

Электронный перенос и колебательные моды в конечной молекулярной цепочке

Е. Я. Глушко

Педагогический университет, Украина, 50086, г. Кривой Рог, пр. Гагарина, 54
E-mail: EYAGL@kpi.dp.ua

Статья поступила в редакцию 6 мая 2000 г.

Предложена статистическая квантовая дискретная модель молекулярного мостика между металлическими электродами. Развита теория проводимости в предположении, что основной вклад в перенос вносят неравновесно заселенные состояния электронного сродства молекулы. Показано, что полевая модификация состояний молекулы-перемычки наряду с эффектом кулоновской блокады приводит к подавлению электронного переноса. Получены соотношения для электрон-вибронного взаимодействия и обсужден вклад атомных колебаний в проводимость цепочки. Рассчитаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) молекулярных мостиков при различных положениях спектра молекулы относительно уровней химических потенциалов электродов. Даны объяснения наблюдаемым в эксперименте особенностям ВАХ: ступенчатой зависимости и асимметрии, а также эффекта дробного заряжения молекулы-перемычки.

Запропоновано статистичну квантову дискретну модель молекулярного містка між металевими електродами. Розвинуто теорію провідності за припущенням, що головний внесок у перенос вносять нерівноважно заселені стани електронної спорідненості молекули. Показано, що польова модифікація станів молекули-перемички поряд з ефектом кулонівської блокади веде до подавлення електронного переносу. Одержано співвідношення для електрон-вібронної взаємодії та обговорено внесок атомних коливань у провідність ланцюжка. Розраховано вольт-амперні характеристики (ВАХ) молекулярних містків при різних положеннях спектра молекули відносно рівней хімічних потенціалів електродів. Надані пояснення спостережуваних в експериментах особливостей ВАХ: ступеневої залежності і асиметрії, а також ефекту дробового зарядження молекули-перемички.

PACS: 73.61.Ph, 61.16.Ch, 73.23.-b

1. Введение

Молекулярная электроника как физика систем или устройств, основными функциональными единицами которых являются молекулы, в последние несколько лет успешно продвинулась в разработке технологий надежного контакта молекул с металлическими и полупроводниковыми электродами, в создании молекулярных аналогов диодов и транзисторов [1–8]. В недавней работе [3] измеряли проводимость полученных в технике осажденных микромостиков [9] молекулярных перемычек между металлическими электродами и обнаружили ряд интересных особенностей, в частности, ступенчатый характер ВАХ и при некоторых условиях их асимметрию относительно знака приложенного напряжения. Экспериментальные исследования [8] показали фемтосекундные времена переноса электронов через

молекулы, адсорбированные поверхностью полупроводников при различных условиях. Близкие порядки времен переноса наблюдались для молекул tertiothene [3] и benzene-1,4 dithiol [4].

Для теоретического анализа проводимости молекулярных перемычек используются в основном два подхода. Волновая модель Ландауэра [10,11] трактует молекулярный мостик между электродами как рассеивающий центр, отражающий идущие от катода электронные волны. Ток оказывается пропорциональным коэффициенту пропускания молекулой электронной волны вблизи энергии Ферми электрода или некоторой свертке коэффициента пропускания в этой области [3,11]. Однако расчеты линейного кондактанса в волновой модели дают завышенные значения по сравнению с экспериментом [3,4,6], что объясняется, как будет показано ниже, пренебрежением перестройкой электронной структуры молекулы в

электрическом поле электродов и учетом вклада в проводимость состояний электронного сродства молекулы. Кинетическая модель проводимости молекулярных мостиков [3,12,13] опирается на феноменологическую скорость Γ вершинного тройного процесса — туннельного перескока электрона от электрода k на молекулу

$$\Gamma_{ij}^{k\pm} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ij}|^2 \rho_k f(E_i - E_j), \quad (1)$$

в котором принимает участие пара молекулярных термов с энергиями E_i и E_j . Туннельный матричный элемент T_{ij} определяется в квазиклассическом приближении, при этом высота и ширина эффективного туннельного барьера, соответствующего контакту молекулы с электродом k , определяются подбором, а зависимость T_{ij} от индексов пренебрегают. Функция f в (1) задается распределением Ферми—Дирака, где вместо обычной разности энергии состояния и энергии Ферми фигурирует $E_i - E_j$, ρ_k представляет собой полагаемую постоянной плотность состояний вблизи уровня Ферми. Расчет кондактанса в кинетической модели для молекулы бистиолтертиофена, адсорбированной на золотых электродах [3], дал правильный порядок величины и отразил основные особенности ВАХ молекулярных мостиков, однако теоретическое обоснование модели остается неясным из-за неопределенного физического смысла Γ и функции распределения f . Другим недостатком является неучет вклада в проводимость состояний электронного сродства, всегда лежащих выше состояний возбуждения нейтральной молекулы, и, соответственно, ближе к поверхности Ферми металлических контактов.

Молекулярные перемишки между макроскопическими электродами могут трактоваться как встроенные в обычную электрическую цепь квантовые участки. Ток, протекающий через молекулу, определяется ее энергетическим спектром, дискретность электронного спектра проявляется в ступенчатом характере ВАХ. Важную роль в этом эффекте играет соотношение между химическими потенциалами электродов и спектром электронного сродства молекулы, а также полевая модификация спектра молекулы и распределения электронной плотности ее состояний. В результате полевого уширения энергетической зоны электронные уровни сродства последовательно проходят вблизи химпотенциалов левого и правого электродов. Эффект зависит и от плотности состояний левого и правого электродов, особенно значительно в случае больших полей или полупроводниковых контактов. Внутримолекулярные

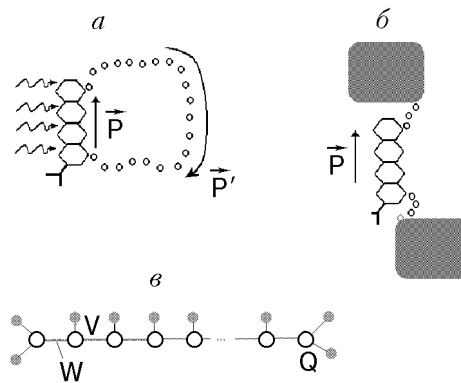


Рис. 1. Молекула — квантовый элемент электрической цепи: полная цепь с квантовой эдс — нецентросимметричной молекулой, возбуждаемой светом (а); молекула-перемишка между макроскопическими электродами (б); модель углеводородной линейной молекулы (в). Амплитуды переноса: W — между атомами углерода, V — внутри элементарной ячейки и для граничных ячеек Q .

фононы (колебательные моды) слабо влияют на электронный перенос и установившуюся в системе с током неравновесную заселенность состояний, если температуры берегов-электродов одинаковы, а эффектом Пельтье, благодаря хорошему теплоотводу, можно пренебречь. Полная молекулярная квантовая цепь представлена на рис. 1,а. На роль источника кратковременной эдс может претендовать встроенная в молекулярную цепь полярная молекула. Поляризация квантового источника может управляться резонансным внешним электромагнитным полем, переключающим молекулу в долгоживущее триплетное возбужденное состояние. Протекающий в квантовой цепи импульс тока обусловлен разностью дипольных моментов молекулы в основном и возбужденном состояниях. Стабилизация возбужденного состояния может осуществляться с помощью соответствующего напряжения смещения, приложенного к концам молекулы (рис. 1,б). При этом переход в возбужденное состояние перестраивает спектр электронного сродства молекулы, что сказывается на электронном переносе через молекулу.

В работе теоретически исследуется проводимость молекулярных мостиков в модели, объединяющей точное решение задачи об электронном и колебательном состояниях конечной цепочки общего вида в стационарном электрическом поле, учитывающей квантовое взаимодействие электронной подсистемы с металлическими или полупроводниковыми электродами — резервуарами электронов, а также с фононной подсистемой. В основе предлагаемой теории лежит предположе-

ние о важной роли состояний сродства молекулярного мостика при прохождении по нему тока. Дисперсионные уравнения и распределения электронной плотности и амплитуд собственных колебательных мод получены в данной работе методом трансфер-матриц без использования приближений трансляционной инвариантности и периодических граничных условий. В приближении ближайших соседей с учетом влияния поля на межатомные барьеры рассчитаны ВАХ простой молекулярной цепочки при различных температурах. Дано объяснение наблюдаемой в эксперименте асимметрии ВАХ, показана определяющая роль полевой модификации спектра электронного сродства в явлении проводимости молекулярных мостиков. Рассчитаны неравновесные заселенности состояний и токовое заряджение цепочки.

2. Электронная структура цепочки во внешнем поле

В процессе адсорбции молекулы на электроде устанавливается термодинамически равновесная заселенность молекулярных состояний электронного сродства. «Лишние» электроны черпаются из неограниченного резервуара частиц левого и правого электродов, тогда как «собственные» электроны занимают глуболежащие состояния невозбужденной молекулы и не принимают участия в процессах переноса. Например, по данным [3] для молекулы бистиолтертиофена возбужденные состояния занимают область энергий от $-9,5$ эВ до -8 эВ, тогда как энергии Ферми золотых электродов располагаются ниже уровня вакуума на $4,3$ эВ. Внутримолекулярные электроны начинают вносить вклад в проводимость при возбуждении и ионизации молекулы, однако такая ситуация здесь не рассматривается. В предлагаемой модели спектр электронного сродства молекулы формируется на основе затравочных атомных уровней электронного сродства с учетом резонансного межатомного переноса электронов. Значение матричного элемента резонансного перескока определяется из условия совпадения дна электронной зоны сродства с энергией сродства всей молекулы. Заметим, что для достаточно длинной цепочки спектр сродства приближается к одноэлектронному спектру возбужденных состояний, а энергия сродства начинает определяться дном зоны возбужденных состояний. Основанием для такого утверждения служит неотличимость эффективного одноэлектронного потенциала большой системы для отдельного валентного электрона от эффективного потенциала, в кото-

ром движется инжектированный в систему «лишний» электрон.

Запишем гамильтониан задачи для N -периодной линейной цепочки (рис. 1,б) в отсутствие электрического поля в представлении вторичного квантования:

$$\hat{H}_0 = \sum_{l,j} \varepsilon_j a_{lj}^+ a_{lj} + \sum_{l,j,m,i} V_{lm}^{ij} a_{lj}^+ a_{mi}, \quad (2)$$

где l нумерует элементарные ячейки, а j — атомы внутри элементарной ячейки; ε_j задает затравочные атомные уровни состояний сродства; эрмитова матрица V_{nm}^{ij} определяет перенос электрона между атомами. Матрица гамильтониана (2) для адсорбированной молекулярной цепочки типа полиацетилена $R-(CH)_n-R$ в приближении ближайших соседей приведена в таблице. В принятой модели перенос между ячейками возможен лишь через атомы углерода; W — амплитуда этого процесса, V — амплитуда перескоков внутри элементарной ячейки (Q — для концевых атомов).

Таблица

Матрица задачи на собственные значения

1	$1'$	$1''$	2	$2'$	3	$3'$	\dots	-1	$-1'$	N	N'	N''
Δ_1	Q	0	0	0	0	0						
Q	Δ'_1	Q	0	W	0	0						
0	Q	Δ''_1	0	0	0	0						
0	0	0	Δ	V	0	0						
0	W	0	V	Δ'	0	W						
0	0	0	0	0	Δ	V						
0	0	0	0	0	V	Δ'						
							\dots					
								Δ	V	0	0	0
								V	Δ'	0	W	0
								0	0	Δ_N	Q	0
								0	W	Q	Δ'_N	Q
								0	0	0	Q	Δ''_N

Решение задачи на собственные значения для конечной цепочки в отсутствие поля приводит к дисперсионному уравнению вида [12,13]

$$(\lambda_l, -v_l) \hat{\Lambda}^m \begin{pmatrix} v_r \\ \lambda_r \end{pmatrix} = 0, \quad \hat{\Lambda} = \begin{pmatrix} \mu & v \\ \lambda & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где $m = N - 2$; μ , ν , λ — миноры динамической матрицы (см. таблицу), индекс l отвечает левой границе, а индекс r — правой,

$$\begin{aligned} \mu &= (\varepsilon_0 - E)(\varepsilon_1 - E) - V^2; \quad \nu = -\lambda = W(\varepsilon_0 - E); \\ \nu_r &= \lambda_l = (\varepsilon_0 - E)[(\varepsilon_0 - E)(\varepsilon_1 - E) - 2Q^2]; \\ \nu_l &= \lambda_r = -W(\varepsilon_0 - E)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь ε_0 , ε_1 обозначают атомные уровни электронного сродства ячейки, E — собственные значения энергии. В таблице $\Delta_1 = \Delta'_1 = \Delta_N = \Delta'_N = \varepsilon_1 - E$, $\Delta = \varepsilon_0 - E$. Степень трансфер-матрицы Λ находится с помощью канонического преобразования $\hat{\Theta}$, диагонализующего матрицу $\hat{\Lambda}$:

$$\hat{\Theta} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} x_{22} & -x_{21} \\ x_{12} & x_{11} \end{pmatrix}; \quad \hat{\Theta}^{-1} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} \\ x_{12} & x_{22} \end{pmatrix};$$

$$D = \det(\hat{\Theta});$$

$$\hat{\Lambda}^m = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} x_{11}x_{22}\lambda_1^m - x_{12}x_{21}\lambda_2^m & x_{11}x_{21}(\lambda_2^m - \lambda_1^m) \\ x_{22}x_{12}(\lambda_1^m - \lambda_2^m) & x_{11}x_{22}\lambda_2^m - x_{12}x_{21}\lambda_1^m \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где x_{ij} — элементы собственных векторов матрицы $\hat{\Lambda}$

$$\hat{X}_1^+ = (x_{11}, x_{12}); \quad \hat{X}_2^+ = (x_{12}, x_{22});$$

$$x_{11} = x_{21} = \nu; \quad x_{12} = -\lambda_2, \quad x_{22} = -\lambda_1,$$

а собственные значения трансфер-матрицы $\hat{\Lambda}$ имеют вид

$$\lambda_j = \mu/2 + (-1)^j (\lambda_\nu)^{1/2}; \quad (6)$$

$$\lambda_\nu = \mu^2/4 - \lambda^2; \quad j = 1, 2.$$

Подстановка (4), (5) в (3) приводит к обобщенному дисперсионному уравнению электронных состояний цепочки

$$\begin{aligned} &\lambda_1^m (\nu_r x_{22} - \lambda_r x_{21})(\lambda_0 x_{11} - \nu_0 x_{12}) - \\ &- \lambda_2^m (\nu_r x_{12} - \lambda_r x_{11})(\lambda_0 x_{21} - \nu_0 x_{22}) = 0, \quad (7) \end{aligned}$$

в общем случае описывающему как зонные, так и локализованные состояния. В области энергий, где дискриминант λ_1 , λ_2 отрицателен, слагаемые в левой части (7) взаимно сопряжены, что дает возможность записать решение в явном виде [15]:

$$E_{sj} = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_0 + \varepsilon_1 - 2W\xi \cos \frac{\pi s + \Phi_{lr}}{m} + \right. \\ \left. + (-1)^j \left[\left(\varepsilon_0 - \varepsilon_1 + 2W\xi \cos \frac{\pi s + \Phi_{lr}}{m} \right)^2 + 4V^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (8)$$

где $j = 1, 2$; $\xi = \text{sgn}(E - \varepsilon_0)$; Φ_{lr} — дополнительная фаза, обусловленная левой и правой границами цепочки:

$$\Phi_{lr} = \arccos \left(\frac{(\nu_r x_{22} - \lambda_r x_{21})(\lambda_0 x_{11} - \nu_0 x_{12})}{|(\nu_r x_{22} - \lambda_r x_{21})(\lambda_0 x_{11} - \nu_0 x_{12})|} \right), \quad (9)$$

s принимает целые значения таким образом, чтобы аргумент косинуса в (8) находился в пределах $(0, \pi)$. Структура (8) соответствует двум зонам электронных состояний. Значение $j = 1$ в (8) отвечает переносу между основными атомами (углерода) цепочки. Значение $j = 2$ соответствует непрямому переносу между побочными атомами (водорода), индуцированному переносом между основными атомами. Ширина индуцированной зоны при $V \ll W$ пропорциональна произведению VW , а ее центр располагается вблизи ε_0 . Число состояний в зонах определяется концевыми

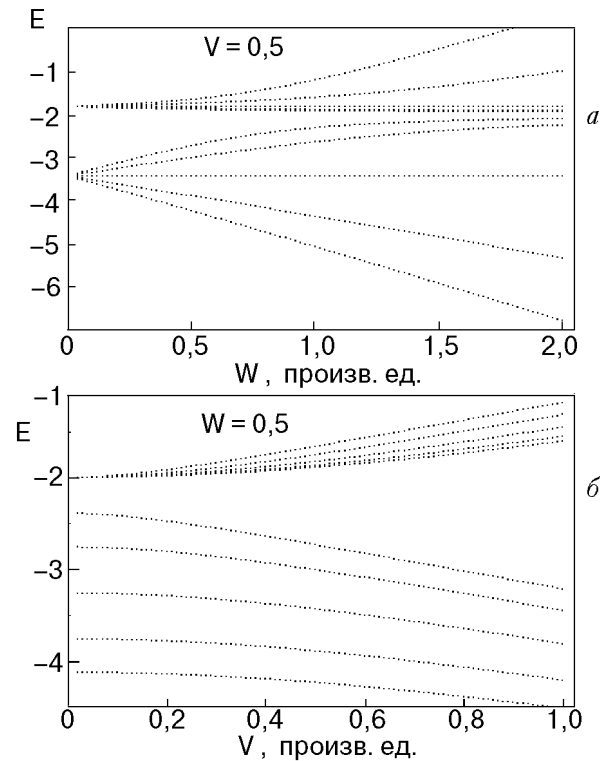


Рис. 2. Параметрическая диаграмма спектра сложной цепочки: зависимости от амплитуд W (а) и V (б).

радикалами и может колебаться от $N-2$ до N в зависимости от соотношений между параметрами переноса Q, V, W . Из представленной на рис. 2 диаграммы зависимости спектра от амплитуды непрямого переноса V можно заключить, что ширина энергетической щели находится в прямой зависимости от амплитуды V .

В области $\mu^2 + 4\lambda v > 0$ электронные состояния, если они существуют, имеют локализованный характер с амплитудами, спадающими от концов цепочки.

В случае отличного от нуля электрического поля \mathbf{E} диагональные матричные элементы в первом слагаемом правой части (2) принимают вид

$$\epsilon_j \rightarrow \epsilon_j + \mathbf{E}ekd + \mathbf{E}ed_l, \quad (10)$$

а в дисперсионном уравнении (3) степень трансфер-матрицы заменяется произведением:

$$(\lambda_l, -v_l) \prod_{k=2}^{N-1} \hat{\Lambda}_k \begin{pmatrix} v'_r \\ \lambda'_r \end{pmatrix} = 0, \quad \hat{\Lambda}_k = \begin{pmatrix} \mu_k & v_k \\ \lambda_k & 0 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$\mu_k = (\epsilon_0 - E + \mathbf{E}ekd + \mathbf{E}ed_l)(\epsilon_1 - E + \mathbf{E}ekd + \mathbf{E}ed_l) - V^2;$$

$$v_k = -\lambda_k = W(\epsilon_0 - E + \mathbf{E}ekd + \mathbf{E}ed_l);$$

$$v'_r = (\epsilon_0 - E + U - \mathbf{E}ed_r) \times$$

$$\times [(\epsilon_0 - E + U - \mathbf{E}ed_r)(\epsilon_1 - E + U - \mathbf{E}ed_r) - 2Q^2];$$

$$\lambda'_r = -W(\epsilon_0 - E + U - \mathbf{E}ed_r)^2,$$

где k нумерует ячейки; d обозначает расстояние между атомами в цепочке; d_r, d_l — длины адсорбционных связей на правом и левом концах молекулы; $U = \mathbf{E}(Nd - d + d_r + d_l)$ — разность потенциалов между концами цепочки. Уравнение (11) каноническим преобразованием приводится к виду (7)

$$e^{f_1(v_r y_{22} - \lambda_r y_{21})(\lambda_0 y_{11} - v_0 y_{12})} -$$

$$- e^{f_2(v_r y_{12} - \lambda_r y_{11})(\lambda_0 y_{21} - v_0 y_{22})} = 0 \quad (12)$$

с использованием операций логарифмирования и потенцирования матриц:

$$\ln \left(\prod_{k=2}^{N-1} \hat{\Lambda}_k \right) = \sum_k \frac{1}{D^k} \begin{pmatrix} x_{11}^k x_{22}^k \ln \lambda_1^k - x_{12}^k x_{21}^k \ln \lambda_2^k & x_{11}^k x_{21}^k \ln \frac{\lambda_2^k}{\lambda_1^k} \\ x_{12}^k x_{22}^k \ln \frac{\lambda_1^k}{\lambda_2^k} & x_{11}^k x_{22}^k \ln \lambda_2^k - x_{12}^k x_{21}^k \ln \lambda_1^k \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$\prod_{k=2}^{N-1} \hat{\Lambda}_k = \exp \left(\sum_k \begin{pmatrix} \frac{\lambda_1^k \ln \lambda_1^k - \lambda_2^k \ln \lambda_2^k}{\lambda_1^k - \lambda_2^k} & \frac{1}{\lambda_2^k - \lambda_1^k} \ln \frac{\lambda_2^k}{\lambda_1^k} \\ \frac{1}{\lambda_2^k - \lambda_1^k} \ln \frac{\lambda_2^k}{\lambda_1^k} & \frac{\lambda_1^k \ln \lambda_1^k - \lambda_2^k \ln \lambda_2^k}{\lambda_2^k - \lambda_1^k} \end{pmatrix} \right), \quad (14)$$

где $\lambda_i^k = [\mu_k + (\mu_k^2 + 4\lambda_k v_k)^{1/2}]/2$ — собственные значения входящих в произведение трансфер-матриц, f_1 и $f_2 = -f_1$ — собственные значения матрицы \hat{F} в показателе экспоненты (14). Условие $\mu_k^2 + 4\lambda_k v_k = 0$ определяет границу между делокализованными (extended) состояниями, распределенными по всей длине цепочки, и локализованными внешним полем. Другой причиной локализации могут служить дефекты структуры,

включая края цепочки. Расчеты показывают, что с ростом напряженности поля область делокализованных состояний сужается от краев зоны к середине, при этом ширина зоны возрастает на величину приложенной разности потенциалов U . Последние делокализованные состояния трансформируются в локализованные, когда U превышает исходную ширину зоны. Распределение амплитуд электронной плотности в цепочке задается

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \Delta_N = k' - m_1 \omega^2; \quad \Delta_1'' = \Delta_N'' = k' - m_1' \omega^2; \\ \Delta_1' &= k_0 + k_f + 2k' - m_0 \omega^2; \quad \Delta = k_1 - m_1 \omega^2; \\ \Delta' &= 2k_0 + k_1 - m_0 \omega^2; \\ \Delta_N' &= k_0 + k_t + 2k' - m_0 \omega^2; \quad Q = -k'; \\ W &= -k_0; \quad V = -k_1. \end{aligned} \quad (20)$$

Учитывая формальную эквивалентность электронной и колебательной задач, можно воспользоваться результатами, полученными в (3)–(9) для спектра с подстановкой в (8):

$$\begin{aligned} E_{sj} &= \omega_{sj}^2; \quad \varepsilon_0 \Rightarrow \frac{2k_1}{m_1}; \quad \varepsilon_1 \Rightarrow \frac{2k_0 + k_1}{m_0}; \\ W &\Rightarrow \frac{k_0}{m_1}; \quad V \Rightarrow \frac{k_1}{(m_1 m_0)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Аналогично для распределения амплитуд вдоль цепочки A_{kj} ($k = 1, 2, \dots, N$) с учетом (16), (17) имеем

$$A_{k0} = d_{k-1} k k_1 \prod_{i=k+1}^N (\Delta_i k_0); \quad A_{k1} = -A_{k0} \frac{k_1}{\Delta'}, \quad (22)$$

$$\begin{aligned} d_{k-1} &= \frac{1}{\Theta_{k-3}} [\lambda_1^{k-3} (v_r x_{22} - \lambda_r x_{21})(\lambda_0 x_{11} - v_0 x_{12}) - \\ &- \lambda_2^{k-3} (v_r x_{12} - \lambda_r x_{11})(\lambda_0 x_{21} - v_0 x_{22})]. \end{aligned} \quad (23)$$

Характерные особенности распределения амплитуд, исследованные в [17] для простой цепочки, имеют место и в случае адсорбированной сложной цепочки с двумя атомами в элементарной ячейке: совокупность функций A_{ij} для различных мод $q = 1, \dots, N$ образует систему локализованных и делокализованных стоячих волн, удовлетворяющих теореме о нулях собственных функций [18]. Из (22), в частности, следует, что колебания атомов в элементарной ячейке совершаются в противофазе, если $\Delta' > 0$, и фазы колебаний совпадают при $\Delta' < 0$.

4. Электрон-фононное взаимодействие в линейной атомной цепочке

Полученные в классическом подходе результаты используются при переходе к квантовой коле-

бательной задаче. Гамильтониан фононной подсистемы

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{q,j} \hbar \omega_{qj} (b_{qj}^+ b_{qj} + 1/2) \quad (24)$$

выражается через операторы рождения b_{qj}^+ и уничтожения b_{qj} фонона q -моды, j -ветви, связанных каноническим преобразованием A_{ki} (22) с затравочными операторами b_{kj} колебания j -атома k -й элементарной ячейки:

$$b_{qj}^+ = \sum_{k,i} A_{ki}(q, j) b_{ki}^+, \quad b_{qj} = \sum_{k,i} A_{ki}^*(q, j) b_{ki}. \quad (25)$$

Операторы рождения (уничтожения) колебаний узлов b_{ki}^+ (b_{ki}) связаны со смещениями U_{ki} атомов из равновесных положений соотношением $U_{ki} \rightarrow \Xi_i (b_{ki}^+ + b_{ki}) / \sqrt{2}$. Малые смещения модифицируют резонансное взаимодействие, инициирующее межатомный перенос электрона, в результате возникает добавочный член в гамильтониане (2):

$$V_{nm}^{ij} \Rightarrow V_{nm}^{ij} + \tilde{V}_{ij} (U_{ni} - U_{mj}). \quad (26)$$

В приближении ближайших соседей исходный оператор электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) в узельном представлении имеет вид

$$\hat{H}_{ep}^{(1)} = \frac{\tilde{V}_0 \Xi_0}{\sqrt{2}} \times$$

$$\begin{aligned} &\times \sum_n^{N-1} (a_{n,0}^+ a_{n+1,0} - a_{n+1,0}^+ a_{n,0}) (b_{n,0}^+ + b_{n,0} - b_{n+1,0}^+ - b_{n+1,0}) + \\ &+ \frac{\tilde{V}_1 \Xi_1}{\sqrt{2}} \sum_n^N (a_{n,0}^+ a_{n,1} - a_{n,1}^+ a_{n,0}) (b_{n,0}^+ + b_{n,0} - b_{n,1}^+ - b_{n,1}), \end{aligned} \quad (27)$$

где $\tilde{V}_0 = \partial V_{nm}^{00} / \partial x$ — производная амплитуды переноса вдоль цепочки, взятая вблизи $x = d(n - m) = d$. Первое слагаемое в (27) отвечает процессам переброса между элементарными ячейками с поглощением или испусканием кванта колебания узла, второе — вибранным процессам внутри ячеек. Учитываются лишь продольные относительно направления электронного переноса колебания.

В электрическом поле возникает еще один канал электрон-фононного рассеяния, обусловленный колебательной модуляцией уровней атомного сродства ε_0 и ε_1 из-за зависимости их абсолютных значений от положения атома:

$$\hat{H}_{ep}^{(2)} = \frac{ed}{\sqrt{2}} \sum_{n,j}^N (\Xi_j \mathbf{E}) a_{n,j}^+ a_{n,j} (b_{nj}^+ + b_{nj}) . \quad (28)$$

Скалярное произведение под знаком суммы в (28) обеспечивает вклад лишь продольных колебаний при условии, что молекула ориентирована вдоль поля.

Инжектированный в цепочку электрон занимает одно из состояний сродства. Время формирования такого состояния с энергией E_{sj} и распределением электронной плотности $|A_{kj}(s, j)|^2$ имеет порядок 10^{-14} – 10^{-15} с, что намного меньше време-

ни перехода электрона через молекулярный мостик 10^{-12} с при токах, не превышающих $\approx 10^2$ нА. Если времена электрон-фононного взаимодействия также порядка 10^{-12} с, то фононный вклад обусловлен рассеянием стоячих волн электронной плотности на стоячих волнах колебательных мод. В этом случае, учитывая ортогональность матриц преобразования от узельного представления к собственному, получаем

$$\hat{H}_{ep}^{(1)} + \hat{H}_{ep}^{(2)} = \sum_{s,s',j',q,i} V_{s,s'}^{j,j'}(q, i) a_{s,j}^+ a_{s',j'}(b_{qi}^+ + b_{qi}) , \quad (29)$$

$$\begin{aligned} V_{s,s'}^{j,j'}(q, i) = & \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=1}^N \left\{ [\tilde{V}_0 \Xi_0 (C_{n,0}(s, j) C_{n+1,0}^*(s', j') - C_{n,0}^*(s, j) C_{n+1,0}(s', j')) \times \right. \\ & \times (1 - \delta_{nN}) (A_{n,0}(q, i) - A_{n+1,0}(q, i)) + \tilde{V}_1 \Xi_1 (C_{n,0}(s, j) C_{n+1,0}^*(s', j') - C_{n,0}^*(s, j) C_{n+1,0}(s', j')) \times \\ & \left. \times (A_{n,0}(q, i) - A_{n+1,0}(q, i)) \right\} + ed \epsilon_{jj'} (\Xi_j \mathbf{E}) C_{n,j}(q, i) C_{n,j}^*(q, i) A_{n,j}(q, i) \Big\} . \quad (30) \end{aligned}$$

Из (30) следует, что взаимодействие электронной и фононной подсистем определяется наложением распределений электронной и фононной плотностей вдоль цепочки.

Вопрос о вкладе ЭФВ в проводимость линейных молекулярных мостиков в настоящее время относится к числу не вполне ясных из-за отсутствия экспериментальных данных о константах электрон-колебательной связи в линейных молекулах \tilde{V} . Благодаря дискретности электронных и колебательных состояний в мезоскопической системе возникает еще один фактор, влияющий на фононный вклад в проводимость, — соразмерность электронной и фононной зон. В частности, если расстояния между электронными уровнями становится порядка или меньше энергии теплового фонона, то фононы принимают участие в рассеянии электронов. В противном случае фононный механизм оказывается подавленным. Играет роль и ширина фононных зон, прежде всего наиболее заселенной акустической. В жестких конечных системах с широкими зонами мала плотность состояний, что также снижает для электрона вероятность поглощения или испускания фонона. Качественные оценки [17–19] дают для ширины акустической зоны линейной цепочки $-C = C-$ величину порядка 0,1 эВ, тогда для цепочки длиной $N = 30$ при комнатной температуре в область kT попадает лишь нижайшая колебательная мода. Как будет показано ниже, прохождение тока в молекулярной перемычке разрушает термодинамическое равновесие в электронной подсистеме, что приводит, благодаря электрон-фононной связи, к неравновесности в фононной подсистеме. Анализ выражения (30) для матричного элемента ЭФВ показывает, что для трансляционно-неинвариантных фононов конечной цепочки в роли законов сохранения квазиимпульса выступают менее строгие соотношения между квантовыми числами состояний s, s', q . Например, для простой цепочки суммирование по решетке в матричном элементе $\hat{H}_{ep}^{(2)}$ дает

$$\tilde{V}_{s,s',q}^{(2)} = \frac{\Xi \mathbf{E} ed}{2(N+1)^{3/2}} \left\{ \begin{array}{l} 0 , \quad s + s' + q = 2k , \\ \frac{\sin \frac{\pi s}{N+1} \sin \frac{\pi s'}{N+1} \sin \frac{\pi q}{N+1}}{\sin \frac{\pi(s+s'+q)}{2(N+1)} \sin \frac{\pi(s+s'-q)}{2(N+1)} \sin \frac{\pi(s-s'-q)}{2(N+1)} \sin \frac{\pi(s-s'+q)}{2(N+1)}} , \quad s + s' + q = 2k + 1 . \end{array} \right. \quad (31)$$

Таким образом, запрещены процессы рассеяния, в которых сумма номера колебательной моды, участвующей в рассеянии, с номерами начального и конечного состояний электрона четная. Разрешены любые их нечетные комбинации, удовлетворяющие закону сохранения энергии.

5. Статическая проводимость линейной молекулы

Связь электронной подсистемы адсорбированной молекулярной цепочки с электродами проявляется в ненулевой амплитуде вероятности переноса электрона на молекулу. Соответствующая добавка в оператор Гамильтона

$$\hat{H}_{ad} = G_l(a_l^+ a_{10} + a_{10}^+ a_l) + G_r(a_r^+ a_{N,0} + a_{N,0}^+ a_r) \quad (32)$$

содержит амплитуды перескока электрона между берегами и крайними атомами цепочки $G_{l,r}$. Индексы l, r отвечают соответственно левому и правому берегам. Электронная структура металлических электродов определяется в настоящей модели плотностью состояний

$$g(\epsilon_{r,l}) = \frac{4\pi H}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_{r,l}^{1/2}, \quad (33)$$

где H — эффективный объем электрода, участвующий в контакте с молекулой; m — эффективная масса электрона; $\epsilon_{r,l} = E_{Fr,l} - \chi_{r,l} + E_{sj} + U_{l,r}$ представляет собой энергию состояния E_{sj} , от-

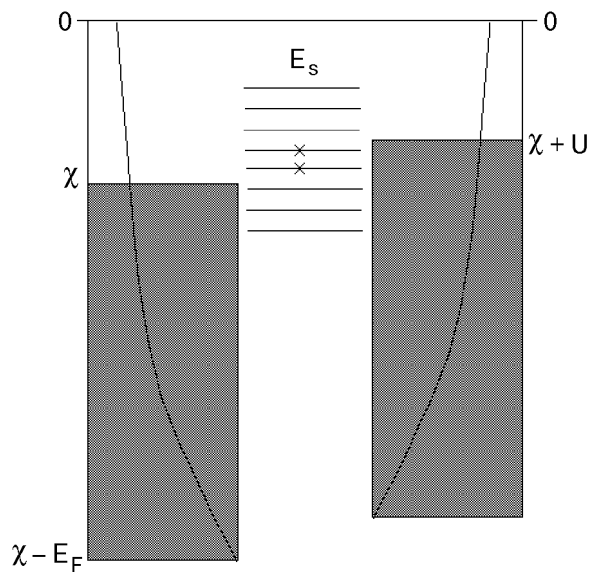


Рис. 3. Энергетическая диаграмма задачи: E_s — электронные уровни; E_F — энергия Ферми; χ — химпотенциал; U — разность потенциалов. Сплошные линии — зависимость $g(\epsilon)$.

считанную от начала ферми-ступеньки правого либо левого электродов с учетом приложенного напряжения смещения $U_{l,r}$; $E_{Fr,l}$ обозначает соответствующую энергию Ферми. Химический потенциал $\chi_{r,l}$ и энергия E_{sj} отсчитываются от уровня вакуума, принимаемого за нуль (рис. 3). Берега играют роль бесконечных резервуаров электронов, находящихся в термодинамическом равновесии. Равновесные заселенности электронных состояний термостатов описываются распределением Ферми

$$N_{l,r} = \frac{1}{\exp((\epsilon_{l,r} - E_F)/T) + 1}, \quad (34)$$

где T — температура. В рассматриваемой модели инжектируемый электрон занимает одно из состояний E_{sj} электронного сродства цепочки либо один из колебательных подуровней. Приходящаяся на единицу времени вероятность такого процесса может быть записана во втором порядке теории возмущений по слабому адсорбционному взаимодействию согласно известному «золотому правилу»:

$$W_{l \rightarrow sj} = \frac{2\pi}{h} \int d\epsilon g_l(\epsilon) \left\{ N_l [(1 - N_{sj}) |G_{lsj}|^2 \delta(E_l - E_{sj}) + \sum_{q,i,\xi} (N_{qi} + \frac{1 + (-1)^\xi}{2}) (1 - N_{sj,qi}) |\tilde{G}_{l,sj}(q, i)|^2 \times \delta(E_l - E_{sj} + (-1)^\xi \hbar \omega_{q,i})] \right\}. \quad (35)$$

Заселенности N_l и N_r для переноса на правой границе $W_{r \rightarrow sj}$ определяются согласно (34) подстановкой энергий ϵ_l, ϵ_r . Что касается заселенности электронных N_{sj} и вибронных $N_{sj,qi}$ состояний цепочки, то они управляются законом сохранения заряда и условием непрерывности потока заряда через состояние sj .

Первое слагаемое в (35) описывает резонансный бесфононный механизм переноса берег — цепочка, второе — процессы перехода на вибронные состояния молекулы $E_{sj,qi} = E_{sj} + (-1)^\xi \hbar \omega_{qi}$ с поглощением ($\xi = 1$) и испусканием фононов ($\xi = 0$) q -моды, i -ветви. Вероятности обратных процессов $W_{sj \rightarrow l}$ и $W_{sj \rightarrow r}$ записываются аналогично (35) с соответствующей заменой индексов. Матричные элементы переноса определяются из (32) в результате канонического преобразования узельных операторов рождения-уничтожения и квантования смещений:

$$\begin{aligned}
|G_{l,sj}|^2 &= G_l^2 |C_{sj}(1, 0)|^2, \\
|\tilde{G}_{l,sj}(q, i)|^2 &= \tilde{G}_l^2 |C_{sj}(1, 0)A_{qi}(s, j)|^2, \\
|G_{r,sj}|^2 &= G_r^2 |C_{sj}(N, 0)|^2, \\
|\tilde{G}_{r,sj}(q, i)|^2 &= \tilde{G}_r^2 |C_{sj}(N, 0)A_{qi}(s, j)|^2.
\end{aligned} \tag{36}$$

Рассмотрим бесфононный вклад в проводимость, определяемый первым слагаемым в (35). Считаем электрон-фононную связь слабой, тогда,

приравнивая электронный поток sj -состояния через левую и правую границы цепочки

$$\begin{aligned}
I_{l \leftrightarrow sj} &= \frac{2\pi e}{\hbar} |G_{l,sj}|^2 g_l(E_{sj} - \chi_l + E_{Fl} + U_l)(N_l - N_{sj}), \\
I_{r \leftrightarrow sj} &= \frac{2\pi e}{\hbar} |G_{r,sj}|^2 g_r(E_{sj} - \chi_r + E_{Fr} + U_r)(N_{sj} - N_r),
\end{aligned} \tag{37}$$

для стационарной неравновесной заселенности состояний цепочки получаем

$$N_{sj} = \frac{|G_{l,sj}|^2 g_l(E_{sj} - \chi_l + E_{Fl} + U_l)N_l + |G_{r,sj}|^2 g_r(E_{sj} - \chi_r + E_{Fr} + U_r)N_r}{|G_{l,sj}|^2 g_l(E_{sj} - \chi_l + E_{Fl} + U_l) + |G_{r,sj}|^2 g_r(E_{sj} - \chi_r + E_{Fr} + U_r)}. \tag{38}$$

Полный ток через молекулу представляется суммой электронных потоков через все состояния:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,j} |G_{l,sj}|^2 |G_{r,sj}|^2 g_l(E_{sj} - \chi_l + E_{Fl} + U_l) g_r(E_{sj} - \chi_r + E_{Fr} + U_r) \times \\
&\times \frac{N_l - N_r}{|G_{l,sj}|^2 g_l(E_{sj} - \chi_l + E_{Fl} + U_l) + |G_{r,sj}|^2 g_r(E_{sj} - \chi_r + E_{Fr} + U_r)}.
\end{aligned} \tag{39}$$

Размерная часть полного тока I_0

$$I_0 = \frac{e(2m)^{3/2} H G^2}{\pi \hbar^4}, \tag{40}$$

где G — амплитуда электронного перехода берег—молекула, играет роль единицы тока. Численное значение I_0 , если энергетические величины в (39) измерять в эВ, а H в \AA^3 , оказывается равным $10,41HG^2$ мкА. Полученное соотношение для тока учитывает как различия материалов левого и правого берегов, так и возможную асимметрию их подключения в электрической цепи относительно уровня вакуума. В симметричном случае $U_r = -U_l = U/2$, тогда для одинаковых металлических электродов ВАХ антисимметрична относительно подаваемого электрического смещения. Если, например, левый электрод заземлен, то в (39) следует положить $U_l = 0$, а $U_r = U$ и ВАХ потеряет симметрию относительно изменения знака приложенного напряжения. В экспериментальной работе [3] приводятся примеры симметричных и несимметричных ВАХ молекулярных мостиков. Расчеты показывают, что величина тока как функция напряжения существенно зависит от распределения электронной плотности $|C_{sj}(1, 0)|^2$ и $|C_{sj}(N, 0)|^2$ в стоячей волне вблизи краев цепочки (см. (36)) и от разницы заселен-

ностей берегов. Слабее проявляется влияние на величину тока корневой энергетической зависимости плотности состояний g_l и g_r . Существенным для понимания особенностей протекания тока через мезоскопическую линейную систему является тот факт, что характерные температуры $T \approx 0,02-0,03$ эВ обычно намного меньше расстояний между уровнями зоны электронного сродства молекулы. Поэтому с ростом приложенного смещения U уровни сродства поодиночке проходят через область эффективного переноса вблизи фермиевских энергий E_{Fl} и E_{Fr} . Вступлению каждого нового уровня в активную область отвечает резко возрастающий участок ВАХ, а энергетическим промежуткам — плато. Аналогично ведет себя полный заряд, захваченный молекулой. Ниже на примере простой цепочки проанализируем природу тока через молекулярный мостик, не учитывая вначале действия кулоновской блокады. Для одинаковых электродов возможны три случая расположения спектра сродства относительно поверхностей ферми-берегов.

1. Рассмотрим систему, для которой нижний край узкой зоны состояний сродства шириной $\approx 0,08$ эВ при $U = 0$ располагается выше уровня химпотенциала χ на величину δ . Соответствующая ВАХ молекулярной перемычки длиной

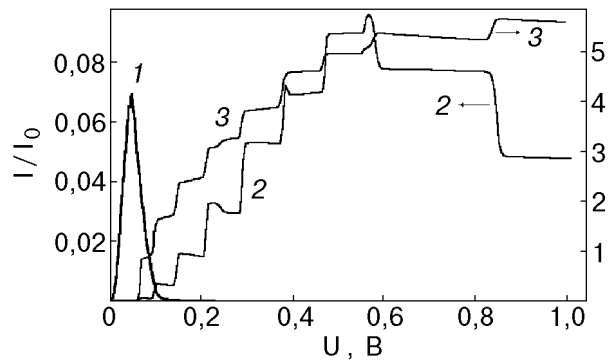


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика без учета заряжения. Конфигурация-I: узкая электронная зона $V = 0,02$ эВ, $N = 20$, $T = 1,2$ К (1) и зона промежуточной ширины $V = 0,2$ эВ (2); зависимость заряжения от внешнего поля (3). $E_0 = -3,8$ эВ, $U_0 = 0,3$ эВ, $T = 22,2$ К, $N = 10$.

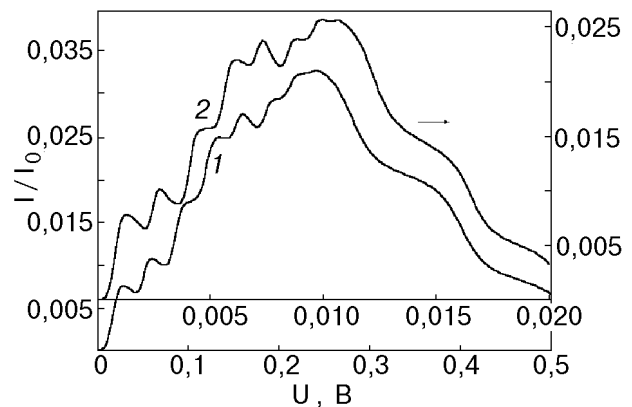


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика без учета заряжения. Конфигурация-II: зона промежуточной ширины $V = 0,2$ эВ, $T = 58$ К (1) и узкая электронная зона $V = 0,01$ эВ, $T = 22$ К (2). $E_0 = -4,3$ эВ, $U_0 = 0,08$ эВ, $N = 24$.

$N = 20$ между медными электродами ($\chi = -4,3$ эВ, $E_F = 7,0$ эВ) для $\delta = 0,01$ эВ, амплитуды переноса $V = 0,02$ эВ и температуры $T = 1,2$ К приведена на рис. 4 (кривая 1). Мелкая ступенчатая структура левой половины графика отвечает последовательному прохождению примерно половины зонных состояний через фиксированный химпотенциал левого берега, что соответствует положительному смещению $U \approx 50$ мВ. Дальнейший рост разности потенциалов ослабляет перенос из-за полевого «оттока» электронной плотности последующих состояний от левого берега. Для коротких цепочек $N \approx 8-15$ на спадающей части графика заметны уступы, отмечающие прохождение уровней верхней половины зоны вблизи узкой при данной температуре активной области левого берега. Повышение температуры размывает уступы, которые пропадают при $T \approx 58$ К. Положение первого уступа при $T \rightarrow 0$ близко к δ . С ростом длины цепочки график сглаживается, а величина тока незначительно уменьшается: $I_{\max} = 0,06I_0$ при $N = 8$ и $I_{\max} \approx 0,05I_0$ при $N = 50$.

В случае широкой зоны $\approx 0,8$ эВ и $\delta \approx 0,1$ эВ перенос заметно интенсивнее, а кривая ВАХ смещена в сторону больших напряжений. Ступеньки наблюдаются даже при комнатных температурах. С понижением температуры они становятся более резкими (рис. 4, кривая 2). Как и в случае узкой зоны, возрастание тока идет при «погружении» зоны ниже уровня химпотенциала левого берега до середины. Кривая 3 на рис. 4 представляет рассчитанную зависимость заряжения цепочки $q = e\sum N_s$ от приложенного напряжения. Видна корреляция процессов заряжения цепочки и скачкообразного роста тока. Коррелируют также области постоянного заряда кривой 3 и постоянного

тока кривой 2. Изменяясь скачками, заряд 10-атомной цепочки при напряжении на молекуле около 1 В достигает максимального заряжения, несколько превышающего 5,4.

2. Середина зоны состояний электронного сродства в отсутствие поля совпадает с химпотенциалом берегов. На рис. 5 приведена расчетная ВАХ 24-атомной цепочки с узкой зоной $V = 0,01$ эВ при температуре $T = 22$ К. Для такой конфигурации основной вклад в проводимость вносит $\approx 1/4$ часть всех уровней или половина из изначально лежащих выше значения химпотенциала. При увеличении длины цепочки уступы, связанные с межуровневыми промежутками, сглаживаются, а величина I_{\max} уменьшается. Аналогично ведет себя кривая с ростом температуры. Межуровневые осцилляции исчезают уже при $T = 58$ К. В случае широкой зоны $\approx 0,8$ эВ, как и в предыдущем случае, кривая ВАХ смещается в сторону больших напряжений и величина тока возрастает. Ступеньки наблюдаются даже при комнатных температурах. С понижением температуры они становятся более резкими (рис. 5, кривая 2). Как и в случае узкой зоны, возрастание тока идет при «погружении» зоны ниже уровня химпотенциала левого берега до середины. Сравнение случаев узкой и широкой зон показывает масштабное подобие кривых, подтверждающее описанную картину последовательного прохождения уровней сродства вблизи поверхности Ферми электрода.

3. Если зона состояний сродства молекулы-мостика в отсутствие поля оказывается ниже уровня химпотенциала берегов, то проводимость сильно подавляется. Рассчитанные кривые ВАХ оказываются бесструктурными даже при очень

низких температурах. С возрастанием температуры максимум кривой ВАХ растет и смещается в сторону больших напряжений. Численные оценки показывают, что подавление проводимости мостика и в данном случае является следствием полевого оттока электронной плотности от краев цепочки. Однако при дальнейшем возрастании электрического поля наряду с полевой деформацией распределения электронной плотности начинает действовать противоположная тенденция возрастания амплитуды переноса V за счет уменьшения эффективной толщины межузельных потенциальных барьеров во внешнем поле. Полевая стимуляция переноса в модели учитывалась феноменологическим соотношением

$$V = V_0 e^{U/NU_0}, \quad (41)$$

где U_0 — эффективная высота потенциального барьера между соседними атомами в цепочке. В рассмотренных выше примерах полагалось $U_0 = 0,2$ эВ. Полевая стимуляция приводит к появлению небольшого наклона «полочек» на ВАХ при небольших приложенных смещениях. При $U > NU_0$ ток резко возрастает за счет уширения зоны электронных состояний.

Условия контакта могут быть такими, что молекулярный мостик с током находится в пренебрежимо слабом внешнем поле. Такая ситуация возникает, если протяженная линейная молекула переключает острия тонких электродов. Падение напряжения в таком случае происходит вблизи концов молекулы и электрическое поле практически не влияет на электронные состояния. Сплошная линия на рис. 6 показывает рассчитанную ВАХ для цепочки с четырьмя исходными состояниями сродства при $E_0 = -4,25$ эВ,

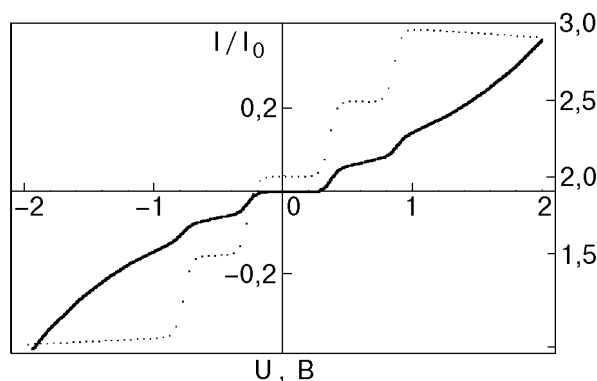


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика без учета полевой модификации: сплошная линия — зона промежуточной ширины, $T = 348$ К; точки — захваченный заряд. $E_0 = -4,25$ эВ, $V_0 = 0,23$ эВ, $U_0 = 0,08$ эВ, $N = 24$.

$V = 0,23$ эВ, $U_0 = 0,5$ эВ, $T = 0,03$ эВ для золотых электродов. Точками показана соответствующая зависимость захваченного молекулой заряда. Заметна характерная тенденция захвата дробного заряда — следствие термодинамически неравновесной заселенности состояний цепочки с током. Полуцелый заряд на молекуле, через которую протекает ток, возникает при достаточно низких температурах $T \ll V$, если в энергетической области $(\chi, \chi+U)$ оказывается нечетное число состояний сродства (рис. 3). Состояния, лежащие выше этой области, не заселены ($n_s = 0$), ниже — заселены полностью ($n_s = 1$). Для отмеченных звездочкой состояний на рис. 3, как это следует из (38), при условии симметричного контакта молекулы с электродами $n_s \approx 1/2$. Следует иметь в виду, что для рассматриваемых небольших смещений U плотности состояний берегов примерно равны $g_r \approx g_l$.

6. Заключение

Молекулярные мостики с током — пример параметрической многочастичной системы со стационарным неравновесным распределением. Число электронов, захваченных извне состояниями сродства молекулы, регулируется внешними условиями. Рассмотренная дискретная цепочечная модель электронного переноса относится к числу наиболее простых, вместе с тем она позволяет учесть в едином формализме основные особенности протекания тока через молекулярные мостики. В ином, потенциальном подходе молекулярной переключке отвечает система соседствующих потенциальных ям, по которым электроны от катода переходят к аноду. Изначально в каждой атомной потенциальной яме имеется один уровень сродства к электрону. В системе ям исходный уровень сродства порождает зону состояний, структура и положение которой определяют характер протекания тока в зависимости от приложенного напряжения, пока заряд молекулярного мостика не превышает единицы. Последующее увеличение заряда создает кулоновский барьер, модифицирующий спектр сродства. Особенности электронного спектра нейтральной молекулы M^0 проявятся в проводимости, если молекула ионизирована. В этом случае состояния частично заполняются электроном, перешедшим из электрода. С ростом приложенного напряжения суммарная заселенность может превысить единицу. В этот момент зарядовое состояние молекулы изменяется, включается спектр сродства M^{-1} . В данной работе не рассматривалось влияние изменения заряда на состояния молекулярного мостика (кулоновская

блокада). Феноменологическое рассмотрение этого эффекта без учета перестройки зарядового состояния проводилось в [3,11,20–22], а с учетом таких переходов — в [15,23]. Более строгий подход требует решения квантовой многочастичной задачи на дискретной цепочке с учетом зависимости числа захваченных частиц от приложенной разности потенциалов.

Сравнение результатов дискретной цепочечной модели с экспериментальными данными затруднительно из-за отсутствия надежных сведений об энергии электронного сродства молекул-перемычек. По-видимому, результаты [3] свидетельствуют о наличии нескольких уровней сродства адсорбированной на электроде молекулы бистиролтертиофена, расположенных выше уровня химпотенциала приблизительно на 0,3 эВ. Принципиальная схема электронного переноса модели остается прежней, если молекула переключает два полупроводника. В этом случае плотность состояний (33) учитывает энергетические щели электронного спектра берегов. Модель позволяет описывать и низкотемпературный электронный перенос через атомные цепочки, возникающие в разрыве между металлическими электродами. Такие структуры экспериментально исследовались в работах [24–26] для моноатомных перемычек между Au, Pt, Al, Nb, Pb, K и Na электродами. Механизм переноса по состояниям сродства моноатомной перемычки также приводит к ступенчатому виду кондактанса с положительными либо отрицательными наклонами плато [24], однако исчезновение проводимости может быть связано с поднятием дна зоны проводимости цепочки выше уровня химпотенциала электродов из-за эффекта кулоновской блокады. Квантовые участки цепи играют существенную роль в транзисторах на единичных электронах (SET) и устройствах с периодической зависимостью кондактанса от напряжения смещения — электронных решетках и храповиках [22]. Хотя рассмотренная линейная двухэлектродная модель непосредственно неприменима к таким системам, следует отметить принципиальное сходство молекулярных перемычек и обладающих дискретным спектром квантовых точек, находящихся в туннельном контакте с несколькими электродами.

Автор благодарен проф. Косевичу А. М. и участникам семинара теоретического отдела ФТИИТ за обсуждение результатов настоящей работы.

1. R. H. Friend, *Physica Scripta* **66**, 9 (1996).
2. Y. Isono and H. Nakano, *J. Appl. Phys.* **75**, 4557 (1994).
3. C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, and C. Joachim, *Phys. Rev.* **B59**(19), 12505 (1999).
4. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
5. A. Aviram, C. Joachim, and M. Pomerantz, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 490 (1988).
6. S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, and C. S. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2530 (1997).
7. R. M. Metzger, B. Chen, U. Hopfner, M. L. Lakshmikantham, V. Vuillaume, T. Kavai, X. Wu, H. Tashibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, and J. L. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455 (1997).
8. F. Willig in: *Proceedings of Symposium on Electronic Processes in Organic Condensed Matter*, August 1998, University of Rochester, Rochester, New York.
9. J. N. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Pineyro, C. Grachman, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina, *Rev. Sci. Instr.* **67**, 108 (1995).
10. M. Buttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev.* **B31**, 6207 (1985).
11. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995), Chapt. 3.
12. E. G. Emberly and G. Kurczinov, *Phys. Rev.* **B58**, 10911 (1998).
13. D. Porath, J. Levi, M. Tarabiah, and O. Millo, *Phys. Rev.* **B56**, 1 (1997).
14. Е. Я. Глушко, *ФТТ* **38**, 2051 (1996).
15. Е. Я. Глушко, В. Н. Евтеев, М. В. Моисеенко, *Электроника и термодинамика молекулярных цепочек*, Препринт КрДПУ (1999).
16. *Физические величины. Справочник*, И. С. Григорьев, Е. С. Мейлихов (ред.), Атомиздат, Москва (1991).
17. Е. Я. Глушко, В. А. Хрисанов, *ФНТ* **23**, 1215 (1997).
18. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах*, т. 2, Мир, Москва (1985).
19. A. Zewail, *Physics Today*, November, 1980, p. 27.
20. D. V. Averin and K. K. Likharev in: *Mesoscopic Phenomena in Solids*, B. L. Altshuler, P. A. Lee, and R. A. Webb (eds.), Elsevier, Amsterdam (1991).
21. C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlitter, and C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2102 (1995).
22. X. Wang, T. Junno, S.-B. Carlsson, C. Thelander, and L. Samuelson, *Phys. Rev. Lett.* (2000), to be published.
23. V. N. Evteev, M. V. Moiseenko, E. V. Zhuravel, and E. Ya. Glushko, *Proceedings of 60 Annual APS Conference on Physical Electronics*, June 21–23, 2000, Baton Rouge, Louisiana, USA.
24. A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. Brom, N. Agrait, and J. N. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).
25. A. I. Yanson, I. K. Yanson, and J. N. Ruitenbeek, *Nature* **400**, 144 (1999).
26. J. N. van Ruitenbeek in: *Metal Clusters on Surfaces: Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*, K.-H. Meiwes-Broer (ed.), Springer Verlag, Berlin (1999).

Electron transfer and vibrational modes in the finite molecular chain

E. Ya. Glushko

A statistical quantum discrete model of a molecular bridge connecting metallic electrodes is proposed. A conductivity theory is developed on the assumption that the main contribution to electron transfer is made by non-equilibrium populated affinity states of a molecule. It is shown that both the

field modification of molecular affinity states and the effect of Coulomb blockade lead to suppression of electron transfer. Relationships for different types of electron-vibron interaction in the chain are obtained. The current-voltage characteristics are calculated for different relative positions of the molecular spectrum and the electrodes' chemical potentials. Explanations for the step-like dependencies observed in the I - V characteristics and its asymmetry are provided. The phenomenon of molecular bridge half-integer and fractional charging is clarified.