existe una conexión entre la transmisión y la función de Green. Se tiene un valor de transmisión en función de la energía de la onda incidente. Esta conexión surge de las propiedades del modelo orbital molecular decimado en su forma tight-binding [12]

$$T_{R,L}(\varepsilon) = [2\Gamma_R(\varepsilon)] G_{R,L}^R(\varepsilon) [2\Gamma_L(\varepsilon)] G_{L,R}^A(\varepsilon), \quad (2.13)$$

donde $\Gamma_R(\varepsilon)$ y $\Gamma_L(\varepsilon)$ son las partes imaginarias de las autoenergías de los reservorios a la derecha e izquierda del dispositivo, respectivamente. $G_{R,L}^R(\varepsilon)$ y $G_{L,R}^A(\varepsilon)$ son las funciones de Green retardada y avanzada en las posiciones de conexión de los electrodos.

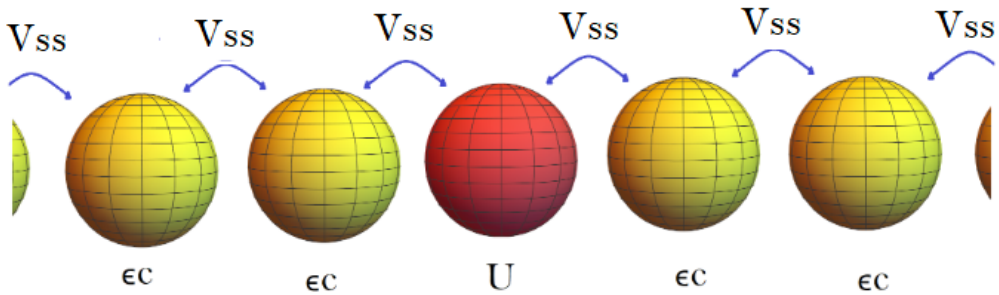


Figura 2.3: Sistema de cadena infinita unidimensional compuesto de dos cadenas semi-infinitas con energía de sitio ϵ_C y elemento e interacción de onda s V_{SS} unidas a un sitio con energía U .

2.2.3. Ejemplo: cadena infinita unidimensional

Si pensamos en una cadena de átomos infinita (con dos cadenas semi-infinitas en cada extremo) que tienen el acople más simple (de onda s) entre todos los sitios y una región central con una energía de sitio distinta a la cadena (figura 2.3).

Se puede calcular el espectro de transmisión del dispositivo con la ecuación 2.13 empleando la decimación 2.10 para los reservorios. La expresión analítica es suficientemente sencilla 2.14 y es interesante analizar la transmisión frente al cambio de la energía de sitio U

$$T(\epsilon) = \frac{4V_{ss}^2 \left(1 - \left(1 - \frac{\epsilon - \epsilon_c}{2V_{ss}}\right)^2\right)}{U^2 + 4V_{ss}^2 \left(1 - \left(1 - \frac{\epsilon - \epsilon_c}{2V_{ss}}\right)^2\right)}, \quad (2.14)$$

donde T es la probabilidad de transmisión y es distinta de cero únicamente en la región donde la parte imaginaria Γ de la auto-energía de las cadenas semi-infinitas es distinta a cero y sucede el transporte, en $|\epsilon_c - \epsilon| \leq 2|V_{ss}|$

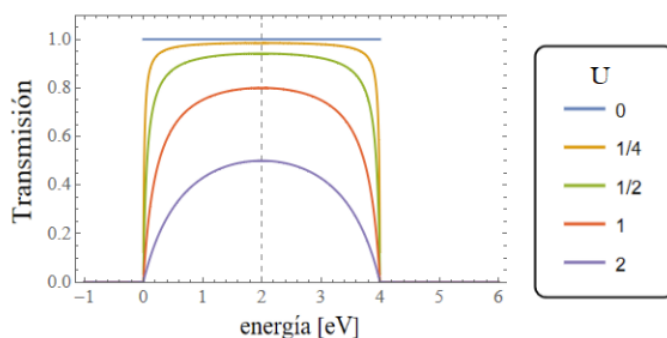


Figura 2.4: Espectros de transmisión para un sistema de de dos cadenas semi-infinitas con interacción de onda s unidas a un sitio con energía un sitio U tomando $\epsilon_c = 2$ y $V_{ss} = 1$.

Como se puede apreciar en la figura 2.4 y la fórmula 2.14 la probabilidad de transmisión es del 100 % para una un sitio con energía de sitio nula. En un paralelismo con el problema de la barrera de potencial, este sería el caso sin barrera. Cuando la energía de sitio aumenta, la barrera de potencial crece y la transmisión decrece. También se puede calcular la densidad de estados en la superficie de la cadena (2.12) para el análisis. Notemos que en los sitios donde la densidad de estados (figura 2.5) es cero la transmisión es nula.

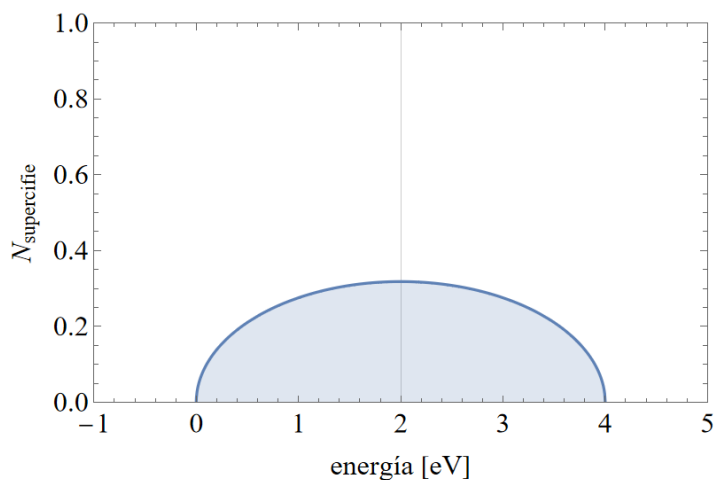


Figura 2.5: Densidad de estados local en la punta de una cadena para un sistema de de dos cadenas semi-infinitas con interacción de onda s unidas a un sitio con energía un sitio U tomando $\epsilon_c = 2$ y $V_{ss} = 1$.

2.3. Modelaje de acople orbital

Hasta ahora el transporte en la cisteína supone la interacción más simple, de onda s, entre sitios atómicos. Pero el carbono, nitrógeno y oxígeno, elementos constituyentes de los aminoácido tienen su electrón más externo en el nivel 2p y

es donde tiene lugar el transporte electrónico. En el nivel 2p hay tres orbitales p_x, p_y, p_z y eso nos hace pasar de un único elemento de matriz de interacción entre sitios V_{ss} a una gama de interacciones del acople orbitales entre sitios a pares $E_{xx}, E_{xy}, E_{xz}, E_{yy}, E_{yx}, E_{yz}, E_{zz}, E_{zy}, E_{zx}$ y sus conjugadas.

2.3.1. Superposiciones Slater-Koster

El método tight-binding Slater-Koster contempla expresiones para interacciones entre orbitales p como combinación lineal de sus componentes colineales (enlace σ) y paralelos (enlace π) como se ilustra en la figura 2.6. Considerando los orbitales $\phi = x, y, z$ y su vector unitario $\hat{\mathbf{n}}(\phi_j)$ tenemos [16] que la superposición entre orbitales es

$$E_{\mu\mu'}^{lj} = \langle \mu_l | V | \mu'_j \rangle = \left(\hat{\mathbf{n}}(\mu_l)^{\parallel} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mu'_j)^{\parallel} \right) V_{\mu\mu'}^{\sigma} + \left(\hat{\mathbf{n}}(\mu_l)^{\perp} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mu'_j)^{\perp} \right) V_{\mu\mu'}^{\pi}, \quad (2.15)$$

donde $\hat{\mathbf{n}}(\mu_l)^{\parallel}$ es la proyección de $\hat{\mathbf{n}}(\mu_l)$ en dirección del vector $\mathbf{R}_{jl} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l$ entre los centros atómicos y $\hat{\mathbf{n}}(\mu_l)^{\perp}$ es la proyección de $\hat{\mathbf{n}}(\mu_l)$ perpendicular a \mathbf{R}_{jl} . Mientras $V_{\mu\mu'}^{\pi, \sigma}$ son las superposiciones Slater-Koster π y σ . Harrison [6] propuso expresiones empíricas para estos potenciales en función de la distancia interatómica \mathbf{R}_{jl}

$$V_{\mu\mu'}^{\sigma, \pi} = \kappa_{\mu\mu'(\sigma, \pi)} \frac{\hbar^2}{mR_{jl}^2}, \quad (2.16)$$

donde $\kappa_{\mu\mu'(\sigma, \pi)}$ depende del tipo de enlace de acuerdo con la tabla 2.1. Para L-cisteína y D-cisteína se obtienen los vectores unitarios y distancias interatómicas

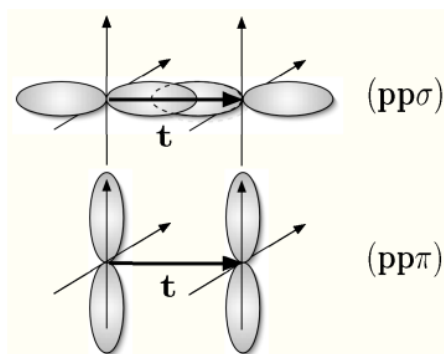


Figura 2.6: Visualización de acoples σ y π para componentes colineales (enlace σ) y paralelos (enlace π) entre orbitales p de vecinos más cercanos.

Coefficiente	Valor ajustado
$\kappa_{ss\sigma}$	-1.40
$\kappa_{sp\sigma}$	1.84
$\kappa_{pp\sigma}$	3.24
$\kappa_{pp\pi}$	-0.81

Cuadro 2.1: Tabla de valores ajustados para el coeficiente κ dependiendo del tipo de interacción entre orbitales para la fórmula de Harrison 2.16 [6].

de la base de datos del software de simulación Quantum ATK. Si los acoples entre orbitales p, son únicamente tipo π , como sucede en el grafeno plano esquematizado en la figura 2.7, los caminos espín-órbita se cancelan a primeros vecinos y no hay interacción activa de espín.

2.3.2. Interacción espín-órbita

La interacción espín-órbita es un acople entre el momento angular de la partícula en un potencial y el propio espín de la partícula. Es un efecto relativista y su

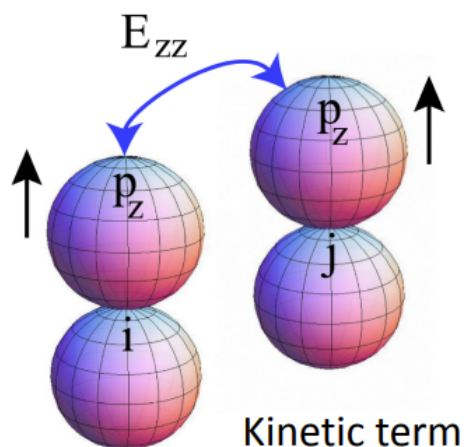


Figura 2.7: Diagrama de acople cinético interatómico tipo π entre orbitales p_z - p_z de dos sitios vecinos más cercanos. Las flechas indican la dirección invariante en la que apunta el espín de un electrón antes y después del “salto”. [16]

Hamiltoniano es [16]

$$\begin{aligned}
 H_{\text{SO}} &= \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V), \\
 &= -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{e}{2m_0^2c^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}, \\
 &= \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

donde m_0 es la masa efectiva del electrón, V es el potencial atómico, \mathbf{s} el espín del electrón, \mathbf{L} el momento angular orbital. Los orbitales p pueden ser expresados en base $|l, m_l\rangle$ como 2.18.

$$\begin{aligned}
 |p_x\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1\rangle - |1, -1\rangle), \\
 |p_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|1, 1\rangle + |1, -1\rangle), \\
 |p_z\rangle &= |1, 0\rangle,
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

De forma que los componentes de la interacción orbital intra-atómica entre p_x y p_y son, por ejemplo

$$\begin{aligned}
\langle p_x \uparrow | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{s} | p_y \uparrow \rangle &= -i\xi_p, \\
\langle p_x \uparrow | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{s} | p_y \downarrow \rangle &= 0, \\
\langle p_x \downarrow | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{s} | p_y \uparrow \rangle &= 0, \\
\langle p_x \downarrow | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{s} | p_y \downarrow \rangle &= i\xi_p.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

que dan lugar a las matrices de Pauli. Todos los posibles elementos de la matriz SO entre estos orbitales están resumidos en la siguiente tabla

	$ p_x\rangle$	$ p_y\rangle$	$ p_z\rangle$	
$\langle p_x $	0	$-is_z\xi_p$	$is_y\xi_p$	(2.20)
$\langle p_y $	$is_z\xi_p$	0	$-is_x\xi_p$	
$\langle p_z $	$-is_y\xi_p$	$is_x\xi_p$	0	

Cuadro 2.2: Tabla de elementos de interacción intra-atómicos para un sitio A entre orbitales p_x, p_y, p_z y espín arriba y abajo

donde $\xi_p = \lambda\hbar^2/2$ es una constante y $\mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y$ y \mathbf{s}_z son las matrices de Pauli y las dos primeras voltean espín. La estimación de λ no es trivial y es comúnmente aproximada mediante métodos perturbativos en el sistema [2],[16]. En este trabajo se toma la estimación de [17] de $\xi_p = 6$ meV para el carbono.

Cuando se perturba la geometría plana del sistema en los orbitales p aparecen una mezcla de acoples tipo σ y π entre sitios en distintas direcciones por la descomposición 2.15. Esto provoca una interacción activa de espín (ver esquema 2.8) que en el problema de transporte se puede pensar como nuevos caminos que

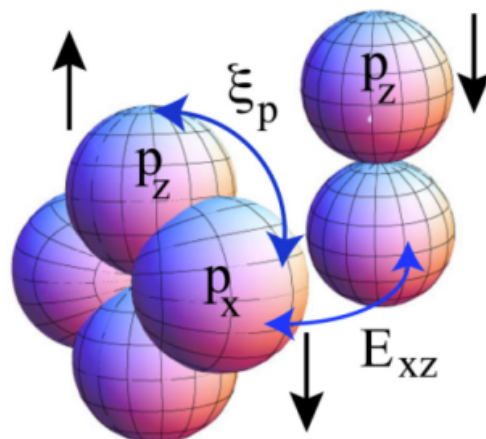


Figura 2.8: Diagrama de interacción orbital p_z - p_x intra-atómica en el mismo sitio y acople cinético interatómico tipo π entre orbitales p_x - p_z de dos sitios vecinos más cercanos. Las flechas indican el cambio en la dirección de espín debido a la interacción espín-órbita en el doble “salto”. [16].

voltean espín en la transmisión.

En la molécula de cisteína, esta perturbación de la geometría plana se manifiesta principalmente en su carbono quiral que, al tener hibridación sp^3 , le da tridimensionalidad a la molécula y genera distintos tipos de acoples espín activos.

2.3.3. Ejemplo: cadena con caminos espín activos

Para este ejemplo, en la cadena del esquema 2.3 se considera el transporte en orbitales p_x, p_y, p_z . En la cadena el orbital p_z es el único orbital cinético.

A pesar de que el sistema central sigue siendo un solo sitio, al considerar la interacción en orbitales p el Hamiltoniano se convierte en una matriz 3×3 y a diferencia del ejemplo 2.2.3 la expresión analítica del transporte es grande, aún

más si se considera la interacción espín-órbita. Para el primer caso el acople con la muestra es puramente interatómico como en la figura 2.7 de forma que no hay caminos espín activos y $H_{so} = 0$. Para el segundo caso la muestra se acopla intratómicamente por interacción espín-órbita e interatómicamente con enlaces π y σ como en la imagen 2.8 y los caminos espín activos contribuyen a la transmisión como se evidencia en el espectro de transmisión 2.9.

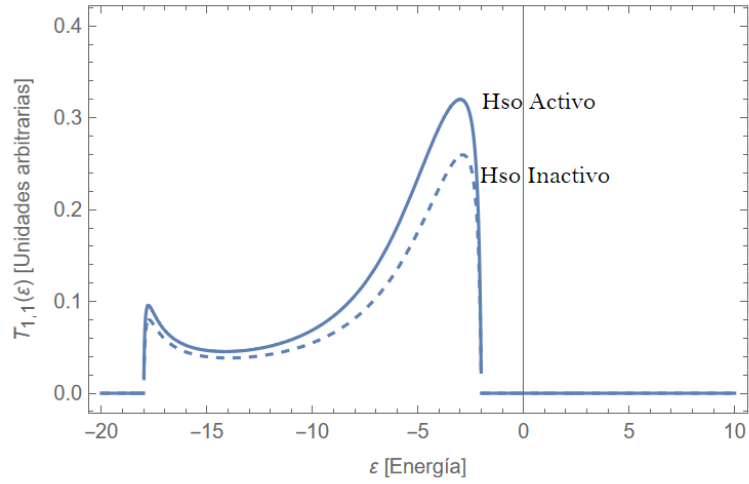


Figura 2.9: Espectro de transmisión de un sistema de un solo sitio con cadenas semi-infinitas en cada extremo 2.3 para interacción de onda p (línea entrecortada). Mismo espectro de transmisión con la contribución del término de interacción espín-órbita (línea continua). Energía de sitio $\epsilon_c = -10$, $E_{ij} = -2$ y $\xi_p \sim E_{ij}$ sin unidades específicas de energía.

Si luego se descompone el espectro de transmisión espín activo inyectando una única dirección de espín (espín arriba), se puede distinguir la transmisión que voltea espín de la que no lo hace en el espectro 2.10.

De este ejemplo se puede resaltar que los caminos que voltean espín contribuyen mucho menos al transporte que los que sí lo hacen para un sitio con un solo acople espín órbita. En especial si se considera que el potencial de interacción

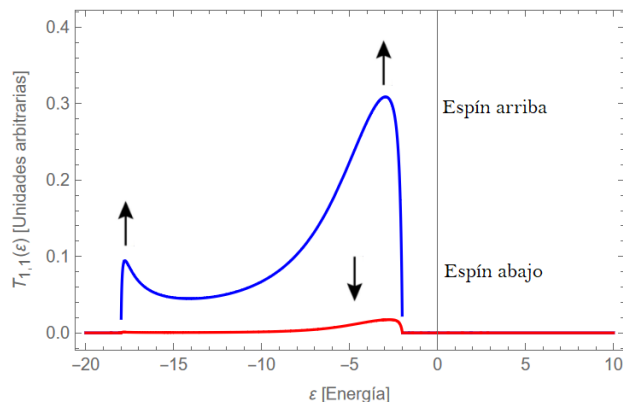


Figura 2.10: Espectros de transmisión cuando se inyecta un solo tipo de espín (espín arriba) para caminos que voltean espín (rojo) y caminos que no (azul) con energía de sitio $\epsilon_c = -10$, $E_{ij} = -2$ y $\xi_p \sim E_{ij}$ sin unidades específicas de energía.

espín órbita aquí representado es del orden de los términos de acople Slater-Koster.

Generalmente este término es mucho más pequeño, en el orden de los meV. Por

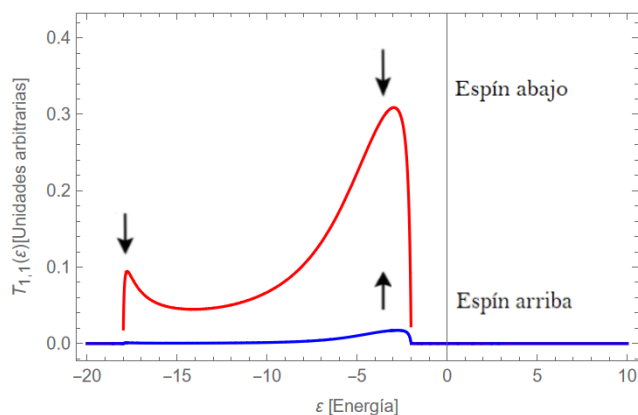


Figura 2.11: Espectros de transmisión cuando se inyecta un solo tipo de espín (espín abajo) para caminos que voltean espín (azul) y caminos que no (rojo) con energía de sitio $\epsilon_c = -10$, $E_{ij} = -2$ y $\xi_p \sim E_{ij}$ sin unidades específicas de energía.

otra parte es evidente de la comparación entre 2.10 y 2.11 que el efecto no rompe la reversión temporal en la transmisión si vemos el transporte en dirección contraria para la otra dirección de espín.

2.4. Simulación de transporte

Después de todas las aproximaciones introducidas en el modelos es importante contrastar las estimaciones analíticas. Se emplea un modelo numérico que, al contemplar todas las moléculas y combinación de orbitales, es más completo. Para la simulación se usó el software QuantumATK v.2022.03 que emplea un modelo semi-empírico para simulaciones de dispositivos molecular-junction en escala nanométrica. La calculadora semi-emérica modela propiedades moleculares, de cristales y dispositivos mediante modelos tight-binding [14]. Es importante notar que también se puede partir de un modelo basado en acoples Slater-Koster. Todas las simulaciones en QuantumATK empiezan en su constructor donde se tiene a disposición una base de datos de moléculas, cristales y polímeros.

2.4.1. Dispositivo

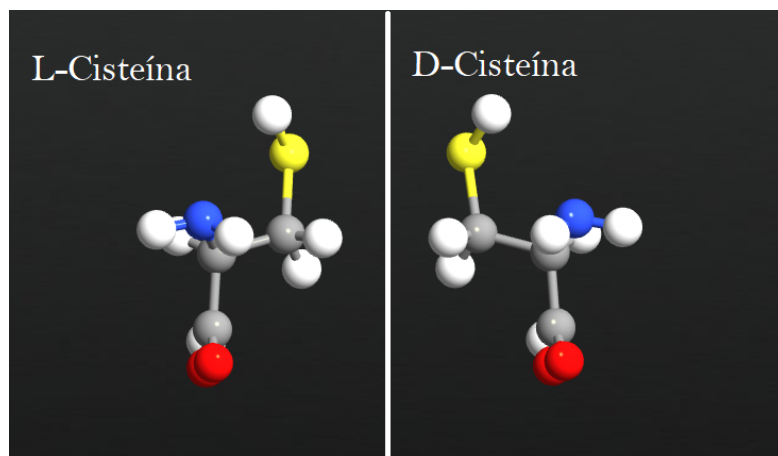


Figura 2.12: Cisteína e imagen quiral de la base de datos de Quantum ATK en su constructor. Representación de hidrógenos (blanco), carbonos (gris), oxígenos (rojo), nitrógeno (azul) y azufre (amarillo) [14].

El primer paso es importar las dos moléculas, L-cisteína y D-cisteína 2.12 de la base e datos de QuantumATK. Seguido a esto se modifican de acuerdo al modelo doble tiol de la figura 1.4 que se maneja.

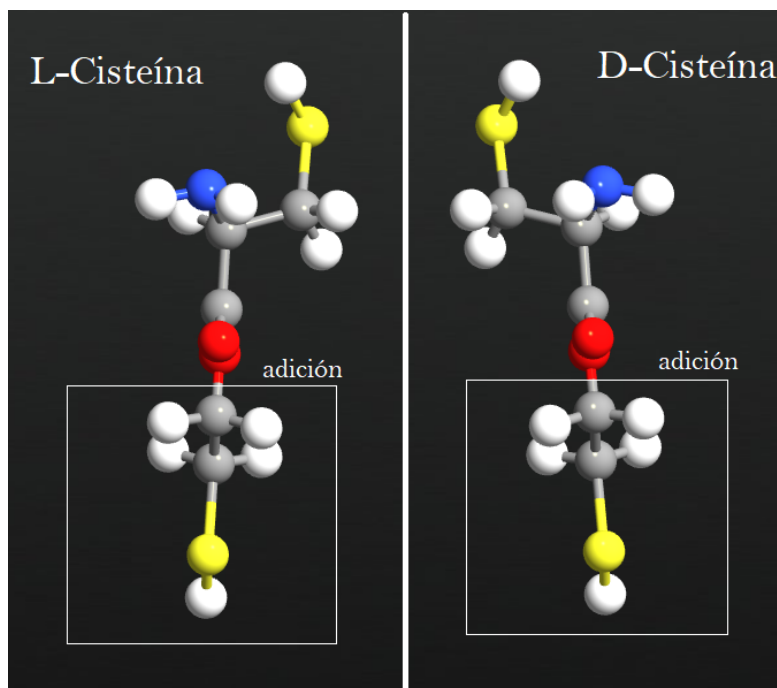


Figura 2.13: Cisteína e imagen quiral con un segundo grupo tiol (adición[8]) en el constructor de QuantumATK. Representación de hidrógenos (blanco), carbonos (gris), oxígenos (rojo), nitrógeno (azul) y azufre (amarillo) [14].

De forma que se agrega una cadena de dos hidrógenos y un azufre en el grupo carboxilo de los aminoácidos como se muestra en la figura 2.13, donde se puede apreciar el efecto espejo de la quiralidad. Tras tener la muestra lista el siguiente paso es colocar los reservorios. Los reservorios son cadenas de átomos de oro unidimensionales y periódicas en la dirección del transporte. Estas cadenas se fusionan a cada lado de la molécula a través de los grupos tioles. Finalmente se puede emplear la función de Device Configuration de QuantumATK que distingue la región central de los electrodos en el sistema (ver figura 2.14) para el cálculo.

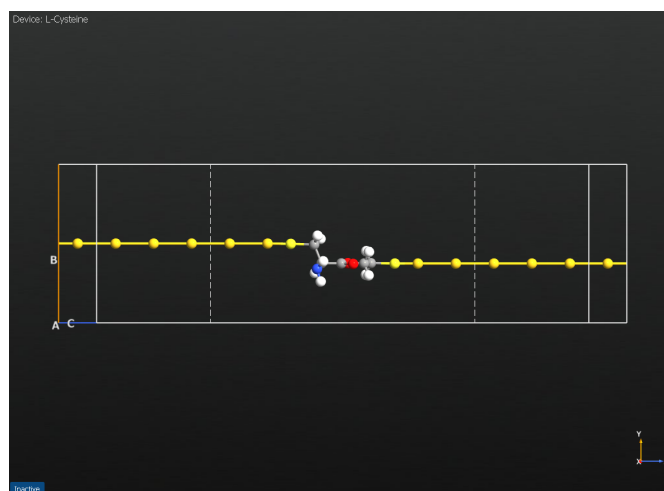


Figura 2.14: L-cisteína en configuración de dispositivo. A la izquierda y derecha una cadena unidimensional de átomos de oro como reservorio. En el centro una molécula de L-cisteína doble tiol.

2.4.2. Calculadora, Espectro de Transmisión y DDOS

La calculadora semi-empírica calcula la matriz de densidad del Hamiltoniano tight-binding usando funciones de green fuera de equilibrio para sistemas de dispositivos [14]. A esto se le añade un bloque de “Transmission Spectrum” y “Device Density of States” (DDOS) para análisis, tal como se aprecia en la figura 2.15

El Hamiltoniano considera toda la base de orbitales atómicos como combinación lineal y presenta cada autoestado, el de la figura 2.16 es uno de ellos.

“Transmission Analyzer” lee e interpreta los resultados del bloque “Transmission Spectrum.”^{en} una gráfica del espectro de transmisión como función de la energía. Asimismo “DOS Analyzer” toma los resultados de la densidad de estados del dispositivo y se gráfica una función en la que se puede estudiar a mayor profundidad la correspondencia entre transmisión y densidad de estados [14].

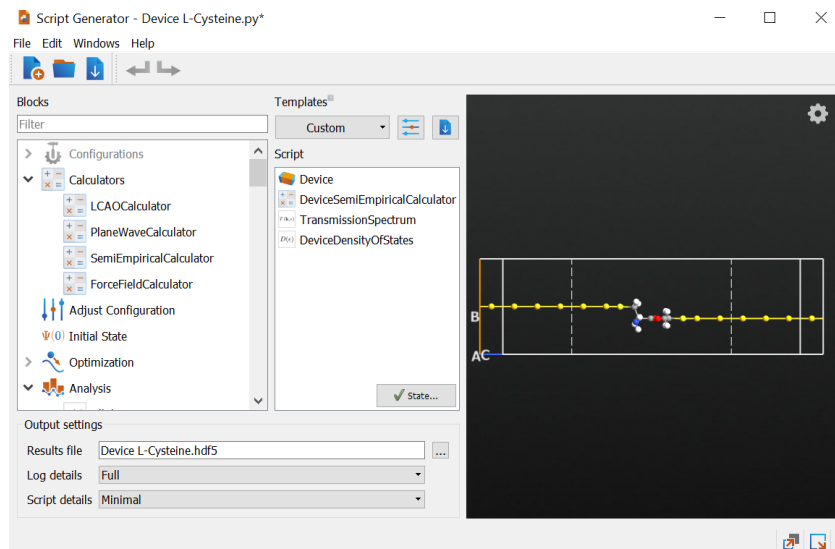


Figura 2.15: Calculadora semi-empírica y análisis del espectro de transmisión y densidad de estados de dispositivo para ejecutar en QuantumATK

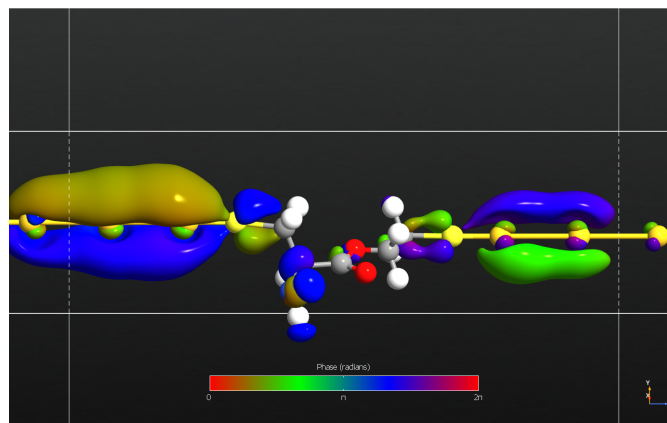


Figura 2.16: Autoestado de autoenergía -6 [eV] con mayor probabilidad de transmisión de L-Cysteina con la visualización de la combinación lineal de orbitales.

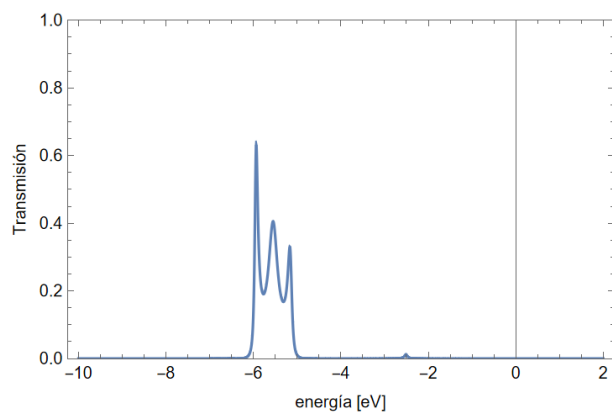
Capítulo 3

Resultados

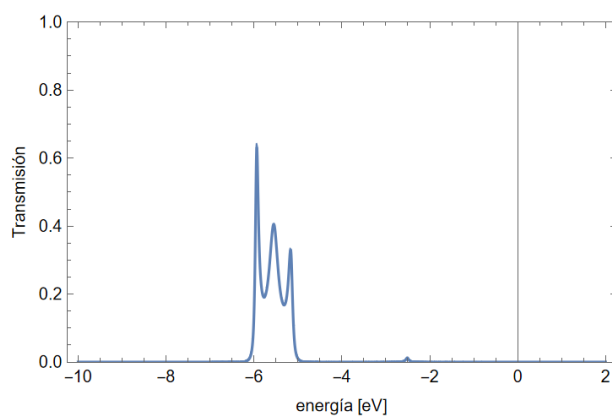
3.1. Transporte

Al implementar el modelaje de acoples según la estructura de la L y D-cisteína al modelo unidimensional se obtiene un Hamiltoniano tight-binding que es una matriz 16×16 . Ya con el Hamiltoniano del sistema se obtiene el espectro de transmisión (ecuación 2.13) para ambas estructuras quirales que se muestran en la imagen 3.1. Donde lo más destacable es que tienen el mismo espectro de transmisión a pesar de no tener el mismo Hamiltoniano por diferencias estructurales. Sin embargo, es de esperar que la molécula transmita igual que su imagen quiral.

La transmisión tiene su pico más alto alrededor de los -6 [eV] donde alcanza una probabilidad de transmisión del 60 %. Se toma el espectro de la L-cisteína y se enfocan los tres picos de transmisión más altos en la imagen 3.2. Como se aprecia



(a) Centro de L-cisteína



(b) Centro de D-cisteína

Figura 3.1: Espectros de transmisión de dispositivos con el esquema 1.4 según el modelo analítico con acople orbital p y reservorio ideal de oro.

en la imagen 3.2 los picos de transmisión máximos guardan cierta relación con los autovalores del Hamiltoniano de la L-cisteína sin reservorios (líneas verticales en -5.1,-5.4,-5.9 [eV]). En la imagen se visualiza como las componentes Δ y Γ de energía del reservorio (ecuación 2.6) “visten” (dressed energy) a las autoenergías del sistema. La parte real Δ causa el corrimiento de los niveles y la parte imaginaria Γ los ensancha. Con las funciones de Green también se analizan las densidades de estado locales en el sistema donde la más relevante para el transporte es la de

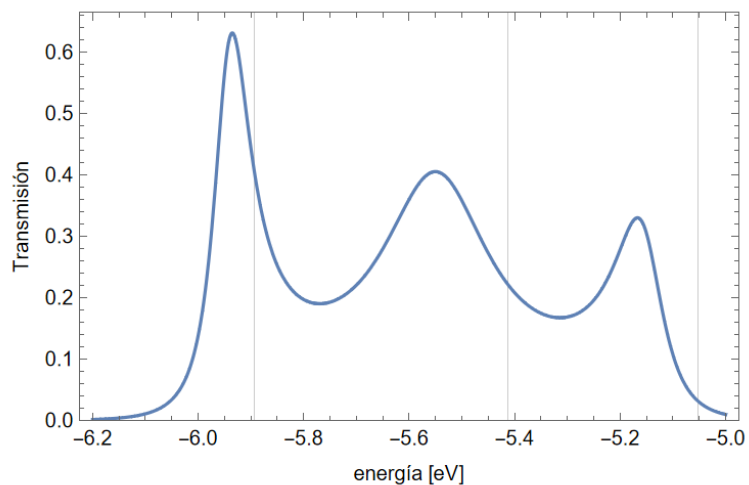


Figura 3.2: Espectro de transmisión para el dispositivo 1.4 entre -6 y -5 [eV] y líneas verticales que indican los autovalores del Hamiltoniano sin reservorios en -5.1,-5.4,-5.9 [eV]

la superficie de la cadena (ecuación 2.12). Haciendo el cálculo para una cadena unidimensional periódica Au con parámetros para energía de sitio y acople de QuantumATK se obtiene la densidad de estados de superficie de la figura 3.3. Es importante notar que la densidad de estados en la superficie de la cadena es no nula en la región de los picos de transmisión de la figura 3.2 (línea entrecortada) lo que hace posible que exista transporte de electrones.

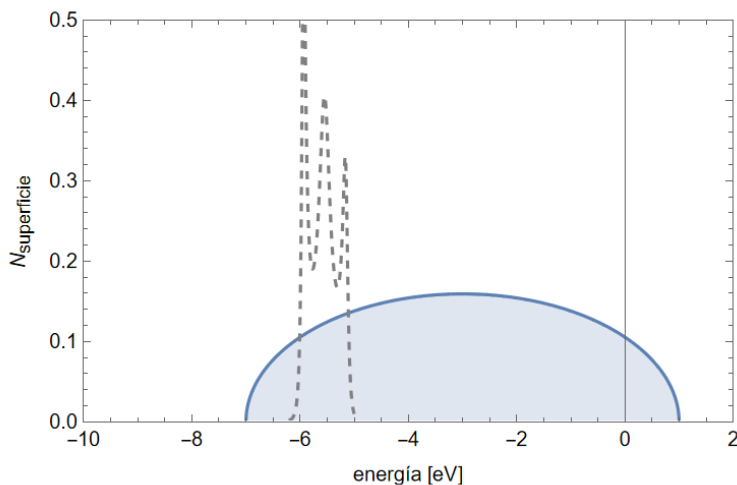


Figura 3.3: Densidad local de estados en el extremo del reservorio, cadena de oro, para el modelo 1.4 del dispositivo con acople orbital p

3.2. Transporte espín-activo

Al encender los términos de acople espín-órbita en el carbono quiral de la molécula el Hamiltoniano cambia, aumentan elementos de matriz, las matrices de Pauli, que incrementan la dimensión del Hamiltoniano. El Hamiltoniano tight-binding es ahora una matriz 19x19 con acoples espín arriba y espín abajo. Se calcula nuevamente el espectro de transmisión (ecuación 2.13) y la gráfica resultante es 3.4 Donde a diferencia con el ejemplo 2.3.3 de la imagen 2.9 es que $\xi_p = 6$ meV es mucho menor al resto de acoples del modelo. Por esta razón la contribución a la transmisión de estos nuevos caminos por interacción espín-órbita es pequeña.

Se puede dar cuenta de la polarización efectiva de espín manipulando el Hamiltoniano tight-binding para activar y desactivar caminos que voltean y no voltean espín como en el ejemplo 2.3.3. El resultado es un espectro de transmisión para

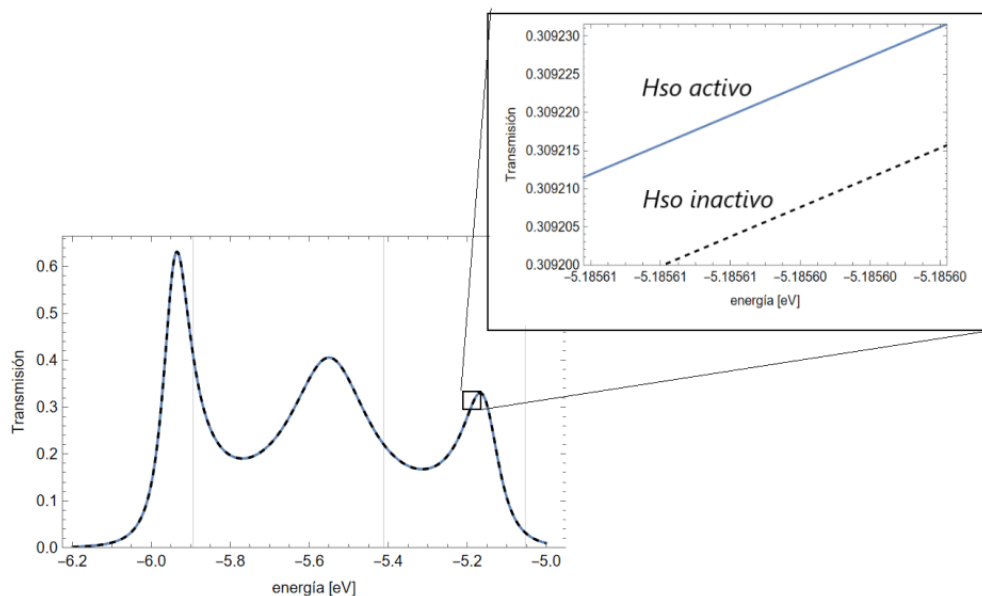
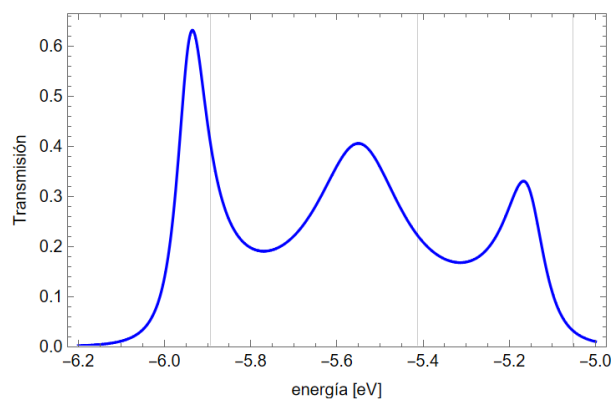


Figura 3.4: Comparación del espectro de transmisión para el sistema 1.4 con acople orbital p con contribuciones espín-órbita H_{SO} (línea continua) y sin contribuciones (línea entrecortada).

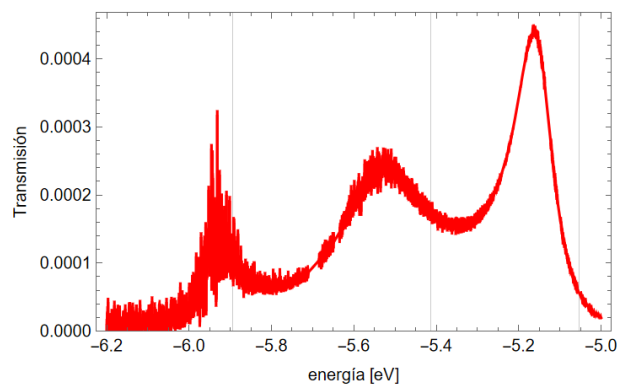
caminos que no voltean espín (figura 3.5 a) que se identifica como “Espín arriba” ya que se supone una inyección inicial de electrones con dirección de espín arriba.

El segundo resultado es un espectro de transmisión únicamente para caminos que voltean espín (figura 3.5 b) que se identifica como “Espín abajo” que se supone una inyección inicial de electrones con dirección de espín arriba.

El espectro de transmisión “Espín arriba” (figura 3.5 a), que no voltea espín, es idéntico al espectro de transmisión sin interacción espín órbita 3.2. Esto es de esperar ya que esta transmisión se debe a la suma de las contribuciones del Hamiltoniano sin interacción espín órbita (que no voltea espín) y la contribución de σ_z que es muy pequeña para apreciarse a simple vista. El espectro de transmisión “Espín abajo” (que voltea espín), por otra parte solo tiene contribuciones de la



(a) Espín arriba



(b) Espín abajo

Figura 3.5: Espectro de transmisión para un sistema 1.4 con contribuciones espín-órbita H_{SO} que no voltean espín a) y sí voltean espín b).

interacción H_{SO} . Por esto su espectro de transmisión es pequeño (figura 3.5 b).

Si vemos ambos espectros en una simple imagen nos podemos dar una idea de la diferencia de transmisión para cada nivel de energía (figura 3.6).

Donde es notable el efecto mínimo de la polarización de espín en transporte a través de un solo carbono quiral y la reversibilidad temporal en 3.7.

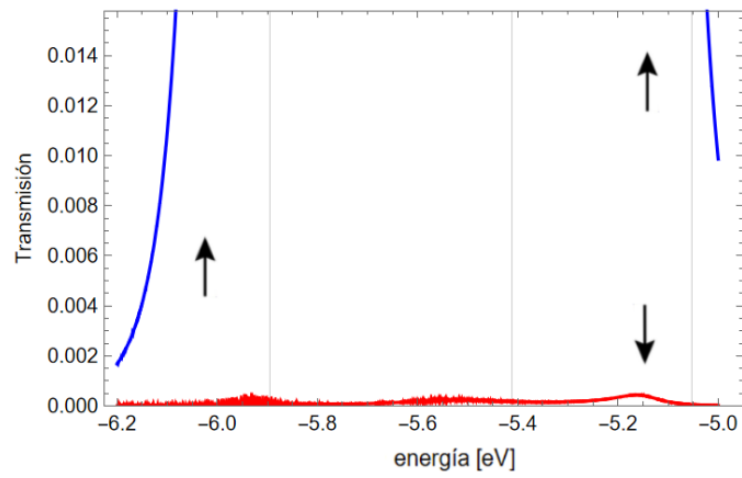


Figura 3.6: Espectro de transmisión al inyectar un solo tipo de espín arriba para caminos que voltean espín (rojo) y caminos que no voltean espín (azul) con $\xi_p = 6$ meV.

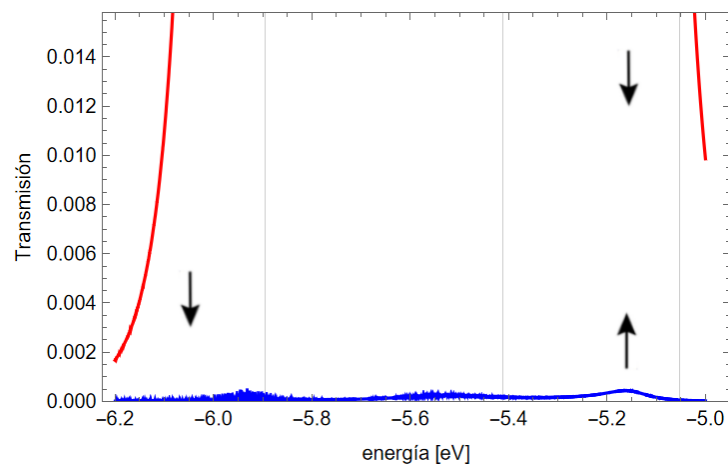
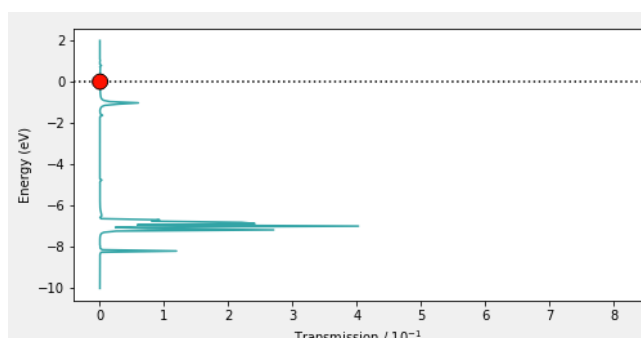


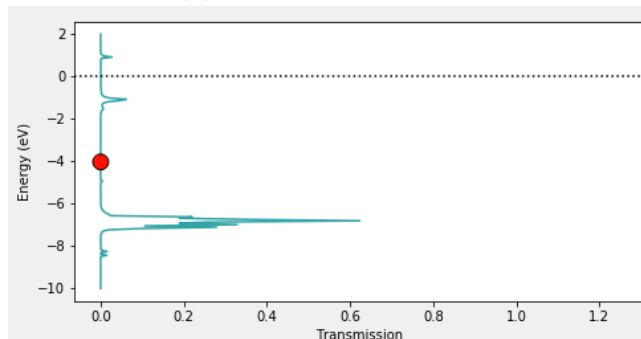
Figura 3.7: Espectro de transmisión al inyectar un solo tipo de espín abajo para caminos que voltean espín (azul) y caminos que no voltean espín (rojo) con $\xi_p = 6$ meV.

3.3. Simulación

Los espectros de transmisión calculados numéricamente para L y D-cisteína, así como sucede en el modelo analítico (figura 3.1), guardan gran similitud entre sí, con distinguidas diferencias en algunos picos. Dicha distinción puede deberse al distinto posicionamiento de los reservorios en la celda del constructor de QuantumATK por la geometría distinta de las moléculas.



(a) Centro de L-cisteína



(b) Centro de D-cisteína

Figura 3.8: Espectro de transmisión del dispositivo 2.14 con reservorios unidimensionales semi-infinitos y Cisteína break-junction en QuantumATK.

Al igual que en el resultado del modelo analítico, los espectros de transmisión obtenidos del analizador de transmisión de QuantumATK tienen varios picos alrededor de los -6 [eV]. Si observamos los autoestados del sistema para esa auto-

energía (figura 3.9) se aprecia el comportamiento homogéneo de los reservorios (cadenas izquierda y derecha) además de la combinación de orbitales de combinación de en cada sitio de la cisteína. También es importante notar que los átomos hidrógenos casi no intervienen.

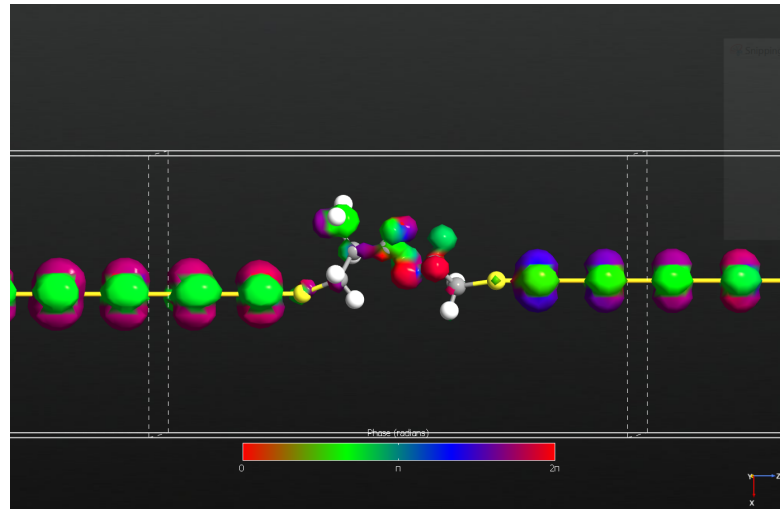
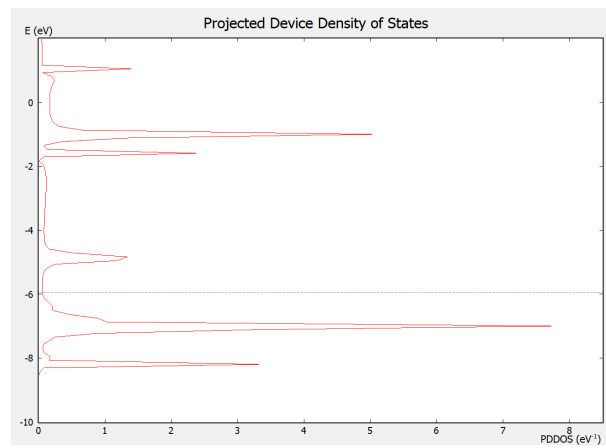
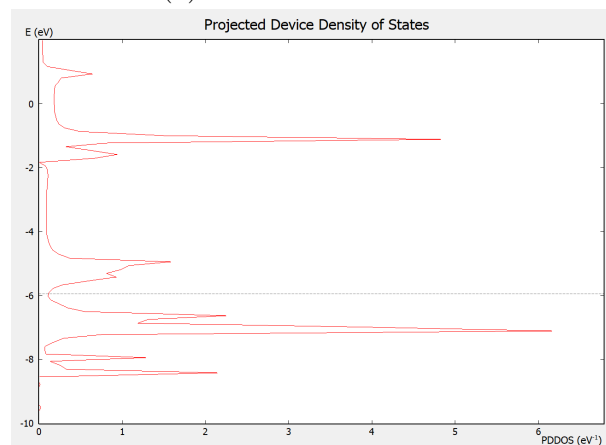


Figura 3.9: Autoestado del dispositivo 2.14 en la autoenergía de mayor transmisión, al rededor de -6 [eV].

La herramienta QuantumATK también provee de un analizador de densidad de estados para el dispositivo 3.10. Si bien es una figura útil para predecir el transporte, no puede dar cuenta de la densidad de estados superficial de la cadena semi-infinita como sí lo hace el modelo analítico. Aún así es valioso notar que los rangos de la densidad de estados sí coinciden con los rangos obtenidos para la cadena analíticamente.



(a) Centro de L-cisteína



(b) Centro de D-cisteína

Figura 3.10: Densidad de estados del dispositivo 2.14 con reservorios unidimensionales semi-infinitos y Cisteína break-junction en QuantumATK

3.4. Conclusiones

Este trabajo presenta un modelo para un caso sencillo pero instructivo para la comprensión de la quiralidad puntual como polarizadora de espín en una molécula orgánica, la cisteína. El modelo desarrollado es lo suficientemente simple como para caracterizar el transporte entre reservorios ideales, a través de una molécula de pocos átomos, con una buena aproximación.

Para el modelo se derivan expresiones de acople específicas para la cisteína con sus parámetros característicos. Luego, estos se modelan a partir de superposiciones entre orbitales y representaciones de los enlaces químicos formados por átomos en la molécula, los elementos Slater-Koster. Para contrastar los resultados se realizó un análisis computacional en paralelo como guía del modelo. Mediante funciones de Green retardada y avanzada se derivan expresiones de transmisión y densidad superficial de estados en función de la energía. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con el análisis computacional.

Una vez completo el modelo tight-binding se introduce interacción espín-órbita. En los resultados se aprecian pequeñas variaciones en los espectros de transmisión correspondientes a la magnitud del acople. Esta magnitud es pequeña para un solo centro quiral en comparación con los otros términos de interacción.

A pesar de la cantidad de esfuerzos teóricos por entender el efecto CISS por acople espín-órbita, aún hay muchos desafíos para alcanzar un modelo definitivo. Se puede estudiar así mismo efecto Stark, acople Rashba, entre otros. El siguiente paso es relacionar la quiralidad puntual con la quiralidad helicoidal de los polímeros

que tienen mediciones experimentales o la de una estructura CMIS. La suposición es que el centro quiral, que polariza el espín en una dirección determinada, suma sus efectos a lo largo de varias estructuras con quiralidad puntual y genera el mayor efecto medido experimentalmente.

En un modelo Slater-Koster parece traducirse geometría (quiralidad puntual) en acople espín-órbita y polarización de espín mediante un desequilibrio generado en los orbitales p de C/N/O en aminoácidos. Sin embargo, para una imagen más completa es importante estudiar efectos de decoherencia en el modelo para cementar la selectividad de espín mediante irreversibilidad temporal.

Bibliografía

- [1] C. Aiello, J. Abendroth, M. Abbas, A. Afanasev, S. Agarwal, A. Banerjee, D. Beratan, J. Belling, B. Berche, A. Botana, J. Caram, G. Celardo, G. Cuniberti, A. Garcia-Etxarri, A. Dianat, I. Diez-Perez, Y. Guo, R. Gutierrez, C. Herrmann, J. Hihath, S. Kale, P. Kurian, Y.-C. Lai, T. Liu, A. Lopez, E. Medina, V. Mujica, R. Naaman, M. Noormandipour, J. Palma, Y. Paltiel, W. Petuskey, J. Ribeiro-Silva, J. Saenz, E. Santos, M. Solyanik-Gorgone, V. Sorger, D. Stemer, J. Ugalde, A. Valdes-Curiel, S. Varela, D. Waldeck, M. Wasielewski, P. Weiss, H. Zacharias, and Q. Wang. A chirality-based quantum leap. *ACS Nano* **16**, page 4989–5035, 2022.
- [2] T. Ando. Spin-orbit interaction in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, pages 1757–1763, 2000.
- [3] B. Berche, S. Varela, V. Mujica, and E. Medina. *Tunneling in one dimension and decoherence in the Rashba model*. PhD thesis, June 2021.
- [4] S. Dalum and P. Hedegård. Theory of chiral induced spin selectivity. *Nano Lett.* **19**(8), pages 5253–5259, 2019.

- [5] A. B. Daniel Huertas, F. Guinea. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Phys Rev B* **74**, page 155426, 2006.
- [6] W. Harrison. *Electronic Structures and the Properties of Solids*. Dover Publications, Inc., 1989.
- [7] R. Liboff. *Introductory Quantum Mechanics*. Addison Wesley, 2003.
- [8] J. Mora. *Comunicación personal*. profesor USFQ, 2022.
- [9] R. Naaman and D. H. Waldeck. Spintronics and chirality: Spin selectivity in electron transport through chiral molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66**, page 203, 2015.
- [10] T. Nguyen and L. Rasabathina. Cooperative effect of electrons spin polarization in a hybrid nanostructure of a magnetic thin film with adsorbed chiral molecules studied with non-spin-polarized scanning tunneling microscopy. *arXiv:2202.07417*, 2022.
- [11] M. Odashima, B. Prado, and E. Vernek. Pedagogical introduction to equilibrium green's functions: condensed-matter examples with numerical implementations. *arXiv:1604.02499v2*, 2016.
- [12] H. Pastawski and E. Medina. Tight binding methods in quantum transport through molecules and small devices: from the coherent to the decoherent description. *Revista Mexicana de Física* **47**, suplemento 1, pages 1–23, 2001.

- [13] Q. Qian, H. Ren, J. Zhou, Z. Wan, J. Zhou, X. Yan, J. Cai, P. Wang, B. Li, Z. Sofer, B. Li, X. Duan, X. Pan, Y. Huang, and X. Duan. Chiral molecular intercalation superlattices. *Nature* **606**, pages 902–908, 2022.
- [14] QuantumATK. *Molecular Device*, 2016.
- [15] K. Ray, S. Ananthavel, D. Waldeck, and R. Naaman. Asymmetric scattering of polarized electrons by organized organic films of chiral molecules. *Science* **283**, page 814, 1999.
- [16] S. Varela, V. Mujica, and E. Medina. Effective spin-orbit couplings in an analytical tight-binding model of dna: Spin filtering and chiral spin transport. *Phys. Rev. B* **93**, 2016.
- [17] R. Winkler. *Spin–Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. Springer, 2003.